

Inpl-

EQUILÍBRIO DE OSMOSSEDIMENTAÇÃO SOB
GRAVIDADE: POLIDISPERSÕES AQUOSAS DE PRATA

Inês Joeke

Tese de Doutorado

Orientador: Fernando Galembeck

Campinas
Julho 1983

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

*Dir, liebe, liebe Mutti,
die Du niemals müde wirst,
immer nett und fröhlich bist,
und ewig jünger wirst,
in Liebe gewidmet.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

ao Prof.Dr. Fernando Galembeck, orientador seguro e dedicado deste trabalho, a quem devo o entusiasmo pela pesquisa em Ciência de Colóides e cuja seriedade e alto nível profissional foram sempre um exemplo.

às Indústrias Gessy Lever Ltda. pela concessão de uma bolsa de estudos; e à consideração do Sr. Luiz Del Nero Netto e do Dr. Sandy Gray.

ao Instituto de Química da UNICAMP, pela possibilidade oferecida para a realização deste trabalho.

à Dra. Helena de Souza Santos, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IF/USP, a quem devo as micrografias eletrônicas, entre muitas outras coisas.

à Dra. Iris Torriani, do Laboratório de Cristalografia do IF/UNICAMP, pela obtenção dos espectros de raios-X.

a Jorge Luis Pires, pela caprichosa manufatura das celas de osmossedimentação.

a Valda Gostautas Carvalho pela cuidadosa e elegante datilografia, a Sidney Geraldo dos Santos pelo esmero na confecção dos desenhos, e a Laurindo Benedito Gonçalves pelo zelo na montagem final desta Tese.

Agradeço também, com muito carinho,

à Miguel, Carminha, Carmo, Lu, Su, Alfre, Adley, Beth, Lucho, Anita, Gianna, Mariette, meus colegas de laboratório;

a todos os funcionários do IQ/UNICAMP

a meus amigos

a meus alunos

pela ajuda, pela amizade, pela confiança e pelo estímulo.

INDICE

	pag.
. RESUMO	i
. ABSTRACT	ii
. LISTA DE SÍMBOLOS	iii
Capítulo I: INTRODUÇÃO	1
I-1. Sistemas Coloidais	2
I-2. Caracterização de Dispersões	5
I-3. Sedimentação	11
I-4. Osmossedimentação	33
I-5. Sóis de Prata	36
I-6. Propriedades Óticas de Dispersões de Partículas Metálicas	39
I-7. Objetivos desta Tese	49
Capítulo II: PARTE TEÓRICA	51
II-1. Termodinâmica dos Processos de Sedimentação	52
II-2. Termodinâmica dos Processos de Osmossedimentação	65
Capítulo III: PARTE EXPERIMENTAL	72
III-1. As Dispersões de Ag^0	72
III-2. As Celas de Osmossedimentação	78
III-3. As Membranas Semipermeáveis	82
III-4. As Experiências de Osmossedimentação	84
Capítulo IV: RESULTADOS EXPERIMENTAIS	86
IV-1. Experiências de Velocidade de Osmossedimentação	86
IV-2. Experiências de Equilíbrio de Osmossedimentação	103
Capítulo V: DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	118
V-1. Parte Teórica	118
V-2. O Método de Osmossedimentação Aplicado ao Estudo de Dispersões	122
V-3. Termodinâmica dos Hidrossóis de Prata	125
V-4. Fracionamento e Concentração de Sóis por Osmossedimentação	135
V-5. Conclusões	
. BIBLIOGRAFIA	143
. ERRATA	155

RESUMO

Esta Tese contém material teórico e experimental originais, relativos à osmossedimentação de hidrossóis de prata metálica, sob gravidade.

A geometria das celas e a concentração das polidispersões a parecem como fatores determinantes da velocidade de osmossedimentação.

Prova-se teórica e experimentalmente que existe o estado de equilíbrio de osmossedimentação, no qual a distribuição das partículas coloidais é a mesma que a esperada para a sedimentação normal. Da análise do gradiente de concentração extrapolado para diluição infinita, se obteve, para a amostra estudada, em colunas de 15 cm de altura, a 300 K: $\bar{M}_w = (5000 \pm 900) \text{ Kg mol}^{-1}$, $\bar{M}_z = (6000 \pm 1080) \text{ Kg mol}^{-1}$, $B_{SD} = (3,87 \pm 0,34) \text{ L mol Kg}^{-2}$ e $B_{LS} = (2,10 \pm 0,34) \text{ L mol Kg}^{-2}$. Os valores de $\bar{M}_w$, $\bar{M}_z$ e a curva de concentração versus altura extrapolada para diluição infinita, coincidem com os calculados a partir da avaliação do tamanho das partículas por microscopia eletrônica de transmissão, dentro do erro experimental.

São obtidas expressões analíticas para a variação das funções termodinâmicas G , H , S , μ_i , $\bar{H}_i$ e $\bar{S}_i$ no processo de sedimentação, discutidas em casos particulares.

Propõem-se interpretações para os valores de B_{SD} e B_{LS} obtidos, e uma forma de cálculo da curva de distribuição de tamanho das partículas da polidispersão a partir dos dados de equilíbrio de osmossedimentação.

São discutidas maneiras de utilização da osmossedimentação no fracionamento de polidispersões, e perspectivas de aumento de escala do método.

ABSTRACT

This thesis shows results obtained from theoretical and experimental work on osmosedimentation of silver sols under gravity.

The osmosedimentation velocity is shown to be strongly dependent on sol concentration and cell geometry.

The results show the existence of a osmosedimentation equilibrium state. In this state, the particle distribution along the cells, in the gravitational field, is the same as that expected for the components of ordinary solutions in (normal) sedimentation equilibrium.

For the silver sols studied, the values of $\bar{M}_w = (5000 \pm 900) \text{ Kg mol}^{-1}$, $\bar{M}_z = (6000 \pm 1080) \text{ Kg mol}^{-1}$, $B_{SD} = (3,87 \pm 0,34) \text{ L mol Kg}^{-2}$ and $B_{LS} = (2,10 \pm 0,34) \text{ L mol Kg}^{-2}$ are obtained from the extrapolation of the measured concentration gradients (in cells 15 cm height, at 300 K) to infinite dilution. Also, the complete concentration/height data for infinite dilution is determined from the experimental results. The values obtained for $\bar{M}_w$, $\bar{M}_z$ and the extrapolated concentration/height data are in fair agreement with those calculated from electron microscopy measurements of particle size.

Analytical expressions for ΔG , ΔH , ΔS , $\Delta \mu_i$, $\Delta \bar{H}_i$ and $\Delta \bar{S}_i$ in the sedimentation process are given. Numerical calculations are performed for special cases.

The measured values of B_{SD} and B_{LS} are discussed, and a simple method for the calculation of the molecular weight distribution from the extrapolated concentration/height data is proposed.

The usefulness of the osmosedimentation technique, as applied to the fractionation and concentration of colloidal dispersions, is discussed, as well as scaling-up prospects for this method.

LISTA DE SÍMBOLOS*

a	: atividade
B_2	: segundo coeficiente de virial
B_{OP}	: segundo coeficiente de virial da expansão em série da pressão osmótica
B_{LS}	: segundo coeficiente de virial da expansão em série do inverso da turbidez
B_{SD}	: segundo coeficiente de virial da expansão em série do inverso da massa aparente
C	: concentração
C^0	: concentração inicial
$\bar{C}$	: concentração média
c	: concentração, em gL^{-1}
c^0	: concentração inicial, em gL^{-1}
$\bar{c}$	: concentração média, em gL^{-1}
f_i	: fração do componente i na amostra considerada
f_i^0	: fração do componente i na amostra inicial
g	: aceleração da gravidade
G	: energia livre de Gibbs
h	: altura
H	: entalpia
$\bar{H}$	: entalpia molar parcial
L	: altura total da coluna de solução
m	: massa
M	: massa molar
$\bar{M}$	: massa molar média
$\bar{M}_n$	: massa molar média em número
$\bar{M}_w$	: massa molar média em massa
$\bar{M}_{ap}$	: massa molar média aparente
n	: número de componentes
N	: número de moles

*NOTA: Nas páginas 27-28, 39-48, 126-127 e 131-133, alguns destes símbolos são usados com significado diferente, por tratar-se de transcrições literais da bibliografia.

p	: pressão
P	: pressão total ou externa
q	: função de partição molecular
Q	: função de partição do ensemble canônico
R	: constante dos gases
r	: raio da partícula
S	: entropia
$\bar{S}$	: entropia molar parcial
T	: temperatura absoluta
v^0	: volume específico
$\bar{v}$	: volume específico parcial
V^0	: volume molar
$\bar{V}^0$	: volume molar parcial no estado de referência
x	: fração molar
y	: altura relativa = h/L
γ	: coeficiente de atividade
Δ	: variação
Δ^*	: variação para um caso particular
$\vec{\nabla}$	: gradiente
ρ	: densidade
μ	: potencial químico
ϕ	: potencial gravitacional ou inercial
β_i	= $\lambda_i M_i / 2$
λ_i	= $gL[1 - \bar{v}_i \rho(\text{meio})] / RT$
c.m.	= centro de massa
$\bar{O}$	= ordem de magnitude
$\langle \rangle$	: valor médio
$\forall$	: "para todo"
ω	: velocidade angular

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Organizamos este Capítulo da Tese visando descrever os objetivos do trabalho, fundamentar a interpretação dos resultados experimentais, familiarizar o leitor com a técnica analítica usada e justificar a escolha do sistema coloidal estudado.

A seleção dos seis primeiros itens obedeceu aos seguintes critérios:

Os dois primeiros, "Sistemas Coloidais" e "Caracterização de Dispersões" pretendem situar o leitor no contexto da Química de Colóides, sumarizando os problemas e métodos que lhe são característicos.

No terceiro item, "Sedimentação", tratamos das informações que podem ser obtidas de um sistema, pela aplicação do método de equilíbrio de sedimentação e apresentamos parte da teoria necessária à interpretação dos nossos resultados experimentais.

O item "Osmossedimentação" se destina a por o leitor a par das características desta nova técnica analítica, que usamos no trabalho.

No item "Sóis de Prata" resumimos as informações disponíveis acerca da dispersão que estudamos e comentamos a importância prática destes sistemas.

Por último, introduzimos o item "Propriedades Óticas de Dispersões de Partículas Metálicas" porque para a interpretação dos resultados experimentais, foi-nos necessário obter uma correlação entre a densidade ótica das dispersões e sua concentração, correlação que não é imediata, diferentemente do caso de soluções ordinárias.

1-1. Sistemas Coloidais

Sistemas coloidais são aqueles nos quais um ou mais componentes apresentam pelo menos uma das suas dimensões entre 1 mm e 1 μ m (1). Esta definição operacional separa os sistemas coloidais das soluções ordinárias, nas quais as moléculas de soluto e solvente têm aproximadamente as mesmas dimensões, e das suspensões, nas quais os componentes são separados facilmente por meios mecânicos (filtração, decantação, etc.).

Como exemplos de sistemas coloidais podemos citar: soluções de proteínas, leite, tintas, espumas, gelatinas, dispersões de argilas, plásticos pigmentados. Vemos que nesta pequena lista há substâncias de origem biológica e substâncias sintéticas. Todas elas são agrupadas sob a mesma denominação porque as propriedades físico-químicas que apresentam são semelhantes.

Divide-se os sistemas coloidais em duas grandes classes(2):

- Sistemas reversíveis, e
- Sistemas irreversíveis.

Os sistemas reversíveis são termodinamicamente estáveis, isto é, são formados espontaneamente a partir dos componentes puros. Pertencem a esta classe as "soluções coloidais", às quais podem aplicar-se os métodos termodinâmicos usados para estudar soluções ordinárias. Formam soluções coloidais vários polímeros (naturais e sintéticos), inclusive proteínas e ácidos nucleicos, tensoativos e corantes. Além das soluções coloidais são estáveis alguns outros colóides: microemulsões, cristais líquidos e, talvez, alguns sóis de óxidos metálicos (3).

Os sistemas irreversíveis são termodinamicamente instáveis, isto é, não se formam espontaneamente a partir dos componentes puros. Pertencem a esta classe as "dispersões". Estas podem obter-se por processos de subdivisão de partículas maiores ou por processos de agregação de íons e moléculas pequenas. As dispersões,

embora instáveis do ponto de vista termodinâmico, podem manter-se estáveis por períodos longos (pasta de dentes, opala, plásticos pigmentados). A estabilidade das dispersões é de origem cinética, como o é também a de uma mistura de $O_2(g)$ e $H_2(g)$ na ausência de um catalisador apropriado.

Nas dispersões, todos os processos de agregação são espontâneos, pois ocorrem com diminuição de energia livre de superfície. A ausência destes qualifica a "estabilidade coloidal" do sistema em estudo. Diz-se que uma dispersão é estável (coloidalmente) quando suas partículas não agregam, cristalizam ou sedimentam na escala de tempo de interesse do observador.

A estabilidade das dispersões está vinculada às forças de interação partícula-partícula e partícula-dispersante (ou solvente). As partículas dispersas adquirem carga elétrica superficial quando em contato com o dispersante. Esta carga influencia a distribuição dos íons presentes no solvente, formando-se uma dupla camada elétrica, que origina uma força de repulsão entre as partículas. A afinidade das partículas pelo dispersante (que se traduz em uma energia livre de solvatação) e a possibilidade de adsorção de macromoléculas (que origina a chamada "estabilização estérica") também contribuem para a repulsão. Por outro lado, existem as forças atrativas de van der Waals. Uma dispersão será estável ou instável de acordo com o valor da resultante de todas estas interações.

Derjaguin e Landau, e independentemente Verwey e Overbeek (4) desenvolveram a teoria DLVO da estabilidade de dispersões, que permite quantificar a resultante das forças de repulsão eletrostáticas e de atração de van der Waals. A teoria prediz corretamente a estabilidade de pequenas partículas esféricas, de tamanho uniforme (isodispersas) imersas em um eletrólito diluído. A contribuição desta teoria para a compreensão dos processos de agregação, e sua importância na Ciência de Colóides foram extraordinárias.

Já a interpretação detalhada dos fenômenos observados em

sistemas de interesse prático, onde surgem problemas de não-uniformidade de tamanho e forma das partículas (polidispersidade), e efeitos de interação específica entre certos íons e a superfície das partículas, concentrações elevadas, etc., é difícil, ainda hoje. De fato, pode-se dizer que este ramo da Ciência é relativamente novo, havendo numerosos problemas básicos a resolver.

O estudo das dispersões é importante do ponto de vista da ciência aplicada; poucas áreas do conhecimento estão tão estreitamente vinculadas a sistemas de interesse prático.

São metas atuais da pesquisa sobre dispersões coloidais:

- A avaliação das forças de interação partícula-partícula e partícula-solvente. Este estudo é notavelmente complicado pela falta de informação sobre a composição e propriedades das interfaces, em sistemas de vários componentes (5-7).

- A preparação de dispersões estáveis, reproduzíveis e bem caracterizadas, que permitam obter resultados independentes da história prévia das amostras e que, assim, possam ser correlacionados com exatidão às características destas (8-10).

- A elucidação das variáveis de estado relevantes para sistemas de partículas em dispersantes. A partir do conhecimento destas, poderá ser aplicado o rigor do formalismo termodinâmico a estes sistemas (3,11-14).

- A descoberta de novos métodos de caracterização e/ou a extensão de métodos tradicionais a dispersões, com o objetivo de ampliar o número de informações sobre um determinado sistema (15-22).

- A compreensão mais profunda dos mecanismos de nucleação e crescimento de partículas coloidais (23-25), de adsorção em interfaces (26-30), de estabilização em solventes não aquosos (31-33).

1-2. Caracterização de Dispersões

Caracterizamos uma solução ordinária indicando composição, pressão e temperatura. Por exemplo: uma solução aquosa 0,1 M de NaCl a 300 K e 1 atm é um sistema perfeitamente definido. Apresenta valores únicos de condutividade, força iônica, pressão de vapor, etc., independentemente da história prévia da solução.

Caracterizar uma dispersão envolve conhecer não somente composição, pressão e temperatura, mas também tamanho, massa, forma, carga, cristalinidade, morfologia interna e da interface das partículas que a compõem, pois as propriedades físico-químicas de um sol dependem, em maior ou menor grau, de todas estas variáveis. Vejamos alguns exemplos disto.

Pequenas mudanças na composição do meio dispersante podem ter efeitos drásticos na estabilidade da dispersão. Por exemplo, um hidrossol de Fe_2O_3 é estável a $\text{pH} = 5$ e instável a $\text{pH} = 7$. A adição de $\sim 10^{-5}$ moles de base a um litro de uma dispersão (diluída) de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, causará a formação de agregados do material, e sua rápida deposição no fundo do recipiente.

Diferenças menores na composição química do material disperso podem ter efeitos pronunciados em várias propriedades. Por exemplo, a fórmula da pirofilita é $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2]_2$ e a da montmorilonita é $[\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2]_2$, tendo ambas argilas a mesma estrutura cristalina. A pirofilita é relativamente hidrofóbica, como o talco; a montmorilonita absorve água de maneira espetacular, aumentando até 100 vezes seu volume, e formando espontaneamente um gel.

A estrutura cristalina pode influir grandemente em, por exemplo, propriedades de adsorção. Sílica, na forma cristalina de quartzo, é um material sem nenhum interesse como trocador de íons. Sílica gel (sílica amorfa) é o mais conhecido dos trocadores de íons.

As propriedades reológicas de uma dispersão dependem da forma geométrica das partículas dispersas. Uma dispersão concentrada de montmorilonita, que é constituída por lamelas, apresenta uma elevada diminuição da viscosidade com o cisalhamento (afinamento), fato pelo qual esta e outras argilas são usadas como lamas de perfuração na extração de petróleo.

Um exemplo clássico da influência da carga elétrica das partículas nas propriedades de uma dispersão, é o da caolinita. Esta argila lamelar tem carga positiva nas arestas, e negativa nas faces das lamelas. Forma espontaneamente um gel, de alta viscosidade, quando em contato com água. A estrutura deste gel é do tipo "castelo de cartas": as faces (negativas) aderem às arestas (positivas) das lamelas, formando uma rede tridimensional. A adição de pequenas quantidades de polifosfato, que adsorve preferencialmente nas arestas, causa a inversão do sinal de carga destas. Com isto, o gel se destrói, e a viscosidade da dispersão diminui drasticamente.

Contudo, a variável que maior influência tem nas propriedades de uma dispersão, é o tamanho das suas partículas. Do tamanho das partículas dependem, entre outras: a) as propriedades de adsorção, pois a energia livre de superfície é função da área superficial e da curvatura da interface, sendo este ponto de grande importância em catálise, troca iônica e cromatografia; b) a estabilidade coloidal, problema que é crucial na indústria de tintas, materiais cerâmicos, etc.; c) as propriedades óticas da dispersão, fator que concerne aos fabricantes de pigmentos e à indústria fotográfica em geral; d) o volume de sedimento, característica importante em condicionamento de solos e em purificação de efluentes.

O tamanho das partículas de uma dispersão é determinado pelo modo de preparação e pela história prévia da amostra.

Dispersões ordinárias contêm partículas de diversos tamanhos (e também, no caso de sôis, diversas formas e graus de cristalinidade). São chamadas de polidispersões. Em casos excepcionais,

pode-se conseguir que todas as partículas da dispersão tenham tamanhos muito próximos, para isto se requer ajustes muito cuidadosos nas condições de preparação. As partículas destas dispersões são chamadas de mono ou isodispersas. Strictu sensu, nenhuma dispersão é um sistema binário, e existe sempre uma certa distribuição, estreita ou não, de tamanhos de partículas do material disperso. Ademais, dispersões são sistemas instáveis termodinamicamente, portanto pouco reprodutíveis. Raramente duas dispersões do mesmo material, no mesmo solvente e preparadas pelo mesmo método, apresentem idêntica distribuição de tamanho das suas partículas.

Também, esta distribuição não é estática: as partículas tendem a crescer espontaneamente. Os principais mecanismos de crescimento são: agregação, causada por colisões entre partículas; e dissolução-reprecipitação, causada pela diferença de solubilidade entre as partículas de diferentes tamanhos. Os processos de agregação podem ser impedidos (ou ao menos tornados muito lentos) com a adição de agentes estabilizantes, cuja função é aumentar a repulsão entre as partículas. Já os processos de dissolução-reprecipitação são mais difíceis de controlar. No entanto, a adição de agentes estabilizantes freqüentemente diminui sua velocidade, seja por aumentar a força iônica do meio, ou por diminuir a superfície das partículas em contato efetivo com o solvente.

Os métodos usuais de determinação de massas molares, e portanto de massas de partículas, quando aplicados a polidispersões, fornecem médias. Estas médias podem ser diferentes, dependendo do método. Métodos que se baseiam na medida de propriedades coligativas, como por exemplo pressão osmótica, fornecem massas molares médias em número:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad 1-1$$

Medidas de espalhamento de luz, fornecem massas molares médias em massa:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad 1-2$$

Em geral, podem definir-se muitas médias ou momentos de distribuição, cuja fórmula de recorrência é:

$$\overline{M}_p = \frac{\sum_i N_i M_i^p}{\sum_i N_i M_i^{p-1}} \quad 1-3$$

Para isodispersões, todas as médias são iguais, e pode demonstrar-se que, para materiais com uma distribuição contínua de massas molares, o valor da relação $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ fornece uma medida do grau de polidispersidade da amostra.

Para muitas finalidades práticas, conhecer a massa molar média de uma polidispersão é suficiente, no sentido de caracterizá-la. Por exemplo, pode antecipar-se que um sol de Ag^0 , com $\overline{M}_w = 10^3 \text{ Kg mol}^{-1}$, pode ser usado com fins antissépticos (74). Em outros casos, se requer também uma noção do grau de polidispersidade. Por exemplo, um pigmento de TiO_2 com $\overline{M}_w = 10^4 \text{ Kg mol}^{-1}$ pode conter uma fração apreciável de partículas de tamanho muito grande e muito pequeno, o que não é interessante para a formulação de uma tinta de propriedades reológicas adequadas. Em casos especiais, é necessário conhecer a curva completa de distribuição de massas molares, como por exemplo, no estudo da dependência da cor com o tamanho das partículas.

Idealmente seria desejável contar com um método universal, exato, preciso e barato que fornecesse estas informações. Na prática, existem vários métodos de determinação de massas molares médias e alguns de determinação de curvas de distribuição de massas, mas cada um deles é aplicável somente a alguns sistemas e o custo da instrumentação necessária pode ser muito alto.

Hoje em dia, os três métodos de determinação de massa molares médias e/ou distribuição de massas mais usados para materiais

em dispersão coloidal são: espalhamento da luz, microscopia eletrônica e ultracentrifugação. São também usados, para certos materiais, espalhamento de raios X a baixo ângulo e viscosimetria.

Os métodos de espalhamento de luz e de raios X se baseiam na medida da intensidade e polarização do feixe espalhado a um determinado ângulo com respeito à direção de incidência, quantidades que estão relacionadas com o tamanho dos centros espalhadores. Estas técnicas são aplicadas em larga escala para a obtenção de massas molares médias de materiais em solução coloidal (34), microemulsões e dispersões de latexes em geral (35). Já a obtenção da curva de distribuição de massas molares é possível somente em um número restrito de sistemas, e com instrumentos sofisticados (36).

Microscopia eletrônica é a técnica de estudo de partículas coloidais sólidas por excelência. Permite obter ao mesmo tempo e sobre um volume reduzido de amostra, a distribuição de tamanho e forma das partículas, sua estrutura cristalina e o grau de cristalinidade (37). Ademais, permite a visualização do material coloidal. Talvez sua única desvantagem seja a necessidade da exposição das partículas ao alto vácuo, com o qual podem, eventualmente, causar-se modificações morfológicas. Microscópios eletrônicos são caros, mas não se duvida hoje que são instrumentos fundamentais para o estudo de colóides e de superfícies.

Ultracentrifugação é uma técnica que se baseia na medida da velocidade de sedimentação ou do gradiente de concentração do material coloidal quando sujeito a campos inerciais altos. Foi o primeiro método desenvolvido e aplicado a sistemas coloidais em geral e é, ainda hoje, muito usado. Discutiremos suas características em detalhe na próxima seção.

Viscosimetria é um método de determinação de massas molares médias baseado na medida do aumento de viscosidade de um líquido pela adição de material coloidal; este aumento está relacionado à natureza do material: massa, forma, grau de solvatação. Por ser extremamente simples, preciso e barato, é largamente usado para ca

racterizar altos polímeros lineares industrialmente (38), e proteínas e ácidos nucleicos (39). Para estas substâncias existem equações que correlacionam a viscosidade de suas soluções com as massas molares médias (40). O método é aplicado em escala muito menor a dispersões coloidais (41).

Dos cinco métodos citados, quatro são caros; quatro fornecem dados difíceis de interpretar teoricamente; somente um método é termodinâmico (equilíbrio de ultracentrifugação); nenhum é universal. Dada a preponderância do tamanho das partículas como fator determinante das propriedades dos sôis, e vistas as considerações acima, é justificado o interesse atual na procura de novos métodos de determinação de massas molares.

1-3. Sedimentação

Um processo de sedimentação é, essencialmente, um processo de deslocamento do centro de massa de um sistema, provocado pela ação de um campo gravitacional ou inercial.

Os campos gravitacionais e inerciais são conservativos, logo estão associados a potenciais cujos efeitos podem ser tratados rigorosamente dentro do formalismo da termodinâmica. Numerosos autores abordaram teoricamente este assunto (42-50).

Na escala relevante para situações de laboratório, os potenciais associados a estes campos são:

$$\phi \text{ (gravitacional)} = gh + \text{cte} \quad 1-4$$

$$\phi \text{ (inercial)} = -\omega^2 r^2 / 2 \quad 1-5$$

onde g é a aceleração da gravidade, h a altura, ω a velocidade angular e r o raio de giro.

A termodinâmica prevê, como condições de equilíbrio para um sistema sob ação de um campo externo (50,51):

$$dT = 0$$

$$d\mu_i = \bar{V}_i dp - \bar{S}_i dT + \sum_j \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} dN_j + M_i d\phi = 0 \quad 1-6$$

onde T é a temperatura absoluta, μ_i é o potencial químico da espécie i , $\bar{V}_i$ é seu volume molar parcial, p a pressão, N_j o número de moles do componente j e M_i sua massa molar. De modo que um sistema em equilíbrio sob a ação de um campo gravitacional ou inercial se caracteriza por ter temperatura e potencial químico (de cada um de seus componentes) uniformes.

Destas relações, pela aplicação da equação de Gibbs-Duhem,

se obtem a condição de equilíbrio hidrostático:

$$dp + \rho d\phi = 0 \quad 1-7$$

onde ρ é a densidade do sistema.

Fazendo as substituições pertinentes, a equação 1-4 se converte na equação barométrica:

$$RTd(\ln a_i) = - M_i (1-\bar{v}_i \rho) d\phi \quad 1-8$$

cujas formas são, para o campo gravitacional terrestre:

$$RTd(\ln a_i) = - M_i g (1-\bar{v}_i \rho) dh$$

e para um campo inercial:

$$RTd(\ln a_i) = - M_i^2 \omega^2 r (1-\bar{v}_i \rho) dr$$

Estas expressões determinam que, no equilíbrio de sedimentação, as concentrações dos componentes de um sistema devem variar na direção do campo, de maneira proporcional a sua massa molar efetiva $M_i (1 - \bar{v}_i \rho)$. Os processos de sedimentação podem ser usados, de acordo com isto, para a separação de componentes de uma mistura, ou com fins analíticos.

Vejamos que informações podem ser obtidas, na prática, de um sistema no equilíbrio de sedimentação, sob gravidade.

A equação 1-8 relaciona a atividade do componente i com a distribuição do mesmo na coluna sob equilíbrio. Experimentalmente, mediríamos a concentração como função da altura. Para correlacionar esta equação com os dados experimentais, seria necessário trabalhar com sistemas ideais, ou sob diluição infinita, ou, ainda, fazendo substituições apropriadas de a_i como função de C_i . Para ver de que maneira estas correlações podem ser feitas, analisaremos alguns casos especiais.

Caso 1: Solução binária, ideal, muito diluída.

Chamaremos 1 ao solvente e 2 ao soluto. Como a solução é ideal e muito diluída, $a_2 = C_2$, $\bar{v}_2 = v_2^0$ e $\rho_{\text{solução}} = \rho_1$. No equilíbrio:

$$RTd(\ln C_2) = -M_2g (1 - v_2^0 \rho_1) dh \quad 1-9$$

onde C_2 representa a concentração do soluto, que, neste caso particular, pode ser expressa em qualquer escala. A integração da equação 1-9 é imediata, levando a:

$$\ln C_2(h_2) - \ln C_2(h_1) = -\lambda M_2 \Delta y \quad 1-10$$

$$\text{ou} \quad C_2(h_2)/C_2(h_1) = e^{-\lambda M_2 \Delta y} \quad 1-11$$

onde substituímos

$$\lambda = gL (1 - v_2^0 \rho) / RT \quad 1-12$$

$$y = \frac{h}{L} \quad 1-13$$

e onde L é o comprimento da coluna de líquido.

Como vemos, a variação do logaritmo da concentração com a altura é linear. Ademais, a relação de concentrações entre dois pontos quaisquer é proporcional à diferença entre as alturas destes pontos e à massa molar efetiva.

Podemos aplicar a lei de conservação da massa para relacionar a concentração no equilíbrio de sedimentação, com a concentração inicial (C_2^0):

$$C_2^0 = \int_0^1 C_2(h) dy \quad 1-14$$

$$\begin{aligned} &= \int_0^1 C_2(0) e^{-\lambda M_2 y} dy \\ &= C_2(0) \frac{1 - e^{-\lambda M_2}}{\lambda M_2} \quad 1-15 \end{aligned}$$

e, substituindo $C_2(0)$ pelo valor dado na equação 1-11:

$$\frac{C_2(h)}{C_2^0} = \frac{\lambda M_2 e^{-\lambda M_2 y}}{1 - e^{-\lambda M_2 y}} \quad 1-16$$

Ainda, esta equação permite obter:

$$[C_2(L) - C_2(0)] / C_2^0 = - \lambda M_2 \quad 1-17$$

Observemos que: a) a equação 1-16 permite calcular M_2 a partir de uma única medida experimental de concentração no equilíbrio de sedimentação, conhecendo-se C_2^0 e v_2^0 ; b) a equação 1-17 permite calcular M_2 conhecendo a concentração no topo e no fundo da coluna de líquido em equilíbrio, e C_2^0 e v_2^0 ; c) a equação 1-11 permite calcular M_2 a partir de duas medidas de concentração, em dois pontos da coluna de líquido, conhecendo Δh e v_2^0 .

Para uma solução binária, ideal, diluída, são necessárias portanto apenas duas medidas experimentais de concentração no equilíbrio de sedimentação, se se deseja obter a massa molar do soluto. Isto mostra a potência do método para a obtenção de massas molares.

Caso 2: Solução binária, não ideal, de um soluto não iônico.

Trataremos de analisar o caso 2 admitindo que a solução é incompressível e que os volumes molares parciais dos componentes independem da concentração. Este caso se aproxima muito bem dos casos reais de interesse, já que sob gravidade, a variação de pressão e de concentração em colunas de laboratório ($L \sim 1$ m) não é grande. Com estas aproximações,

$$\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial p} = \frac{\partial \bar{v}_2}{\partial p} = \frac{\partial \bar{v}_1}{\partial C_1} = \frac{\partial \bar{v}_1}{\partial C_2} = \frac{\partial \bar{v}_2}{\partial C_1} = \frac{\partial \bar{v}_2}{\partial C_2} = 0 \quad 1-18$$

Por causa destas aproximações, a densidade da solução será função linear da concentração de soluto:

$$\rho = \rho_1 + (1 - \bar{v}_2 \rho_1) c_2 \quad 1-19$$

onde c_2 é a concentração do soluto em gL^{-1} .

Definindo como é usual:

$$a_i = c_i \gamma_i \quad 1-20$$

$$\lim_{c_i \rightarrow 0} \frac{a_i}{c_i} = 1 \quad 1-21$$

$$\ln \gamma_i = B_2 c_i + B_3 c_i^2 + \dots \quad 1-22$$

$$= B_2 M_i c_i + B_3 M_i^2 c_i^2 + \dots \quad 1-23$$

obtemos
$$\frac{\partial (\ln \gamma_i)}{\partial c_i} = B_2 M_i + 2 B_3 M_i^2 c_i + \dots \quad 1-24$$

Introduzindo as equações 1-20 e 1-24 na equação barométrica 1-7 e utilizando o índice 2 para o soluto, segue-se que:

$$RT \left[1 + c_2 \frac{\partial (\ln \gamma_2)}{\partial c_2} \right] \frac{d(\ln c_2)}{dh} = - M_2 g (1 - \bar{v}_2 \rho_1) (1 - \bar{v}_2 c_2) \quad 1-25$$

$$- \lambda M_2 = \frac{d(\ln c_2)}{dy} [1 + B_2 M_2 c_2 + 2 B_3 M_2^2 c_2^2 + \dots] / (1 - \bar{v}_2 c_2) \quad 1-26$$

Substituindo

$$(1 - \bar{v}_2 c_2)^{-1} = 1 + \bar{v}_2 c_2 + (\bar{v}_2 c_2)^2 + \dots \quad 1-27$$

na equação 1-26 e conservando somente os termos na primeira potência de c_2 , obtem-se:

$$- \lambda M_2 = \frac{d(\ln c_2)}{dy} [1 + (B_2 M_2 + \bar{v}_2) c_2] \quad 1-28$$

Esta equação pode ser integrada imediatamente para dar:

$$- \lambda M_2 y = \ln \frac{c_2(h)}{c_2(0)} + (B_2 M_2 + \bar{v}_2) \frac{c_2(h)}{c_2(0)} \quad 1-29$$

A equação 1-29 nos diz que, nos casos em que os desvios da idealidade são pequenos, e a concentração é baixa, pode-se calcular B_2 e M_2 a partir de uma única experiência, medindo a concentração do soluto em pelo menos 3 pontos da coluna em equilíbrio.

Outras soluções da equação 1-25 são possíveis. Em particular, definindo:

$$M_{2,ap} = - \frac{c_2(L) - c_2(0)}{\lambda c_2^0} \quad 1-30$$

pode-se obter, fazendo uso da lei de conservação da massa (51):

$$\frac{1}{M_{2,ap}} = \frac{1}{M_2} + \frac{1}{2} (B_2 + \bar{v}_2 / M_2) [c_2(L) + c_2(0)] \quad 1-31$$

Esta equação é muito útil porque permite a obtenção de M_2 a partir da extrapolação de $(M_{2,ap})^{-1}$ a concentração zero. Tem como vantagem sobre a equação 1-29 que o abandono dos termos de não idealidade de ordem superior é melhor justificado, pois sendo uma função inversa de uma série de potências, se comporta linearmente em um intervalo maior de concentrações, quando a concentração é baixa.

Observemos que: a) a equação 1-29 permite calcular M_2 e B_2 a partir de uma única experiência de equilíbrio da sedimentação, sob gravidade, obtendo três valores de concentração a diversas alturas, conhecendo $\bar{v}_2$; b) a equação 1-31 permite obter B_2 e M_2 em

casos em que não há certeza quanto ao grau de não idealidade do sistema, através de algumas experiências de sedimentação de soluções de concentração inicial diferente, medindo a concentração no topo e no fundo da coluna em equilíbrio (e conhecendo $\bar{v}_2$).

Young, Kraus e Johnson (52) trataram da solução das equações no caso de soluções compressíveis. Este caso é importante na análise de dados de sedimentação em solventes orgânicos, em ultracentrifugação. Os autores também levaram em consideração as variações do coeficiente de atividade com a pressão. A solução matemática do problema conduz a uma equação que permite correlacionar a diferença de atividades do soluto em dois pontos da coluna com a densidade da solução entre estes pontos e sua massa molar, mas para tanto é necessário conhecer a variação de ρ e $\bar{v}_2$ entre os pontos de amostragem.

Caso 3. Solução ideal, muito diluída, de n componentes

Chamemos 1 ao solvente e $i = 2, 3, \dots, n$ aos solutos. Sendo a solução diluída, $\rho_{\text{solução}} = \rho_1$. Ademais, por ser ideal, $a_i = C_i$ e $\bar{v}_i = v_i^0$. Cada soluto, no equilíbrio de sedimentação, estará distribuído na coluna de solução segundo:

$$dC_i(h) = - C_i(h) \lambda_i M_i dy \quad 1-32$$

e, por conservação de massa,

$$C_i(h)/C_i^0 = \frac{\lambda_i M_i e^{-\lambda_i M_i y}}{1 - e^{-\lambda_i M_i y}} \quad 1-33$$

As equações 1-32 e 1-33 são extensões diretas das obtidas no Caso 1 para sistemas de n componentes. Como vemos, para podermos obter a massa molar dos n componentes da solução, serão necessários n vezes mais medidas de concentração no equilíbrio de sedimentação, do que no Caso 1.

Uma situação especial se apresenta quando os n componentes diferem entre si somente quanto à sua massa molar. Isto corresponde a uma solução de um polímero polidisperso em condições θ , caso de grande interesse prático.

Aqui, o volume específico de todas as n espécies pode ser considerado como sendo independente da massa molar, e, então $\lambda_i = \lambda_j = \lambda$. Também, a medida de concentração que é normalmente obtida do sistema é a concentração total à altura h :

$$C(h) = \sum_{i=2}^n c_i(h) \quad 1-34$$

Se definirmos:

$$f_i = \frac{c_i(h)}{C(h)} \quad 1-35$$

$$f_i^0 = \frac{c_i^0}{C^0} \quad 1-36$$

podemos correlacionar a concentração total com as massas molares dos componentes, usando:

$$dC(h) = \sum_{i=2}^n dC_i(h) \quad 1-37$$

e, pela equação 1-32:

$$dC(h) = - \left[\sum_{i=2}^n C_i(h) M_i \right] \lambda dy \quad 1-38$$

Dividindo por $C(h)$:

$$- \frac{dC(h)}{\lambda C(h) dy} = \sum_{i=2}^n f_i M_i \quad 1-39$$

Usando a equação 1-33

$$\frac{C(h)}{\lambda C^0} = \sum_{i=2}^n \frac{f_i^0 M_i e^{-\lambda M_i y}}{1 - e^{-\lambda M_i}} \quad 1-40$$

de onde

$$-[C(L) - C(0)]/\lambda C^0 = \sum_{i=2}^n f_i^0 M_i \quad 1-41$$

As equações 1-39, 1-40 e 1-41 correlacionam dados que se pode obter experimentalmente com a massa molar média da polidispersão. O tipo de média obtido a partir de qualquer uma destas equações é de terminado pela medida de concentração total. Com efeito: se a con-
centração total da polidispersão, no equilíbrio de sedimentação, e na altura h , é medida gravimetricamente, então ela é igual à soma das concentrações das n espécies em termos de massa por unidade de volume. Logo as frações f_i e f_i^0 definidas pelas equações 1-35 e 1-36 e usadas para substituir $C_i(h)$ e C_i^0 nas equações 1-39 e 1-40, são frações de massa do componente i . Consequentemente, as médias calculadas aplicando estas equações são médias em massa, ou seja $\bar{M}_w$. Se, como outro exemplo, $C(h)$ é determinada medindo-se a pres-
são osmótica à altura h da coluna no equilíbrio de sedimentação, então $C(h)$ é a soma das concentrações das n espécies em termos de número de moléculas (ou de moles) por unidade de volume, e as mé-
dias obtidas pelas equações 1-39 a 1-41 são numéricas, ou seja $\bar{M}_n$.

A potência do método de equilíbrio de sedimentação é demons-
trada novamente ao observarmos que estas médias podem ser obtidas a partir de uma única experiência, medindo as concentrações no to-
po e no fundo da solução e conhecendo C^0 e v^0 , se a solução é ideal ou pseudo-ideal.

Se os n solutos formam uma distribuição contínua de massas molares $f(M)$, a análise dos resultados de uma única experiência de equilíbrio de sedimentação pode fornecer várias massas molares mé-
dias e, até, a própria $f(M)$.

Lansing e Kraemer, citados por Fujita (53a), demonstraram que sendo

$$\overline{M}_1 = - \frac{1}{\lambda C^0} \int_0^1 \frac{dC(y)}{dy} dy \quad 1-42$$

então

$$\overline{M}_p = \frac{1}{\lambda^p C^0 \prod_{i=1}^{p-1} \overline{M}_i} \left[\left(\frac{d^{p-1}C}{dy^{p-1}} \right)_{y=0} - \left(\frac{d^{p-1}C}{dy^{p-1}} \right)_{y=1} \right] \quad 1-43$$

De modo que $\overline{M}_1, \dots, \overline{M}_p$ podem ser obtidos a partir de uma única curva $C(h)$ vs h para a polidispersão. Aqui $\overline{M}_1$ é a média obtida nas condições experimentais. Como a grande maioria dos métodos fornece concentrações em massa por unidade de volume, $\overline{M}_1 = \overline{M}_w$. Por este caminho, $\overline{M}_n$ não pode ser avaliado. Porém, se a precisão dos valores de $\overline{M}_1, \dots, \overline{M}_p$ é suficiente, pode-se operar matematicamente para obter $f(M)$, com a qual calcular $\overline{M}_n$. Fujita comenta que em experiências de ultracentrifugação, a precisão destas médias para $p > 4$ é muito baixa, de modo que não se pode obter $f(M)$ com este método. A importância desta função de distribuição já foi ressaltada no ítem 1-2.

Gehatia (54) elaborou uma via computacional de avaliação de $f(M)$, quando se conhece a curva completa $dC(h)/dh$. A semelhança da distribuição calculada com a real depende do erro experimental na medida de $dC(h)/dh$. Aparentemente, este método pode ser aplicado até para distribuições multimodais.

Caso 4. Polidispersão não ideal, incompressível.

Este caso é uma extensão do Caso 2. Admitimos novamente que o volume parcial específico é independente da massa molar. Como a solução é incompressível, γ_i tampouco depende da pressão. No entanto, devido às interações soluto-soluto, os coeficientes de a-

tividade dependem da concentração de todos os componentes.

Fujita (53b) representa:

$$\ln \gamma_i = M_i \sum_{k=2}^n B_{ik} c_k + \dots \quad 1-44$$

e obtem a extensão da equação 1-25 como:

$$- \lambda M_i c_i = \frac{dc_i}{dy} + M_i c_i \sum_{k=2}^n B_{ik} \frac{dc_k}{dy} + \bar{v} \sum_{k=2}^n c_k \frac{dc_i}{dy} + \dots \quad 1-45$$

onde as concentrações c_i são em gL^{-1} . Esta equação, usando a lei da conservação da massa, se converte a:

$$\begin{aligned} - \lambda M_i c_i^0 &= c_i(L) - c_i(0) + \sum_{k=2}^n M_i B_{ik} \int_0^1 c_i \frac{dc_k}{dy} dy + \\ &+ \bar{v} \sum_{k=2}^n \int_0^1 c_k \frac{dc_i}{dy} dy + \dots \end{aligned} \quad 1-46$$

da qual, introduzindo as frações f_i^0 definidas pela equação 1-36 e após alguns rearranjos, se obtem:

$$\begin{aligned} - \lambda \sum_{k=2}^n f_i^0 M_i &= \frac{c(L) - c(0)}{c^0} + \\ &+ c^0 \sum_{k=2}^n \sum_{i=2}^n (M_i B_{ik} + \bar{v}) f_i^0 f_k^0 \int_0^1 \left(\frac{c_i}{c_i^0} \right) \frac{d\left(\frac{c_k}{c_k^0}\right)}{dy} dy \end{aligned} \quad 1-47$$

A partir desta equação pode-se obter:

$$\frac{1}{\bar{M}_{ap}} = \frac{1}{\bar{M}_w} - \frac{c^0 \lambda}{(\bar{M}_w)^2} \sum_{k=2}^n \sum_{i=2}^n \Theta_{ik} \left(B_{ik} + \frac{\bar{v}}{M_i} \right) \quad 1-48$$

onde $\bar{M}_{ap} = -[c(L) - c(0)]/\lambda c^0 \quad 1-49$

$$e \quad \theta_{ik} = \frac{M_i^2 M_k^2 f_i^0 f_k^0 [1 - e^{-\lambda(M_i + M_k)}]}{(1 - e^{-\lambda M_i})(1 - e^{-\lambda M_k})(M_i + M_k)} \quad 1-50$$

Esta formidável expressão nos indica que, sendo $\theta = \text{cte}$ para um determinado sistema, e na aproximação de que este não fuja muito da idealidade, medidas de concentração no topo e no fundo de uma solução em equilíbrio de sedimentação, repetidas para algumas concentrações iniciais diferentes, devem permitir o cálculo de $\bar{M}_w$.

Fujita comenta ainda os problemas associados com a obtenção dos parâmetros termodinâmicos B_{ik} . Até agora não foi publicado nenhum trabalho teórico que permita a obtenção destes, individualmente, a partir de um número finito de dados experimentais.

Da equação 1-48 podemos definir:

$$B_{SD} = \frac{\lambda}{(\bar{M}_w)^2} \sum_{k=2}^n \sum_{i=2}^n \theta_{ik} \left(B_{ik} + \frac{\bar{v}}{M_i} \right) \quad 1-51$$

Este coeficiente termodinâmico de virial depende das condições experimentais através de λ , que aparece explicitamente na expressão acima, e implicitamente em θ_{ik} .

A Termodinâmica permite calcular os segundos coeficientes de virial a partir de dados de pressão osmótica (B_{OP}) ou de espalhamento de luz (B_{LS}) para sistemas polidispersos com solutos cujo volume parcial específico independe da massa molar (53c), como é o caso aqui tratado. As expressões obtidas são:

$$B_{OP} = \frac{1}{2} \sum_{k=2}^n \sum_{i=2}^n f_i^0 f_k^0 \left(B_{ik} + \frac{\bar{v}}{M_i} \right) \quad 1-52$$

$$B_{LS} = \frac{1}{(\bar{M}_w)^2} \sum_{k=2}^n \sum_{i=2}^n M_i M_k f_i^0 f_k^0 \left(B_{ik} + \frac{\bar{v}}{M_i} \right) \quad 1-53$$

onde os f_i^0 são frações de massa do componente i na amostra original. Como vemos, B_{LS} e B_{OP} não são iguais a B_{SD} , e não dependem das condições experimentais. Claramente estes coeficientes são mais facilmente correlacionáveis com os coeficientes B_{ik} individuais, e portanto de maior significado teórico.

A situação pode ser contornada, fazendo-se algumas aproximações. Fujita propõe que se considere (53d):

$$B_{ik} + \frac{\bar{v}}{M_i} = \text{cte} \quad 1-54$$

para uma dada polidispersão. Neste caso, para $\lambda \bar{M}_Z = \hat{0}(1)$ se obtém:

$$B_{LS} = \frac{B_{SD}}{1 + \frac{1}{12} (\lambda \bar{M}_Z)^2} \quad 1-55$$

Definindo, de acordo com a equação 1-43:

$$\bar{M}'_{ap} = \left[\left(\frac{dc}{dy} \right)_{y=1} - \left(\frac{dc}{dy} \right)_{y=0} \right] / \lambda^2 c^0 \bar{M}_w \quad 1-56$$

obtém-se:

$$\frac{1}{\bar{M}'_{ap}} = \frac{1}{\bar{M}_Z} + B'_{SD} c^0 \quad 1-57$$

de onde $\bar{M}_Z$ pode ser avaliado ao mesmo tempo que $\bar{M}_w$, medindo-se não apenas as concentrações no topo e no fundo da coluna de solução no equilíbrio de sedimentação, como também os gradientes de concentração nestes pontos, como função da concentração inicial. O valor de $\bar{M}_Z$ obtido por extrapolação pode ser introduzido na equação 1-55, junto com B_{SD} e λ e assim se calcula B_{LS} , cujo significado teórico é precisamente interpretado pela termodinâmica estatística.

Se as experiências de sedimentação são feitas por ultracentrifugação, a avaliação da concentração nos extremos das celas é afetada de erros grandes. Fujita comenta que seria necessário diminuir estes erros para obter extrapolações de $\bar{M}_{ap}$ e $\bar{M}'_{ap}$ razoáveis.

Nos 4 casos discutidos, tratamos de solutos não iônicos. Quando os solutos são iônicos ou ionizáveis, o equilíbrio de sedimentação será marcadamente afetado. Tiselius (55) mostrou que se um soluto dissocia em $(z+1)$ íons, sua massa molar calculada usando a equação barométrica será $(z+1)$ vezes menor que a real. Para evitar que isto aconteça, pode adicionar-se um excesso de eletrólito inerte ao solvente. O equilíbrio de sedimentação estabelecido nestes casos foi discutido por Johnson, Kraus e Scatchard, para o caso de soluções diluídas, incompressíveis e ideais de um polieletrólito em um solvente que contém um sal iônico de baixo peso molecular (56). Já o caso de soluções reais carece de análise teórica rigorosa até a presente data.

Em princípio, uma polidispersão eletrolítica, equilibrada na presença de um excesso de eletrólito suporte, deve, a diluições muito altas, obedecer a equação:

$$\frac{1}{\bar{M}_{w,ap}} = \frac{1}{\bar{M}_w} + B'' c^0 \quad 1-58$$

desde que: a) o eletrólito suporte não sedimente apreciavelmente, e, assim, não mude a densidade da solução a diversas alturas; b) o gradiente de concentração da polidispersão seja pequeno, de modo a minimizar as diferenças que o efeito de variação do coeficiente de atividade com a concentração, tenha para os diversos solutos.

É claro que o coeficiente de virial B'' definido na equação 1-58 não pode ter o mesmo significado teórico que o coeficiente B_{SD} definido pela equação 1-51, já que B'' deve depender também da concentração de eletrólito suporte.

Fujita (57) deu uma justificação teórica ao emprego da equação 1-58 para polidispersões não ideais. Pode demonstrar-se que esta equação tem a forma:

$$\frac{1}{\bar{M}_{w,ap}} = \frac{1}{\bar{M}_w} + \frac{B}{2\bar{M}_w} \times \frac{\int_0^1 \bar{M}_w(h) \left[\frac{dc^2(h)}{dy} \right] dy}{c(0) - c(L)} + \dots \quad 1-59$$

onde

$$\bar{M}_w(h) = \sum_{i=1}^n M_i c_i(h) / c(h) \quad 1-60$$

$$= \sum_{i=1}^n f_i M_i \quad 1-61$$

A equação 1-59 pode se re-escrever como:

$$\frac{1}{\bar{M}_{w,ap}} = \frac{1}{\bar{M}_w} + \frac{B}{2} [c(0) + c(L)] (1 + \Delta) + \dots \quad 1-62$$

onde

$$\Delta = \frac{\int_0^1 [\bar{M}_w(h) - \bar{M}_w] \left[\frac{dc^2(h)}{dy} \right] dy}{\int_0^1 \bar{M}_w \left[\frac{dc^2(h)}{dy} \right] dy} \quad 1-63$$

Para solutos monodispersos, $\Delta \equiv 0$, independentemente do grau de não idealidade do sistema. Ademais, Δ é relativamente pequeno para solutos não muito polidispersos em solventes não muito não-ideais. Logo, Δ é uma pequena correção, cujo valor para polidispersões ideais é:

$$\Delta = \frac{(\lambda \bar{M}_w)^2}{12} \times \left[\left(\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} \right)^2 - \left(\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} \right) \right] + \hat{0} (\lambda^4 \bar{M}_w^4) \quad 1-64$$

Como se vê, Δ é independente de c^0 , e $\underline{B}$, na equação 1-62 pode ser tratado da mesma maneira.

Fujita comenta, ainda, que sendo Δ uma função de λ , os experimentos devem ser realizados a $\lambda = \text{cte}$. Ademais, quanto menor o valor de λ , menor o valor de Δ ; logo é preferível ajustar as condições experimentais para que $\lambda \ll 1$.

Resumindo: o método de equilíbrio de sedimentação é uma técnica rigorosa e potente de análise de soluções. Permite a obtenção de massas molares, massas molares médias e coeficientes de atividade, com um número pequeno de experiências simples.

Sendo assim, devemos explicar a seguir porque o equilíbrio de sedimentação sob gravidade não tem sido usado como técnica físico-química com a intensidade que merece.

Tome-se como exemplo uma solução aquosa, ideal, diluída, de um soluto com $M_2 = 10^3 \text{ Kg mol}^{-1}$ e densidade de 2 g cm^{-3} , em um tubo de 1 m de altura. Se esta solução está em equilíbrio de sedimentação sob gravidade normal, a 300 K, sua concentração no fundo do tubo deve ser 7,3 vezes maior do que no topo. A prática mostra que gradientes de concentração desta ordem de magnitude não são observados, e soluções e dispersões podem ser estocadas por anos sem mostrá-los.

Como já vimos que, termodinamicamente, o processo de sedimentação é espontâneo, deve haver alguma restrição cinética.

De fato, o processo de aproximação ao estado de equilíbrio de sedimentação sob gravidade, é muito lento, como foi mostrado em um trabalho clássico por Mason e Weaver (58). Estes autores obtiveram expressões para a velocidade de sedimentação de partículas esféricas, rígidas, imersas em um fluido inerte, combinando as velocidades dos processos de difusão e de queda, no campo. Com este trabalho teórico puseram fim a uma controvérsia prolongada, surgi-

da entre os químicos de colóides da época, a respeito da própria existência do equilíbrio de sedimentação (59-62).

Para o caso de uma coluna finita, na qual a distribuição inicial dos componentes é uniforme, a expressão de velocidade obtida por Mason e Weaver é:

$$\frac{N(x,t)}{N(0)} = \frac{e^{y/\alpha}}{\alpha(e^{1/\alpha}-1)} + 16\pi\alpha^2 e^{(2y-t')/4\alpha} F(\alpha,y,t') \quad 1-65$$

onde

$$F(\alpha,y,t') = \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\alpha m^2 \pi^2 t'} m(1 \pm e^{-1/2\alpha}) \frac{[\sin m\pi y + 2\pi m\alpha \cos m\pi y]}{(1+4\pi^2 m^2 \alpha^2)^2} \quad 1-66$$

$$y = x/L \quad 1-67$$

$$\alpha = A/BL \quad 1-68$$

$$t' = t/\beta = t B/L \quad 1-69$$

$$A = kT/6\pi\eta a \quad 1-70$$

$$B = 2ga^2\delta/9\eta \quad 1-71$$

e onde L é o comprimento da coluna de líquido, x a coordenada de altura, t o tempo de sedimentação, η a viscosidade do solvente, a o raio das partículas (admitidas esféricas pelos autores), e δ é a densidade efetiva das partículas, isto é, sua densidade menos a do meio.

Observe-se que a equação 1-65 reduz-se a:

$$\frac{N_i(x,\infty)}{N_i(0)} = \frac{e^{y/\alpha}}{\alpha(e^{1/\alpha}-1)} \quad 1-72$$

para tempo infinito de sedimentação, isto é, para o estado de equilíbrio. Esta expressão é equivalente à equação 1-16, sendo $\alpha = 1/\lambda M_2$.

A equação 1-66 não tem solução fechada, e a série $F(\alpha, y, t')$ deve ser avaliada numericamente. Mason e Weaver assim o fizeram, obtendo curvas de y como função de $N_i/N_i(0)$ para diversos t' e α , a partir das quais pode ser deduzido o tempo necessário para um certo grau de aproximação ao estado de equilíbrio, em um dado sistema.

Para a solução binária ideal que usamos anteriormente como exemplo, se admitirmos as partículas como esferas de densidade constante,

$$A \approx 3,65 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ seg}^{-1}$$

$$B \approx 7,4 \cdot 10^{-11} \text{ m seg}^{-1}$$

e

$$t' \approx 7,4 \cdot 10^{-11} \text{ seg}^{-1} \cdot t$$

$$\alpha \approx 0,5$$

Para $\alpha = 0,5$, as curvas calculadas pelos autores para $t' = 0,7$ e $t' = \infty$ são indistinguíveis. Logo, o tempo necessário para que a solução apresente um gradiente de concentração de 7,3 entre o fundo e o topo da coluna de líquido é

$$\begin{aligned} t &= (0,7/7,4 \cdot 10^{-11}) \text{ seg}^{-1} \\ &= \frac{8,5 \cdot 10^9}{0,31 \cdot 10^8} \text{ anos} \approx 300 \text{ anos} \end{aligned}$$

O tempo de equilíbrio depende da velocidade de difusão das partículas no meio, como mostram as equações 1-65 a 1-71. Esta ve

locidade depende da massa efetiva das partículas, da viscosidade do meio, da intensidade do campo e do comprimento da coluna.

Weaver (63) relacionou diretamente a velocidade de sedimentação com o comprimento da coluna de líquido, obtendo uma expressão da qual se extrai que o tempo necessário para atingir o equilíbrio de sedimentação em uma coluna de comprimento L é igual ou menor que o tempo necessário para que uma partícula, seguindo a lei de Stokes, percorra a distância $2L$.

Posteriormente Fürth (64) estabeleceu mais rigorosamente que este tempo é proporcional a L para α grande, mas é proporcional a L^2 se α é pequeno.

Os resultados destes autores deixaram claro que o atingimento do equilíbrio de sedimentação, sob gravidade normal, é acessível experimentalmente só no caso de colunas curtas ($\sim 10^{-4}$ m) ou com solutos de partículas grandes ($\sim 10^{-6}$ m) e densas (65). Estas condições limitam drasticamente o número de sistemas que podem ser estudados pelo método de equilíbrio de sedimentação, sob gravidade. Ainda assim, é necessário lembrar que Perrin, em 1908, em um trabalho clássico (59), calculou o valor do número de Avogadro a partir da análise da distribuição de partículas de gamboge no equilíbrio de sedimentação, demonstrando que tal equilíbrio pode ser atingido e usado para estudo de sistemas apropriados. O trabalho de Perrin foi realizado usando uma coluna de 0,1 mm.

Na mesma época em que foram publicados os trabalhos que acabamos de discutir, Svedberg e seus colaboradores desenvolveram as primeiras ultracentrífugas. Estes aparelhos geram campos centrífugos extremamente altos (tipicamente 10^6 g) e portanto o processo de sedimentação é fortemente acelerado.

Em pouquíssimos anos, o método de ultracentrifugação se tornou uma das técnicas mais importantes da Físico-Química. Pode-se dizer que com ele nasceu a Biologia Molecular, pois permitiu medir

pela primeira vez e sem ambiguidades as massas molares das macromoléculas biológicas (66). Estas medidas permitiram a consolidação da Hipótese Macromolecular de Staudinger e o nascimento de uma Ciência de Polímeros.

A técnica de ultracentrifugação pode ser utilizada para separar diversos componentes de uma mistura, usando-se as chamadas ultracentrífugas "preparativas"; ou para a obtenção de dados físico-químicos, usando-se as ultracentrífugas "analíticas". Diz-se que uma ultracentrífuga é "analítica", quando permite obter forma, tamanho, massa molar, coeficiente de sedimentação e de difusão, viscosidade e atividade de um determinado soluto.

Uma ultracentrífuga analítica é um aparelho altamente sofisticado e caro. Utiliza pequenos volumes de solução (usualmente menos que 1 mL) e celas de alguns milímetros de comprimento. Contém sistemas óticos fotométrico, Schlieren e interferométrico, que detectam as variações de absorção e de índice de refração ao longo da cela, e um sistema de registro fotográfico destas variações durante o funcionamento do aparelho. Têm também um eficiente sistema de controle de temperatura, e o rotor está submetido a vácuo ($\sim 10^{-3}$ mmHg). Ainda, a estabilidade do campo gerado é assegurada por um servo-mecanismo diferencial de ajuste da velocidade do rotor, de alta precisão.

Com as ultracentrífugas analíticas disponíveis hoje, podem ser realizadas experiências de velocidade e de equilíbrio de sedimentação.

Nas experiências de velocidade de sedimentação, mede-se a velocidade com que o material se desloca na cela, devido ao campo aplicado. Os resultados destas experiências são analisados com o auxílio de teorias e fenomenologias de transporte, e da termodinâmica dos processos irreversíveis, e permitem a obtenção de massas molares, tamanho e forma das partículas, coeficiente de sedimentação e difusão, graus de associação, distribuição de massas molares, interconversão de isômeros (67).

Várias técnicas experimentais tem sido desenvolvidas, entre as quais as mais importante são as seguintes.

No método da fronteira móvel, a cela de ultracentrifugação se enche: a) com solução homogênea ou b) com solução na parte inferior e solvente na parte superior, de modo a formar uma interface. À medida que a sedimentação procede, o material sob estudo se desloca para o fundo da cela, restando solvente puro a partir de uma certa altura que varia com o tempo de ultracentrifugação. A velocidade de deslocamento desta fronteira é função do coeficiente de sedimentação do material, que pela sua vez, é função da massa molar, tamanho, forma e polidispersidade do soluto. Esta técnica pode ser aplicada a quase quaisquer material, bastando que seu coeficiente de sedimentação seja maior que a unidade (68).

O método da banda móvel é especialmente apropriado para separar e estudar pequenas quantidades de material (1-2 μ g). Aqui, na cela se pre-forma um gradiente de densidade e, no topo, se espalha uma pequena quantidade de solução. À medida que a sedimentação procede, os solutos se separam de acordo a seus coeficientes de sedimentação, que dependem da densidade, formando bandas distintas dentro da cela, a alturas determinadas pela densidade do meio. Com este método podem obter-se as mesmas informações que no caso anterior, com a vantagem adicional de separação mais completa (69).

O método de Archibald (70) se distingue pela sua simplicidade e rapidez. Baseia-se no fato de que o material não pode sair das celas. Isto é: o fluxo é nulo nos extremos da cela, e, portanto, a velocidade de variação da concentração (relativa) é constante nestes pontos. Esta velocidade é função da massa molar do material, que pode ser obtida com um pequeno número de medidas de concentração perto dos extremos da cela, a diferentes tempos de ultracentrifugação.

Os métodos de velocidade de sedimentação são, de longe, os mais usados. Porém, em muitos casos, a interpretação teórica dos

resultados experimentais é difícil, se não impossível, e se carece de correlações entre parâmetros termodinâmicos e o comportamento observado para sistemas que fogem bastante da idealidade. Por esta razão, as experiências são feitas correntemente com soluções pseudoideais (i.e., em condições θ).

Ultracentrífugas analíticas podem ser usadas também para experiências de equilíbrio de sedimentação.

Por exemplo: van Holde e Baldwin (71), usando uma coluna de 3 mm de solução, atingiram o equilíbrio de sedimentação com ribonuclease em 14 h e com sacarose em 3,5 h. Colunas menores apresentam problemas de precisão. Yphantis e Waugh atingiram o equilíbrio de sedimentação com ribossomas, em tempos de horas e também com colunas curtas (72).

Apesar disto, as experiências de equilíbrio de sedimentação em ultracentrífugas analíticas, são limitadas. Por um lado, para que os tempos envolvidos sejam curtos, devem ser usadas colunas curtas; também, para que os gradientes de concentração sejam adequados, devem ser usadas velocidades de rotação relativamente baixas. Colunas curtas diminuem a precisão das medidas óticas, e velocidades baixas, a estabilidade do rotor. Por estas razões, medidas de equilíbrio de sedimentação em ultracentrífugas não são frequentes, apesar de que a interpretação teórica dos resultados experimentais não apresenta dificuldades comparáveis às do caso anterior.

1-4. Osmossedimentação

Foi mostrado recentemente que a velocidade de sedimentação de uma solução pode ser drasticamente aumentada se se permite que a solução esteja em contato osmótico com o solvente, através de uma membrana semipermeável (73).

Explicaremos o fenômeno usando o arranjo mostrado na Figura 1 que consiste em uma cela de diálise em posição vertical, aberta.

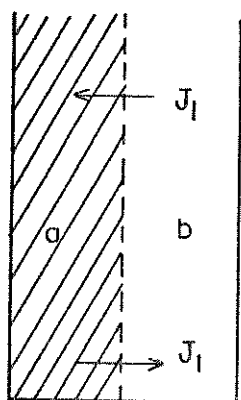


FIGURA 1: Esquema de uma cela de osmossedimentação

Chamemos a ao compartimento que contém a solução e b ao compartimento que contém o solvente puro. Suponhamos, por simplicidade, que a solução é ideal e tem dois componentes: 1, o solvente e 2 o soluto. A membrana é impermeável a 2. Através dela ocorrerá o fluxo osmótico do solvente, que será proporcional à diferença de potencial químico $\Delta\mu_1(a,b)$.

Quando em a a concentração é uniforme, e admitindo que: 1) o volume molar parcial do solvente na solução é igual ao do solvente puro e 2) os níveis superiores de solução e solvente estão à mesma altura, esta diferença é (74):

$$\Delta\mu_1(a,b,z) = \mu_1^a(z) - \mu_1^b(z) \quad 1-73$$

$$\cong RT \ln X_1^A + \bar{V}_1^0 gz\Delta\rho \quad 1-74$$

onde $\bar{V}_1^0$ é o volume molar parcial do solvente puro; $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre a e b, X_1 é fração molar do solvente na solução e z é a profundidade, tomada como zero no nível superior do

líquido.

Esta diferença de potencial químico do solvente através da membrana, gera um fluxo que, dentro da aproximação linear, tem o sentido e magnitude dados pela equação fenomenológica (75):

$$J_1 = L_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial y} \quad 1-75$$

onde J_1 é a componente horizontal de fluxo do solvente, L_1 é a permeabilidade das membranas ao solvente, e $\partial \mu_1 / \partial y$ é o gradiente de potencial químico do solvente na direção horizontal. Como vemos, J_1 é função da altura, logo o fluxo depende de z . Normalmente $\rho^b < \rho^a$, isto é, a solução é mais densa que o solvente puro. Neste caso, o primeiro e o segundo termos do segundo membro da equação 1-74, têm sinais contrários. No topo da coluna,

$$\Delta \mu_1 (z=0) < 0 \quad 1-76$$

e o solvente flui de b para a, diluindo a solução.

Para uma determinada profundidade z' ,

$$z' = - \frac{RT \ln X_1^a}{V_1^0 \Delta \rho g} \quad 1-77$$

$$\Delta \mu_1 (z') = 0 \quad 1-78$$

o fluxo de solvente é nulo. Para todo $z > z'$,

$$\Delta \mu (z > z') > 0 \quad 1-79$$

o fluxo de solvente é de a para b, concentrando a solução (osmose reversa).

O resultado líquido é a diluição da solução na região superior e sua concentração na região inferior da cela, como no caso

da sedimentação normal. Chamaremos a este fenômeno de osmossedimentação.

O efeito acelerador do acoplamento osmótico foi mostrado experimentalmente para soluções de dextrana (74), azul de dextrana (76), óxido de ferro coloidal (77) e látex de poli(tetrafluoretileno) (78).

O problema teórico foi abordado aplicando-se o formalismo da termodinâmica dos processos irreversíveis (79). Esta abordagem permite prever que dispondo-se de membranas rápidas (isto é, de alta permeabilidade ao solvente), a velocidade de osmossedimentação é ordens de magnitude maior que a velocidade de sedimentação normal.

A cinética do processo de osmossedimentação também foi estudada teoricamente, para um arranjo experimental simplificado (74). Neste arranjo, duas celas de diálise colocadas a alturas diferentes (cada uma contendo solução e solvente separados por uma membrana semipermeável) têm seus compartimentos de solução interligados por um tubo, e seus compartimentos de solvente por outro tubo. Os tubos permitem o transporte de material na vertical, isto é, de uma cela para a outra. Obteve-se uma equação analítica de velocidade para o caso de uma solução binária, ideal. Esta equação analítica prevê que a velocidade de osmossedimentação, para o arranjo estudado, e dentro das aproximações feitas, depende de: 1) relação (área da membrana)/(volume de solução); 2) permeabilidade da membrana; 3) diferença de densidades entre o soluto e o solvente; 4) concentração inicial do soluto; e em menor escala, da distância de separação entre as celas.

Um cálculo numérico de aproximação ao estado de equilíbrio foi feito usando-se o arranjo experimental e as aproximações citadas acima (74). Os resultados obtidos confirmam plenamente as premissas teóricas.

1-5. Sóis de Prata

Prata é um dos metais nobres. É o melhor condutor elétrico e térmico e possui o maior índice de refletância entre os metais. Pelo seu brilho, maleabilidade e resistência à corrosão, foi usada desde a Antiguidade na fabricação de objetos de valor: moedas, jóias e ornamentos, a partir de, pelo menos, 4000 AC.

Hoje em dia é utilizada principalmente na indústria. Como metal puro, usa-se para soldas em equipamento eletrônico e na confecção de circuitos impressos; na fabricação de baterias de alta relação carga/tamanho, para uso em exploração espacial, em micro-televisores e em aparelhos de audição; na produção de espelhos e em cirurgia reparadora de ossos. Formando ligas (com Cu; Mg/Al; Pb; Zn/Hg) suas aplicações vão desde adesivos epóxicos de alta temperatura até amálgamas dentários (80).

Na forma coloidal, Ag^0 é usada como bactericida e como catalizador.

Seu poder germicida é alto, sendo efetiva em dispersões de até 0,1 ppm (81). Esta ação provém do efeito oligodinâmico do íon Ag(I) que é liberado, por dissolução paulatina, ao dispersante. Como a solubilidade de Ag^0 é muito pequena em água, a concentração de Ag(I) é sempre baixa quando na presença do sólido. Ag(I) é irritante em concentrações altas, por isto são preferidas as dispersões do metal no tratamento das mucosas que, ademais, fornecem uma alta atividade residual (82).

Dispersões de Ag^0 foram largamente usadas na cura das infecções causadas por "Neisseria gonorrhoeae", no homem, até o aparecimento dos antibióticos (83).

Pelo seu efeito antisséptico, dispersões de Ag^0 , ou de areia, carvão, tecido e outros materiais recobertos com Ag^0 , são usadas no tratamento de águas para torná-las potáveis (84). É

particularmente interessante o seu uso para desinfecção em escala doméstica, pois seu alto poder residual diminui consideravelmente a frequência com que devem renovar-se os filtros. Ademais, prata coloidal é inodora, incolor, insípida e atóxica. Porém, vários microorganismos são resistentes a sua presença, e a ação germicida é inibida a pH baixos e na presença de PO_4^{3-} , Cl^- , S^{2-} (85).

Partículas coloidais de Ag^0 usadas como desinfetante, são comercializadas na forma de pó, que dispersa espontaneamente em água pela ação estabilizante de proteínas ou derivados proteicos, ou ainda certos dispersantes, adicionados ao pó. Normalmente, a concentração de Ag^0 no sólido é de 7-25% m/m (83).

Como catalisador, partículas de Ag^0 ou de outros materiais recobertos com Ag^0 são usadas principalmente em reações entre compostos orgânicos e O_2 , devido à elevada afinidade das superfícies de Ag^0 pelo $\text{O}_2(\text{g})$ (86). De particular importância prática é a reação de oxidação de etileno a óxido de etileno (87).

Muito recentemente, dispersões de Ag^0 formadas pela redução radio- ou fotolítica de $\text{Ag}(\text{I})$ e estabilizadas por micelas, éteres corôa, surfactantes e vesículas tornaram-se populares para o estudo de conversões fotoquímicas de energia solar (88,89). Por exemplo, partículas de Ag^0 estabilizadas por dodecilsulfato de sódio (SDDS), aceitam carga elétrica com facilidade, convertendo-se em reservatórios de elétrons, que podem usar-se para reduzir H_2O a O_2 e H_2 (90).

Porém, a importância das dispersões de Ag^0 é obscurecida pela dos seus haletos. A indústria fotográfica, que consome cerca de 30% da produção mundial anual do metal, usa AgBr (coloidal) como material fotosensível (91). AgI (coloidal), cuja estrutura cristalina é muito semelhante à do gelo, é usado para provocar chuvas, semeando nuvens (92a,b)

Sóis de Ag^0 podem ser obtidos por diversos métodos, que se agrupam em duas categorias: a) por redução (química,

eletrolítica, fotolítica) de soluções ou dispersões de Ag(I) , e b) pela passagem de uma forte descarga elétrica entre dois eletrodos de Ag^0 imersos em um dispersante (93).

Tradicionalmente, os sôis mais usados para estudo são o sol de Kohlschütter preparado pela redução de dispersões de Ag_2O com H_2 , e o sol de Bredig preparado pelo método de descarga elétrica. Estudos feitos sobre estes sôis indicam as características gerais descritas a seguir.

As partículas contêm proporções variáveis de Ag_2O no seu interior e os hidrossôis estão superficialmente recobertos pelo óxido. Hidrólise, dissolução e adsorção dão origem à carga superficial, em água. Sendo um óxido o material da superfície, H^+ e OH^- são os íons determinantes do potencial. O pH de carga zero se encontra entre 11 e 13 (94).

As dispersões de Ag^0 são fortemente redutoras. Adsorvem certos gases (O_2 , N_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_6) em proporção elevada. Podem ser estabilizadas por muitas substâncias sendo a mais usada, a gelatina (93).

1-6. Propriedades Óticas de Dispersões de Partículas Metálicas

Quando um feixe de luz de energia ϵ_0 e comprimento de onda λ_0 atravessa uma dispersão coloidal, a interação entre os campos eletromagnéticos do feixe incidente e das partículas dispersas dá origem a dois fenômenos óticos: absorção e espalhamento. Ambos contribuem à densidade ótica (D_0) da dispersão, e não são independentes (95).

O processo de absorção implica na excitação dos elétrons a níveis quânticos de energia superiores. Como consequência ocorre uma transformação da energia luminosa incidente em outras formas (calor, luminescência).

O processo de espalhamento decorre da oscilação forçada a que são submetidos os elétrons da matéria iluminada pelo feixe. Aqui não há necessidade de excitação a níveis quânticos permitidos. Como consequência, não há conversão da energia luminosa em outras formas. O resultado do processo é a mudança de direção e fase da luz incidente.

As idéias teóricas básicas relativas ao problema do espalhamento foram desenvolvidas há muito tempo (96). É costume dividir o espalhamento de luz por partículas independentes em três categorias: a) espalhamento de Rayleigh; b) espalhamento de Debye e c) espalhamento de Mie. A classe à qual pertence um dado caso depende de dois parâmetros das partículas envolvidas, a saber: seu índice de refração relativo ao do meio de dispersão

$$m_i(\lambda') = \frac{n_i(\lambda')}{n_0(\lambda')} \quad 1-80$$

(onde λ' é o comprimento de onda da luz no meio de dispersão de índice de refração n_0), e seu tamanho relativo ao comprimento de onda da luz incidente

$$X = r/\lambda'$$

I-81

(onde r é o raio da partícula)
quando $X \ll 1$ e $m_i(\lambda') = \text{cte}$, o espalhamento é de tipo Rayleigh e as partículas se comportam como dipolos oscilantes pontuais. Se $(X \text{ e } m_i) \sim 1$, o espalhamento é de tipo Debye. Aqui, cada elemento espalhador dentro de uma partícula pode ser tratado como um dipolo oscilante pontual, mas todos os elementos de uma partícula estão sujeitos a correlações de fase. Se $(m_i \text{ e/ou } X) > 1$, o espalhamento é de tipo Mie. Neste caso ocorrem distorções do campo elétrico da luz, além das correlações de fase anteriores.

Dispersões de partículas metálicas apresentam espalhamento de Mie, pois o índice de refração dos metais é alto e varia com o comprimento de onda da luz.

De fato, Mie desenvolveu sua teoria tratando de interpretar o espectro no visível de dispersões de ouro (97). Discutiremos a seguir os principais aspectos desta teoria.

Mie calculou a densidade ótica e a intensidade e polarização da luz espalhada por partículas pequenas de tamanho variável (esféricas) resolvendo as equações de Maxwell para campo elétrico e magnético dentro das esferas. As soluções destas equações são séries infinitas das variáveis tamanho e índice (complexo) de refração. Para pequenas esferas condutoras, as séries convergem muito rapidamente, sendo necessários apenas três termos na avaliação do coeficiente de extinção: a_1 , a_2 e p_1 . O termo a_1 está ligado à criação de um momento dipolar elétrico dentro das partículas; o termo a_2 à criação de um momento quadrupolar elétrico e p_1 à criação de um momento dipolar magnético, pela luz incidente. Os três coeficientes são funções de m_i e de α , onde

$$\alpha = 2\pi r/\lambda' = 2\pi X$$

I-82

Mie define:

$$I/I_0 = e^{-kz}$$

I-83

onde I_0 é a intensidade da luz incidente, I a intensidade do feixe transmitido na direção de incidência; k é o coeficiente (total) de extinção e z a espessura do caminho ótico. Logo

$$DO = -\log \frac{I}{I_0} = kz \quad 1-84$$

Colocando em evidência a dependência de k da concentração, expressa como fração de volume de metal na dispersão,

$$k = \gamma K \quad 1-85$$

$$\gamma = Nv = N \frac{4}{3} \pi r^3 \quad 1-86$$

$$= N \alpha^3 \lambda^3 / 6 \pi^2 \quad 1-87$$

Mie obtém, como solução geral para o coeficiente de extinção:

$$K = \frac{6\pi}{\lambda^4} \operatorname{Im} \{-a_1 - a_2 + p_1\} \quad 1-88$$

onde "Im" significa que somente a parte imaginária da expressão entre chaves deve ser computada. Para $\alpha \rightarrow 0$ (isto é, partículas pontuais), as expressões para os coeficientes são:

$$a_1 = \frac{m_i^2 - 1}{m_i^2 + 2} \quad 1-89$$

$$a_2 = -\frac{1}{12} \alpha^2 \frac{m_i^2 - 1}{m_i^2 + 3/2} \quad 1-90$$

$$p_1 = -\frac{\alpha^2}{30} (m_i^2 - 1) \quad 1-91$$

Observe-se que a_2 e p_1 são da mesma ordem de magnitude, e que a_1 independe do tamanho das partículas.

Quando $\alpha \ll 1$, a_2 e p_1 são desprezíveis frente a a_1 e a expressão 1-88 se simplifica a:

$$K(\alpha \ll 1) = \frac{6\pi}{\lambda'} \operatorname{Im} \left\{ -\frac{m_i^2 - 1}{m_i^2 + 2} \right\} \quad 1-92$$

de onde

$$k = \frac{N\alpha^3 \lambda'^2}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ -\frac{m_i^2 - 1}{m_i^2 + 2} \right\} \quad 1-93$$

Mie conclui dizendo: "Para dispersões de partículas metálicas muito finas, a cor é independente do tamanho, e o coeficiente de extinção é proporcional somente à concentração".

Isto significa que a densidade ótica de uma dispersão de partículas metálicas esféricas muito pequenas é proporcional à concentração, e deve obedecer à equação de Lambert e Beer.

A expressão "muito pequenas" envolve os valores relativos de α^2 face a 1, e de α face a zero, este último decorrente da aproximação feita para obter-se as expressões de a_1 , a_2 e p_1 acima. Mie propõe $r_{\max} \sim 10$ nm para as dispersões de Au^0 . Dos seus cálculos, este valor limite pode estar afetado de um erro máximo de 10%. Por outro lado, átomos individuais não apresentam as mesmas propriedades óticas que pequenos cristais. Logo deve existir também um $r_{\min}$, cujo valor não se pode prever pela teoria.

Depreende-se também do exposto acima, que o espectro no visível de uma dispersão de partículas metálicas esféricas muito pequenas é independente do tamanho destas, contanto que sejam maiores que $r_{\min}$. Com efeito, da equação 1-92 se obtém:

$$\frac{\partial K(\alpha \ll 1)}{\partial \lambda'} = f(\lambda', m_i) \quad 1-94$$

ou $\partial K / \partial \lambda'$ é independente de α .

Para partículas maiores isto não acontece, pois a_2 e p_1 con têm α explicitamente. Logo, dispersões metálicas com partículas de tamanho não muito pequeno, apresentam espectro no visível que dependem do tamanho das partículas.

Mie calculou as contribuições de absorção ("reinen Absorption") e espalhamento (Strahlung) para a densidade ótica (Absorption) total das dispersões de Au, como função do tamanho das partículas. Definindo

$$K = K(\text{absorção}) + K(\text{espalhamento})$$

I-95

e conhecendo K e $K(\text{espalhamento})$ pode-se obter $K(\text{absorção})$.

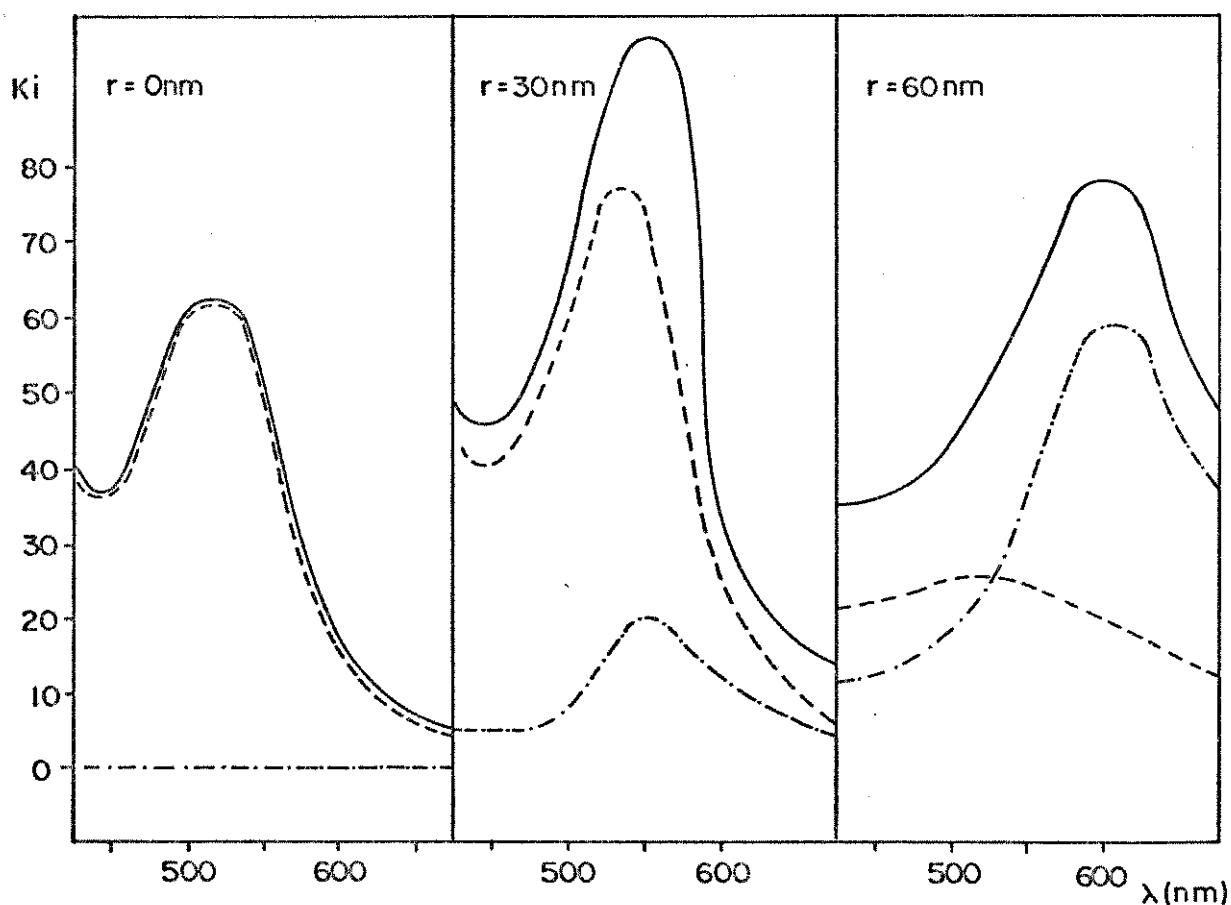


FIGURA 2: Valores previstos pela teoria de Mie para os coeficientes de extinção (—), absorção (---) e espalhamento(----) de partículas de ouro (em água), com três tamanhos diferentes.

A Figura 2 mostra as curvas calculadas por Mie para absorção, espalhamento e densidade ótica de dispersões de Au^0 com partículas de raios iguais a 0, 30 e 60 nm.

É interessante notar que $K(\text{absorção})$ varia com o tamanho, mas $\partial K(\text{absorção})/\partial \lambda' = 0$ é independente de α , ou, noutras palavras, a posição do máximo de absorção independe do tamanho das partículas.

Por outro lado, tanto $K(\text{espalhamento})$ quanto $\partial K(\text{espalhamento})/\partial \lambda' = 0$ dependem de α . Logo, a teoria prevê que as variações de posição do máximo de densidade ótica são devidas ao fator de espalhamento.

Ainda, partículas muito pequenas absorvem muito e espalham pouco, ao contrário do que ocorre com partículas grandes.

Como se vê, a teoria de Mie permite calcular teoricamente todo o espectro (visível) de uma dispersão de partículas metálicas. Permite ainda obter a intensidade e polarização da luz espalhada a qualquer ângulo, mas nosso interesse está no espectro das dispersões e portanto não discutiremos esses resultados aqui.

Numerosos autores tentaram verificar experimentalmente as previsões da teoria de Mie, usando dispersões de Au^0 e de Ag^0 . No entanto, devido a não contarem com sôis suficientemente bem caracterizados quanto ao tamanho, forma e estado de agregação das partículas, seus resultados devem ser tomados como verificações qualitativas.

Conhecemos dois trabalhos feitos com dispersões de Au^0 de partículas esféricas e isodispersas. Turkevich, Garton e Stevenson (98) mostraram que a teoria de Mie prediz assombrosamente bem os espectros no visível obtidos de sôis de partículas esféricas com $4 \text{ nm} \leq r \leq 89 \text{ nm}$. No entanto, os coeficientes de extinção calculados são constantemente maiores (1,15 vezes) que os experimentais. Os autores atribuem tal fato à dificuldade de se medir

com precisão os índices de refração do material macroscópico, e sugerem que estes sejam obtidos a partir dos espectros experimentais de densidade ótica, admitindo a validade da teoria de Mie. Estes autores estudaram também o efeito de polidispersidade, forma variável, agregação e composição química sobre os espectros, mas não fizeram quaisquer correlações com a teoria.

Doremus (99) aplicou a teoria de Mie ao estudo das propriedades óticas de dispersões de Au^0 contendo partículas muito finas, esféricas e isodispersas imersas em uma matriz de vidro. Verificou que os coeficientes de extinção calculados usando as constantes óticas para o material macroscópico coincidem com os obtidos experimentalmente somente se o raio das partículas é maior que ~ 4 nm. Esta mesma observação foi feita posteriormente pelo mesmo autor para partículas de Ag^0 , muito finas, em matriz de vidro (100).

Aden e Kerker estenderam a teoria de Mie para o caso de esferas recobertas com uma camada concêntrica de outro material (101). Este problema é importante em dispersões metálicas, pois que se espera que em torno ao núcleo de metal puro, se forme uma camada mais ou menos grossa de óxido, em contato com o solvente. Metais nobres oxidam pouco, mas isto não é verdade para outros metais (Fe, Cu, etc.). Morris e Collins (102), usando sôis de partículas de Au^0 recobertas com Ag^0 , encontraram boa concordância entre as predições da teoria de Mie estendida e os resultados experimentais. As discrepâncias são atribuídas novamente à imprecisão dos valores dos índices de refração usados nos cálculos e também à imperfeita esfericidade das partículas.

O problema da forma das partículas foi parcialmente resolvido por Gans (103) que modificou as equações de Mie para o caso de elipsóides de revolução de tamanho muito menor que o comprimento de onda ($\sim 0,1 \lambda'$). Este autor mostrou teoricamente que um desvio da forma esférica causa um desdobramento do pico de D_0 (que aparece para esferas) em dois, cuja posição e intensidade está relacionada à razão axial a/b dos elipsóides. Seus resultados foram usados por vários autores para predizer, a partir do espectro experi-

mental, a geometria das partículas dispersas (104), se bem que usando sistemas polidispersos, nos quais é impossível admitir-se uma única geometria.

Já Skillman e Berry (105) obtiveram elipsóides isodispersos de Ag^0 , por processamento de emulsões fotográficas, com tamanho de partículas entre 7 e 20 nm e razões axiais entre 0,3 e 0,9. Com estes sôis fizeram um estudo detalhado da influência da forma nas propriedades óticas das dispersões de Ag^0 . Encontraram que a teoria de Mie e as modificações introduzidas por Gans estão em excelente acordo com os resultados experimentais se são usados, no cálculo dos coeficientes de extinção, os índices de refração obtidos sobre filmes finos de Ag^0 (e não os correspondentes ao material macroscópico). Todavia, pequenos desvios da esfericidade, afetam mais os espectros no visível que variações comparáveis em tamanho das partículas ou índice de refração.

Em suma: as observações experimentais mostram a validade de todas as predições da teoria de Mie e suas extensões, quanto às propriedades óticas de dispersões de partículas metálicas. Todavia, não se conhece a dependência dos índices de refração com o tamanho das partículas, para partículas muito pequenas. Isto cria uma certa discrepância nos valores de coeficientes de extinção calculados e os observados.

Não conhecemos nenhum trabalho experimental dedicado a verificar a aplicabilidade da teoria de Mie para dispersões com partículas metálicas de tamanho desuniforme, de longe as mais frequentes. Em princípio, não há nada contra assumir que as propriedades óticas deste tipo de dispersões serão uma soma ponderada das propriedades óticas das partículas individuais. De fato, quando Mie elaborou sua teoria, calculou os coeficientes de extinção por partícula, e logo multiplicou pelo número total destas. Ou seja, admitiu a independência das contribuições dos vários componentes de uma população.

Supondo estrita obediência à teoria de Mie, a densidade ótica de uma polidispersão de partículas metálicas muito finas será:

$$D_0(\lambda) = \sum_{i=1}^{\infty} D_{0,i}(\lambda) \quad 1-96$$

$$= \sum_{i=1}^{\infty} K_i(\lambda, \alpha \ll 1) c_i \quad 1-97$$

Se desprezarmos as variações do índice de refração com o tamanho das partículas, K é uma constante, logo:

$$D_0(\lambda) = K(\lambda, \alpha \ll 1) \sum_{i=1}^{\infty} c_i \quad 1-98$$

$$= K(\lambda, \alpha \ll 1) c \quad 1-99$$

De modo que a densidade ótica depende somente da concentração total, em massa por unidade de volume.

Um sustento parcial ao menos, para esta conclusão, pode ser encontrado nos trabalhos de Doyle sobre bandas de absorção em haletos alcalinos (106,107). Este autor demonstra que a absorção integrada da banda coloidal é independente do estado de agregação dos átomos metálicos, e depende somente da concentração destes no cristal (dopado), para partículas contendo desde 1 até $\sim 10^4$ átomos metálicos. No entanto, a posição da banda de absorção é função do tamanho das partículas, o que mostra haver variação do índice de refração com o grau de agregação. Para Ag^0 , Henglein e Tausch-Tremel encontraram que agregados contendo entre 10 e 50 átomos metálicos, tem coeficientes de absorção (por unidade de massa) constantes (108), tendo um máximo de absorção em 380 nm, 16 nm menor que o previsto usando-se os índices de refração da prata metálica.

Vistos os trabalhos discutidos nesta seção, a precisão da equação 1-99 depende da validade das três aproximações feitas. A independência de K com respeito a α , para $\alpha \ll 1$ está assegurada pa-

ra partículas de mais de 10 átomos, segundo o trabalho de Henglein e Tausch-Treml (108). Admitir que a densidade das partículas independe do seu tamanho, deve ser válido para partículas de $r_i \geq 1$ nm, que contêm ~ 200 átomos. A dificuldade mais séria está em assumir que m_i (logo K) é independente de r_i . De acordo com Doremus (100) isto é válido para partículas com $r_i \geq 2$ nm, mas o autor não dá detalhes suficientes para estimar o erro cometido a raios menores.

1-7. Objetivos desta Tese

Com a descoberta do método de osmossedimentação como meio de acelerar os processos de transporte de matéria em meios viscosos, abre-se um novo campo experimental para o estudo de dispersões.

Particularmente interessante é a possibilidade de atingimento do equilíbrio de osmossedimentação, sob gravidade. Sendo este um estado de equilíbrio termodinâmico, os dados experimentais podem ser correlacionados com características das dispersões em estudo, tais como massas molares, atividades, distribuição de massas molares, etc.

O método deveria permitir o fracionamento de solutos polidispersos, desde que estes devem distribuir-se segundo suas massas molares, ao longo do campo.

De não menor importância é a avaliação da eficiência do método para fins de concentração de dispersões, em substituição a métodos correntes de elevado consumo de energia.

Nosso trabalho de Tese teve como objetivos:

- Demonstrar experimentalmente a existência de um estado de equilíbrio de osmossedimentação para dispersões.
- Obter parâmetros termodinâmicos para estes sistemas, a partir da análise dos dados de equilíbrio.
- Avaliar e aperfeiçoar o método de osmossedimentação como técnica de fracionamento e concentração de sôis.

Para tanto, precisamos implementar a parte experimental do método, principalmente no que se refere à geometria das celas e à coleta de amostras. Ademais, foi necessário um estudo dos fatores

que influem na velocidade de osmossedimentação de dispersões.

As dispersões escolhidas para o estudo foram os hidrossóis de Ag^0 . Estes sistemas apresentam vantagens importantes: a) são extremamente estáveis coloidalmente; b) sua concentração é correlacionável diretamente com a densidade ótica; e c) o tamanho e densidade de suas partículas situam-se na faixa apropriada para as experiências sob gravidade.

CAPÍTULO II

PARTE TEÓRICA

Neste Capítulo trataremos alguns aspectos teóricos dos processos de sedimentação e de osmosedimentação.

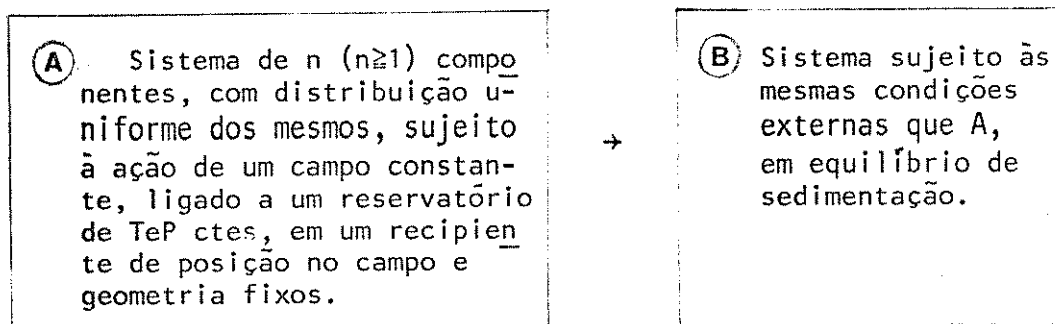
Em primeiro lugar, derivaremos as expressões analíticas para as variações de energia livre, entalpia, entropia e potencial químico que acompanham o processo de sedimentação a partir do estado homogêneo. Estas expressões não constam da literatura, exceto para o caso extremo de separação de fases (109).

Em segundo lugar, caracterizaremos o estado de equilíbrio de osmosedimentação e avaliaremos o efeito acelerador do acoplamento osmótico. Estes são pontos importantes do processo, no que se refere à análise dos resultados de equilíbrio de osmosedimentação.

11-1. Termodinâmica dos Processos de Sedimentação

11-1.A Obtenção da expressão analítica para a variação de potencial químico de um componente de um sistema, quando o sistema passa do estado de composição uniforme ao estado de equilíbrio de sedimentação, sob a ação de um campo gravitacional.

Procuramos uma expressão analítica para $\Delta\mu_i$ no processo:



(Os sistemas A e B podem ser, por exemplo, soluções de vários componentes em um recipiente cilíndrico, sobre a mesa de um laboratório).

As condições de contorno são:

$$\vec{\nabla}_T^A = \vec{\nabla}_T^B = 0 \quad 11-1$$

$$\vec{\nabla}_P^A = -\rho^A(h)gdh \quad \vec{\nabla}_P^B = -\rho^B(h)gdh \quad 11-2$$

$$P^A(\text{externa}) = P^B(\text{externa}) \quad 11-3$$

$$N_i^A = N_i^B \quad 11-4$$

$$\vec{\nabla}_\phi^A = \vec{\nabla}_\phi^B = 0 \quad \phi^A = \phi^B \quad 11-5$$

O potencial químico de um componente qualquer do sistema A é:

$$\mu_i^A = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i^A + M_i gh - \int_L^h \rho^A(h) \nabla_i g dh \quad 11-6$$

onde L é a altura total do sistema, $h = 0$ no fundo do recipiente (tomado como nível zero de energia potencial gravitacional) e onde se admite que $P(L^A) = 1 \text{ atm.}$

Como se vê, o estado A não é um estado de equilíbrio, pois não se cumpre a condição dada pela equação 1-4.

Portanto, o processo $A \rightarrow B$ é um processo irreversível. Para encontrar a expressão analítica desejada, podemos fazer uso de um procedimento comum em Termodinâmica, que é tomar um estado C equivalente ao estado A, mas que seja um estado de equilíbrio. Este estado está caracterizado por:

$$\int_L d[\Delta\mu_i(A \rightarrow C)] = 0 \quad 11-7$$

$$\int_L d[\Delta\mu_i(A \rightarrow B)] = \Delta\mu_i(C \rightarrow B) \quad 11-8$$

$$\bar{V}_i^C \mu_i^C = 0 \quad 11-9$$

Um estado C que satisfaz as condições acima é:

(C) Sistema com a mesma composição e temperatura que A, sujeito à pressão do centro de massa de A, com volume = área.dh, colocado à altura do centro de massa de A.

Então:

$$\mu_i^C = \langle \mu_i^A \rangle \quad 11-10$$

$$= \mu_i^0(T) + RT \ln a_i^A + M_i g h^A(\text{c.m.}) - \int_L^{h^A(\text{c.m.})} \rho^A(h) \bar{V}_i g dh \quad 11-11$$

Por outro lado, no estado B:

$$\mu_i^B = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i^B(h) + M_i g h - \int_L^h \rho^B(h) \bar{V}_i g dh \quad 11-12$$

de onde

$$\int_L d[\Delta\mu(A \rightarrow B)] = RT \ln \frac{a_i^B(h)}{a_i^A} + M_i g h - g \int_L^h \rho^B(h) \bar{V}_i dh - M_i g h^A(c.m.) + \\ + g \int_L^h \rho^A(c.m.) \bar{V}_i \rho^A(h) dh \quad 11-13$$

A equação 11-13 é a expressão analítica exata da diferença de potencial químico de um componente i qualquer entre os sistemas A e B, ou seja, é $\Delta\mu_i$ de sedimentação.

A dependência de $\Delta\mu(A \rightarrow B)$ com respeito a h é somente aparente, pois os estados C e B são estados de equilíbrio. Com efeito: a equação 11-13 pode ser escrita como:

$$\Delta\mu_i = RT \ln \frac{a_i^B(L)}{a_i^A} + M_i g [L^B - h^A(c.m.)] + g \int_L^h \rho^A(c.m.) \rho^A(h) \bar{V}_i dh \quad 11-14$$

e também como:

$$\Delta\mu_i = RT \ln \frac{a_i^B [h=h^A(c.m.)]}{a_i^A} + g \left[\int_L^h \rho^A(c.m.) \bar{V}_i \rho^A(h) dh - \int_L^h \rho^A(c.m.) \bar{V}_i \rho^B(h) dh \right] \quad 11-15$$

As equações 11-14 e 11-15 são independentes de h, mas dependem de L, que é um parâmetro geométrico. Esta dependência é típica de campos vetoriais (50).

Se os sistemas A e B são incompressíveis, temos:

$$L^B = L^A \quad \bar{V}_i = \bar{V}_i^0 \quad \rho^A(L) = \rho^A \quad 11-16$$

Com esta suposição, as equações 11-14 e 11-15 tomam formas simples:

$$\Delta^* \mu_i = RT \ln \frac{a_i^B(L)}{a_i^A} + M_i g (1 - \bar{V}_i^0 \rho^A) L/2 \quad 11-17$$

$$\Delta^*\mu_i = RT \ln \frac{a_i^B(L/2)}{a_i^B} + \bar{V}_i^0 g \int_L^{L/2} [\rho^A - \rho^B(h)] dh \quad 11-18$$

onde o asterisco indica que são expressões aproximadas. No entanto, como a composição de A é igual à de B, esta aproximação é muito boa.

Aplicação

As equações 11-17 e 11-18 contêm uma relação de atividades, cuja expressão analítica é desconhecida. Se fizermos a aproximação de solução ideal, muito diluída, como na Seção 1-3 (caso 3), e usando a equação 1-33, obtemos:

$$\Delta^*\mu_i = -RT \ln \frac{1 - e^{-\lambda M_i}}{\lambda M_i e^{-\lambda M_i/2}} \quad 11-19$$

$$= -RT \ln \left(\frac{\sinh \beta_i}{\beta_i} \right) \quad 11-20$$

$$\beta_i = \lambda M_i / 2 \quad 11-21$$

A equação 11-20 permite afirmar que, dentro das aproximações feitas, toda sedimentação ocorre com diminuição do potencial químico de todos os componentes, pois

$$\beta^{-1} \sinh \beta \geq 1 \quad \forall \quad \infty \geq \beta \geq -\infty \quad 11-22$$

Exemplo numérico

Solução aquosa, ideal, contendo um soluto macromolecular com $M_2 = 10^3 \text{ Kg mol}^{-1}$ e $\bar{V}^0 = 0,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, em uma coluna de 1 m, a 300 K.

$$\Delta \mu_2 = -8,3.300 \text{ J} \cdot \ln \frac{0,8605}{0,7356} = -390 \text{ J}$$

Esta quantidade é pequena. Porém, variações de energia desta ordem e menores estão envolvidas em muitos processos espontâneos: diluição, difusão, fluxo osmótico, etc. Por exemplo, a diferença de potencial químico da água pura e da água em uma solução 1% m/V desta macromolécula é $\Delta \mu_1 = -4,8.10^{-4} \text{ J}$.

Podemos derivar as equações 11-19 e 11-20 usando o formalismo da Termodinâmica Estatística.

Com efeito: uma solução ideal, incompressível, muito diluída, de n componentes, se parece com uma mistura de gases ideais de massa efetiva

$$M_i^{ef} = M_i (1 - \bar{v}_i^0 \rho) \quad 11-23$$

e é um sistema a N , T e V constantes.

Usando a função de partição do ensemble canônico:

$$Q = \sum_{\epsilon} \Omega(N, V, \epsilon) e^{-\epsilon/kT} \quad 11-24$$

se tem:

$$\mu_i = -RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} \quad 11-25$$

Se a hamiltoniana de potencial gravitacional é rigorosamente separável das outras, e se as moléculas do gás são indistinguíveis, então:

$$\epsilon = \epsilon^0 + M^{ef} gh \quad 11-26$$

$$Q = Q^0 \cdot Q(\text{grav.}) = \frac{1}{N!} [q^0 \cdot q(\text{grav.})]^N \quad 11-27$$

$$Q(\text{grav}) = [q(\text{grav})]^N \quad 11-28$$

Ademais, como os níveis de energia do campo gravitacional formam um contínuo:

$$q(\text{grav}) = \frac{1}{V} \int_V e^{-M_i^{\text{ef}} gh/RT} dV \quad 11-29$$

onde, novamente, tomaremos o fundo do recipiente como o nível zero de energia potencial.

Para o sistema em B,

$$q^B(\text{grav}) = - \frac{RT}{M_i^{\text{ef}} gL} (e^{M_i^{\text{ef}} gL/RT} - 1) \quad 11-30$$

de onde

$$\mu_i^B(\text{grav}) = -RT \ln \left(\frac{1 - e^{-M_i^{\text{ef}} gL/RT}}{M_i^{\text{ef}} gL/RT} \right) \quad 11-31$$

$$= -RT \ln \left(\frac{1 - e^{-\lambda M_i}}{\lambda M_i} \right) \quad 11-32$$

Para o sistema em A,

$$\langle \mu_i^A(\text{grav}) \rangle = \mu_i^0(\text{grav}) \quad 11-33$$

e, como em C, a altura do sistema é $L/2$ e sua espessura é dh ,

$$q^C(\text{grav}) = e^{-M_i^{\text{ef}} gL/2RT} \quad 11-34$$

$$\langle \mu_i^A(\text{grav}) \rangle = + M_i^{\text{ef}} gL/2 \quad 11-35$$

$$= RT \lambda M_i / 2 \quad 11-36$$

de onde

$$\Delta^*\mu_i = -RT \ln \left(\frac{1 - e^{-\lambda M_i}}{\lambda M_i e^{-\lambda M_i/2}} \right) \quad 11-37$$

$$= -RT \ln \left(\frac{\sinh \beta_i}{\beta_i} \right) \quad 11-38$$

que são exatamente as equações 11-19 e 11-20.

11-1.B Obtenção das expressões analíticas para as variações de entropia e entalpia molares parciais de um componente de um sistema, quando o sistema passa do estado de composição uniforme, ao estado de equilíbrio de sedimentação.

As expressões desejadas podem ser obtidas diretamente da equação 11-13, fazendo uso de:

$$\Delta \bar{S}_i = - \left(\frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial T} \right)_{P, \phi} \quad 11-39$$

$$\Delta \bar{H}_i = - T^2 \left(\frac{\partial \Delta \mu_i / T}{\partial T} \right)_{P, \phi} \quad 11-40$$

Aplicação

Para o caso particular representado pela equação 11-20 as relações 11-39 e 11-40 levam a:

$$\Delta^* \bar{S}_i = - \frac{\Delta^* \mu_i}{T} + R [1 - \beta_i \cot \beta_i] \quad 11-41$$

$$\Delta^* \bar{H}_i = RT [1 - \beta_i \cot \beta_i] \geq 0 \quad \forall \quad \beta_i \quad 11-42$$

O sinal da entropia de sedimentação é de interesse. Para obtê-lo fazemos:

$$f(\beta) = \frac{\Delta^*\mu}{\Delta^*\bar{H}} = \frac{\ln\left(\frac{\sinh \beta}{\beta}\right)}{\beta \cotag \beta - 1} \quad 11-43$$

Pode-se mostrar que

$$1 \geq f(\beta) \geq 0 \quad \forall \beta$$

Portanto

$$\Delta^*\bar{S}_i \leq 0 \quad \forall \beta_i \quad 11-44$$

De maneira que, em um processo de sedimentação, e dentro das aproximações feitas, a entropia molar parcial de todos os componentes do sistema diminui.

Por outro lado, $\Delta^*\bar{H}_i$ pode ser correlacionado com a variação de posição do centro de massa do componente i , entre A e B:

$$\Delta h_i(\text{c.m.}) = \frac{\int_0^L h \, dN_i^B}{\int_0^L dN_i^B} - \frac{L}{2} \quad 11-45$$

$$= \frac{L \left[1 - \frac{1}{\lambda M_i} (1 - e^{-\lambda M_i}) \right]}{1 - e^{-\lambda M_i}} - \frac{L}{2} \quad 11-46$$

$$= \frac{L}{\lambda M_i} [1 - \beta_i \cotag \beta_i] \leq 0 \quad \forall \beta_i \quad 11-47$$

de onde

$$\Delta^*\bar{H}_i = RT\lambda M_i \Delta h_i(\text{c.m.}) = M_i g (1 - \bar{v}_i^0 \rho) \Delta h_i(\text{c.m.}) \quad 11-48$$

que é justamente a perda de energia potencial efetiva do componente i entre os estados A e B.

As equações 11-41 e 11-42 também podem ser obtidas usando o formalismo da Termodinâmica Estatística, e admitindo novamente que se trata de uma mistura de gases ideais, como há pouco.

Temos:

$$\Delta^* \bar{S}_i = - \left(\frac{\partial \Delta^* \mu}{\partial T} \right)_{V,N} = - \frac{\partial}{\partial T} \left[-RT \frac{\partial \ln Q_i^B(\text{grav})}{\partial N_i} - \frac{RT \lambda M_i}{2} \right] \quad 11-49$$

$$= R \frac{\partial}{\partial N_i} \left[\ln Q_i^B(\text{grav}) + T \frac{\partial Q_i^B(\text{grav})}{\partial T} \right] \quad 11-50$$

$$= R \left[\ln q_i^B(\text{grav}) - \lambda \frac{\partial \ln q_i^B(\text{grav})}{\partial \lambda} \right] \quad 11-51$$

$$= - \frac{\Delta^* \mu_i}{T} + R [1 - \beta_i \cotag h \beta_i] \quad 11-52$$

que é exatamente a equação 11-41.

Também:

$$\Delta^* \bar{H}_i = -T^2 \left(\frac{\partial \Delta^* \mu_i / T}{\partial T} \right)_{P,\phi} = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial \ln Q_i^B(\text{grav})}{\partial N_i} - \frac{T M_i \lambda}{2} \right] \quad 11-53$$

$$= -RT \left[\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Q_i^B(\text{grav}) + M_i \lambda / 2 \right] \quad 11-54$$

$$= RT [1 - \beta_i \cotag h \beta_i] \quad 11-55$$

que é exatamente a equação 11-42.

11-1.C Obtenção da expressão analítica para a variação da energia livre (de Gibbs) em um sistema, quando este passa do estado de composição uniforme ao estado de equilíbrio de sedimentação.

A expressão desejada pode ser obtida imediatamente lembrando que C e B são estados de equilíbrio, ou seja, estados com $\mu_i = \text{cte.}$ Assim:

$$\int_L d [\Delta G(A \rightarrow B)] = \Delta G(C \rightarrow B) = \sum_i N_i \Delta \mu_i (C \rightarrow B) \quad 11-56$$

$$= \sum_i N_i \left\{ RT \ln \frac{a_i^B(h)}{a_i^A} + M_i g [h - h^A(\text{c.m.})] + \right. \quad 11-57$$

$$\left. + g \left[\int_L^h \bar{V}_i \rho^A(h) dh - \int_L^h \bar{V}_i \rho^B(h) dh \right] \right\}$$

Se considerarmos que o sistema é incompressível, valem as condições 11-16, e obtemos:

$$\Delta^*G = RT \sum_i \ln \frac{a_i^B(L)}{a_i^A} \quad 11-58$$

onde fizemos uso da condição de equilíbrio hidrostático:

$$\sum_i N_i M_i \lambda_i = 0 \quad 11-59$$

A equação 11-58 nos diz que a variação de energia livre do processo de sedimentação é igual à variação de energia livre do processo de transferência de $\sum N_i$ moles de um estado com atividade a_i^A para um estado com atividade $a_i^B(L)$. Observamos que Δ^*G depende do parâmetro geométrico L , através de $a_i^B(L)$ que é função de λ_i .

Podemos também re-escrever a equação 11-58 na forma:

$$\Delta^*G = \sum_i N_i \left\{ RT \ln \frac{a_i^B(L/2)}{a_i^A} + \bar{V}_i^0 g \int_L^{L/2} [\rho^A - \rho^B(h)] dh \right\} \quad 11-60$$

Aplicação

Tomemos novamente o caso de uma solução ideal, muito diluída, de n componentes (seção 1-3, caso 3). Aqui devemos ter muito cuidado com as substituições. Se usarmos

$$\rho^A = \rho^B = \rho(\text{solvente})$$

não podemos aplicar a equação 11-58, que incorpora a condição 11-59, condição que neste caso não se verifica, devido às aproximações feitas. Devemos usar a equação 11-50, que, após as substituições apropriadas, fornece:

$$\Delta^*G = - RT \sum_i N_i \ln \left(\frac{\sinh \beta_i}{\beta_i} \right) \quad 11-61$$

$$\leq 0 \quad \forall \quad \beta_i \quad 11-62$$

Como se espera, Δ^*G é menor que zero, e o processo de sedimentação é sempre espontâneo.

Também, da equação 11-61 obtemos:

$$\Delta^*S = \sum_i N_i \Delta^*\bar{S}_i \quad 11-63$$

$$= -\frac{\Delta^*G}{T} + R \sum_i N_i [1 - \beta_i \cotag h \beta_i] \quad 11-64$$

e

$$\Delta^*H_i = \sum_i N_i \Delta^*\bar{H}_i \quad 11-65$$

$$= RT \sum_i N_i [1 - \beta_i \cot \theta \beta_i] \leq 0 \quad \forall \beta_i \quad 11-66$$

$$= g \sum_i N_i M_i (1 - \bar{v}_i^0 \rho) \Delta h_i (\text{c.m.}) \quad 11-67$$

$$= g [\sum_i N_i M_i \Delta h_i (\text{c.m.}) - \sum_i N_i \bar{v}_i^0 \rho \Delta h_i (\text{c.m.})] \quad 11-68$$

$$= M_{\text{total}} g \Delta h (\text{c.m.}) - V_{\text{total}} \Delta P (\text{c.m.}) \quad 11-69$$

$$= M_{\text{total}} g \Delta h (\text{c.m.}) \quad 11-70$$

Portanto, a entalpia e a entropia de sedimentação são sempre negativas (dentro das aproximações feitas), e a entalpia de sedimentação corresponde à variação total de energia potencial gravitacional do sistema.

Exemplo numérico

Usemos novamente a solução aquosa ideal, muito diluída, de um componente macromolecular com $M_2 = 10^3 \text{ Kg mol}^{-1}$ e $\bar{v}^0 = 0,5 \text{ gcm}^3$, a 300 K, em uma coluna de 1 m de altura, sendo $c_2^0 = 2 \text{ gL}^{-1}$.

Operando, obtemos:

$$\Delta^*G = -0,78 \text{ JL}^{-1}$$

$$\Delta^*H = -1,494 \text{ JL}^{-1}$$

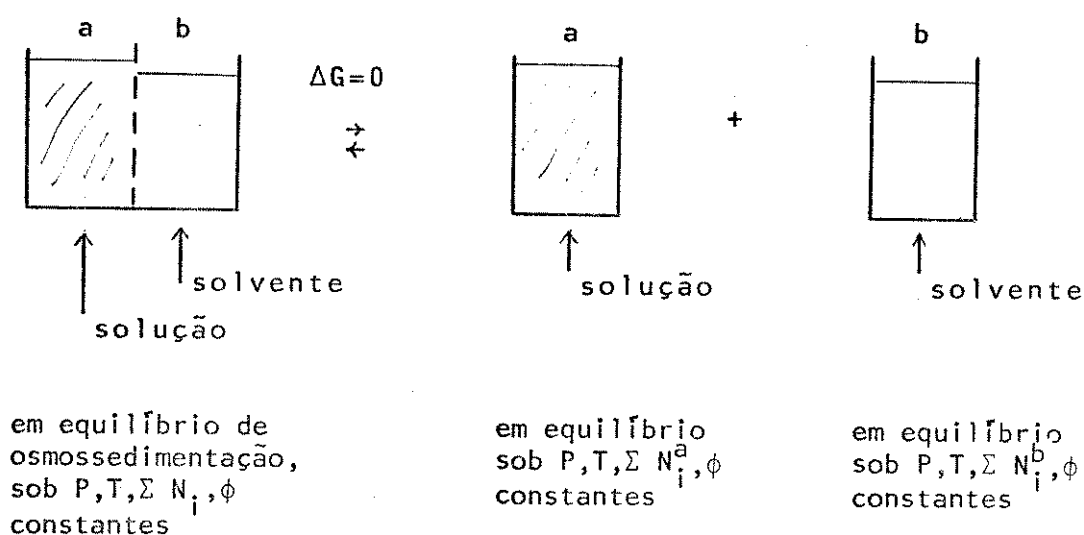
$$\Delta^*S = -0,00238 \text{ JL}^{-1}\text{K}^{-1}$$

que, como se vê, são quantidades pequenas, Porém, a variação de energia livre é da ordem de magnitude daquela que acompanha a própria formação desta solução ideal ($\sim 0,1 \text{ JL}^{-1}$).

II-2. Termodinâmica dos Processos de Osmossedimentação

II-2.A Descrição do estado de equilíbrio de osmossedimentação

As condições de equilíbrio de osmossedimentação podem ser obtidas analisando os estados equivalentes:



Para o sistema (a+b) deve-se ter:

$$\bar{V}\mu_i^a = \bar{V}\mu_i^b = 0 \quad \text{II-71}$$

$$\bar{V}G^a = \bar{V}G^b = 0 \quad \text{II-72}$$

E, da condição de equivalência $\Delta G=0$, se tem:

$$\mu_i^a = \mu_i^b \quad \forall i \in (a, b) \quad \text{II-73}$$

As equações II-71 e II-72 caracterizam o equilíbrio de sedimentação, e a equação II-73, o equilíbrio osmótico. De maneira que o estado de equilíbrio de osmossedimentação é caracterizado por apresentar simultaneamente os equilíbrios osmótico e de sedimentação.

Logo:

i) A solução em a estará em equilíbrio de sedimentação, sendo-lhe aplicáveis os métodos matemáticos de análise discutidos da seção 1-3.

ii) Sob pressão externa uniforme, haverá um desnível de líquido entre a e b, correspondente à pressão osmótica.

A altura deste desnível se pode obter da condição de equilíbrio osmótico. Para o caso de uma membrana permeável somente ao solvente, devemos ter:

$$RT \ln a_1^a(L^a) + M_1 g L^a = M_1 g L^b \quad 11-74$$

$$L^a - L^b = -\frac{RT}{M_1 g} \ln a_1^a(L^a) \quad 11-75$$

onde $a_1^a(L^a)$ é a atividade do solvente no topo da coluna de líquido. Podemos colocar esta diferença de altura em termos da concentração de soluto, no equilíbrio de sedimentação, fazendo uso da equação 1-16 para o caso de uma solução aquosa binária, ideal e diluída:

$$L^a - L^b = \frac{L^a |c_2^0| (1 - v_2^0 \rho_1)}{e^{\lambda M_2} - 1} \quad 11-76$$

com c_2^0 em gL^{-1} .

A 300 K, uma solução de $c_2^0 = 10 \text{ gL}^{-1}$ de um componente macromolecular com $v_2^0 = 0,5 \text{ gcm}^{-3}$ em uma coluna de 1 m, apresentará um desnível de:

$$\frac{L^a - L^b}{L^a} = 0,78, \text{ para } M_2 = 10^3 \text{ Kg mol}^{-1}$$

$$\approx 10^{-5}, \text{ para } M_2 = 10^4 \text{ Kg mol}^{-1}$$

Portanto, em certos casos o desnível é desprezível, mas em outros, a passagem de solvente do compartimento b ao compartimento a causará uma diluição da solução que deverá ser tomada em conta na análise dos resultados de equilíbrio.

Para as polidispersões de Ag^0 usadas neste trabalho, se admitidas ideais, o desnível calculado para uma coluna de 0,15 m e às maiores concentrações usadas é de aproximadamente 8 mm. Experimentalmente, foram observados desníveis menores (2-3 mm), o que certamente se deve à não idealidade do sistema.

11-2.8 Efeito acelerador do acoplamento osmótico

Como já foi discutido na seção 1-4, a velocidade de osmosedimentação é muito maior que a velocidade de sedimentação normal, devido ao acoplamento do fluxo osmótico do solvente.

Logo, é importante verificar em que condições este fluxo cessa. Se cessar antes de atingido o equilíbrio de sedimentação, o efeito acelerador se perde, e o processo segue a rota lenta descrita por Mason e Weaver, cuja velocidade é zero para todos os fins práticos: um sistema desacelerado a meio caminho do equilí-

brío, aparecerá como estando em um estado estacionário, sob qualquer critério físico-químico.

As condições suficientes para que se interrompa o fluxo de solvente através da membrana, são, de acordo às equações 11-71 e 11-73, e chamando o solvente de componente 1:

$$\Delta\mu_1(b \rightarrow a) = 0 \quad 11-77$$

$$\frac{d\Delta\mu_1(b \rightarrow a)}{dh} = 0 \quad 11-78$$

e as condições de equilíbrio de sedimentação são:

$$\frac{d(\ln a_i^a)}{dy} = - M_i \lambda_i \quad 11-79$$

sujeitas à equação de Gibbs-Duhem:

$$\sum_i N_i^a d(\ln a_i^a) = 0 \quad 11-80$$

(da qual se obtém a condição de equilíbrio hidrostático:

$$gh \sum_i N_i^a M_i \lambda_i = 0.) \quad 11-81$$

Para o solvente puro temos:

$$\begin{aligned}\mu_1^b &= \mu_1^0(T) + \int_{L^b}^h V_1^0 dp + M_1 gh \\ &= \mu_1^0(T) + M_1 g L^b\end{aligned}\quad 11-82$$

Para o solvente na solução:

$$\mu_1^a = \mu_1^0(T) + RT \ln a_1^a(h) + \int_{L^a}^h \bar{V}_1 dp + M_1 gh \quad 11-83$$

$$= \mu_1^0(T) + RT \ln a_1^a(L^a) + M_1 g L^a \quad 11-84$$

de onde

$$\Delta\mu_1(b \rightarrow a) = RT \ln a_1^a(L^a) + M_1 g (L^a - L^b) \quad 11-85$$

O fluxo de solvente se interrompe, então, quando:

$$RT \ln a_1^a(L^a) = - M_1 g (L^a - L^b) \quad 11-86$$

e, simultaneamente

$$d[\ln a_1^a(h)] = - M_1 \lambda_1 dy \quad 11-87$$

Usualmente o desnível ($L^a - L^b$) é rapidamente estabelecido, e a condição limitante é a segunda. Quando ambas forem atendidas, teremos, no compartimento a:

$$\sum_{i \neq 1} N_i^a d(\ln a_i^a) = - N_1^a d(\ln a_1^a) \quad 11-88$$

$$= M_1 N_1^a \lambda_1 dy \quad 11-89$$

Para uma solução de dois componentes, as equações 11-88 e 11-89 se transformam :

$$N_2^a d(\ln a_2^a) = -N_1^a d(\ln a_1^a) \quad 11-90$$

$$= N_1^a M_1 \lambda_1 dy \quad 11-91$$

de onde, pela condição de equilíbrio hidrostático:

$$N_2^a d(\ln a_2^a) = - N_2^a \lambda_2 M_2 dy \quad 11-92$$

que é exatamente a condição de equilíbrio de sedimentação para o soluto. Logo, no caso de uma solução binária, o efeito acelerador do solvente cessa somente quando o equilíbrio de sedimentação foi atingido.

Para uma solução de n ($n > 2$) componentes, das equações 11-88 e 11-89, combinadas com a condição de equilíbrio hidrostático, se obtém a seguinte condição para que cesse o fluxo de solvente:

$$\sum_{i=1}^n N_i^a d(\ln a_i^a) = - \sum_{i=1}^n N_i^a M_i \lambda_i dy \quad 11-93$$

da qual se segue que:

$$\sum_{i=1}^n N_i^a \frac{d(\ln a_i^a)}{dy} = - \sum_{i=1}^n N_i^a M_i \lambda_i \quad 11-94$$

$$\frac{\partial}{\partial N_j} \sum_{i=1}^n N_i^a \frac{d(\ln a_i^a)}{dh} = - \frac{\partial}{\partial N_j} \sum_{i=1}^n N_i^a M_i \lambda_i \quad 11-95$$

$$\frac{d(\ln a_j^a)}{dy} = - M_j \lambda_j \quad 11-96$$

que é exatamente a condição de equilíbrio de sedimentação para o soluto j . Por analogia, todos os $(n-1)$ solutos deverão estar em equilíbrio de sedimentação ao se impor ao sistema as condições II-88 e II-89. De maneira que no caso de uma solução de $n(n>2)$ componentes, o fluxo do solvente através da membrana cessa somente quando todos os componentes estão no estado de equilíbrio de sedimentação.

Resumindo: no processo de osmossedimentação de soluções de 2 ou mais componentes, o efeito acelerador do acoplamento osmótico do solvente se estende até o estado de equilíbrio de sedimentação.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III-1. As dispersões de Ag^0

As dispersões de Ag^0 (coloidal) foram obtidas por diluição do sólido "Choleval" (Merck, Darmstadt), em água bidestilada.

O sólido contém colato de sódio (PM=430), adicionado para agir como estabilizante coloidal.

Soluções estoque do estabilizante foram preparadas por neutralização de ácido cólico (Aldrich) com NaOH. Todas as dispersões foram diluídas de modo a ter uma concentração final de colato de sódio igual a 0,1% m/V.

A composição em peso do sólido foi obtida da seguintes maneira: 25 ml de dispersão com 5,311 g/L de "Choleval" foram extensivamente dializados contra água. Após a diálise, o volume foi novamente ajustado a 25 ml e a DO deste dializado foi comparada com a do estoque. O dializado foi secado e calcinado, dando uma massa de sólido de 0,0127 g. Portanto a composição percentual é: 9,6% de Ag^0 e 90,4% de colato de sódio. A DO do estoque e do dializante diferiram em 2%.

Foi obtido um difratograma de pó de uma amostra do material coloidal. O difratograma está reproduzido da Figura 3, e confirmou tratar-se de prata metálica, cristalina.

Amostras da dispersão foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão. Uma micrografia típica é mostrada na Figura 4. Vemos nela que as partículas são esferas algo irregulares. Esta geometria permite avaliar a distribuição de tamanho das partí

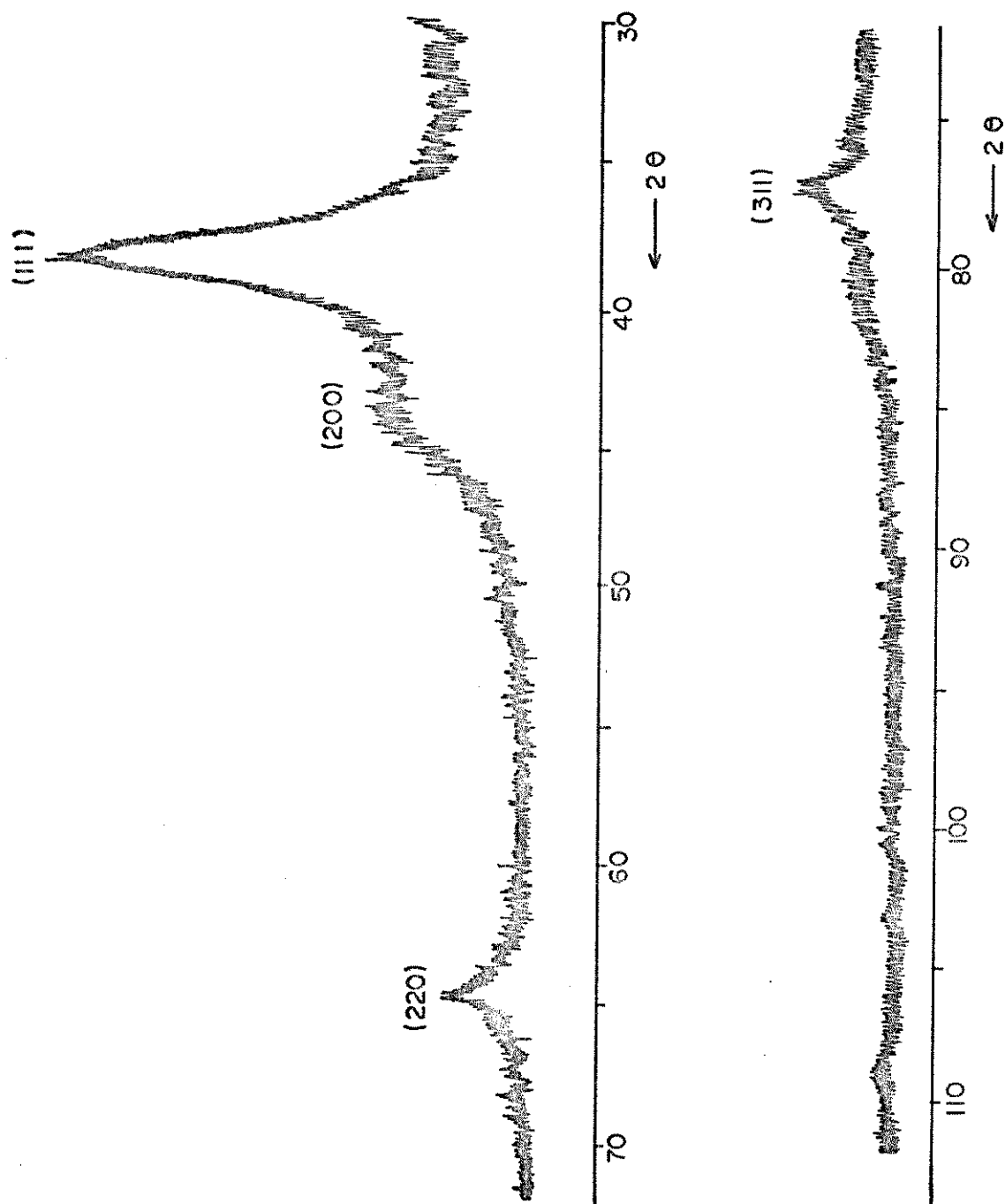


FIGURA 3: Difratograma de raios-X de uma amostra de "Choleval", obtido pelo método de pó, com radiação de $\text{Cu}_{K\alpha}$.

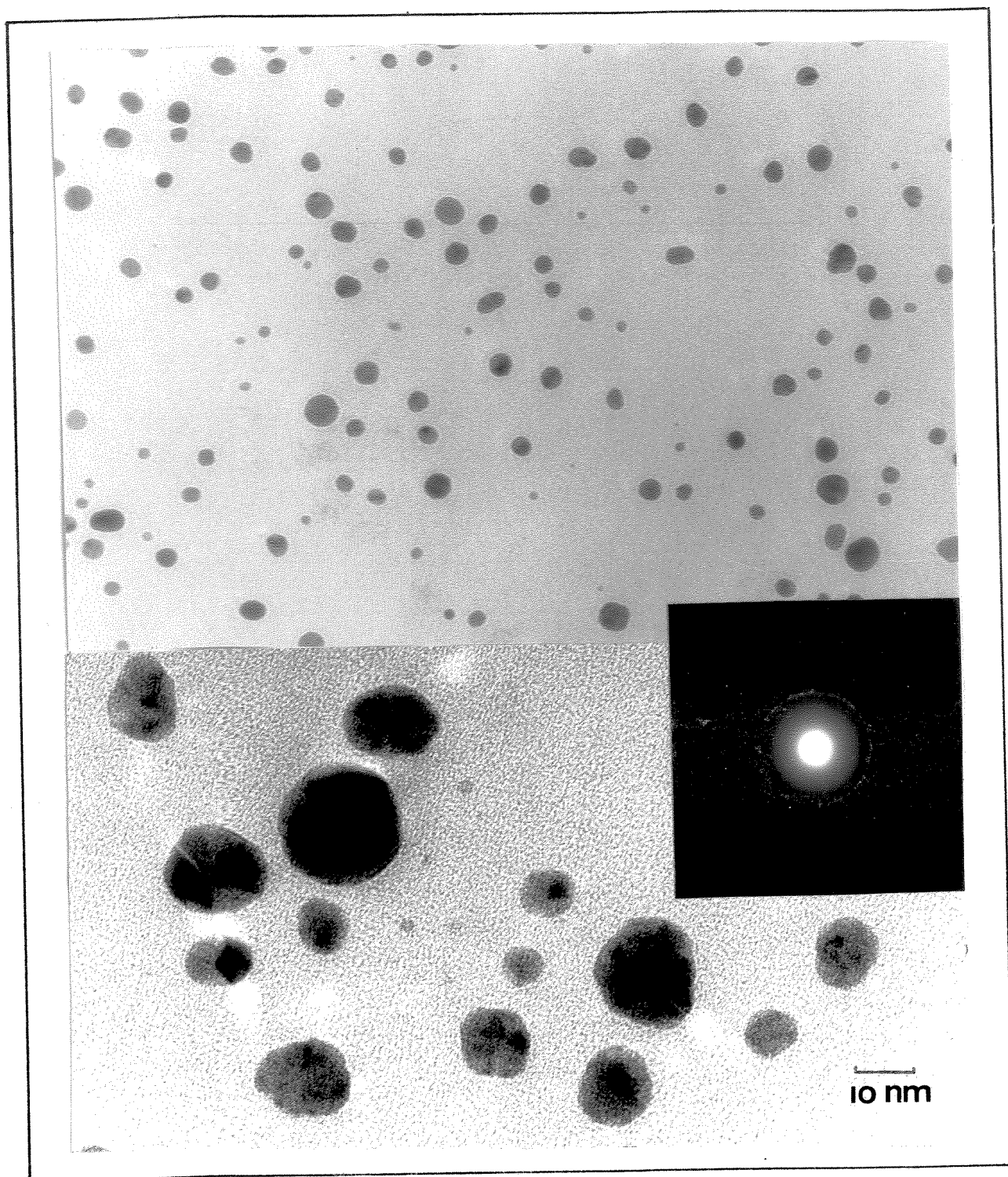


FIGURA 4: Micrografias eletrônicas de transmissão da prata coloidal contida nas dispersões estudadas. O campo maior permite visualizar a polidispersidade da amostra. O campo menor permite observar melhor a forma das partículas. A inserção mostra o diagrama de difração eletrônica de área selecionada que se obteve das partículas contidas no campo menor.

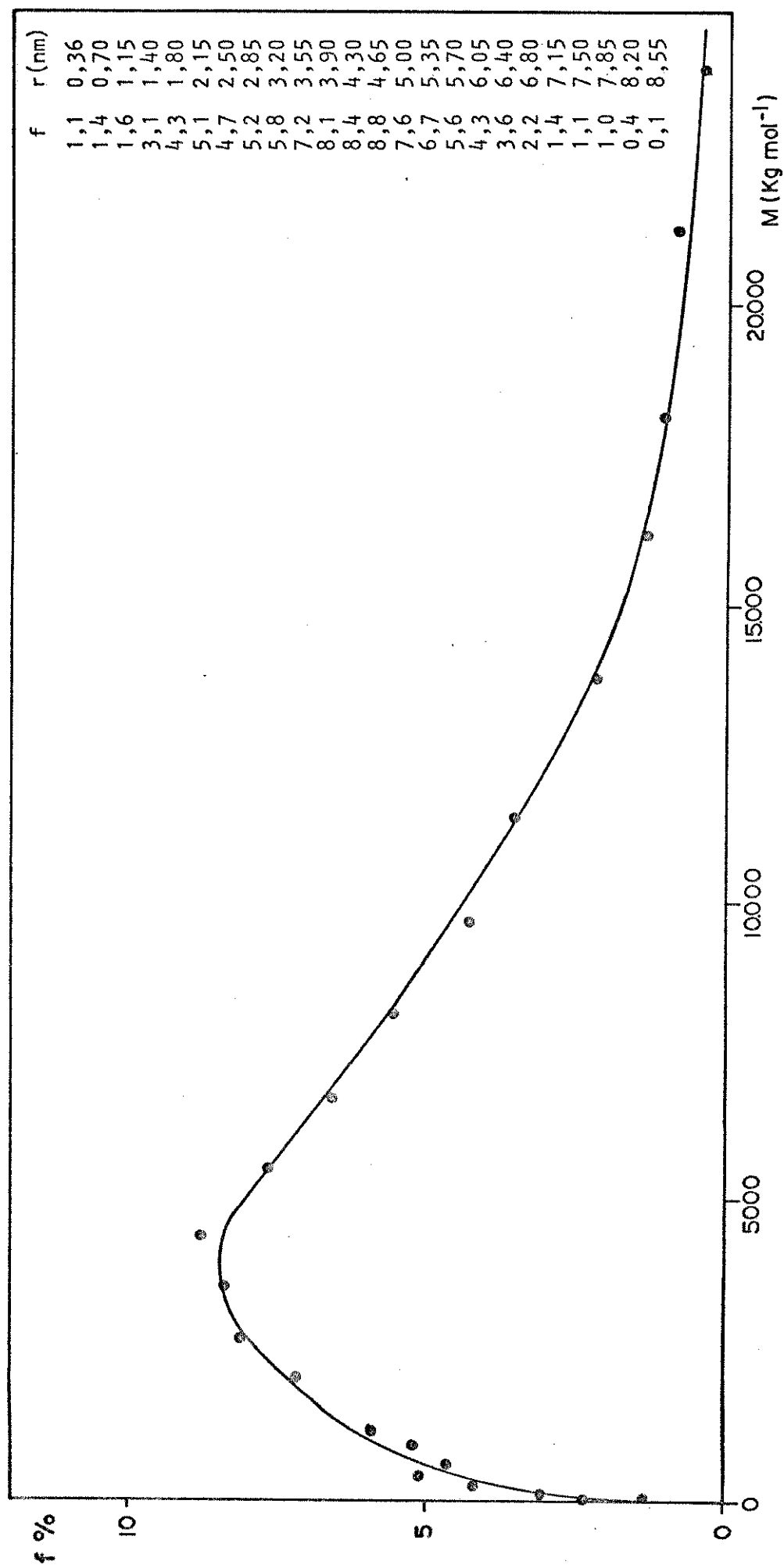


FIGURA 5: Distribuição de massas molares das polidispersões de Ag^0 estudadas. Curva calculada a partir de medidas de raio das partículas, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. A Tabela inserida dá os valores de r_i e suas frequências (em número).

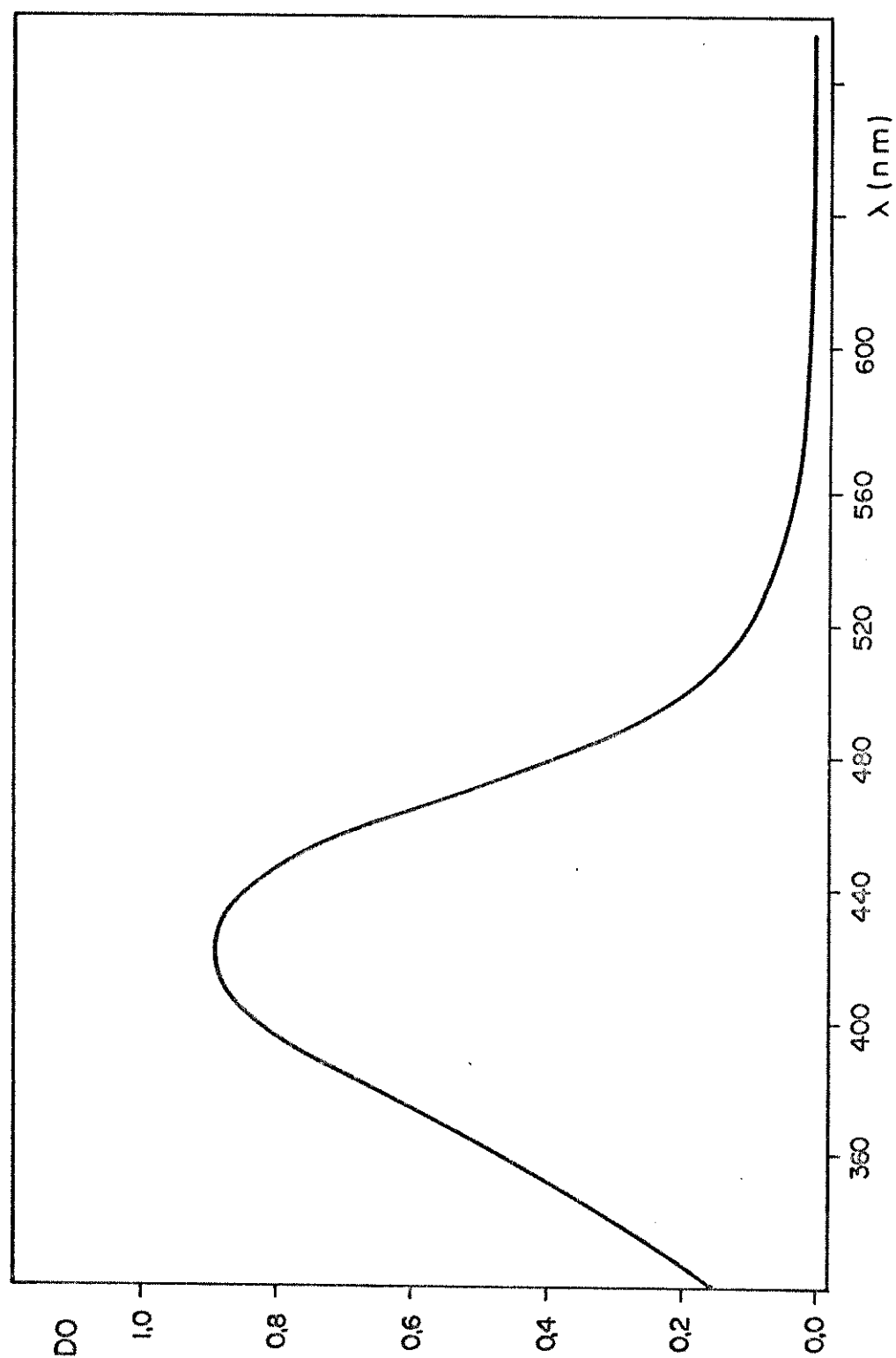


FIGURA 6: Densidade ótica das dispersões de Ag^0 , na região visível do espectro eletromagnético. Condições experimentais: $c = 0,0126 \text{ g (Ag}^0\text{) L}^{-1}$, em colato de sódio(aq.) 0,10 % m/V.

culas pela medida do raio. A curva obtida medindo-se 850 partículas é apresentada na Figura 5. Considerando que o material coloidal tem a mesma densidade que a prata metálica ($\rho = 10,5 \text{ gcm}^{-3}$) e que as partículas são esféricas, a massa das partículas de raio r é igual a $4\pi r^3 \rho / 3$. A curva de distribuição de massa obtida desta maneira se encontra também na Figura 5.

Os valores de $\bar{M}_n$ e $\bar{M}_w$ calculadas a partir destas curvas, usando as equações 1-1 e 1-2 são: $3000 \pm 160 \text{ Kg mol}^{-1}$ e $5200 \pm 470 \text{ Kg mol}^{-1}$, respectivamente. O erro está vinculado à precisão das medidas do raio, a qual neste caso foi de $\pm 3\%$.

Das Figuras 4 e 5 fica claro que o material coloidal é altamente polidisperso e de partículas muito finas ($\bar{r} = 4,1 \text{ nm}$).

Os hidrossóis apresentam um espectro no visível com um máximo de D0 em $\lambda = 420 \text{ nm}$, como se pode ver na Figura 6. Neste comprimento de onda, D0 é proporcional à concentração dos sôis até, pelo menos, $c = 0,021 \text{ g(Ag}^0\text{)L}^{-1}$. O fator de proporcionalidade entre D0 e concentração é: $D0 = 6,717c$ (para "Choleval", em gL^{-1}) e $D0 = 71,45c$ (para Ag^0 , em gL^{-1}). A reta obtida para calibração tem um coeficiente de regressão linear (5 pontos) de 0,99994.

A avaliação de concentração das dispersões foi feita, durante todo o trabalho, espectrofotometricamente, a $\lambda = 420 \text{ nm}$. Como os sôis têm elevada D0, diluições grandes (i.e.: 1:50) foram geralmente necessárias antes das leituras.

III-2. As Celas de Osmossedimentação

As celas de osmosedimentação são celas de diálise modificadas. São usadas em posição vertical, isto é, com a membrana semipermeável na direção do campo gravitacional (ou inercial). Constan de dois compartimentos, sendo um para o solvente e outro para a solução. Estes devem ser cheios simultaneamente para evitar a ruptura da membrana. São construídas em acrílico, para permitir a observação do seu interior. Normalmente constam de duas ou mais placas excavadas, montadas por meio de parafusos.

Durante nosso trabalho, desenhemos e usamos vários tipos de celas, visando a otimização do método em cada aplicação. Dividimos as celas em dois tipos, dependendo da geometria.

As celas de tipo A tem subcompartimentos horizontais. São amostradas através de fendas verticais que interligam estes compartimentos. Nas celas A(a), estas fendas e o vão (~1 mm) entre os compartimento e a membrana, são as vias de transporte vertical de material. Nas celas A(b) foi também aberta uma fenda central larga. Uma fotografia destas celas está da Figura 7 e um esquema das mesmas na Figura 8.

As celas do tipo B não tem subcompartimentos e o seu conteúdo pode ser amostrado de duas maneiras. As celas B(a) tem séries pares de furos na parede lateral dos compartimentos de soluto e solução, a intervalos regulares, por onde é feita a coleta de amostra, com seringa. As celas B(b) tem tubos finos colados verticalmente no interior dos compartimentos, desde uma altura prefixada até o topo, por onde se realiza a coleta. Uma fotografia destas celas está na Figura 9, e um esquema das mesmas, na Figura 10. As celas dos tipos A e B diferem em vários aspectos. As celas A protegem muito bem as membranas (flexíveis) contra deformações. São indicadas para trabalhar em campos centrífugos ou com material de densidade muito diferente da do solvente (i.e., dispersões muito concentradas). Nas celas B estas deformações podem ser

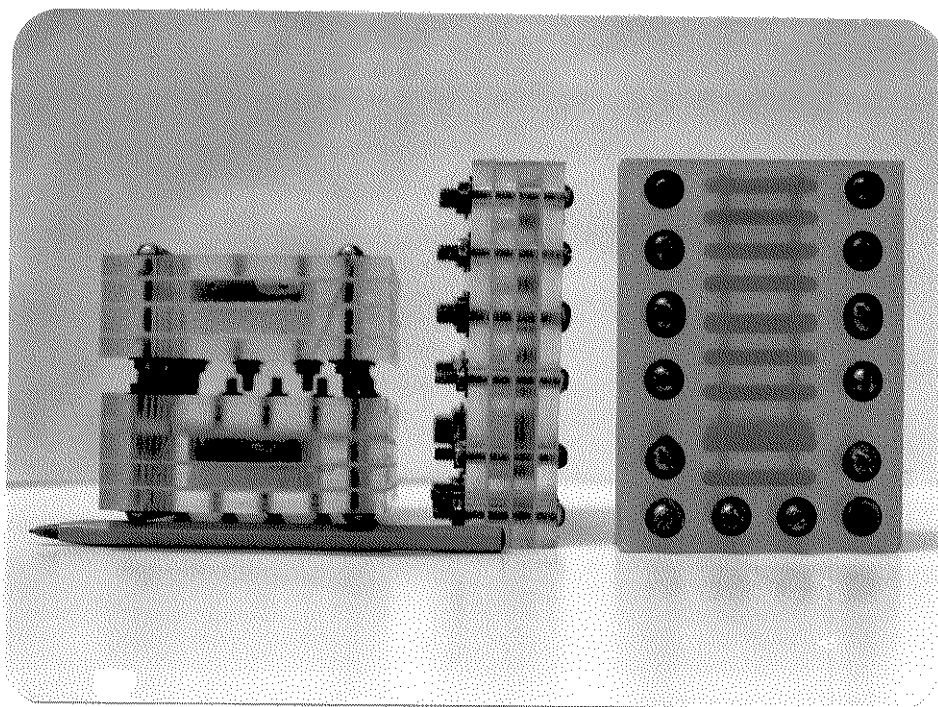


FIGURA 7: Fotografia das celas do tipo A.

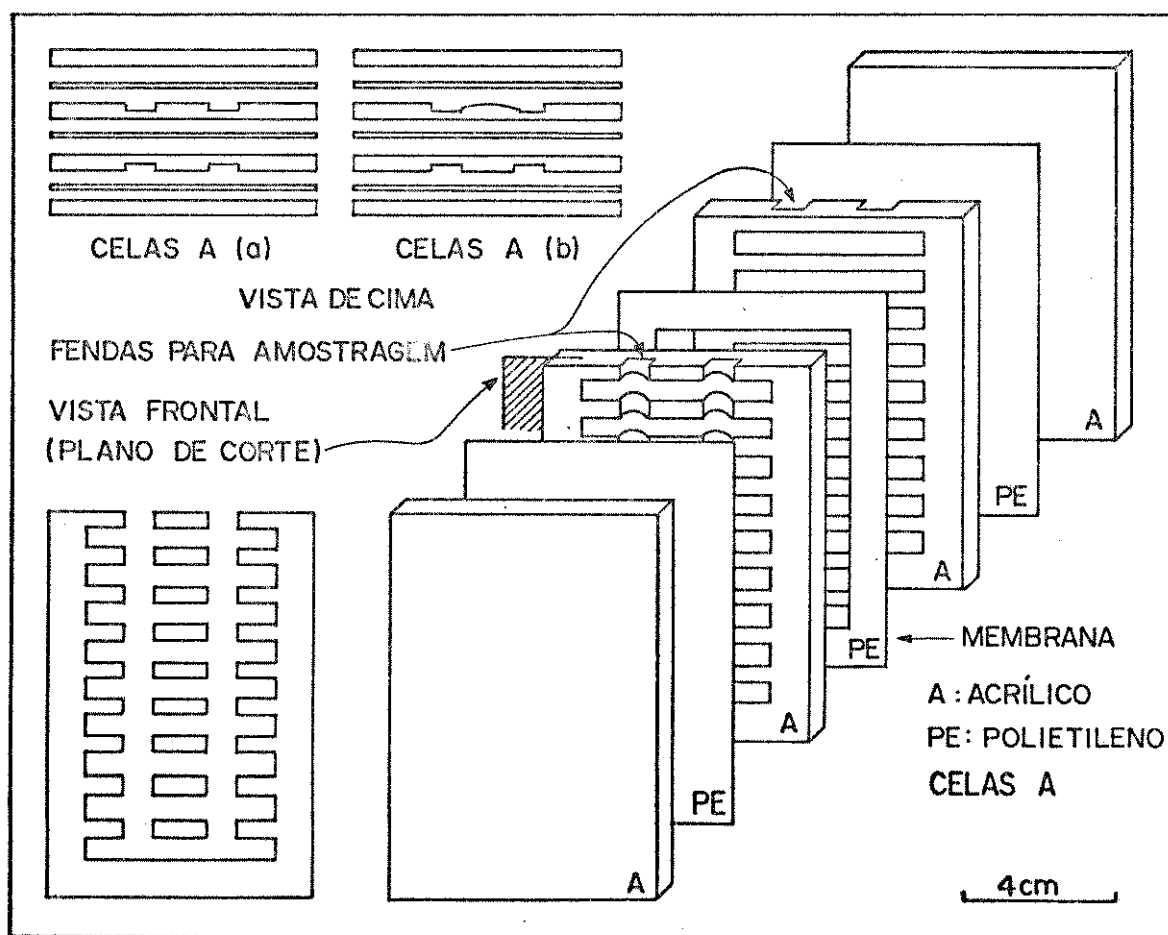


FIGURA 8: Esquema das celas do tipo A.

FIGURA 9: Fotografia das celas do tipo B

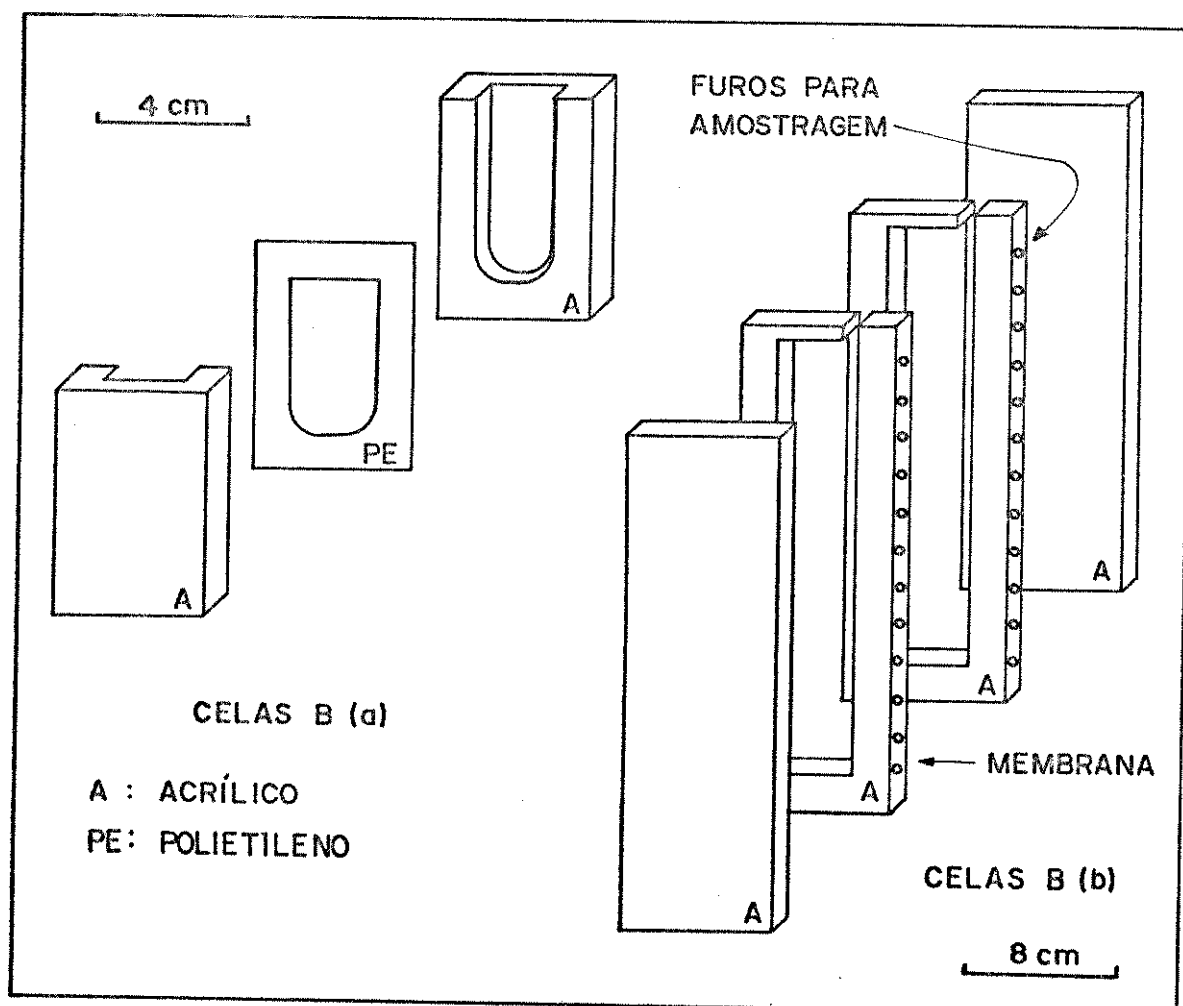
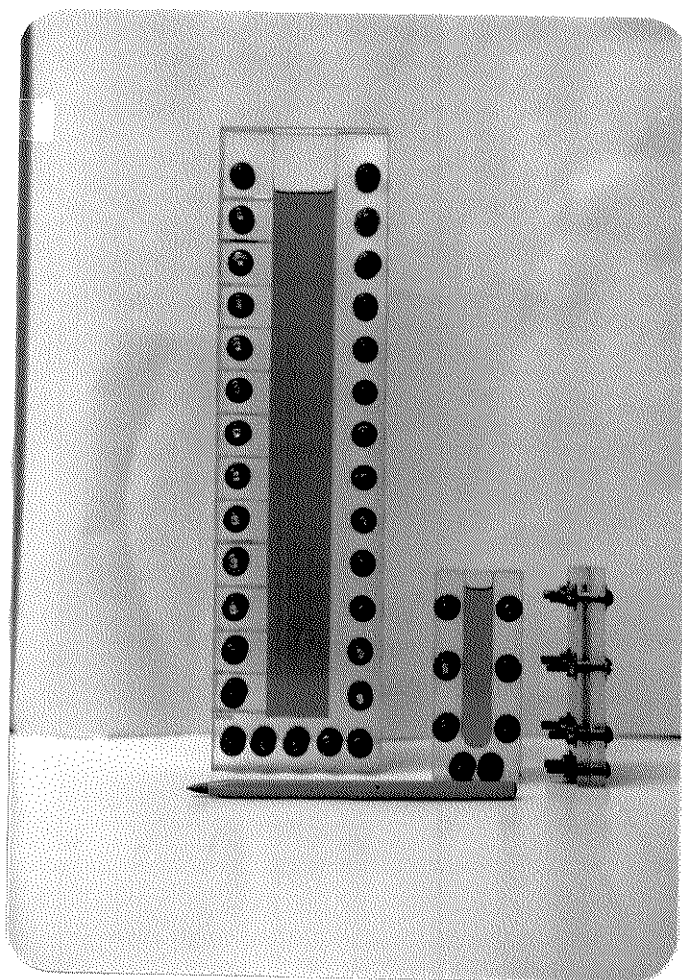


FIGURA 10: Esquema das celas do tipo B

muito pronunciadas. Se a diferença de densidades for excessiva, o deslocamento horizontal da membrana provoca variações de concentração da solução, com relação à concentração inicial.

Nas celas A, a coleta de amostra deve ser feita esvaziando-se completamente cada compartimento. Nas celas B, uma pequena fração (i.e.: 0,30 ml) pode ser retirada de cada altura. Em determinadas experiências, é necessário um volume apreciável de amostra (i.e.: 1 ml); neste caso são indicadas as celas A.

III-3. As Membranas Semipermeáveis

As membranas usadas em nosso trabalho foram especialmente desenvolvidas para o método de osmossedimentação, em nosso laboratório (78). Apresentam permeabilidade à água comparável à das melhores membranas comerciais, e retenção de soluto adequada.

São obtidas da seguinte maneira. Prepara-se uma solução de acetato de celulose em ácido acético/H₂O (15 g: 100 ml : 35 ml). Desta solução, uma pequena quantidade é espalhada com um bastão sobre uma placa de vidro, na qual 2 fios metálicos de 200 nm, mantidos à distância apropriada, controlam a espessura do filme espalhado. Deixa-se evaporar o solvente ao ar, durante ~3 min e a seguir, coagula-se o filme em água corrente. A membrana se solta espontaneamente do vidro após alguns instantes, mas é deixada em água corrente para retirar o ácido acético.

Após ~30 min, está pronta para ser usada e é guardada em água, na geladeira. Em geral, preparamos várias membranas de uma vez. Para serem montadas nas celas, precisam ser cortadas no tamanho adequado.

A permeabilidade das membranas foi determinada pelo método dinâmico. Por este método, mede-se a vazão através de uma certa área submetida a uma certa pressão. Em nosso caso usamos pressão de um metro de água. Para água bidestilada, o fluxo médio após 6 hs de uso, é de 0,14 ml cm⁻² min⁻¹, variando pouco de batelada para batelada de membranas. O fluxo inicial é bem maior (~0,8 cm min⁻¹) mas, após ~3 hs atinge um valor estacionário. As soluções de colato de sódio permeiam algo mais rapidamente (0,16 ml cm⁻² min⁻¹).

O estabilizante atravessa as membranas, mas não completamente. Isto foi verificado colocando-se solução de colato de sódio em um compartimento de uma cela, e água pura no outro. Após 24 hs a densidade do líquido em ambos os compartimentos foi medida em um

densímetro Paar DMA-60. Da diferença de densidades, calculamos que a concentração de colato de sódio no compartimento da solução era 13% maior que no compartimento do solvente.

Estas membranas apresentam excelente rejeição aos hidrossóis de Ag^0 usados. Medimos a rejeição para várias concentrações da dispersão usando celas do tipo A. Enchemos o lado da solução com o sol, e deixamos o líquido fluir ao outro lado, inicialmente vazio. O permeado foi amostrado 5 vezes, de modo que a concentração do sol aumentou por um fator de ~15 a medida que o nível de líquido desceu, no lado da solução, durante o teste. Membranas novas e com 40 dias de uso mostraram-se semelhantes quanto ao fluxo de líquido e rejeição ao sol. O coeficiente de rejeição médio obtido foi de 0,99.

Todavia, algumas membranas se deterioraram em experiências longas (i.e.: ~15 dias de uso contínuo), sem causa aparente. Quando isto ocorre, a rejeição se torna menor, fato que pode ser observado visualmente pois a DO no compartimento do solvente, aumenta, devido à passagem do sol. Como não sabemos o efeito que o material permeado tem sobre a velocidade de sedimentação, experiências nas quais houve aumento substancial da DO no lado do solvente, foram rejeitadas. Estabelecemos o critério de rejeitar toda experiência na qual o líquido contido no compartimento do solvente tivesse concentração maior ou igual a 2% (isto é, o dobro da permitida pelo coeficiente de rejeição) da concentração do sol.

III-4. As Experiências de Osmossedimentação

III-4.A. Sob gravidade

Para estas experiências usamos celas dos tipos A e B. Após montadas e cheias com dispersão e solvente (colato de sódio 0,1% m/V) as celas foram introduzidas em um banho termostatizado a $300 \pm 0,2$ K, de onde as retiramos depois dos tempos previstos, para coleta das amostras.

Para cada experiência descartamos as membranas usadas e renovamos a dispersão e o solvente, usando sempre frações retiradas de um estoque.

Preparamos as celas de duas maneiras: i) colocando dispersão de concentração uniforme em todo o compartimento da solução (aqui chamadas de experiências H), e ii) colocando dispersão muito concentrada no fundo do compartimento da solução e solvente por cima, até enchê-lo (aqui chamadas de experiências D). Se realizada com cuidado, a operação de enchimento ii) permite obter uma fronteira nítida entre sol e solvente no compartimento da solução, a tempo zero. As experiências H e D diferem, portanto, na distribuição inicial de material nas celas, e permitem acompanhar o avanço da osmossedimentação no sentido do estado final, a partir de dois estados iniciais diferentes.

Como controles, preparamos duas celas do mesmo tipo das usadas na experiência em questão, uma com a distribuição H e outra com a distribuição D. Nestes controles, substituímos as membranas semipermeáveis por filmes de polietileno, impermeáveis. Os controles foram preparados simultaneamente com as demais celas, sendo manipulados de maneira idêntica.

III-4.B Em centrífuga

Para as experiências em campo maior que 1 g, usamos uma centrífuga IEC com 4 caçapas de 1 L. Esta centrífuga atinge velocidades de rotação de até 2500 rpm e seu rotor tem um raio de 22,0 cm. Foi usada a 2000, 1400 e 900 rpm, o que representa acelerações médias de 800, 400 e 200 x g, respectivamente, quando se usam as células A (altura = 10,0 cm).

A centrífuga não é termostatizada e não foi usada para experiências de equilíbrio de sedimentação, que requerem bom controle de temperatura. Nos experimentos de velocidade de sedimentação, a temperatura variou entre 28 e 34°C, aumentando a partir do início do experimento.

Para cada experiência preparamos controles da mesma maneira que nos experimentos sob gravidade.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

IV-1. Experiências de Velocidade de Osmossedimentação

IV-1.A Demonstração do efeito acelerador do acoplamento osmótico

Verificamos que as dispersões de Ag^0 em colato de sódio 0,1 % m/V, desenvolvem rapidamente gradientes de concentração quando submetidas ao processo de osmosedimentação.

A Figura 11 apresenta uma curva típica de variação da concentração do sol como função da profundidade, obtida amostrando-se os nove compartimentos de uma cela A(a) (conforme descrito nos Ítens III-2 e III-4B) após 8 hs de centrifugação a 2000 rpm.

Observe-se que a relação de concentração entre o topo (compartimento 1) e o fundo (compartimento 9) da cela é de 0,073. Isto é, no fundo a concentração de prata é 14 vezes maior que no topo.

Na mesma figura é mostrado o comportamento do controle, que representa o caso da mesma amostra em um recipiente normal. Não se observa variação da concentração com a altura, neste caso.

Fica assim demonstrada a eficiência da osmosedimentação, frente à sedimentação normal, no que se refere à concentração de dispersões em campos centrífugos fracos.

Para todas as experiências contidas nesta Tese, os controles não mostraram gradiente de concentração e, portanto, não são incluídos nas figuras e tabelas.

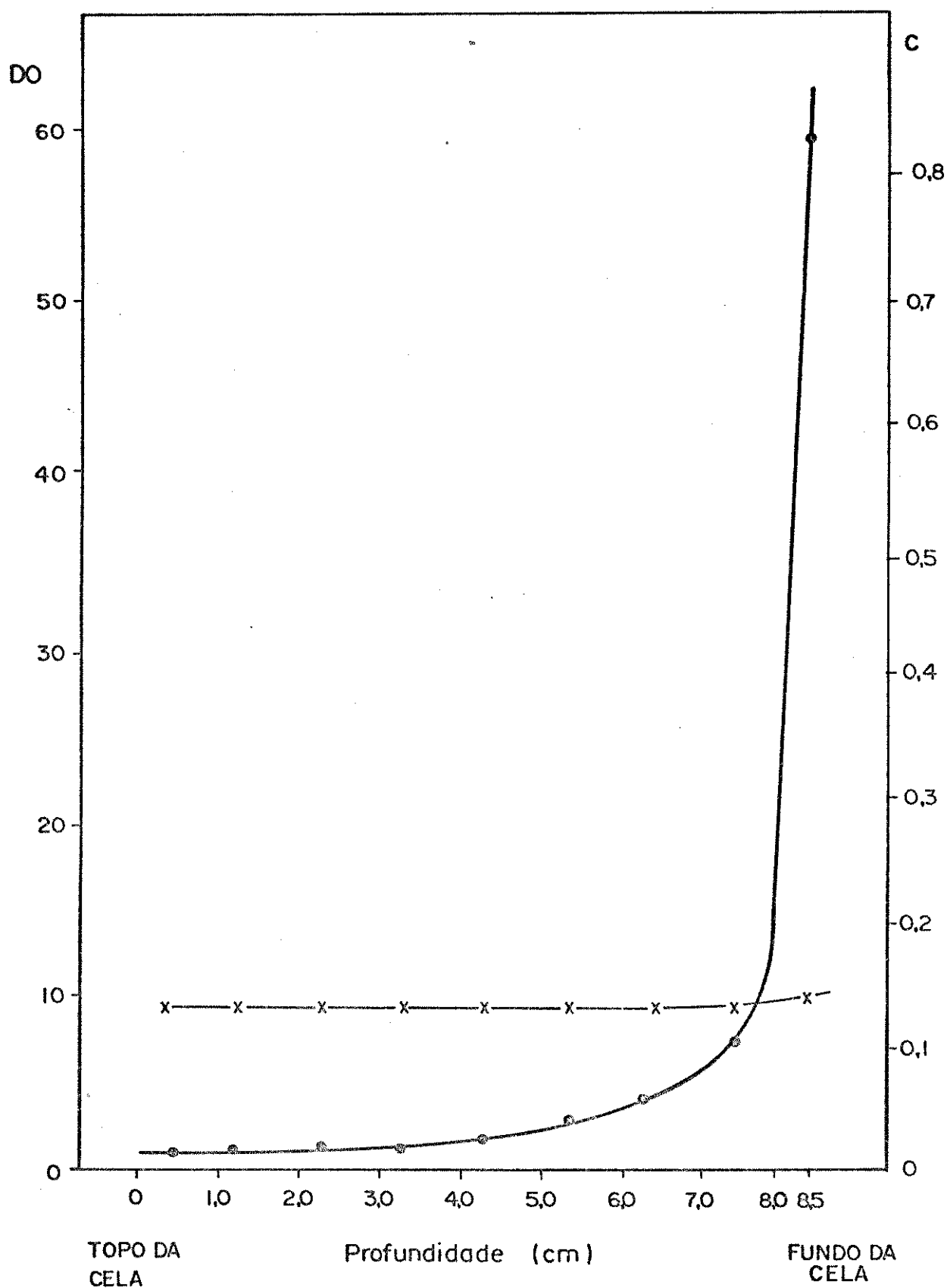


FIGURA 11: Variação da concentração de Ag^0 (g L^{-1}) ao longo de uma célula de osmossedimentação, após centrifugação por 8 hs, a 2000 rpm. (●): célula com membrana semipermeável; (X): célula com membrana impermeável (controle). Condições experimentais: $\bar{c} = 0,128 \text{ g (ag}^0\text{) L}^{-1}$, em colato de sódio(aq.) 0,10 % m/V, em células do tipo A(a). $t \sim 30^\circ\text{C}$.

IV-1.B Avaliação da reprodutibilidade do método de osmossedimentação

Avaliamos a reprodutibilidade das experiências de osmossedimentação fazendo 11 experimentos semelhantes ao da Figura 11. Na Tabela I mostramos os resultados obtidos e os desvios calculados usando o teste-t (110). Note-se que o desvio relativo é menor que 20% em todos os casos, exceto para o penúltimo compartimento.

A dispersão dos resultados experimentais pode ter várias origens, entre as quais cabe destacar:

- a) A permeabilidade das membranas é variável, e muda com o tempo de uso. Como a velocidade de osmossedimentação depende desta permeabilidade, o grau de avanço também. Assim, para um dado tempo de osmossedimentação, experiências diferentes se encontram em graus de avanço diferentes, o que se traduz em gradientes de concentração diferentes. Esta fonte de erro deve desaparecer no equilíbrio de osmossedimentação.
- b) A amostragem das celas A(a) é feita coletando-se todo o material contido em cada compartimento, por meio de uma seringa introduzida (verticalmente) desde o topo. Durante a coleta se criam correntes corretivas, que causam remistura entre a fração amostrada e a fração no compartimento inferior. Embora as divisões horizontais das celas A(a) sejam uma barreira a estas correntes e embora a amostragem seja feita tão vagarosamente quanto possível, elas não podem ser completamente eliminadas. Esta fonte de erro pode ser minimizada se aumentarmos a separação entre os compartimentos ou se coletamos pequenas quantidades de amostra em cada compartimento.
- c) As separações horizontais das celas A(a) delimitam com precisão a altura de amostragem, mas são barreiras ao deslocamento vertical do material. Consequentemente podem ser criados gradientes de concentração dentro de cada subcompartimento, fora do equilíbrio. A presença destes gradientes deve afetar o fluxo de solvente através da membrana e, portanto, a velocidade de osmossedimentação. Esta

fonte de erro não deve existir em celas não sub-compartmentalizadas (tipo B) e pode ser diminuída se abrirmos mais fendas verticais para o transporte de material, como nas celas A(b).

d) A centrífuga não é termostatizada. Variações de temperatura e gradientes térmicos também afetam o grau de avanço da osmossedimentação. Experiências feitas com melhor controle de temperatura devem ser mais reprodutíveis*.

e) Há variação entre as concentrações médias. Ver-se-á mais adiante que a concentração da dispersão influi na velocidade de osmossedimentação. Novamente, como no caso a, o grau de avanço do sistema não é o mesmo, para um dado tempo de centrifugação, em dispersões de concentração diferente. Esta fonte de erro pode ser eliminada se tomarmos experiências feitas com exatamente a mesma concentração. Porém, isto é muito difícil de se conseguir experimentalmente, porque: i) as membranas não são rígidas, e seu deslocamento provoca variações de concentração na dispersão, com relação à concentração inicial (como já antecipamos na seção III-2); e ii) existe sempre uma diluição da dispersão decorrente da passagem de solvente ao compartimento da solução, para estabelecer a diferença de alturas imposta pela condição de equilíbrio osmótico entre ambos os compartimentos (que já discutimos na seção II-2.A).

Como consequência, a concentração média das dispersões após as experiências de osmossedimentação, não é igual à concentração inicial. Por esta razão, em todas as Figuras e Tabelas deste Capítulo, é dado o valor da concentração média das dispersões, e todos os cálculos foram feitos usando estes valores. O valor da concentração média foi obtido, em todos os casos, homogeneizando o conteúdo total do compartimento da dispersão, após cada experiência de osmossedimentação.

*Nota: Experimentos posteriores à conclusão da parte experimental desta Tese, realizados por S.P.Nunes em uma centrífuga termostatizada e com rotor fechado, mostraram que esta suposição é verdadeira.

TABELA 1: Resultados de 11 experiências de osmossedimentação de Ag^0 , em colato de sódio(aq.) :0,10% m/V, em celas do tipo A(a), por 8 h a 2000 rpm, utilizados para avaliar a reprodutibilidade do método de osmossedimentação.

compartimento:		1	2	3	4	5	6	7	8	9
profundidade média(cm):		0,25	1,25	2,25	3,25	4,25	5,25	6,25	7,25	8,25
Nº do experim	$\bar{c}$	DO								
1	0,128	1,50	1,55	1,70	1,85	2,30	3,00	4,05	7,30	59,0
2	0,110	1,55	1,60	1,85	2,25	2,55	2,85	3,65	5,80	49,0
3	0,127	1,45	1,60	1,90	2,30	2,50	2,95	4,10	6,90	54,0
4	0,134	1,60	1,60	1,85	1,95	2,30	3,00	4,25	7,05	61,5
5	0,130	1,40	1,55	1,70	1,85	2,00	2,70	3,55	5,00	64,0
6	0,120	1,55	1,60	1,65	1,85	2,15	2,45	3,90	5,15	65,5
7	0,117	1,55	1,55	1,65	1,90	2,25	3,05	4,00	5,10	54,0
8	0,126	1,55	1,70	1,80	2,00	2,35	2,90	4,15	5,55	59,0
9	0,129	1,40	1,50	1,65	2,05	2,45	3,15	3,90	6,00	61,5
10	0,128	1,35	1,55	1,60	1,80	2,25	2,95	4,10	7,05	59,0
11	0,114	1,50	1,50	1,55	1,75	2,15	2,55	4,00	6,30	51,5
$\bar{X}$	0,124	1,50	1,60	1,80	1,95	2,30	2,85	4,00	6,15	57,0
S	0,025	0,26	0,20	0,41	0,55	0,49	0,54	0,66	2,50	13,5
$\Delta(95\%)$	$\pm 0,017$	$\pm 0,18$	$\pm 0,14$	$\pm 0,29$	$\pm 0,39$	$\pm 0,34$	$\pm 0,38$	$\pm 0,47$	$\pm 1,80$	$\pm 9,5$
$\Delta_r(\%)$	± 14	± 12	± 9	± 16	± 19	± 15	± 13	± 12	± 29	± 17

DO: densidade ótica; $\bar{c}$: concentração média de Ag^0 (em g L^{-1});

$\bar{X}$: valor médio das medidas experimentais; S: estimador do desvio padrão das medidas experimentais; $\Delta(95\%)$: erro do valor médio, calculado usando o teste-t para um limite de confiança de 95%; $\Delta_r(\%)$: erro relativo porcentual do valor médio.

IV-1.C Efeito da intensidade do campo na velocidade de osmossedimentação

Para observar o efeito da intensidade do campo sobre a velocidade de osmossedimentação, fizemos experiências nas celas A(a) em centrífuga e sob gravidade. As velocidades de centrifugação foram 2000, 1400 e 900 rpm (acelerações médias de 800, 400 e 200 g).

A Figura 12 mostra a dependência experimental entre a aceleração e o gradiente de concentração obtido após 8 hs de centrifugação. Como se pode ver, no intervalo estudado, a relação $\ln(C_1/C_9)$ é linear com a intensidade do campo.

Portanto, nesta aplicação do método à concentração de dispersões em tempos curtos, a eficiência aumentou exponencialmente com o campo aplicado.

IV-1.D Efeito da concentração da dispersão na velocidade de osmossedimentação

A Figura 13 mostra 6 curvas de concentração versus profundidade para tempos de centrifugação diferentes, obtidas usando as celas A(a) e dispersão de concentração média de $0,15 \text{ g (Ag}^0\text{) L}^{-1}$, com $\omega = 2000 \text{ rpm}$. Pode-se ver claramente a depleção paulatina do material nos compartimentos superiores da cela e seu acúmulo nos compartimentos inferiores.

O efeito do tempo de centrifugação pode ser melhor visualizado em um gráfico de concentração versus tempo, para diferentes compartimentos das celas. Na Figura 14 colocamos a variação de concentração dos compartimentos 1 (topo), 5, 8 e 9 (fundo) das celas A(a) com o tempo. Como se vê, a depleção de material nos compartimentos superiores é gradual e homogênea, enquanto que nos compartimentos inferiores o material é acumulado. Os compartimentos 1, 2 (não mostrado) e 9 atingem um estado estacionário após ~10 hs de centrifugação, mas nos compartimentos intermediários a concen-

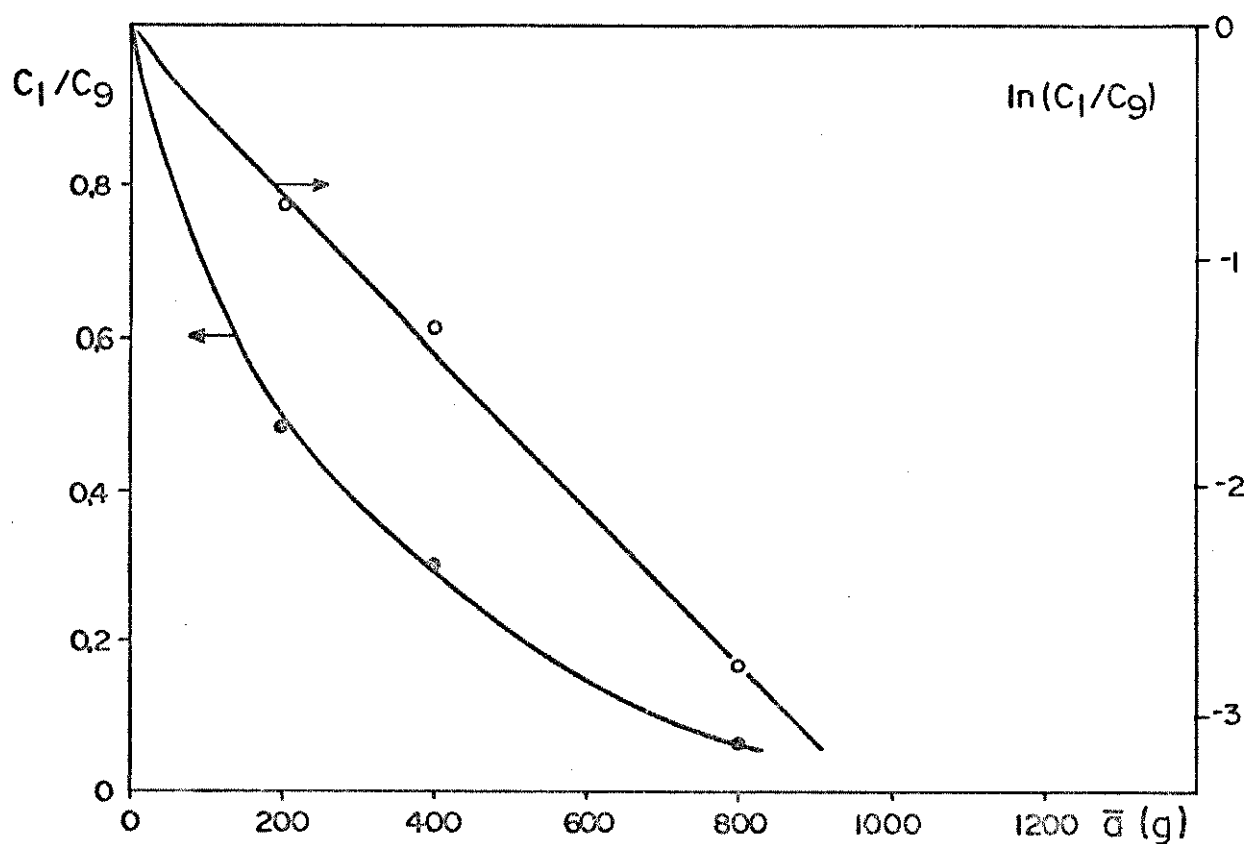


FIGURA 12: Variação da relação de concentração de Ag^0 , no topo (C_1) e no fundo (C_9) de uma cela de osmossedimentação, em função da velocidade de centrifugação. Condições experimentais: $\bar{c} = 0,150 \text{ g}(\text{Ag}^0) \text{ L}^{-1}$, em colato de sódio(aq.) 0,10 % m/V; 8 hs de centrifugação; $t \sim 30^\circ\text{C}$. Cada ponto representa uma média de 4 experiências.

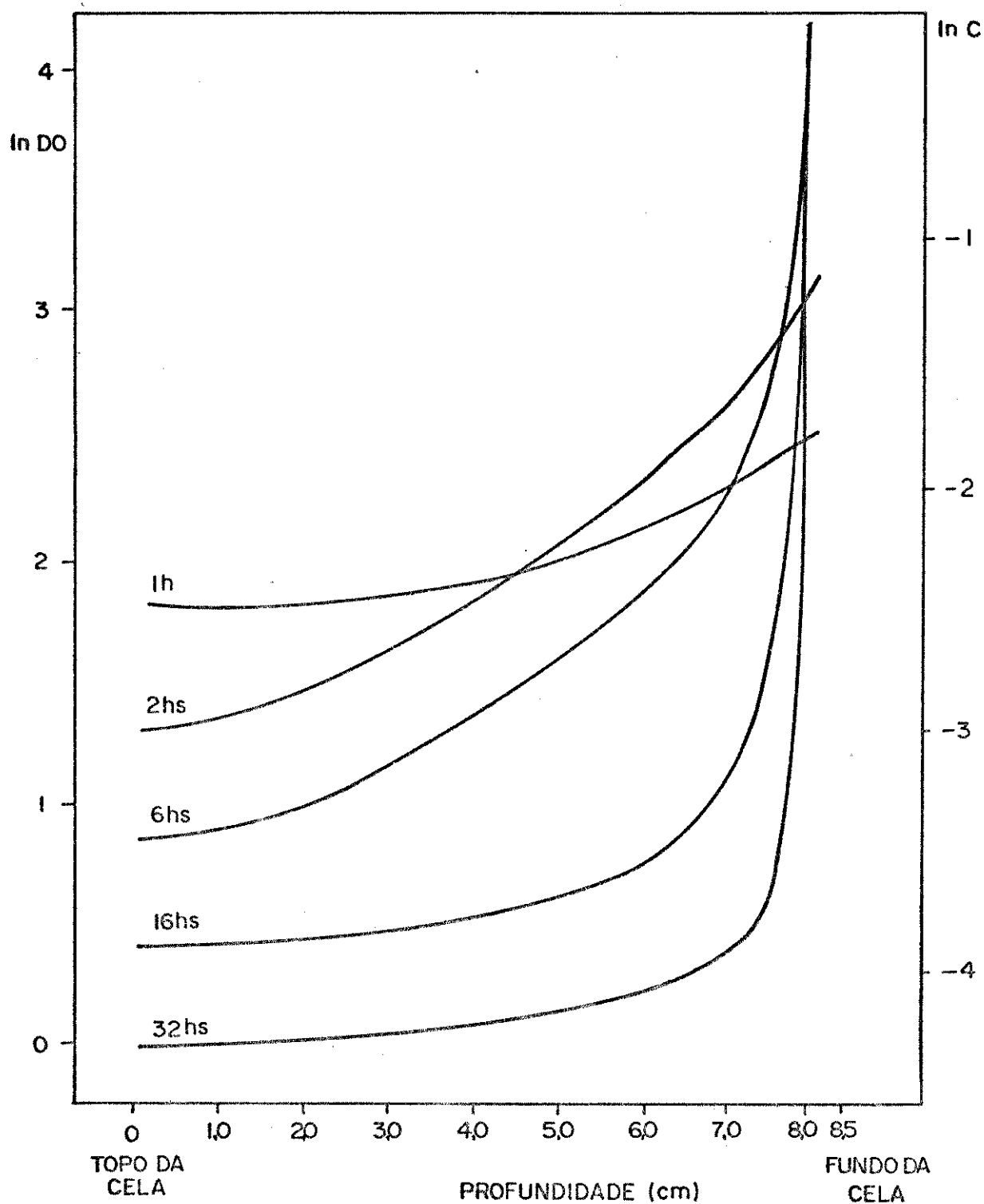


FIGURA 13: Curvas de concentração de Ag^0 (g L^{-1}) ao longo de uma cela de osmossedimentação, após diversos tempos de centrifugação a 2000 rpm. Condições experimentais: $\bar{c} = 0,150 \text{ g (Ag}^0\text{) L}^{-1}$, em colato de sódio(aq.) 0,10% m/V, em celas A(a); $t \sim 30^\circ\text{C}$.

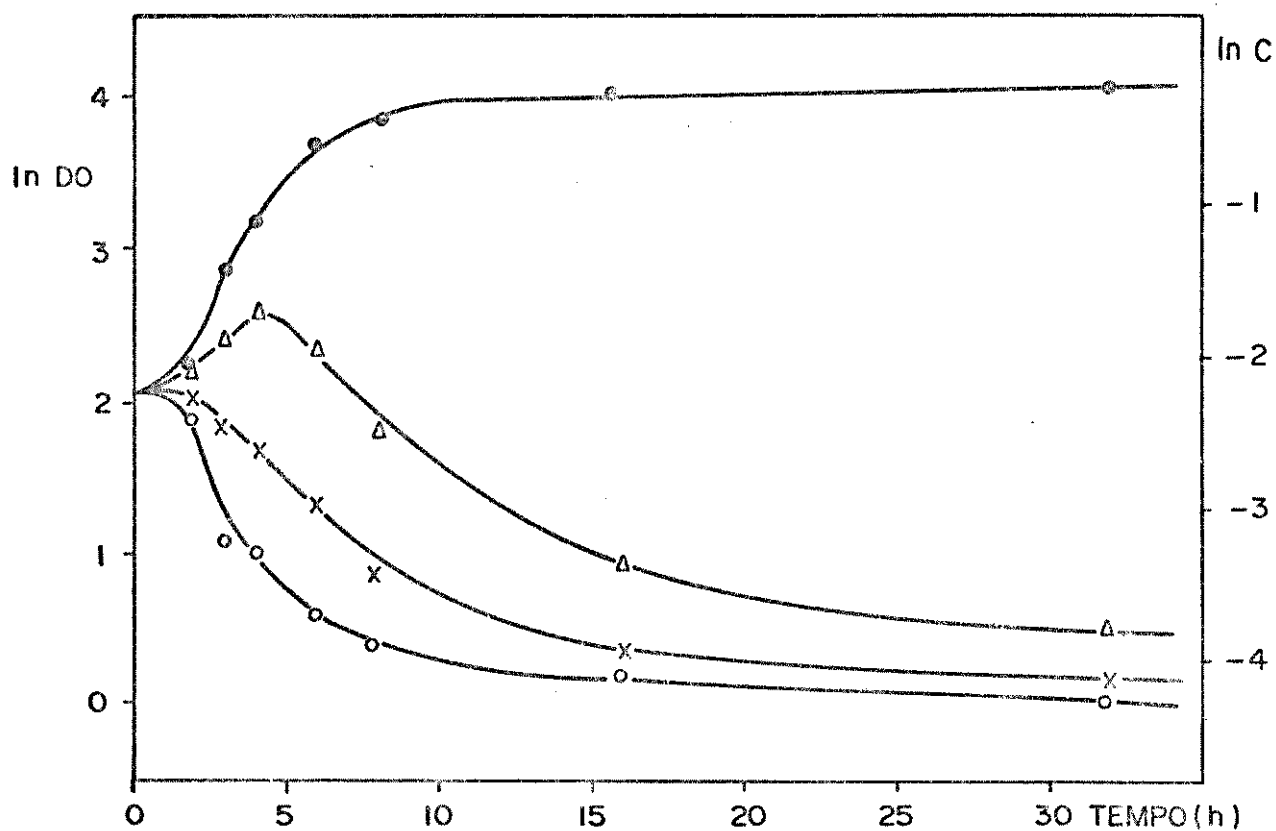


FIGURA 14: Variação da concentração de Ag^0 (gL^{-1}) com o tempo de osmocen-
trifugação, nos compartimentos 1, 5, 8 e 9 das celas do tipo A(a). Condi-
ções experimentais: $\bar{c} = 0,150 \text{ g (Ag}^0\text{) L}^{-1}$; em colato de sódio(aq.) 0,10 %
m/V; $\omega = 2000 \text{ rpm}$; $t \sim 30^\circ\text{C}$. Cada ponto representa uma média de 4 experiên-
cias.

tração continua mudando. De fato, material flui dos compartimentos 3-8 para o 9 o tempo todo, mas como neste a concentração é muito maior que nos outros, suas variações relativas são pequenas.

A Figura 15 mostra os resultados obtidos com dispersões de concentração média 3 vezes menor que no caso anterior. Vê-se que o padrão de fluxo do material é semelhante ao observado no caso precedente. No entanto, o estado estacionário não é atingido em nenhum dos compartimentos em até 32 hs de centrifugação, e às 10 hs o sistema está longe de ter as características do caso anterior.

Na Figura 16 podemos ver que dispersões de concentração 9 vezes menor que as da Figura 14, não apresentam gradientes de concentração comparáveis, nos tempos envolvidos nas experiências.

Depreende-se do parágrafo anterior que a velocidade de osmossedimentação é função da concentração da dispersão sob estudo. Esta dependência pode ser observada mais claramente na Figura 17, que mostra a variação da relação de concentrações entre o 1º e 9º compartimentos da cela, como função do tempo de centrifugação e da concentração média.

É preciso observar que, exceto por problemas de não idealidade, as três curvas desta figura deveriam tender ao mesmo valor para tempo infinito. Ademais, se houver problemas de não idealidade envolvidos, quanto mais diluída a dispersão, menor o valor limite de C_1/C_9 , já que as forças entre partículas coloidais carregadas são repulsivas. Esta repulsão necessariamente diminui o gradiente de concentração (cf. equações 1-28 e 1-45).

Esta observação é uma prova de que no processo de osmossedimentação, o transporte de material ocorre devido a forças osmóticas pois para a sedimentação normal, a velocidade é independente da concentração (cf. equações 1-65 a 1-71).

Portanto, em aplicações do método à separação, concentração ou fracionamento de dispersões coloidais, a eficiência aumenta com

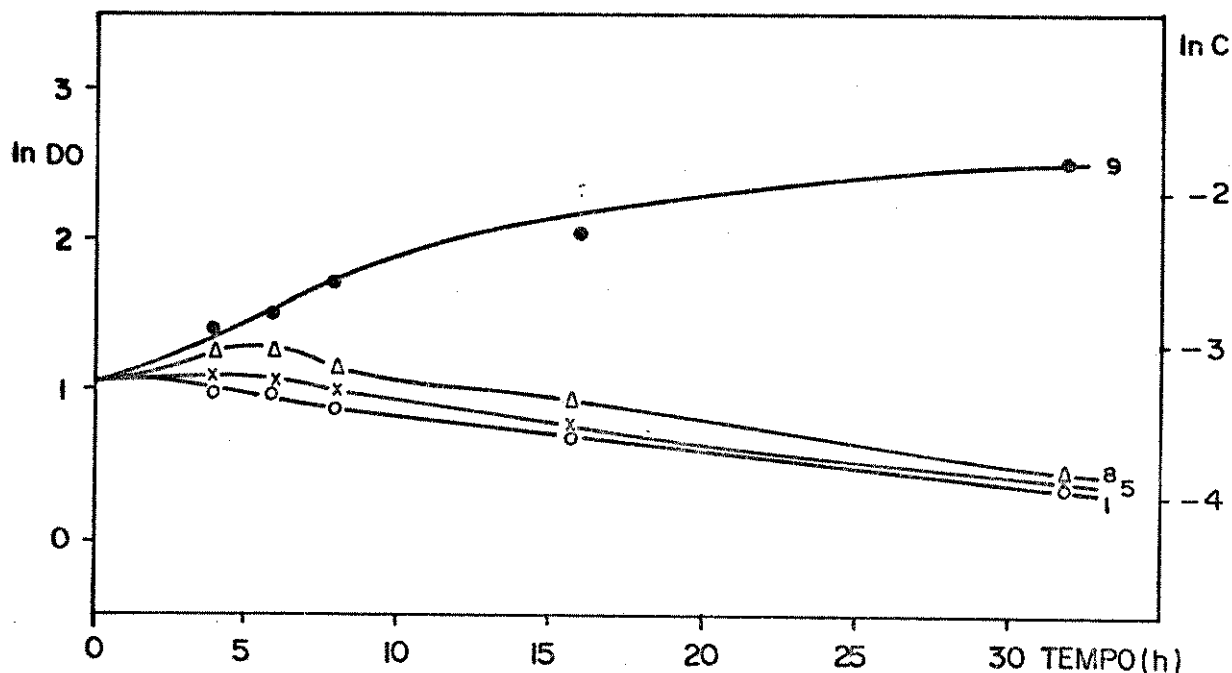


FIGURA 15: Variação da concentração de Ag^0 (gL^{-1}) com o tempo de osmocen trifugação, nos compartimentos 1, 5, 8 e 9 das celas do tipo A(a). Condições experimentais: $\bar{c} = 0,050$ g (Ag^0) L^{-1} ; em colato de sódio(aq.) 0,10 % m/V; $\omega = 2000$ rpm; $t \sim 30^\circ C$. Cada ponto representa uma média de 4 experiên cias.

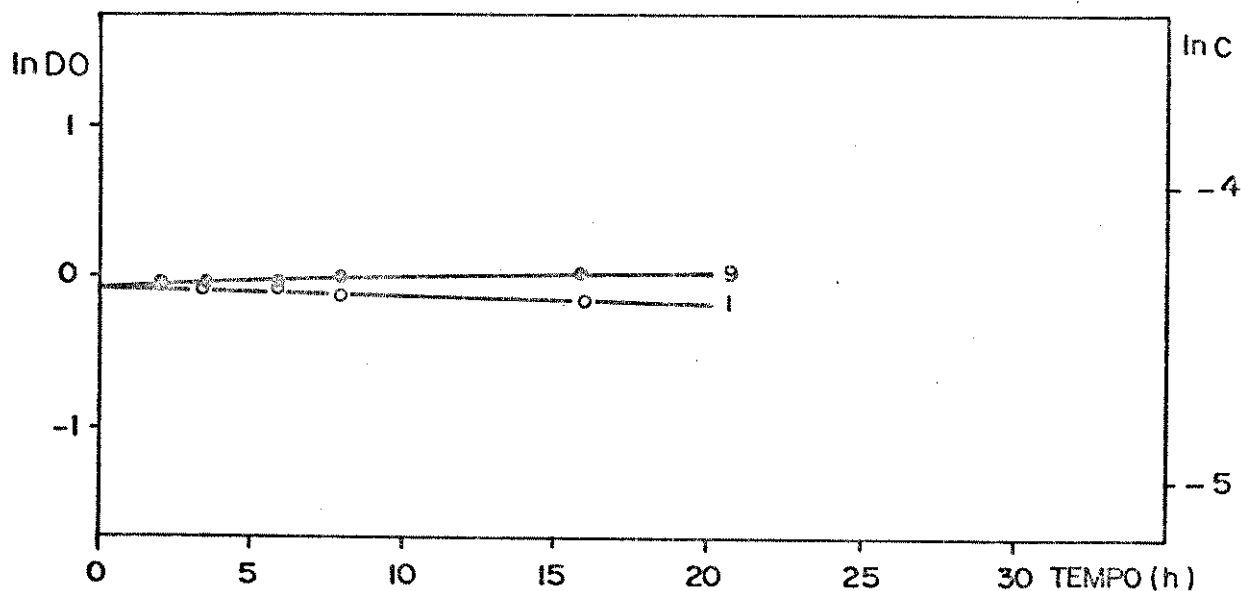


FIGURA 16: Variação da concentração de Ag^0 (gL^{-1}) com o tempo de osmocen trifugação, nos compartimentos 1, 5, 8 e 9 das celas do tipo A(a). Condições experimentais: $\bar{c} = 0,017$ g (Ag^0) L^{-1} ; em colato de sódio(aq.) 0,10 % m/V; $\omega = 2000$ rpm; $t \sim 30^\circ C$. Cada ponto representa uma média de 4 experiên cias.

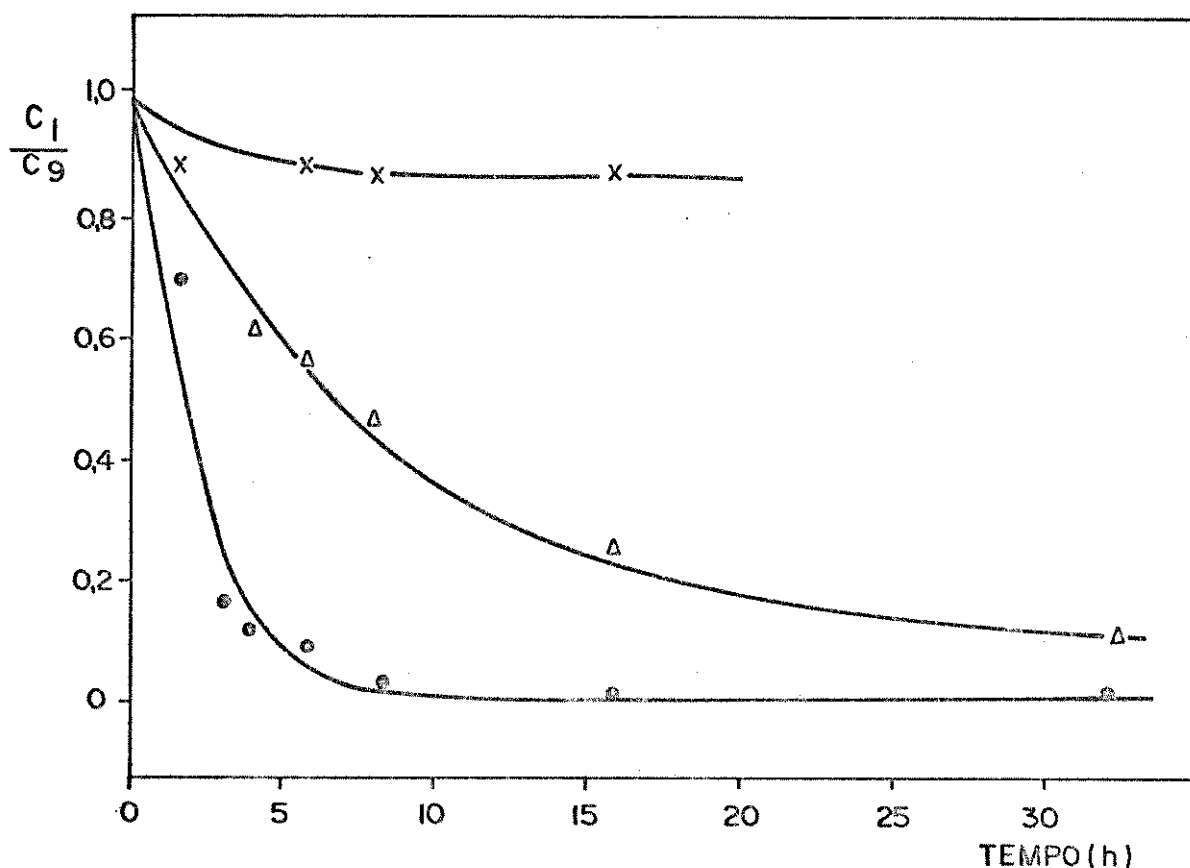


FIGURA 17: Variação da relação de concentração de Ag^0 no topo (C_1) e no fundo (C_9) da cela de osmossedimentação, em função do tempo de centrifugação e da concentração da dispersão. (X): $\bar{c} = 0,017 \text{ g (Ag}^0\text{) L}^{-1}$; (Δ): $\bar{c} = 0,050 \text{ g (Ag}^0\text{) L}^{-1}$; ($\bullet$): $\bar{c} = 0,150 \text{ g (Ag}^0\text{) L}^{-1}$. Condições experimentais: colato de sódio(aq.) 0,10 % m/V; celas do tipo A(a); $\omega = 2000 \text{ rpm}$; $t = 30^\circ \text{C}$. Cada ponto representa uma média de 4 experiências.

o aumento da concentração inicial.

IV-1.E Efeito da geometria das celas na velocidade de osmossedimentação

Estudamos o efeito que a geometria das celas tem sobre a velocidade de osmossedimentação. Para tanto, fizemos experiências sob gravidade, com celas dos tipos A(a), A(b) e B(a), começando dos estados iniciais H e D.

A Figura 18 mostra os gradientes de concentração observados nos três tipos de celas, como função do tempo de sedimentação para ambos estados iniciais. Para as experiências H, o sistema começa de $c_T/c_F = 1$, entanto que nas experiências D, $c_T/c_F = 0$, pois não há dispersão no topo da coluna de líquido. À medida que o sistema avança para o estado final, a relação c_T/c_F diminui, para as experiências H (pois material vai sendo transportado do topo para o fundo) e aumenta para as experiências D (pois material difunde do fundo ao topo).

Observa-se uma nítida dependência entre a geometria das celas e a velocidade de osmossedimentação. As celas A(a) são as mais "lentas", e as celas B(a) as mais "rápidas". É notável que as celas A(b), que diferem das A(a) somente na pequena fenda vertical entre os canais de amostragem e a parede externa, se mostrem mais próximas do comportamento das celas B(a) do que das A(a).

Estes resultados podem ser interpretados em termos do padrão de transporte do material. Considere-se o que se passa do lado da solução no esquema apresentado na Figura 19. Não havendo agitação mecânica, à medida que o solvente flui para o compartimento da solução no topo da coluna, cria-se um gradiente de concentração na direção horizontal. Este gradiente é tal que a solução é mais concentrada quanto mais nos afastamos da membrana. No fundo, onde o solvente flui na direção contrária, a solução é mais diluída à medida que nos afastamos da membrana, na direção horizontal. Estes

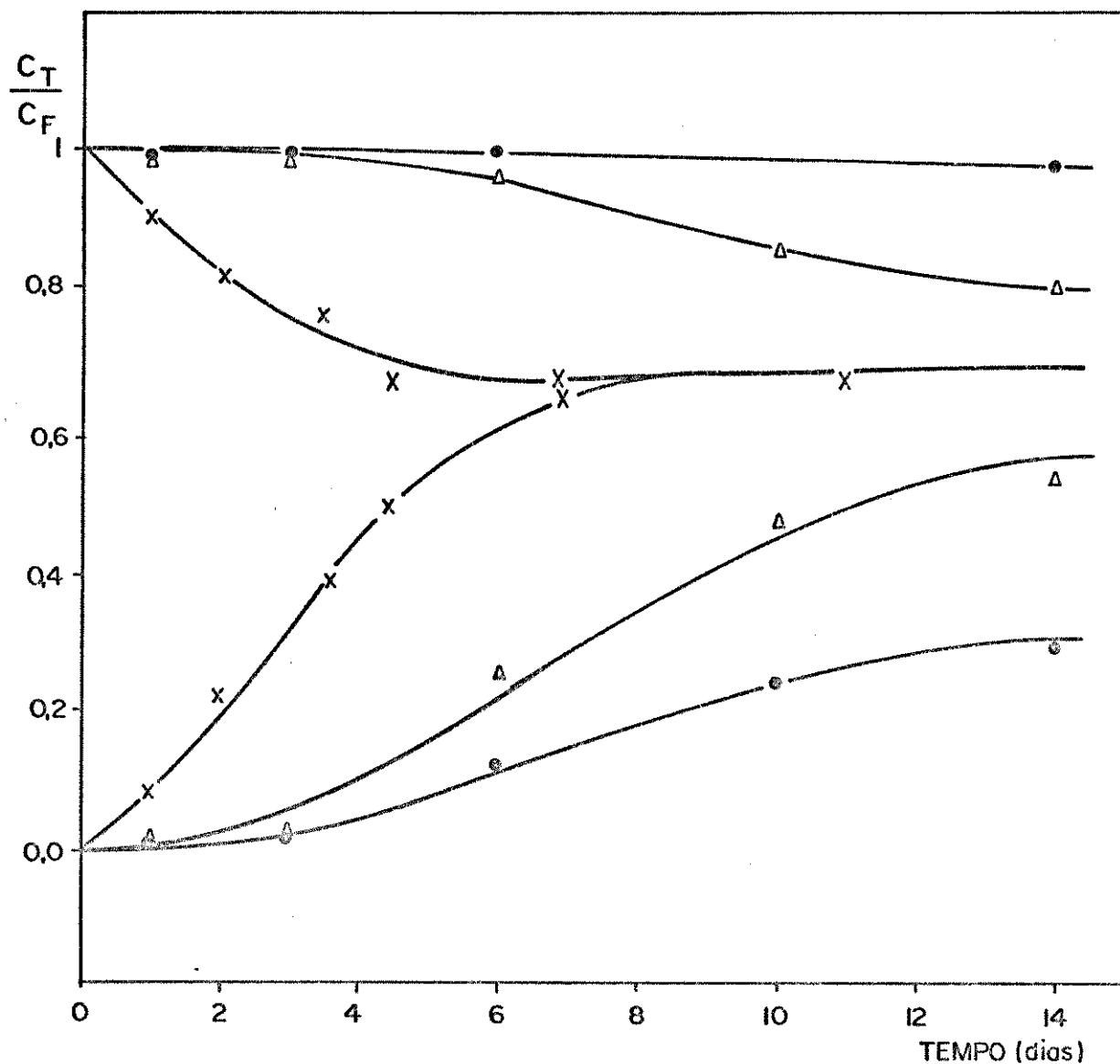


FIGURA 18: Variação da relação de concentração no topo (c_T) e no fundo (c_F) da cela de osmossedimentação, em função do tempo de sedimentação (sob gravidade) e do tipo de cela. (●): celas A(a); (Δ): celas A(b); (X): celas B(a). Condições experimentais: $\bar{c} = 0,160 \text{ g (A}_g^0) \text{ L}^{-1}$, em colato de sódio (aq.) 0,10 % m/V; $T = (300 \pm 0,2) \text{ K}$.

FIGURA 19: Esquerda: fluxos de solvente em uma cela de osmossedimentação. Direita: variação de concentração da dispersão com a distância da membrana, provocada pelo fluxo de solvente.

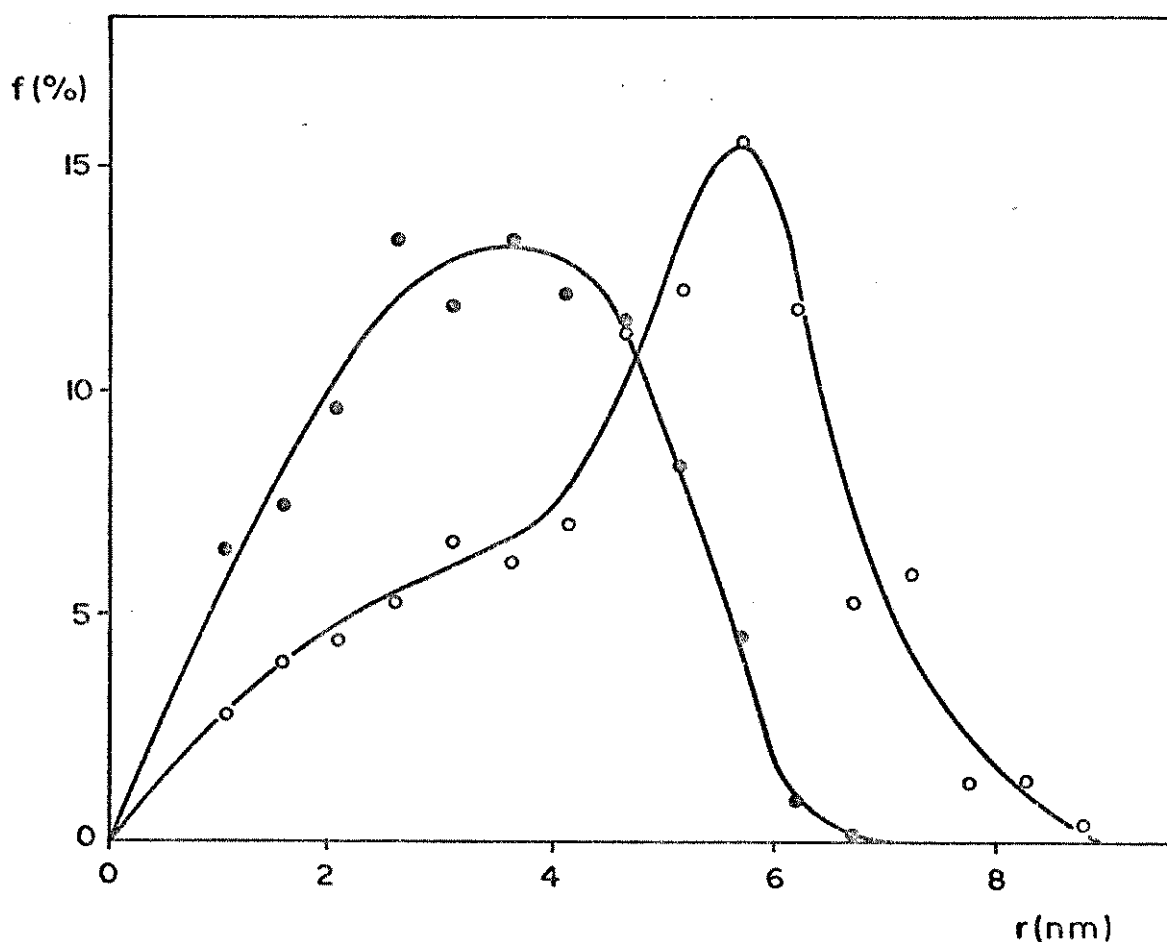
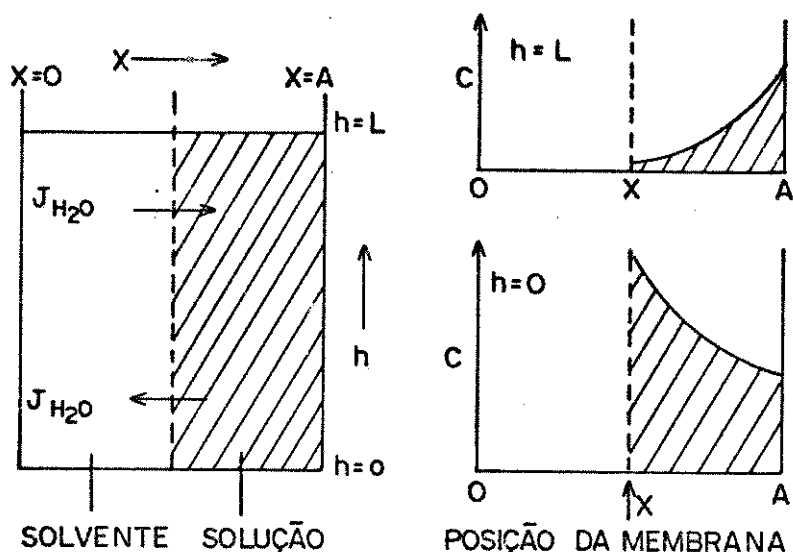


FIGURA 20: Distribuição de tamanho de partículas nas frações coletadas no topo (●) e no fundo (○) de uma cela de osmossedimentação, após centrifugação por 32 h a 2000 rpm. Dados obtidos a partir de micrografias de microscopia eletrônica de transmissão. Condições experimentais: $\bar{c} = 0,154 \text{ g (Ag}^0\text{) L}^{-1}$, em colato de sódio(aq.) 0,10 % m/V; $t \sim 30^\circ\text{C}$.

gradientes de concentração são instáveis, podendo ocorrer convecção para destruí-los. No fundo, o material seria transportado convectivamente em sentido antihorário, e no topo, em sentido horário, devido a que a densidade do sol é maior que a do solvente puro. Desta maneira, o transporte convectivo, se permitido (como no caso das celas A(b) favorece a sedimentação, o que se traduz em um aumento da velocidade de osmossedimentação, como é observado.

Tendo em vista estes resultados, podemos afirmar que as celas de osmossedimentação serão mais eficientes se permitirem a circulação convectiva. De fato, isto cria um compromisso na geometria ideal a ser adotada. Celas convectivas apresentam remistura durante a amostragem, com o que a altura de coleta perde precisão. A geometria escolhida deveria ser definida pelo tipo de aplicação do método.

IV-1.F Fracionamento das polidispersões de Ag^0 por osmossedimentação

Avaliamos a eficiência da osmossedimentação em campo centrífugo para o fracionamento do sol. Para tanto, coletamos uma amostra de topo e uma de fundo em uma cela A(a) após 32 hs de centrifugação, e as analisamos quanto ao tamanho das partículas nelas contidas, usando microscopia eletrônica de transmissão. Com os resultados desta análise construímos a Figura 20. Medimos 350 partículas da fração superior e 586 da fração inferior.

As curvas da Figura 20 mostram-se bem diferentes. Na fração superior as partículas menores são mais abundantes. Na fração do fundo há uma depleção destas partículas menores, o que se vê como uma assimetria da distribuição em torno da média, justamente na região que corresponde ao máximo da distribuição da fração superior.

Estes resultados mostram a ocorrência de fracionamento apreciável das dispersões de Ag^0 durante as experiências de osmossedimentação.

mentação. O método poderá ser usado para separar polidispersões em frações contendo partículas de tamanhos diferentes, o que é, ainda hoje, extremamente importante e difícil, preparativamente.

IV-2. Experiências de Equilíbrio de Osmossedimentação

IV-2.A Verificação experimental da existência do estado de equilíbrio de osmosedimentação

Nosso primeiro objetivo, dentro desta parte do trabalho experimental, é comprovar que os sôis de Ag^0 atingem o estado de equilíbrio de osmosedimentação. Um estado de equilíbrio se caracteriza porque: a) é invariante no tempo, e b) é atingido a partir de qualquer estado inicial. Devemos provar, então, que o gradiente de concentração que as dispersões de Ag^0 desenvolvem durante a osmosedimentação, atinge um valor estacionário, e que o valor deste gradiente é o mesmo para as experiências H e D, que representam estados iniciais diferentes.

Visando isto, realizamos experimentos nas celas B(a), sob gravidade, a 300 K. As Figuras 21, 22 e 23 mostram curvas de variação do gradiente de concentração com o tempo de osmosedimentação, para três concentrações diferentes do sol. Os resultados experimentais provam que os sôis de Ag^0 atingem o estado de equilíbrio de osmosedimentação.

Esta é a primeira verificação experimental da existência do estado de equilíbrio de osmosedimentação. É também a primeira demonstração experimental de que dispersões de partículas finas atingem o estado de equilíbrio de sedimentação em colunas longas, sob gravidade.

IV-2.B Comparação do valor experimental do gradiente de concentração, no equilíbrio de osmosedimentação, com o valor previsto teoricamente

Se, no equilíbrio de osmosedimentação, os sôis de Ag^0 se comportam como previsto termodinamicamente para o caso de soluções ideais polidispersas, então a diferença de concentrações entre

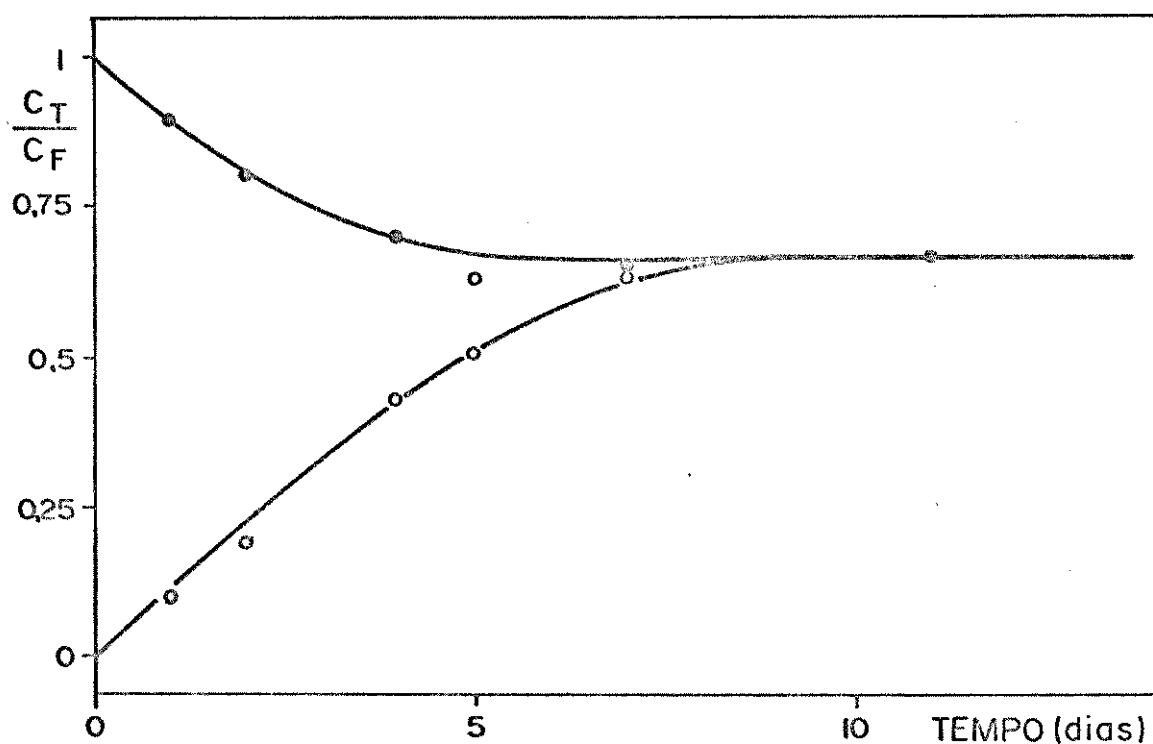


FIGURA 21: Variação da relação de concentrações de Ag^0 na fração superior (c_T ; $y = 0,75$) e na fração inferior (c_F ; $y = 0,05$) das celas de osmossedimentação em função do tempo de sedimentação, sob gravidade. (●): experiências H; (○): experiências D. Condições experimentais: $\bar{c} = 0,168 \text{ g (Ag}^0\text{) L}^{-1}$, em colato de sódio(aq.) 0,10 % m/V, em celas do tipo B(a). $T = (300 \pm 0,2) \text{ K}$. Cada ponto representa uma média de 2-4 experiências.

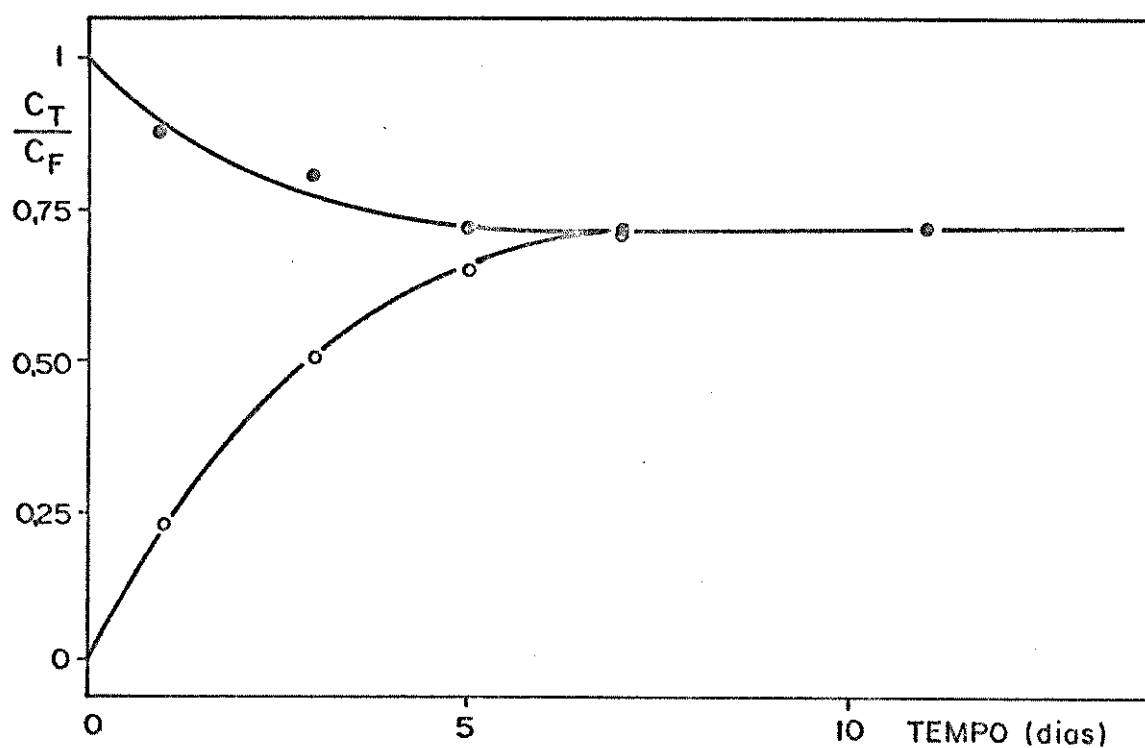


FIGURA 22: Variação da relação de concentrações de Ag^0 na fração superior (c_T ; $y = 0,75$) e na fração inferior (c_F ; $y = 0,05$) das celas de osmoses sedimentação em função do tempo de sedimentação, sob gravidade, (●): experiências H; (○): experiências D. Condições experimentais: $\bar{c} = 0,320 \text{ g } (Ag^0) \text{ L}^{-1}$, em colato de sódio(aq.) 0,10 % m/V, em celas do tipo B(a). $T = (300 \pm \pm 0,2) \text{ K}$. Cada ponto representa uma média de 2-4 experiências.

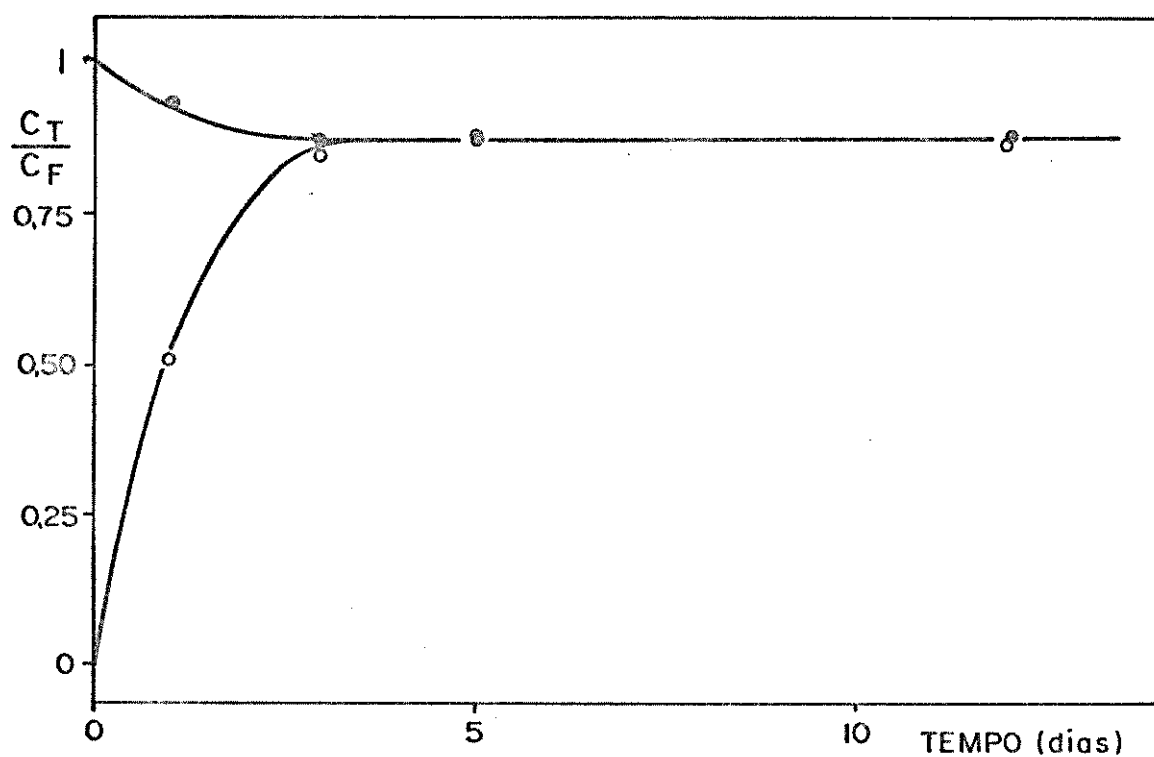


FIGURA 23: Variação da relação de concentração de Ag^0 na fração superior (c_T ; $y = 0,75$) e na fração inferior (c_F ; $y = 0,05$) das celas de osmossedimentação em função do tempo de sedimentação, sob gravidade. (●): experiências H; (○): experiências D. Condições experimentais: $\bar{c} = 0,615 \text{ g (Ag}^0\text{) L}^{-1}$, em colato de sódio(aq.) 0,10 % m/V, em celas do tipo B(a). $T = (300 \pm 0,2) \text{ K}$. Cada ponto representa uma média de 2-4 experiências.

duas alturas quaisquer, deve ter o valor previsto pela equação 1-40:

$$\frac{\Delta c(h)}{\lambda c^0} = \sum_{i=1}^{\infty} f_i^0 M_i \frac{(e^{-\lambda M_i y_2} - e^{-\lambda M_i y_1})}{1 - e^{-\lambda M_i}}$$

O segundo membro desta equação pode ser avaliado numericamente, já que conhecemos a curva de distribuição de massas das partículas do sol. Usamos os valores de M_i inseridos na Figura 5 e as frequências, em massa, foram calculadas de:

$$f_i^0 = \frac{f_i^1 M_i}{\sum f_i^1 M_i}$$

onde os f_i^1 são as frequências em número, que também se encontram na Figura 5. Foi necessário usar as frequências em massa pois, como mostrado na seção 1-7, a DO dos sôis é uma medida da massa do material.

Lembrando que

$$\lambda = gL (1 - \bar{v}_i \rho) / RT$$

e usando

$$T = 300 \text{ K}$$

$$g = 9,8 \text{ m s}^{-2}$$

$$L = 0,06 \text{ m}$$

$$\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$$

$$R = 8,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\bar{v}_i = v^0(\text{Ag}) = (10,5 \text{ g cm}^{-3})^{-1}$$

se obtêm

$$\lambda = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ Kg}^{-1} \text{ mol}$$

O cálculo numérico fornece:

$$c(y=0,75)/c^0 = 0,72$$

$$c(y=0,05)/c^0 = 1,54$$

de onde

$$\frac{\Delta c}{c_0} = 0,82$$

De maneira que a teoria prevê um valor relativo de 0,82 para a diferença de concentrações entre as alturas de amostragem das celas B(a).

Este valor é esperado para uma polidispersão ideal. Observe-se nas Figuras 21, 22 e 23 que o valor experimental do gradiente de concentração, no equilíbrio de osmossedimentação, depende da concentração do sol. Portanto o sistema não é ideal. Se quisermos comparar os dados experimentais com o valor teórico, devemos obter o valor do gradiente de concentração a diluição infinita. Para tanto, como discutimos na seção 1-3, podemos fazer uma série de experimentos mudando a concentração inicial, e extrapolar os dados por meio da equação:

$$\frac{1}{[\bar{M}_w(h)]_{ap}} = \frac{1}{[\bar{M}_w(h)]_0} + B_{SD}(\gamma_i, M_i, \bar{v}_i, \Delta h) \bar{c}$$

$$\text{onde } [\bar{M}_w(h)]_0 = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{dc(h)}{c(h) \lambda dy} \right] \approx \lim_{\bar{c} \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta c(h)}{\bar{c} \lambda \Delta y} \right]$$

Esta equação pode ser usada quando os desvios da idealidade não são muito pequenos, como se espera em uma dispersão estabilizada por forças eletrostáticas. Note-se que nem $[\bar{M}_w(h)]_0$ nem $B_{SD}(\gamma_i, M_i, \bar{v}_i, \Delta h)$ descrevem a polidispersão original, senão a fração desta contida entre as alturas de amostragem.

Assim, realizamos experiências nas celas (B(a)), a 300 K e sob gravidade, variando a concentração inicial do sol. Para cada concentração fizemos experimentos H e D em paralelo, o que permitiu verificar o alcance do mesmo estado final (dentro do erro experimental), já que o tempo necessário para atingir o equilíbrio é função da concentração.

Os dados obtidos se encontram na Tabela II e na Figura 24. Os pontos experimentais podem associar-se a uma reta com coeficiente de correlação (25 pontos) de 0,927, cuja equação é:

$$\frac{\bar{c}}{\Delta c(h)} = (1,25 \pm 0,36) + (0,0976 \pm 0,0201) \cdot 71,45 \bar{c}$$

e onde os desvios foram calculados pelo método dos mínimos quadrados (110) para 95% de confiança. Assim:

$$\lim_{\bar{c} \rightarrow 0} \frac{\Delta c(h)}{\bar{c}} = 0,80 \pm 0,23$$

Portanto, o valor obtido experimentalmente coincide com o valor teórico dentro da faixa de erro. A extrapolação fornece, também:

$$\begin{aligned} \frac{1}{[\bar{M}_w(h)]_{ap}} &= \frac{1}{(5000 \pm 1300) \text{ Kg mol}^{-1}} + \\ &+ (1,49 \pm 0,31) c_{Ag} \text{ L mol Kg}^{-2} \end{aligned}$$

Observe-se que $[\bar{M}_w(h)]_0$ é menor que $\bar{M}_w$ obtido a partir da avaliação do tamanho das partículas por microscopia eletrônica. Isto é correto, pois da equação I-60 se tem:

$$\int_0^1 [\bar{M}_w(h)]_0 dy = \bar{M}_w$$

como $[\bar{M}_w(h)]_0 \geq 0$, então $[\bar{M}_w(h)]_0 \leq \bar{M}_w$

Depreende-se dos resultados obtidos que as dispersões de Ag^0 , em equilíbrio de osmossedimentação, apresentam uma distribuição de material que corresponde à prevista teoricamente para soluções polidispersas. Esta é a primeira demonstração experimental completa de que uma dispersão coloidal, no equilíbrio de sedimentação, obedece às mesmas equações termodinâmicas que uma solução ordinária.

TABELA II: Resultados de experiências de equilíbrio de osmose dimentação, sob gravidade, com dispersões de Ag^0 em colato de sódio(aq.) 0,10% m/V, a $(300 \pm 0,2)\text{K}$, usando celas do tipo (B(a)).

$\overline{D0}$	t(dias)	Classe	$\frac{c_T}{\bar{c}}$	$\frac{c_F}{\bar{c}}$	$\frac{\bar{c}}{c_F - c_T}$
7,9	15	H	0,76	1,22	2,17
8,0	15	D	0,78	1,20	2,38
12,0	15	D	0,79	1,12	3,03
12,0	15	D	0,76	1,16	2,50
12,3	15	H	0,78	1,17	2,56
13,3	15	H	0,76	1,20	2,27
14,6	15	H	0,77	1,11	2,94
15,6	15	H	0,81	1,10	3,45
16,0	15	D	0,80	1,14	2,94
19,6	11	H	0,84	1,15	3,23
21,7	11	D	0,84	1,12	3,57
22,2	11	H	0,85	1,17	3,13
23,0	11	D	0,82	1,07	4,00
23,1	11	H	0,82	1,17	2,86
23,3	11	D	0,78	1,16	2,63
27,3	10	H	0,82	1,08	3,85
30,0	10	D	0,79	1,04	4,00
33,0	10	H	0,80	1,02	4,55
33,8	10	H	0,85	1,03	5,56
36,9	10	D	0,86	1,11	4,00
37,9	10	H	0,92	1,12	5,00
42,2	5	D	0,89	1,06	5,88
44,6	5	H	0,96	1,16	5,00
45,4	5	H	0,91	1,06	6,67
52,4	5	D	0,93	1,08	6,67

$\overline{D0}$: densidade ótica média; $\bar{c}$: concentração média; c_T : concentração da dispersão em $y = 0,75$; c_F : concentração da dispersão em $y = 0,05$.

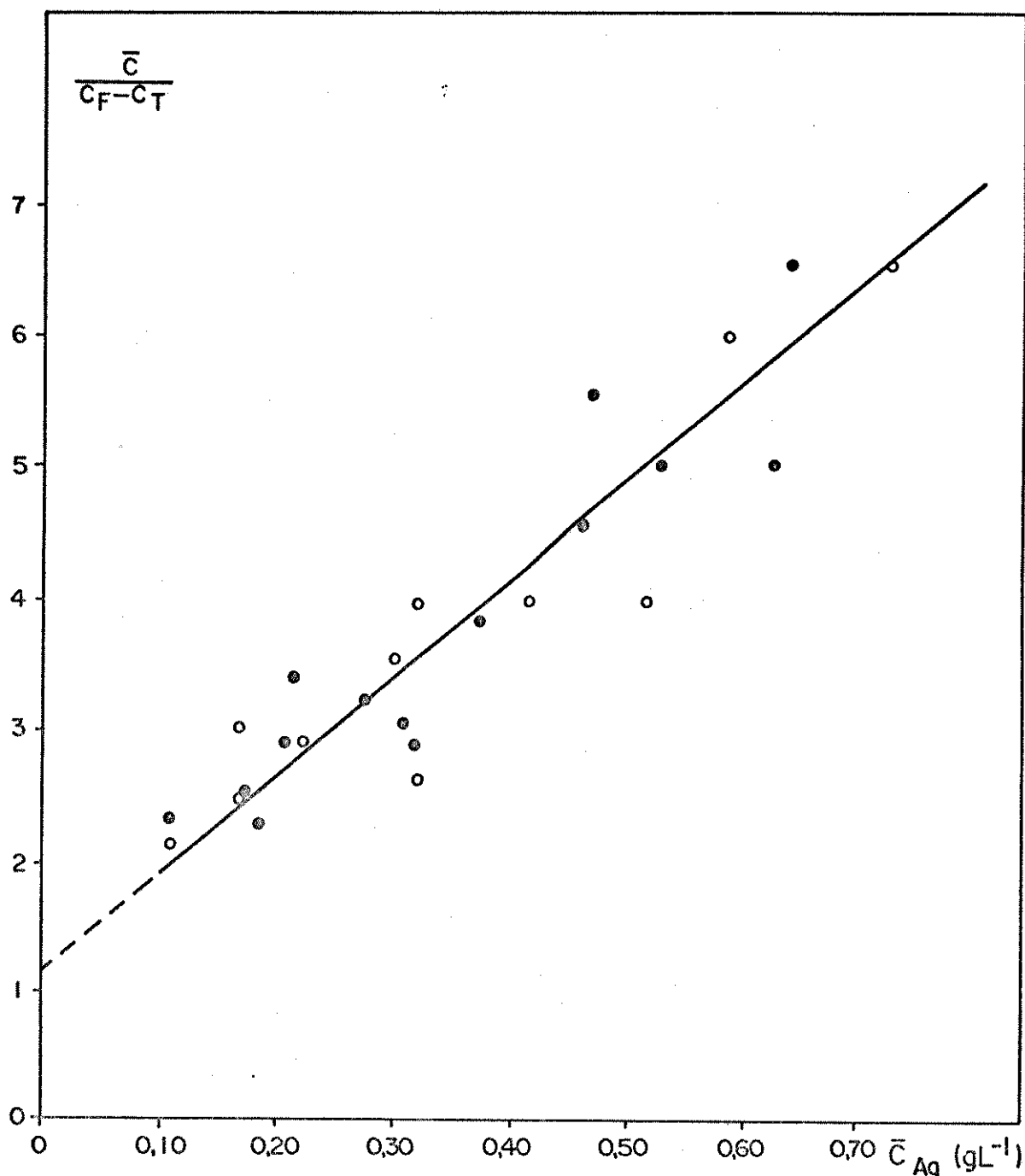


FIGURA 24: Variação da relação entre a concentração média de Ag^0 ($\bar{C}$) e a diferença de concentração na fração inferior (c_F ; $y=0,05$) e na fração superior (c_T ; $y=0,75$) da cela de osmossedimentação, no equilíbrio de sedimentação, sob gravidade, em função da concentração média. (●): experiências H; (○): experiências D; (—): curva obtida por regressão linear dos dados experimentais. Condições experimentais: colato de sódio(aq.) 0,10% m/V; celas do tipo B(a); $T = (300 \pm 0,2)$ K. Em estas condições, $\lambda = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ Kg}^{-1} \text{ mol}$.

A Tabela II e a Figura 24 mostram que há uma acentuada dispersão nos resultados experimentais. Esta dispersão pode atribuir-se a:

a) Imprecisão na altura de coleta das frações. Para a fração inferior, que se amostra entre $h=0$ e $h \approx 0,6$ cm, esta imprecisão é pequena. Mas para a fração superior, que se amostra "em torno" de $h = 4,5$ cm, a indefinição na altura de coleta é de $\pm 0,6$ cm, ou 10% da altura total, o que provocaria, no caso extremo, um erro de concentração $\Delta c = c(h=5,1 \text{ cm}) - c(h=3,9 \text{ cm})$. Esta diferença tem o valor teórico de $0,41 c$, conforme o cálculo numérico pela equação I-40. Como se vê, é grande, se comparada ao valor limite de $\Delta c / \bar{c}$. Esta fonte de erro pode ser minimizada (sem mudar a geometria do sistema) diminuindo o valor da relação (volume de amostra/volume total).

b) Imprecisão na altura da coluna de líquido. As celas foram enchidas até $h=6,0$ cm e vedadas com "Parafilm" e fita crepe. Apesar disto, pequenas perdas de líquido, por evaporação, foram observadas sobretudo nas experiências a tempos longos. Estas perdas diminuem a altura total e conseqüentemente afetam a concentração nas regiões de coleta. Esta fonte de erro pode ser minimizada diminuindo a área da abertura superior das celas.

c) Remistura, por convecção, durante a coleta. Como discutido anteriormente, as celas B(a) foram especialmente desenhadas para favorecer a convecção, e assim, diminuir o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Logo, durante a tomada das amostras, não se pode evitar um certo grau de remistura.

Para o caso das celas B(a) aqui usadas, a fonte de erro citada em a deve ser a mais importante.

IV-2.C Obtenção de parâmetros termodinâmicos das dispersões de Ag^0 usando o método de equilíbrio de osmossedimentação

Tendo verificado que, no equilíbrio de osmossedimentação, as dispersões de Ag^0 obedecem à equação barométrica, decidimos realizar experimentos que permitissem avaliar $\bar{M}_w$, B_{SD} , e, se possível, a curva de distribuição de tamanho das partículas.

Para tanto, não sendo o sistema ideal, precisamos de várias experiências, a diversas concentrações, e de vários pontos de amostragem, para cada concentração. Fizemos, então, experimentos nas celas B(b), sob gravidade e a 300 K. Com estas celas minimizamos a incerteza na altura de coleta, pois a fração amostrada representa -0,3% do volume total. Esperamos, assim, menor dispersão dos dados.

A Tabela III apresenta os resultados experimentais obtidos. Tendo 7 dados de concentração a cada altura, para concentrações iniciais diferentes, pode-se fazer a regressão linear de $1/[\bar{M}_w(h)]_{ap}$ para concentração zero, como no caso anterior. Desta regressão linear obtivemos os dados de $\lim_{\bar{c} \rightarrow 0} \frac{c_i}{\bar{c}} \mid \bar{c} \rightarrow 0$, usando a lei de conservação da massa. Ademais, colocamos na Tabela os valores de $c_i/\bar{c}$ previstos teoricamente, que foram calculados, para cada altura, como explicado na seção anterior.

A partir destes resultados podemos obter:

1) A massa molar média da polidispersão, aplicando as equações I-58 e I-41:

$$\frac{1}{\bar{M}_w} = \lim_{\bar{c} \rightarrow 0} \left[\frac{\lambda \bar{c}}{c(0) - c(L)} \right]$$

Da Tabela III obtemos:

$$\frac{1}{\bar{M}_w} = (0,38 \pm 0,08) \lambda$$

$$\lambda = 5,34 \cdot 10^{-4} \text{ Kg}^{-1} \text{ mol}$$

TABELA III: Resultados de experiências de equilíbrio de osmossedimentação, sob gravidade, com dispersões de Ag^0 em colato de sódio(aw.) 0,1% m/V, a $(300 \pm 0,2)$ K, usando celas do tipo B(b).

$\overline{D0}$	t(dias)	classe	i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
			y_i	1	0,92	0,83	0,75	0,67	0,58	0,50	0,42	0,33	0,25	0,17	0,08	0,00
			h(cm)	15,00	13,80	12,45	11,25	10,05	8,70	7,50	6,30	4,95	3,75	2,55	1,20	0,00
				$c(y_i)/\overline{c}$												
				dados experimentais												
8,2	35	H		0,79	0,79	0,80	0,82	0,84	0,86	0,89	0,93	0,99	1,07	1,21	1,39	1,57
8,6	35	D		0,79	0,79	0,81	0,82	0,84	0,85	0,90	0,94	1,00	1,09	1,21	1,36	1,58
11,5	32	D		0,84	0,85	0,86	0,87	0,89	0,90	0,91	0,92	0,98	1,06	1,15	1,30	1,46
12,1	32	H		0,84	0,86	0,88	0,89	0,90	0,91	0,92	0,96	0,99	1,01	1,12	1,26	1,42
18,8	16	H		0,91	0,92	0,92	0,93	0,93	0,94	0,96	0,97	0,98	1,01	1,06	1,14	1,31
22,8	16	D		0,91	0,91	0,91	0,92	0,93	0,94	0,94	0,96	1,00	1,03	10,9	1,19	1,30
27,3	16	D		0,95	0,95	0,95	0,95	0,96	0,97	0,98	0,98	0,99	1,00	1,04	1,11	1,24
			$\lim \overline{c} / \overline{c_F} - c(y_i) _{c \rightarrow 0}$	0,38	0,41	0,46	0,50	0,49	0,48	0,51	0,64	0,77	1,10	1,77	3,96	--
			inclinação	0,107	0,107	0,105	0,104	0,108	0,113	0,116	0,113	0,117	0,114	0,123	0,161	--
			coef. de correlação	0,99	0,98	0,98	0,98	0,99	0,99	0,98	0,98	1,00	1,00	0,99	0,80	--
			$\lim c_F - c(y_i) / \overline{c} _{c \rightarrow 0}$	2,67	2,45	2,17	1,97	2,04	2,10	1,95	1,56	1,30	0,91	0,57	0,25	--
			$\lim c(y_i) / \overline{c} _{c \rightarrow 0}$	-0	0,22	0,50	0,70	0,63	0,57	0,72	1,11	1,37	1,76	2,10	2,42	2,67
			$c(y_i) / \overline{c}$ teórico	0,23	0,28	0,33	0,38	0,45	0,56	0,68	0,81	1,02	1,32	1,64	2,32	3,12

$\overline{D0}$: densidade ótica média; t: tempo de sedimentação, $c(y_i)$: concentração à altura y_i ; $\overline{c}$: concentração média; c_F : concentração no fundo da cela ($y_{13}=0,00$). A regressão linear foi feita admitindo-se que os pontos experimentais obedecem a uma reta $Z=ax + b$, onde $Z=\overline{c}/[c_F - c(y_i)]$; $x=\overline{c}$; $b= \lim_{c \rightarrow 0} [\overline{c}/[c_F - c(y_i)]] \cdot c(y_i) / \overline{c}$ teórico: foi calculado usando os dados de tamanho de partículas da Figura 5, a equação $c \rightarrow 0$ 1-40 e $\lambda=5,34 \cdot 10^{-4}$ Kg mol⁻¹

de onde $\bar{M}_w = (5000 \pm 900) \text{ Kg mol}^{-1}$

Como se vê, o valor obtido das experiências de osmossedimentação coincide com o valor calculado a partir da curva de distribuição de massa da Figura 5, dentro da faixa de erro.

2) O coeficiente de virial B_{SD} da polidispersão, aplicando a equação 1-58. Da Tabela II temos:

$$\begin{aligned} B_{SD} &= (0,107 \pm 0,009)\lambda \quad (\text{para } D_{0Ag}) \\ &= (3,87 \pm 0,34) \text{ L mol Kg}^{-2} \quad (\text{para } c_{Ag}) \end{aligned}$$

3) A curva de concentração como função da altura, para diluição in finita, que é apresentada na Figura 25, onde também graficamos a curva calculada com os dados de microscopia eletrônica. Observa-se que os pontos obtidos por extrapolação, reproduzem, substancialmente, a curva teórica. Traçamos a melhor curva entre estes pontos e a partir dos valores interpolados graficamente, podemos obter, da equação 1-42:

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= \frac{1}{\lambda \bar{c}} \int_0^1 \frac{dc(y)}{dy} dy \\ &= (5200 \pm 250) \text{ Kg mol}^{-1} \end{aligned}$$

O erro da integração gráfica foi calculado a partir das diferenças entre os pontos obtidos por extrapolação a concentração zero, e a curva interpolada entre estes pontos, para 95% de confiança.

Observe-se que o valor de $\bar{M}_w$ assim obtido coincide com o valor calculado um pouco acima, e também com o valor calculado dos dados de microscopia eletrônica, dentro da faixa de erro.

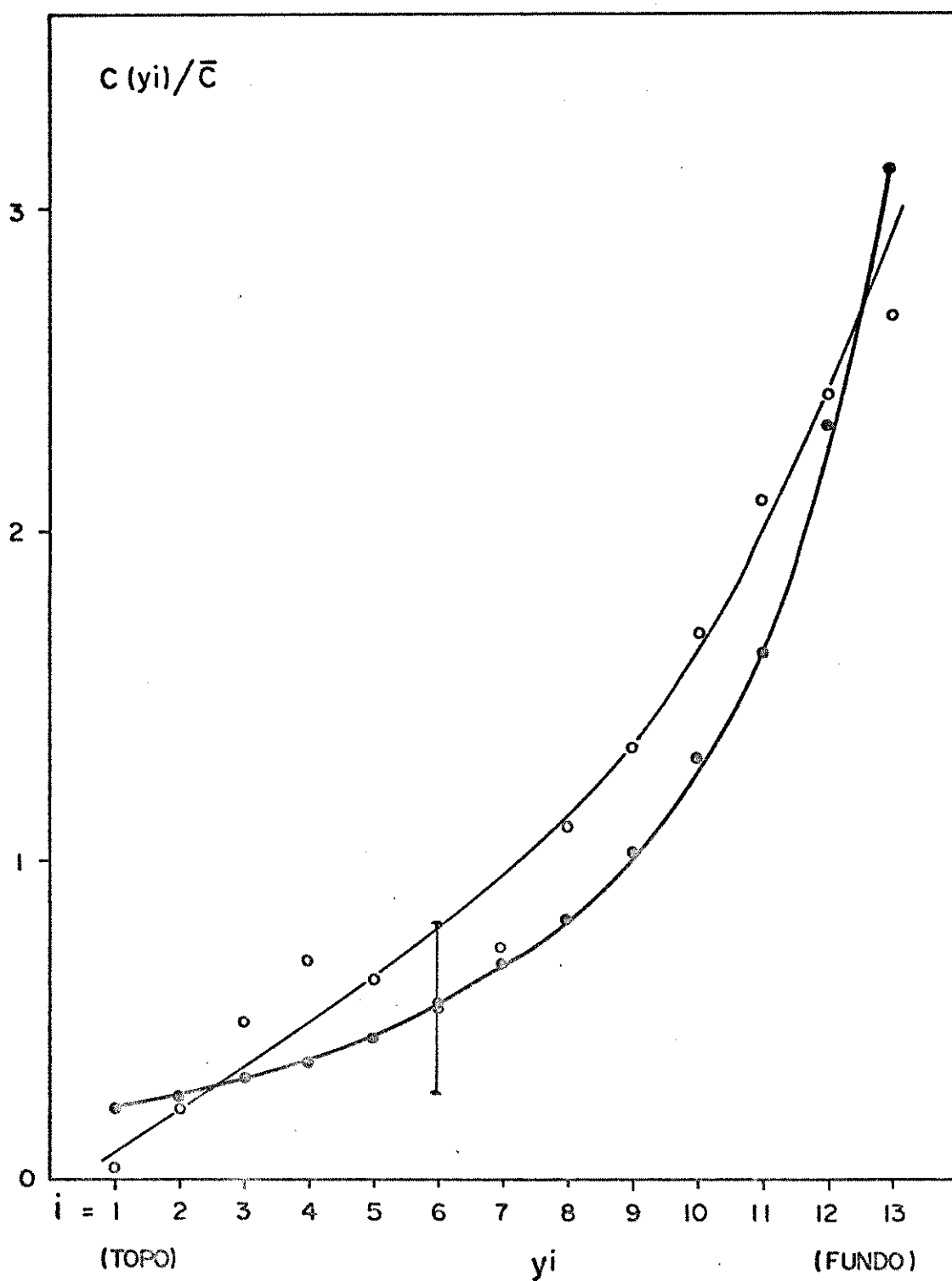


FIGURA 25: Variação da relação entre a concentração de Ag^0 à profundidade y_i (no equilíbrio de osmossedimentação) e a concentração média, em função da profundidade, para diluição infinita da dispersão. (O): valores calculados por extrapolação dos dados experimentais (obtidos usando concentrações finitas); estes valores são os da linha 15 da Tabela III. (●): valores calculados dos dados de microscopia eletrônica, aplicando a equação 1-40, com $\lambda = 5,34 \cdot 10^{-4} \text{ Kg}^{-1} \text{ mol}$. A barra de erro foi calculada aplicando o teste-t à regressão linear dos dados experimentais para y_6 , com limite de confiança de 95%.

4) A massa molar média $\bar{M}_z$, usando a equação 1-43 e os valores de $dc(y)/dy$ obtidos por interpolação gráfica:

$$\begin{aligned}\bar{M}_z &= \frac{10^8}{28,5 \bar{M}_w} (8,3 \pm 1,4) \text{ Kg}^2 \text{ mol}^{-2} \\ &= (6000 \pm 1080) \text{ Kg mol}^{-1}\end{aligned}$$

onde admitimos que o erro na interpolação é igual ao erro no ponto, para os pontos $y=0$ e $y=1$.

O cálculo realizado a partir dos dados de microscopia eletrônica fornece:

$$\bar{M}_z = (7400 \pm 820) \text{ Kg mol}^{-1}$$

Novamente, os valores coincidem dentro da faixa de erro.

5) Ademais, vemos que $\lambda \bar{M}_z = \hat{0}(1)$, logo podemos aplicar a equação 1-55 e obter:

$$\begin{aligned}B_{LS} &= \frac{(3,87 \pm 0,34) \text{ L mol Kg}^{-2}}{1 + \frac{1}{12} (3,2 \pm 0,5)^2} \\ &= (2,10 \pm 0,34) \text{ L mol Kg}^{-2} \quad (\text{para } c_{Ag})\end{aligned}$$

Os resultados desta seção mostram que é possível, a partir de um número relativamente pequeno de experiências de equilíbrio de osmossedimentação, obter valiosas informações termodinâmicas sobre um sistema disperso, não ideal, de partículas muito finas.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

V-1. Parte Teórica

No Capítulo II tratamos teoricamente os processos de sedimentação e osmossedimentação em sistemas de composição inicial uniforme, sob condições de pressão externa, temperatura, campo aplicado e número de moles de cada componente constantes.

Na seção II-1 obtivemos expressões analíticas para as variações de energia livre, entropia, entalpia e potencial químico que acompanham o processo de sedimentação sob estas condições, expressões que não constam da literatura.

Interpretaremos a magnitude e o sinal destas variações para o caso de uma mistura ideal. Para este caso:

$$\Delta^*G \leq 0 \quad (\text{cf. equação II-62})$$

$$\Delta^*S \leq 0 \quad (\text{cf. equações II-63 e II-44})$$

$$\Delta^*H \leq 0 \quad (\text{cf. equação II-66})$$

$$\Delta^*\mu_i \leq 0 \quad (\text{cf. equações II-20 e II-22})$$

$$\Delta^*\bar{S}_i \leq 0 \quad (\text{cf. equação II-44})$$

$$\Delta^*\bar{H}_i \leq 0 \quad (\text{cf. equação II-42})$$

O sinal de Δ^*G nos indica que o processo é espontâneo. Este resultado pode ser discutido usando a interpretação estatística da segunda lei da termodinâmica.

Para todo processo em um sistema fechado e isotérmico (III):

$$\Delta G = - T \Delta_e S$$

V-1

onde $\Delta_e S$ representa a variação total de entropia no universo. Se $\Delta_e S > 0$, o número de estados quânticos acessíveis ao sistema no estado final é maior que no estado inicial (112). Considerando os estados de equilíbrio C e B definidos na seção II-1.A, vemos que no estado C, cada molécula da mistura pode ter uma única energia potencial, definida pela posição de C no campo. Já no estado B, cada molécula pode ter diversas energias potenciais, de acordo com a sua posição dentro do recipiente de altura L.

Portanto o número de estados quânticos acessíveis a cada molécula é maior em B do que em C.

Ademais, é aparente que este número é tanto maior quanto maior o comprimento da coluna, L. Logo deve verificar-se que Δ^*G se torna cada vez mais negativo à medida que L aumenta. Com efeito: sendo $\beta_i^{-1} \sinh \beta_i$ sempre crescente com $|\beta_i|$, Δ^*G é uma função sempre decrescente de L (cf. equação II-62).

Podemos concluir dizendo que o processo de sedimentação é espontâneo porque elimina a restrição ao deslocamento das moléculas sob a ação do campo.

Quanto a $\Delta^*S < 0$, reflete evidentemente o aparecimento de um maior grau de ordem dentro da mistura: após a sedimentação, a probabilidade de encontrar uma dada molécula a uma altura h dentro do recipiente, já não é a mesma para qualquer altura, como era inicialmente.

Ainda, $\Delta^*H < 0$ manifesta que o sistema diminui sua energia interna durante a sedimentação. Esta diminuição está especificamente associada à variação de energia potencial que acompanha o deslocamento do centro de massa do sistema causado pela redistribuição dos seus componentes, sob a ação do campo (cf. equação II-70).

Ao todo, este processo se parece com processos de adsorção de gases sobre sólidos, nos quais (113):

$$\Delta G = G(\text{gás adsorvido}) - G(\text{gás livre}) \leq 0 \quad \text{V-2}$$

$$\Delta S = S(\text{gás adsorvido}) - S(\text{gás livre}) \leq 0 \quad \text{V-3}$$

$$\Delta H = H(\text{gás adsorvido}) - H(\text{gás livre}) \leq 0 \quad \text{V-4}$$

Em ambos os casos, a magnitude de ΔG depende de um parâmetro geométrico (área de superfície do sólido, no caso da adsorção) e a extensão do processo é limitada pela perda de entropia do sistema.

É interessante ainda observar que $\Delta^* \mu_i \leq 0 \forall i$, o que quer dizer que os potenciais químicos de todos os componentes da mistura ideal considerada, diminuem durante a sedimentação. Se o componente i tem densidade maior que o solvente, ocorrerá sua concentração na parte inferior do recipiente, após a sedimentação. Aqui é fácil estender o raciocínio anterior e concluir que $\Delta^* \bar{S}_i \leq 0$ e $\Delta^* \bar{H}_i \leq 0$. Quando o componente i é menos denso que o solvente, acumula na parte superior da coluna. Novamente $\Delta^* \bar{S}_i \leq 0$ pois há menor aleatoriedade na distribuição das moléculas, e também $\Delta^* \bar{H}_i \leq 0$ pois, neste caso, a massa efetiva do componente i é negativa, isto é: $M_i(1-\bar{v}_i\rho) < 0$.

Quanto à osmossedimentação, demonstramos teoricamente que um sistema qualquer, no estado de equilíbrio de osmossedimentação, está simultaneamente em equilíbrio osmótico e em equilíbrio de sedimentação. Com isto, a atividade do soluto (ou solutos) deve obedecer à equação barométrica, e o estado final pode ser analisado pelas mesmas equações que a sedimentação normal. Ainda, mostramos que para soluções de dois ou mais componentes, o efeito acelerador da sedimentação, decorrente do fluxo osmótico do solvente, cessa somente quando o equilíbrio de sedimentação for atingido. Com isto, a osmossedimentação pode se tornar uma técnica importante no estudo de interações entre partículas coloidais de natureza diferente (i.e., poliacrilamida + látex de poliestireno), que é uma

das metas atuais da pesquisa sobre dispersões coloidais como mencionamos na seção 1-1.

V-2. O Método de Osmossedimentação Aplicado ao Estudo de Dispersões

Um dos objetivos de nosso trabalho de Tese foi estabelecer o método de osmosedimentação para o estudo de dispersões de partículas finas. Dos resultados do trabalho experimental, podemos identificar duas variáveis importantes das quais depende a velocidade de osmosedimentação: geometria das celas e concentração inicial das dispersões.

A geometria das celas influi na velocidade de osmosedimentação, como foi mostrado na seção IV-1.E. Celas nas quais o transporte convectivo vertical de material é impedido, apresentam menores gradientes de concentração, para as mesmas condições experimentais, que celas nas quais este transporte é livre. Apesar disto, as celas compartimentalizadas oferecem melhor sustento mecânico às membranas, que são relativamente frágeis. Portanto a escolha da geometria das celas deve ser feita de acordo com o tipo de aplicação do método. Por exemplo, para osmosedimentação ou para uso com quantidades grandes de amostra (i.e. litros) com fins de separação (concentração) do material disperso, seria mais adequado o uso de celas compartimentalizadas. As celas sem subdivisões são mais indicadas para experiências sob gravidade, ou com pequenos volumes de amostra. Ao nosso entender, não existe uma só geometria apropriada para todo tipo de trabalho. Isto está longe de se constituir em uma desvantagem do método, pois permite muito maior flexibilidade experimental que no caso contrário.

A concentração inicial das dispersões afeta a velocidade de osmosedimentação, como foi provado experimentalmente na seção IV-1.D. Dentro da faixa de concentrações estudadas, a velocidade aumenta com o aumento de concentração. Esta dependência pode ser predita lembrando que a velocidade de osmosedimentação é função da diferença de potencial químico do solvente, através da membrana (cf. I-4). Decorre disto que, para todo tipo de experimentos de osmosedimentação, é conveniente usar dispersões de concentração alta, o que diminui o tempo de sedimentação. Para tanto, se pode fazer uma pré-ultrafiltração nas próprias celas de osmosedimenta-

ção.

É possível que trabalho posterior mostre a existência de outras variáveis, das quais dependa a velocidade de osmossedimentação. No entanto, para experiências de concentração, fracionamento e equilíbrio de osmossedimentação, o método, tal como está atualmente implementado, fornece resultados altamente satisfatórios.

Mostramos também durante o trabalho experimental, que através do método de osmossedimentação, pode-se atingir o equilíbrio de sedimentação de sôis. Do ponto de vista acadêmico, esta aplicação analítica do método é de extrema importância, contribuindo para a caracterização das dispersões sob estudo, o qual, como dissemos na seção I-2, é uma das metas desta área da Ciência. Os resultados obtidos na seção IV-2 permitem incluir a osmossedimentação entre os métodos de determinação de massas molares médias, tendo como vantagens particulares: a) seu custo é reduzido; e b) as medidas são absolutas (i.e., independem de calibração) pois é atingido um estado de equilíbrio termodinâmico. A única limitação da aplicação desta técnica a sôis, é que estes devem ser estáveis (coloidalmente) durante o tempo necessário para as experiências, o que, hoje, não é problemático. Neste sentido, a osmossedimentação poderá se constituir em um método universal de determinação de massas molares de dispersões coloidais.

O método permite também a obtenção de coeficientes de vi-rial e de momentos de massa de ordem superior, como mostramos na seção IV-2.C. Ademais, foi possível obter a curva completa de concentração versus altura para diluição infinita, com um número reduzido de experimentos.

Desta curva se pode calcular a curva de distribuição de massas molares e de tamanho de partículas. Uma maneira muito simples seria a seguinte. Sabemos que a diluição infinita, $c(h)$ é dada pela equação I-40. Com os valores extrapolados para $c(h) \Big|_{\frac{c}{c} \rightarrow 0}$, e usando esta equação, podemos montar o sistema de equações:

$$\frac{c(y_n)}{\lambda \bar{c}} = \sum_{i=1}^q f_i^0 M_i \frac{e^{-\lambda M_i y_n}}{1 - e^{-\lambda M_i}} \quad V-5$$

sujeito à condição

$$\sum_{n=1}^q \frac{c(y_n)}{\lambda \bar{c}} = \frac{1}{\lambda} \quad V-6$$

Estas equações definem uma matriz do tipo:

$$A_n = \sum_i x_i b_{in} \quad V-7$$

Podemos agora usar massas molares de teste, criteriosamente escolhidas, e encontrar os f_i^0 , que pela sua vez estão sujeitos às condições:

$$1 \geq f_i^0 \geq 0 \quad V-8$$

$$\sum_i f_i^0 = 1 \quad V-9$$

Este tipo de matriz pode ser resolvido com um microcomputador de modelo corrente. Para soluções coloidais em condições Θ , várias formas de obtenção da curva de distribuição de massas molares a partir da curva de concentração versus altura, se encontram na literatura (54, 114-116).

Resumindo: o método de osmossedimentação se mostra muito eficaz para o estudo de dispersões coloidais. Com um número relativamente pequeno de experiência simples, se podem obter massas molares médias, coeficientes de atividade e até a própria curva de distribuição de massas de polidispersões.

V-3. Termodinâmica dos Hidrossóis de Prata

Mostramos experimentalmente que os hidrossóis de prata, submetidos à osmossedimentação: a) atingem o equilíbrio de sedimentação (Cf. seção IV-2.A); b) no estado de equilíbrio, a distribuição das partículas da polidispersão, obedece à equação barométrica (Cf. seções IV-2.A e B); e c) as dispersões se comportam como sistemas não ideais, a concentrações finitas, sendo possível quantificar os desvios da idealidade (Cf. seção IV-2.C).

O estado de equilíbrio de osmossedimentação, e o estado de equilíbrio de sedimentação de sais, sob gravidade, em colunas longas (> 1 mm) foram atingidos pela primeira vez durante nosso trabalho. Com isto, demonstramos que o uso da técnica de osmossedimentação torna possível a aplicação do método de equilíbrio de sedimentação, sob gravidade, ao estudo de sistemas coloidais.

Também, esta é a primeira vez que se demonstra experimentalmente, e sem ambigüidades, que polidispersões, no equilíbrio de sedimentação sob gravidade, obedecem à equação barométrica 1-8, isto é, se comportam como sistemas monofásicos. Segue-se que se podem definir atividades (i.e.; potenciais químicos) para os componentes da dispersão.

Ademais, as atividades mostram depender das concentrações e, ao menos no intervalo de concentrações estudado, se pode medir um coeficiente de virial que quantifica esta dependência. Esta é a primeira vez que se mede um coeficiente de virial para um sol.

Dois pontos destas observações experimentais carecem de discussão especial: a razão da obediência à equação barométrica e o conceito de "atividade" da fase dispersa de um sol.

Soluções macromoleculares são sistemas monofásicos. Nelas, existe contato entre cada molécula e o solvente. Para descrevê-las, é usado o formalismo termodinâmico de soluções.

Dispersões coloidais contêm partículas que consistem, cada uma, em um agregado de muitas moléculas individuais (tipicamente 10^5 - 10^8). Nas dispersões, somente as moléculas da superfície das partículas estão em contato com o solvente. Estes sistemas são tratados usando o formalismo termodinâmico de sistemas bifásicos (ou multifásicos). Porém, as dimensões das partículas de uma dispersão são comparáveis às das macromoléculas em uma solução. Uma questão que tem sido levantada é a da adequação do formalismo de soluções a dispersões.

Tolman, em 1913, mostrou que do ponto de vista formal, é inteiramente irrelevante adotar o formalismo mono ou bifásico (117). Com apoio na regra das fases de Gibbs, demonstrou que esta é uma questão de mera conveniência. Mas esta conveniência existe, e, do ponto de vista prático, escolher um ou outro tratamento pode simplificar muito o estudo dos sistemas coloidais. Tolman propõe uma maneira de fazer a escolha. Para tanto, define as "variáveis desprezíveis". Uma variável é desprezível quando a variação da energia livre do sistema, provocada por mudanças na sua magnitude, é muito menor que a provocada por pequenas mudanças em outras variáveis. Portanto, o sistema se comporta como se estas variáveis não existissem.

Tolman sugere que se adote o formalismo dos sistemas bifásicos quando a concentração da fase dispersa se torna uma variável desprezível. Considere-se uma suspensão de areia em água, em equilíbrio com vapor de água. Sob todas as medidas físico-químicas, a água se comporta como se estivesse pura (mesma pressão de vapor, mesmo ponto de ebulição, etc.). Analisemos o sistema com a regra das fases (generalizada):

$$f = n - r + \gamma$$

V-10

onde f é o número de graus de liberdade, n o número de componentes, r o número de fases e γ o número de variáveis independentes. Se P e T são as únicas variáveis independentes consideradas não desprezíveis, então

$$f = n - r + 2$$

V-11

Para o sistema $[H_2O(l), H_2O(g), \text{areia}]$, se adotarmos o formalismo de sistema bifásico, $f=1$, como se observa na prática. Com o formalismo de sistema monofásico, $f=2$, que não se observa experimentalmente, pois a concentração de areia na água é uma variável desprezível. Logo, a adoção do formalismo bifásico leva a uma simplificação do tratamento. Esta é uma maneira elegante de colocar uma linha divisória entre os sistemas coloidais ditos mono e bifásicos. Porém, é imprescindível lembrar que é adotada por razões puramente práticas.

Hoje em dia, a adoção do formalismo de sistemas bifásicos para dispersões coloidais é tão estendida, que não se vê, na literatura, tratar estes sistemas com equações aplicáveis a soluções.

Voltando agora aos hidrossóis de Ag^0 , são fatos experimentais que: a) a velocidade de osmossedimentação depende da concentração da dispersão; b) o gradiente de concentração, no equilíbrio de sedimentação, depende da concentração da fase dispersa; e c) nas experiências de classe D, as partículas são arrastadas para cima pelo solvente. Portanto, o potencial químico do solvente depende da concentração da fase dispersa. Logo, a concentração das dispersões não é uma variável desprezível, e neste caso, é perfeitamente justificado o uso do formalismo de sistemas monofásicos (soluções) para tratá-las. Explica-se, assim, a obediência da distribuição das partículas, no equilíbrio de sedimentação, à equação barométrica 1-8, que se obtém do tratamento termodinâmico de sistemas monofásicos, em campo gravitacional ou inercial.

Dos resultados experimentais se extrai que se pode definir uma atividade para as partículas das polidispersões de Ag^0 . A interpretação correta desta atividade deve permitir escrever, ou ao menos dar a forma, de um equação de estado para a fase dispersa. Do ponto de vista teórico, podemos prever que o impacto causado pelo estabelecimento de equações de estado de dispersões reais, será enor

me. Tais equações não são conhecidas e nem ao menos são propostas, na literatura, com critérios objetivos.

Equações de estado são expressões que interrelacionam variáveis de estado (118). Para as formular, é preciso conhecer todas as variáveis de estado do sistema e saber como uma depende da outra. Usualmente isto é feito colocando-se um sistema em equilíbrio com respeito a um determinado processo e estudando as mudanças que ocorrem na posição de equilíbrio quando se varia algum parâmetro. Assim foi feito com gases, e com substâncias de baixa massa molecular em solução, antigamente, e mais recentemente com substâncias macromoleculares em soluções coloidais (119), e com micelas (120). Normalmente a forma final da equação de estado é proposta a partir de um modelo teórico, que quantifica as variações observadas, como foi o caso de soluções regulares (121) e soluções de polímeros (122), por exemplo. O método de equilíbrio de sedimentação reúne todas as condições necessárias para permitir um estudo deste tipo. Aliás, equilíbrio de ultracentrifugação é rotineiramente usado para tal fim, em soluções de materiais biológicos (Cf. seção 1-3). Neste sentido, a osmossedimentação sob gravidade poderá dar contribuição marcante para o caso de dispersões, para as quais outros métodos de equilíbrio são insatisfatórios. A importância do estabelecimento da equação de estado para dispersões, pode ser avaliada observando o esforço que está sendo feito neste sentido, pelos pesquisadores da área (3,11-14,123, Seções 1-1 e 1-2).

Discutiremos, a seguir, o que se pode dizer sobre a atividade de das polidispersões com base nos resultados da seção IV-2. Mostramos que a distribuição das partículas de Ag^0 , no equilíbrio de osmossedimentação, extrapolada para concentração nula, é a prevista para uma solução ideal. Logo:

$$\lim_{c_{Ag} \rightarrow 0} (a_{Ag}/c_{Ag}) = 1 \quad V-12$$

Também, mostramos que a distribuição das partículas para concentrações finitas, varia linearmente com a concentração, logo:

$$\left[\frac{\partial \ln(a_{Ag}/c_{Ag})}{\partial c_{Ag}} \right]_{P,T,\phi,c_j} = B_{Ag,SD} \quad V-13$$

Por analogia com o formalismo usual, podemos pôr:

$$a_{Ag} = \gamma_{Ag} c_{Ag}$$

de onde

$$\left[\frac{\partial \ln \gamma_{Ag}}{\partial c_{Ag}} \right]_{P,T,\phi,c_j} = B_{Ag,SD} \quad V-14$$

Portanto, dentro do intervalo de concentrações estudado, a expressão para o potencial químico das partículas de prata é da forma:

$$\mu_{Ag} = \mu_{Ag}^{\oplus} + RT \ln a_{Ag} \quad V-15$$

$$= \mu_{Ag}^{\oplus} + RT \ln c_{Ag} + RT B_{Ag,SD} c_{Ag} \quad V-16$$

onde $\mu_{Ag}^{\oplus}$ é uma constante a P, T, ϕ, c_j constantes.

Esta é uma expressão semelhante à usada para o potencial químico em soluções ordinárias. O estado padrão representado por $\mu^{\oplus}$ é uma polidispersão, cujas partículas seguem a curva de distribuição da Figura 5, com concentração de 1 gL^{-1} , na qual o grau de interação entre as partículas é o mesmo que se elas estivessem infinitamente afastadas.

A magnitude e o significado de $B_{Ag,SD}$ podem também ser discutidos. Comparando $B_{Ag,LS} = (2,1 \pm 0,34) \text{ L mol Kg}^{-2}$, calculado na seção IV-2.C, com valores de B_{LS} para soluções de polímeros, encontrados na literatura (tipicamente 10^{-1} - $10^{-2} \text{ L mol Kg}^{-2}$ (124)), vemos que é muito elevado. A Termodinâmica estatística relaciona o valor do segundo coeficiente de virial com o potencial total de interação

entre pares de partículas. No caso das dispersões estudadas, este potencial deve ser repulsivo, pois são coloidalmente estáveis. Logo o sinal de $B_{Ag,SD}$ é corretó: o gradiente de concentração diminui quando a concentração aumenta. Ademais, os sôis são extremamente estáveis, logo o potencial de interação deve ser grande, justificando (qualitativamente) a magnitude de $B_{Ag,SD}$ observada. Aqui, devemos mencionar que a estabilidade é causada pela presença de íons colato adsorvidos na superfície das partículas. O estabilizante pode agir aumentando o potencial elétrico da interface e também por efeito estérico (Cf. seção I-1). Nestes casos, não se conhece a expressão analítica para a resultante das forças de interação entre duas partículas em uma polidispersão. Portanto, não podemos fazer um cálculo rigoroso de B_{Op} ou B_{LS} por meios estatísticos. Todavia, podemos propor um potencial de interação razoável, e fazer um cálculo aproximado, que nos permita caracterizar melhor $B_{Ag,SD}$.

As experiências da seção IV-2.C mostram que $B_{Ag,SD}$ independe do tamanho das partículas. Com efeito; as inclinações das retas de regressão da Tabela III coincidem dentro de $\pm 9\%$ (exceto para a regressão de $(\bar{c}/c_F - c_{12})$, cujo coeficiente de correlação é também o menor de todos). Este desvio é aproximadamente igual ao erro experimental de qualquer $(\bar{c}/c_F - c_i)$, logo podemos considerar todas as inclinações como iguais. Sendo as populações diferentes a cada altura, na coluna em equilíbrio de sedimentação, $B_{Ag,SD}$ deve depender de $\bar{M}_w$, ou seja, do tamanho das partículas. Isto pode significar: a) que $B_{Ag,SD}$ depende só ligeiramente da repulsão eletrostática; b) que as partículas se comportam como cargas pontuais; c) que o efeito de blindagem dos contra-íons é igualmente eficiente para qualquer carga superficial.

A primeira destas suposições é muito duvidosa, mas não se pode descartar, sem comprovação experimental.

A segunda e a terceira são mais corretas intuitivamente. Em particular, a distância média de separação entre duas partículas de Ag^0 , às maiores concentrações usadas no trabalho (i.e.; $\sim 1 \text{ gL}^{-1}$)

é de -200 nm, suficientemente grande como para considerá-las cargas pontuais.

Seguindo este raciocínio, podemos usar um potencial do tipo Debye-Hückel e aplicar o formalismo da Termodinâmica estatística ao sistema. Hill propõe que, para partículas esféricas, relativamente grandes, com carga Ze uniformemente distribuída na superfície, se tome (125):

$$\begin{aligned} \omega(\rho) &= +\infty & \rho < 2r \\ &= \frac{Z^2 e^2 e^{-\kappa(\rho-2r)}}{\epsilon \rho (1+2\kappa r)} & \rho \geq 2r \end{aligned} \quad \text{V-17}$$

onde ω : é o potencial de interação por pares, κ : a espessura da dupla camada elétrica, r : o raio das partículas, e : a carga do elétron, ϵ : a constante dielétrica do meio e ρ : a distância entre duas partículas. Desta maneira, integrando:

$$B_{OP} = - 2\pi \int_0^\infty (e^{-\omega/kT} - 1) \rho^2 d\rho \quad \text{V-18}$$

$$= \frac{2\pi(2r)^3}{3} + \frac{Z^2}{2I} - \frac{Z^4 \alpha}{8(1+2\kappa r)^2 I} \quad \text{V-19}$$

onde I é a força iônica do meio e $\alpha = e^2 \kappa / \epsilon kT$.

Inserindo:

$$\bar{r} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$I = 2 \cdot 10^{-3} \text{ cargas}^2 \text{ L}^{-1}$$

$$\kappa = 10^8 \text{ m}^{-1}$$

$$e^2 / \epsilon kT = 7 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

que são boas estimativas para as condições em que foram realizadas as experiências, e usando (126):

$$B_{Ag,OP} \approx \frac{1}{2} B_{Ag,LS}$$

$$\approx 1,05 \text{ L mol Kg}^{-2}$$

$$\approx |1,05 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}_w^2 / N_A| \text{ m}^3 \text{ partícula}^{-1}$$

$$\approx 4,5 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3 \text{ partícula}^{-1}$$

obtemos

$$4,5 \cdot 10^{-20} = 1,03 \cdot 10^{-24} + 2,5 Z^2 - 1,35 \cdot 10^{-3} Z^4$$

de onde

$$Z \approx 40 \text{ cargas partícula}^{-1}$$

Se a superfície de cada partícula é $S = 4\pi r^2 \approx 200 \text{ nm}^2$ isto significa que a densidade de carga superficial é

$$\sigma \approx 0,2 \text{ cargas nm}^{-2}$$

Este é um valor muito razoável (até baixo) para uma estabilidade coloidal tal como a observada nas dispersões de Ag^0 usadas (3). Logo, o valor experimental de $B_{Ag,SD}$ está dentro do esperado no caso de depender, essencialmente, de repulsão eletrostática entre pares de partículas.

Observe-se que:

$$\omega(\rho = 2 \bar{r})/kT \approx 100$$

$$\omega(\rho = 10^{-8} \text{ m})/kT \approx 60$$

$$\omega(\rho = 10^{-7} \text{ m})/kT \approx 10^{-2}$$

Uma boa estimativa para o potencial de atração entre duas partículas a pequenas distâncias é:

$$\omega_A = - \frac{A\bar{r}}{12(\rho - 2\bar{r})}$$

onde A é a constante de Hamaker do sistema. Usando $A = 10^{-19} \text{ J}$, que é um valor grande (127), obtemos:

$$\omega_A(\rho=10^{-8} \text{ m})/kT \approx -4$$

$$\omega_A(\rho=10^{-7} \text{ m})/kT \approx -0,08$$

Como vemos, a magnitude do potencial atrativo é muito pequena, a pequenas distâncias, se comparada ao valor da energia total obtido pelo cálculo aproximado acima.

Portanto, parece correto afirmar que: a) a magnitude e o sinal de $B_{Ag,SD}$ estão dentro da expectativa para o caso de um sol estabilizado por forças de repulsão eletrostáticas; e b) a possível causa de $B_{Ag,SD}$ independe do tamanho das partículas é que, nas condições experimentais usadas, as partículas se comportam como cargas pontuais.

Uma melhor interpretação de $B_{Ag,SD}$, requer conhecer seu valor para diferentes concentrações de eletrólito, na dispersão. 0

eletrólito, no nosso trabalho, foi o próprio estabilizante (colato de sódio), que certamente não é um eletrólito inerte, e o valor de $B_{Ag,SD}$, provavelmente varia em função da natureza do agente estabilizante. As experiências feitas mostram ser perfeitamente possível o uso da osmossedimentação para um estudo detalhado de $B_{Ag,SD}$ e portanto da quantificação da interação entre partículas em um sol.

V-4. Fracionamento e Concentração de Sólidos por Osmosedimentação

Mostramos experimentalmente que ocorre fracionamento das polidispersões de Ag^0 quando são osmosedimentadas em campo centrífugo fraco (Cf. seção IV-1.F) e sob gravidade (Cf. seção IV-2.B e C), de modo que esta técnica pode em princípio ser usada para separar partículas por tamanho.

A eficiência de um processo de fracionamento pode ser medida pelo fator de separação inerente (128):

$$\alpha_{ij}^S = \frac{X_{i1}/X_{j1}}{X_{i2}/X_{j2}} \quad V-20$$

onde X é a fração molar ou de massa e i e j são componentes dos sistemas 1 e 2. No caso de polidispersões, é importante medir a eficiência da separação de um componente com massa M_i dos demais componentes do material disperso. No equilíbrio de sedimentação, para uma polidispersão ideal, o fator de separação inerente, para este componente, a qualquer altura h , com respeito à amostra original, é, de acordo às equações 1-33, 1-36 e 1-40:

$$\alpha_{i,j \neq i}^S = \frac{X_i(h)}{1 - X_i(h)} \cdot \frac{1 - X_i^0}{X_i^0} \quad V-21$$

$$= \frac{\lambda M_i (1 - f_i^0)}{e^{\lambda M_i y} - e^{\lambda M_i (y-1)} - f_i^0 \lambda M_i} \quad V-22$$

onde $j \neq i$ representa todos os componentes da polidispersão com massas $M_{j \neq i}$.

Como vemos, $\alpha_{i,j \neq i}^S$ depende; a) da altura considerada; b) do campo aplicado; c) da concentração do componente com massa M_i na amostra original; d) de sua massa molar efetiva; e) da altura total da coluna em equilíbrio de sedimentação.

Vejamos quanto vale $\alpha_{i;j \neq i}^S$ para um componente das polidispersões de Ag^0 usadas neste trabalho. Tomemos $M_i = 2 \cdot 10^3 \text{ Kg mol}^{-1}$, cuja concentração, na amostra original, é $f_i^0 = 0,11 \text{ g/g}$ (sólido) (calculada com os dados da Figura 5). Se sedimentarmos a polidispersão nas celas de 15 cm, sob gravidade e a 300 K, o fator de separação terá, para este componente, o valor de

$$\alpha(0) = 1,73$$

no fundo do recipiente, e

$$\alpha(L) = 0,55$$

no topo do recipiente.

Estes fatores de separação são pequenos. Porém, fatores de separação bem menores são encontrados em processos usuais de fracionamento. Por exemplo: ^{235}U e ^{238}U são separados por difusão gasosa, processo baseado na diferença de velocidade de difusão de compostos de ambos isótopos. $^{235}\text{UF}_6$ e $^{238}\text{UF}_6$ são volatilizados e injetados em uma coluna separada em dois compartimentos por uma membrana. A pressão dos gases no compartimento 1 é P_1 e a pressão do outro lado da membrana é $P_2 \ll P_1$. Este gradiente de pressão causa um fluxo do gás através da membrana, cuja magnitude depende da massa, sendo maior para o isótopo mais leve. O fator de separação do processo é $\alpha=1,0043$ (128).

No caso de osmossedimentação, o fator de separação pode ser aumentado usando colunas mais compridas (i.e., 2-3 m) e, ainda, em processos contínuos. Um processo de osmossedimentação contínuo idealizado, poderia utilizar várias celas em cadeia (cascata), como, por exemplo, na Figura 26.

Aqui, admitindo que a composição inicial é constante, a concentração do componente i após passar por n celas, será:

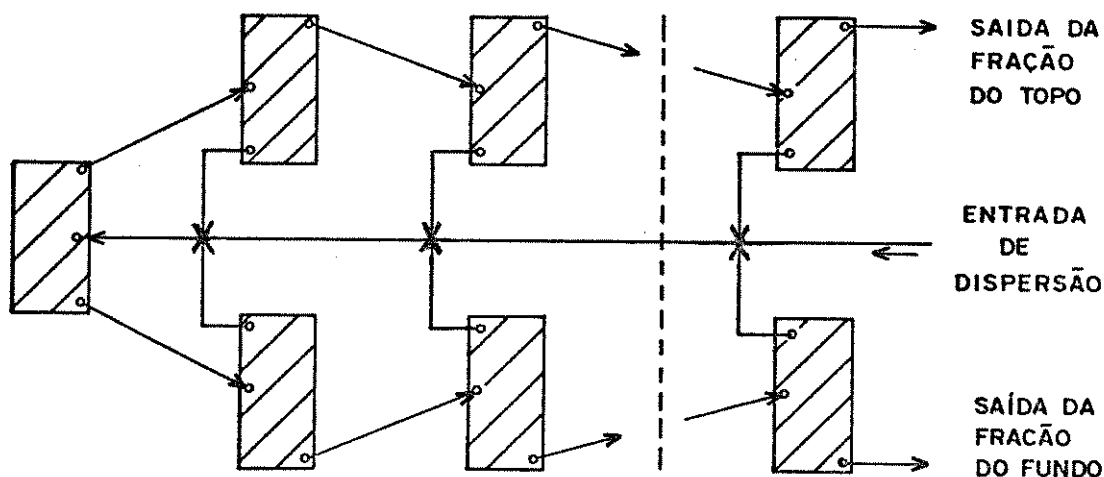


FIGURA 26: Esquema de uma montagem de células de osmossedimentação em cadeia, que permitiria realizar um processo contínuo de fracionamento ou concentração de dispersões.

$$\frac{c_i^n(L)}{c_i^0} = \left[\frac{\lambda M_i}{e^{\lambda M_i} - 1} \right]^n \quad \text{V-23}$$

no topo da n-sima cela, e:

$$\frac{c_i^n(0)}{c_i^0} = \left[\frac{\lambda M_i}{1 - e^{-\lambda M_i}} \right]^n \quad \text{V-24}$$

no fundo da n-sima cela. A eficiência deste sistema de células acopladas pode ser avaliada com um exemplo numérico. Tomemos o caso de desejar separar das polidispersões de Ag^0 , frações com massas $M_1 = 1 \cdot 10^3 \text{ Kg mol}^{-1}$ e $M_2 = 2 \cdot 10^3 \text{ Kg mol}^{-1}$. Suponhamos que queremos prosseguir com o fracionamento até que a fração mais leve contenha 0,01% m/m de partículas com M_2 . Se usarmos células de 1,5 m de altura, sob gravidade e a 300 K, $\lambda = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Kg}^{-1} \text{ mol}$. Se a polidispersão se comporta idealmente, e admitindo que $c_1^0 = c_2^0$, temos:

$$\frac{c_1^n(L)}{c_2^n(L)} = (0,5)^n \left[\frac{e^{10} - 1}{e^5 - 1} \right]^n$$

$$10^4 = 75^n$$

$$n = 3$$

ou seja, que precisamos de apenas três estações para recolher, no topo da última cela, a fração de massa M_1 separada. Para este exemplo numérico,

$$\alpha_{1,2}^S = 10^4$$

que é um excelente fator de separação. O fator de recuperação do componente é, neste exemplo, de 4%.

Os métodos não destrutivos de fracionamento e concentração de partículas coloidais mais usados hoje em dia são: ultrafiltração, ultracentrifugação, cromatografia de permeação em gel e eletroforese.

A ultrafiltração é o processo de filtração através de uma membrana semipermeável assimétrica, de tamanho de poros capaz de reter substâncias coloidais. Normalmente, a velocidade do processo é aumentada pela aplicação de um gradiente de pressão (5-100psi) através da membrana (129,130). De todos os processos de separação por membranas, a ultrafiltração é, hoje, o mais usado (129). Operada de modo contínuo, encontra aplicações industriais diversas: na produção de água ultrapura, na concentração e separação de substâncias químicas e farmacêuticas, na tecnologia de alimentos, na separação de emulsões óleo/água, e sobretudo, no tamanho de efluentes (129). Com o enorme avanço conseguido na tecnologia de membranas, praticamente qualquer problema de separação de material coloidal pode ser resolvido por ultrafiltração. Membranas

comerciais para ultrafiltração apresentam fluxos de água de 0,2-2,0 ml cm⁻² min⁻¹ (130). Porém, estes altos valores não podem ser efetivamente atingidos durante a ultrafiltração de colóides, devido à polarização das membranas, por acúmulo de material na sua superfície. Este problema restringe as aplicações em larga escala do processo de ultrafiltração (130).

A técnica de fracionamento e concentração de substâncias coloidais mais usada, hoje em dia, é a ultracentrifugação preparativa, cujos princípios já discutimos na seção 1-3. Em condições apropriadas, é um método extremamente eficiente. Por exemplo, pode-se separar por ultracentrifugação em gradiente de sacarose, ácidos nucleicos (M-10⁶) que diferem em massa somente por substituição isotópica de nitrogênio (131). Porém, esta é uma técnica de batelada e, com os aparelhos atuais, pode-se operar com volumes de até 100 ml de cada vez (132).

Na cromatografia de permeação em gel, a separação se realiza por um processo de exclusão: o tamanho dos poros da fase estacionária é tal que moléculas grandes não penetram neles, atravessando a coluna cromatográfica rapidamente, enquanto que moléculas pequenas são retidas nestes poros por tempo maiores. Este processo de separação se aplica rotineiramente para o fracionamento e para a determinação da curva de distribuição de massas molares de polímeros sintéticos (133). Tem sido também usada com as dispersões coloidais (134), porém a aplicação é restringida pela dificuldade de se encontrar fases estacionárias apropriadas para estes materiais.

A técnica de separação por eletroforese se baseia na diferença de velocidade de migração apresentadas por partículas com relações carga/massa diferentes, quando se aplica um campo elétrico ao sistema (135). Encontra seu maior campo de aplicação na área de bioquímica, como método de identificação e purificação de pequenas quantidades de substâncias. Apesar de poder ser usada como técnica contínua (136), a aplicação da eletroforese (e de técnicas dela derivadas, como eletrodecantação, eletrodiálise, etc.) à

separação e fracionamento de colóides em larga escala, envolve problemas técnicos não resolvidos (135,137).

Além destas técnicas, que são as mais usadas, existem alguns métodos específicos, como a separação magnética de partículas para magnéticas (138,139) e o fracionamento em fluxo com campo aplicado ("field-flow fractionation") (140).

O método de osmossedimentação apresenta algumas vantagens importantes com respeito aos métodos descritos acima; a) pode ser aplicado a soluções e dispersões coloidais; b) seu custo de instrumentação é reduzido e c) pode operar sob gravidade, não requerendo de elevado consumo de energia. Ademais, é um método absoluto, isto é, não requer calibração, e, como vimos, o fator de separação depende de parâmetros experimentais de fácil ajuste como, por exemplo, o comprimento das celas.

Se lembrarmos da importância econômica dos processos de separação industriais, normalmente de alto custo de instrumentação ou de operação (128), podemos prever que a aplicação do método de osmossedimentação ao fracionamento e concentração de materiais coloidais representa uma contribuição significativa à Química Coloidal.

V-5. Conclusões

O material teórico contido no Capítulo II, o material experimental contido no Capítulo IV, e as seções precedentes desta Discussão, permitem formular as seguintes conclusões.

1. O método de osmossedimentação acelera fortemente a sedimentação de sôis, tornando viáveis experimentos sob gravidade, em colunas longas e em tempos curtos. A eficiência do acoplamento osmótico do solvente cresce com a concentração inicial da dispersão, e depende da geometria das celas.

2. O método, tal como está hoje implementado, pode ser aplicado para o fracionamento e concentração de partículas coloidais, com vantagens de custo de operação e simplicidade experimental, sobre outros métodos.

3. Sob condições de pressão, temperatura, campo aplicado e número de moles de cada componente constantes, todo processo de sedimentação de uma mistura de composição uniforme, é espontâneo termodinamicamente. Sendo a osmossedimentação uma combinação de um processo osmótico e um processo de sedimentação, toda osmossedimentação é também, nestas condições, espontânea.

4. Existe o estado de equilíbrio de osmossedimentação. Neste estado, as polidispersões de Ag^0 estudadas, se comportam como previsto termodinamicamente para soluções reais no equilíbrio de sedimentação, podendo ser definida e medida a atividade da fase dispersa.

5. Com um número relativamente pequeno de experiências de equilíbrio de osmossedimentação, sob gravidade, pode-se obter massas molares médias das polidispersões. Os valores de $\bar{M}_w$ e $\bar{M}_z$ obtidos para as polidispersões de Ag^0 estudadas, se comparam muito bem com os calculados a partir da avaliação do tamanho das partículas por microscopia eletrônica de transmissão. Ademais, obteve-

-se a curva completa de concentração como função da altura, no equilíbrio de osmossedimentação, a diluição infinita, da qual se pode calcular a curva de distribuição de massas do sol. Pelo seu rigor formal e pela sua simplicidade experimental, o método de equilíbrio de osmossedimentação poderá se tornar um método universal de caracterização de polidispersões.

BIBLIOGRAFIA

1. Shaw, D.; em "*Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*", Edgard Blücher/EDUSP (São Paulo), 1975. Cap. 1.
2. Kruyt, H.K.R.; (Editor), "*Colloid Science*", Vol. I: "Irreversible Systems" e Vol. II: "Reversible Systems", Elsevier (Amsterdam), 1952.
3. Overbeek, J.Th.G.; "Microemulsions, a Field at the Border Between Lyophobic and Lyophilic Coloids", *Faraday Disc. Chem. Soc.* 65, 7-19 (1978).
4. Verwey, E.J.W. e J.Th.G. Overbeek; em "*Theory of Stability of Lyophobic Coloids*", Elsevier (Amsterdam), 1948.
5. Israelachvili, J.N.; "Measurement of Forces Between Surfaces Immersed in Electrolyte Solutions", *Faraday Disc. Chem. Soc.* 65, 20-24 (1978).
6. Cain, F.W.; R.H. Ottewill e J.B. Smitham; "Direct Measurements of the Interaction between Adsorbed Macromolecular Layers", *Faraday Disc. Chem. Soc.* 65, 33-42 (1978). (Veja-se também a Discussão Geral que se segue às Ref. 5 e 6, nas pág. 43-57).
7. Ninham, B.H.; "Long Range vs Short Range Forces. The Present State of Play", *J. Phys. Chem.* 84, 1423-1430 (1980).
8. Sugimoto, T. e E. Matijević; "Formation of Uniform Spherical Magnetite Particles by Crystallization from Ferrous Hydroxide Gels", *J. Colloid Interface Sci.* 74, 227-243 (1980).
9. Sapietko, R.S. e E. Matijević; "Preparation of Well-Defined Colloidal Particles by Thermal Decomposition of Metal Chelates. I- Iron Oxides", *J. Colloid Interface Sci.* 74, 405-422 (1980).
10. Joekes, I.; F. Galembeck; H.S. Santos e M. Jafelicci Jr.; "Preparation and Characterization of Monodisperse Aqueous Ethanolic Iron Hydroxide Sols", *J. Colloid Interface Sci.* 84, 278-280 (1981).

11. Stol, R.J. e P.L. de Bruyn; "Thermodynamic Stabilization of Colloids", *J. Colloid Interface Sci.* 75, 185-197 (1980).
12. Bentz, J. e S. Nir; "Mass Action Kinetics and Equilibria of Reversible Aggregation", *J. Chem. Soc., Faraday Trans I* 77, 1249-1275 (1981).
13. Nir, S.; J. Bentz e N. Düzagünes; "Two Modes of Reversible Vesicle Aggregation: Particle Size and the DLVO Theory", *J. Colloid Interface Sci.* 84, 266-269 (1981).
14. Kullberg, L. e A. Clearfield; "Mechanism of Ion Exchange in Zirconium Phosphates. 31. Thermodynamics of Alkali Metal Ion Exchange on Amorphous ZrP", *J. Phys. Chem.* 85, 1578-1584 (1981).
15. Gaylor, K. e W. van Megen; "Comparison of Brownian Dynamics with Photon Correlation Spectroscopy of Strongly Interacting Colloidal Particles", *J. Chem. Phys.* 75, 1682-1689 (1981).
16. Marqusee, J.A. e J.M. Deutch; "Brillouin Light Scattering from Polymer Gels", *J. Chem. Phys.* 75, 5239-5246 (1981).
17. van Helden, A.K. e A. Vrij; "Static Light Scattering of Concentrated Silica Dispersions in Apolar Solvents", *J. Colloid Interface Sci.* 78, 312-329 (1980).
18. Bursill, L.A.; L.G. Mallinson; S.R. Elliott e J.M. Thomas; "Computer Simulation and Interpretation of Electron Microscopic Images of Amorphous Structures", *J. Phys. Chem.* 85, 3004-3006 (1981).
19. van Helden, A.K. e A. Vrij; "Contrast Variation in Light Scattering: Silica Spheres Dispersed in Apolar Solvent Mixtures", *J. Colloid Interface Sci.* 76, 418-433 (1980).
20. Mewis, J. e G. Schoukens; "Mechanical Spectroscopy of Colloidal Dispersions", *Faraday Disc. Chem. Soc.* 65, 58-64 (1978).
21. Cornell, R.M.; J.W. Goodwin e R.H. Ottewill; "Direct Microscopic Studies of Particle Motion in Stable Dispersions and in Floccules", *J. Colloid Interface Sci.* 71, 254-266 (1979).

22. Cebula, D.; R.K. Thomas; N.M. Harris; J. Tabony e J.W. White: "Neutron Scattering from Colloids", *Faraday Disc. Chem. Soc.* 75, 76-91 (1978).
23. Walton, A.G.; em "*The Formation and Properties of Precipitates*", Interscience Publishers, 1967.
24. Meyer, J.L. e C.C. Weatherall; "Amorphous to Crystalline Calcium Phosphate Phase Transformation at Elevated pH", *J. Colloid Interface Sci.* 89, 257-267 (1983).
25. Vogelsberger, W.; "Thermodynamics of Finite Systems: a Possibility of Nucleation and Condensation Experiments", *J. Colloid Interface Sci.* 88 17-28 (1982).
26. Di Lella, D.P. e M. Moskovits; "Surface-Enhanced Raman Spectra of Some Butenes Adsorbed on Silver", *J. Phys. Chem.* 85, 2042-2046 (1981).
27. Everett, D.H.; "Enthalpy and Entropy Effects in Adsorption from Solution", *J. Phys. Chem.* 85, 3263-3265 (1981).
28. Avouris, Ph. e J.E. Demuth; "Electronic Excitations of Benzene, Pyridine and Pyrazine Adsorbed on Ag(111)", *J. Chem. Phys.* 75, 4783-4794 (1981).
29. Silberberg, A.; "Macromolecular Surfaces Phases and the Stability of Colloidal Dispersions", *Faraday Disc. Chem. Soc.* 65, 194-201 (1978).
30. van der Scheer, A.; M.A. Tanke e C.A. Smolders; "Influence of Adsorbed Proteins on the Stability of Polystyrene Latex Particles", *Faraday Disc. Chem. Soc.* 65, 264-287 (1978).
31. de Rooy, N.; P.L. de Bruyn e J.Th.G. Overbeek; "Stability of Dispersions in Polar Organic Media", *J. Colloid Interface Sci.* 75, 542-554 (1980).
32. Vilker, V.L.; G.P. Uyens e W.G. McMillan; "Solvent Effect on the Dispersion (Hamaker-London) Coefficient from Third Order Perturbation Theory", *J. Phys. Chem.* 85, 2013-2021 (1981).

33. Horn, R.G. e N. Israelachvili; "Direct Measurement of Structural Forces between Two Surfaces in a Nonpolar Liquid", *J. Chem. Phys.* 75, 1400-1411 (1981).
34. Morawetz, H.; em "*Macromolecules in Solution*", (2ª edição) Wiley-Interscience, 1975. Cap. V.
35. Prince, L.M.; em "*Microemulsions*", Academic Press, 1977. Cap. 1.
36. van de Hulst, H.C.; em "*Light Scattering by Small Particles*" (2ª edição), Dover (New York), 1981.
37. Kay, D.H. (Editor); em "*Techniques for Electron Microscopy*", (2ª edição), Blackwell (Oxford), 1965.
38. Kurata, M; Y. Tsunashima; M. Iwama e K. Kamada; "Viscosity-Molecular Weight Relationships and Unperturbed Dimensions of Linear Chain Molecules"; em "*Polymer Handbook*" (Editado por J. Brandrup e E.H. Immergut); Wiley-Interscience, 1975. Parte IV, pag. 1-60.
39. Tanford, C.; em "*Physical Chemistry of Macromolecules*", John Wiley (New York), 1961. Cap. 6.
40. van Holde, K.E., em "*Bioquímica Física*", Edgard Blücher (São Paulo), 1975. Cap. 7.
41. Ref. 1, Cap. 9.
42. Lewis, G.N. e M. Randall, em "*Thermodynamics*", (2ª edição), (revista por K.S. Pitzer e L. Brewer) McGraw-Hill, 1961. Cap. 30.
43. Guggenheim, E.A.; em "*Thermodynamics*", North Holland (Amsterdam), 1950. Cap. 19.
44. Kirkwood, J.G. e I. Oppenheim; em "*Chemical Thermodynamics*", McGraw-Hill, 1961. Cap. 15.
45. Allis, W.P. e M.A. Herlin; em "*Thermodynamics and Statistical Mechanics*", McGraw-Hill, 1952. Cap. 8.
46. Buchdahl, H.A.; em "*Concepts of Classical Thermodynamics*" Cambridge University Press, 1966. Cap. 7.

47. Hatsopoulos, G.H. e J.H. Keenan; em "*Principles of General Thermodynamics*", John Wiley, 1965. Cap. 43.
48. ter Haar, D. e H. Wergeland; em "*Elements of Thermodynamics*", Adison-Wesley, 1966. Cap. 9.
49. Balazs, N.L.; em "*A Critical Review of Thermodynamics*", (editado por E.B. Stuart, B.Gal-Or, A.J. Bainard) Mono Book Co. (Baltimore), 1970. Pag. 65-75.
50. Tizsa, L.; em "*Generalized Thermodynamics*", M.I.T. Press (Cambridge), 1977. Cap. 2, seção 4 e Cap. 3.
51. Williams, J.W.; K.E. van Holde; R. Baldwin e H. Fujita; "The Theory of Sedimentation Analysis", *Chem. Rev.* 58, 715-806 (1958).
52. Young, T.F.; K.A. Kraus e J.S. Johnson; "Thermodynamics of Equilibrium in the Ultracentrifuge", *J. Chem. Phys.* 22, 878-880 (1954).
53. Fujita, H.; em "*Mathematical Theory of Sedimentation Analysis*", Academic Press, 1962. a) Pag. 281-283; b) Pag. 263-271; c) Pag. 268; d) Pag. 270-271.
54. Gehatia, M.; "Solution of Fujita's Equation for Equilibrium Sedimentation by Applying Tikhonov's Regularizing Functions", *J. Polymer. Sci. A-2* 8, 2039-2050 (1970).
55. Tiselius, A.; "Über die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von kolloiden Lösungen aus Messungen mit der Ultrazentrifuge", *Z. physik. Chem.* 124, 449-463 (1926).
56. Johnson, J.S.; K.A. Kraus e G. Scatchard; "Distribution of Charged Polymers at Equilibrium, in a Centrifugal Field", *J. Phys. Chem.* 58, 1034-1039 (1954).
57. Fujita, H.; "A New Approximation to Sedimentation Equilibrium Equation for Polydisperse Nonideal Solutes", *J. Phys. Chem.* 73, 1759-1761 (1969).
58. Mason, M. e W. Weaver; "The Settling of Small Particles in a Fluid", *Phys. Rev.* 23, 412-426 (1924).

59. Perrin. J.; "L'Agitation Moléculaire et le Mouvement Brownien", *Compt. rend.* 147, 967-970 (1908).
60. Constantin, R.; "Étude Expérimentale de la Compressibilité Osmotique des Émulsions", *Compt. rend.* 158, 1171-1173 (1914).
61. Johnston, N. e L.G. Howell; "Sedimentation Equilibria of Colloidal Particles", *J. Phys. Chem.* 34, 274-282 (1930).
62. Laird, F.W.; "Sedimentation of Colloidal Particles", *J. Phys. Chem.* 31, 1034-1049 (1927).
63. Weaver, W.; "The Duration of the Transient State in the Settling of Small Particles", *Phys. Rev.* 27, 499-503 (1926).
64. Fürth, R.; "Über ein Problem der Diffusion in Schwerfelde", *Z. Physik* 40, 351-363 (1927).
65. Weber, F.N.; D.W. Kupke e J.W. Beams; "Molecular Weight: Measurements with Gravity Cells", *Science* 134, 837-838 (1963).
66. Ref. 40, Cap. 5.
67. Schachman, H.K.; em "*Ultracentrifugation in Biochemistry*", Academic Press, 1959.
68. Trautman, R.; V.N. Schumaker; W.F. Harrington e H.K. Schachman; "The Determination of Concentrations in the Ultracentrifugation of Two Component Systems", *J. Chem. Phys.* 22, 555- 559 (1954).
69. Ifft, J.B.; D.H. Voet e J. Vinograd; "The Determination of Density Distributions and Density Gradients in Binary Solutions at Equilibrium in the Ultracentrifuge", *J. Phys. Chem.* 65, 1138-1145 (1961).
70. Archibald, W.J.; "A Demonstration of some new Methods of Determining Molecular Weight from the Data of the Ultracentrifuge", *J. Phys. Chem.* 51, 1204-1214 (1947).
71. van Holde, K.E. e R.L. Baldwin; "Rapid Attainment of Sedimentation Equilibrium", *J. Phys. Chem.* 62, 734-743 (1958).
72. Yphantis, D.A. e D.F. Waugh; "Ultracentrifugal Characterization by Direct Measurement of Activity", *J. Phys. Chem.* 60, Parte 1: 623-629; Parte 2: 630-635 (1956).

73. Galembeck, F.; P.R. Robilotta; E.A. Pinheiro; I. Joekes e N. Bernardes; "Rapid Sedimentation under Gravity. Basic Theory and Experimental Demonstrations", *J. Phys.Chem.* 84, 112-115 (1980).
74. Pinheiro, E.A.; "Sedimentação Acelerada por Acoplamento Osmótico: Modelo Teórico e Verificação Experimental", Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 1982.
75. Katchalsky, A. e P.F. Curran; em "*Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*", Harvard University Press, 1975. Cap. 10.
76. Galembeck, F.; I. Joekes; M. Jafelicci Jr.; E.A. Pinheiro e P. R. Robilotta; "Osmotic Coupling: the Key to Faster Mass Transport Experiments", em "*Solution Behaviour of Surfactants*" (Editado por M. Kerker e J. Fendler), Plenum Press, 1982. Vol. 2, pag. 1465-1475.
77. Joekes, I.; "Óxidos de Ferro(III): Dispersão em Etanol", Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 1980.
78. Robilotta, P.R.; "Osmossedimentação: Fabricação de Membranas e Verificação Experimental", Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 1983.
79. Galembeck, F.; I. Joekes e E.A. Pinheiro; "Approach to Sedimentation Equilibrium. A Comparison between Osmotically Coupled and Uncoupled Systems based on Free-Energy Dissipation Rates", *An. Acad. brasil. Ciênc.* 53, 25-28 (1981).
80. *Encyclopaedia Britannica*; 15ª edição, 1980. Micropaedia IX, pag. 212-213.
81. Chambers, C.W.; L.A. Chambers e P. Kabler; "New Colloidal Silver Desinfectant", *Ind. Eng. Chem.* 45, 2569-2570 (1953).
82. Hoffman, R.K.; B.F. Surkiewicz; L.A. Chambers e C.R. Phillips; "Bactericidal Action of Movidyn", *Ind. Eng. Chem.* 45, 2571-2573 (1953).
83. "*Encyclopedia of Chemical Technology*" (Editado por R.E. Kirk e D.F. Othmer) Interscience, 1948. Vol. 12, pag. 469-472.

84. Ref. 80. Macropaedia 16, pag. 777.
85. "Water Quality and Treatment: a Handbook of Public Water Supplies", (Editor: The American Water Works Association, Inc.), (3ª edição), McGraw-Hill, 1971. Pag. 164-167.
86. Taylor, T.I. e W.H. Cone; "Influence of Gases on Silver Sols", *J. Phys. Chem.* 39, 997-1003 (1935).
87. Kagawa, S.; M. Iwamoto; H. Mori e T. Selyama; "Formation of Adsorbed Oxygen and its Reactivity with Ethylene over Silver Catalysts", *J. Phys. Chem.* 85, 434-439 (1981).
88. Henglein, A.J.; "Electrochemical Reactions of some Organic Free Radicals at Colloidal Silver in Aqueous Solution", *J. Phys. Chem.* 84, 3461-3467 (1980).
89. Jao, T.; G.S. Beddard; P. Tundo e J.H. Fendler; "Stabilization of Colloidal Silver produced by Pyrene-Sensitized Photoreduction of Silver Ions in Methanol", *J. Phys. Chem.* 85, 1963-1966 (1981).
90. Henglein, A.J.; "Reactions of Organic Free Radicals at Colloidal Silver in Aqueous Solution. Electron Pool Effect and Water Decomposition", *J. Phys. Chem.* 83, 2209-2216 (1979).
91. Ref. 80. Macropaedia 14, pag. 335-346.
92. a) Ref. 80. Macropaedia 19, pag. 707-710. b) Rosinski, J.; G. Cooper e T.C. Kerrigan; "Nucleation of Ice by Sorption on Monodisperse Silver Iodide Particles in the 20-1200 Å Diameter Size Range", *J. Phys. Chem.* 84, 1464-1468 (1980).
93. "Nouveau Traité de Chimie Minérale" (Editado por P. Pascal), Masson et Cie (Paris), 1957. Pag. 449-455.
94. Parks, G.A.; "The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides and Aqueous Hydroxo-Complex Systems", *Chem. Rev.* 65, 177-198 (1965).
95. Grum, F.; "Visible and Ultraviolet Spectrophotometry"; em "Techniques of Chemistry" (Editado por A. Weissberger e B.W. Rossiter) Wiley-Interscience, 1971. Vol. 1, parte III(B), pag. 208-416.

96. Oster, G.; "Light Scattering"; em "*Techniques of Chemistry*", (Editado por A. Weissberger e B.W. Rossiter), Wiley-Interscience, 1971. Vol. 1, parte III(A), pag. 75-115.
97. Mie, G.: "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen", *Ann. Physik.* 25, 377-445 (1908).
98. Turkevich, J.; G. Garton e P.C. Stevenson, "The Color of Colloidal Gold", *J. Colloid Sci., Suppl I* 26, 26-35 (1954).
99. Doremus, R.H.; "Optical Properties of Small Gold Particles", *J. Chem. Phys.* 40, 2389-2396 (1964).
100. Doremus, R.H.; "Optical Properties of Small Silver Particles", *J. Chem. Phys.* 42, 414-418 (1965).
101. Aden, A.L. e M. Kerker; "Scattering of Electromagnetic Waves from Two Concentric Spheres", *J. Appl. Phys.* 22, 1242-1246 (1951).
102. Morriss, R.H. e L.F. Collins; "Optical Properties of Multilayer Colloids", *J. Chem. Phys.* 41, 3357-3363 (1964).
103. Gans, R.; "Über die Form Ultramikroskopischer Silberteilchen", *Ann. Physik.* 47, 270-284 (1915).
104. Williams, A.T.; "Les Spectres d'Absorption des Solutions Colloïdales d'Or et d'Argent", *J. Chim. Phys.* 29, 117-123 (1932).
105. Skillman, D.C. e C.R. Berry; "Effect of Particle Shape on the Spectral Absorption of Colloidal Silver in Gelatin", *J. Chem. Phys.* 48, 3297-3304 (1968).
106. Doyle, W.T.; "Adsorption of Light by Colloids in Alkali Halide Crystals", *Phys. Rev.* 111, 1067-1072 (1958).
107. Doyle, W.T.; "Optical Adsorption by F Centers in Alkali Halides", *Phys. Rev.* 111, 1072-1077 (1958).
108. Henglein, A. e R. Tausch-Treml; "Optical Absorption and Catalytic Activity of Subcolloidal and Colloidal Silver in Aqueous Solution: A Pulse Radiolysis Study", *J. Colloid Interface Sci.* 80, 84-93 (1981).

109. Figurovskii, N.A. e N.V. Solokov; "Thermodynamics of Sedimentation", *Russ. J. Phys. Chem.* 55, 111-113 (1981).
110. Laitinen, H.A. e W.E. Harris; em "*Chemical Analysis*", (2ª edição), McGraw-Hill Kogakusha, 1975. Cap. 26.
111. Ref. 75. Cap. 5.
112. Hill, T.L.; em "*Introduction to Statistical Thermodynamics*", Addison-Wesley, 1968. Cap. 2.
113. Adamson, A.W.; em "*Physical Chemistry of Surfaces*", (2ª edição), Interscience, 1967. Cap. 13.
114. Wales, M.; "Sedimentation Equilibria of Polydisperse Non-Ideal Solutes. I- Theory", *J. Phys. Chem.* 52, 235-248 (1948).
115. Kotaka, T.; N. Donkai e H. Inagaki; "Sedimentation Equilibrium in Nonideal Heterogeneous Systems. I. Fundamental Equations for Heterogeneous Solute Systems and Some Preliminary Results", *J. Polymer Sci. A-2* 9, 1379-1397 (1971).
116. Scholte, Th. G.; "Molecular Weights and Molecular Weight Distribution of Polymers by Equilibrium Ultracentrifugation. Part II: Molecular Weight Distribution", *J. Polymer Sci. A-2* 6, 11-127 (1968).
117. Tolman, R.C.; "The General Principles of Equilibria in Divided Systems", *J. Am. Chem. Soc.* 35, 307-316 (1913); e "Equilibria in Dispersed Systems and the Thermodynamic Theory of Colloids", *J. Am. Chem. Soc.* 35, 317-333 (1913).
118. Ref. 42. Cap. 3 e 10.
119. Gee, G. e L.R. Treloar; "The Interaction between Rubber and Liquids. I: A Thermodynamical Study of the System Rubber-Benzene", *Trans. Far. Soc.* 38, 147-165 (1942). (A série segue até a parte VIII, em *Trans. Far. Soc.* 42, 507-517 (1946), onde os autores aplicam a teoria de Flory-Huggins aos resultados experimentais).
120. Ref. 1. Cap. 4.

121. Hildebrand, J.H. e R.L. Scott; em "*The Solubility of Nonelectrolytes*", (3ª edição), Reinhold (New York), 1950.
122. Flory, P.J.; em "*Principles of Polymer Chemistry*", Cornell University Press (Ithaca), 1953.
123. Cowell, C. e B. Vincent; "Temperature-Particle Concentration Phase Diagram for Dispersions of Weakly Interacting Particles", *J. Colloid Interface Sci.* 87, 518-526 (1982).
124. Klämer, P.E.O.; "Sedimentation Coefficients, Diffusion Coefficients, Partial Specific Volumes, Frictional Ratios and Second Virial Coefficients of Polymers in Solution"; em "*Polymer Handbook*" (Editado por J. Brandrup e E.H. Immergut), Wiley-Interscience, 1975. Parte IV, pag. 61-113.
125. Ref. 112 . Cap. 19.
126. Ref. 40. Cap. 2 e 9. (Comparem-se as equações 2-54 e 9-34).
127. Ref. 1. Cap. 8.
128. King, C.J.; em "*Separation Processes*", McGraw-Hill, 1971. Cap. 1.
129. Strathmann, H.; "Membrane Separation Processes", *J. Membrane Sci.* 9, 121-189 (1981).
130. Porter, M.C. e L. Nelson: "Ultrafiltration in the Chemical, Food Processing, Pharmaceutical and Medical Industries"; em "*Recent Developments in Separation Science*", (Editado por N. N. Li), CRC Press (Cleveland), 1975. Vol II, pag. 227-268.
131. Ref. 40. Pag. 88-90.
132. Catálogo da Ultracentrífuga M.O.M. Tipo 3170.
133. Chuang, J.Y. e J.F. Johnson; "Exclusion Processes"; em "*An Introduction to Separation Science*", (Editado por B.L. Karger, L.R. Snyder e C. Horvath), Wiley-Interscience, 1963. Cap. 15.
134. Bont, W.S.; J. Boom; H.P. Hofs e M. DeVries; "Sedimentation Analysis of Latex Spheres and Gold Sols", *Colloid Polym. Sci.* 257, 656-662 (1979).

135. Bier, M.; "Electrophoresis"; em *"An Introduction to Separation Science"*, (Editado por B.L. Karger, L.R. Snyder e C. Horvath), Wiley-Interscience, 1973. Cap. 17.
136. McCann, G.D.; J.W. Vanderhoff, A. Strickler e T.I. Sachs; "Separation of Latex Particles According to Size by Continuous Electrophoresis"; em *"Separation and Purification Methods"*, (Editado por E.S. Perry, C.J. van Oss e E. Gushka), Marcel Dekker (New York), 1974. Pag. 153-198.
137. Cann, J.R.; "Electromigration and Electrophoresis"; em *"Treatise on Analytical Chemistry"*, (Editado por I.M. Kolthoff e P.J. Elving) Interscience, 1968. Vol.II, seção C-28.
138. Kolm, H.; J. Obertenffer e D. Kelland; "High-Gradient Magnetic Separation", *Sci. Am.* 233, 47-54 (1975).
139. Mitchell, R.; G. Bitton e J.A. Obertenffer; "High-Gradient Magnetic Filtration of Magnetic and Non-Magnetic Contaminants from Water"; em *"Separation and Purification Methods"*, (Editado por E.S. Perry, C.J. van Oss e E. Gushka), Marcel Dekker (New York), 1976. Vol 1, pag. 267-304.
140. Gushka, E.; K.D. Caldwell, M.N. Myers e J.C. Giddings: "Field-Flow Fractionation"; em *"Separation and Purification Methods"*, (Editado por E.S. Perry, C.J. van Oss e E. Gushka) Marcel Dekker (New York), 1976. Vol. 2, pag. 127-152.