

Dissertação

RUY GUSTAVO COUCEIRO DA COSTA

Doutor em Ciências físicas-químicas  
Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências

## Noções gerais sobre coloides

### Tixotropia do pentóxido de vanádio



COIMBRA  
TIPOGRAFIA DA ATLÂNTIDA  
1936

Sala 5  
Gab. -  
Est. 56  
Tab. 20  
N.º 32

Sala 5  
Gab. -  
Est. 55  
Tab. 20  
N.º 32



UNIVERSIDADE DE COIMBRA  
Biblioteca Geral



130108651X



REV. GUSTAVO COQUEIRO DA COSTA

Docente da Faculdade de Ciências Exatas,  
Professar Auxiliar de Física da UFPA

Noções gerais sobre colóides

Tixotropia do pentóxido de vanádio

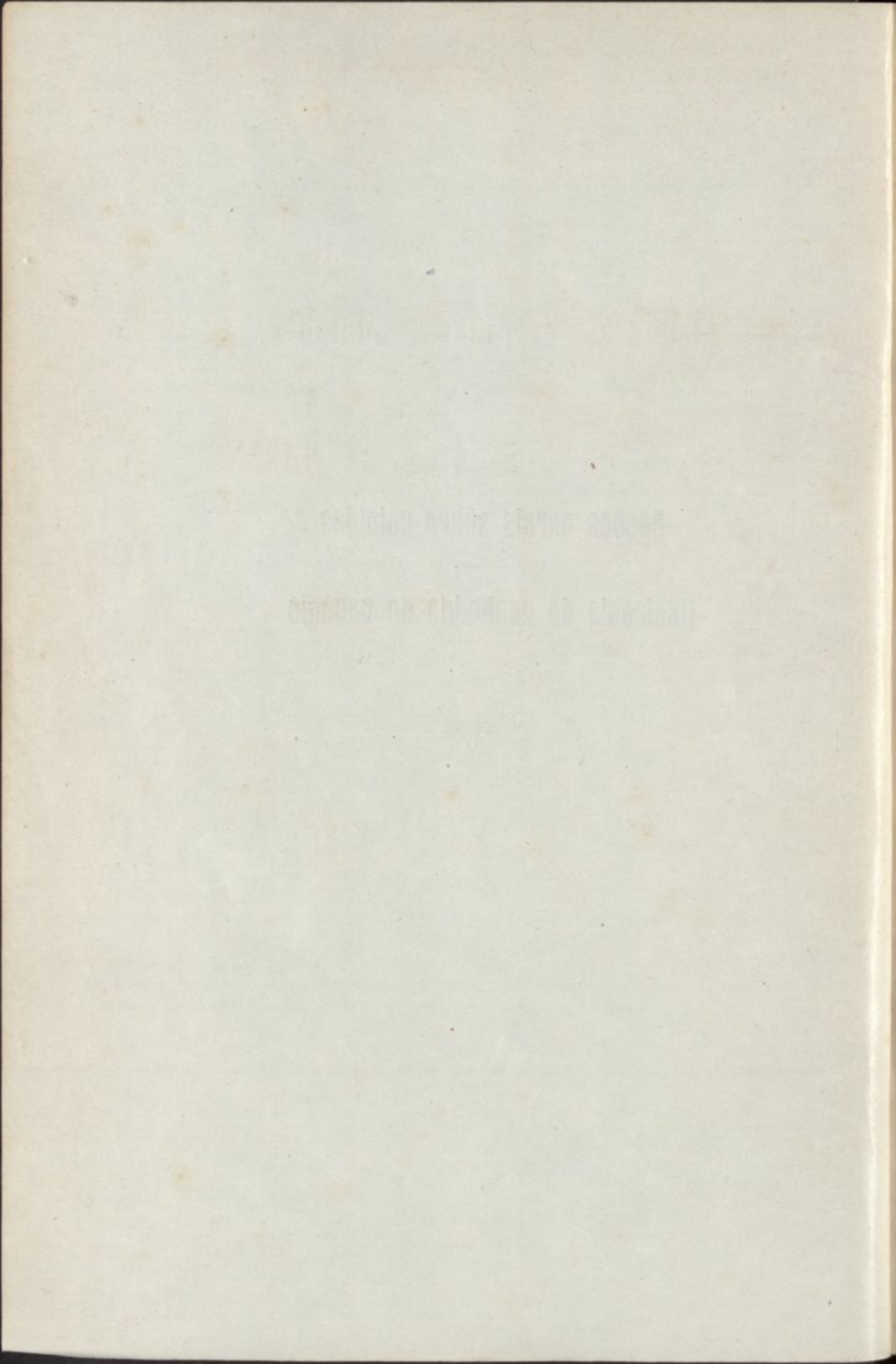
**Noções gerais sobre colóides**

**Tixotropia do pentóxido de vanádio**



COMISSÃO  
BIBLIOTECÁRIA DA UFPA  
1981

b13825112





RUY GUSTAVO COUCEIRO DA COSTA

Doutor em Ciências físico-químicas  
Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências

---

---

## Noções gerais sobre coloides

# Tixotropia do pentóxido de vanádio



COIMBRA  
TIPOGRAFIA DA ATLÂNTIDA  
1936

REVISTA DE CIÊNCIAS DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Revista de Ciências da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra

Revista de Ciências da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra

---

SEPARATA

DA

*Revista da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra*

VOL. V — N.º 5

---



COIMBRA  
REVISTA DE CIÊNCIAS DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA  
1951



## Prefácio

O livro que apresentamos, dissertação para concurso ao logar de professor catedrático da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra, não é para principiantes. Supõe que o leitor está de posse da matéria contida em livros elementares tais como «Grundzüge der Kolloidlehre» de Freundlich, «Colloids» de Kruyt, e «Phénomènes Colloïdaux» de Dubrisay.

Este trabalho também se não destina ao ensino. Pretendemos não só expor os nossos resultados sobre a tixotropia do pentóxido de vanádio, como também proporcionar aos iniciados um meio de aprofundarem um pouco os seus conhecimentos; não descuidámos, o que nos parece muito importante, as indicações acerca da literatura original; um livro, actualmente, vale tanto pelo que encerra, como pelas possibilidades de obter informação mais pormenorizada, que fornece ao leitor.

A matéria dos primeiros capítulos foi tratada com certa largueza, por envolver noções de importância fundamental, muitas vezes desprezadas.

\*

A rapidez, com que fomos obrigados a imprimir este trabalho, explica as numerosas imperfeições de revisão que nele se encontram. Julgamos, contudo, que podem, facilmente, ser corrigidas pelo leitor.

## Prefácio

Este livro tem por finalidade apresentar ao leitor os resultados das pesquisas realizadas no âmbito do Projeto de Pesquisa em História da Universidade Federal do Rio de Janeiro, sob a orientação do Prof. Dr. Sérgio Buarque de Holanda, e sob a direção do Prof. Dr. Sérgio Buarque de Holanda, e sob a direção do Prof. Dr. Sérgio Buarque de Holanda.

Este trabalho tem por finalidade apresentar ao leitor os resultados das pesquisas realizadas no âmbito do Projeto de Pesquisa em História da Universidade Federal do Rio de Janeiro, sob a orientação do Prof. Dr. Sérgio Buarque de Holanda, e sob a direção do Prof. Dr. Sérgio Buarque de Holanda, e sob a direção do Prof. Dr. Sérgio Buarque de Holanda.

Este trabalho tem por finalidade apresentar ao leitor os resultados das pesquisas realizadas no âmbito do Projeto de Pesquisa em História da Universidade Federal do Rio de Janeiro, sob a orientação do Prof. Dr. Sérgio Buarque de Holanda, e sob a direção do Prof. Dr. Sérgio Buarque de Holanda, e sob a direção do Prof. Dr. Sérgio Buarque de Holanda.

Este trabalho tem por finalidade apresentar ao leitor os resultados das pesquisas realizadas no âmbito do Projeto de Pesquisa em História da Universidade Federal do Rio de Janeiro, sob a orientação do Prof. Dr. Sérgio Buarque de Holanda, e sob a direção do Prof. Dr. Sérgio Buarque de Holanda, e sob a direção do Prof. Dr. Sérgio Buarque de Holanda.



## PARTE I

### Noções gerais sobre coloides

#### 1) Definição de coloides

Misturas tipicamente heterogêneas são aquelas em que, à vista desarmada ou com pequena amplificação, nós conseguimos distinguir porções com propriedades diferentes. A separação destas porções pode ser feita reversivelmente sem dispêndio de trabalho apreciável, por unidade de massa. Isto é devido ao facto de às regiões de transição corresponderem massas desprezíveis quando comparadas com a massa total. A destruição de certas superfícies de contacto e a formação de outras implica um trabalho que, relativamente a toda a massa, é desprezível. Outro tanto não sucede quando o estado de divisão é muito grande pois, neste caso, uma parte importante da substância ocupa a região de transição, e os fenómenos que nessa região se passam implicam um trabalho apreciável por unidade de massa.

As misturas formadas por partículas de pequenas dimensões devem corresponder propriedades diferentes das das misturas de divisão grosseira. Mesmo agregados formados por uma só substância têm propriedades que dependem do estado de divisão, desde que este seja suficientemente grande.

Se formos aumentando o estado de divisão, chegamos finalmente à dispersão molecular e, portanto, às soluções perfeitas, que têm propriedades inteiramente diferentes das propriedades das misturas heterogêneas. Na prática, as influências do estado de divisão começam a fazer-se sentir para dimensões inferiores  $1\mu$ , não podendo contudo este número ser considerado como aplicável a todos os casos.

O estado de grande divisão é denominado estado coloidal, e a química e a física coloidais ocupam-se do estudo das substâncias neste estado. Existem misturas coloidais sólidas, líquidas e gasosas. No nosso caso particular interessam-nos principalmente as líquidas, e dessas nos vamos ocupar.

O estado coloidal não é privativo de certas espécies de matéria, mas sim um estado que tôdas podem tomar.

A distinção entre mistura com dispersão molecular e mistura com dispersão coloidal, não pode ser feita, pois soluções em que um dos componentes tenha moléculas muito grandes ( $1\mu$  a  $1\mu\mu$ ) apresentarão as propriedades que atribuímos às soluções coloidais. Mesmo algumas soluções tipicamente coloidais são hoje consideradas por Pauli, <sup>(1)</sup> Staudinger, <sup>(2)</sup> Loeb, <sup>(3)</sup> Duclaux <sup>(4)</sup> e outros como tendo dispersão molecular.

As principais características das soluções coloidais são:

1) A heterogeneidade ótica, seja o aparecimento do cone de Tyndall ou o aparecimento de partículas quando o exame microscópico ou macroscópico é feito perpendicularmente à direcção da iluminação.

— A intensidade da luz emitida perpendicularmente à direcção de iluminação é dada, para partículas não condutoras, não côradas e esféricas, pela fórmula de Rayleigh <sup>(5)</sup>. Para outras partículas temos os estudos de Gans <sup>(6)</sup> e Mie <sup>(7)</sup>. Essa intensidade depende não só do tamanho das partículas como também da diferença entre o índice de refração da partícula e o do meio dispersivo. Quando esta diferença é nula, a intensidade é nula, e a intensidade aumenta com o tamanho das partículas, passando por um máximo para depois novamente diminuir. Portanto, soluções com moléculas de dimensões acima dum certo valor serão óticamente heterogêneas, e soluções de dispersão mais grosseira do que a molecular, mas tais que o tamanho da partícula não atinge determinado valor (tanto maior quanto menor a diferença de índices de refração), serão óticamente homogêneas. Além disso, como a intensidade da luz desviada depende da intensidade de iluminação, a heterogeneidade depende do método de observação. —

— Tôda e qualquer distinção baseada nestas observações é arbitrária. —

2) O comportamento na ultrafiltração, ou seja passagem através de membranas de poros com pequenas dimensões.

— Tudo depende do tamanho da partícula, ou molécula, e, portanto, êste método também não pode fornecer uma base para a distinção. —

3) O comportamento na difusão através de geleias.

— Podemos dizer exactamente o que dissemos no caso anterior.



4) Numa solução coloidal não podemos, geralmente, falar de solubilidade, como sucede nas soluções perfeitas. Não podemos, por ex., falar numa solução saturada de ouro coloidal, ou numa solução saturada de gelatina.

— A saturação bem definida implica o equilíbrio com um precipitado cristalino em estado de divisão superior a  $1\mu$ , e os precipitados que obtemos por coagulação duma solução coloidal não estão nestas condições. Conforme as condições de precipitação, algumas hoje ainda não reguláveis, assim podemos obter precipitados com divisão diferente e com cristalização imperfeita. A formação de pequenos cristais é fácil de explicar no caso de moléculas grandes, em que a orientação é necessariamente lenta. Além disso, devido à extrema divisão, dão-se fenómenos de adsorção e os precipitados raras vezes são puros. Há contudo soluções coloidais em que podemos falar de solubilidade, por ex., as de enxofre preparadas por Oden (8). —

— É também muitas vezes tomado como falta de solubilidade a chamada regra do precipitado de Ostwald (9). — Esta regra diz-nos que, para uma mesma quantidade de líquido peptizante e para uma mesma concentração de peptizador, a quantidade de precipitado peptizada depende do peso do precipitado que está em contacto com o líquido; a quantidade peptizada aumenta com este peso, passa por um máximo e diminui novamente. — Se se tratasse duma dissolução, a quantidade dissolvida seria independente do peso do precipitado. —

— A regra do precipitado é explicada por Ostwald considerando o potencial  $\zeta$  que adiante estudaremos. Veremos que este potencial aumenta com a concentração do electrólito, passa por um máximo e diminui novamente, e que a estabilidade duma solução coloidal aumenta quando aumenta o valor de  $\zeta$ . Quando a quantidade de peptizador é pequena, a concentração do electrólito neste mantém-se elevada, pois apenas uma pequena quantidade é adsorvida; quando a quantidade de precipitado aumenta, a concentração do electrólito peptizador vai diminuindo sempre; passamos pelos valores correspondentes ao máximo de  $\zeta$ , e depois novamente pelos correspondentes a uma diminuição. A quantidade de substância peptizada aumenta com  $\zeta$ , e assim temos explicada a forma da curva de peptização. —

— A base de toda a explicação é o equilíbrio de adsorção e, como veremos mais adiante, nada distingue um destes equilíbrios

dam equilíbrio químico. Trata-se da formação de vários compostos, com solubilidades diferentes, do peptizador <sup>(10)</sup> e precipitado. A solubilidade do composto será tanto maior quanto maior fôr a sua carga eléctrica. —

5) Algumas soluções coloidais são coaguladas por quantidades mínimas de electrólito, o que geralmente não succede com a formação, a partir de soluções perfeitas, de compostos insolúveis.

— Pode isto ser considerado como uma conseqüência do elevado peso molecular do coloide. Um ácido gordo monobásico em  $C_5$  requiere por unidade de massa, e para a precipitação completa, uma quantidade de sal de bário muito maior do que um ácido em  $C_{50}$ , mesmo que êste último forme uma solução perfeita. —

6) A cinética da coagulação. Como mais adiante se verá, difere da cinética da cristalização.

— É preciso, contudo, que, em primeiro lugar, contemos com a presença de grandes moléculas difíceis de orientar, e que, depois, vejamos que a velocidade de cristalização é medida em relação a uma superfície em repouso, ao passo que na coagulação se reúnem partículas com movimentos comparáveis. A coagulação pode ser considerada como uma cristalização nestas condições. —

— A formação dos coágulos deve também, muitas vezes, ser comparada com a formação duma fase com composição diferente, e não com uma cristalização. —

7) Os fenómenos electrocinéticos. Como explicá-los supondo a dispersão molecular?

— Todos os fenómenos electrocinéticos se explicam considerando a partícula como um electrólito dissociado, e até um dos processos para calcular o potencial electrocinético é perfeitamente igual ao que Debye e Hückel usam para calcular a actividade dum ião; a carga da partícula será tanto maior quanto maior fôr a dissociação. Além disso, mesmo que tomemos em conta a adsorção, não se pode negar que esta, em muitos casos, é um fenómeno químico e que, portanto, nada se opõe a que a partícula seja uma molécula. —

— A estabilidade da solução é tanto maior quanto maior fôr o potencial electrocinético, assim como a solubilidade duma substância com moléculas neutras insolúveis será tanto maior quanto maior fôr a dissociação. —



A diferença entre solução coloidal e solução perfeita é definida como dissemos, com uma precisão tão grande quanto possível, pois não se podem evitar os casos de dúvida; entre as soluções coloidais típicas e as soluções perfeitas há tôdas as transições. Sempre que se trata de casos desta natureza achamos pouco lógico levar as definições muito longe, pois caímos em arbitrariedades.

Não devemos atribuir o comportamento próprio das soluções tipicamente coloidais a uma dispersão diferente da molecular, pois até no seu movimento Browniano, que segue as leis da agitação térmica, nós podemos comparar as partículas a moléculas.

Foi durante muito tempo considerado como decisivo para o abandono da estrutura molecular das partículas o facto de algumas soluções coloidais mostrarem, quando examinadas com raios X, as interferências próprias dos pós cristalinos. A partícula deveria, nestes casos, ser comparada a um cristal e, portanto, como era admitido, a um agregado de moléculas. Como vamos ver, tudo resulta duma má interpretação da estrutura dum cristal<sup>(11)</sup>.

Um estudo pormenorizado pelos raios X leva a admitir que as forças que reúnem os átomos que compõem um cristal são tôdas, por vezes, de natureza química. Um bom exemplo é o do diamante, em que à volta dum átomo de carbone se acham distribuídos, com simetria tetraédrica e a distância de aproximadamente 1 angström, quatro outros átomos de carbone; como todos estão nas mesmas condições, não podemos isolar dentro do cristal unidades comparáveis às moléculas gasosas ou em solução. A distância de 1 angström é menor do que a determinada por Debye para a ligação C—Cl no tetracloreto de carbone gasoso e é então lógico supor que as forças que unem os átomos no cristal são de natureza química. Esta hipótese ganha ainda mais valor quando se compara a energia necessária para romper as ligações do cristal com a correspondente à rotura duma cadeia carbonada, pois são da mesma ordem de grandeza.

Nos cristais de alguns sais, os átomos estão distribuídos de maneira a satisfazer os números de coordenação, como demonstrou Goldschmidt. Como cada átomo está ligado com muitos outros e, como não podemos discriminar aquele a que pertence, é impossível isolar unidades comparáveis às moléculas duma solução; as distâncias entre os átomos são as que se podem prever, a partir dos seus raios, para um contacto directo. Temos



um novo caso de ligações de natureza química e chegamos à conclusão desconcertante, mas de uma lógica inegável, de que o cristal é comparável a uma molécula gigante. Quando pensamos que cristais com pesos elevados podem ser moléculas, não nos deve repugnar admitir o mesmo para as partículas coloidais.

Nem todos os cristais podem ser comparados a moléculas, e há transições interessantes. Na grafite as ligações são, no plano paralelo ao plano de clivagem, de natureza química, mas os planos estão reunidos por forças doutra natureza; nas parafinas as forças só são de natureza química ao longo de algumas arestas. Na ureia temos só moléculas ligadas por forças não químicas.

A perturbação introduzida pela incerteza da estrutura não é grande, pois muitas teorias estabelecem-se independentemente das forças que unem os componentes da partícula. Não podemos contudo deixar de notar a aproximação entre forças químicas e físicas a que estes casos conduzem.

No caso de compararmos uma partícula coloidal a uma molécula, temos de supor que esta se pode decompor com facilidade e de contar com impedimentos estereoquímicos freqüentes. Voltaremos com freqüência a este assunto.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) Pauli und Valkó. Kolloidchemie der Eiweisskörper.
- 2) Staudinger. Die Hochmolekularen organischen Verbindungen. Kautschuk, Zellulose.
- 3) J. Loeb. Les proteines. Theorie des propriétés colloïdales.
- 4) Duclaux. Les colloïdes.
- 5) J. W. Strutt. (4) 41-107, 274, 447-1871 (5) 12-81-1831; 47-375-1899.
- 6) Gans. Ann. Phys. (4) 25-377-1908.
- 7) Mie. Ann. Phys. (4) 37-881-1912.
- 8) Odén. Nova Acta Upsala. (4)-3-N.º 4-1913.
- 9) Wolf. Ostwald. Koll. Zeit. Publicações em todo o ano de 1927. Veja-se a discussão com Sörensen em Koll. Zeit. 49-188-1929, 49-16-1929.
- 10) Veja-se o trabalho realizado por K. Coper neste Laboratório. (No prelo).
- 11) Veja-se sobre este assunto Meyer und Mark. Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe; Bragg. The crystalline state.

## II) Constituição química da partícula coloidal

A análise completa da solução coloidal não pode, só por si, resolver o problema da composição química da partícula, pois numa solução coloidal temos a considerar as seguintes partes: líquido intermicelar e micela; nesta temos ainda a considerar a partícula e o ião contrário (*Gegenion*), este em solução perfeita. Líquido intermicelar é a solução em que se movem as partículas. Micela é a partícula carregada e o ião contrário; a micela pode ser constituída por uma molécula neutra, ou pelos iões resultantes da sua dissociação. Ficam assim bem definidos os termos, líquido intermicelar, micela, partícula e ião contrário.

Para sabermos como as substâncias que constituem a solução se dividem por estas três partes, as indicações da análise da solução são insuficientes. Vamos ver como se pode resolver o problema.

Consideremos o caso mais simples de haver apenas uma espécie de partículas. A composição do líquido intermicelar pode, pelo menos numa primeira aproximação, ser considerada como igual à do ultrafiltrado. Desde que conheçamos a composição total da solução, ficamos sabendo qual é a composição da micela, pois o ião contrário não pode ser retirado em quantidade apreciável; isso causaria uma diferença de potencial muito grande entre as duas faces do ultrafiltro, o que impediria a saída do ião.

Desde que haja apenas um ião de sinal contrário ao da partícula, o ião contrário é necessariamente dessa espécie, e temos então de saber como se distribui pelo interior e exterior da partícula, ou melhor, a parte que forma o ião contrário e a parte que entra na constituição da partícula. Doseando este ião na solução coloidal por um processo físico (que não implica a modificação da solução), a diferença entre o valor assim achado e o valor achado no ultrafiltrado dá-nos a quantidade de ião contrário. Claro está que a quantidade de ião ligado à partícula não se manifesta na dosagem física, e, portanto, a diferença entre a quantidade total de ião (ião ligado à partícula, ião contrário e ião do ultrafiltrado) que se manifesta na análise da solução pelos processos correntes e a soma ião contrário mais ião do ultrafiltrado, dá nos a quantidade de ião ligado à partícula. Quando se podem determinar



todos os iões, não é preciso conhecer o ultrafiltrado. O método físico mais usado para estas determinações é o método potenciométrico. O método conductimétrico pode também dar bons resultados.

A aplicação do método potenciométrico não traz dificuldade, pois trata-se de valores que podem ser calculados directamente pelas fórmulas conhecidas. A aplicação do método conductimétrico é mais incerta, pois implica várias determinações.

A conductibilidade dum sole é a soma das conductibilidades dos iões que o formam e da conductibilidade da partícula coloidal. A conductibilidade dos iões não ligados à partícula coloidal pode ser considerada como igual à conductibilidade do ultrafiltrado, portanto, a conductibilidade devida à partícula e ao seu ião contrário é dada pela fórmula de Duclaux (1):

$$\lambda_x = \lambda - \lambda_\mu (1 - v)$$

$\lambda_x$  = conductibilidade devida à micela,  
 $\lambda$  = conductibilidade de sole  
 $\lambda_\mu$  = conductibilidade do ultrafiltrado  
 $v$  = volume das micelas.

Quando  $v$  é desprezível, temos

$$\lambda_x = \lambda - \lambda_\mu.$$

Ora esta conductibilidade é, quando admitimos as fórmulas de Kohlrausch, dada pela fórmula de Pauli (2):

$$\lambda_x = \frac{m}{A} u + \frac{m}{A} v,$$

em que  $A$  é o electro-equivalente do coloide, ou seja o número de moléculas-gramas da substância que predomina na partícula coloidal (considerando como molécula-grama o peso correspondente á fórmula empírica) correspondente a um Faraday,  $m$  é o número de moléculas-gramas da mesma substância por unidade de volume,  $u$  é a mobilidade do ião contrário e  $v$  a mobilidade da partícula, ou seja a velocidade de cataforése para um campo eléctrico igual à unidade. Desde que conheçamos  $A$ , sabemos que a esse peso corresponde um equivalente-grama de ião contrário, e ficamos, portanto, conhecendo a concentração deste ião na solução.



Quando a solução contém vários íões de ambos os sinais, o conhecimento da concentração desses íões permite calcular a concentração equivalente de íão contrário, desde que utilizemos a lei da neutralidade. Neste caso, temos de aplicar o método potenciométrico, pois a natureza do íão contrário não é determinada.

A pressão osmótica pode também dar indicações sobre a constituição da partícula, e mais adiante veremos como Mc. Bain aproveitou esta grandeza.

A constituição da micela pode também ser determinada por coagulação e análise do coágulo. Este processo pode ser aplicado para o conhecimento da composição do ultrafiltrado, supondo este igual ao líquido que se separa do coágulo e aplicando a correcção devida ao electrólito coagulante.

Todos os processos que se fundam na separação do sole em duas partes e estudo separado dessas partes, tem uma incerteza grande, e essa incerteza deriva do perigo inerente à separação, que pode produzir variações na distribuição da substância entre a micela e líquido intermicelar. Essas variações foram já verificadas no caso da ultrafiltração (3) e são correntes na coagulação, em que há trocas de íões entre a partícula e o líquido coagulante. O equilíbrio de Donnan pode causar uma diferença entre o líquido intermicelar e o ultrafiltrado.

Quando empregamos o método conductimétrico, há uma grande incerteza nas fórmulas com que se fazem os cálculos, pois, até hoje, estes tem sido feitos empregando fórmulas em que se desprezam as acções electrostáticas dos íões, como a de Pauli que já citámos. Um emprêgo das equações deduzidas por Onsager (4), para os electrólitos, tomando em conta a constituição da dupla camada eléctrica de que mais adiante falaremos, levariam certamente a um melhor resultado.

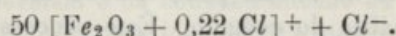
No que diz respeito ao método potenciométrico, o emprêgo das fórmulas de Nernst nunca pode conduzir a resultados exactos, pois essas fórmulas não são applicáveis quando a concentração iónica da solução é apreciável. Deve-se tomar em conta o coeficiente de actividade, o que até agora muitas vezes se despreza, ou se aplica usando valores um tanto arbitrários.

Os resultados até hoje obtidos podem apenas dar uma imagem grosseira da composição da partícula, pois, além do que dissemos, há a contar com erros experimentais importantes, que

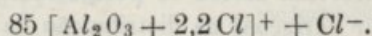
derivam em grande parte da acção dos electrodos sôbre a solução coloidal. O mesmo succede muitas vezes com as soluções perfectas, mas nunca com tanta freqüência.

Vamos dar alguns resultados de cálculos feitos pelos processos citados.

Wintgen e Biltz<sup>(5)</sup> calculam, a partir de determinações da composição da solução coloidal, composição do ultrafiltrado, conductibilidade da solução coloidal e conductibilidade do ultrafiltrado, a seguinte composição para a micela dum sol de hidróxido de ferro:



Pauli e Schmidt<sup>(6)</sup> calculam, a partir de determinações da composição da solução coloidal e determinações potenciométricas de  $H^+$  e  $Cl^-$ , para uma solução coloidal de  $Al(OH)_3$ , a seguinte composição da micela:



Os cálculos de Mc. Bain e dos seus colaboradores<sup>(7)</sup> fundam-se em primeiro lugar na variação da conductibilidade equivalente das soluções de sais alcalinos de ácidos gordos com a concentração; a partir do ácido em  $C_4$  nota-se que essa conductibilidade aumenta com a concentração, ao contrário do que succede com os ácidos mais baixos. Mc. Bain interpreta êste resultado supondo que as partículas teem uma mobilidade maior que os iões do ácido gordo, o que está de acôrdo com os cálculos, pois a carga das partículas por unidade de superfície pode ser maior que a mesma carga nos iões grandes de ácido gordo. Supõe que a conductibilidade da solução é apenas devida a estas partículas e ao ião do sal, potássio-ião nas experiências feitas, e supõe também que a mobilidade das partículas é igual à do potássio-ião. Uma medida de conductibilidade combinada com uma medida potenciométrica da concentração do potássio-ião dá immediatamente a concentração equivalente das partículas. Uma medida da elevação do ponto de ebulição dá a concentração da parte perfeitamente dissolvida, pois a acção da parte coloidal é desprezível; esta parte dissolvida é dada pela soma: potássio-ião, anião do ácido gordo e sal do ácido gordo não dissociado. Subtraindo o potássio-ião fica-se com a soma anião do ácido gordo e sal



não dissociado, mas, como o anião de ácido gordo é igual ao potássio-ião menos concentração equivalente das partículas, fica-se conhecendo a concentração do anião e do sal não dissociado. A diferença entre a quantidade total de ácido gordo na solução e a soma anião mais sal não dissociado, dá-nos a quantidade de sal coloidal. Baseando-se em resultados obtidos com a ultrafiltração, Mc. Bain supõe que nos sabões o coloide, carregado fortemente, forma pequenas partículas resultantes duma aglomeração de aniões de ácido gordo, e que uma outra parte formada por partículas pouco carregadas é o resultado de aglomerações de moléculas de sal neutro com uma quantidade desprezível de anião. A ultrafiltração pode dizer como o coloide se distribui pelas duas partes, mas também, como conhecemos a concentração do anião de ácido gordo e a do potássio-ião, a lei da electro-neutralidade dá-nos a quantidade de aniões que forma o coloide mais carregado. Fica assim, segundo Mc. Bain, conhecida a distribuição da substância pelas diferentes partes do coloide. O método é complicado e baseado em hipóteses que, embora admissíveis, necessitam confirmação.

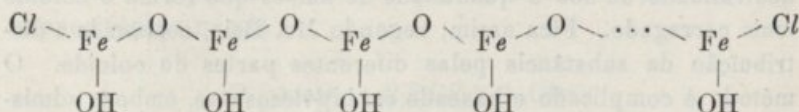
O problema da constituição da partícula não fica por nenhum destes processos completamente resolvido. Falta em primeiro lugar saber a quantidade de solvente associado com a partícula, mas este problema será tratado mais adiante, pois merece referência especial. Falta depois saber como estão ligados os elementos que as observações citadas mostram ser componentes da partícula; para isso não bastam essas observações. Por exemplo, nas partículas de soluções coloidais de metais, preparadas por pulverização eléctrica, há sempre uma certa percentagem de óxido, e para a determinar é preciso submeter a solução a uma redução, o que nem sempre é simples, pois o redutor pode actuar sobre outras partes da solução; também se pode coagular a solução e determinar a percentagem de óxido no coágulo. Na partícula do sole de hidróxido de ferro há cloro, e só podemos garantir que não é cloro livre, mas sim combinado.

A análise dos coágulos pelos raios X pode dar indicações sobre a natureza das partículas. Por exemplo, o coágulo obtido a partir das soluções de prata e ouro mostra nitidamente interferências que se podem atribuir a cristais submicroscópicos de prata e ouro, as soluções velhas de óxido de ferro dão coágulos que mostram as interferências da goetite<sup>(8)</sup> e as soluções



preparadas a partir de cloreto férrico concentrado dão coágulos que mostram às interferências dum cloreto básico (9). É, portanto, de crer que a partícula de ouro seja formada por cristais submicroscópicos de ouro tendo iões adsorvidos, e que o mesmo suceda com a de prata. Nas soluções velhas de hidróxido de ferro a partícula deve conter goetite, mas nas novas a partícula é formada por substância amorfa; não podemos contudo garantir que a solução velha só contém partículas cristalinas. A partícula pode ser um agregado de goetite e  $Fe(OH)_3$  amorfo, ou haver umas partículas cristalinas e outras amorfas; sobre este ponto nada nos dizem os raios X.

O problema não pode ser resolvido com os conhecimentos actuais e Duclaux (10) considera a partícula de óxido de ferro como formada por moléculas da seguinte natureza:



parcialmente dissociadas, ao passo que, geralmente, a consideramos como formada por um agregado de moléculas de hidróxido de ferro e de cloreto básico de ferro, unidas por forças semelhantes às de Van der Waals.

Staudinger (11) considera com uma prova da natureza molecular de algumas micelas o facto de o volume próprio das partículas, calculado a partir da viscosidade pela fórmula de Einstein, ser uma constante independente da temperatura, e, a partir desse número, calcula o peso molecular do coloide como se verá mais adiante. Svedberg, a-pesar-de nunca o dizer concretamente, parece considerar a homodispersidade dum sole como uma prova da estrutura molecular das partículas, e, de facto, o argumento parece-nos de peso.

Loeb (12) e Pauli (13) consideram as proteínas como molecularmente dispersas nos seus soles, e para isso baseiam-se no estudo electroquímico e osmótico desses soles e também nas reacções desses mesmos soles com os ácidos bases e sais. Na verdade, no comportamento electroquímico há analogias flagrantes com os electrólitos perfeitamente dissolvidos, e o facto de as combinações com os ácidos e bases se darem a maior parte das vezes segundo a lei das proporções definidas torna provável essa

hipótese, tanto mais que a maior parte dos soles de proteína estudados por Svedberg <sup>(14)</sup> se mostrou homodispersa. Contudo, a analogia entre as soluções coloidais e as soluções perfeitas de electrólitos não é completa, como o demonstra Mukherjee <sup>(15)</sup>, mas nem por isso podemos excluir a hipótese duma dispersão molecular.

As análises que referimos permitem-nos apenas caracterizar as substâncias que existem em quantidade apreciável, mas há substâncias que, embora existindo em pequena quantidade, são essenciais para a estabilidade do sole. São estas muitas vezes as que formam os iões que carregam a partícula.

A carga da partícula pode ser proveniente da sua ionização como, por exemplo, nas proteínas, que são substâncias com carácter anfotérico, nos soles de hidróxidos metálicos, e, em geral, nos soles de electrólitos insolúveis no sentido clássico da palavra. Nos soles formados por substâncias simples temos que recorrer à adsorção, notando que isto não exclui a estrutura molecular, pois nada nos garante que a adsorção não seja um fenómeno químico. Muitas vezes é difícil caracterizar os iões adsorvidos, mas há casos em que a sua natureza está elucidada: no sole de enxôfre de Odén <sup>(16)</sup> caracteriza-se bem a presença de iões do ácido tiosulfúrico ou dos ácidos tiónicos, que provavelmente estão adsorvidos e originam a carga; nos soles de ouro <sup>(17)</sup> parece que se formam iões do ácido áurico ou então, na presença de substâncias que contenham iões capazes de formar com o ouro complexos negativos, como os halogéneos, formam-se os iões desse complexo, que são adsorvidos; o facto de a presença dessas substâncias favorecer a formação das soluções coloidais de ouro favorece muito a hipótese.

Interessante é a observação de Kruyt <sup>(18)</sup> que demonstra, em alguns casos, que não só o ião próprio da partícula pode ser adsorvido e carregar a partícula, mas que também o fazem os iões seus isomorfos; Kruyt diz mais que só os isomorfos o conseguem. Por exemplo, o iodeto de prata coloidal é carregado negativamente pelos cloretos e brometos, mas nunca por outros iões; Kruyt demonstra, por exemplo, que no caso dos fosfatos, em que aparentemente a partícula é carregada pelo fosfato-ião, se dá uma dupla decomposição com formação de iodeto, que depois vai carregar a partícula. A adsorção é, portanto, específica e só são adsorvidos aqueles iões que se adaptam bem ao edificio cristalino da partícula.



## BIBLIOGRAFIA

- 1) Duclaux. J. Chimie Physique 7-420-1909.
- 2) Pauli und Valkó. Elektrochemie der Kolloide.
- 3) por ex. Pauli und Fuchs Koll. Beih. 21-205-1925 Mukherjee. Koll. Zeit. 23-36-1933.
- 4) Onsager. Phys. Zeit. 27-358-1926; 28-277-1927.
- 5) Wintgen und Biltz. Zit. Phys. Chem. 107-403-1924.
- 6) Pauli und Schmidt. Zeit. Phys. Chem. 129-199-1927.
- 7) Mc. Bain. Die Seifen.
- 8) Boehm und Niclassen. Zeit. an. Chem. 132-1-1923 Boehm. 149-203-1925.
- 9) Boehm. Loc. cit.
- 10) Duclaux. Les colloides.
- 11) Staudinger. Die hochmoleculare organische Verbindungen.
- 12) Loeb. Les proteines. Theories des propriétés colloïdales.
- 13) Pauli und Valkó. Loc. cit.
- 14) Svedberg. Koll. Zeit. 67-2-1934.
- 15) Mukherjee. Koll. Zeit. 62-257-1833; 63-36-1933; 65-72-1933.
- 16) Odén. Der Kolloide Schwefel.
- 17) Eirich und Pauli. Koll. Beih. 30-113-1930.
- 18) Kruyt e colaboradores. Zeit. Phys. Chem. 139-53-1928 e seg.

## III) Hidratação da partícula coloidal

A água ligada à partícula coloidal, ou água de hidratação, tem na solução um papel diferente da água livre, e nesta diferença se fundam os métodos para a sua determinação.

Schulz<sup>(1)</sup> funda o seu método em medidas de pressão osmótica, a que aplica a equação de Budde. Supõe que a partícula coloidal se comporta como um gele que incha em presença dum líquido, hipótese já usada com sucesso por Loeb<sup>(2)</sup> para explicar a viscosidade das soluções de proteínas. Nestas condições a pressão osmótica é dada pela equação :

$$P [V - b] = \frac{RT}{M}$$

em que V é o volume correspondente, na solução, a um grama do coloide seco, b o volume próprio do número de partículas correspondente a um grama, e M o peso molecular do coloide. Esta equação implica a ausência de ionização, pois nesse caso teria-



mos de atender ao equilíbrio de Donnan. Como Schulz bem salienta, o seu método só se aplica a coloides com dissociação desprezível. Além disso,  $b$  não é constante, pois a quantidade de água absorvida por um gele depende da pressão de absorção. Esta pressão é igual à pressão osmótica visto que as partículas do sole estão em equilíbrio com a água quando se faz a medida.

Para determinar o valor de  $M$ , Schulz sabendo que

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{P V}{R T} = \frac{1}{M},$$

faz uma extrapolação para esse valor de  $V$ , ou seja para a concentração 0; chega assim ao valor de  $M$ . Entrando com esse valor na equação da pressão osmótica para outros valores de  $V$ , determina  $b$ .

Schulz estudou a variação de  $b$  com a pressão osmótica e verificou que esta variação era bem representada pela equação de Freundlich e Posnjak<sup>(3)</sup>:

$$P = K b^{-\nu}$$

em que  $K$  e  $\nu$  são constantes. Esta equação representa a variação do volume do gele em função da pressão de imbibição, e Schulz verificou que a podemos aplicar, com as mesmas constantes, ao volume próprio das partículas; para isso comparou a equação obtida para a imbibição da gelatina e da borracha com a mesma equação para o volume das partículas no sole. Portanto, uma vez conhecidos os valores de  $K$  e  $\nu$ , podemos calcular directamente o valor de  $b$  sem necessidade de conhecermos o peso molecular.

Para calcular a partir de  $b$  a quantidade de água associada, é preciso conhecer o volume da partícula do coloide menos o da água de hidratação, e para isso precisamos de conhecer a forma da partícula e as suas dimensões.

O trabalho de Schulz foi criticado por Wo. Ostwald<sup>(4)</sup>, mas as suas objecções não nos parecem concludentes. A crítica deve ser dirigida ao mecanismo da hidratação, porque nos casos em que se verificam as conclusões de Schulz difficilmente podemos supôr que a partícula corresponde a uma molécula, pois nesse caso

deveríamos considerar toda a água do gele como combinada, o que se não verifica.

Polanyi<sup>(5)</sup> realizou experiências no sentido de determinar aquilo a que chamou «espaço não solvente dum coloide», e para isso estudou a influência dos coloides na solubilidade de não electrólitos; essa influência foi atribuída ao facto de alguma água estar associada com a partícula coloidal, e, portanto, por um cálculo simples, determinava essa água. Weber<sup>(6)</sup> seguiu um processo semelhante.

Gortner e Newton<sup>(7)</sup> seguiram um método crioscópico: determinaram o ponto de congelação da solução coloidal, juntaram uma certa quantidade de açúcar, e determinaram novamente o ponto de congelação. Conhecendo a água total da solução coloidal, calculando o abaixamento que o açúcar deveria produzir nessa água e conhecendo o abaixamento real, a água de hidratação é dada pela fórmula:

$$A = \frac{[\Delta_o - \Delta] - \Delta_c}{\Delta_p - \Delta}$$

$A$  = água de hidratação.  
 $\Delta_o$  = abaixamento de ponto de fusão provocado pelo coloide e açúcar.  
 $\Delta$  = abaixamento provocado pelo coloide.  
 $\Delta_c$  = abaixamento correspondente ao açúcar dissolvido na água total da solução coloidal.

Para calcularmos a água associada com um grama do coloide basta dividirmos  $A$  pelo peso do coloide seco que existia na solução.

Briggs<sup>(8)</sup>, numa série de determinações feitas pelo processo de Gortner, melhorou os cálculos atendendo, como é natural, à actividade da água em contacto com o coloide, e verificou que a água de hidratação variava com a actividade. Portanto, falar pura e simplesmente em água de hidratação não é lógico; devemos falar da água de hidratação a uma certa actividade (notemos que o mesmo se conclui dos trabalhos de Schulz). Briggs utilizou também medidas de pressão de vapor, processo já usado por Hill<sup>(9)</sup>. A partir destas medidas e das leis de Raoult, um cálculo semelhante ao de Gortner dá-nos a água de hidratação. Os resultados obtidos pelos dois processos foram concordantes.

Rubner<sup>(10)</sup> e depois Thoenes<sup>(11)</sup> e Robinson<sup>(12)</sup> arrefeciam as soluções coloidais a 20° e depois, medindo o calor de liquefacção da mistura assim obtida, calculavam a água que tinha solidificado; consideravam a parte não solidificada como combinada



com o colóide. Este método, como Briggs salienta, não pode dar bons resultados, pois a todo e qualquer sal que forme uma eutética abaixo de 20° atribuiríamos água de hidratação, mesmo que esse sal cristalizasse anidro. Para soluções coloidais que coagulem acima desta temperatura, pode o método dar bons resultados, mas é preciso entrarmos com a actividade da água.

Dumanski (43) calcula a água de hidratação juntando a um peso conhecido do colóide um peso conhecido duma solução de açúcar, separando por ultrafiltração o líquido, intermicelar e medindo a concentração do açúcar nesse líquido, refractometricamente ou polarimetricamente. Supondo que o colóide contém  $a$  % de água, que a solução de açúcar contém  $b$  % de açúcar, que ao peso  $A$  do colóide juntamos o peso  $B$  da solução de açúcar, que o ultrafiltrado mostra uma concentração  $b'$  de açúcar, a água combinada é dada pela fórmula:

$$x = \frac{aA}{100} + B \frac{b' - b}{b'} - \frac{Bb}{100}$$

Marinesco (44) funda-se nos trabalhos de Debye (45) sobre a polarização dieléctrica. Como se sabe, esta polarização é devida em parte à deformação do edifício electrónico pelo campo eléctrico, e em parte devida à orientação dos dipolos que possivelmente existam no dieléctrico. Marinesco supõe que a água de hidratação não pode ser orientada pelo campo, e daí deduz as suas fórmulas. Seja  $M_1$  o peso molecular da água,  $M_3$  o peso molecular do colóide,  $C_1$  a fracção molar da água livre,  $C_2$  a fracção molar da água de hidratação,  $C_3$  a fracção molar do colóide,  $\Pi_1$  a polaridade molar da água livre (dipolos orientáveis),  $\Pi_2$  a polaridade molar da água de hidratação (dipolos não orientáveis),  $\Pi_3$  a polaridade molar do colóide,  $\varepsilon$  a constante dieléctrica da solução e  $d$  a sua densidade. As polaridades molares atrás referidas são dadas pela fórmula:  $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \Pi$  e que  $\varepsilon$  é a constante dieléctrica. No caso de a molécula do colóide ser homopolar temos:

$$\begin{aligned} \Pi_{\text{solução}} &= \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \left( M_1(C_1 + C_2) + M_3 C_3 \right) \frac{1}{d} = \\ &= \Pi_1 C_1 + \Pi_2 C_2 + \Pi_3 C_3 \end{aligned}$$

e desta equação, como tódas as outras grandezas são conhecidas, tiramos  $C_2$ , que nos dá a água de hidratação. A constante dieléctrica da água de hidratação é suposta igual à do gelo, pois neste os dipolos também não são orientáveis. O valor de  $\epsilon$  para o coloide corresponde a esse valor para a substância sêca.

Se a molécula do coloide é polar, a fórmula é mais complicada, pois temos de contar com o seu momento permanente e com a temperatura. Temos:

$$\Pi_{\text{solução}} = \Pi_1 C_1 + \Pi_2 C_2 + C_3 \left[ \frac{4}{3} \pi N \left( \alpha + \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kT} \right) \right]$$

em que  $N$  é o número de Avogadro,  $\alpha$  a deformabilidade de Lorenz-Lorentz,  $\mu$  o momento permanente da molécula,  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta. Como não conhecemos o momento permanente da molécula, esta fórmula não pode dar imediatamente o valor da água de hidratação. Se variarmos o comprimento de onda da radiação com que se determina a constante dieléctrica, podemos atingir uma região em que os dipolos do coloide, mais lentos, não se orientam e em que os dipolos do líquido sofrem orientação; neste caso a fórmula é a deduzida na ausência de polarização do coloide. Caso contrário, temos de determinar  $\mu$ , mas é mais simples estudar a variação da constante dieléctrica com o comprimento de onda, e, desde que conheçamos o comprimento da onda acima do qual a constante dieléctrica não sobe mais, podemos determinar o período de relaxação da rotação da molécula. Este período é deduzido a partir da frequência da radiação usada, ou das equações do movimento Browniano e da equação de Stokes para os movimentos em meios viscosos. Temos:

$$t_A = \frac{4 \pi \eta_0 \rho^3}{kT} \quad \begin{array}{l} t_A = \text{tempo de relaxação} \\ \eta_0 = \text{viscosidade da solução} \\ \rho = \text{raio da molécula ou partícula} \\ C = \text{velocidade da luz} \\ \lambda_A = \text{comprimento de onda das radiações} \end{array}$$

$$t_A = \frac{\lambda_A}{C}$$

Como o volume da molécula, suposta esférica, é:

$$V = \frac{4}{3} \pi \rho^3,$$



e o volume da molécula-grama é

$$V_M = \frac{4}{3} \pi r^3 N \quad N = \text{número de Avogadro}$$

temos :

$$V_M = \frac{1}{3} \frac{\lambda_A}{C} \frac{RT}{\eta_0}$$

Desde que conheçamos o peso molecular da partícula sem água de hidratação, podemos determinar o volume da água de hidratação e podemos fazer os mesmos reparos que fizemos a propósito dos resultados de Schulz; neste caso temos de supor a forma esférica.

A determinação da água de hidratação pode ainda fazer-se a partir de medidas de viscosidade. Einstein deduziu para partículas esféricas, quando não haja ionização e quando as partículas são rígidas, a seguinte equação :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 v)$$

$\eta$  = viscosidade da solução  
 $\eta_0$  = " do solvente  
 $v$  = volume total das partículas  
 num c. c. de solução

Conhecendo o valor de  $v$  para uma partícula esférica, e atribuindo à substância que juntamente com a água forma a partícula uma densidade igual à que tem no estado seco, podemos calcular facilmente o volume da água de hidratação.

A equação de Einstein <sup>(16)</sup>, deduzida nas condições acima referidas, tem sido usada sem atender a essas condições, e portanto os resultados obtidos nem sempre são de confiança. A equação de Kuhn <sup>(17)</sup> ou a de Eisenschitz <sup>(18)</sup> atendem ao desvio da esfericidade e a de Smoluchowski <sup>(19)</sup> à carga da partícula. Estas equações tem respectivamente a forma :

Kühn

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + 2,5 v + \frac{v}{16} \left( \frac{l}{s} \right)^2 \right] \quad \begin{array}{l} l = \text{comprimento da vareta} \\ s = \text{secção da vareta} \end{array}$$

Eisenschitz

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + v \frac{1,15}{\pi} \frac{\frac{l}{s}}{\log 2 \frac{l}{s}} \right]$$

Smoluchowski

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + 2,5 v \left( 1 + \frac{1}{\lambda \eta r^2} \left( \frac{D \zeta^2}{2 \pi} \right) \right) \right]$$

$\lambda$  = conductibilidade da solução  
 $D$  = constante dieléctrica  
 $\zeta$  = potencial electrocinético

Se, nas condições em que as fórmulas foram deduzidas, podemos determinar as grandezas diferentes do volume, estas podem ser usadas para a determinação do volume da água de hidratação. As fórmulas de Kuhn e Eisenschitz prestam-se mais à medida de desvios de esfericidade.

Dos métodos usados para a determinação do raio das partículas, há uns que entram com o raio da partícula sem a água de hidratação (supondo que a água de hidratação tem uma densidade igual à da água livre) e outros que determinam o raio verdadeiro da partícula; combinando uns com os outros podemos fazer uma ideia do raio da camada de hidratação. Svedberg <sup>(20)</sup> pretende fazer medidas desta natureza combinando medidas ultramicroscópicas do raio de partículas, que como veremos dão o raio sem a camada de hidratação, com os resultados obtidos com a ultracentrifuga. Os raios são calculados neste caso a partir da fórmula:

$$\frac{4}{3} \pi r_a^3 (\rho_s - \rho_a) \omega^2 x = 6 \pi \eta r_a \frac{dx}{dt}$$

$t$  = tempo  
 $r_a$  = raio aparente da partícula  
 $\rho_s$  = densidade da solução  
 $\rho_a$  = densidade do líquido intermicelar  
 $\omega$  = velocidade angular da ultracentrifuga  
 $x$  = distância do centro de rotação ao menisco de separação solução-líquido intermicelar

mas a fórmula exacta é:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_s - \rho_a) \omega^2 x = 6 \pi \eta R \frac{dx}{dt}$$

$r$  = raio da partícula sem água de hidratação  
 $R$  = raio verdadeiro

e portanto:

$$R = \frac{r^3}{r_a^2}$$

Conhecido  $r$  podemos calcular  $R$ .



Svedberg combina também o resultado de medidas de difusão com o resultado obtido com a ultra-centrifugadora; supõe que esta dá o raio sem a camada de hidratação, o que é aproximadamente verdade no caso de a densidade da água de hidratação não diferir notavelmente da densidade da água livre; as medidas de coeficiente de difusão dão o raio verdadeiro.

Os métodos que acabamos de referir podem, desde que sejam judiciosamente usados, dar-nos indicações sobre a quantidade de água de hidratação. É preciso que, ao empregarmos uma fórmula, não nos esqueçamos de verificar as condições em que foi deduzida, e de ver se o sistema em estudo satisfaz a essas condições; isto tem sido muito desprezado nos estudos sobre colóides, e tem levado ao cálculo de números que não oferecem nenhuma confiança.

Nenhum dos métodos nos dá indicações sobre o estado da água de hidratação. Pode ser água combinada, pode ser água adsorvida (notando que as causas da adsorção são hoje desconhecidas e é possível que aquilo a que se chama adsorção nem sempre tenha a mesma causa), pode ser considerada como uma camada de água no estado sólido; a diferença entre a água livre e a água de hidratação pode apenas ser devida à orientação, dos dipolos da água, no campo provocado pela partícula carregada. Notemos que os diferentes estados que citamos não são necessariamente diferentes, pois a adsorção pode atribuir-se apenas à orientação dos dipolos, mas podem também intervir forças de afinidade química e outras<sup>(21)</sup>. Este aspecto do problema está completamente obscuro. Uma tentativa para explicar a adsorção e a hidratação, entrando apenas com acções electrostáticas, é citada por Gyemant<sup>(22)</sup>, mas faltam dados numéricos.

Sobre a retenção mecânica da água veja-se Haller<sup>(23)</sup>. Este autor supõe que as partículas ou moléculas formam edifícios fechados que retêm a água.

Os métodos referidos estão longe de dar resultados concordes. Por exemplo, para a gelatina, Marinesco avalia a água combinada em 0,013 grs. por gr. de gelatina, ao passo que a partir das fórmulas de Einstein e Schulz se chega a 25 grs. Para a goma arábica, Marinesco calcula 0,028 grs. e Briggs, pelo método de Gortner, chega a 1 gr.

Como todos os métodos tem fundamentos, pelo menos em

parte, seguros, a conclusão a tirar é que a água de hidratação não está tôda nas mesmas condições; Schulz, comparando a partícula a uma pequena porção de gele, e aplicando a êste gele a fórmula de Freundlich e Posnjak, faz implicitamente aquela hipótese, pois nos geles a água não está tôda nas mesmas condições, como foi demonstrado por Katz<sup>(24)</sup>, Foot e Saxton<sup>(25)</sup>, Görtner<sup>(26)</sup>, e outros. Supondo que a partícula é um gele, explicam-se bem os valores excessivamente baixos de Marinesco, pois a água contida nos capilares do gele não deve estar orientada, mas simplesmente está orientada a que está adsorvida ou combinada.

Os outros métodos, como vimos, não dão resultados tão afastados como os de Marinesco; não nos devemos admirar, porque o estado da água retirada do líquido intermicelar interessa menos. Em todo o caso, quando temos de lançar mão dum não-electrólito, todos os métodos supõem que êsse não-electrólito só se dissolve na água livre; que a água combinada ou adsorvida não dissolva, compreende-se, mas o resultado é menos evidente para a água dos capilares; a concentração da substância nestes capilares deve, contudo, ser diferente da concentração na água livre.

Determinações de hidratação feitas pelos diferentes processos, e a comparação dos resultados obtidos, devem, a nosso ver, esclarecer bastante o nosso conceito sobre a partícula coloidal. Infelizmente as medidas são poucas, e as medidas comparáveis ainda muito menos.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) Schulz. Zeit. Phys. Chem. A, 148-237-1931. A, 160-407-132. A, 161-441-1932.
- 2) Loeb. Théories des propriétés colloïdales.
- 3) Freundlich e Posnjak. Kole. Beih. 3-442-1912.
- 4) Ostwald. Zeit. Phys. Chem. A, 159-375-1931.
- 5) Polanyi. Biochem. Zeit. 104-237-1920.
- 6) Weber. Biochem. Zeit. 189-407-1927.
- 7) Gortner e Newton. Bot. Gaz. 74-442-1922.
- 8) Briggs. Journ. Phys. Chem. 36-367-1932.
- 9) Hill. Proc. Roy. Soc. A, 106-477-1930.
- 10) Rubner. Abh. preuss. Ak. Wiss. 1-1-1932.
- 11) Thoenes. Biochem. Zeit. 157-174-1925.
- 12) Robinson. Journ. Phys. Chem. 5-199-1933.



- 13) Dumanski. Koll. Zeit. 65-178-1933.
- 14) Marinesco. Journ. Chim. Phys. 28-53-1931
- 15) Debye. Polare Molekeln.
- 16) Einstein. Ann. Phys. 19-289-1906; 34-591-1911; Koll. Zeit. 27-137-1920.
- 17) Kuhn. Zeit. Phys. Chem. A, 161-1-1932; A, 163-133-1933.
- 18) Eisenschitz. Zeit. Phys. Chem. A, 158-78-1931; A, 163-133-1933.
- 19) Smoluchowski. Koll. Zeit. 18-194-1916.
- 20) Svedberg. Kolloidchemie.
- 21) Veja-se Kolloidchemisches Taschenbuch. Publicado por A. Kuhn.
- 22) Gyemant. Grundzüge der Kolloidphysik.
- 23) Haller. Koll. Zeit. 56-257-1931.
- 24) Katz. Koll. Beih. 9-86-1917.
- 25) Foot and Saxton. Journ. Amer. Chem. Sol. 38-586-1916.
- 26) Gortner. Journ. Phys. Chem. 35-387-1932.

#### IV) Forma das partículas coloidais

Um simples exame dum sole, à vista desarmada, pode dar indicações sobre a forma da partícula desse sole: é bem conhecida a formação de estrias por agitação de algumas soluções coloidais; essa formação é devida à existência de partículas não esféricas e que emitem quantidades de luz variáveis com a orientação da partícula; a agitação turbulenta faz com que a orientação varie de região para região, e daí o efeito observado.

A luz emitida por uma partícula tem, caso se trate de luz polarizada, um máximo de intensidade quando o vector eléctrico coincide com o eixo maior da partícula, e um mínimo quando esse vector coincide com o eixo menor. Quando a luz incidente não é polarizada, a intensidade, quando a direcção do raio incidente coincide com o eixo maior da partícula, é máxima na mesma direcção; quando o raio incidente é perpendicular ao eixo maior da partícula, a intensidade da luz emitida é máxima no plano perpendicular a esse eixo <sup>(1)</sup>. Além disso, uma partícula não esférica orienta-se num líquido em movimento segundo as linhas ou planos de igual velocidade. Estes factos são a base do método de Freundlich e Diesselhorst <sup>(2)</sup> para o estudo da forma da partícula.

Freundlich e Diesselhorst fazem passar a solução coloidal através dum recipiente com a forma dum paralelepípedo rectangular e disposto de maneira que permita a observação microscópica segundo o sentido da corrente, perpendicularmente à face maior e perpendi-

cularmente à face menor; iluminam o paralelepípedo com luz polarizada em diferentes planos e observam segundo as diferentes direcções. Para cada iluminação e para cada direcção de observação, vêem-se a luz de Tyndall, da solução em repouso, é mais ou menos intensa do que a mesma luz depois de começar a corrente.

As partículas, com forma de vareta, ou disco, teem, quando a solução está em repouso, a distribuição estatística; quando provocamos a corrente há orientação paralelamente ao sentido da corrente, no caso das varetas, e paralelamente à face maior do recipiente, no caso dos discos. Devemos, procedendo como Freundlich, esperar os seguintes resultados:

Direcção do raio iluminante	Direcção do vector eléctrico	Direcção de observação	Intensidade da luz	
			Varetas	Discos
Direc. da corrente	Perp. à face menor	Perp. à face maior	menos intensa	mais intensa
Direc. da corrente	Perp. à face maior	Perp. à face menor	menos intensa	menos intensa
Perp. à face maior	Sentido da corrente	Perp. à face menor	mais intensa	mais intensa
Perp. à face maior	Perp. à face menor	Sentido da corrente	menos intensa	mais intensa
Perp. à face menor	Perp. à face maior	Sentido da corrente	menos intensa	menos intensa
Perp. à face menor	Sentido da corrente	Perp. à face maior	mais intensa	mais intensa

Como no caso de partículas esféricas a corrente não deve modificar a intensidade da luz de Tyndall, temos um método para diferenciar as três espécies de partículas. Este método foi aplicado pelos seus inventores para determinar a forma das partículas do sole de hidróxido de ferro, que, quando velho, se mostra formado por discos.

O estudo da polarização da luz de Tyndall pode também fornecer-nos uma base para a determinação da forma da partícula. Segundo Rayleigh, a luz de Tyndall, quando observada num plano perpendicular ao raio incidente, deve estar completamente polarizada. A teoria de Rayleigh applica-se, como já foi dito, a partículas de muito pequenas



dimensões e formadas por substâncias não condutoras e incolores; para outros casos temos de recorrer às ampliações de Mie <sup>(3)</sup> e Gans <sup>(4)</sup>.

Segundo Gans <sup>(5)</sup>, a relação entre a intensidade da luz não polarizada e a intensidade da luz polarizada,  $\Theta$ , é, para partículas não esféricas e não condutoras, e luz incidente polarizada, dada pela relação

$$2 K g = \frac{\Theta - \Theta_0}{1 + \frac{10}{3} \Theta}$$

$g$  = concentração da solução  
 $K$  = constante dependente de forma  
 $\Theta_0$  = despolarização para diluição infinita  
 $\Theta$  = despolarização para a concentração  $g$

Para partículas esféricas, nas mesmas condições, a despolarização é dada pela relação:

$$\Theta = \frac{Rg}{1 - \frac{10}{3} Rg}$$

Como se vê, para diluições infinitas, a luz de Tyndall está completamente polarizada.

Para partículas condutoras e coradas, as teorias de Mie e Gans não mostram diferenças essenciais com o que já dissemos. Estudos experimentais sobre a despolarização foram feitos recentemente por B. Lange <sup>(6)</sup> e confirmam as teorias expostas.

A birrefringência sob a acção do campo eléctrico e do campo magnético, levam a considerar as partículas do sole como não esféricas, pois são uma consequência da orientação das partículas. Quer se trate duma birrefringência eléctrica ou magnética, podemos considerá-la como birrefringência de varetas ou discos, ou como o resultado da orientação de partículas com uma birrefringência própria. Este ponto não está ainda bem elucidado.

A birrefringência eléctrica foi estudada, entre outros, por Bjørnstahl <sup>(7)</sup>, Chaudier <sup>(8)</sup>, Procopiu <sup>(9)</sup>, Marshall <sup>(10)</sup>. A birrefringência magnética por Cotton e Mouton <sup>(11)</sup>, Majorana <sup>(12)</sup>, Procopiu <sup>(13)</sup>, Bjørnstahl <sup>(14)</sup>, Freundlich e Diesselhorst <sup>(15)</sup>, Heller e Zocher <sup>(16)</sup>.

A birrefringência que se nota quando uma solução coloidal se move em relação às paredes do recipiente que a contém deve também ser atribuída a uma forma não esférica da partícula. A teoria deste fenómeno foi estudada por Freundlich <sup>(17)</sup> e depois, por um processo mais lógico, por Kuhn <sup>(18)</sup>.

Quando um líquido se move em relação às paredes do vaso que

o contém, a sua velocidade varia de ponto para ponto e Kuhn estuda a acção do líquido sobre a partícula. Se as partículas são esféricas, a acção é desprezível, porém, para partículas não esféricas, as diferenças de velocidade provocam um movimento de rotação da partícula, mas a velocidade angular é tal que as partículas não se distribuem uniformemente por tôdas as orientações; há orientações privilegiadas e, caso as partículas tenham a forma de varetas com secção desprezível, desaparece a rotação e orientam-se segundo as linhas de igual velocidade. Entrando então com o movimento Browniano, que tende a destruir as orientações, Kuhn chega à conclusão de que varetas se dispõem de maneira que, aparentemente, estão orientadas a  $45^\circ$  com as linhas de igual velocidade no caso de as diferenças de velocidade serem pequenas, mas que no caso de as diferenças serem grandes a orientação se dá no sentido dessas linhas. Na teoria de Kuhn não é necessário que as partículas tenham uma birrefringência própria, pois, como as partículas não se orientam segundo as linhas de igual velocidade, elas estão sujeitas a compressões ou tracções, e aparece então uma birrefringência mecânica. Kuhn deduz, para o caso de pequenas velocidades, duma birrefringência própria e de se tratar de varetas, a seguinte fórmula :

$$\gamma_1 - \gamma_2 = N (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\pi}{64} \left( \frac{q \eta s^3}{RT} \right)$$

$\gamma_1 - \gamma_2$	= birrefringência da solução
$N$	= número de partículas por unidade de volume
$\alpha_1 - \alpha_2$	= birrefringência correspondente a uma partícula
$q$	= queda da velocidade por unidade de comprimento
$\eta$	= viscosidade
$s$	= comprimento da vareta
$N$	= número de Avogadro

O volume ocupado pelas partículas é dado pela relação :

$$V = N \frac{\pi d^2}{4} s \quad d = \text{diâmetro de partícula}$$

e temos :

$$n_x - n_y = N (\alpha_1 - \alpha_2) \quad n_x - n_y = \text{birrefringência da substância sólida}$$

Se conhecermos a birrefringência da substância podemos calcular  $s$ . Note-se que  $N (\alpha_1 - \alpha_2)$  é a birrefringência da solução quando as partículas estão tôdas orientadas pela corrente, o que só se dá



para correntes muito fortes; como é difícil atingir este fim, Kuhn indica outros métodos para fazer o cálculo, e estamos assim independentes da birrefringência própria. Esta, pelo contrário, pode ser calculada a partir da birrefringência do sole. Foi exactamente por ter achado valores excessivamente baixos que Kuhn recorreu à birrefringência mecânica, e então a fórmula, para as varetas, é:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = V \frac{s^2}{d^2} \frac{nq}{8} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \quad \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \text{birrefringência provocada por uma tracção de 1 dine por cm}^2$$

A teoria de Kuhn explica perfeitamente o fenómeno observado por Freundlich nos soles de pentóxido de vanádio: estes soles, quando introduzidos num vaso cilíndrico, e sujeitos a uma rotação em volta dum eixo paralelo ao eixo do cilindro, mostram, quando observados entre nicóis cruzados, a cruz característica dos cristais birrefringentes; esta cruz deveria, caso as partículas se dispuzessem nas linhas de igual velocidade, estar contidas no plano de polarização dos nicóis, mas observa-se que faz o ângulo de 45° com essa posição, para velocidades de rotação pequenas.

Trabalhos experimentais sobre birrefringência de corrente foram realizados, entre outros, por Freundlich e seus colaboradores<sup>(19)</sup> e recentemente por Signer<sup>(20)</sup>.

Já tivemos ocasião de falar na fórmula deduzida por Einstein para a viscosidade das soluções coloidais. Como se sabe, essa fórmula é incapaz de representar o comportamento de muitos soles, e tem sido feitos numerosos esforços para a pôr de acôrdo com os factos, supondo que o volume próprio das partículas não é o volume correspondente à mesma quantidade de substância no estado puro, mas que, devido a movimentos das partículas, ou à solvatação dessas partículas, o volume realmente ocupado é maior. Staudinger<sup>(21)</sup> supõe que a partícula se comporta como um cilindro achatado de diâmetro igual ao comprimento da partícula, que considera como uma vareta. Fikentscher e Mark<sup>(22)</sup>, Loeb<sup>(23)</sup> e outros supoem que a partícula se hidrata, e que o volume é, portanto, maior. Os autores citados empregam sempre a fórmula de Einstein, mas, como já tivemos ocasião de dizer, essa fórmula só se aplica a partículas esféricas e rígidas, e, portanto, o emprêgo não é lícito.

Qualquer das teorias citadas não explica de maneira nenhuma os afastamentos da lei de Poiseuille, e várias teorias tem sido propostas para esta explicação; geralmente atribuem-se à elasticidade

e à existência de tempos de relaxe. Sem negar que estes efeitos possam existir e, portanto, que a solvatação e a elasticidade possam explicar a insuficiência da fórmula de Einstein e o afastamento da lei de Poiseuille, Eisenschitz<sup>(24)</sup> e depois Kuhn<sup>(25)</sup> mostram que, atendendo unicamente à forma da partícula e ao movimento Browniano, êsses factos se explicam, pelo menos qualitativamente.

Kuhn parte das hipóteses citadas a propósito da birrefringência de corrente e calcula a viscosidade a partir do calor desenvolvido pela rotação das partículas. Para pequenas velocidades e para varetas chega à fórmula :

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + 2,5 v + \frac{v}{16} \left( \frac{s}{d} \right)^2 \right]$$

$\eta$  = viscosidade de solução  
 $\eta_0$  = viscosidade do líquido intermicelar  
 $v$  = volume das partículas  
 $d$  = diâmetro das mesmas  
 $s$  = comprimento das mesmas

Para grandes velocidades a fórmula é complicada, mas chegamos à conclusão de que a viscosidade deve diminuir com a velocidade, pois o binário que actua sobre a partícula diminui à medida que a direcção da partícula se aproxima duma linha de igual velocidade.

Kuhn deduz, para partículas com estrutura semelhante à de duas varetas iguais, com centro de gravidade comum e formando um ângulo recto, a seguinte fórmula :

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + 2,5 v + \frac{v}{8} \left( \frac{s}{d} \right)^2 \right]$$

Como se vê, esta pouco difere da anterior, e, como as fórmulas não são muito exactas, será difícil só com a viscosidade distinguir as duas espécies de partículas. Kuhn mostra, além disso, que, se o líquido ficar em parte prêso entre as partículas cruzadas, não será fácil demonstrá-lo. Porisso o referido autor aconselha mais o seu método baseado na birrefringência de corrente.

Eisenschitz deduz, a partir das equações da hidrodinâmica, para elipsoides, no caso de ser preponderante a orientação pela corrente, a seguinte fórmula :

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + v \frac{1,15}{\pi} \frac{\frac{s}{d}}{\ln 2 \frac{s}{d}} \right)$$



e para o caso de ser preponderante a influência do movimento Browniano, a seguinte

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + v \left( \frac{\left(\frac{s}{d}\right)^2}{15 \left(\log 2 \frac{s}{d} - \frac{3}{2}\right)} \right) \right]$$

A primeira fórmula será válida para grandes velocidades e a segunda para pequenas.

Tanto Kuhn como Eisenschitz prevêem que a viscosidade, quando a partícula não é esférica, deve diminuir com o aumento do gradiente de velocidade de que nos servimos para a medida, isto é, com a pressão exercida sobre o líquido caso se trate dum viscosímetro de Ostwald, ou com a velocidade de rotação do cilindro caso se trate dum viscosímetro de Couette. Ambas as fórmulas se aplicam na ausência de elasticidade, e, portanto, nem sempre é preciso supôr a existência de estruturas, como se tem geralmente usado e abusado.

A vasta literatura sobre êste assunto e os métodos de determinação da viscosidade acham-se descritos no magnífico livro de Freundlich *Kapillarchemie* de que fizemos largo uso na preparação dêste trabalho.

Quando estudarmos os métodos para a determinação do tamanho das partículas, veremos que alguns dêstes métodos supõem a validade da lei de Stokes sobre o movimento em líquidos viscosos, e outros são independentes dessa lei. Comparando os resultados, não devem ser concordantes para soles de partícula não esférica, pois a lei de Stokes só é válida para partículas esféricas. A título de exemplo citaremos o método preconizado por Svedberg <sup>(26)</sup>.

Como veremos mais adiante, Svedberg deduz, a partir do equilíbrio de sedimentação, a seguinte fórmula que dá o pêso molecular:

$$M = \frac{2RT \log \frac{c_1}{c_2}}{(1 - V\rho) \omega^2 (x_1^2 - x_2^2)}$$

$c_1$  = concentração à distância  $x_1$  do eixo de rotação

$c_2$  = concentração à distância  $x_2$  do eixo de rotação

$V$  = volume de 1 gr. da substância que forma a partícula, seca

$\rho$  = densidade da solução

$\omega$  = velocidade de rotação da centrífuga

A partir da velocidade de sedimentação deduz :

$$M = \frac{RTs}{(1 - V\rho) D} \quad \begin{array}{l} D = \text{coeficiente de difusão} \\ s = \text{constante de sedimentação de Svedberg} \end{array}$$

Ora, a fórmula correspondente ao equilíbrio de sedimentação é independente da lei de Stokes, o que não sucede com a segunda, e, portanto, os valores não devem concordar.

A observação ultramicroscópica da solução pode também dar indicações sobre a forma da partícula, pois, apesar da imagem ultramicroscópica não corresponder à forma da partícula, quando o desvio da esfericidade é muito grande pode-se notar. Conclusão certa pode-se tirar quando se observam cintilações, pois já vimos que isso só é possível para partículas não esféricas a que corresponde uma emissão que varia com a orientação. Para este fim é particularmente recomendável o ultramicroscópio de Zsigmondy<sup>(27)</sup>, ou então um ultramicroscópio vulgar com um diafragma de azimute de Szegvari<sup>(28)</sup>, pois a iluminação é feita num só azimute. Com um condensador vulgar, a cintilação só pode ser causada por rotações nos planos verticais, ao passo que com os meios citados também rotações no plano horizontal as provocam.

Cita a literatura ainda outros métodos para a determinação da forma da partícula, mas são de aplicação muito restrita. Está nestas condições, por exemplo, o método aplicado por Gans<sup>(29)</sup> para explicar a cor das soluções de ouro obtidas por Steubing<sup>(30)</sup> pela redução do cloreto de ouro pela hidrazina.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) Siedentopf. Zeit. fur wiss. Mikroskopie 29-1-1912.
- 2) Diesselhorst und Freundlich. Phys. Zeit. 17-117-1916.
- 3) Mie. Ann. Phys. 11-489-1912.
- 4) Gans. Ann. Phys. 37-881-1912.
- 5) Gans. Ann. Phys. 62-331-1920.
- 6) Lange. Zeit. Phys. Chem. 132-1-1928.
- 7) Bjoernstahl. Dissertation. Upsala. 1924.
- 8) Chaudier. Ann. Chim. Ph. 18-67-1908.
- 9) Procopiu. Ann. Chim. Ph. (9) 1-213-1924.
- 10) Marshall. Trans. Far. Soc. 26-173-1930.



- 11) Cotton et Mouton. *Ann. Chim. Ph.* (8) 11-330-1903.
- 12) Majorana. *Atti. Linc.* 11-I-374, 463, 531-1902; 11-II-90, 139-1902.
- 13) Procopiu. *Loc. cit.*
- 14) Bjoernstahl. *Loc. cit.*
- 15) Diesselhorst u. Freundlich. *Loc. cit.*
- 16) Heller e Zocher. *Koll. Beih.* 39-1-1933, *Zeit. Phys. Chem.* 164-55-1933, 166-365-1933.
- 17) Freundlich. *Kapillarchemie.*
- 18) Kuhn. *Zeit. Phys. Chem. A* 161-1-1932; A 161-427-1932.
- 19) Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt. *Elster-Geitel Festschrift.* 1915.
- 20) Signer. *Zeit. Phys. Chem. A* 150-257-1930.
- 21) Staudinger. *Die hochmolekularen organischen Verbindungen.*
- 22) Fikentscher und Mark. *Koll. Zeit.* 49-135-1929.
- 23) Loeb. *Theories des propriétés colloïdales.*
- 24) Eisenchitz. *Zeit. Phys. Chem. A* 158-78-1931; A 163-133-1933.
- 25) Kuhn. *Loc. cit.*
- 26) Svedberg. *Koll. Zeit.* 67-2-1934.
- 27) Zsigmondy. *Ann. Phys.* 10-1-1903; *Koll. Zeit.* 14-281-1914.
- 28) Szegvari. *Phys. Zeit.* 24-91-1923; *Zeit. Phys.* 1-348-1924; *Koll. Zeit.* 14-281-1924.
- 29) Gans. *Loc. cit.*
- 30) Steuling. *Ann. Phys.* (4) 26-329-1908.

## V) Dimensões e peso da partícula coloidal

### Medidas por contagem directa

Zsigmondy (1) elaborou um método ultramicroscópico que nos permite fazer uma ideia das dimensões da partícula. O princípio do método consiste em contar o número de partículas num certo volume e depois, por análise, determinar a quantidade de substância dissolvida por unidade de volume; dividindo o peso por unidade de volume pelo número de partículas no mesmo volume temos o peso da partícula, e, desde que saibamos a densidade da partícula e a sua forma, ficamos sabendo as dimensões. É claro que o método só pode ser aplicado a soles homodispersos com partículas bem visíveis e, além disso, é preciso saber a composição da partícula e a do líquido intermicelar. Temos também de saber limitar na solução um determinado volume, para nesse volume fazer a contagem.

O ultramicroscópio de Zsigmondy com a sua fenda regulável permite limitar óticamente na solução um volume conhecido, e só nesse se pode fazer a contagem. A câmara de quartzo de Sieden-

topf<sup>(2)</sup>, com uma profundidade fixa, também se presta para êsse fim, assim como tôdas as câmaras construídas segundo o mesmo princípio. A contagem não é simples, devido ao movimento Browniano das partículas, e só observadores experimentados conseguem bons resultados. É preciso empregar soles diluídos para não se sobreporem as imagens.

Zsigmondy<sup>(3)</sup> elaborou ainda um método para determinar o tamanho das partículas invisíveis com o ultramicroscópio. É o chamado método dos germens. O método foi aplicado por Zsigmondy às soluções de ouro preparadas por redução. Zsigmondy mede na solução que quer estudar a concentração do ouro, e depois junta-lhe nova quantidade de cloreto de ouro e de redutor; como o ouro se deposita sobre as partículas já existentes, estas aumentam de tamanho e pode-se conseguir que cheguem às dimensões ultramicroscópicas, e, portanto, fazer a contagem. Êste processo tem largas aplicações, pois parece que na precipitação dum metal não só as partículas dêsse metal podem actuar como germens, mas também partículas de outras soluções, principalmente de soluções de outros metais. Boerjson<sup>(4)</sup> mediu por êste processo partículas dum grande número de metais e até de sulfureto de arsénio. A validade do princípio que serve de base a êste método foi verificada por Westgern<sup>(5)</sup>; a presença de algumas substâncias pode perturbar o depósito. Contagens directas foram realizadas por Zsigmondy, Wintgen<sup>(6)</sup>, Reisig<sup>(7)</sup>, Odén<sup>(8)</sup>, Wiegner<sup>(9)</sup> e outros. A descrição e discussão do método encontra-se no livro de F. V. von Hahn *Dispersoidanalyse* de que fizemos largo uso na preparação dêste capítulo.

### Métodos fundados nos fenómenos que se passam quando a luz atravessa um coloide.

A medida do tamanho das partículas a partir da côr, luz de Tyndall e mais propriedades óticas, e que tem como base as teorias de Rayleigh, Gans e Mie, já citadas, não pode ainda ser feita devido às incertezas dessas teorias. Para o caso de partículas não condutoras, a lei de Rayleigh foi verificada até tamanhos de 800  $\mu\mu$  por Bechold e Hebler,<sup>(10)</sup> e Mecklenburg<sup>(11)</sup>. Kabelik<sup>(12)</sup> estudou por êste processo as proteínas. Sobre êste assunto pode consultar-se o livro de Wo. Ostwald *Licht und Farbe in Kolloiden*.

O que acabamos de dizer não significa que, uma vez determinada a curva que representa a variação da côr em função da dis-



persão, não a podemos utilizar para determinar essa dispersão, mas o mesmo podemos fazer com qualquer outra propriedade do sole, e para isso é preciso conhecer métodos que determinem directamente o grau de dispersão.

### Método interferométrico de Gerhardt.

Gerhardt<sup>(13)</sup> applicou aos colóides um método usado por Michelson para determinar a distância angular entre estrêlas próximas. Junto à objectiva dum microscópio colocou uma fenda dupla; a luz emitida por um ponto do objecto dá origem a uma série de linhas de interferência, e o mesmo succede com todos os outros pontos.

Gerhardt iluminou a solução coloidal com um ultracondensador, e usou uma fenda de azimute de Siedentopf; apenas duas regiões radialmente opostas da partícula emitem luz. Nestas condições, a cada partícula correspondem geralmente duas séries de linhas de interferência, que se podem levar à coincidência fazendo variar a distância da fenda ao objecto. Para a primeira coincidência foi deduzida a fórmula:

$$d = \frac{1}{4} \lambda \sqrt{\frac{4 l^2}{s^2} + 1}$$

$d$  = diâmetro de partícula

$\lambda$  = comprimento de onda de luz

$l$  = distância da fenda ao objecto

$s$  = distância entre as duas fendas

que nos dá o diâmetro da partícula.

Segundo a técnica de Gerhardt podiam-se medir partículas maiores que 100  $\mu\mu$ , mas Siedentopf<sup>(14)</sup> modificou o aparelho e conseguiu medir partículas até 10  $\mu\mu$ . O aparelho usado é o microscópio de interferência, já fabricado por alguns construtores de microscópios. O método dá bons resultados, pois concordam com os obtidos por contagem directa, e é mais fácil de realizar.

### Métodos baseados no estudo da difracção dos raios X.

A luz quando atravessa um orifício da ordem de grandeza do seu comprimento de onda dá origem a fenómenos de difracção; a região da superfície da onda definida pelo orifício não tem uma extensão suficiente para bem definir um raio luminoso. Da mesma maneira, quando as dimensões dos cristais atravessados pelos raios X

descem abaixo dum certo valor (aproximadamente  $1 \mu$ ), o número de centros de difracção não é suficiente para definir bem um raio difractado, e, nêsse caso, observa-se, quando usamos o método de Debye-Scherrer, um alargamento anormal de riscas. A largura duma risca define-se pela distância entre o ponto que corresponde ao máximo de intensidade e o ponto onde a intensidade é igual a um meio dêsse valor, e pode ser medida com um fotómetro. A largura normal duma risca depende do tamanho do cristal usado ou das dimensões da preparação de Debye-Scherrer.

Laue <sup>(15)</sup> deduziu, para um cristal ortorrômbico e para o caso de as partículas não absorverem apreciavelmente, as seguintes equações :

$$B = \frac{b}{R}$$

$$n = 0,088 \left[ B \cos \frac{\Theta}{2} - \frac{1}{B} \left( \pi \frac{r}{R} \right)^2 \cos^3 \frac{\Theta}{2} \right]$$

$$n = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{\frac{h}{m_1 a^2} + \frac{k}{m_2 b^2} + \frac{l}{m_3 c^2}}{\frac{h}{a^2} + \frac{k}{b^2} + \frac{l}{c^2}}}$$

$b$  = largura da risca

$R$  = raio do cilindro formado pela película fotográfica

$r$  = raio da preparação Debye-Scherrer

$\Theta$  = ângulo entre o raio incidente e o raio difractado

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios X

$h, k, l$  = índices da face cristalina

$a, b, c$  = período de identidade ao longo dos três eixos

$m_1, m_2, m_3$  = número de vezes que nos pequenos cristais se repetem  $a, b, c$

Para outros sistemas veja-se o trabalho de Laue.

Um outro método interessante funda-se no uso duma preparação com a forma dum cilindro ôco; nêsse caso as riscas tem dois máximos. A distância entre êsses máximos depende das dimensões do cristal. Veja-se o trabalho de Brill <sup>(16)</sup>. O mesmo autor <sup>(17)</sup> elaborou, para substâncias que absorvem apreciavelmente os raios X, métodos com que se chega a bons resultados.

Para soluções coloidais, ou se aplica o exame aos coágulos, ou então examina-se directamente a solução introduzida num pequeno tubo. Em todo o caso, os melhores resultados são obtidos com geles.



Vejam-se os trabalhos de Scherrer<sup>(18)</sup>, Herzog<sup>(19)</sup>, Björnstahl<sup>(20)</sup> e Koll. Zeit. 69-1934 número intitulado *Roentgenoskopie und Elektronoskopie*.

Segundo a mecânica ondulatória, a um electrão com a energia cinética  $\frac{mv^2}{2}$  está associado a uma onda de comprimento  $\frac{h}{mv}$  em que  $h$  é a constante de Planck; a direcção de propagação da onda é a trajectória do electrão. Os comprimentos de onda para electrões com energias cinéticas realizáveis são da ordem de grandeza dos que correspondem aos raios X, e, portanto, quando um feixe de electrões incide sobre um cristal, ou sobre um pó cristalino, devemos observar fenómenos de interferência. Davisson e Germer<sup>(21)</sup> foram os que primeiro conseguiram obter estas interferências, e assim confirmaram esta conclusão importante da mecânica ondulatória.

Hoje usam-se as radiações electrónicas, ao lado das de Roentgen, para estudar a constituição dos sistemas cristalinos, e, assim como para os raios X observamos com pequenos cristais alargamento de riscas, o mesmo devemos observar com os raios electrónicos. As fórmulas são necessariamente semelhantes, se bem que não iguais. Vejam-se os trabalhos de Brill<sup>(22)</sup>, Schoebitz<sup>(23)</sup>, Laue<sup>(24)</sup>, Mongan<sup>(25)</sup> e o livro *Elektronen-Strahlen* de Hengstenberg e Wolf.

## Ultrafiltração

Um processo cómodo e muito usado para determinar o tamanho das partículas é o que se funda na ultrafiltração. Supondo uma membrana como um sistema sulcado por capilares, parece à primeira vista que esta só seria atravessada por partículas com diâmetro inferior ao do capilar; uma vez êste diâmetro determinado, e dispendo de ultrafiltros com porosidades diferentes, seria, portanto, fácil saber o diâmetro da partícula.

O fenómeno é bastante complicado. Se a partícula não é rígida, pode haver deformações e, mesmo no caso de se tratar de partículas metálicas como as de ouro, como estas partículas estão solvatadas, pode ainda haver deformações. Temos de contar, desde que a partícula atingiu dimensões da ordem de grandeza das dimensões do poro, com as forças que partem da parede do mesmo, e estas forças são por ordem crescente do raio de acção: forças químicas, forças de adsorção, forças eléctricas. Como estas variam com a natureza do líquido que imbebe o poro, varia também a espessura da camada

de líquido adsorvido, e assim o diâmetro daquele. A permeabilidade depende, portanto, do sistema que filtramos.

A permeabilidade não é necessariamente a consequência duma estrutura porosa, e para isso basta que consideremos a seguinte experiência citada por Tammann<sup>(26)</sup>: num tubo de ensaio deita-se clorofórmio, água e éter, que se dispõem segundo esta ordem a partir do fundo do vaso; nota-se que o clorofórmio aumenta de volume, pois o éter passa para este líquido através da água. Não podemos de maneira nenhuma admitir que a água tem uma estrutura porosa, e a permeabilidade é devida ao facto de o éter ser solúvel na água. É este o mecanismo admitido por Tammann para a permeabilidade, e não pode haver dúvidas que, em muitos casos, a devemos explicar assim.

A explicação de Tammann não pode contudo aplicar-se a todos os casos, pois, por exemplo, uma membrana de colódio sêca não incha em presença da água, e o mesmo acontece com uma fôlha de metal. Segundo os cálculos de Manegold<sup>(27)</sup>, se supusermos o metal formado por moléculas esféricas com a disposição mais compacta possível, temos um espaço livre de 47,64% e a fôlha não é permeável á água; uma membrana de colódio, com um espaço livre da mesma ordem de grandeza, é atravessada facilmente pela água. A membrana deve portanto ter uma estrutura porosa.

Mesmo admitindo uma estrutura porosa, o mecanismo não é por todos explicado pelo mesmo processo. Por exemplo, Weiser<sup>(27 a)</sup> admite que a permeabilidade depende do facto de uma substância sofrer, pelas paredes do capilar, em relação ao solvente, uma adsorção positiva ou negativa: uma adsorção negativa provoca a falta de permeabilidade, uma adsorção positiva extrema pode também provocar a falta de permeabilidade; nos outros casos há permeabilidade. É preciso, contudo, notar que estes efeitos só se começam a sentir quando a partícula ou molécula atinge dimensões da ordem de grandeza das dimensões do poro, e que, portanto, a atitude mais lógica é, pelo menos para as membranas que usamos como ultrafiltros, a de Bechhold<sup>(28)</sup>, Michaelis<sup>(29)</sup>, Duclaux<sup>(30)</sup>, Manegold<sup>(31)</sup>, Erbe<sup>(32)</sup> e outros: a membrana é uma estrutura porosa; quando a molécula atinge dimensões da ordem de grandeza das dimensões do ultrafiltro, a sua passagem sofre impedimentos que não são simplesmente mecânicos, mas também das naturezas já citadas; as dimensões do poro dum ultrafiltro não são contantes, mas dependem do líquido que o



imbebe, e também não são constantes as forças exercidas pelas paredes.

Os trabalhos de Manegold sobre membranas são tão elucidativos que vamos citá-los rapidamente. Estes trabalhos foram em grande parte executados com membranas de colódio preparadas pelo método de Malfitano<sup>(33)</sup>, por vezes aperfeiçoado; escolhendo convenientemente a concentração da solução de colódio, a relação álcool-éter do solvente, as condições de evaporação deste solvente e o momento de lançar a membrana na água, Manegold conseguiu obter membranas com porosidades diferentes e reproduzi-las, sempre que era necessário. A membrana é caracterizada pelas seguintes grandezas:  $W$  ou volume de água por c. c. de membrana,  $d$  ou espessura da membrana,  $D_H$  ou permeabilidade para a água (volume de água que atravessa 1 cm<sup>2</sup> da membrana em 1 segundo, quando a diferença de pressão entre as faces da membrana é de 1 cm. de água).

Manegold distingue agora diferentes possibilidades para a estrutura porosa da membrana:

- 1) capilares de secção circular;
- 2) capilares com secção rectangulares, ou fendas.

Em qualquer destes casos, a orientação dos capilares pode ser diferente, e distingue:

- a) o capilar é perpendicular à superfície filtrante;
- b) os capilares estão distribuídos uniformemente por três direcções normais;
- c) os capilares tem todas as orientações possíveis.

Para capilares circulares, Bjerrum e Manegold<sup>(34)</sup> deduziram, baseando-se na lei de Poiseuille:

$$D_H = \frac{1}{8} \frac{r^4 \pi n}{\eta_s \lambda}$$

$r$  = raio do poro  
 $n$  = número de poros por cm<sup>2</sup>  
 $\eta_s$  = viscosidade do líquido  
 $\lambda$  = comprimento dos poros

Ou, definindo a grandeza  $C_D$ , a que chamou capacidade de permeabilidade:

$$C_D = \frac{r^2 \pi n}{\lambda}$$

temos

$$D_H = \frac{r^2}{\eta_s} C_D$$

e, como  $r^2 \pi n$  é a superfície dos poros utilizáveis, temos :

$$\text{caso a) } C_D = \frac{W}{d} \quad r = \sqrt{D_H \frac{8 \eta_s d}{W}}$$

$$\text{caso b) } C_D = \frac{W}{3d} \quad r = \sqrt{D_H \frac{8 \eta_s d_3}{W}}$$

caso c) o mesmo que no caso b.

No caso de se tratar de fendas, deduzem os mesmos autores :

$$D_H = \frac{2}{3} \frac{\beta^3}{\eta_s \lambda} \cdot n \quad \begin{array}{l} n = \text{comprimento das fendas por cm}^2 \\ \beta = \text{espessura de fenda} \end{array}$$

Definindo  $C_D$  pela equação :

$$C_D = \frac{2 \beta n}{\lambda},$$

temos

$$D_H = \frac{\beta^2}{3 \eta_s} \cdot C_D$$

e, portanto :

$$\text{caso a) } C_D = \frac{W}{d} \quad \beta = \sqrt{3 D_H \eta_s \frac{d}{W}}$$

$$\text{caso b) } C_D = \frac{2}{3} \frac{W}{d} \quad \beta = \sqrt{3 D_H \eta_s \frac{3d}{2W}}$$

caso c) o mesmo que no caso b.

Como se vê, não é possível decidir, a partir da permeabilidade, a estrutura da membrana. Para decidir esta questão Manegold<sup>(35)</sup> e colaboradores lançam mão da velocidade de diálise e da condutibilidade da membrana.

A velocidade de diálise é definida pela equação :

$$\frac{dc_i}{dT} = \frac{\delta F}{v_i} (c_i - c_e)$$

$\delta$  = constante de diálise  
 $F$  = superfície da membrana  
 $v_i$  = volume do líquido interior  
 $c_i$  = concentração interior  
 $c_e$  = concentração exterior



que Manegold integra para as condições das suas experiências. Supondo agora que a substância dissolvida difunde livremente através dos poros, temos as equações:

Para poros circulares:

$$a) \quad K = \frac{d \delta}{W}$$

$K =$  constante de difusão livre

$$b) \quad K = \frac{d \delta}{W} 3$$

c) O mesmo que a anterior.

Para fendas:

$$a) \quad K = \frac{d \delta}{W}$$

$$b) \quad K = \frac{d \delta}{W} 1,5$$

c) O mesmo que a anterior.

A conductibilidade da membrana, supondo que a corrente é conduzida pelo líquido dos poros, é dada pela equação:

$$L = C_L z_o \quad z_o = \text{conductibilidade do líquido que enche os poros.}$$

Para poros circulares:

$$a) \quad C_L = \frac{W}{d}$$

$$b) \quad C_L = \frac{W}{3d}$$

c) O mesmo que a anterior.

Para fendas:

$$a) \quad C_L = \frac{W}{d}$$

$$b) \quad C_L = \frac{2W}{3d}$$

c) O mesmo que a anterior.

Comparando a velocidade de diálise com a velocidade de difusão livre, e comparando a conductibilidade da membrana com a conductibilidade do líquido que enche os poros, podemos decidir de que estrutura se trata, e depois, a partir da permeabilidade para a água, pelas equações citadas, calcular a secção dos poros ou a espessura das fendas.

Estudando membranas de colódio preparadas como anteriormente se disse, Manegold chega às seguintes conclusões:

1) Membranas com volumes de água por c. c. compreendidos entre 0,930 e 0,910, tem estrutura de fendas.

2) Membranas com volumes de água compreendidos entre 0,910 e 0,800, correspondem a velocidades de diálise e a conductibilidades compreendidas entre os valores de poros e fendas, o que leva Manegold a admitir que se trata de poros com secção elíptica.

3) Membranas com volume de água por c. c. próximo de 0,800 tem poros circulares.

4) Para membranas com volume de água inferior a 0,800, os valores da conductibilidade e da velocidade de diálise são inferiores aos calculados pelas fórmulas. Manegold sugere duas explicações para este facto: ou há poros fechados, ou há impedimentos no movimento da substância através dos poros.

Os estudos de Michaëlis (<sup>36</sup>) sobre o potencial de membrana permitem decidir entre as duas explicações de Manegold, pois vemos que se fundam no impedimento causado por forças eléctricas, que são as que tem maior raio de acção. Só depois de se manifestarem estas forças começam a ter influência as forças de outra natureza, já citadas.

Como se sabe, quando pomos em contacto duas soluções dum mesmo electrólito com concentrações diferentes, se as mobilidades dos iões positivo e negativo não são as mesmas, há uma diferença de potencial no contacto; no caso do  $KCl$ , em que as mobilidades são iguais, a diferença é nula. Se as soluções estiverem separadas por uma membrana, Michaëlis observou que a diferença de potencial é, muitas vezes, diferente da que corresponde ao contacto directo, e, portanto, para o  $KCl$  pode ter um valor diferente de zero; é o que sucede com as membranas de Manegold quando a hidratação é inferior a 0,675 de água por c. c.. Michaëlis explica este fenómeno a partir da diferença de potencial que corresponde ao contacto de duas fases e que se manifesta, por exemplo, na electromose. Enquanto o raio do capilar é grande, quando comparado com o raio de acção da



dupla camada das paredes, a difusão dos iões é praticamente livre; quando os dois raios são da mesma ordem de grandeza, há impedimentos eléctricos.

Segundo a teoria de Nernst, a diferença de potencial entre duas soluções de concentração diferente, em contacto directo, é dada pela equação:

$$E = \frac{u - v}{u + v} \frac{RT}{F} \log \frac{c_1}{c_2}$$

$u$  = mobilidade do ião positivo  
 $v$  = mobilidade do ião negativo  
 $F$  = Faraday  
 $c_1$  = concentração duma solução  
 $c_2$  = concentração da outra solução.

Michaëlis applicou esta equação quando as soluções estão separadas por uma membrana. Quando há impedimentos de ordem eléctrica os dois iões não são influenciados da mesma maneira,  $u$  e  $v$  variam, e a diferença de potencial é diferente da que corresponde à difusão livre. Temos portanto um critério para caracterizar os impedimentos eléctricos, e, como são êstes os que primeiro se manifestam, sabemos que uma membrana que não acuse o efeito de Michaëlis para determinado electrólito não oferece impedimentos à difusão dêsse electrólito ou de outras substâncias com pesos moleculares da mesma ordem de grandeza.

Manegold estudou as suas membranas debaixo do ponto de vista de Michaëlis e chegou à conclusão de que as membranas com hidratação compreendida entre 0,800 e 0,675 por c. c. tem capilares fechados. A quantidade de água  $W_i$  nesses capilares é dada pelas equações:

$$K = \frac{\partial W_E}{d} 3 \quad , \quad W_i = W - W_E$$

em que  $K$ ,  $\partial$  e  $d$  são conhecidos. A secção do poro deverá ser calculada a partir de  $W_E$  e não de  $W$ .

As membranas de Manegold, com hidratação inferior a 0,675, impedem a difusão dos electrólitos e apresentam, portanto, potenciais de Michaëlis.

A teoria de Manegold, embora incompleta, mostra-nos bem as dificuldades que tem o conhecimento completo duma membrana, e, além disso, mostra o caminho a seguir para obtermos um conhecimento perfeito.

Manegold observou também, no decurso dos seus trabalhos, o efeito, já notado por Duclaux e Errera (37) e também notado por

Erbe (38), da natureza do líquido sôbre a porosidade da membrana. A permeabilidade específica duma membrana define-se pela equação:

$$D_H = D_H^e d \eta.$$

O valor de  $D_H^e$ , segundo a lei de Poiseuille, dependerá unicamente das dimensões do poro e não do líquido contido no poro. Como os referidos autores notaram diferenças nesses valores, não só para diferentes soluções aquosas como também para solventes diferentes, temos de supor que as dimensões variam com o líquido. É um fenómeno que nada repugna admitir, pois as paredes do poro adsorvem as substâncias que formam a solução, e as dimensões da camada adsorvida dependem da natureza dessas substâncias.

Brinkman (39) observou o efeito duma substância capilarmente activa na permeabilidade, e verificou que a hemoglobina era retida por alguns ultrafiltros, mas que, em muitos casos, a junção duma substância capilarmente activa tornava o filtro permeável. A explicação do fenómeno é-nos dada pela adsorção, pois, sem substância capilarmente activa, a hemoglobina é retida e tapa o filtro, ao passo que na presença da substância activa as paredes dos poros são cobertas por esta.

Bechold (40) estudou o efeito dos coloides protectores na permeabilidade, e chegou à conclusão de que estes tem uma grande influência. Por exemplo, a partícula dum sole de azul da Prússia era facilmente retido por uma membrana, mas, desde que juntemos ao sole albumina do sôro, esta atravessa a mesma membrana. É possível que aqui tenhamos não só variação de permeabilidade, mas também alteração do coloide; Bechold fala em lubrificação. Nos nossos estudos tivemos ocasião de notar que um filtro, da série *Ultrafein* da *Membrangesellschaft*, era atravessado por um sole de hidróxido de ferro, e perdia essa propriedade desde que o fizéssemos atravessar primeiro por um sole de ácido lisalbinico.

Erbe (41) chama a atenção para a influência da pressão sôbre a porosidade da membrana, e, trabalhando com filtros da *Membrangesellschaft*, cita casos em que essa influência é muito grande. Nesse trabalho também se faz notar bem a necessidade de utilizar, na preparação dos soles, líquidos óticamente puros, pois caso contrário as substâncias em suspensão no líquido podem tapar completamente o filtro. Ainda no mesmo trabalho, Erbe mostra que a imbibição tanto pode causar um aumento como uma diminuição na



porosidade. Por exemplo, os filtros *Cella* e *Membran* da *Membrangesellschaft* são mais permeáveis ao álcool isobutírico que à água, e, contudo, o *Cella* incha na água e o *Membran* incha no álcool. O fenómeno era já conhecido, e a imbibição nunca pode explicar um aumento de porosidade. Sobre as perturbações do curso normal duma ultrafiltração pode-se ler com vantagem um artigo de Simon e Neth <sup>(42)</sup>.

De tudo o que dissemos, podemos concluir que, por ultrafiltração, podemos, quando muito, obter a ordem de grandeza do tamanho das partículas, pois os efeitos citados só se fazem sentir quando o tamanho do poro é da ordem de grandeza do tamanho da partícula. Que a velocidade de diálise desce rapidamente com o aumento de pêso molecular, mostram-no os trabalhos de Collander <sup>(43)</sup>, e que, para uma mesma substância, a velocidade de diálise desce rapidamente com o diâmetro do poro, mostram-no os trabalhos de Manegold <sup>(44)</sup>. Contudo nunca se nota uma passagem brusca de zero a um valor finito.

Além do método que acabamos de citar há outros que, a-pesar-de não estarem tão bem estudados como o de Manegold, podem servir para determinar as dimensões dos poros. Citaremos em primeiro lugar o método de deslocamento de Bechold <sup>(45)</sup>, que tem a desvantagem de só se aplicar a capilares de secção circular.

Consiste o método de Bechold em determinar a pressão mínima e necessária para que um gás, ou um líquido que não molha as paredes dos capilares, desloque dêstes um líquido que molha as mesmas paredes. Segundo uma fórmula devida a Cantor <sup>(46)</sup> essa pressão é dada pela equação:

$$P = \frac{2\sigma}{r}$$

$\sigma$  = tensão superficial de contacto entre as duas fases  
 $r$  = raio do capilar  
 $P$  = pressão mínima.

A teoria completa do método é devida a Schlesinger <sup>(47)</sup>. Este autor emprega uma pressão crescente com o tempo, que é dada pela equação:

$$P = At$$

$A$  = constante que depende das condições da experiência  
 $t$  = tempo.

Considera agora uma membrana imbebida pelo líquido que molha a parede, e supõe que sobre uma das faces comprimimos o outro líquido, ou o gás, com uma pressão dada pela equação anterior.

Determina o tempo necessário para que na outra face apareça uma gota de líquido ou uma bôlha de gás (supõe que as gotas visíveis tem o diâmetro de 1 mm.), e a pressão correspondente a êste tempo. Temos a equação :

$$P = \frac{2\sigma}{2} \left( 1 + \frac{2l}{\sigma} \sqrt{A \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}} \right)$$

$\eta_1$  = viscosidade do líquido 1  
 $\eta_2$  = viscosidade do gás ou líquido 2  
 $e$  = comprimento do poro.

Fazendo duas determinações com valores diferentes de A, ou com dois pares de líquidos diversos, e resolvendo o sistema de equações, chega ao valor do diâmetro e do comprimento do poro. Os cálculos de Schlesinger permitem, além disso, determinar o tempo de espera necessário para que haja a certeza de que uma determinada pressão não é capaz de forçar o líquido através dos poros. Êste tempo é dado pela equação :

$$T = \frac{2\sigma + \sqrt{8A(\eta_1 + \eta_2)l^2}}{Ar}$$

A ordem de grandeza dêste tempo chega a dias, mas para as membranas correntes é de uma hora. Contudo Bechold, aumentando continuamente a pressão, determinando a pressão a que aparece a gota e usando factores de correção, consegue trabalhar rapidamente. Os factores de correção são independentes do tamanho do poro, e, portanto, conhecidos para uns poros ficam determinados para sempre.

Uma vantagem importante do método de Bechold-Schlesinger é a determinação do comprimento do poro, e, em alguns casos, êsse comprimento é quinze vezes a espessura do ultrafiltro. Bechold aproveitou êste facto para explicar porque é que coloides com partículas de determinado tamanho (determinado directamente) são retidos por filtros com diâmetro de poro 10 vezes maior; a passagem dos coloides pelo caminho tortuoso dum poro provocaria o depósito das partículas nas paredes. Isto só se pode aplicar quando o equilibrio de adsorção ainda não está atingido, pois, caso contrário, a retenção não se dá. Contudo, como a superfície das paredes é muito grande, a adsorção pode reter quantidades importantes e portanto aparentar durante muito tempo a impermeabilidade.



O que dissemos até agora só se aplica a membranas homopórosas e, caso contrário, determinamos apenas o diâmetro máximo dos poros. O método pode contudo ser aplicado para determinar a distribuição dos poros pelos diferentes tamanhos, como se vê pelas considerações teóricas de Erbe<sup>(48)</sup>, e pelas experiências de Pisa<sup>(49)</sup>.

Consideremos uma membrana homopórosa, de poros de raio  $r$ , e imbebida por um líquido que molha as paredes, e suponhamos que comprimimos um líquido, que não molha as mesmas, através da membrana, empregando pressões que vão de zero a um valor elevado; observaremos então que, até uma pressão  $p$ , não há corrente, e que, a partir dessa pressão, a corrente segue a lei do Pouiseuille. Portanto:

$$P = \frac{2\sigma}{r} \quad \Delta S = \frac{n\pi r^4}{8\eta_s l} P$$

$n$  = número de poros por  $\text{cm}^2$   
 $\Delta S$  = quantidade de água que atravessa  $1 \text{ cm}^2$ , em 1 segundo.

Se tivermos um filtro com poros de dimensões  $r_1, r_2, r_3, r_4$ , a curva de variação da corrente, em função da pressão, terá a forma da fig. 1.

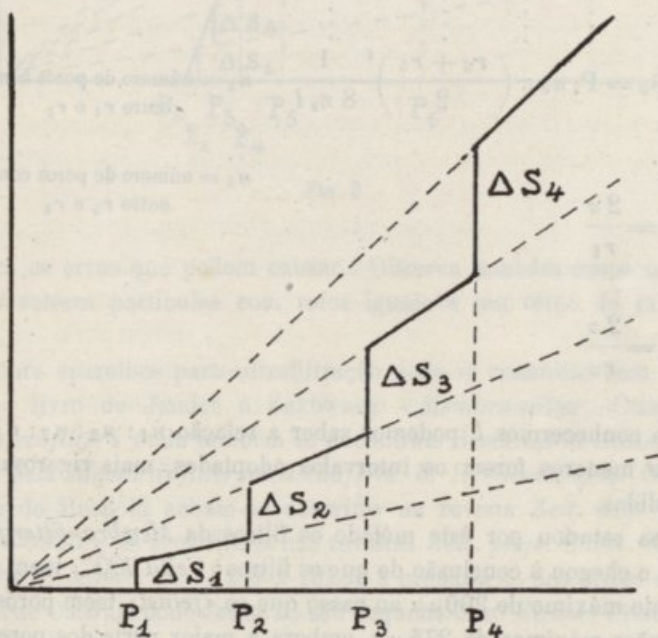


FIG. 1

Temos:

$$\Delta S_1 = \frac{n_1 P_1 \pi r_1^4}{8 \eta_s l} \quad \Delta S_3 = \frac{n_3 P_3 \pi r_3^4}{8 \eta_s l} \quad P_1 = \frac{2\sigma}{r_1} \quad P_3 = \frac{2\sigma}{r_3}$$

$$\Delta S_2 = \frac{n_2 P_2 \pi r_2^4}{8 \eta_s l} \quad \Delta S_4 = \frac{n_4 P_4 \pi r_4^4}{8 \eta_s l} \quad P_2 = \frac{2\sigma}{r_2} \quad P_4 = \frac{2\sigma}{r_4}$$

$n_1, n_2, n_3, n_4$  = número de poros correspondentes a  $r_1, r_2, r_3, r_4$

No caso dum filtro real temos uma curva com a forma da fig. 2. O raio dos poros maiores corresponde à pressão a que a corrente começa a passar, e o raio dos poros menores corresponde à pressão a partir da qual a corrente segue a lei de Poiseuille. Consideremos agora no eixo das abscissas intervalos iguais  $P_2 - P_1, P_3 - P_2, P_4 - P_3, P_5 - P_4, P_6 - P_5$ ; fazendo a construção indicada na figura obtemos os valores  $\Delta S_1, \Delta S_2, \Delta S_3, \Delta S_4, \Delta S_5$ . Temos:

$$\Delta S_1 = P_2 n_1 \pi \left( \frac{r_1 + r_2}{2} \right)^4 \frac{1}{8 \eta_s l}$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$\Delta S_5 = P_6 n_5 \pi \left( \frac{r_6 + r_5}{2} \right)^4 \frac{1}{8 \eta_s l}$$

$n_1$  = número de poros com raios entre  $r_1$  e  $r_2$

$\vdots$

$n_5$  = número de poros com raios entre  $r_5$  e  $r_6$

com

$$P_1 = \frac{2\sigma}{r_1}$$

$\vdots$

$$P_6 = \frac{2\sigma}{r_6}$$

Se não conhecermos  $l$ , podemos saber a relação  $n_1 : n_2 : n_3 : n_4 : n_5$ . Quanto menores forem os intervalos adoptados, mais rigorosas são as medidas.

Pisa estudou por êste método os filtros da *Membranfiltergesellschaft* e chegou à conclusão de que os filtros «*Cella 100*» teem poros com raio máximo de  $200 \mu\mu$  ao passo que os «*feinst*» teem poros com dimensões máximas de  $275 \mu\mu$ , embora a maior parte dos poros dos últimos seja de dimensões menores do que as dos primeiros. Por isto



podemos ver qual pode ser a importância destas determinações, pois, se para a filtração de coloides isto não importa, para a filtração de organismos vivos, capazes de se reproduzir, pode ter grande influência.

No mesmo trabalho, Pisa chama a atenção para o entupimento por partículas em suspensão ou por partículas de maiores dimensões

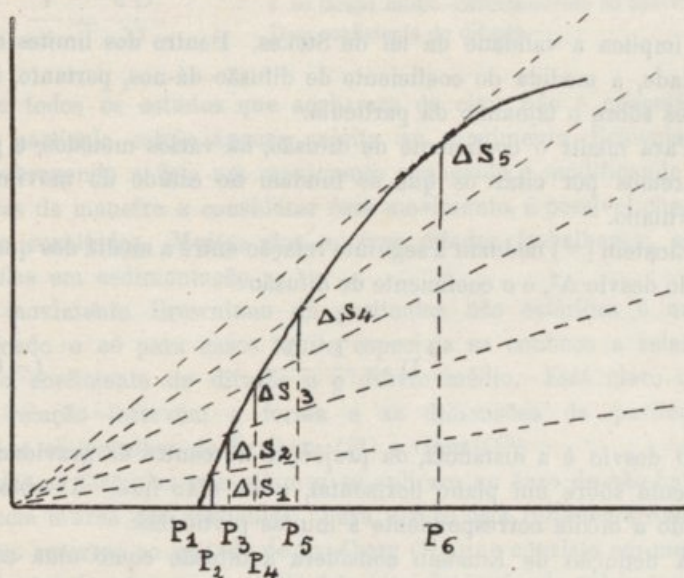


FIG. 2

e para os erros que podem causar. Observa também casos em que filtros reteem partículas com raios iguais a um têtço do raio dos poros.

Sôbre aparelhos para ultrafiltração pode-se consultar com vantagem o livro de Jander e Zakowsky «*Membranfilter, Cellafilter, Ultrafeinfilter*» onde também se encontram descritos os filtros fabricados pela *Membranfiltergesellschaft m. b. H. Goettingen*. Os aparelhos de Bechold acham-se descritos na revista *Zeit. ang. Chem.* 37-494-1924 e os seus filtros nas revistas *Zeit. phys. Chem.* 60 257-1907 e *Biochem. Zeit.* 199-1-1928; a preparação dos filtros expon-tâneos de Ostwald pode ver-se no seu pequeno livro *Kleines Praktikum der Kolloidchemie*.

### Métodos fundados no estudo de difusão livre.

O coeficiente de difusão está, segundo Einstein (<sup>53</sup>), ligado com o raio da partícula pela equação :

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6 \pi \eta r}$$

N = número de Avogadro  
 $\eta$  = viscosidade  
 r = raio da partícula

que implica a validade da lei de Stokes. Dentro dos limites desta validade, a medida do coeficiente de difusão dá-nos, portanto, indicações sobre o tamanho da partícula.

Para medir o coeficiente de difusão, há vários métodos, e principiaremos por citar os que se fundam no estudo do movimento Browniano.

Einstein (<sup>51</sup>) deduziu a seguinte relação entre a média dos quadrados do desvio  $\Delta^2$ , e o coeficiente de difusão :

$$D = \frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{t} \quad t = \text{tempo}$$

O desvio é a distância, da projecção do centro de gravidade da partícula sobre um plano horizontal, a um eixo fixo.  $\Delta^2$  obtém-se tirando a média correspondente a muitas partículas.

A dedução de Einstein considera a difusão como uma consequência do movimento Browniano, e, sem mais hipóteses, chega à fórmula referida.

Trabalhos executados por Svedberg (<sup>52</sup>), Seddig (<sup>53</sup>), Henri (<sup>54</sup>), Perrin (<sup>55</sup>), Nordlund (<sup>56</sup>) e outros, confirmam a fórmula, e os métodos usados permitem uma aplicação directa à determinação do tamanho das partículas.

Perrin (<sup>57</sup>) estudou também o movimento de rotação das partículas e confirmou a equação de Einstein :

$$\frac{\Delta^2}{t} = \frac{RT}{4 \pi N r^3}$$

A = um terço da média dos quadrados dos ângulos de desvio no tempo t  
 N = número de Avogadro  
 t = tempo.

Os estudos de Perrin foram feitos sobre partículas de mastique contendo inclusões, de maneira que se podia estudar o movimento de rotação. O estudo é ainda possível com partículas não esféricas,



mas pode-se considerar impossível para partículas de pequenas dimensões.

Fuerth <sup>(58)</sup> estudou o movimento Browniano por outro método e, em lugar de determinar o desvio médio, determinou o tempo médio necessário para um determinado desvio. A fórmula a aplicar é a seguinte :

$$\frac{1}{t} = \frac{2D}{b^2}$$

$t$  = tempo médio correspondente ao desvio  $b$

$D$  = coeficiente de difusão.

Em todos os estudos que acabamos de citar não é necessário que a partícula esteja apenas sujeita ao movimento Browniano, mas, sobrepondo a êste um movimento conhecido e modificando as fórmulas de maneira a considerar êsse movimento, é possível chegar a bons resultados. Muitos dos autores citados trabalharam com partículas em sedimentação.

O movimento Browniano de partículas não esféricas é mais complicado e só para casos muito especiais se conhece a relação entre o coeficiente de difusão e o desvio médio. Está claro que nessa relação intervém a forma e as dimensões da partícula. Vejam-se os trabalhos de Przibam <sup>(59)</sup> e Gans <sup>(60)</sup>.

Todas as fórmulas que citamos se aplicam ao caso de não haver influência mútua das partículas. Para ver se esta influência existe, podemos recorrer ao método de Svedberg <sup>(61)</sup> que consiste em medir as variações do número de partículas, num determinado volume, com o tempo, e comparar o resultado com as equações da teoria cinética dos gases. Quando a influência existe, os resultados não concordam e temos de recorrer a outras equações em que intervém a acção mútua das partículas e, portanto, o desvio das leis de Vant Hoff para as soluções ideais.

Os métodos que acabamos de citar são dos mais seguros e elegantes, mas, infelizmente, nem tôdas as partículas são visíveis ao ultramicroscópio, e só os podemos aplicar a soles muito diluídos.

Quando os métodos considerados não se podem aplicar, temos então de medir directamente o coeficiente de difusão e para isso baseamo-nos na lei de Fick :

$$Q = D \frac{dc}{dx}$$

$Q$  = quantidade de substância que num segundo atravessa 1 cm<sup>2</sup>

$D$  = coeficiente de difusão

$c$  = concentração

$x$  = distância de secção a uma origem fixa.

A partir desta lei deduz-se uma outra que se pode aplicar directamente :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad t = \text{tempo}$$

A integração desta equação não oferece dificuldades, mas é preciso conhecer as condições em que o método usado permite a difusão. Para a integração pode-se consultar o livro de Frank-Miseses «*Die Differential und Integralgleichung der Mechanik und Physik*».

O método difusiométrico consiste em colocar sobre uma camada de solução, uma camada de líquido intermicelar ou de outro líquido que não altere o equilíbrio da solução, e estudar depois dum tempo conhecido a distribuição da substância por todo o sistema. O estudo da distribuição pode ser feito pelo método clássico da análise química ou então aplicando os cómodos e elegantes métodos físicos de análise. Svedberg<sup>(62)</sup>, por exemplo, estudou a difusão das proteínas fazendo análises colorimétricas com luz ultravioleta. A observação pode ser microscópica, e temos a vantagem de empregar quantidades muito menores e distâncias de difusão também menores, o que poupa muito tempo e substância, que nem sempre abunda. Vejam-se sobre êste assunto os trabalhos de Svedberg, Cohen e Bruins<sup>(63)</sup>, Fuerth<sup>(64)</sup>, Thovert<sup>(65)</sup>, Procopiu<sup>(66)</sup>, Westgern<sup>(67)</sup>, etc.

O método difusiométrico tem várias causas êrro como sejam as que resultam de não mantermos no aparelho de medida as condições que serviram de base á integração da equação, do tempo que geralmente leva uma difusão apreciável, e que pode permitir o envelhecimento da solução, da variação da constante de difusão com a concentração, das reacções químicas, quando usamos métodos que exigem uma iluminação intensa da solução, do uso, para cobrir a solução, de líquidos que alteram o equilíbrio e da alteração do equilíbrio com a concentração, além dos que vamos citar adiante e que merecem menção especial.

Caso a partícula esteja carregada e, portanto, em presença doutros iões com mobilidades diferentes, temos de contar com o potencial de difusão, que acelera o movimento da partícula mais lenta e retarda o da mais rápida, de maneira a não permitir desvios apre-



ciáveis da lei da electroneutralidade. Segundo a teoria de Nernst o coeficiente de difusão é dado pela equação<sup>(68)</sup>:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6 \pi \eta \left( \frac{r_k + z r_i}{z + 1} \right)}$$

$r_k$  = raio da partícula coloidal  
 $r_i$  = raio do ião contrário que se supõe monovalente  
 $z$  = valência do ião coloidal

Para  $z r_i$  desprezível em comparação com  $r_k$  temos:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6 \pi \eta \frac{r_k}{z + 1}}$$

É interessante notar que Svedberg, medindo a velocidade de difusão duma solução coloidal de ouro sem contar com a correção citada, obteve, para as partículas, um valor do raio que concorda com o obtido por contagem directa. Isto é devido em parte à incerteza das medidas e também, talvez, porque as suas soluções continham um excesso de electrólito, o que faz desaparecer o potencial de difusão.

Quando a substância de que queremos medir a velocidade de difusão se combina com outra de velocidade diferente, e quando à transformação corresponde um equilíbrio, temos também de entrar com uma correção que nem sempre é fácil de achar. Veja-se sobre este assunto Euler<sup>(69)</sup>,

A difusão em geles também pode ser usada para a medida do tamanho das partículas, mas os valores são relativos. Desde que o coeficiente para uma espécie de partículas seja conhecido, podemos determinar os outros. O princípio deste método é semelhante ao que estudamos a propósito da ultrafiltração que se funda nos trabalhos de Manegold<sup>(70)</sup>. Sobre este assunto vejam-se os trabalhos de Frick<sup>(71)</sup>, Fuerth<sup>(72)</sup>, Liesegang<sup>(73)</sup>, etc. O método é por vezes cómodo, pois permite separar facilmente a sistema em várias porções.

### Medidas de sedimentação sob a acção da gravidade.

As partículas duma solução coloidal estão sujeitas ao seu peso e, portanto, tendem a depositar-se no fundo do vaso. A velocidade

de queda, quando é válida a lei de Stokes e quando a partícula está descarregada, é dada pela equação:

$$v = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \varphi g}{6 \pi \eta r};$$

$\rho_1$  = densidade da partícula  
 $\rho_2$  = " do líquido intermicelar  
 $\varphi$  = volume da partícula  
 $r$  = raio da partícula  
 $v$  = velocidade da partícula  
 $g$  = aceleração da gravidade

como

$$\varphi = \frac{4}{3} \pi r^3$$

temos

$$r = \sqrt{\frac{g}{2} \frac{\eta v}{(\rho_1 - \rho_2) g}}$$

Para partículas carregadas temos, segundo Nernst:

$$(\rho_1 - \rho_2) \varphi_k g + z (\rho_1 - \rho_2) \varphi_i g = 6 \pi \eta (z r_i + r_k)$$

$x$  = valência do ião coloidal  $r_i$  = raio do ião coloidal

que, para  $z r_i$  desprezível em face de  $r_k$ , dá a fórmula anterior. Portanto, para os coloides podemos considerar válida geralmente a primeira fórmula.

Caso as partículas não sejam esféricas, temos de tomar em conta a modificação da fórmula de Stokes feita por Boseli (<sup>74</sup>), o que complica as equações.

A medida da velocidade de sedimentação pode ser feita directamente observando a queda da superfície de separação entre o líquido intermicelar puro e o coloide, o que nem sempre é possível, pois soluções não turvas, e portanto com partículas muito pequenas, não teem velocidade de queda apreciável (uma partícula de densidade 10 e com o tamanho de 10  $\mu$ . levaria, a cair de um centímetro, dois meses). A observação pode ser microscópica e nesse caso pode-se observar, por vezes, a queda de cada partícula separadamente.

A medida indirecta da sedimentação consiste, em geral, em medir a quantidade de substância depositada em tempos conhecidos, em provocar uma corrente de água na vertical e observar a quantidade de substância arrastada, em medir a variação de densidade com a sedimentação ou em tomar provas a diferentes alturas e analisar estas provas (<sup>75</sup>).



Particularmente elegante e preciso é o método de Odén <sup>(76)</sup>, aperfeiçoado por Rinde <sup>(77)</sup>, que regista automaticamente o pêso de substância que em intervalos conhecidos se deposita sobre o prato, numa balança, mergulhada na solução.

Como a velocidade de sedimentação diminui com o raio, o pêso não é suficiente para provocar velocidades de queda apreciáveis em coloides com partículas inferiores a 0,1  $\mu$ .

Intimamente relacionado com a sedimentação está o equilíbrio de sedimentação. Como foi estabelecido por Perrin <sup>(78)</sup> e Einstein <sup>(79)</sup>, a concentração numa solução sujeita ao campo da gravitação varia com a altura. A equação é a seguinte: <sup>(80)</sup>

$$RT \lg \frac{n_1}{n_2} = Mgh (1 - V\rho)$$

$n_1$  e  $n_2$  = número de partículas por unidade de volume a alturas que diferem de  $h$   
 $M$  = pêso da partícula  
 $g$  = aceleração da gravidade  
 $V$  = volume da partícula  
 $\rho$  = densidade do líquido intermicelar

para partículas não carregadas.

Para partículas carregadas, como não pode haver separação apreciável de cargas, forma-se um campo eléctrico que se opõe à sedimentação da partícula mais pesada; a equação toma a forma:

$$(z + 1) RT \lg \frac{n_1}{n_2} = [M_k (1 - V\rho) + z M_i (1 - V_i\rho)] gh.$$

$z$  = valência do ião coloidal

Quando  $z M_i$  for desprezível em face de  $M_k$ , temos:

$$RT \lg \frac{n_1}{n_2} = \frac{M_k}{z + 1} (1 - V\rho).$$

Para conhecermos o pêso da partícula temos de conhecer a sua valência, mas, no caso de estarmos em presença dum excesso de electrólito não sedimentável, a equação toma a forma correspondente a partículas não carregadas, pois o potencial de sedimentação desaparece. Foi por isso que Perrin <sup>(81)</sup> e Westgern <sup>(82)</sup>, não usando nos seus equilíbrios de sedimentação a correcção de carga, conseguiram chegar a bons resultados.

As equações são apenas verdadeiras quando não há acções entre as partículas e quando se trata dum verdadeiro equilíbrio, e não dum equilíbrio aparente que resulte duma sedimentação muito lenta (<sup>83</sup> e <sup>84</sup>).

O equilíbrio de sedimentação é independente da forma das partículas e, portanto, os pesos de partícula determinados com o seu auxílio não dependem da lei de Stokes, o que representa uma vantagem sobre o método anterior. Outro tanto se não pode dizer das dimensões, pois a sua determinação, a partir do pêso, exige o conhecimento da densidade e da forma.

A distribuição de substância que corresponde ao equilíbrio, determina-se pelos processos citados a propósito de sedimentação, difusão, etc.

### Sedimentação sob a acção da força centrífuga.

Quando um recipiente que contém uma solução coloidal é centrifugado, o movimento da partícula em relação ao recipiente dá-se como se, sobre a partícula, actuasse uma força a que se chama força centrífuga. Esta força, para velocidades de rotação realizáveis, pode-se tornar muito maior que o pêso da partícula; para o compreender basta que pensemos que, para uma velocidade de rotação de 2000 voltas por minuto e a uma distância do centro de rotação de 5 cm., a força centrífuga é 200 vezes maior que o pêso, e que Svedberg, com a sua ultracentrífuga (75.000 rotações por minuto), realiza forças 400.000 vezes o pêso. A velocidade de sedimentação é portanto muito maior e o equilíbrio de sedimentação atinge-se muito mais rapidamente.

A teoria do método citado é a seguinte, desde que se suponha que a solução não é agitada, isto é, que tem apenas o movimento de rotação. Temos:

$$v = \frac{dx}{dt}$$

e

$$\frac{dx}{dt} 6 \pi \eta r = \varphi (\rho_1 - \rho_2) \omega^2 x$$

ou

$$\frac{dx}{x dt} = \varphi (\rho_1 - \rho_2) \omega^2 \frac{1}{6 \pi \eta r}$$



e, integrando,

$$\log \frac{x_2}{x_1} = \varphi (\rho_1 - \rho_2) \omega^2 \frac{1}{6 \pi \eta r} = \frac{2}{9} (\rho_1 - \rho_2) \omega^2 \frac{1}{\eta} t r^2$$

ou

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\log \frac{x_2}{x_1} \eta}{(\rho_1 - \rho_2) \omega^2 t}}$$

$v$	= velocidade de sedimentação
$x$	= distância ao centro de rotação
$x_2 - x_1$	= distância percorrida no tempo $t$
$\varphi$	= volume da partícula
$\rho_1$	= densidade da partícula
$\rho_2$	= densidade do líquido intermicelar

Para partículas carregadas temos a equação :

$$\frac{dx}{dt} 6 \pi \eta (r_k + z r_i) = [\varphi_k (\rho_k - \rho_2) + z_i \varphi_i (\rho_i - \rho_2)] \omega^2 x,$$

que, sendo  $z r_i$  desprezível em face de  $r_k$ , dá a equação anterior. Para soluções em que haja um excesso de electrólito não sedimentável, o potencial de sedimentação desaparece e não temos de contar com a carga.

A realização mais perfeita da ultracentrifugadora é devida a Svedberg<sup>(85)</sup>. A rotação é provocada por uma turbina de óleo que permite realizar velocidades de rotação até 75.000 voltas por minuto. O movimento de rotação é imprimido a um volante massivo, perfurado em dois pontos radialmente opostos. É nestas perfurações que se introduz, num invólucro metálico, o recipiente transparente que contém o coloide. Este invólucro é também perfurado de maneira a permitir a fotografia da solução coloidal, quando esta passa diante da objectiva duma máquina fotográfica. A iluminação é feita com luz ordinária, ou com luz ultra-violeta, como no caso das proteínas. Outro processo usado por Svedberg é fotografar, através da solução, uma escala, e medir o desvio entre a fotografia assim obtida e a obtida sem a solução. No primeiro método, o deslocamento da separação, solução-líquido intermicelar, mede a velocidade de difusão, no segundo o desvio é uma função da variação do índice de refração com a distância ao eixo de rotação, e, conhecendo esta variação, ficamos conhecendo a variação da concentração do coloide com essa distância.

A ultracentrifugadora, que é uma maravilha de construção, consegue fazer depositar as proteínas, e as suas indicações são das mais

seguras, pois actua sôbre as partículas sem introduzir grande perturbação no sistema. Veja-se para mais pormenores o artigo publicado pelo seu realizador (86), onde se encontram extensas indicações de literatura.

Com centrífugas de laboratório (2.000 a 3.000 rotações por minuto) fizeram determinações com partículas de dimensões relativamente grandes Dumansky e Zabolinsky (87).

Svedberg realizou também medidas de equilíbrio de sedimentação. As equações para êste caso são:

$$RT \frac{dn}{n} = M (1 - V \rho) \omega^2 x dx$$

e, integrando,

$$RT \log \frac{n_2}{n_1} = M (1 - V \rho) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2).$$

$n_2$  e  $n_1$  número de partículas por unidade de volume às distâncias  $x_2$  e  $x_1$  do eixo de rotação

Para partículas carregadas temos:

$$(z + 1) RT \log \frac{n_2}{n_1} = M_k (1 - V_k \rho) + z_i M_i (1 - V_i \rho) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2);$$

para  $z_i M_i$  desprezível em face de  $M_k$  temos:

$$RT \log \frac{n_2}{n_1} = \frac{M_k}{z + 1} (1 - V \rho) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2).$$

Como no caso da sedimentação, temos de contar com a valência, mas êsse efeito desaparece desde que o líquido contenha um excesso de electrólito (88).

No caso do equilíbrio de sedimentação, não temos de contar com a lei de Stokes, e o peso da partícula é portanto obtido com mais exactidão. Para obter o raio, as dificuldades são as mesmas da sedimentação livre. Já vimos como Svedberg applicou estas medidas para saber a forma da partícula.

No Laboratório de Bechold, Schlesinger (89) pôs em prática um método que permite usar, para a determinação do peso da partícula, uma centrífuga corrente, isto é, construída de maneira a não evitar a agitação da solução. Utilizou nos seus



trabalhos centrifugadoras da marca Ecco, dos tipos Super Rapid e Ultima, que permitem realizar, respectivamente, velocidades de rotação de 10.000 e 15.000 voltas por minuto. É preciso evitar que a substância, uma vez atingido o fundo do vaso que contém a solução, possa regressar à mesma solução, e assegurar uma concentração uniforme; a agitação é assegurada pelo movimento da própria centrifugadora, e a primeira condição é realizada introduzindo no fundo do vaso um disco de papel de filtro espesso, tanto mais quanto maior fôr o tempo de sedimentação e a velocidade de sedimentação da substância; o papel de filtro impregna-se com o sedimento e impede o regresso à solução. Nestas condições, a quantidade de substância depositada é  $cqdx$ , sendo  $c$  a concentração da solução,  $q$  a secção do tubo e  $dx$  a distância percorrida pelas partículas no tempo  $dt$ . Pela lei de Stokes temos:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \frac{\omega^2 R (\rho_2 - \rho_1)}{\eta} r^2 = Kr^2 \quad R = \text{distância do papel de filtro ao centro de rotação}$$

e

$$dc = \frac{cqdx}{qh} = \frac{cKr^2 dt}{h} \quad h = \text{altura da solução no tubo}$$

Integrando vem:

$$\log \frac{c_0}{c_t} = \frac{Ktr^2}{h}$$

e

$$r = \sqrt{\log \frac{c_0}{c_t} \frac{h}{Kt}}$$

$c_0$  = concentração inicial

$c_t$  = concentração depois do tempo  $t$

Medindo a variação da concentração com o tempo, para o que se pode parar a centrifugadora, podemos calcular o raio da partícula suposta esférica. Trabalhando com soluções coloidais de ouro e com coloides orgânicos, Schlesinger obteve bons resultados para partículas com raios compreendidos entre  $5 \mu\mu$  e  $50 \mu\mu$ . O método tem um grande interesse, pois permite com um aparelho acessível e não extraordinário como a ultracentrifugadora, de que só existem dois exemplares no mundo (Upsala e Wisconsin), obter o tamanho da partícula por centrifugação.

Assim se possam realizar as condições que servem de base ao método.

Pelos métodos de sedimentação livre ou centrifugação, pode-se ir um pouco mais longe e, para soles polidispersos, determinar a distribuição da substância pelas partículas de diferentes tamanhos. Isto não quer dizer que os outros métodos o não permitam, mas não foram ainda utilizados para esse fim. Por exemplo, no caso da difusão livre, desde que não seja observada a lei de Fick, podemos concluir que o sole é polidisperso, quando não intervenham as causas de erro que citámos.

O método de Svedberg e Rinde <sup>(9)</sup> consiste em deixar sedimentar a solução durante algum tempo e estudar depois a distribuição da concentração por tóda a massa do sole.

Se deixarmos sedimentar, durante um tempo  $t$ , uma solução polidispersa, as partículas com raios superiores a  $r$  estarão a uma distância, da superfície  $x$ , que é dada pela equação:

$$\frac{x}{t} = \frac{2(\rho_2 - \rho_1)r^2g}{9\eta} = \frac{r^2}{A^2t}$$

Derivando;

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{A}{2\sqrt{x}}$$

A variação da concentração com o raio é:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{\frac{\partial c}{\partial x}}{\frac{\partial r}{\partial x}}$$

Determinando  $\frac{\partial c}{\partial x}$  ficamos conhecendo  $\frac{\partial c}{\partial r}$  e, portanto, a distribuição da substância pelos diferentes raios. Temos:

$$\int_{r=0}^{r=\infty} \frac{\partial c}{\partial r} dr = c \quad c = \text{concentração total da solução}$$



O valor de  $\frac{\partial c}{\partial x}$  foi determinado por Svedberg, nas soluções de ouro, estudando a curva de absorção, de raios X, da solução.

O método de Odén <sup>(91)</sup>, depois também usado por Svedberg, estuda, pelo processo já citado, a variação, da quantidade de sedimento, com o tempo. Esta quantidade P é composta por duas partes, uma que é formada pelas partículas de dimensões correspondentes a um depósito completo, e a outra pelas partículas em sedimentação. Temos, visto que  $\frac{\partial P}{\partial t}$  é constante para as partículas em sedimentação:

$$P = S + t \frac{\partial P}{\partial t}$$

e, portanto,

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -t \frac{\partial^2 P}{\partial t^2}.$$

Além disso temos:

$$\frac{\partial S}{\partial r} = \frac{\frac{\partial S}{\partial t}}{\frac{\partial t}{\partial r}}.$$

O valor de  $\frac{\partial r}{\partial t}$  é dado pela lei de Stokes, como já vimos.

Odén determina os valores das derivadas, por um método gráfico.

Com a ultracentrifugadora também se atinge o mesmo fim, e a teoria do método é semelhante à estudada para a sedimentação livre. O valor de  $\frac{\partial r}{\partial x}$  tem de ser calculado pela equação:

$$r = \sqrt{\frac{q \eta \log \frac{x}{x_0}}{2 (\rho_1 - \rho_2) \omega^2 t}}$$

Vejam-se os trabalhos de Svedberg <sup>(92)</sup>.

### Deslocamento da partícula num campo eléctrico.

Se o ião coloidal não fôr influenciado, apreciavelmente, pelos outros iões da solução, a sua velocidade de cataforese é dada pela equação:

$$ze = 6 \pi \eta r \frac{V}{F} = 6 \pi \eta r v.$$

$z$  = valência do ião  
 $e$  = carga do electrão  
 $F$  = campo eléctrico  
 $V$  = velocidade do ião  
 $v$  = mobilidade do ião

Além disso, determinando o valor do electro-equivalente do coloide, a carga da partícula é dada pela equação:

$$zk = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho. \quad \begin{array}{l} k = \text{electro-equivalente do coloide} \\ \rho = \text{densidade da substância que forma o coloide} \end{array}$$

Das duas equações anteriores tiramos:

$$r = \sqrt{\frac{9 vk \eta}{2 \rho l}}.$$

Estas medidas podem, portanto, servir para a determinação do raio da partícula. A primeira equação, utilizada por Duclaux, está sujeita a sérias objecções, pois a sua validade prende-se com o problema da estrutura da dupla camada eléctrica, sobre que não há ainda acôrdo. Esta questão será tratada ulteriormente; desde já podemos dizer que a equação de Duclaux será verdadeira para soluções infinitamente diluídas, caso aceitemos a teoria de Stern para a dupla camada; esta teoria compara o movimento da partícula ao movimento dum ião, como é lógico. Para as soluções com concentrações da ordem de grandeza que tratamos, temos, contudo, de entrar com as correcções de Debye e Hückel.

O método é muito pouco seguro e leva a resultados que não concordam com os obtidos por outros processos, o que é natural; as causas de erro são muito grandes e, mesmo entrando com as correcções de Debye e Hückel, não conseguimos levantar a discordância.

Como causas mais importantes temos a notar, primeiro, as



que derivam ou de não empregarmos a teoria de Debye e Hückel, ou então de a empregarmos com a simplificação feita pelos autores; temos, além disso, de notar que a densidade da partícula não é a da substância seca, pois há a contar com a hidratação; também a lei de Stokes só se aplica a partículas esféricas.

A velocidade de cataforese pode ser medida directamente no ultramicroscópio, ou pelos processos que conhecemos para a determinação da mobilidade dos iões. Para pormenores veja-se o trabalho de Reitstoetter e Prausnitz «*Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse*» onde veem referências à extensa literatura original.

### Métodos fundados na medida da pressão osmótica.

A pressão osmótica está ligada, com o volume ocupado na solução, por um grama do coloide, pela equação de Budde:

$$P(V - b) = \frac{kT}{M}$$

$P$  = pressão osmótica  
 $V$  = volume ocupado, na solução, por 1 grama de coloide.  
 $b$  = volume próprio de 1 grama de coloide  
 $M$  = pêso de partícula

Esta equação é apenas válida para partículas descarregadas e para soluções diluídas. O valor de  $b$  não pode ser tomado como o volume da substância seca, pois devemos contar com uma hidratação importante, que pode variar com a concentração do sole. Em todo o caso, temos sempre:

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{PV}{kT} = M.$$

O valor de  $b$  pode ser calculado pelo processo que foi indicado por Schulz, e a que já nos referimos quando tratámos da hidratação da partícula.

A fórmula proposta por Ostwald: (93)

$$P = RTn + P_0 e^k,$$

$n$  = número de partículas por unidade de volume  
 $e$  = concentração de substância dentro duma partícula  
 $k$  e  $P_0$  = constantes

em que adiciona à pressão osmótica a pressão de imbibição, deriva duma má interpretação. A pressão das partículas é necessariamente igual à pressão do meio que as contém, e a água que absorvem corresponde, caso se aceite a teoria de Schulz, à que absorveria um gele a sobre-pressão igual à pressão osmótica. Outras fórmulas teem sido propostas, mas a sua aplicação é muito restrita e não merecem menção especial.

Quando se trata de partículas carregadas, temos de entrar com a correcção de Donnan (<sup>94</sup>), pois, de todos os componentes da solução, só o ião coloidal não é capaz de atravessar a parede. Para evitar a separação de cargas forma-se um potencial, chamado de membrana, o que faz variar a distribuição dos iões pelas duas soluções.

Imaginemos que dum lado da membrana temos um sal coloidal com ião contrário monovalente e com a concentração molar  $\frac{c_1}{z}$ ; coloquemos do outro lado da membrana uma solução, dum electrólito dialisável tendo um ião comum com o sal coloidal e o outro ião também monovalente, com a concentração molar  $c_2$ ; consideremos volumes iguais de solução dum e doutro lado da membrana. Quando o sal passa para o outro lado da membrana, a concentração diminui, do seu lado, de  $x$ , e aumenta, do outro lado, da mesma quantidade. A pressão osmótica, desprezando a correcção devida ao volume próprio das partículas, é dada pela equação:

$$\begin{aligned} P &= RT \left( \frac{c_1}{z} + c_1 + 2x - 2(c_2 - x) \right) \\ &= RT \left( c_1 + \frac{c_1}{z} + 4x - 2c_2 \right). \end{aligned}$$

A condição de equilíbrio é representada pela equação:

$$(c_2 - x)^2 = (c_1 + x)(x),$$

que significa que as moléculas neutras devem ter igual concentração dos dois lados. Portanto:

$$P = RT \left( \frac{c_1}{z} + \frac{c_1^2}{c_1 + 2c_2} \right).$$



Vemos que a pressão osmótica não é a que corresponde às partículas coloidais. Em presença dum excesso de electrólito, a expressão torna-se em :

$$P = RT \frac{c_1}{z}$$

e a correcção de Donnan desaparece, mas, a não ser em soluções muito diluídas, é preciso juntar uma quantidade de electrólito que causará a precipitação da solução, ou pelo menos uma grande alteração no equilíbrio da mesma.

As medidas de pressão osmótica tem sido muito utilizadas na determinação de pêsos de partículas, mas nem sempre com a devida correcção, não só por se não atender à teoria de Donnan como também por não se esperar tempo suficiente para haver equilíbrio. Caso êste leve muito tempo a atingir, pode ser que a solução sofra durante êsse tempo envelhecimento apreciável, e o método torna-se inaplicável. Vejam-se os trabalhos de Soerensen<sup>(95)</sup>, Zsigmondy<sup>(96)</sup>, Adair<sup>(97)</sup>, Svedberg<sup>(98)</sup>, Bjerrum<sup>(99)</sup>, Loeb<sup>(100)</sup>, etc.

No estudo do equilíbrio de Donnan, a equação de equilíbrio implica a aplicação da lei da acção da massa aos electrólitos fortes, o que não é lícito para as concentrações com que se pode trabalhar. Deve ser feita a aplicação das novas teorias sobre a acção interiônica como faz recentemente Donnan<sup>(101)</sup>.

### Método baseado na medida da constante dieléctrica.

A propósito da determinação da água de hidratação, já falamos no método de Marinesco. Aí vimos que chegou à fórmula :

$$V_M = \frac{1}{3} \frac{\lambda_A}{c} \frac{RT}{n_0}$$

Para partículas não hidratadas :

$$V_M = \frac{M}{\rho}$$

e o raio é dado pela relação :

$$V_M = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Para partículas hidratadas é preciso conhecer a densidade da partícula (substância mais água de hidratação), e para esse fim temos de conhecer a água de hidratação.

O factor água de hidratação tem de ser sempre tomado em conta quando se passa de peso de partícula para volume de partícula, isto tanto neste método como em todos os já estudados. A partícula hidratada tem densidade diferente da substância que forma o coloide, pura e seca, e mesmo nada garante que as forças em partículas muito pequenas sejam iguais às das partículas macroscópicas, e que, portanto, na partícula coloidal a substância figure com a densidade macroscópica.

### Métodos fundados em medidas de viscosidade.

Quando tratámos da forma das partículas, referimo-nos à teoria de Kuhn sobre a birrefringência e a viscosidade. Vimos que Kuhn chegou às fórmulas:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = N (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\pi}{64} G \frac{\eta s^3}{KT}$$

$$\eta_{rel} = 2,5 G + \frac{G}{16} \left( \frac{s}{d} \right)^2$$

$s$  = comprimento da partícula  
 $d$  = diâmetro da partícula  
 $G$  = volume próprio da substância coloidal contida em 1 c. c. de solução

Para partículas muito alongadas a fórmula anterior transforma-se em:

$$\eta_{rel} = \frac{G}{16} \left( \frac{s}{d} \right)^2,$$

Caso conheçamos  $G$ , podemos determinar o valor de  $s$  e  $d$ , e, portanto, o peso da partícula e o seu volume.

$G$  é, quasi sempre desconhecido, e, portanto, temos que nos limitar a determinar o peso de substância (peso total menos água de hidratação) contido numa partícula. O volume da partícula seca é dado pela equação:

$$V_o = V \frac{Go}{G} = \frac{\pi}{4} s^3 \cdot \frac{1}{G} \frac{d^2}{s^2} Go = \frac{\pi}{4} \frac{Go}{G} s d^2$$

$Go$  = volume da substância contida na unidade de volume menos o volume da água de hidratação



Aplicando a densidade no estado sólido, chegamos ao peso desejado.  $G_0$  deduz-se a partir da densidade da substância que forma o coloide seco e da concentração de solução.

As fórmulas de Kuhn são, como já dissemos, uma primeira aproximação e os resultados não podem, portanto, ser de muita confiança; o próprio autor o faz notar.

Staudinger<sup>(102)</sup> deduziu também uma fórmula que nos dá o peso molecular em função da viscosidade. Parte para isso da fórmula de Einstein e supõe que o volume, que na solução deve ser atribuído a uma partícula, não é o seu volume próprio, mas o volume dum cilindro com o diâmetro igual ao seu comprimento e com uma altura igual à espessura da partícula. Isto resulta, segundo o autor, da rotação constante da partícula. Para os seus cálculos convém transformar um pouco a fórmula de Einstein:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 vN) \quad \text{ou} \quad \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5 vN = \eta_{sp}$$

$\eta_{sp}$  é aquilo a que Staudinger chama viscosidade específica.

Supunhamos agora uma série de polímeros com graus de de polimerização crescentes, e que as moléculas simples estão no prolongamento umas das outras; o peso molecular é proporcional ao comprimento da molécula do polímero, e o volume, ou o raio de acção, na linguagem de Staudinger, é proporcional ao quadrado do comprimento. Temos:

$$N = K \frac{1}{l}$$

$N$  = número de moléculas correspondentes a um certo peso

e

$$V = K_1 l^2$$

$V$  = raio de acção das moléculas

$l$  = comprimento do polímero.

e portanto:

$$\eta_{sp} = 2,5 V N = K_2 l = K_3 M.$$

$M$  = peso molecular

Quere dizer, a viscosidade específica de soluções, com concentrações, em peso, iguais, mas formadas por moléculas de tamanhos diferentes, é proporcional ao peso molecular.

A fórmula de Staudinger mostrou-se verdadeira para polímeros de ordem inferior, para que a medida de peso molecular pelos processos correntes é possível. Assim determinou Staudinger a constante que aparece nas suas fórmulas. Além disso, o peso molecular assim calculado mostra-se, dentro de largos limites, independente da temperatura.

O método de Staudinger pode levar a resultados verdadeiros, mas as suas permissas são falsas. Em primeiro lugar, da rotação da molécula resultaria uma esfera de acção e não um cilindro de acção como Staudinger supõe, e, além disso, a fórmula de Einstein só se aplica a partículas esféricas, como bem o mostra a sua dedução. Para partículas não esféricas, a primeira aproximação é dada pela teoria de Kuhn. Admitindo esta teoria, a fórmula de Staudinger pode ser verdadeira, mas nêsse caso as moléculas têm forma de elipsoides, forma que Kuhn<sup>(103)</sup>, com auxílio da mecânica estatística, mostrou ser a mais provável em cadeias longas; à mesma conclusão chegou Haller<sup>(104)</sup>.

No laboratório de Svedberg<sup>(105)</sup>, estudos feitos sobre a borra demonstraram que essas soluções eram heterodispersas e que o peso molecular médio não concordava com o obtido por Staudinger.

Pelo menos para homólogos inferiores, é provável que as moléculas sejam elipsoides, pois as fórmulas de Staudinger são uma consequência directa da experiência.

### **Conclusão.**

A grandeza determinada pelos métodos estudados não é sempre a mesma, e assim temos:

Métodos que determinam o peso da partícula desidratada: a contagem directa, os que se fundam no equilíbrio de sedimentação, a pressão osmótica, o método de Kuhn e o de Staudinger. Para sabermos o volume precisamos de conhecer a densidade da partícula com água de hidratação.

Métodos que determinam o raio da partícula suposta esférica: os que se fundam na determinação do coeficiente de difusão, na ultrafiltração e no movimento num campo eléctrico. Os resultados só são de confiança quando se aplicam a partículas esféricas, de contrário obtemos, quando muito, um raio médio.



Para sabermos o peso da partícula temos de conhecer a densidade da partícula com água de hidratação.

Os métodos que se fundam na velocidade de sedimentação formam uma transição, pois na força que provoca o movimento entra o peso, e no atrito entra o diâmetro da partícula. Para resultados exactos devem-se modificar as fórmulas.

O método de Marinesco dá-nos o volume total, e, portanto, é preciso conhecer a densidade da partícula hidratada para podermos saber o seu peso.

As radiações electrónicas e os raios X dão-nos a forma das partículas e, se o líquido de hidratação diferir pouco do líquido intermicelar e formar um involucro à partícula, as dimensões são as da partícula desidratada; se o líquido se distribuir pelo organismo cristalino, as dimensões são as da partícula hidratada. As mesmas considerações podemos fazer a respeito do método de Gerhardt.

A densidade da partícula hidratada pode ser determinada a partir da fórmula das misturas, entrando com a densidade da substância que forma o coloide e com a densidade do líquido de hidratação; é preciso conhecer a percentagem de água de hidratação, determinação que já foi estudada. O resultado não é rigoroso.

Em conjunto, podemos dizer que os métodos descritos ainda são muito incertos; valores obtidos, por autores diferentes e pelo mesmo método, não concordam, e ainda muito menos concordam, geralmente, os obtidos por métodos diferentes. A título de exemplo, citaremos os resultados seguintes:

Svedberg<sup>(106)</sup> obteve por centrifugação, para a albumina do ovo, o peso molecular 34500, Soerensen<sup>(107)</sup>, por medidas de pressão osmótica, o valor 34000, Hewit<sup>(108)</sup> pelo mesmo processo 43000, Groeh<sup>(109)</sup> por medidas de difusão 2900.

Para a gelatina obteve Marinesco<sup>(110)</sup> 11300, Adair<sup>(111)</sup> 68000, Loeb<sup>(112)</sup> 25000, Schulze<sup>(113)</sup>, 72500, Svedberg<sup>(114)</sup> considera o sole heterodisperso.

Erbe<sup>(115)</sup> mediu por vários processos o tamanho da partícula numa solução de sílica em glicerina. Por contagem directa obteve o valor 160  $\mu\mu$ , que julga exagerado por a solução conter partículas invisíveis; usando ultrafiltros de Bechold obteve 30  $\mu\mu$ , valor que julga baixo; por centrifugação, segundo Schlesinger, obteve o valor 42  $\mu\mu$ , que julga baixo, e com incertezas devidas ao desconhecimento da viscosidade e da diferença de densidade;

por difusão livre, o valor  $0,63 \mu\mu$  exageradamente baixo; por difusão em geles obteve o valor  $45 \mu\mu$  que julga o de mais confiança.

A discordância é por vezes ainda maior, mas isto também deriva, em parte, do facto de nem todos os investigadores trabalharem com soles preparados nas mesmas condições. Os soles são por vezes tão sensíveis que é difícil obter dois soles iguais.

O estudo teórico e experimental do tamanho da partícula tem sido um tanto desprezado, pois dificilmente leva a resultados aparatosos. Contudo, julgamos que ôsse estudo, antes de qualquer outra determinação, evitaria muito a confusão que há actualmente no domínio da Química Coloidal.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) Zsigmondy. Ann. der Phys. (4) 10-16-1903.
- 2) Siedentopf. Ber. Phys. Ges. 12-6-1910.
- 3) Zsigmondy. Zeit. phys. Chem. 56-67-1906.
- 4) Bjoernson. Koll. Zeit. 27-18-1920.
- 5) Westgern. Dissertation. Upsala. 1915.
- 6) Wintgen. Zeit. phys. Chem. 104-307-1923.
- 7) Reisig. Dissertation. Erlangen. 1908.
- 8) Odèn. Zeit. phys. Chem. 82-79-1912.
- 9) Wiegner. Koll. Zeit. 2-213-1910.
- 10) Bechold und Hebler. Koll. Zeit. 2-213-1910.
- 11) Mecklemburg. Koll. Zeit. 14-172-1914, 15-149-1915, 16-97-1916.
- 12) Kabelik. Koll. Zeit. 31-73-1922.
- 13) Gerhardt. Zeit. phys. Chem. 35-697-1926, 35-718-1926, 44-397-1927.
- 14) Siedentopf. Koll. Zeit. 36-1-1925.
- 15) Laue. Zeit. Krist. 64-115-1926.
- 16) Brill. Zeit. Krist. 72-398-1930.
- 17) Brill. Zeit. Krist. 74-147-1930.
- 18) Scherrer. Goett. Nachr. Juli 1918.
- 19) Herzog. Koll. Zeit. 37-357-1925.
- 20) Björnstahl. Koll. Zeit. 37-377-1925.
- 21) Davisson and Germer. Phys. Rev. 30-705-1927.
- 22) Brill. Zeit. Krist. 87-275-1934.
- 23) Schoebitz. Phys. Zeit. 32-37-1931.
- 24) Laue. Zeit. Krist. 84-1-1933.
- 25) Mongan. Helv. Phys. Acta. 5-341-1932.
- 26) Tammann. Zeit. phys. Chem. 10-255-1892.



- 27) Manegold. Koll. Zeit. 56-140-1932.
- 27a) Weiser. Journ. Phys. Chem. 34-335-1930, Colloid. Symp. Monogr. 7-275.
- 28) Bechold. Zeit. phys. Chem. 64-328-1908.
- 29) Michaëlis. Koll. Zeit. 62-2-1933.
- 30) Duclaux. Rev. Gen. Apl. Ind. 2-130-1934.
- 31) Manegold. Loc. cit.
- 32) Erbe. Koll. Zeit. 59-32-1935.
- 33) Malfitano. Compt. rend. 139-1221-1904.
- 34) Bjerrum und Manegold. Koll. Zeit. 42-97-1927, 43-5-1927.
- 35) Manegold. Koll. Zeit. 55-273-1931, 56-7-1932.
- 36) Michaëlis. Loc. cit.
- 37) Duclaux e Errera. Rev. Gen. Coll. 2-130-1934.
- 38) Erbe. Loc. cit.
- 39) Brinkman. Biochem. Zeit. 139-261-1923.
- 40) Bechold. Koll. Zeit. 55-172-1931.
- 41) Erbe. Loc. cit.
- 42) Simon und Neth. Zeit. an. allg. Chem. 168-221-1927.
- 43) Collander. Koll. Beih. 19-72-1924, 20-273-1925.
- 44) Manegold. Loc. cit.
- 45) Bechold. Koll. Zeit. 55-172-1931.
- 46) Citado no artigo anterior.
- 47) Idem.
- 48) Erbe. Koll. Zeit. 63-277-1933.
- 49) Piza. Koll. Zeit. 63-139-1933.
- 50) Einstein. Zeit. Elektrochem. 14-235-1908.
- 51) Einstein. Loc. cit.
- 52) Svedberg. Kolloidchemie.
- 53) Seddig. Phys. Zeit. 9-465-1908.
- 54) Henri. Compt. rend. 146-1024-1908, 147-62-1908.
- 55) Perrin. Compt. rend. 149-549-1909.
- 56) Nordlund. Zeit. phys. Chem. 87-40-1914.
- 57) Perrin. Loc. cit.
- 58) Fuerth. Handbuch der physikalische und technische Mechanik.
- 59) Przibam. Stzber. Akad. Wiss. Wien. 121 (IIA) 2339-1912, 122 (IIA) 1895-1913, 123 (IIA) 1205-1914.
- 60) Gans. Ann. Phys. (4) 87-935-1928.
- 61) Svedberg. Loc. cit.
- 62) Svedberg. Loc. cit.
- 63) Cohen und Bruins. Zeit. phys. Chem. 103-349-1922.
- 64) Fuerth. Loc. cit.
- 65) Thovert. Ann. de Cim. et de Phys. (7) 26-366-1902, (9) 2-369-1914.
- 66) Procopiu. Ann. de Chim. et de Phys. (9) 9-109-1918.
- 67) Westgern. Zeit. phys. Chem. 89-63-1914.
- 68) Nernst. Chimie Générale.
- 69) Euler. Zeit. an. Chem. 3-59-1920.
- 70) Manegold. Loc. cit.
- 71) Fricke. Zeit. Elektrochem. 31-342-1925.
- 72) Fuerth. Loc. cit.

- 73) Liesegang. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden.
- 74) Boselli. *Compt. rend.* 152-133-1911.
- 75) Ver Hahn. *Dispersoidanalyse.*
- 76) Odén. *Bull. Geog. Inst. Upsala.* 16-1916.
- 77) Svedberg und Rinde. *Journ. Amer. Chem. Soc.* 45-943-1923.
- 78) Perrin. *Comp. rend.* 146-968-1908.
- 79) Einstein. *Ann. der Phys.* (4) 17-549-1905.
- 80) Perrin. *Loc. cit.*
- 81) Perrin. *Les atomes.*
- 82) Westgern. *Zeit. phys. Chem.* 89-63-1914, *Zeit. an. Chem.* 93-231-915.
- 83) Burton and Bishop. *Proc. Roy. Soc. A* 100-1414-1922.
- 84) Faerth. *Zeit. phys. Chem.* 40-351-1926. Levine. *Proc. Roy. Soc. A* 146-597-1934.
- 85) Svedberg. *Koll. Zeit.* 67-2-1934.
- 86) Svedberg. *Loc. cit.*
- 87) Dumanski e Zabotinsky. *Koll. Zeit.* 12-6-1913.
- 88) Tisellius. *Koll. Zeit.* 59-306-1932, *Adair. Far. Soc. Gen. Discus.* 1935.
- 89) Schlesinger. *Koll. Zeit.* 67-2-1934.
- 90) Svedberg. *Kolloidchemie.*
- 91) Odén. *Loc. cit.*
- 92) Svedberg. *Loc. cit.*
- 93) Ostwald. *Koll. Zeit.* 24-7-1919.
- 94) Donnan. *Koll. Zeit.* 61-160-1932, *Far. Soc. Gen. Disc.* 1935.
- 95) Soerensen. *Proteins.*
- 96) Zsigmondy. *Kolloidchemie.*
- 97) Adair. *Loc. cit.* Donnan. *Loc. cit.*
- 98) Svedberg. *Loc. cit.*
- 99) Bjerrum. *Zeit. phys. Chem.* 110-656-1924.
- 100) Loeb. *Les proteines.*
- 101) Adair. *Loc. cit.*, Donnan. *Loc. cit.*
- 102) Staudinger. *Die hochmolekularen organischen Verbindungen.*
- 103) Kuhn. *Koll. Zeit.* 68-2-1934.
- 104) Haller. *Koll. Zeit.* 50-257-1931.
- 105) Signer. *Koll. Zeit.* 70-24-1935.
- 106) Svedberg. *Loc. cit.*
- 107) Soerensen. *Loc. cit.*
- 108) Hewit. *Biochem. Journ.* 23-1079-1929.
- 109) Groeh. *Biochem. Zeit.* 173-249-1926.
- 110) Marinesco. *Journ. Chim. Phys.* 28-53-1931
- 111) Adair. *Proc. Roy. Soc.* 108-627-1925.
- 112) Loeb. *Loc. cit.*
- 113) Schulze. *Zeit. phys. Chem.* 158-237-1931.
- 114) Svedberg. *Loc. cit.*
- 115) Erbe. *Koll. Zeit.* 73-1-1935.



VI) Potencial  $\zeta$ . Estrutura da dupla camada.

Para o conhecimento da estabilidade duma solução coloidal, tem especial importância o conhecimento da diferença de potencial entre a partícula e a solução. A variação de energia livre, ligada à reunião de duas partículas, depende desta diferença, que é conhecida com o nome de potencial  $\zeta$ .

Helmholtz e Smoluchowsky <sup>(1)</sup> supõem que a partícula e os iões de sinal contrário formam uma dupla camada em que os dois folhetos estão a distâncias da ordem de grandeza dos diâmetros moleculares. Supõem, além disso, que, quando aplicamos um campo eléctrico, os dois folhetos se movem em relação um ao outro; assim a solução coloidal conduz a corrente eléctrica. Baseando-se nestas ideias, Smoluchowsky deduz para a mobilidade  $u$  (velocidade provocada por um campo igual à unidade) a expressão:

$$u = \frac{\zeta D}{4 \pi \eta}$$

D = constante dieléctrica do meio  
 $\eta$  = viscosidade do meio

A equação é independente da forma e tamanho da partícula.

A carga da partícula será dada pela fórmula:

$$\zeta = \frac{4 \pi \delta r e}{D (r + \delta)}$$

$e$  = densidade superficial de carga na partícula  
 $\delta$  = espessura da dupla camada  
 $r$  = raio da molécula

Para pequenos valores de  $\delta$ , temos, independentemente da forma e tamanho da partícula:

$$\zeta = \frac{4 \pi \delta e}{D}$$

A teoria de Helmholtz-Smoluchowsky não se pode hoje admitir e temos de supor, como o fizeram primeiro Gouy <sup>(2)</sup> e depois Gyemant <sup>(3)</sup>, que os iões, devido à agitação térmica, se acham espalhados no líquido intermicelar. Gyemant aplicou, para obter esta distribuição, as fórmulas deduzidas, por Debye e Hückel, para os electrólitos fortes.

Nesta hipótese, a relação, entre a carga e o potencial, toma a forma:

$$\zeta = \frac{e}{D} \left( \frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_0 + \delta} \right)$$

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\frac{4 \pi N \varepsilon^2}{D k T} \sum c_i z_i}}$$

$e$  = carga da partícula  
 $r$  = raio da partícula  
 $N$  = número de Avogadro  
 $\varepsilon$  = carga do electrão  
 $c_i$  = concentração do ião  $i$ , em moles por c. c.  
 $z_i$  = valência do ião  $i$

A relação, entre a mobilidade e o potencial, é dada pela teoria de Onsager (<sup>4</sup>). Supõe este autor que o movimento, do ião, que, caso não houvesse electrização, seguiria a lei de Stokes, sofre os seguintes impedimentos: 1) como o ião e a atmosfera se movem em sentido contrário, e como esta leva certo tempo a refazer-se, temos uma separação de cargas eléctricas e, portanto, um campo que se opõe ao movimento do ião; 2) a força de atrito não corresponde ao movimento do ião em relação aos eléctrodos, mas à velocidade do ião em relação à sua atmosfera; esta move-se em sentido contrário, em relação aos eléctrodos. Calculando estes impedimentos, chega Onsager à expressão:

$$u_1 = u_1^0 - \left( \frac{0,976 \cdot 10^6}{(D T)^2} \omega u_1^0 + \frac{29 z_1}{(D T)^2 \eta} \right) \sqrt{(z_1 + z_2) c}$$

$$\omega = z_1 z_2 \frac{q}{1 + \sqrt{q}}$$

$$q = \frac{z_1 z_2 (u_1^0 + u_2^0)}{(z_1 + z_2) (z_1 u_1^0 + z_2 u_2^0)}$$

$u_1^0$  = mobilidade da partícula a diluição infinita  
 $u_1$  = mobilidade da partícula à diluição dada  
 $u_2^0$  e  $u_2$  = o mesmo para o ião contrário  
 $\eta$  = viscosidade do meio  
 $z_1$  = valência da partícula  
 $z_2$  = " do ião contrário

Desde que conheçamos a valência do ião contrário e a mobilidade da partícula, podemos calcular a valência desta e, a partir da valência, pela fórmula já citada, o potencial  $\zeta$ .

Para soluções com concentrações que permitem as simplificações de Debye e Hückel, e desprezando a correcção devida ao



tempo de relaxe da atmosfera, deduz-se <sup>(5)</sup>, para partículas esféricas, a fórmula:

$$u = \frac{\zeta D}{6 \pi \eta}$$

Para partículas cilíndricas temos:

$$u = \frac{\zeta D}{4 \pi \eta}$$

É lícito desprezar a correcção do tempo de relaxe da atmosfera quando um dos íões tem uma valência muito mais elevada que o outro e quando nos referimos ao íão de valência mais elevada. Na fórmula que citamos, esta correcção corresponde ao primeiro termo, e é fácil verificar o que dizemos.

Henry <sup>(6)</sup> retomou os estudos de Onsager e tomou em conta a deformação do campo eléctrico devido à presença da partícula. Assim deduziu que, quando a espessura da dupla camada é muito pequena em relação ao raio da partícula e quando a conductibilidade da partícula é igual à conductibilidade da solução, a fórmula de Debye é verdadeira para partículas esféricas; para partículas cilíndricas é verdadeira a fórmula de Smoluchowsky. Quando se trata de partículas isoladoras, a fórmula de Smoluchowsky é verdadeira para todas as formas e tamanhos.

Caso a espessura da dupla camada seja da ordem de grandeza do raio da partícula, ou maior, a mobilidade é dada pelas expressões:

$$u = \frac{D \zeta}{4 \pi \eta} \left( 1 - \frac{3}{x a} + \frac{25}{x^2 a^2} - \frac{220}{x^3 a^3} + \dots \right)$$

e

$$u = \frac{D \zeta}{6 \pi \eta} \left[ 1 + x^2 a^2 - \frac{5 x^3 a^3}{48} - \frac{x^4 a^4}{96} + \frac{x^5 a^5}{96} - \frac{11}{96} e^{-x a} \int_{\infty}^{x a} e^{-x} dx \right]$$

$x = \frac{1}{\delta}$  em que  $\delta$  é dado pela expressão de Debye e Hückel

$a =$  raio da partícula

A primeira expressão é verdadeira para  $x a > 25$  e a segunda para  $x a < 5$ . Devemos usar para pequenos raios a fórmula de

Debye, e para grandes raios a de Smoluchowsky. Estas conclusões são experimentalmente justificadas por Henry.

O assunto foi ainda estudado por Bikerman (7), que chega à expressão :

$$u = \frac{D\zeta}{4\pi\eta} \left( 1 - \frac{2\chi_{\infty}}{\chi(L-r) + 2\chi_{\infty}} \right)$$

$\chi$  = conductibilidade da solução  
 $L$  = comprimento da vareta cilíndrica  
 $r$  = raio da vareta cilíndrica.

em que  $\chi_{\infty}$  é a conductibilidade superficial da partícula, referida a um  $\text{cm}^2$ , que é dada para iões monovalentes pela fórmula de Urban, White e Strassner (8), que julgamos preferível à de Bikerman, visto ser deduzida pela forma segura de Debye e Hückel, e não pela de Gouy :

$$\chi_{\infty} = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi F^2}} c \left( e^{\frac{\zeta F}{2RT}} - 1 \right) \left( u_c + \frac{DRT}{2\pi\eta} \right) + \sqrt{\frac{DRT}{2\pi F^2}} c \left( e^{-\frac{\zeta F}{2RT}} - 1 \right) \left( u_a + \frac{DRT}{2\pi\eta} \right)$$

$c$  = concentração do electrólito;  $F$  = Faraday

$u_c$  e  $u_a$  = mobilidade do ião positivo e negativo

Bikerman supõe que, devido à conductibilidade superficial da partícula, se forma um campo contrário que se opõe ao movimento da mesma, e que o movimento segue a lei de Smoluchowsky.

As deduções de Bikerman não nos parecem muito seguras, mas explicam os resultados obtidos por Monaghan, White e Strassner (9) que, determinando a relação entre a velocidade de cataforese e a de electrosmose com superfícies iguais (usaram capilares de Pyrex e partículas do mesmo vidro), acharam valores que estão na relação 1/3. Segundo os estudos de Henry, a relação teria, quando muito, o valor 4/6 e, entrando ainda com a influência do raio na espessura da dupla camada, poderíamos ter o valor 1/2. Os citados autores supõem que, a concentrações de electrólito baixas, há uma polarização da dupla camada que impede o movimento da partícula. Esta polarização é sensivelmente o que supõe Bikerman, e de facto é maior a concentrações baixas, em que  $\chi_{\infty}$  tem valores da mesma ordem de grandeza que  $\chi$ .



Mueller (<sup>10</sup>), calculando por um método gráfico, que representa uma maneira mais exacta de integrar as equações de Debye e Hückel, a diferença de potencial entre a partícula e a solução, consegue explicar as curvas de Freundlich e Zeh (<sup>11</sup>) que dão a variação da mobilidade de partículas de  $As_2S_3$  em função da concentração e valência do electrólito junto. As curvas acomodam-se, pelo menos para electrólitos mono e divalentes, com a hipótese de supor a carga da partícula constante e as variações de  $\zeta$  devidas a variações na espessura da dupla camada. A mobilidade é calculada pela fórmula de Debye.

Tôdas as teorias que acabamos de citar supõem que a viscosidade na dupla camada é igual à viscosidade da solução e supõem que esta segue a lei de Newton. Além disso, tôdas chegam à conclusão de que a mobilidade é independente do campo eléctrico que se usa para a medir, pois os resultados vem já expressos em função de  $\frac{U}{H}$ , em que  $U$  é a velocidade da partícula e  $H$  o campo eléctrico que a provoca.

Mooney (<sup>12</sup>) observou haver casos em que a mobilidade dependia do campo que servia para a medir, e que aumentava à medida que aumentava o campo. Pretendeu explicá-lo supondo que a polarização da dupla camada aumentava com o campo, e que a mobilidade aumentava com a polarização. Vimos que Bikerman chegou á conclusão de que a polarização era independente do campo, mas que diminuía a mobilidade, e que Monaghan e colaboradores chegaram à mesma conclusão.

A explicação do fenómeno deve ser da natureza da que Reichardt (<sup>13</sup>) e Kohler (<sup>14</sup>) deduziram para explicar os seus próprios resultados, e ainda os de Ettisch e Zwanzig (<sup>15</sup>), e outros.

O potencial  $\zeta$  existe não só entre uma partícula coloidal e uma solução, como também na superfície de contacto de duas fases com dimensões macroscópicas. O potencial  $\zeta$  manifesta-se na electrosmose e no potencial de corrente. Smoluchowsky (<sup>16</sup>) deduziu as seguintes expressões para:

1) a quantidade de líquido que, por segundo, atravessa um capilar de raio  $r$  e comprimento  $l$ , quando entre as extremidades existe uma diferença de potencial  $E$ :

$$Q = \frac{r^2 \zeta E D}{4 \eta l};$$

2) a diferença de potencial  $\varepsilon$  que se manifesta entre as extremidades dum capilar quando forçamos através do capilar um líquido de conductibilidade  $\lambda$ , usando para isso uma diferença de pressão  $P$  entre as extremidades:

$$\varepsilon = \frac{P \zeta D}{4 \pi \eta \lambda}.$$

Qualquer das fórmulas é verdadeira quando a secção do capilar é grande em relação à espessura da dupla camada, e quando a viscosidade da dupla camada é igual à viscosidade do líquido e segue a lei de Newton.

Quando a viscosidade da dupla camada é diferente da viscosidade do líquido, mas segue a lei de Newton, temos de tomar em conta o trabalho de Reichardt.

A força tangencial  $\tau_E$ , provocada a uma distância  $y$  da parede e pelo campo eléctrico que actua sobre as cargas livres situadas dentro dum cilindro de raio  $r - y$ , é dada pela expressão:

$$2 \pi (r - y) \tau_E = 2 \pi \frac{E}{l} \int_y^d (r - y) q dy;$$

$E$  = diferença de potencial  
entre as extremidades do capilar  
 $l$  = comprimento do capilar  
 $q$  = densidade eléctrica

pela lei de Poisson temos:

$$-\frac{4 \pi q}{D} = \frac{d^2 \varphi}{dy^2} - \frac{1}{r - y} \frac{d \varphi}{dy} \quad \varphi = \text{potencial eléctrico}$$

Quando o raio do capilar for grande em relação à espessura da dupla camada, podemos desprezar o segundo termo, visto que  $y$  tem o valor máximo de  $d$ , em que  $d$  é a espessura da dupla camada. Temos então:

$$2 \pi (r - y) \tau_E = 2 \pi \frac{E}{l} \int_y^d \frac{D}{4 \pi} \frac{d^2 \varphi}{dy^2} (r - y) dy$$

e

$$\tau_E = - \frac{ED}{4 \pi l} \frac{d \varphi}{dy}.$$



Supondo a força de atrito  $\tau_{\mu}$ , temos:

$$\tau_{\mu} = \eta \frac{du}{dy} \quad u = \text{velocidade do líquido}$$

e como  $\tau_{\mu} = \tau_E$ , temos:

$$u = - \frac{ED}{4 \pi \eta l} \int_0^d \frac{\eta}{\eta_1} d\varphi \quad \begin{array}{l} \eta = \text{viscosidade do líquido} \\ \eta_1 = \text{viscosidade na dupla camada} \end{array}$$

Como  $u$  é a velocidade a partir dos limites da dupla camada e como a espessura desta é desprezível, a quantidade,  $Q$ , de líquido que num segundo atravessa electrosmòticamente o capilar, é dada pela expressão:

$$Q = \frac{DE \zeta_1 r^2}{4 \pi \eta l}$$

em que:

$$\zeta_1 = \int_0^d \frac{\eta}{\eta_1} d\varphi.$$

O potencial calculado pela fórmula de Smoluchowsky não corresponde à diferença do potencial entre a parede e o líquido, mas o seu valor é independente da diferença de potencial entre as extremidades do capilar. Quando a viscosidade da dupla camada é igual à viscosidade do líquido, temos a fórmula de Smoluchowsky.

Com a cataforese qualquer coisa de semelhante se deve passar e, nesse caso, não são verdadeiras as fórmulas de Henry. Contudo o potencial calculado deve ser independente do campo eléctrico.

Ettisch e Zwanzig, Kohler, Mooney e outros, acharam que o potencial  $\zeta$ , calculado pelas fórmulas de Smoluchowsky, no potencial de corrente, na electrosmose, e na cataforese, não era independente das forças que causavam o movimento. Para explicar estes resultados supôs Reichardt que a viscosidade da dupla camada não seguia a lei de Newton, fenómeno muitas vezes

notado com as soluções coloidais. Reichardt supoz que a força tangencial de atrito é dada pela expressão :

$$\tau_{\mu} = \eta \frac{du}{dy} + f(y)$$

em que  $f(y) = \infty$  para  $y = 0$ , e  $f(y) = 0$  para  $y = d$ .

A força tangencial provocada pelo campo eléctrico nas condições anteriores é :

$$\tau_E = - \frac{ED}{4\pi l} \frac{d\varphi}{dy}$$

e em equilíbrio temos :

$$\frac{ED}{4\pi l} \frac{d\varphi}{dy} = \eta \frac{du}{dy} + f(y) = \tau_E = \tau_{\mu}.$$

Como  $\frac{d\varphi}{dy}$  é sempre finita, esta equação só é válida quando fôr  $\tau_E > f(y)$ . Caso contrário é  $\frac{du}{dy} = 0$ , e o líquido, ou não se move, ou se move como um corpo sólido. Como nas vizinhanças da parede  $f(y) = \infty$ , há sempre um valor  $y$  abaixo do qual o líquido se não move, e  $y$  é tanto menor quanto maior fôr  $E$ . Como  $\frac{d\varphi}{dy}$  tende para 0 à medida que  $y$  tende para  $d$ , pode, a partir dum valor  $y_2$ , ser  $\tau_E < f(y)$  e, portanto, o líquido mover-se como um corpo sólido. Se integrarmos entre  $y_1$  e  $y_2$ , temos :

$$u = - \frac{DE\zeta_1}{4\pi\eta l}$$

em que :

$$\zeta_1 = \zeta_1 - \frac{4\pi\eta l}{DE} \int_1^2 f(y) dy.$$

Portanto, o potencial calculado pela fórmula de Smoluchowsky depende de  $E$  e não representa a diferença de potencial entre a parede e a solução. Uma coisa semelhante se pode passar na cataforese, e assim explicaremos os resultados de Mooney sem precisarmos de recorrer à polarização da dupla camada.



A determinação de  $\zeta$  a partir da mobilidade está cheia de incertezas e, quando não houver razões para se darem as complicações de Reichardt, as fórmulas mais seguras são talvez as de Henry. Na teoria de Reichardt, à medida que  $E$  tende para infinito, o potencial calculado tende para o potencial  $\zeta$ .

Uma nova complicação surge quando comparamos o potencial  $\zeta$  com o potencial de Nernst (diferença de potencial da natureza das que se manifestam no contacto entre uma lâmina metálica e uma solução dos seus iões). A diferença entre estes foi notada por Haber (17) e Freundlich (18) não só para as partículas metálicas, como também para o vidro.

O método usado para o potencial de Nernst foi o que agora se aplica à determinação do  $P_{II}$  com o chamado eléctrodo de vidro. A medida do potencial tangencial foi feita por Freundlich a partir de medidas de cataforese, e verificou que os valores eram completamente diferentes. Substâncias como o nitrato de tório que faziam variar fortemente a diferença de potencial tangencial ou potencial  $\zeta$ , provocando mesmo uma mudança de sinal, pouco influíam na diferença de potencial perpendicular ou de Nernst. A variação da diferença de potencial tangencial com a concentração dos electrólitos será referida mais adiante, pois é de extrema importância.

Os factos expostos não tem explicação possível na teoria de Helmholtz-Smoluchowsky; as duas diferenças de potencial eram necessariamente iguais. Na teoria de Gouy (19) é possível explicar uma diferença, pois a queda de potencial manifesta-se a uma distância apreciável da partícula e, se supuzessemos que até uma certa distância o líquido se movia com a partícula e que para distâncias maiores se movia em sentido contrário, poderíamos explicar que o potencial  $\zeta$  fôsse uma fracção do potencial de Nernst, mas nunca que fôsse de sinal contrário. A teoria de Stern explica esta aparente anomalia.

Stern (20) supõe que temos a considerar duas camadas: a primeira é formada por iões adsorvidos e está intimamente ligada à partícula, a segunda está disseminada no líquido como supõe Gouy. A diferença de potencial perpendicular ou de Nernst é a diferença entre o potencial da partícula e o potencial no interior da solução; a diferença de potencial tangencial ou potencial  $\zeta$  é a diferença de potencial entre a primeira camada e a

solução. Supondo que os iões adsorvidos seguem uma isotérmica de Langmuir, chega Stern à fórmula :

$$K_o (\varphi_o - \varphi_A) = FZ \left( \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{\Phi_c - F\zeta}{kT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{\Phi_a + F\zeta}{kT}}} \right) +$$

$$+ K\sqrt{c} \left( e^{\frac{F\zeta}{2kT}} - e^{-\frac{F\zeta}{2kT}} \right)$$

$K_o, Z, K =$  constantes  
 $\varphi_o =$  diferença de potencial de Nernst  
 $c =$  concentração equivalente  
 $F =$  faraday  
 $\Phi_a$  e  $\Phi_c =$  potenciais de adsorção do anião e catião

Por potencial de adsorção entende-se o trabalho não eléctrico que é preciso fornecer para transportar um ião da solução para a superfície.

Discutindo a função que acabamos de indicar, podemos facilmente explicar os resultados de Freundlich, e explicamos, além disso, o facto, muitas vezes notado, de o valor absoluto da diferença de  $\zeta$  passar por um máximo quando varia a concentração do electrólito. Se o potencial de adsorção do ião de sinal contrário àquele que teria a partícula se actuasse apenas o potencial de Nernst fôr muito menor que o potencial de adsorção do ião do mesmo sinal, o potencial  $\zeta$  tem sinal contrário ao de Nernst; este fenómeno é correntemente observado.

Desprezando o potencial de Nernst e supondo que a carga da partícula é apenas devida a uma adsorção, Gyemant<sup>(21)</sup> deduz a equação :

$$\zeta = \frac{K_1 \sqrt{c} \left( n_c e^{\frac{\Phi_c}{kT}} - n_a e^{\frac{\Phi_a}{kT}} \right)}{1 + K_1 \sqrt{c} \left( n_c^2 e^{\frac{\Phi_c}{kT}} - n_a^2 e^{\frac{\Phi_a}{kT}} \right)}$$

$c =$  concentração equivalente do electrólito  
 $n_a$  e  $n_c =$  valência do anião e catião  
 $K_1 =$  constante

Segundo Gyemant explicaríamos também o máximo de potencial  $\zeta$ . Admitindo a teoria de Stern e supondo válidas as considerações de Henry, a diferença de potencial calculada pelas fórmulas dêste autor, seria a que existe entre a camada adsorvida e a solução.



O máximo do potencial  $\zeta$  calculado, é explicado por Bikerman sem recorrer à adsorção, supondo apenas que é devido a uma diminuição da polarização da dupla camada quando aumenta a concentração do electrólito. Se entrarmos com a correcção de Bikerman, o máximo desaparece. Vimos, além disso, que Müller consegue explicar as curvas de Freundlich e Zeh sem recorrer à adsorção.

Admitindo então a teoria de Stern e calculando o potencial pelas fórmulas de Henry, uma variação de potencial  $\zeta$  pode ser explicada: *a*) por um erro de cálculo, segundo Bikerman; *b*) por uma adsorção, segundo Stern; *c*) pela variação da espessura da dupla camada, segundo Müller e Stern. As teorias não são contraditórias.

A fórmula de Stern foi verificada por Philpot<sup>(22)</sup> e a concordância é muito satisfatória. Os valores dos potenciais de adsorção foram calculados para alguns iões adsorvidos em vidro por White e Urban<sup>(23)</sup>.

Alguns autores supõem que a carga eléctrica não está uniformemente distribuída á superfície da partícula, e Kruyt<sup>(24)</sup> supõe que em partículas poliédricas as cargas estão localizadas nas arestas.

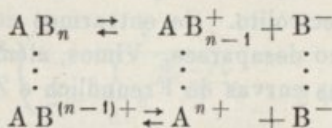
As diferenças de potencial de Nernst não são apenas provocadas por um mecanismo semelhante ao do contacto dum metal com a solução dos seus iões, mas também podem ser devidas á dissolução dum electrólito na massa da partícula, quando os coeficientes de partilha dos dois iões não são iguais. A diferença de potencial é dada pela relação:

$$E = \frac{RT}{F} \log \sqrt{\frac{\gamma_k}{\gamma_a}} \quad \begin{array}{l} \gamma_k = \text{coeficiente de partilha do catião} \\ \gamma_a = \text{ " " " " do anião} \end{array}$$

Os potenciais tangenciais são o resultado duma dissociação, ou duma adsorção, combinadas com as cargas devidas ao potencial de Nernst.

Notemos que as fórmulas de Stern e Gyemant, calculadas a partir da isotérmica de Langmuir, não obrigam a considerar a partícula como um agregado de moléculas, pois a isotérmica pode ser considerada uma consequência da lei da acção da massa, como vamos ver.

Wegscheider (25), na dissociação escalonada dum electrólito com um ião polivalente, considera as seguintes fases:



Supondo agora que as cargas estão suficientemente afastadas para que possamos desprezar a sua influência mútua, na reacção inversa da dissociação do ião  $A B_{n-x}^{x+}$ , o ião  $B^-$  pode depositar-se em  $x+1$  posições, ao passo que na reacção directa há  $n-x$  grupos dissociáveis. Fundando-se nisto, Wegscheider calcula que as constantes correspondentes às diferentes fases se podem deduzir a partir duma constante fundamental  $K$  pela fórmula:

$$\frac{a b_{n-x-1}^{(x+)+} b^-}{a b_{n-x}^{x+}} = K \frac{n-x}{x+1}.$$

Daqui resulta imediatamente que:

$$\frac{a b_{n-x}^{x+}}{a b_n} = \binom{n}{x} \left(\frac{K}{b}\right)^x \quad \binom{n}{x} = \text{número de combinações de } n \text{ objectos } x \text{ a } x$$

Podemos assim calcular a quantidade de  $B$  que é fixada por um grupo  $A$ . Para isso basta que dividamos a quantidade de  $B^-$  combinada, pela quantidade total de  $A$  na solução. Temos, representando as concentrações molares por letras minúsculas:

$$\alpha = \frac{ab + 2 ab_2 + \dots + nab_n}{ab + ab_2 + \dots + ab_n};$$

dividindo ambos os membros do quebrado por  $ab_n$  temos:

$$\alpha = \frac{\binom{n}{n-1} \left(\frac{K}{b}\right)^{n-1} + 2 \binom{n}{n-2} \left(\frac{K}{b}\right)^{n-2} + \dots + n-1 \binom{n}{1} \frac{K}{b} + n}{\left(\frac{K}{b}\right)^n + \binom{n}{n-1} \left(\frac{K}{b}\right)^{n-1} + \dots + \binom{n}{1} \frac{K}{b} + 1} =$$



$$= \frac{n \left(1 + \frac{K}{b}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{K}{b}\right)^n} = \frac{n}{1 + \frac{K}{b}}$$

A isotérmica de Langmuir tem a seguinte forma :

$$\vartheta = \frac{\Theta \mu}{\nu + \Theta \mu},$$

$\vartheta$  = fracção da superfície que está coberta  
 $\Theta$  = fracção de moléculas que ficam retidas na superfície  
 $\nu$  = velocidade de dissolução  
 $\mu$  = número de moléculas que toca a superfície num segundo

mas  $\vartheta$  é proporcional à quantidade adsorvida por um péso fixo de adsorvente  $\alpha$ , e  $\mu$  é proporcional à concentração  $c$  da solução. Portanto :

$$K \alpha = \frac{K_1 \Theta c}{\nu + K_1 \Theta c} \quad \text{ou} \quad \alpha = \frac{K_2}{1 + \frac{K}{c}}$$

que é semelhante à fórmula anterior, deduzida na hipótese de se tratar dum equilíbrio de dissociação (<sup>26</sup>).

As teorias de Stern ou Gyemant são verdadeiras ainda no caso de compararmos as partículas a moléculas e de supormos a carga devida a uma dissociação. Na teoria de Stern os iões estão na primeira camada.

Pode parecer estranho que uma molécula possa dar diferenças de potencial de Nernst, mas, se pensarmos que nada se opõe a que um cristal seja considerado uma molécula, a anomalia desaparece, pois um cristal metálico provoca potenciais de Nernst e um cristal duma substância dissolverá outras substâncias, como o demonstra a existência de cristais mistos. Mesmo que a adsorção não corresponda a um fenómeno químico (<sup>27</sup>), nada impede que uma molécula gigante adsorva.

O potencial  $\zeta$  também pode ser determinado a partir da carga da partícula, e temos alguns processos para medir esta directamente.

Já tivemos ocasião de falar na determinação do electro-equivalente do colóide, e, uma vez este medido, desde que conheçamos o péso da partícula, podemos calcular a sua carga ; usando depois

a teoria da camada difusa, segundo os moldes de Debye e Hückel, podemos passar para o potencial  $\zeta$ .

Bjerrum (28) e depois Adair (29) conseguem por métodos osmóticos obter a valência do ião coloidal. Segundo Bjerrum a pressão osmótica entre uma solução coloidal e uma solução dum sal, medida com uma membrana permeável apenas a moléculas de pequenas dimensões, é dada pela expressão:

$$P = RTc_{col} + RT \left( \frac{c_{col}}{2} \right)^2 \frac{z^2}{c} \quad \begin{array}{l} c_{col} = \text{concentração molecular do coloide} \\ c = \text{concentração de electrólito exterior} \\ z = \text{valência do ião coloidal} \end{array}$$

Fazendo várias medidas com diferentes concentrações de coloide e sal, Bjerrum determina quais os valores de  $z$  e do péso molecular do coloide que se acomodam com os resultados obtidos. A fórmula de Bjerrum deduz-se directamente a partir da teoria de Donnan.

A medida dos potenciais de membrana também pode ser utilizada para calcular a valência do coloide. O método foi utilizado por Rinde (30) e depois por Adair (31). A fórmula do primeiro autor, que não conta com as forças interiônicas, é a seguinte:

$$c_{col} = c \left( e^{\frac{FE}{RT}} - e^{-\frac{FE}{RT}} \right) \quad \begin{array}{l} c_{col} = \text{concentração equivalente do coloide} \\ c = \text{concentração do electrólito exterior} \\ E = \text{potencial da membrana} \end{array}$$

que se deduz directamente a partir da teoria de Donnan. Conhecida a concentração equivalente do coloide, é fácil determinar o electro-equivalente, e, a partir d'êste e do péso da partícula, determinar a carga da partícula.

Os valores da carga, calculados a partir do potencial  $\zeta$  e pelos outros métodos citados, nem sempre concordam, mas tal não seria de esperar, devido à incerteza não só dos métodos experimentais, como também da teoria.

Notemos que as forças interiônicas nem sempre são suficientes para explicar tôdas as anomalias.

Suponhamos, por exemplo, o resultado obtido por Pauli com uma solução de ouro. Êste autor mediu por métodos conductimétricos o electro-equivalente, por contagem directa o péso e raio da partícula, e assim calculou a carga da mesma; com a fórmula de Duclaux calculou também a carga da partícula a partir da medida da mobilidade. O primeiro resultado era 600 vezes



maior que o segundo. Pauli<sup>(32)</sup> utilizou, no cálculo conductimétrico, a mobilidade do ião contrário a diluição infinita, e a mobilidade do coloide medida na solução. Temos:

$$\lambda = c(u_c + v_o) \quad \begin{array}{l} \lambda = \text{conductibilidade da solução} \\ u_c = \text{mobilidade do ião coloidal à concentração } c \\ v_c = \text{mobilidade do ião contrário à concentração } c \end{array}$$

A fórmula exacta seria:

$$\lambda = c_1(u_c + f_\lambda v_o) \quad f_\lambda = \text{coeficiente de conductibilidade do ião contrário}$$

Temos:

$$\frac{c}{c_1} = \frac{u_c + f_\lambda v_o}{u_c + v_o} = \frac{f_\lambda^{col} u_o + f_\lambda v_o}{f_\lambda^{col} u_o + v_o} \quad \begin{array}{l} f_\lambda^{col} = \text{coeficiente de conductibi-} \\ \text{ lidade do coloide} \end{array}$$

Como  $u_o$  e  $v_o$ , para uma simetria esférica, são dados pela fórmula de Stokes:

$$\frac{c}{c_1} = \frac{f_\lambda^{col} z r_i + f_\lambda r_{col}}{f_\lambda^{col} z r_i + r_{col}} \quad \begin{array}{l} r_{col} = \text{raio da partícula coloidal} \\ r_i = \text{raio do ião contrário} \\ z = \text{valência do ião coloidal} \end{array}$$

Se fôr  $z r_i \ll r_{col}$ :

$$c = c_1 f_\lambda$$

Calculando a partir de  $c$  o electro-equivalente aparente, e a partir de  $c_1$  o electro-equivalente verdadeiro  $e$ , a partir destas quantidades, a carga aparente e a carga real, temos:

$$q = q_v f_\lambda \quad \begin{array}{l} q = \text{carga aparente} \\ q_v = \text{carga real} \end{array}$$

A fórmula de Duclaux dá-nos uma carga aparente, mas a carga real é dada por:

$$u = \frac{q_v}{6 \pi n r} f_\lambda^{col}$$

Portanto temos:

$$q = q_v f_\lambda^{col}$$

O resultado de Pauli significa que a mobilidade do ião coloidal é muito mais afectada que a mobilidade do ião contrário.

As fôrças interiônicas de maneira nenhuma podem explicar este fenómeno se atendermos aos resultados de Hartley<sup>(33)</sup>. Segundo a teoria de Debye e Hückel, desprezando os efeitos da assimetria da atmosfera,  $f_{\lambda}$ , é dado pela expressão:

$$f_{\lambda} = \frac{1}{1 + z a} \quad \begin{array}{l} a = \text{raio da partícula} \\ z = \text{inverso da espessura da dupla camada} \end{array}$$

A diferença entre os raios nunca pode explicar um afastamento tão grande entre os valores de  $f_{\lambda}$  para os dois iões.

Poder-se-iam invocar as aproximações feitas por Debye e Hückel na integração das suas equações, mas segundo os cálculos de Hartley, feitos pelo método de Müller, os efeitos atmosféricos sobre um ião coloidal devem ser menores do que os previstos pelas fórmulas aproximadas dos referidos autores. Hartley, contudo, considerou apenas iões com a valência 20, e os cálculos feitos pelo equivalente coloidal levam a valores muito mais elevados.

Outras causas podem também explicar esta discordância e não se lhes deve atribuir menos valor do que aos efeitos atmosféricos. A partícula pode não ser esférica e neste caso a lei de Stokes não se aplica; a partícula pode estar fortemente hidratada e neste caso o raio é maior que o calculado a partir da contagem directa, pois esta dá-nos o raio sem camada de hidratação; a densidade da substância muito dividida é diferente da densidade macroscópica e assim não é verdadeiro o raio calculado com esta densidade. Além disto pode a viscosidade da solução ser anómala, e a lei de Stokes não é verdadeira, perdendo então a fórmula de Duclaux toda a sua significação.

### Resultados experimentais<sup>(34)</sup>

Os valores de  $\zeta$  até hoje obtidos foram sempre calculados a partir da mobilidade, usando as fórmulas de Helmholtz Smoluchowsky ou a aproximação de Debye a que já nos referimos. As restricções que fizemos mais atrás aplicam-se, portanto, aos resultados que vamos enunciar, que, de maneira nenhuma, se podem considerar definitivos.



O que vamos dizer é o resultado duma grande quantidade de material experimental obtido com uma técnica tão perfeita quanto possível.

As regras que podemos deduzir da experiência são as seguintes:

1) O ião de sinal contrário influi geralmente mais no potencial  $\zeta$  do que o ião do mesmo sinal.

2) Os iões são tanto mais eficazes para fazer variar o potencial  $\zeta$  quanto maior é a sua valência.

3) Alguns iões orgânicos que são facilmente adsorvidos têm uma eficácia maior do que os iões inorgânicos com a mesma valência, e, dentro duma série homóloga, a eficácia aumenta com o peso molecular. (Regra de Traube).

4) As concentrações necessárias para provocar um mesmo abaixamento de potencial  $\zeta$  não são inversamente proporcionais à valência do ião, mas diminuem mais rapidamente.

5) Quando fazemos variar a concentração do electrólito, o potencial  $\zeta$ , ou diminui sempre em valor absoluto, ou este valor passa por um máximo; pode ainda o seu valor anular-se e, com uma concentração maior, mudar de sinal, passando o seu valor absoluto por um máximo.

Já mencionámos as causas que influem no potencial  $\zeta$  e estas regras explicam-se sem dificuldade. Parece-nos contudo difícil, como alguns pretendem, não recorrer à adsorção segundo a teoria de Stern. Alguns casos que não cabem nos moldes desta teoria são descritos por Rabinowitsch<sup>(35)</sup>. Este autor verificou que nas soluções de  $As_2S_3$ , o hidrogenião ligado à partícula é deslocado pelo bario-ião, e que este deslocamento é acompanhado duma rápida diminuição de  $\zeta$ . Seria difícil explicar este facto com os moldes actuais de Stern. A equação d'este autor precisa de ser modificada, não só para que atenda aos deslocamentos dos iões da superfície, mas também tendo em conta a influência do raio e hidratação do ião sobre a distribuição da dupla camada.

Segundo Rabinowitsch, muitas vezes, uma diminuição de  $\zeta$  com a concentração do electrólito é devida à formação de sais insolúveis com o ião de sinal igual ao da partícula e que com esta está em equilíbrio de adsorção; uma eliminação d'este ião do líquido intermicelar provocará também a sua saída da superfície da partícula e, portanto, uma descarga. O estudo das trocas de iões que acompanham a variação de  $\zeta$ , e que está sendo

feito por este autor e pela escola americana<sup>(36)</sup>, deve fornecer indicações preciosas.

Rabinowitsch explica o valor excessivo da carga da partícula que achamos por métodos potenciométricos, supondo que na solução há íões de sinal igual ao da partícula, com que não contamos.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Smoluchowsky. Bull. Ac. Crac. 182-103.
- 2) Gouy. Journ. Phys. (4) 9-457-1910.
- 3) Gyemant. Grundzuge der Kolloidphysik.
- 4) Onsager. Trans. Far. Soc. 341-abril-1927.
- 5) Debye e Hückel. Phys. Zeit. 25-49-1924.
- 6) Henry. Proc Roy. Soc. 133 A-106-1931.
- 7) Bikerman. Zeit. Phys. Chem. 171-209-1934.
- 8) Urban, White, Strassner. Journ. Phys. Chem. 39-312-1935.
- 9) Monaghan, White, etc. Journ. Phys. Chem. 39-611-1935.
- 10) Müller. Koll. Beih. 26-257-1928.
- 11) Freundlich und Zeh. Zeit. Phys. Chem. 114-65-1925.
- 12) Mooney. Journ. Phys. Chem. 35-331-1931.
- 13) Reichardt. Zeit. Phys. Chem. 154-33-1931; 159-417-1932, 166-433-1933.
- 14) Kohler. Zeit. Phys. Chem. 157-113-1932.
- 15) Ettisch und Zwanzig. Zeit. Phys. Chem. 117-151-1930; 160-385-1932.
- 16) Smoluchowsky. Loc. cit.
- 17) Haber. Zeit. Phys. Chem. 67-385-1909.
- 18) Freundlich e colab. Zeit. Phys. Chem. 116-401-1925.
- 19) Veja-se Gyemant. Zeit. Phys. Chem. 17-190-1924.
- 20) Stern. Zeit. Elektrochem. 30-508-1924.
- 21) Gyemant. Loc. cit.
- 22) Philpot. Phil. Mag. 13 (7)-775-1932.
- 23) Urban, White, Strassner. Loc. cit.
- 24) Kruyt. Zeit. Phys. Chem. 163-137, 149, 312-1934
- 25) Wegscheider. Monatshefte. 23-68-1902, 16-53-1925.
- 26) Veja-se Pauli e Valkó: Elektrochemie der Kolloide.
- 27) Ver Kolloid-Chemisches Taschenbuch. Publicado por A. Kuhn.
- 28) Bjerrum. Zeit. Phys. Chem. 110-656-1924.
- 29) Adair. Proc. Roy. Soc. A 108-627-1925; Biochem. Journ. 24-1864-1930.
- 30) Rinde. Phil. Mag. (7) 1-32-1926.
- 31) Adair. Gen. Discs. Far. Soc. 1935.
- 32) Pauli. Loc. cit.
- 33) Hartley. Gen. discus. Far. Soc. 1935.
- 34) Veja-se Freundlich. Kapillarchemie.
- 35) Rabinowitsch. Gen. Discus. Far. Soc. 1935.
- 36) Ver Colloid Symposium Monograph. 1934.



### VII) Estabilidade das soluções coloidais.

Marsh (<sup>1</sup>) calculou a variação de energia livre correspondente à união de partículas coloidais não carregadas, e daí deduziu as condições necessárias para que a união se não desse. Reproduzimos os cálculos de Marsh, pois parecem-nos duma importância capital.

A energia interna dum sistema formado por uma solução coloidal pode ser representada pela expressão:

$$E = C_E + 3 k T (N_1 + N_2 + \dots + N_n) + e_1 S$$

$C_E$  é uma constante independente do número de partículas, desde que o seu pêso total se mantenha constante;  $N_1, \dots, N_n$  são os números de partículas simples, duplas, triplas, etc.;  $e_1$  é a energia interna da unidade de superfície;  $S$  é o valor da superfície.

A entropia do sistema é dada pela relação:

$$S = C_s + s_1 S - k (N_1 \log c_1 + N_2 \log c_2 + \dots + N_n \log c_n)$$

$C_s$  é uma constante equivalente a  $C_E$  e  $s_1$  é a entropia da unidade de superfície;  $C_1, C_2, C_n$ , são as concentrações das partículas de ordem 1, 2, ...,  $n$ .

O volume do sistema é independente do número de partículas coloidais; depende só do seu pêso total e, portanto, a transformação dumas partículas nas outras não implica variação de volume. Utiliza-se portanto o potencial termodinâmico a volume constante, ou o cociente dêste pela temperatura absoluta. Temos:

$$\frac{H}{T} = C_s + s_1 S - k \left( \sum N_i \log c_i \right) - \frac{C_E + 3 k T \sum N_i + e_1 S}{T}$$

Suponhamos agora que  $i$  partículas da classe  $N_1$  se reuniram e deram uma partícula da classe  $N_i$ . O potencial termodinâmico do novo sistema é dado pela expressão:

$$\frac{H_1}{T} = \frac{H}{T} + 3 k (1 - i) - \left( \frac{e_1}{T} - s_1 \right) dS - k (i \log c_1 - \log c_i)$$

sendo

$$\frac{e_1}{T} - s_1 = \alpha$$

em que  $\alpha$  é a tensão superficial, ou, o trabalho necessário para aumentar, a superfície, de um  $\text{cm}^2$ . Quando houver equilíbrio, é  $H_1$  igual a  $H$ , e, portanto:

$$3 k (1 - i) - \alpha dS - k (i \log c_1 - \log c_i) = 0$$

Temos ainda:

$$-dS = 4 \pi r^2 \sqrt[3]{i^2} - i 4 \pi r^2 = 4 \pi r^2 (\sqrt[3]{i^2} - i)$$

e

$$\log \frac{c_1}{c_i} = - \frac{4 \pi r^2 \alpha (i - \sqrt[3]{i^2})}{k} - 3 (i - 1) = \log \frac{c_1}{c_i} + \log c_i^{i-1}$$

Se  $c_1$  for maior que  $c_i$ , isto é, se as partículas de pequeno raio predominarem, temos:

$$\log c_1 < - \frac{4 \pi r^2 \alpha (i - \sqrt[3]{i^2})}{k (i - 1)} - 3,$$

o que, se atribuirmos às tensões superficiais os valores geralmente determinados no contacto sólido-líquido, não está de acordo com as concentrações elevadas que podem atingir as soluções coloidais.

Marsh calculou ainda, por processos que mais adiante serão indicados, a diferença de potencial necessária para estabilizar estes sistemas, e chegou à conclusão de que as diferenças de potencial experimentalmente determinadas não eram suficientes para explicar a estabilidade. Marsh partiu dos valores achados pela fórmula de Helmholtz e, como já foi dito, estes valores são certamente mais altos que os reais.

A única explicação que podemos dar é que a tensão superficial é muito menor do que a existente nas superfícies de contacto sólido-líquido, e, como vamos ver, esta conclusão é muito importante.

Não há ainda nenhuma teoria que possa prever a solubilidade das substâncias, contudo, algumas regras se podem enunciar e pres-



tam alguns serviços. Suponhamos que duas substâncias tem atrações moleculares iguais, e que as atrações entre as moléculas das duas substâncias são também iguais às anteriores; teríamos como consequência uma miscibilidade em tôdas as proporções. E' esta a explicação que podemos dar da regra: duas substâncias com propriedades análogas são geralmente miscíveis.

Uma das formas pela qual se manifesta a coesão molecular, é a tensão superficial. Segundo os cálculos de Gyemant (2), fundados nas teorias de Debye (3) sobre as moléculas polares, a constante de Van der Waals é dada pela equação:

$$a = \frac{4 \pi k}{(n - 3) d^{n-3}} \quad n = \text{inteiro maior que três}$$

$d = \text{distância mínima a que se aproximam duas moléculas}$

A tensão superficial, pelos cálculos do mesmo autor, é dada pela equação:

$$\alpha = \frac{\pi k c^2}{(n - 4) d^{n-4}} \quad c = \text{pêso da substância por c. c.}$$

quando há contacto com o vapor. Para o contacto entre dois líquidos, temos:

$$\alpha = \frac{\pi k_1 c_1^2}{(n-4) d_1^{n-4}} + \frac{\pi k_2 c_2^2}{(n-4) d_2^{n-4}} - \frac{\pi k_{12} c_1 c_2}{(n-4) d_{12}^{n-4}}$$

$d_{12} = \text{distância mínima a que se aproximam as moléculas de 1 e 2}$

Se o valor de  $d_{12}$  fôr muito pequeno, a tensão superficial é negativa e as substâncias misturam-se. Um valor baixo de  $d_{12}$  só pode ser explicado por uma forte atracção entre as moléculas, que pode levar à combinação.

A atracção duma substância para o solvente foi já calculada por Born (4), para a hidratação, fundando-se na teoria dos dipolos.

O que certamente concluímos do que acaba de se dizer, é que uma tensão superficial pequena é a prova duma afinidade entre as substâncias e, portanto, duma solubilidade. Os trabalhos de Marsh levam então à conclusão de que, no caso dos coloides, temos de contar com uma solubilidade da partícula, independente de qualquer carga, assim como temos de fazer, por exemplo, para o açúcar (5).

A divisão dos coloides em hidrófilos e hidrófobos não é mais que a divisão dos coloides: no grupo que tem uma solubilidade

própria grande e no grupo que tem uma solubilidade própria pequena. Os primeiros são fortemente hidratados e pouco sensíveis à acção dos electrólitos; os segundos são pouco hidratados e, como devem a sua estabilidade à carga eléctrica, são muito sensíveis à acção dos electrólitos.

Para vermos até que ponto a carga estabiliza a partícula temos os cálculos de Perrin (6) e Gyemant (7). O estudo de Perrin é incompleto e o de Gyemant não é correcto, como mostraremos. Preferimos tratar o assunto como se segue.

A energia livre da superfície da partícula, é dada pela equação:

$$H = S\gamma + S\omega \frac{\zeta}{2}$$

$S$  = superfície das partículas  
 $\gamma$  = tensão superficial de contacto  
 $\omega$  = densidade eléctrica superficial

desprezando o potencial de Nernst.

Se representarmos por  $\mu$  o pêso de coloide por cc. de solução e por  $\rho$  o pêso específico da partícula, a superfície destas é dada por :

$$S = \frac{3V}{r} = \frac{3\mu}{\rho r} = \frac{K}{r} \quad K = \text{constante}$$

visto que  $\mu$  e  $\rho$  são constantes para a solução.

Temos :

$$H = \frac{K}{r} \gamma + \frac{K}{2r} \omega \zeta;$$

$\zeta$  é dado pela equação :

$$\zeta = \frac{K'rd}{r+d} \omega \quad K' = \frac{2\pi}{D}, \text{ em que } D \text{ é a constante dieléctrica}$$

$d$  = espessura de dupla camada

e, portanto :

$$H = \frac{K}{r} \gamma + K\zeta^2 \frac{r+d}{2K'r^2d}$$

A condição de equilíbrio é  $\frac{dH}{dr} = 0$ , ou:

$$-\frac{K}{r^2} \gamma + K\zeta^2 \frac{r+2d}{2K'r^3d}$$



Supusemos que a carga total das partículas se mantém constante ou :

$$\frac{K}{r} \omega = \text{const.}$$

e

$$\omega = \frac{\text{const}}{K} r = K_1 r.$$

isto é, que nenhum dos iões adsorvidos abandonou a partícula.

Das equações referidas deduzimos :

$$r = \frac{2 d \zeta^2}{2 K' d \gamma - \zeta^2}$$

isto é, o raio de equilíbrio aumenta quando aumenta o valor de  $\zeta$ , e diminui quando aumenta o valor de  $\gamma$ .

A condição de coagulação é dada para :

$$8 \pi d \gamma - \zeta^2 > 0$$

por

$$\frac{dH}{dr} < 0$$

e, por isso :

$$r > \frac{2 d \zeta^2}{2 K' d \gamma - \zeta^2}$$

A condição de divisão é dada por :

$$r < \frac{2 d \zeta^2}{2 K' d \gamma - \zeta^2}$$

portanto, as partículas só se associam quando o raio excede um certo limite, tanto maior quanto maior fôr  $\zeta$ ; caso o raio seja menor que êsse limite, as partículas dividem-se. Chamaremos a êste valor limite «raio de coagulação».

Notemos que o equilíbrio é estável, pois o valor de  $\zeta$  em função do raio é:

$$\zeta = \frac{K' r d}{r + d} \omega = \frac{K' K_1 r^2 d}{r + d} = \frac{K_2 r^2}{r + d}$$

A condição de coagulação é expressa por :

$$r > \frac{\frac{K_2^2 r^4}{(r+d)^2}}{2 K' d \gamma - \frac{K_2^2 r^4}{(r+d)^2}}$$

O sistema evoluciona até que :

$$r_1 = \frac{\frac{K_2^2 r_1^4}{(r_1+d)^2}}{2 K' d \gamma - \frac{K_2^2 r_1^4}{(r_1+d)^2}}$$

e é fácil de ver que  $r_1 > r$ , pois, nestas equações, o lado direito aumenta mais rapidamente com  $r$  do que o lado esquerdo.

Quando a solução se divide, seria também fácil ver que atingiamos o equilíbrio. Para  $2 K' d \gamma < \zeta^2$  a condição de coagulação é :

$$r < \frac{2 d \zeta^2}{2 K' d \gamma - \zeta^2}$$

e, como o lado direito é negativo, não se podem dar as condições de coagulação. As partículas dividem-se até atingir valores de  $\zeta$  menos elevados.

As conclusões de Gyemant são incorretas, pois na equação :

$$r + d = \pm \sqrt{\frac{\frac{K'}{2} \omega^2 d}{\frac{K'}{2} \omega^2 d - \gamma}}$$

deve ser tomado para  $\zeta^2 > 2 K' d \gamma$  o valor negativo, e não o positivo como faz o autor. A equação de Gyemant dá como condição de coagulação, o raio ser inferior a um certo valor, e a nossa, o raio ser superior a um certo valor; é fácil de ver que, segundo Gyemant, a coagulação, uma vez iniciada, seguia até ao fim. O equilíbrio numa solução coloidal seria instável.



Uma das hipóteses fundamentais da nossa dedução, foi que a carga total das partículas se mantinha constante, o que não é absolutamente verdade; seria necessário que a quantidade de ião adsorvido por  $\text{cm}^2$ , não variasse com a concentração do electrólito no líquido intermicelar. O equilíbrio de adsorção implica uma variação; quando a concentração do líquido intermicelar é pequena, o aumento de concentração produzido pela entrada dos iões que estavam adsorvidos, é suficiente para impedir a saída, da superfície, duma quantidade apreciável de iões. Quando a concentração do líquido intermicelar é grande, como o aumento de concentração é relativamente pequeno,  $\zeta$  aumentará com  $r$  mais devagar do que indica a equação referida, e, então, o aumento de raio é favorecido. Se a carga eléctrica não derivar duma adsorção, mas sim duma dissociação da partícula, o tratamento citado é rigoroso. Este factor de instabilização não tem sido considerado até hoje, e é importante; no caso de os iões adsorvidos nas superfícies que desaparecem, passarem todos para a solução, ou quando  $\omega$  é constante, a solução coloidal é sempre instável.

Se na coagulação as partículas se fundem, temos de entrar não só com a energia da segunda dupla camada, como também com a energia da primeira; o facto de a estabilidade depender de  $\zeta$ , demonstra que, na junção das partículas, a primeira camada fica intacta. Quando a coagulação é observada ao ultramicroscópio nota-se, muitas vezes, que, nas partículas secundárias, as partículas primárias tem superfícies de separação nítidas. As partículas secundárias não poderão ser consideradas como moléculas.

A estabilidade dum sole hidrófobo será tanto maior quanto maior fôr o valor de  $\zeta$ , e também tem explicitamente importância o valor de  $d$ . Esta grandeza, quando a carga total da partícula se mantém constante, é independente do raio, mas depende da concentração do electrólito no líquido intermicelar.

Consideremos agora as condições de estabilidade dos coloides hidrófilos. Um grande número de trabalhos importantes foi realizado por Kruyt (<sup>8</sup>), e citaremos em particular os realizados com soluções de agar-agar, pois elucidam bem o problema.

Uma solução de agar-agar bem dialisada tem ainda uma carga eléctrica apreciável; assim o demonstrou Kruyt por medidas de cataforese. Juntando quantidades suficientes de electrólito, é possível descarregar a partícula, e, contudo, não há floculação; juntando agora

alcool à solução, dá-se a floculação. Tomando a solução sem electrólito e juntando alcool, obtemos um sole estável, mas que tem tódas as características dum sole hidrófobo; pequenas quantidades de electrólito provocam a floculação rápida. Interpreta Kruyt estes fenómenos supondo que o agar-agar não flocula, quando descarregado, porque está fortemente hidratado, e que o alcool, provocando a desidratação, elimina também êste factor de estabilidade. Quando juntamos alcool à solução não adicionada de electrólito, não há floculação, porque temos uma estabilização pela carga, mas juntando electrólito eliminamos o factor de estabilidade. Vários outros fenómenos se podem explicar desta maneira, e um dêles é o conhecido mínimo de estabilidade das proteínas no ponto isoeléctrico; basta uma desidratação para provocar a precipitação, pois a partícula está descarregada.

A precipitação dos coloides hidrófilos por um excesso de sal, pode-se explicar como para as soluções perfeitas, e é nestas um fenómeno corrente. Ou a quantidade de solvente livre diminui por êste se combinar com o sal, ou então o meio solvente variou; pode ainda a quantidade de solvente combinado com a substância, ter diminuído. Qualquer dêstes processos leva a uma precipitação.

Entre os coloides caracteristicamente hidrófilos e os caracteristicamente hidrófobos há tódas as transições, e a estabilidade é dada pela concorrência dos dois factores estudados. O poder coagulante dum determinado ião pode ser atribuído ou à descarga da partícula, ou à pequena solubilidade própria do composto formado, ou então a uma acção conjunta. Um sal nunca precipitará um coloide se o composto formado tiver uma solubilidade própria grande, e assim explicamos o facto de algumas soluções coloidais serem estáveis em presença de grandes quantidades de electrólito.

A cinética da coagulação foi estudada por Smoluchowsky <sup>(9)</sup>, e, mais recentemente, por Fuchs <sup>(10)</sup>. Os caminhos que seguem são diferentes, mas os resultados são os mesmos, e ambas as deduções são igualmente lógicas. É preciso distinguir a coagulação rápida da coagulação lenta: na primeira um choque entre duas partículas causa sempre uma união das mesmas, na segunda apenas uma fracção do número total de choques provoca a união. A coagulação rápida dá-se quando as partículas estão quási completamente descarregadas e, portanto, quando um aumento de concentração do electrólito não implica já uma descarga. Na coagulação lenta ainda as partículas estão carregadas apreciavelmente, e, por se repelirem,



nem todos os choques são eficazes; vê-se bem que o número dêstes aumenta quando a carga ou o potencial  $\zeta$  diminuem.

Para o estudo da coagulação rápida, considera Smoluchowsky a união das partículas, com uma partícula central; a superfície, traçada pelos centros das partículas que com esta se unem, é chamada superfície de coagulação. Seja  $N$  o número de partículas por c. c. da solução;  $\text{grad } N$  é então um vector, e a relação entre o valor dêste vector, num ponto da solução, e a variação de  $N$  com o tempo, nesse mesmo ponto, é dada por:

$$\frac{dN}{dt} = D_r \text{div}(\text{grad } N)$$

$D_r$  é o coeficiente de difusão relativo das partículas. Integrando esta equação com as condições:

$$\begin{aligned} N_{\sigma}^t &= 0 & N_{\sigma}^t &= \text{número de partículas por c. c., no tempo } t \text{ e na superfície de coagulação} \\ e \quad N_s^0 &= N_0 & N_s^0 &= \text{número de partículas por c. c., na superfície } s \text{ e no tempo } 0 \\ & & N_0 &= \text{número de partículas por c. c. e antes da coagulação} \end{aligned}$$

fica resolvido o problema. Smoluchowsky supõe que à volta da partícula se estabelece rapidamente um estado estacionário, e que, por isso, temos:

$$0 = \frac{dN}{dt} D_r \text{div}(\text{grad } N) = 0$$

com as condições:

$$\begin{aligned} N_{\sigma} &= 0 & N_{\sigma} &= \text{número de partículas por c. c., na superfície de coagulação} \\ e \quad N_{\infty} &= N_0 & N_{\infty} &= \text{número de partículas por c. c., a uma distância infinita da partícula} \end{aligned}$$

Como Müller <sup>(11)</sup> indica, é interessante notar que esta equação tem grandes analogias com as equações que nos dão a variação do potencial eléctrico à volta duma superfície carregada. Com efeito, supondo:

$$N = \Phi - N_0$$

temos:

$$\text{div}(\text{grad } \Phi) = 0$$

com as condições:

$$\Phi_{\sigma} = -N_0,$$

e

$$\Phi_{\infty} = 0$$

Temos as equações do potencial eléctrico à volta da superfície de coagulação, quando esta tem um potencial eléctrico  $-N_0$ . O número de partículas, que no tempo  $dt$  se une com o elemento de superfície  $ds$  da partícula central, é dado por:

$$dN = D_r \text{grad } N \, ds \, dt$$

pois, como, ao longo da superfície,  $N$  se anula, o *grad* não tem componentes segundo a superfície, mas só segundo a normal. O número de partículas que atinge a superfície total, é dado por:

$$dN = \int_S D_r \text{grad } N \, ds \, dt$$

e supondo:

$$dN = 2W N_0 \, dt$$

temos:

$$W = \frac{1}{2N_0} \int_S D_r \text{grad } N \, ds$$

A  $W$  chama Smoluchowsky «probabilidade de coagulação» Temos segundo Mueller:

$$W = \frac{1}{2N_0} D_r \int_S \text{grad } \Phi \, ds$$

Pela lei de Poisson temos:

$$\int_S \text{grad } \Phi \, ds = -4\pi Q$$

em que  $Q$  é a carga que daria à superfície de coagulação o potencial  $-N_0$ . Temos:

$$W = 2\pi D_r \frac{Q}{-N_0} = 2\pi D_r C$$

em que  $C$  é a capacidade eléctrica da superfície.



Para partículas esféricas de raio  $r$ , temos:

$$C = 2r = r_0;$$

A  $r_0$  chama Smoluchowsky «raio de acção das partículas». A superfície de coagulação é uma esfera de raio  $2r$ . O coeficiente de difusão relativo é igual ao dôbro do coeficiente de difusão livre, pois representa a velocidade com que as partículas se movem em relação umas às outras. Temos então:

$$dN = 8\pi N_0 r_0 D dt$$

em que  $D$  é o coeficiente de difusão livre.

Para soles polidispersos, o coeficiente de difusão relativo não é  $D$ , mas é dado, para partículas de raios  $R$  e  $r$ , por:

$$D_r = \frac{kT}{6\pi\eta} \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{R} \right);$$

temos:

$$W = \frac{kT}{3\eta} \left( \frac{R+r}{Rr} \right) C.$$

Para partículas esféricas, quando a partícula central tem o raio  $R$  e as partículas que se unem, o raio  $r$ , a superfície de coagulação é uma esfera de raio  $R+r$ . Temos:

$$W = \frac{kT}{3\eta} \frac{(R+r)^2}{Rr}$$

Quando  $R=r$  temos:

$$W_0 = \frac{4kT}{3\eta}$$

isto é, para soles homodispersos, a velocidade da coagulação numa partícula central, é independente do raio da partícula. Para soles polidispersos temos:

$$W = W_0 \frac{(r+R)^2}{4Rr} = W_0 \gamma$$

Se a relação  $\frac{R}{r}$  for muito grande, a probabilidade é muito maior do que para partículas de raios iguais.

O cálculo da variação do número de partículas com o tempo foi feito por Smoluchowsky, para soles homodispersos, a partir dos valores da velocidade de coagulação referida a uma partícula central. Supôs que tôdas as partículas do solé se comportavam da mesma maneira, e então o número de partículas primárias que desaparece por choques com outras partículas primárias, é dado por:

$$\frac{dN_1}{dt} = 8\pi r_o D N_1^2$$

Designamos o número de partículas primárias, secundárias, etc., por c. c., pelos símbolos  $N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$ , em que os índices representam o número de partículas primárias que forma a partícula de ordem mais elevada. O número de partículas primárias que desaparece por choques com partículas de outras ordens, é:

$$\frac{dN_1}{dt} = 8\pi r_o D N_1 \left( \sum N - N_1 \right)$$

e, assim, o número total de partículas primárias que desaparece, é dado por:

$$\frac{dN_1}{dt} = 8\pi r_o D N_1 \sum N.$$

Na mesma ordem de ideias, o número de partículas de ordem  $n$  que desaparece, é dado por:

$$\frac{dN_n}{dt} = 8\pi r_o D \left( \sum_{i=1}^{i=n-1} N_i N_{n-i} - N_n \sum N \right)$$

A solução do sistema de equações diferenciais, correspondentes às partículas de diferentes ordens, é dada por:

$$N_n = \frac{N_o (\beta t)^{n-1}}{1 + (\beta t)^{n+1}}$$

e

$$\sum N = \frac{N_o}{1 + \beta t}$$

sendo

$$\beta = 4\pi r_o D N_o = W_o N_o$$





Como se vê,  $\frac{1}{\beta}$  é o tempo necessário para que o número total de partículas se reduza a metade.

Seguindo uma marcha semelhante à de Smoluchowsky, calcula Mueller que, para um sole com partículas de raios  $R$  e  $r$ , as partículas de raio maior  $R$  tem uma velocidade de coagulação normal e praticamente independente da existência de partículas de menores dimensões, mas que estas desaparecem rapidamente segundo a equação:

$$\sum n = \frac{N_o}{1 + \frac{t}{T}} \cdot \frac{\lambda n_o}{(N_o \lambda + n_o) \left(1 + \frac{t}{T}\right)^\lambda - n_o}$$

com

$$T = \frac{1}{N_o W_o}$$

$N_o$  = número de partículas com raio  $R$

$n_o$  = " " " " " "  $r$

$\sum n$  = " " " " no tempo  $t$

e

$$\lambda = 2 \gamma - 1$$

Comparando esta velocidade de coagulação com a correspondente à ausência de partículas com maiores dimensões, vê-se que as partículas pequenas desaparecem porque se unem rapidamente às grandes.

Mueller calculou também a velocidade de coagulação dum sole polidisperso a partir da curva de dispersão. Os cálculos são muito complicados e não nos interessam especialmente.

Smoluchowsky supõe na dedução mencionada que a probabilidade correspondente à coagulação em volta das partículas de ordem  $n$ , é igual à probabilidade de coagulação em volta das primárias, o que já vimos não ser verdade. Pelos cálculos de Mueller, caso a coagulação se dê com uma velocidade suficientemente pequena, quando o número de partículas de ordem elevada fôr apreciável, estas devem eliminar rapidamente as partículas de dimensões menores; a coagulação deverá ter uma marcha autocatalítica. Quando a velocidade de coagulação é grande, a primeira fase evoluciona tão rapidamente que não a notamos.

Para partículas não esféricas, a velocidade de difusão é dada pela lei de Stokes-Einstein, mas  $r$  não é o raio, mas sim uma função das dimensões a que se chama raio equivalente. A probabilidade de coagulação é dada por uma expressão semelhante à que deduzimos para soles polidispersos, mas, em vez dos raios, devemos usar os valores dos raios equivalentes das diferentes partículas.

Suponhamos que se trata de partículas com a forma dum elipsoide de revolução, em que o eixo de rotação é muito grande em relação ao outro eixo. O número de partículas, que no tempo  $dt$  toca o elemento  $ds$  da superfície de coagulação, é dado por:

$$dN = D_r \text{ grad } N \, ds \, dt$$

mas, como  $\text{grad } N$  é igual a  $\text{grad } \Phi$ , e como este gradiente aumenta com a curvatura da superfície de coagulação (numa superfície carregada o valor absoluto do campo é máximo nas regiões de maior curvatura), devemos concluir que as partículas se acumulam nas regiões, desta superfície, em que a curvatura é máxima. Nesta ordem de ideias, Mueller supõe que as partículas se unem, à partícula central por uma extremidade; assim, a superfície de coagulação é um elipsoide com o eixo de rotação igual ao dôbro do eixo de rotação da partícula, e com o eixo menor igual àquele eixo. Temos para o valor da capacidade eléctrica:

$$C = 1,49 a$$

em que  $a$  é o eixo de rotação da partícula. Para as partículas que se depositam, Mueller calcula como raio equivalente o que corresponde ao movimento na direcção do eixo de rotação; para a partícula central, calcula um raio equivalente, que corresponde a um valor, compreendido entre o anterior e o que corresponde a um movimento na direcção do eixo menor. Chega assim à expressão:

$$W = \gamma W_0 = 0,56 \log \frac{2a}{b} s, \quad 1,5 < s < 2 \quad b = \text{eixo menor da partícula}$$

Vemos, portanto, que a velocidade de coagulação deve ser muito maior do que a de partículas esféricas. A expressão anterior só é válida quando a relação entre o eixo de rotação e o eixo menor, é muito grande.

A cinética da coagulação lenta é mais complicada, pois o número de choques eficazes pode não depender só do potencial  $\zeta$ , mas ainda da distribuição das cargas à superfície da partícula secundária, da hidratação da partícula secundária, etc.

Freundlich <sup>(12)</sup> procura calcular o número de choques eficazes a partir do potencial  $\zeta$ . Supõe que, num choque desta natureza, a



soma das energias cinéticas das partículas excede um certo limite, directamente proporcional ao potencial  $\zeta$ . Assim a relação entre os choques eficazes e não eficazes será dada por:

$$\varepsilon = e^{-K\zeta}$$

A probabilidade de coagulação teria de ser multiplicada por êste número. A marcha da coagulação seria a prevista por Smoluchowsky, com o valor de  $\beta$  multiplicado por  $\varepsilon$ . A velocidade de coagulação seria menor.

As previsões de Freundlich não estão sempre de acôrdo com os factos e, muitas vezes, nota-se uma diminuição de  $\varepsilon$  com o tempo. Kruyt (<sup>13</sup>) explica êste facto supondo que a carga não está uniformemente distribuída à superfície, e que a união se dá necessariamente pelas regiões descarregadas; o número destas regiões diminui à medida que a coagulação segue, e a aderência é mais difícil.

Nota-se muitas vezes que a marcha da coagulação lenta é auto-catalítica, o que está em desacôrdo com as teorias de Freundlich-Smoluchowsky (<sup>14</sup>). Vimos que o estudo mais profundo de Müller pode prever esta marcha, principalmente quando se trata de evoluções lentas. Freundlich (<sup>15</sup>) procura explicar esta marcha supondo que, à medida que as partículas se vão unindo, o electrólito das superfícies desaparecidas se acumula no líquido intermicelar e provoca uma descarga; teríamos assim um aumento de velocidade, que depois diminuiria novamente devido ao desaparecimento das partículas. Quando estudamos a teoria da estabilidade dum coloide vimos que poderíamos explicar uma diminuição de velocidade por acumulação de cargas, mas nunca um aumento.

Ghosh (<sup>16</sup>) admite uma adsorção lenta e, portanto, um processo lento de descarga; ao princípio, como o número de partículas descarregadas é pequeno, a velocidade de coagulação é pequena, mas aumenta à medida que prossegue a descarga.

A marcha auto-catalítica é, muitas vezes, aparente, pois os métodos até hoje usados para medir a velocidade de coagulação nem sempre são seguros; há contudo casos em que esta marcha é indiscutível.

Segundo as equações de Smoluchowsky, a velocidade do coagulação, para um mesmo potencial  $\zeta$ , é proporcional ao quadrado da concentração inicial do sole; para soluções contendo quantidades

importantes de electrólito, a velocidade aumenta rapidamente com esta concentração, como prevê a teoria de Freundlich.

A concentração do electrólito no líquido intermicelar, quando a um mesmo volume da solução juntamos quantidades iguais de electrólito, varia com a concentração do sole. Assim, para obter uma mesma velocidade de coagulação, é preciso, quando se trata de electrólitos muito adsorvidos, que coagulam em pequenas concentrações (electrólitos com iões polivalentes ou facilmente adsorvidos), à medida que a concentração do sole aumenta, aumenta a quantidade de electrólito; quando se trata de iões em que a quantidade adsorvida é desprezível em relação à quantidade total (iões monovalentes), para obter a mesma velocidade de coagulação, é preciso diminuir a concentração do electrólito. Há aqui um concurso entre duas causas que se contrariam, uma é o aumento de velocidade devido ao aumento de concentração do sole, e a outra é a diminuição da concentração do líquido intermicelar, devida ao aumento de substância adsorvente (17).

A coagulação pode ainda ser influenciada por factores de acção exteriores, e tem para nós especial importância os que provocam um movimento das partículas em relação umas às outras, como são o campo da gravitação e a força centrífuga para soles polidispersos, e a agitação desordenada para qualquer sole.

A coagulação por agitação foi estudada por Smoluchowsky (18) e depois por Tuorila (19) e Mueller (20). O estudo d'este último autor é o mais rigoroso. Na coagulação com agitação, o número de partículas que se depositam na superfície de coagulação, é dado, como para o repouso, por:

$$dN = \int_s \text{grad } N \, ds \, dt$$

Os valores de  $\text{grad } N$  são diferentes, pois são calculados a partir da equação diferencial:

$$0 = D_r \text{div} (\text{grad } N) + \nu \text{grad } N$$

em que  $\nu$  é o vector velocidade da partícula central, em relação às partículas que se depositam. Este vector não é, nas vizinhanças da partícula em movimento, igual à velocidade em relação a partículas afastadas, pois é dado pelas leis de Stokes; a partícula arrasta no seu movimento as porções vizinhas de líquido. Para uma



partícula central de raio  $R$  e para partículas que se depositam, de raio  $r$ , quando  $v$  é a velocidade em relação a um sistema de eixos fixos em partículas afastadas, temos:

$$dN = 4 \pi N_0 (R + r) D \frac{\text{senh } C}{C}$$

em que  $C$  é dado por:

$$C = \frac{v}{D} \left[ r + R \left( \frac{r}{4} \frac{(2R + r)}{(R + r)^2} - \frac{3}{2} \log \frac{R + r}{r} \right) \right].$$

Como  $4 \pi N_0 (R + r)$  é a probabilidade de coagulação, quando as partículas não se movem em relação umas às outras, temos:

$$\frac{W_v}{W_0} = \frac{\text{senh } C}{C}$$

Esta expressão tem para  $C=0$  o valor 1 e para  $C=10$  o valor 1100. A velocidade de coagulação deve aumentar com a velocidade relativa, mas vê-se que o efeito é tanto mais evidente quanto maior fôr  $r$ .

Quando se trata duma centrifugação ou duma sedimentação, chamando  $\gamma$  à aceleração do movimento das partículas em relação a eixos fixos no vaso que as contém, temos, para valores de  $\frac{r}{R}$  suficientemente baixos, e quando  $\rho$  é a densidade de partícula:

$$C = \frac{2 \pi \gamma \rho}{3 k T} r^2$$

A velocidade de coagulação aumentará com a velocidade de centrifugação, (a aceleração é  $\omega^2 r$ ), e o aumento faz-se sentir apenas para partículas com raios suficientemente grandes.

A coagulação por agitação é um fenómeno corrente, e todos os analistas empregam êste meio para obter precipitados que filtrem bem. Experiências por nós realizadas sobre a precipitação de vestígios de metais do grupo do sulfídrico, demonstraram-nos a vantagem de provocar a precipitação numa corrente rápida dêste gás, pois, saturando a solução sem agitação, obtinhamos sempre soluções coloidais. O fenómeno foi estudado por Freundlich e colaboradores, em soluções

coloidais de cobre e de hidróxido férrico. Os resultados levaram-nos à conclusão de que não se tratava só dum efeito da agitação, mas também dum efeito da formação de superfícies de contacto entre a solução e o ar. Caso o fenómeno fôsse um efeito da agitação, a velocidade de coagulação, desprezando a coagulação normal, seria proporcional à queda de velocidade, e, portanto, nas experiências de Freundlich, proporcional à velocidade de rotação do agitador; Freundlich <sup>(21)</sup> observou que o aumento de velocidade era proporcional ao quadrado da velocidade de rotação. Isto só se pode explicar admitindo que a coagulação é devida ao aumento da superfície da solução que, como se sabe, aumenta com a fôrça centrífuga devido à depressão que se forma. Trata-se da adsorção das partículas na superfície de separação de duas fases.

Uma agitação violenta pode também causar uma peptização por simples efeito mecânico, e a agitação na preparação de soluções coloidais é muitas vezes necessária.

Outros factores de acção podem actuar sôbre a coagulação, mas, como não interessam aos nossos trabalhos, não nos referiremos a elas; só se manifestam em circunstâncias muito especiais.

### **Estudo experimental da coagulação.**

Para compararmos a acção dos diferentes electrólitos na coagulação, é preciso que possamos definir bem um estado inicial e um estado final, o que nem sempre é fácil. O método mais simples, mas também o mais grosseiro, consiste em determinar a quantidade de electrólito que, num determinado tempo, provoca a coagulação completa da solução. Da mesma natureza é aquele que toma como estado final o comêço do aparecimento de flóculos, e ainda o que utiliza o aparecimento duma turvação visível. A observação pode ser feita com a vista desarmada ou com o auxilio do microscópio.

Os métodos mais rigorosos, e susceptíveis duma valorização quantitativa, são os que se fundam na determinação do tamanho ou número das partículas; podemos, portanto, medir a extensão e a velocidade da coagulação: realizando medidas de turvação, medidas colorimétricas, medidas de velocidade de sedimentação, contando o número de partículas, etc. <sup>(22)</sup>.

O estudo da viscosidade <sup>(23)</sup> tem sido por vezes empregado, mas, como não se conhece a variação desta grandeza com o tamanho da partícula, os resultados são incertos. Se as partículas secundárias se



depositam com velocidade suficiente, e mesmo auxiliando o depósito com uma ligeira centrifugação, podemos, por simples análise da parte não depositada, medir a velocidade de coagulação.

Particularmente interessantes são os métodos de Zsigmondy (<sup>24</sup>) e Tuorila (<sup>25</sup>). Zsigmondy provoca a coagulação, deixa passar um certo tempo e interrompe-a juntando um coloide protector; uma contagem de partículas dá a velocidade de coagulação. Tuorila conta periodicamente o número de partículas. Vejam-se também os trabalhos de Wiegner (<sup>26</sup>).

Os estudos feitos por estes métodos confirmam as teorias já referidas. Uma concordância absoluta não se pode esperar, não só devido à falta de precisão dos métodos experimentais, como também devido a defeitos inerentes à dedução das fórmulas.

Uma imagem simples e elucidativa das influências que actuam na coagulação é a que dão as experiências de Buzagh (<sup>27</sup>) sobre a aderência, das partículas microscópicas de quartzo, a uma lâmina da mesma substância. Êste investigador realizou as suas determinações deixando depositar a suspensão sobre o fundo dum vaso de quartzo, invertendo êsse vaso e contando ao microscópio o número de partículas aderentes, ou então inclinando o vaso e determinando o ângulo a que as partículas se desprendiam. Definiu assim o «número de aderência» ou percentagem de partículas que adere ao fundo depois da inversão, e o «ângulo de aderência». Juntando à suspensão electrólitos, comparou os números definidos com a mobilidade medida microscópicamente.

Os resultados de Buzagh mostram que, para concentrações de electrólito pouco elevadas, o número de aderência e o ângulo de aderência diminuem quando a mobilidade aumenta. Para concentrações de electrólito mais elevadas, a aderência diminui quer a mobilidade aumente quer diminua. Para a mesma mobilidade, obtida com electrólitos diferentes, os valores não concordam.

As conclusões a tirar das experiências são dificultadas pela falta dum conhecimento exacto da relação entre a mobilidade e a energia da dupla camada, mas, como já foi dito, devemos esperar que uma seja uma função crescente da outra, e até uma proporcionalidade. Admitindo isto, somos levados à conclusão de que não só a energia da dupla camada influi na aderência, mas que temos de contar com outros factores: solubilidade própria ou hidratação. Buzagh atribui o aumento de aderência à diminuição de espessura da camada de hidratação, provocada pelo aumento de concentração do electrólito.

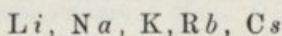
Os resultados experimentais da coagulação fazem sempre prever, além do factor energia da dupla camada, um outro factor, e os resultados são semelhantes aos das experiências de Buzagh.

É hoje muito difícil esclarecer teòricamente a coagulação, pois tôdas as hipóteses sôbre hidratação e solubilidade própria não teem valor nenhum enquanto estas grandezas não possam ser previstas teòricamente, ou medidas, o que ainda se não consegue.

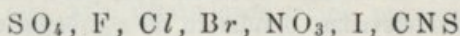
É preciso notar que o poder coagulante dum ião não depende só da sua valência, mesmo para iões em que devemos contar com potenciais de adsorção muito próximos. Na coagulação de soles hidrófilos e, principalmente, na coagulação de soles de transição, podemos formar a chamada série liotrópica dos iões, em que estes são aproximadamente colocados pela ordem da sua hidratação. Para um sole positivo a série liotrópica manifesta-se num determinado sentido, e para um sole negativo em sentido contrário, como succede na coagulação das proteínas.

Kruyt<sup>(28)</sup> explica a influência da hidratação do ião contando com dois efeitos possíveis: se o ião é adsorvido, a hidratação da partícula aumenta tanto mais quanto maior é a hidratação do ião; se o ião não é adsorvido pode roubar água à partícula. Fajans<sup>(29)</sup> fala na deformação da camada de hidratação.

A série, determinada a partir da influência dos sais sôbre a tensão superficial da água, é a seguinte:



e



Como se vê, corresponde, com pequenas diferenças, à série de hidratação dos iões.

A série liotrópica não se manifesta apenas na coagulação e nestes fenómenos, mas também na influência sôbre a solubilidade de não electrólitos, na peptização das proteínas, na imbibição, etc.

Quando uma solução coagula, alguns iões de sinal contrário ao da partícula devem ser arrastados pelo coágulo, mas daí não se segue que o ião arrastado seja necessariamente um ião do electrólito coagulante, pois êste pode ser adsorvido ou actuar apenas sôbre a espessura da dupla camada, ou então concorrerem os dois processos. Se a coagulação fôsse apenas devida à adsorção, as quantidades de ião coagulante arrastadas deviam ser equivalentes, o que



nem sempre se dá. É natural que, para íões fortemente adsorvidos e que actuam em pequenas concentrações, se note a equivalência, como experimentalmente se tem verificado <sup>(30)</sup>. Muitas vezes até a quantidade de ião arrastado é maior do que a necessária para a descarga, como se nota na coagulação do sol de hidróxido de ferro, em que as quantidades, de sulfato-ião, citrato-ião, ferrocianeto-ião, arrastadas são equivalentes ao cloro total da solução, e não apenas ao cloreto-ião livre. Como os potenciais de adsorção dos íões referidos são muito grandes, o cloreto-ião é deslocado, mas o mesmo não sucede quando o ião coagulante é o nitrato-ião <sup>(31)</sup>. As trocas de íões durante a coagulação são importantes porque modificam a aderência, ou solubilidade própria, da partícula.

A coagulação por misturas de electrólitos é por vezes difícil de esclarecer teoricamente, pois não podemos bem prever o poder coagulante da mistura a partir do poder coagulante dos componentes; dão-se impedimentos e por vezes também acelerações <sup>(32)</sup>.

Seria muito interessante estudar um outro processo de coagulação, em que se empregam colóides ou misturas de colóides e electrólitos, mas, como tanto este assunto como o anterior não interessam especialmente ao nosso trabalho, e como não introduziriam nenhuma idea teórica nova, limitamo-nos a fazer-lhes referência. A protecção e a sensibilização dum coloide por outro coloide são capítulos de extraordinário interesse para a biologia, não só porque são fenómenos correntes nos organismos, mas também são a base de reacções características de algumas doenças <sup>(33)</sup>.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) Marsh. Koll. Zeit. 45-97-1928.
- 2) Gyemant. Grundzüge der Kolloidphysik.
- 3) Debye. Polare Molekeln.
- 4) Veja-se Gyemant. loc. cit.
- 5) Veja-se Müller. Kolloid Symposium Monograph. 1934.
- 6) Perrin. Journ. Chim. Phys. 2-601-1904.
- 7) Gyemant. Loc. cit.
- 8) Krut. Colloids. Trabalhos posteriores em Koll. Beih. de 1929 em diante.
- 9) Smoluchowsky. Phys. Zeit. 17-557-1916, Zeit. Phys. Chem. 92-129-1918.
- 10) Fuchs. Zeit. Phys. Chem. A-171-199-1934.
- 11) Müller. Koll. Beih. 26-257-1927, 27-223-1928.

- 12) Freundlich. Kapillarchemie.
- 13) Kruyt. Koll. Zeit. 41-61-1930.
- 14) Veja-se Ghosh Koll. Zeit. 68-316-1934.
- 15) Freundlich. Loc. cit.
- 16) Ghosh. Loc. cit.
- 17) Burton and Bishop. Journ. Phys. Chem. 24-701-1920, Chatterjee. Koll. Zeit. 52-214-1930. Ghosh. Loc. cit.
- 18) Smoluchowsky. Zeit. Phys. Chem. 1917.
- 19) Tuorila. Koll. Beih. 24-1-1927.
- 20) Mueller. Loc. cit.
- 21) Freundlich e colaboradores. Zeit. Phys. Chem. A-115-203-1925, A-124-155-1926, A-139-368-1928, A-157-325-1931.
- 22) Ver Pallman em Kolloidchemisches Taschenbuch.
- 23) Gann. Koll. Zeit. 8-63-1916, Freundlich. Kapillarchemie.
- 24) Zsigmondy. Zeit. Phys. Chem. 92-600-1918.
- 25) Tuorila. Koll. Beih. 22-191-1926, 24-1-1927, 27-44-1928.
- 26) Wiegner. Koll. Zeit. 58-157-1932. Resumo de trabalhos do lab. do autor.
- 27) Buzagh. Koll. Zeit. 47-370-1929, 51-105-1930, 52-46-1930, 53-294-1930.
- 28) Kruyt. Colloids.
- 29) Fajans. Zeit. Phys. Chem. 97-478-1921.
- 30) Weiser. J. Phys. Chem. 35-1-1931, Rabinowitsch. Gen. Discus. Far. Soc. 1935, Wintgen. Koll. Zeit. 66-1-1932.
- 31) Duclaux. Journ. Chim. Phys. 5-29-1907, 7-405-1909.
- 32) Krestinkaja. Koll. Zeit. 69-68-1932, Ganguli. Koll. Zeit. 64-65-1933.
- 33) Ver Freundlich. Kapillarchemie, Pauli. Elektrochemie der Kolloide.

### VIII) Geles.

Sobre a estrutura dos geles (soluções coloidais sólidas) estão as opiniões muito divididas, e o mais razoável é admitir com Wo. Ostwald que nem todos tem a mesma constituição.

Se concentrarmos uma solução coloidal líquida de maneira que as regiões de acção das partículas se cortem, e se essas partículas se atraírem ou se ligarem por meio das suas camadas de solvatação, ficamos com um sistema que tem as propriedades dum sólido: temos um gele. Da mesma maneira, se por qualquer outro processo provocarmos uma penetração das regiões de acção, temos também um gele. Á passagem duma solução coloidal de líquida para sólida, chama-se gelatinização.

As partículas podem conservar a sua individualidade, e estarem separadas por camadas de líquido, ou então fundirem-se e formarem



um sistema semelhante a um favo de mel, em que o líquido está contido nas células; a fusão pode não ir tão longe e formar-se, ou um sistema sulcado por capilares cheios de líquido, ou cada uma das partes formar um todo aberto (isto é, podemos passar de um ponto para outro de uma das partes sem passar pela outra, e havendo uma comunicação com o exterior).

Katz (1) considera os geles como sistemas homogêneos com dispersão molecular no sentido clássico da palavra, mas o fenómeno de Tyndall que se observa em alguns geles, as observações roentgenoscópicas e o envelhecimento dos geles, não se acomodam com esta hipótese. A dispersão pode ser molecular, mas as moléculas tem dimensões coloidais.

O estudo ultramicroscópico (2) dos geles é difícil, pois as partículas estão muito próximas e não nos permitem, a maior parte das vezes, decidir qual das modalidades de estrutura corresponde a um determinado gele. O estudo roentgenoscópico (3) é mais seguro; permite mesmo dizer, caso uma das partes seja cristalina, qual o seu estado de divisão. O estudo da anisotropia ótica do gele (4) pode também dar indicações sobre a sua constituição.

Sobre o assunto pode consultar-se com vantagem *Kolloid-Zeitschrift*, 16-1928, que relata uma discussão sobre esta parte da Química coloidal. Nomeadamente, o relatório de Wo. Ostwald expõe o assunto primorosamente.

Entre o estado de sole e o estado de gele há tôdas as transições, e muitos soles apresentam certas propriedades que geralmente atribuímos aos sólidos, como é a elasticidade. As partículas movem-se ainda com uma certa liberdade, mas as suas acções fazem-se já sentir fortemente (5).

Sobre a partícula do gele podemos dizer o mesmo que dissemos sobre a partícula do sole. A coagulação do gele corresponde a sine-rese, em que as partículas se aproximam muito e expulsam o líquido que as separa. As condições de estabilidade dum gele devem, pelo menos num grande número de casos, ser governadas pelos mesmos princípios que estudámos para os soles, embora as acções entre as partículas compliquem bastante o problema; isto para os geles em que a fusão das partículas não foi muito longe.

Nos geles formados por tixotropia ou por arrefecimento temos de admitir uma estrutura muito semelhante à do sole, pois a variação de propriedades durante a solidificação é contínua. Sirvam de exemplo as experiências de Mc. Bain (6) sobre os geles de sabões, em

que êste investigador verificou que, se abstrairmos da rigidez, tôdas as outras propriedades sofrem variações quási insensíveis, durante a gelatinização.

Os fenómenos de difusão em geles mostram bem que estes sistemas podem ser abertos, e que uma molécula pode difundir através do líquido que separa as partículas. Dificilmente poderíamos conceber uma difusão através duma gelêa de agar-agar se esta fôsse formada por um favo com paredes de agar-agar sólido.

Os trabalhos de M. H. Fischer (7) levam, contudo, à conclusão de que, em alguns casos, é preciso admitir uma estrutura fechada, mas êste investigador supõe que a fase dispersa pode corresponder a um ou outro componente (fase dispersa é a que apresenta a superfície convexa).

Uma ideia também muito espalhada supõe que os geles são organismos precursores da coagulação, e a formação de geles que rapidamente se transformam em numerosos coágulos é um fenómeno correntemente observado (8). Nos geles formados por tixotropia tudo leva a crer, como veremos, que esta ideia é verdadeira.

É bom não confundir um gele com os aglomerados que se formam na coagulação, pois a diferença é a mesma que existe entre uma solução coloidal líquida e uma suspensão grosseira. Os coágulos são misturas heterogêneas formadas por pequenas porções de gele.

Um gele não é necessariamente formado a partir dum sole, e podemos prepará-los directamente a partir de estados de dispersão maior, ou então a partir de misturas de divisão grosseira.

Nos geles aquosos nem toda a água está no mesmo estado; podemos distinguir: água ligada por combinação ou adsorção, água retida por capilaridade e água retida mecanicamente (favo de mel). A distribuição da água pelas diferentes partes é determinada por processos semelhantes aos referidos a propósito dos soles (9).

Muito há de interessante e importante a dizer sôbre as propriedades dos geles, mas limitamo-nos a citar o que directamente interessa aos nossos trabalhos. Os geles que nos interessam são tixotrópicos e, portanto, teem propriedades muito semelhantes às dos soles. Serão estudados mais adiante.



## BIBLIOGRAFIA

- 1) Katz. Die Quellung. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. 1924-25 Band III und IV.
- 2) Zsigmondy. Kolloidchemie.
- 3) Ver Koll. Zeit. 69-1934.
- 4) Ambronn-Frey. Das Polarisations-Mikroskop; Zoehner, em Kolloidchemisches Taschenbuch.
- 5) Freundlich. Kapillarchemie.
- 6) Mc. Bain. Soaps.
- 7) M. H. Fischer. Koll. Beih. 40-241-1934.
- 8) Hatschek. Koll. Zeit. 51-44-1930.
- 9) Ver Kolloid Symposium Monograph. Jan. 1932.

## IX) Envelhecimento dos soles e dos geles. Adaptação.

Os sistemas coloidais sólidos ou líquidos nem sempre formam sistemas de entropia máxima e, portanto, estão muitas vezes em estado de evolução mais ou menos lenta. A esta evolução costuma chamar-se envelhecimento, embora certos autores empreguem esta palavra apenas quando à evolução corresponde uma diminuição de estabilidade.

O envelhecimento pode ter várias causas como são: a modificação da natureza da partícula, as trocas de íões com o líquido intermicelar e ainda o aumento do tamanho da partícula. O envelhecimento pode levar à coagulação.

Examinando um sole pelos processos de caracterização a que nos referimos, podemos dizer qual a modificação sofrida com o tempo, mas o processo mais usado é estudar a variação duma propriedade. Desde que a relação, entre esta variação e qualquer dos processos de envelhecimento, seja conhecida, resolve-se bem o problema, mas é geralmente difícil decidir a partir duma só propriedade.

O envelhecimento do sole de pentóxido de vanádio, um dos mais bem estudados, tem para nós um interesse especial e será estudado mais adiante; aqui apenas nos referiremos a algumas investigações recentes sobre outros soles.

Jablczynski<sup>(1)</sup> estudou a variação de absorção da luz no sole de

hidróxido de ferro, e estudou também a variação da velocidade de coagulação. O sole torna-se mais instável, e o autor admite que isso é devido à eliminação do cloro micelar.

Nichols<sup>(2)</sup> estudou o envelhecimento dum sole, também de hidróxido de ferro, preparado por hidrólise e não dialisado. Usou nas suas investigações a ultracentrifugadora e o fotómetro, e analisou o ultrafiltrado. Os seus trabalhos mostram que o tamanho da partícula varia pouco, mas que a hidrólise retrocedeu apreciavelmente, aparecendo ferro-ão no líquido intermicelar.

Preis<sup>(3)</sup> estudou a variação da intensidade da luz de Tyndall duma solução coloidal de colofónia, e conclui que as partículas de raio menor se fundem com as maiores.

Krestinkaja<sup>(4)</sup> baseou os seus estudos na composição química da micela. Conclui que numa solução de sulfureto arsenoso há uma hidrólise do sulfureto, e a micela apresenta quantidades crescentes de ácido arsenoso; no líquido intermicelar aparecem ácidos oxigenados do enxôfre, resultantes da oxidação do ácido sulfídrico. A luz activa o envelhecimento.

Uma outra espécie de envelhecimento é a que encontramos no pentóxido de vanádio e que, como indicaremos, consiste na formação de partículas cristalinas, a partir duma partícula amorfa. O envelhecimento dos soles de hidróxido de ferro também, como demonstrou Zoher<sup>(5)</sup>, é acompanhado de formação de lamelas cristalinas a partir de partículas amorfas. No envelhecimento do sole de  $AgI$  parece que há uma mudança de sistema cristalino, como demonstrou Kruyt<sup>(6)</sup> com raios X.

Um fenómeno curioso e que muito se relaciona com o envelhecimento dos soles é a transformação que sofrem, com o tempo, as soluções de sais hidrolisáveis.

Para estudarmos as sensibilidades de algumas riscas espectrais, preparámos soluções diluídas de sais de vários metais, que, ainda alguns meses depois de preparadas, estavam absolutamente límpidas; com o tempo observámos uma turvação crescente, e hoje quasi tôdas teem um depósito abundante. Com as soluções de cloreto estânico fizemos, em dias sucessivos, dosagens pelo método iodométrico, e verificámos que, mesmo com o intervalo de um dia, havia baixa apreciável no título da solução; isto é devido a que o hidróxido de estanho, formado por hidrólise e que está no estado coloidal, não é reduzido pelo ferro. Numerosos estudos teem sido feitos últimamente por métodos mais rigorosos; e com as mesmas conclusões qualitativas<sup>(7)</sup>.



O fenómeno é conhecido há muito; já Kohlrausch notou anomalias na conductibilidade do cloreto estânico.

Assim como os soles envelhecem, o mesmo sucede com os geles, e nota-se muitas vezes a tendência para a transformação de partículas amorfas em cristalinas, para o aumento do tamanho das partículas, para reacções químicas e trocas de substâncias com o meio exterior. O envelhecimento leva por vezes à sinerese (8).

Um fenómeno muito relacionado com o envelhecimento é a adaptação. Entende-se por adaptação a propriedade, que tem alguns colóides, de apresentar valores de coagulação que dependem da velocidade com que se junta o electrólito coagulante. A adaptação pode corresponder a uma instabilização ou a uma estabilização. As causas são semelhantes às que estudámos a propósito do envelhecimento.

A importância que os fenómenos que acabamos de estudar tem para a biologia, é manifesta, pois a evolução e a adaptação dos colóides fazem lembrar o que se passa com os organismos vivos.

Referir-nos-emos apenas a um trabalho recente de Dumanski (9) onde há referências extensas à literatura sobre o assunto.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) Jablczynski. Roczniki Chemji (Varsovia) 254-58-1931.
- 2) Nichols. Journ. Phys. Chem. 36-505-1932.
- 3) Preis. Koll. Zeit. 64-36-1933.
- 4) Krestinkaja. Koll. Zeit. 65-187-1933.
- 5) Zocher. Koll. Beih. 28-167-1929, Zeit. an. Chem. 186-75-1930.
- 6) Kruyt. Zeit. phys. Chem. 167-137, 149, 312-1934.
- 7) Meunier. Chim. et. Ind. 27-1017-1932, Jander Chem. Zeit. 58-247-1934, Guéron. Bull. Soc. Chim. de France. (5) 1-573-1934, 5 (1) 561-1934.
- 8) Lottermoser. Koll. Beih. 38-1-1933.
- 9) Dumanski. Koll. Zeit. 59-314-1932.

#### X) Tixotropia

A tixotropia foi, pela primeira vez, bem caracterizada por Szegvari e Schalek (4), que trabalharam com soles de hidróxido de ferro preparados segundo Graham. Consiste na transforma-

ção dum gele em sole por simples agitação; o fenómeno é reversível e o sole em repouso solidifica novamente.

Já muito mais cedo se tinham observado fenómenos que hoje reconhecemos como tixotropia, mas o assunto não tinha ainda sido tratado com a devida atenção. Assim, já von Kuhne em 1863 (2) observou que um nemátodo atravessa com facilidade o tecido muscular da rã; as fibras desaparecem à sua passagem para depois se formarem novamente. Em 1898 Barus (3) obteve com gelatina fenómenos tixotrópicos, e o mesmo sucedeu a Svedberg em 1921 (4) com uma solução coloidal de *CdO*. Examinando com cuidado a literatura antiga, encontram-se freqüentes vezes casos de tixotropia que passaram despercebidos.

A sensibilidade à agitação pode não se manifestar por liquefação, e Ulman (5) demonstrou que soluções de acetil-celulose em ácido acético glacial tinham, depois de agitadas, uma pressão de vapor maior que a do ácido; deixando repousar a solução, a pressão de vapor baixa e toma valores menores do que os correspondentes ao solvente; a experiência pode-se repetir quasi indefinidamente. Herzog (6) e colaboradores verificaram que soluções de derivados da celulose mostram, antes e depois duma agitação, valores diferentes da despolarização da luz de Tyndall; a transformação mostrou-se também reversível.

Chama-se também tixotropia à diminuição de viscosidade por agitação; o sole pode não solidificar.

O número de geles tixotrópicos que hoje conhecemos é extraordinariamente grande (7), e podemos com confiança falar num estado tixotrópico, pois parece que um gele com uma concentração suficiente de fase dispersa, pode ser levado a êste estado.

Muitos geles, como a argila, o mel, a pasta de cimento, as tintas de óleo e os geles de borracha, podem ser levados ao estado tixotrópico. Como notamos, não só os geles num estado de divisão já muito avançado, são tixotrópicos, mas também os de divisão mais grosseira, ou pastas.

As aplicações da tixotropia são já hoje numerosas: o fabrico de artigos de borracha moldados é feito com pastas tixotrópicas (8); a obtenção de pastas de porcelana plástica depende, em parte, das propriedades tixotrópicas (9); uma boa tinta de óleo deve ser tixotrópica, com tempo de solidificação compreendido entre valores bastante próximos (10).



Muitos geles que formam os organismos vivos são tixotrópicos, e o estudo desta propriedade deve dar resultados importantes. O nome tixotropia deve-se ao biólogo Peterfi (41).

A reprodução exacta dos objectos depositados, por certos terrenos, depende, muitas vezes, das propriedades tixotrópicas dos geles formados por êsses terrenos quando misturados com água. Freundlich (42) estudou os xistos de Solnhofen, que mostram com grande nitidez a forma de animais marinhos. Estes xistos foram formados por depósitos de poeiras, em regiões muitas vezes cobertas pela água do mar. Verificou Freundlich que o xisto, pulverizado e misturado com água, dava uma pasta tixotrópica que se prestava extraordinariamente bem para a moldagem; as impressões digitais eram reproduzidas com perfeita fidelidade. Os escorregamentos, como o que recentemente se deu em Lyon, podem ser explicados pela tixotropia dos geles que formam os terrenos; estes seriam liquefeitos por um abalo sísmico.

O estudo da tixotropia tem sido feito pela medida duma grandeza a que se chama tempo de solidificação. O processo mais simples de fazer esta medida consiste em colocar o sole num tubo de ensaio, agitar bem e deixar repousar até que o gele não se deforme por inversão do tubo; o tempo de repouso necessário para obter êste resultado é o chamado tempo de solidificação. Foi êste o método usado pelos descobridores da tixotropia e por Freundlich e colaboradores (43). Êste autor usou ainda um outro método, que consiste em colocar no sole uma esfera de vidro ou de outra substância e verificar se a esfera se desloca por inversão do tubo.

O método não é seguro, pois, como Freundlich demonstrou, o estado inicial do sole parece bem definido, mas não o estado final; um gele que esteve em repouso durante um certo tempo é mais difficil de liquefazer do que o mesmo gele com um tempo de repouso menor. O tempo de solidificação aumenta com o diâmetro do tubo empregado na medição (44), e para obter resultados comparáveis é preciso usar tubos com diâmetros diferentes de menos de meio milímetro.

Podemos facilmente explicar a variação do tempo de solidificação com o diâmetro do tubo, se entrarmos um pouco mais a fundo no fenómeno da tixotropia. Consiste êste não só num aumento de viscosidade com o tempo, mas também no aparecimento de propriedades características dos sólidos, como a elasticidade.

Num líquido perfeito, a força que actua sobre a unidade da superfície de separação de duas camadas de líquido, é dada por:

$$\tau = \eta \frac{du}{dy};$$

em que  $\frac{du}{dy}$  é o componente, do gradiente de velocidade, perpendicular à superfície no ponto  $y$ . Uma força infinitamente pequena provoca o deslocamento de camadas de líquido em relação umas às outras e, quando a força é nula, o gradiente é também nulo. Se collocarmos num tubo de ensaio um líquido muito viscoso, e se, depois de atingida a posição de equilíbrio do líquido, o invertermos, nunca conseguimos colocar a superfície do líquido bem horizontal; o peso duma camada, paralela à superfície, tem um componente segundo o plano desta, que tende a fazê-la escorregar sobre as vizinhas; a força que assim actua é dirigida dos pontos mais altos para os pontos mais baixos da camada e é tanto maior quanto maior for o seu peso e, portanto, o diâmetro do tubo. Um líquido pode num tempo fixo sofrer uma deformação apreciável num tubo dum certo diâmetro e isto não acontecer em tubos de menor diâmetro; o tempo de solidificação aumentará com o diâmetro do tubo.

A viscosidade de todos os soles tixotrópicos, e de alguns outros, é anómala; a força tangencial é dada pela equação: <sup>(15)</sup>

$$\tau = \eta \frac{du}{dy} + \eta_0,$$

isto é, para que o gradiente seja diferente de zero, é preciso que a força tangencial tenha um valor finito e maior que  $\eta_0$ . A este valor mínimo  $\eta_0$  chama-se elasticidade de escorregamento; quando a força tangencial tem valores mais baixos, produz-se uma deformação elástica. A elasticidade de escorregamento encontra-se sempre nos sólidos. As teorias de Kuhn e Eischitz atrás referidas preveem, para  $\frac{du}{dy} = 0$ ,  $\tau = 0$ , e não se devem confundir as duas anomalias.

Para que num líquido com viscosidade anómala, haja escorregamento, nas condições acima referidas para um líquido per-



feito, é preciso que o peso das camadas paralelas à superfície ultrapasse um certo limite; o escorregamento poderá ser possível só para tubos que ultrapassem um certo diâmetro. Nos soles tixotrópicos o valor de  $\eta_0$  aumenta com o tempo, como demonstrou Freundlich, e, portanto, o tempo de solidificação aumentará com o diâmetro do tubo. A inclinação do tubo deve também influir.

As experiências de Deutsch mostram bem que, de facto, a variação do tempo de solidificação é apenas um efeito mecânico, e que de maneira nenhuma corresponde a variações do estado do sole, com as dimensões do vaso que o contém. Assim, colocou um gele tixotrópico de hidróxido de ferro num recipiente de secção rectangular, em que os dois lados do rectângulo diferiam muito; conseguiu obter geles que se deformavam quando o recipiente tinha o lado maior vertical e que não se alteravam quando o lado menor estava na mesma posição.

As medidas de Freundlich e colaboradores determinam grosseiramente o tempo necessário para que  $\eta_0$  atinja um certo valor.

Um método usado por Szevgari e Schalek (<sup>16</sup>) consiste em determinar, no ultramicroscópio, o tempo necessário para que num sole bem agitado cesse o movimento Browniano. Por agitação, este começa novamente e, para os soles de hidróxido de ferro, obtiveram, estes autores, tempos concordantes com os achados pelo método de Freundlich. O resultado não é evidente.

A tixotropia pode ser estudada com métodos mais exactos, e Freundlich usou para isso um viscosímetro do tipo de Couette. O valor de  $\eta_0$  foi determinado por Freundlich a partir da torção do fio necessária para iniciar um movimento relativo e permanente dos dois cilindros, ou começando a medida com o fio já torcido e vendo qual era o ângulo de torção com que o movimento relativo dos cilindros cessava. A partir destes números, conhecendo as constantes do aparelho, é fácil determinar  $\eta_0$ . Usando soles com vários tempos de repouso, é possível ver como varia  $\eta_0$ , com o tempo. O tempo de solidificação será o tempo necessário para que esta grandeza atinja um valor arbitrariamente fixado. Freundlich verificou que  $\eta_0$  aumentava ainda, muito depois de, pelo método do tubo invertido, se verificar solidificação.

De Waele (<sup>17</sup>) usou também viscosímetros do tipo de Couette, mas as suas medidas foram conduzidas duma maneira que se não

presta a determinar tempos de solidificação. Assim verificou num sole bem agitado, que, para uma velocidade do cilindro exterior de 50 rotações por minuto, o ângulo de torsão do fio era de  $50^\circ$ ; quando o sole repousava dois minutos, o ângulo de torsão era ao princípio de  $60^\circ$  e voltava, depois de algum tempo, ao valor que tinha quando o sole era agitado; deixando repousar dez minutos, o ângulo de torsão era de  $70^\circ$  e voltava com o tempo a  $50^\circ$ . Trata-se duma tixotropia nítida. De Waele estudou também, com um viscosímetro do tipo Ostwald, o valor de  $\eta_0$  e a sua variação com o tempo.

Mc. Millen <sup>(48)</sup> usou um viscosímetro de Kampf (tipo Couette), mas calculou as viscosidades pela lei de Newton e observou a variação da grandeza assim calculada (que não é a viscosidade) com o tempo de repouso. Observou casos de tixotropia nítida em tintas de óleo.

O aparelho mais engenhoso é certamente o tixotómetro de Pryce Jones <sup>(49)</sup>. A construção baseia-se no princípio de Couette, mas o cilindro interior é movido por um grupo astático de dois magnetes que estão ligados ao fio de torsão; um destes magnetes é actuado por um electro-íman que provoca a torsão do fio, e, regulando convenientemente a corrente eléctrica, podemos levá-la a um valor desejado. O fio de torsão tem um espelho que projecta a imagem duma pequena lâmpada sobre um cilindro com o eixo perpendicular ao fio. Êste cilindro pode ser animado dum movimento de rotação por meio dum motor, e êste movimento liga e desliga automaticamente o circuito do electro-íman. Para isso envolve-se o cilindro, junto à base, com um anel que cobre metade da circunferência. Uma das extremidades do circuito liga-se a êste anel e a outra liga-se a uma mola que assenta no anel para certas posições do cilindro. O anel metálico tem uma gradação; para uma velocidade de rotação correspondente a uma volta em dez minutos, o tempo, que decorre entre o início do movimento do cilindro e a interrupção do circuito electromagnético, é dado por leitura directa da posição da mola no início. A posição do fio e a torsão máxima provocada pelo circuito electromagnético, são reguladas de tal maneira que, quando o ângulo de torsão é nulo, a imagem da lâmpada cai junto à outra base. Êste cilindro é envolvido em papel fotográfico e o quarto é iluminado a vermelho. Veja se a figura 3.

Para fazer uma medida, coloca-se a mola numa divisão da



escala e assim se provoca a torsão do fio; deita-se a solução bem agitada no viscosímetro e liga-se o motor, que actua o cilindro coberto de papel sensível, e a lâmpada que se reflecte no espelho. Assim, depois de decorrido um tempo conhecido, o circuito electromagnético é desligado e o cilindro interior do

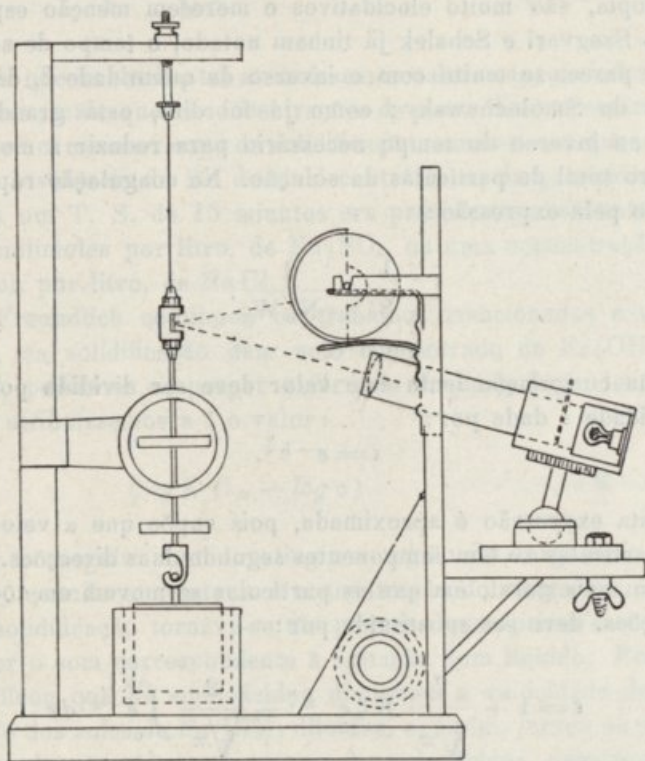


FIG. 3

viscosímetro volta à posição de equilíbrio; a imagem da lâmpada traça uma curva no papel sensível. O cilindro interior, quando se trata de soles tixotrópicos, não volta à posição que corresponde a um ângulo de torsão nulo, mas à que corresponde ao valor de  $\eta_0$  do sole. Um exame da curva mostra-nos então as anomalias da viscosidade do líquido e o valor de  $\eta_0$ . Para vermos como o repouso influi nas propriedades do sole, basta repetir a experiência, com a mola assente em diferentes pontos da escala; a solução que se coloca no viscosímetro deve,

antes de cada medida, ser bem agitada. A determinação de tempos de solidificação, com este aparelho, faz-se como foi indicado por Freundlich, pois o método é um aperfeiçoamento do já usado por este autor. Os estudos de Pryce Jones referem-se principalmente a tintas de óleo.

Os estudos de Freundlich e dos seus colaboradores, sobre tixotropia, são muito elucidativos e merecem menção especial. Como Szegvari e Schalek já tinham notado, o tempo de solidificação parece-se muito com o inverso da quantidade  $\beta$ , das fórmulas de Smoluchowsky; como já foi dito, esta grandeza é igual ao inverso do tempo necessário para reduzir a metade o número total de partículas da solução. Na coagulação rápida,  $\beta$  é dado pela expressão:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{N_0 W},$$

mas na coagulação lenta este valor deve ser dividido por uma quantidade  $\varepsilon$  dada por:

$$\varepsilon = e^{-K\zeta}.$$

Esta expressão é aproximada, pois supõe que a velocidade das partículas só tem componentes segundo duas direcções. Para o caso mais geral, em que as partículas se movem em tôdas as direcções, deve ser substituída por:

$$\varepsilon = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} K\zeta e^{-K\zeta} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{K\zeta} e^{-x^2} dx$$

$\beta$  toma então a forma:

$$\beta = v_s = N_0 W \left( 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} K\zeta e^{-K\zeta} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{K\zeta} e^{-x^2} dx \right).$$

Szegvari e Schalek applicaram, para calcular o potencial  $\zeta$ , uma fórmula empírica proposta por Freundlich:

$$\zeta = K_1 \log \frac{\gamma}{c},$$

$c$  = concentração do electrólito  
 $K_1$  e  $\gamma$  = constantes



e verificaram que o inverso do tempo de solidificação ou, como lhe chamaram, a «velocidade de solidificação» era dada pela expressão:

$$v_s = N_o W \left( 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} K_3 \log \frac{\gamma}{c} e^{-K_s \log \frac{\gamma}{c}} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{K_s \log \frac{\gamma}{c}} e^{-x^2} dx \right),$$

desde que às constantes atribuíssimos valores apropriados. Verificaram, mais, que as concentrações de electrólito necessárias para obter um mesmo tempo de solidificação, aumentavam quando diminuía a valência do ião de sinal contrário ao da partícula: assim, para um T. S. de 15 minutos era precisa uma concentração de 11 milimoles por litro, de  $Na_2SO_4$ , ou uma concentração de 67 mmol. por litro, de  $NaCl$ .

Freundlich continuou os trabalhos mencionados e verificou que, na solidificação dum sole concentrado de  $Fe(OH)_3$ , com  $KCl$ , podíamos empregar a fórmula da coagulação lenta desde que atribuíssimos a  $\zeta$  o valor:

$$\zeta = K (\lambda_u - \log c) \quad \lambda_u \text{ e } K = \text{constantes}$$

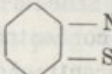
Não conseguiu contudo atingir a região de coagulação rápida, pois, quando aumentava a concentração do electrólito, o tempo de solidificação tornava-se tão pequeno que apenas se conseguia obter o som correspondente à agitação dum líquido. Freundlich verificou que os aminoácidos diminuem a velocidade de coagulação dos soles de  $Fe(OH)_3$  diluídos, e, assim, juntou ao sole concentrado quantidades pequenas de aminoácidos, para aumentar o tempo de solidificação. A experiência foi coroada de sucesso e conseguiu atingir a região de coagulação rápida. Para essa região, a velocidade de solidificação é dada por:

$$v_s = N_o W$$

e os números achados estão de acôrdo com os calculados. Num outro trabalho repetiu as experiências de Schalek e Szegvari; achou que, quando a concentração do electrólito com ião negativo monovalente tinha o valor 50 mmol. por litro, para obter o mesmo T. S., eram precisas, de electrólitos com iões negativos

di e trivalentes, respectivamente, as concentrações 10 e 7 mmol. por litro. As diferenças são menores do que no caso da coagulação, mas a marcha é a mesma. Muitos outros factores influem na velocidade de solidificação, mas a influência manifesta-se sempre no sentido em que é actuada a coagulação.

O estudo dos soles de hidróxido de alumínio<sup>(20)</sup> deu os mesmos resultados na acção dos electrólitos; verificou-se, além disso, que a birrefringência de corrente era favorecida nas mesmas condições do que a tixotropia. O mesmo foi verificado por Zocher e Albu<sup>(21)</sup> para os soles tixotrópicos de dibenzoilcistina e malonato de bário, e por Recklinghausen<sup>(22)</sup> para o com-

posto   $\text{posto } \begin{array}{c} \text{---N} \\ \text{---S} \end{array} \text{C} \text{---SH} .$  Papkowa-Kwitzel<sup>(23)</sup> verificou

que, na benzopurpurina e crisofenina, a tixotropia era também favorecida pela presença de varetas. As pastas tixotrópicas, em que as partículas são pelo menos microscópicas, são quasi sempre formadas por partículas alongadas (varetas).

Em todos os casos, quando o excesso de electrólito é muito grande, desaparece a tixotropia e dá-se, muitas vezes, a sinerese. É freqüente obtermos um gele que, depois de poucas agitações, entra em sinerese. Pode também acontecer, obtermos um sole não tixotrópico, ou termos um T. S. mais elevado do que os correspondentes a quantidades de electrólito mais baixas; para estas concentrações de electrólito, os sistemas, geles ou soles, são instáveis; uma agitação leva à sua destruição. Temos o estado tixo-instável segundo a expressão de Heller<sup>(24)</sup>. Este investigador verificou que podíamos obter um gele tixotrópico de hidróxido de ferro, descarregando as partículas por diálise.

A variação de T. S., com a concentração da fase dispersa, pode dar-se, como no caso da coagulação, nos dois sentidos, mas é sempre difícil obter geles tixotrópicos com concentrações de fase dispersa muito baixas, pois as partículas estão a distâncias muito grandes. É muito mais vulgar uma diminuição de T. S.

Um caso, em que a tixotropia parece não depender da carga da partícula, é o da bentonite<sup>(25)</sup>. Este mineral, que se encontra nos Estados Unidos, tem a propriedade de formar, com a água, uma pasta tixotrópica, mas perde a tixotropia quando eliminamos, os metais alcalinos, por electro-diálise. Se formarmos pastas com a substância assim obtida e soluções de electrólitos, podemos nova-



mente reproduzir uma tixotropia. O estudo do T. S. levou à conclusão de que não era o potencial  $\zeta$  o factor mais importante, mas sim a aptidão da substância para a imbibição; assim o demonstrou o estudo do volume do sedimento obtido a partir das suspensões diluídas, e a determinação da água absorvida por grama da substância quando em contacto com soluções salinas. Aos mesmos resultados chegou Jeppersen <sup>(26)</sup> pelo estudo das pastas formadas por certas argilas.

Interessantes experiências fez Werner <sup>(27)</sup> com suspensões de Bolus Alba ( $H_4Al_2Si_2O_9$ ). As suspensões d'êste mineral em água, formam flóculos quando adicionadas de electrólitos; os flóculos são destruídos por agitação, para se formarem novamente durante o repouso. A quantidade de água nos flóculos aumenta quando aumenta, dentro de certos limites, a concentração do electrólito. A água está intimamente ligada, pois flóculos obtidos numa solução de permanganato de potássio, separados desta solução e suspensos em água pura, não coram esta. As camadas de solução aderente, são destruídas por agitação, pois a suspensão acima obtida, depois de agitada, dá um líquido corado. As partículas de Bolus, nos flóculos, estão separadas por camadas de líquido visíveis ao microscópio e da ordem de grandeza de  $3 \mu$ .

Á volta de superfícies macroscópicas também se formam camadas de líquido que aderem com rigidez; assim o demonstram as experiências de Ettisch e Zwanzig sobre a variação aparente do potencial  $\zeta$ , com a velocidade da corrente que atravessa o capilar. Haller <sup>(28)</sup> agitou diversos líquidos com substâncias grosseiramente pulverizadas (as partículas tinham dimensões muito superiores às coloidais) e verificou que o volume do sedimento, mesmo depois de longo tempo de repouso, variava com a natureza do líquido; por centrifugação o volume diminuía apreciavelmente; não se podia atribuir o fenómeno a uma sedimentação incompleta, pois os líquidos mais viscosos eram, muitas vezes, aqueles com que se obtinham menores volumes.

A tixotropia não é mais do que uma gelatinização, e êste fenómeno é conhecido há muito tempo; é sabido que alguns soles de proteínas, sabões, agar-agar e muitos outros, gelatinizam por arrefecimento; a preparação das geleias comestíveis data de tempos remotos. A gelatinização não é instantânea, e podemos obter soles sobrearrefecidos que evolucionam lentamente para o

estado de gele. A descoberta de Szegvari e Schalek consistiu em verificar que a agitação podia liquefazer um gele.

Já falámos na constituição dos geles, e vimos que se pode provocar uma gelatinização: valorizando as forças de atracção, diminuindo as forças de repulsão e criando novas forças que mantivessem unidas as partículas. Segundo este esquema podemos, mais ou menos como Ostwald (29), concluir que uma gelatinização pode ser provocada por:

a) Aumento de concentração da solução (valorização de forças de atracção).

b) Descarga das partículas (diminuição de forças de repulsão).

c) Variação de temperatura (explicitamente, variação da energia cinética das partículas).

d) Aumento de volume das partículas  $\left\{ \begin{array}{l} 1) \text{ variação de constituição.} \\ 2) \text{ formação de solvatos.} \end{array} \right.$

e) Orientação das partículas.

Estas causas não são absolutamente independentes em todas as condições, mas podem ser tomadas como variáveis independentes.

A gelatinização por orientação das partículas compreende-se bem quando examinamos as figuras 4 e 5. Uma assimetria



Fig. 4



Fig. 5.

na hidratação, como supôs Bungenberg de Jong (40), ou uma assimetria na distribuição da carga, como supôs Thiessen (38), favorecem muito este processo de gelatinização, só possível com partículas não esféricas.

Vimos que a tixotropia era, como devemos esperar, favorecida: por um aumento de concentração do sole, por uma descarga



das partículas, pela imbibição da substância que forma a fase dispersa e quando a forma das partículas difere da esférica.

A concentração, só por si, não pode explicar a solidificação e a liquefacção, pois a concentração do sole e gele são iguais; o mesmo podemos dizer da descarga. Uma orientação destrutível por agitação, ou uma camada de líquido rígida e também destrutível por agitação, podem explicar a tixotropia. Uma concentração muito baixa ou uma carga excessiva, podem evitar a solidificação.

Os dois mecanismos referidos são os que até hoje tem sido propostos para explicar a tixotropia. O primeiro é o adoptado por Freundlich, Zocher<sup>(30)</sup>, Bary<sup>(31)</sup> etc.; o segundo é adoptado por Ostwald<sup>(29)</sup>, Hauser<sup>(32)</sup>, Kistler<sup>(33)</sup>, Deutsch<sup>(34)</sup> e outros.

Não nos parece fácil explicar, com o primeiro mecanismo, a tixotropia de partículas esféricas; o segundo não está de acôrdo com observações, feitas por Kistler<sup>(35)</sup>, Fricke<sup>(36)</sup>, Kallman e Kreidl<sup>(37)</sup>, sobre a variação da constante dielétrica, durante a solidificação; para os soles de pentóxido de vanádio e de hidróxido de alumínio a variação é muito pequena; não temos acôrdo com a formação de camadas de dipolos de água, não orientáveis pelo campo eléctrico.

No primeiro mecanismo, o aumento do tamanho das partículas pode favorecer a tixotropia, pela formação de partículas ainda mais alongadas; no segundo, a tixotropia deve ser desfavorecida, pois a distância entre as partículas torna-se maior. Isto, está claro, supondo a carga das partículas constante.

A relação entre a tixotropia e a coagulação explica-se perfeitamente no primeiro mecanismo, pois a formação do esqueleto rígido é já um princípio de coagulação. Pode-se ainda admitir que o tamanho da partícula aumenta durante a solidificação, e que depois se forma o esqueleto rígido.

Um estudo feito por Thiessen<sup>(38)</sup> sobre a gelatinização dos soles de sabões, parece-nos dar uma imagem exacta dêste fenómeno. Êste autor verificou que a partícula dos soles de sabão tem a forma de varetas, e por estudos roentgenográficos demonstrou que, na vareta, as unidades, correspondentes à molécula de sabão não polimerizada, estão dispostas perpendicularmente ao eixo maior; a densidade da carga é, portanto, maior nas faces alongadas do que nas que correspondem às extremidades da vareta. Num outro trabalho, foi preparado um sole a uma temperatura elevada, sobrearrefecido e estudada, durante a

solidificação, a variação da conductibilidade eléctrica e da birrefringência de corrente; a primeira grandeza variou muito pouco e a segunda aumentou muito. Este resultado só pode ser explicado por uma ligação de partículas ponta a ponta, pois a birrefringência aumentaria com o alongamento e a conductibilidade manter-se-ia praticamente constante; a carga das extremidades é pequena e não sofre uma variação apreciável, e, como as partículas no seu movimento se orientam na direcção do campo eléctrico, não há variação apreciável de mobilidade. Nos geles notou, o autor, a existência de esqueletos formados pelo entrelaçamento de partículas com dimensões relativamente grandes.

Podemos supor que a gelatinização do sole tixotrópico tem o mecanismo de Thiessen, e então as relações com a coagulação são evidentes. Quando agitamos, como as extremidades duma partícula podem ficar situadas em regiões do líquido com velocidades diferentes, há forças que tendem a dividi-la, como demonstrou Kuhn<sup>(39)</sup>; se as ligações entre as partículas não são muito sólidas, temos a divisão, e o sistema volta ao estado líquido. Uma assimetria na distribuição da carga, como supõe Thiessen<sup>(38)</sup>, ou uma assimetria da hidratação, como supõe Bungenberg de Jong<sup>(40)</sup>, facilitarão muito a formação de esqueletos, que podem espalhar-se por toda a solução.

Quando a coagulação fôr desordenada, as partículas tendem a tomar a forma esférica e a tixotropia será evitada. Um excesso muito grande de electrólito, ou uma concentração excessiva do sole, podem provocar a coagulação desordenada, não só por desaparecimento das assimetrias da carga (a partícula está completamente descarregada), como também pela rapidez com que o sistema evoluciona. Assim se explica o aumento do tempo de solidificação, quando a quantidade de electrólito excede um certo limite. Também podemos concluir que, quando a concentração do sole fôr muito pequena, se devem formar estruturas muito abertas e que o líquido contido nos poros se deve eliminar facilmente; foi o que observaram Papkowa-Kwitzel<sup>(41)</sup> e Rabinerson<sup>(42)</sup>.

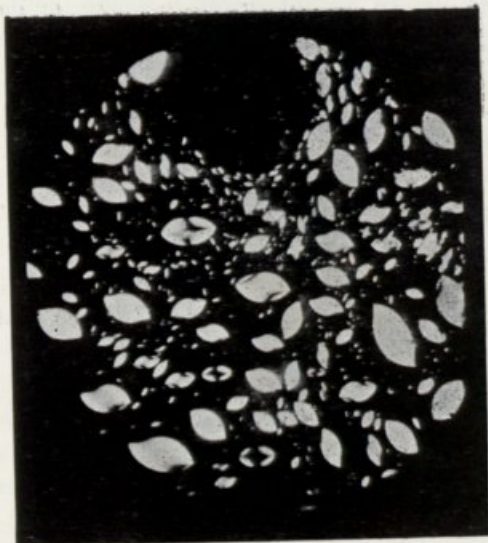
O segundo mecanismo é o que devemos aplicar à bentonite e a casos semelhantes, pois parece que neste caso o ótimo de tixotropia coincide com o ótimo de imbibição e, portanto, com uma maior tendência para formar camadas, de líquido, ligadas à partícula. É preciso também não haver uma carga excessiva, pois





FIG. 6

Tactóides num sole de hidróxido de ferro.



Tactóides num sole de pentóxido de vanádio.

The first of these is the fact that the majority of the cases of this disease are reported from the United States and Europe. It is not known whether this is due to a higher prevalence of the disease in these countries or to a higher incidence of reporting. The second fact is that the disease is more common in the young than in the old. This is probably due to the fact that the young are more susceptible to the disease. The third fact is that the disease is more common in the male than in the female. This is probably due to the fact that the male are more susceptible to the disease.



The fourth fact is that the disease is more common in the winter than in the summer. This is probably due to the fact that the disease is more common in the cold weather. The fifth fact is that the disease is more common in the rural than in the urban areas. This is probably due to the fact that the rural areas are more susceptible to the disease.



The sixth fact is that the disease is more common in the South than in the North. This is probably due to the fact that the South is more susceptible to the disease. The seventh fact is that the disease is more common in the West than in the East. This is probably due to the fact that the West is more susceptible to the disease.



isso aumentaria as forças de repulsão. Uma descarga completa, como a produzida por um grande excesso de electrólito, levará à união das partículas e, portanto, ao desaparecimento da tixotropia. Os estudos de Freundlich confirmam este modo de ver. Aqui, como no caso anterior, a tixotropia é precursora duma coagulação completa.

O estudo das pastas de bentonite e Bolus Alba demonstrou que das partículas irradiam forças com um raio de acção muito grande ( $120\ \mu\mu$  para as primeiras e  $3\ \mu$  para as segundas); de maneira nenhuma podemos supor que se trata de forças de afinidade química ou de forças de Van der Waals. A origem destas forças tem sido explicada de variadas maneiras; Haber<sup>(43)</sup> fala em forças de polarização da dupla camada, comparando a união das partículas com a união dos átomos segundo o esquema de Kossel e Lewis; Ostwald<sup>(29)</sup> fala em orientação de dipolos, mas, como vimos, estas forças não diferem necessariamente das de Van der Waals. Recentemente, London, a partir de mecânica ondulatória, previu a existência de forças de grande raio de acção, que podem explicar a estabilidade dum gele<sup>(44)</sup>.

Forças da natureza mencionada, foram também notadas, por Zocher<sup>(45)</sup>, nas ilhas anisotrópicas, que se formam nos soles de pentóxido de vanádio e benzopurpurina, a que chamou tactoides; recentemente, no nosso Laboratório, Coper<sup>(46)</sup> conseguiu obtê-los, também, em soles de hidróxido de ferro (fig. 6). Estas ilhas são formadas por aglomerações de partículas orientadas e separadas por distâncias apreciáveis. Zocher observou, também, em soles velhos de hidróxido de ferro, a formação de camadas anisotrópicas paralelas (Schillerschichten) e separadas por camadas de sole isotrópico; a distância entre as diferentes camadas é constante para um mesmo sole e diminui com a quantidade de electrólito que juntamos; as distâncias observadas por Zocher são da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível; dão-se fenómenos de interferência.

O estudo das forças, que actuam entre as partículas, tem extraordinária importância não só para os problemas que referimos, mas também no estudo da coagulação lenta, que tem ainda muitos pontos escuros. É destas forças que depende a aderência; esta é representada pelo factor  $\gamma$  da nossa dedução.

Um método elegante para liquefazer os geles tixotrópicos consiste no emprêgo das ondas ultra-sonoras; estas podem ser

obtidas com um quartzo piezoelétrico. Freundlich<sup>(43)</sup> verificou que o tempo de solidificação dum sole liquefeito por êste processo, coincidia com o obtido depois duma agitação mecânica. É possível que isto nem sempre suceda, pois a agitação mecânica forma superfícies de contacto entre o sole e o ar, o que pode alterar a marcha da solidificação. Uma das virtudes da agitação por ondas pode ser a eliminação desta complicação.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Szegvari e Schalek. Koll. Zeit. 32-318-1923, 33-326-1923.
- 2) Von Kuhn. Virchows Arch. 26-222-1863.
- 3) Citado em Pryce Jones. Journal of Oil Paint. Ass. Chemists. 17-305-1934.
- 4) Svedberg. Koll. Zeit. 28-218-1921.
- 5) Ulman. Zeit. Phys. Chem. 166-147-1933.
- 6) Herzog e col. Trans. Far. Soc. 29-60-1933.
- 7) Ver Freundlich. Kapillarchemie.
- 8) British Patent. 342-469-1931.
- 9) Jeppersen. Koll. Zeit. 57-175-1931.
- 10) Pryce Jones. Loc. cit.
- 11) Peterfi. Arch. für Ent. Mechan. der Organ. 112-660-1927.
- 12) Freundlich. Trans. Far. Soc. 30-333-1934.
- 13) Freundlich. Koll. Zeit. 27-129-1925, 40-19-1926, 41-102-1927, 44-309-1928, 45-348-1928, 46-289-1928. Zeit. Phys. Chem. 121-463-1926, 131-278-1928, A 160-469-1932. Koll. Beih. 25-231-1927, 36-43-1932, 37-223-1933. Trans. Far. Soc. 31-769-1935.
- 14) Deutsch. Zeit. Phys. Chem. A 150-161-1930.
- 15) Hastchek. Die Viskosität der Flüssigkeiten. Reiner. Koll. Zeit. 65-45-1933.
- 16) Szegvari e Schalek. Loc. cit.
- 17) De Waele. Journ. of Rheology. 3-76, 163, 180-1932.
- 18) Mc. Millen. Journ. of Rheology. 3-76, 163, 180-1932.
- 19) Pryce Jones. Loc. cit.
- 20) Aschenbrenner. Zeit. Phys. Chem. 127-415-1927.
- 21) Zocher e Albu. Koll. Zeit. 46-27-1928.
- 22) Recklinghausen. Koll. Zeit. 60-34-1932.
- 23) Papkowa-Kwitzel. Koll. Zeit. 69-57-1934.
- 24) Heller. Koll. Zeit. 50-125-1930.
- 25) Freundlich. Koll. Beih. 36-43-1932, Buzagh. Koll. Zeit. 47-223-1929, Hauser. Koll. Zeit. 48-57-1929.
- 26) Jeppersen. Koll. Zeit. 57-175-1931.
- 27) Werner. Ber. der Deutsch. Chem. Gesellsch. 62-1525-1929.
- 28) Haller. Koll. Zeit. 48-366-1928.



- 29) Ostwald. Koll. Zeit. 46-248-1928.
- 30) Zocher. Zeit. an. allg. Chem. 147-91-1925.
- 31) Bary. Comp. rend. 186-1539-1928, 187-538-1928, 196-183-1933.
- 32) Hauser. Koll. Zeit. 48-57-1929, Journ. of Rheology. 2-5-1931.
- 33) Kistler. Journ. Phys. Chem. 35-85-1931, 36-2948-1932.
- 34) Deutsch. Loc. cit.
- 35) Kistler. Loc. cit.
- 36) Fricke. Zeit. an. allg. Chem. 196-120-1931.
- 37) Kallman e Kreidl. Zeit. Phys. Chem. A 159-322-1932.
- 38) Thiessen. Zeit. Phys. Chem. A 156-457-1931.
- 39) Kuhn. 62-269-1933.
- 40) Bungenberg de Jong. Zeit. Phys. Chem. 30-205-1927.
- 41) Papkova-Kwitzel. loc. cit.
- 42) Rabinerson. Koll. Zeit. 68-305-1934.
- 43) Haber. Journ. of Franklin Instit. pág. 437-1925.
- 44) Ver Freundlich. Thixotropy. Actualités Scientifiques et Littéraires.
- 45) Zocher. Loc. cit.
- 46) Coper. Revista da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra 3-304-1935.

## PARTE II

### Tixotropia do pentóxido de vanádio

#### 1) O sole de pentóxido de vanádio

Os soles de pentóxido de vanádio por nós estudados, foram sempre obtidos pelo método de Biltz<sup>(1)</sup>: a quatro gramas de metavanadato de amônio (Merck, puro, pro analisi) juntam-se 30 cc. de HCl a 3,7<sup>o</sup>%, pouco a pouco, e triturando sempre num almofariz. Separa-se o precipitado vermelho acastanhado de  $V_2O_5$  *aq.*, da solução de HCl, por filtração através dum filtro de Iena; lava-se com água fria, não deixando nunca secar o precipitado (isto pode provocar o entupimento do filtro). Quando o filtrado tomar uma côr vermelha, lava-se mais uma ou duas vezes e esgota-se bem a água do precipitado; remove-se este para um frasco com rôlha de vidro, bem estanque, e previamente bem lavado com água quente. Agita-se durante duas horas (a agitação mecânica é muito conveniente para obter soles com propriedades comparáveis) com um volume de água que depende da concentração do sole que queremos obter (75 cc. no nosso caso) e deixa-se depois em repouso durante umas doze horas. Centrifuga-se para depositar a parte não peptizada, convindo não usar uma velocidade de rotação superior a 2000 voltas por minuto.

Caso as operações sejam bem conduzidas, obtemos um líquido vermelho acastanhado, sendo a côr muito intensa; a formação dum líquido amarelado significa uma peptização incompleta, e o sole deve ser rejeitado. A preparação precisa duma certa prática não só na junção de HCl ao metavanadato, como também na apreciação do momento em que se deve acabar a lavagem. Uma lavagem pouco prolongada provoca a formação dos soles amarelos atrás referidos; uma lavagem prolongada demais só tem como conseqüência a obtenção de soles muito diluídos, pois o amônio não se consegue eliminar completa-



mente, o cloro está praticamente eliminado quando o filtrado é vermelho, e o filtrado arrasta quantidades apreciáveis de  $V_2O_5$ . Para outros métodos de preparação veja-se, por exemplo, Gessner (2).

A análise do sole assim obtido, é fácil, pois, além dos compostos de vanádio e água, só contém quantidades pequenas de sais de amônio. Certificámo-nos, sempre, de que não havia cloretos, dissolvendo 5 c. c. do sole em  $HNO_3$ , e juntando  $AgNO_3$  *aq.*; como esta reacção tem uma sensibilidade de  $1/5000000$ , podemos supor que as soluções não contem cloretos, pois nunca obtivemos precipitado.

Para dosear o vanádio, evapora-se a solução, à secura, em cadinho tarado, e calcina-se até um comêço de fusão; uma simples pesagem dá-nos o  $V_2O_5$  que corresponde aos compostos que existem na solução. Para dosear o amoníaco usámos uma variante semi-microquímica do método corrente: a 10 c. c. do sole juntava-se um excesso de soda e destilava-se até um terço do volume; o destilado era recebido em  $H_2SO_4$  N/20, e uma dosagem do ácido não neutralizado, dava-nos o amoníaco que corresponde aos compostos existentes na solução.

A composição de alguns soles por nós obtidos, encontra-se na Tabela I.

TABELA 1

N.º do sole	Grs de $V_2O_5$ por 100 c. c.	Grs. de $NH_3$ por 100 c. c.	Relação $\frac{NH_3}{V_2O_5}$
1	2,46	0,09	0,036
2	2	0,074	0,037
3	2,6	0,080	0,031
4	1,9	0,073	0,038
5	2,16	0,08	0,037
6	3,4	0,129	0,037
7	4,1	0,148	0,036
8	2,54	0,087	0,034
9	2,54	0,089	0,035
10	2,54	0,079	0,031

Como se vê, a-pesar-de haver uma grande diferença entre as concentrações do  $V_2O_5$ , a relação  $\frac{NH_3}{V_2O_5}$  mantém-se dentro dos limites 0,031-0,037. Parece tratar-se dum composto que está contido na partícula, pois caso contrário deveríamos esperar variações muito maiores. As relações obtidas por Gessner <sup>(2)</sup> e Van der Lee <sup>(3)</sup> concordam com as nossas, a-pesar-de usarem soluções muito mais diluídas.

Não levámos mais longe a caracterização dos soles, pois, como Van der Lee demonstra, usando as precauções por nós observadas, obtém-se soles com propriedades comparáveis, se bem que não iguais. É absolutamente impossível obter dois soles que se assemelhem como, por exemplo, duas soluções de glicose, com a mesma concentração; trata-se de sistemas tão sensíveis, que uma variação ligeira e inevitável no processo de preparação, provoca variações de propriedades. Experiências, feitas por nós, com soles preparados tanto quanto possível nas mesmas condições e com a mesma concentração, mostraram que, para uma mesma quantidade de electrólito, obtinhamos tempos de solidificação muito diferentes. Por exemplo, com os soles 8 e 9 obtivemos geles tixotrópicos juntando, a 2 c. c., 0,6 c. c. de água e 0,4 de  $NaClN/10$ , mas com 8 o tempo de solidificação era 2 minutos e com 9 era de 4 minutos. Contudo, como veremos, a marcha de tixotropia era suficientemente constante para podermos tirar conclusões.

As determinações quantitativas de carga e constituição da partícula não estão ainda feitas. As tentativas de Dumanski <sup>(4)</sup> para fazer estas determinações não teem base segura. Este autor mediu o abaixamento de ponto de fusão e a conductibilidade eléctrica, mas, como não contou com o líquido intermicelar, que é o que mais influi nestas propriedades; os seus resultados não são aceitáveis.

O que há de seguro é, em primeiro lugar, que a carga da partícula é negativa, como facilmente se verifica por cataforese. Podemos ainda dizer que o líquido intermicelar contém quantidades importantes de ácidos, derivados do pentóxido de vanádio, com pesos moleculares baixos (ou, seja, perfeitamente dissolvidos), e que a maior parte do  $NH_4$  está ligada à partícula.

Podemos verificar estas conclusões por estudos do ultrafiltrado ou do líquido que se obtém coagulando a solução e fil-

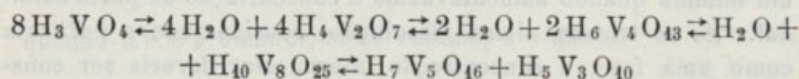


trando; como Van der Lee (3) verificou, os dois líquidos têm a mesma concentração de  $V_2O_5$ , mas não de  $NH_4$ , que é parcialmente deslocado, da superfície da partícula, pelo ião coagulante; a concentração de  $V_2O_5$  é sempre apreciável, mas varia com a idade e concentração da solução, como veremos; a cor do líquido é amarela. O ultrafiltrado e o líquido que se obtém dialisando a solução contra água pura, têm uma fracção insignificante do amónio total da solução; assim dialisando 300 c. c. duma solução de  $V_2O_5$  contra o mesmo volume de água e analisando a solução coloidal antes e depois da diálise, a quantidade total de amoníaco era no primeiro caso 0,02538 e no segundo 0,02470; no ultrafiltrado ainda os resultados são mais favoráveis (2 e 3).

Em experiências feitas por nós, deixámos sedimentar, num tubo com 1<sup>m</sup> de altura, uma solução coloidal de  $V_2O_5$ , e separamo-la em porções que correspondiam a diferentes alturas. Embora a relação entre as concentrações da parte mais alta e da parte mais baixa fôsse de  $\frac{0,12}{0,052}$ , a relação entre as concentrações de  $NH_3$  era de  $\frac{0,035}{0,030}$ . Se o amónio-ião estivesse no líquido intermicelar, deveríamos esperar relações muito diferentes.

A composição do líquido intermicelar é difícil de precisar; as indicações que encontramos na literatura dizem unicamente que se trata de ácidos derivados do  $V_2O_5$ .

Sobre as condições de existência dos diferentes ácidos possíveis, temos alguns estudos feitos por Jander e col. (5), e Jahr. (6). Jander demonstrou por medidas difusiométricas de peso molecular que, quando a uma solução de  $Na_3VO_4$  juntávamos um ácido, à medida que o  $P_H$  desce, se vão formando os ácidos:



As transformações nem sempre são instantâneas, mas as velocidades são grandes. Jahr confirmou os resultados de Jander e verificou que, à medida que o peso molecular do ácido ia aumentando, a absorção da energia radiante deslocava-se para comprimentos de onda maiores e, assim, o  $H_3VO_4$  é incolor, o  $H_7V_5O_{16}$  é amarelo e o  $H_{10}V_8O_{25}$  é vermelho alaranjado.

Dullberg (7) já há muito tinha preparado sais derivados de diferentes ácidos polivanádicos.

Lange (8) estudou fotométricamente a velocidade com que diminuía a parte coloidal duma solução de pentóxido de vanádio, quando juntava água, e chegou à conclusão de que não seguia a lei de Noyes:

$$\frac{dX}{dt} = K(s - x) \quad ; \quad K = \frac{1}{t} \log \frac{s}{s-x} \quad \begin{array}{l} s = \text{solubilidade} \\ K = \text{constante.} \end{array}$$

Dai conclui que não se trata duma simples dissolução, mas também dum fenómeno químico, lento. O estudo da variação do  $P_H$  com a diluição do sole, feito por Rabinowitsch (9), leva à conclusão de que, na dissolução, há formação de ácidos vanádicos mais hidratados do que a partícula.

Do que fica atrás dito temos de concluir que o líquido intermicelar é formado por ácidos vanádicos condensados; a condensação deve, pelo menos, corresponder ao ácido pentavanádico, visto que este, segundo Jahr, tem a cor amarela. A partícula pode ser considerada como um ácido fortemente condensado, pois, como vimos, a cor é tanto mais escura quanto maior for a condensação. Se assim pensarmos, aquilo a que atrás chamámos uma dissolução, deve ser considerado como uma despolimerização. Isto não introduz dificuldade nenhuma, pois a dissolução do NaCl pode também ser considerada uma despolimerização, sem que por isso tenhamos de alterar as leis que segue.

Um outro fenómeno estudado por Freundlich (10), Gessner (2), Van der Lee (3) e Lange (8) foi a variação, da concentração de  $V_2O_5$  no líquido intermicelar, com a concentração do coloide. Verificaram estes autores que aquela concentração passava por um mínimo quando aumentavamos a concentração da parte coloidal. Se se tratasse duma dissolução, considerando a partícula como uma fase, a concentração intermicelar deveria ser constante; nas soluções obtidas por diluição duma solução mais concentrada, a partícula é menor, e a concentração intermicelar deveria aumentar com a diluição da parte coloidal. Nenhum destes modos de ver é correcto, pois despreza-se a energia que corresponde ao movimento Browniano da partícula; o tratamento correcto da questão é o que segue:

Seja  $N$  o número de partículas por c. c., suponhamos que uma



massa de coloide  $dm$  se dissolveu, e que o raio das partículas diminuiu de  $dr$ ; seja  $c$  a concentração, em grammas por c. c., do líquido intermicelar. A variação de energia livre correspondente à transformação, é dada por:

$$\Delta H = (kT \log N + K') dm + \gamma \frac{dMS}{dm} dm - (kT \log c + K'_1) dm$$

em que  $S$  é a superfície por grama de  $V_2O_5$ ;  $k_1, K', K'_1$  referem-se a um grama;  $\gamma$  é a energia livre dum  $cm^2$ ;  $M$  é a massa total do coloide em 1 c. c.. Esta expressão é nula quando há equilíbrio. Se atendermos a que:

$$MS = 4 \pi r^2 N,$$

temos:

$$\frac{dMS}{dm} = 8 \pi r N \frac{dr}{dm},$$

e como:

$$dm = 4 \pi r^2 dr \rho,$$

em que  $\rho$  é a densidade da partícula, temos para o equilíbrio:

$$kT \log N + K' + \gamma \frac{2}{r \rho} = kT \log c + K'_1$$

Para vermos como varia a solubilidade em função da diluição basta que derivemos esta expressão, relativamente a  $N$ . Temos

$$\frac{kT}{N} - \frac{2\gamma}{r^2 \rho} \frac{dr}{dN} = kT \frac{d \log c}{dN}.$$

O valor de  $\frac{dr}{dN}$  determina-se atendendo a que:

$$-dm = c dV = -4 \pi r^2 \rho N dr,$$

quando  $dV$  é a diminuição de volume, e a que:

$$\frac{dN}{N} = -dV.$$

Temos então para a variação de solubilidade:

$$\frac{kT}{N} - \frac{\gamma c}{2 \pi r^4 \rho^2 N^2} = kT \frac{d \log c}{dN}.$$

Esta tem um mínimo quando fôr :

$$N = \frac{\gamma c}{2 \pi r^4 c^2} \cdot \frac{1}{kT} ;$$

$\gamma$  é dada pela expressão :

$$\gamma = \frac{\zeta \omega}{2} + \sigma,$$

em que  $\sigma$  é a tensão superficial e  $\omega$  a densidade superficial da carga eléctrica. A concentração que corresponde ao mínimo é tanto mais elevada quanto maior fôr  $\zeta$  e quanto menor fôr  $r$ . Até que ponto esta dedução pode explicar o mínimo de solubilidade do pentóxido de vanádio não podemos dizer, pois desconhecemos o valor das grandezas que entram na equação. Caso a dissolução seja acompanhada dum fenómeno químico, que não seja a despolimerisação, já esta dedução não é válida, mas nunca podemos explicar o mínimo supondo a existência de fenómenos químicos.

Até agora considerámos o sole de pentóxido de vanádio como tendo atingido o equilíbrio, mas isto não é verdadeiro, pois está evolucionando constantemente ou, segundo a expressão consagrada, envelhecendo. Este envelhecimento foi estudado por Zsigmondy e col. (11), Gessner (2), Van der Lee (3), Errera (12), Lange (13), Boehm (14) e outros. Dado o interesse que tem para nós, vamos tratá-lo com uma certa extensão.

Zsigmondy e col. verificaram com o ultramicroscópio, assim como Gessner (2), que, no dia seguinte à sua preparação, o sole continha partículas grandes com forma irregular; com o tempo estas partículas desapareciam e notava-se apenas o campo iluminado com a luz de Tyndall devida a pequenas partículas. Deixando o envelhecimento seguir, notaram a formação de pequenas partículas animadas de movimento Browniano; estas, para idades ainda maiores, tomavam a forma de varetas, chegando o comprimento, depois de alguns anos, atingir alguns  $\mu$ . Antes de se verem as varetas já o sole agitado mostra estrias, quando examinado com luz reflectida, o que se não nota no sole novo. Este fenómeno foi observado em todos os nossos soles, e todos investigadores o assinalam.

Gessner (2) estudou a variação de viscosidade com a idade do sole; para soles diluídos, esta aumentava, com o tempo, primeiro rapidamente e depois devagar; para soles concentrados, a



viscosidade passa primeiro por um mínimo e depois por um máximo. Com a conductibilidade eléctrica verificou que esta, em geral, passa por um máximo; este, em soles diluídos, desaparece, verificando-se apenas uma diminuição. O poder absorvente (para a energia radiante) passa geralmente por um mínimo. Van der Lee <sup>(3)</sup> fez observações semelhantes e confirmou os resultados de Gessner.

Outros trabalhos de Van der Lee <sup>(3)</sup> dirigem principalmente a atenção para o líquido intermicelar; observou que a quantidade de  $V_2O_5$ , neste líquido, passa por um máximo quando aumenta a idade do sole. Achou valores compreendidos entre 1 gr. e 0,1 gr., correspondendo o primeiro número a soles novos e o segundo a soles velhos.

Freundlich e col. <sup>(10)</sup> estudaram a birrefringência de corrente do sole, e verificaram que esta grandeza aumentava com o tempo, assim como o dicroísmo provocado pela mesma causa. Quando observamos o sole em rotação, entre nicois cruzados, o ângulo, que forma a cruz negra com o traço dos planos de polarização dos nicois, vai diminuindo, para uma mesma velocidade angular, com a idade do sole. Uma observação interessante de Freundlich foi que a velocidade de envelhecimento era fortemente diminuída quando ao sole juntávamos pequenas quantidades de  $As_2O_5$ ; estas quantidades eram insuficientes para influenciar um processo de coagulação por descarga.

Lange <sup>(8)</sup> estudou a variação da despolarização da luz de Tyndall com a idade do sole, e verificou que esta aumentava; o  $As_2O_5$  também diminuía a velocidade de envelhecimento. A variação da constante dieléctrica foi estudada por Errera <sup>(12)</sup>, e aumenta com o tempo; este aumento só pode ser atribuído à existência de partículas orientáveis pelo campo eléctrico, isto é, de dipolos, e estes podem formar-se por polarização da dupla camada duma partícula alongada <sup>(15)</sup>. Boehm estudou as fotografias, com raios X, dum sole que se esgotava por um tubo; verificou que, para soles velhos, obtinha diagramas de varetas orientadas, o que não sucedia com os novos. Hüttig e Koenig <sup>(16)</sup> estudaram o envelhecimento de geles; verificaram que, com o tempo, se formavam compostos cristalinos. Rabinerson <sup>(17)</sup> notou que as anomalias da viscosidade se acentuavam à medida que o sole ia envelhecendo. A anisotropia magnética foi recentemente estudada por Zoher <sup>(18)</sup>.

Uma conclusão evidente do que acabamos de dizer é que, quando o sole envelhece, se vão formando varetas, tanto mais compridas quanto maior é a idade; estas devem ser muito menos solúveis do que a forma amorfa.

O mecanismo da formação das varetas foi atribuído por Zocher a uma coagulação ordenada (geordnete Koagulation), e, então, a diferença de solubilidade seria explicada pela diferença de tamanho. Esta explicação foi abandonada, mesmo por Zocher<sup>(19)</sup>, pois Freundlich e colaboradores verificaram que a velocidade de formação das agulhas era independente da quantidade de electrólito, o que já não sucedia com a benzo-purpurina. Zsigmondy notou o desaparecimento de certas partículas e a formação de outras, o que não seria aceitável, caso fôsem formadas pela mesma substância.

A variação de solubilidade com o raio aparente, é dada pela fórmula de Ostwald<sup>(20)</sup>:

$$\log \frac{s_2}{s_1} = \frac{3\gamma}{\rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right),$$

$s_1$  e  $s_2$  = solubilidades que correspondem aos raios  $r_2$  e  $r_1$   
 $\rho$  = densidade de substância  
 $\gamma$  = tensão superficial de partícula

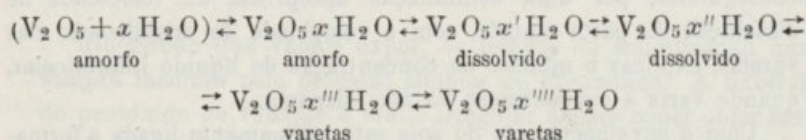
e, se considerarmos a tensão superficial da ordem de grandeza da determinada, por Hullett<sup>(21)</sup>, para o gesso (136 ergs), temos que admitir, para explicar as diferenças de solubilidade, relações, entre os raios aparentes, extraordinariamente grandes; para o gesso uma relação, entre os raios, de  $\frac{1}{100}$  corresponde a solubilidades que estão

na relação  $\frac{18}{15}$ . Necessariamente, a tensão superficial de contacto da partícula com o líquido intermicelar, é muito mais pequena, pois noutro caso a solução seria instável; não podemos, de maneira nenhuma, por êste processo, explicar as diferenças de solubilidade.

A melhor maneira de explicar o envelhecimento do sole de  $V_2O_5$ , é supor que as partículas do sole novo são as partículas primárias que se formaram quando juntámos o  $HCl$  ao  $NH_4VO_3$  (como foram formadas durante uma precipitação muito rápida, são amorfas); o sagregados que se agitam com água, são peptizados, e assim obtemos o sole novo. As partículas amorfas hidratam-se e uma parte dos hidratos é dissolvida, subindo a concentração, do líquido intermicelar, em  $V_2O_5$ . Quando a concentração dêste atinge um certo valor, o líquido está fortemente sobresaturado relativamente à forma estável, que constitui as varetas, e formam-se germens destas;



à volta destes germens deposita-se o  $V_2 O_5$  dissolvido, que vai sendo regenerado à custa das partículas amorfas. Quando a velocidade de dissolução destas já não pode compensar a perda resultante da cristalização nas varetas, a concentração do líquido intermicelar vai diminuindo até atingir o valor correspondente à solubilidade da forma estável. Possivelmente, depois, as varetas que foram formadas a partir de compostos mais hidratados, vão-se desidratando. Esta série de transformações é explicada pelo esquema semelhante ao de Van der Lee <sup>(3)</sup>:



Com este esquema explicamos a variação de propriedades que acompanha o envelhecimento. A viscosidade aumenta não só devido à hidratação, mas também devido à formação de partículas alongadas, e pode diminuir devido à diminuição da parte coloidal, por dissolução ou pela desidratação das varetas. Assim temos uma diminuição seguida dum aumento e, depois, duma nova diminuição; uma evolução muito rápida pode eliminar alguma destas fases. O poder absorvente passa por um mínimo quando a parte coloidal é mínima, isto é, quando a parte amorfa se dissolve e ainda não há formação de varetas. A conductibilidade é máxima, quando o poder absorvente é mínimo, pois nessa altura é máxima a concentração da parte dissolvida; esta é a que mais contribui para a conductibilidade. O aumento de birrefringência e a variação das outras propriedades, não precisam de esclarecimento especial. A concordância não se limita a este aspecto qualitativo, mas os números achados pelos autores referidos acomodam-se bem com a teoria.

Como vimos, a evolução da solução é lenta e devemos atribuir a lentidão a uma, pelo menos, das transformações referidas. Freundlich e colaboradores <sup>(19)</sup>, Van der Lee <sup>(3)</sup> e outros supõem que se trata da velocidade de cristalização das varetas, e assim o efeito do  $As_2 O_5$  seria diminuir esta velocidade; este efeito observa-se, muitas vezes, quando se provoca uma cristalização em presença duma substância facilmente adsorvida <sup>(22)</sup>. Dullberg e Jander <sup>(5 e 7)</sup>, verificaram que os fenómenos que se passam em solução, embora não instantâneos, não tem evolução de meses, como as soluções

coloidais de pentóxido de vanádio; isto favorece a hipótese referida. Contudo, Lange, estudando a velocidade de dissolução das partículas dum sole muito velho (alguns anos), verificou que a velocidade de dissolução era independente da concentração do  $As_2O_5$ ; isso levou-o a supor que êste composto actuava sôbre os fenómenos químicos em solução perfeita. Os dois resultados estão em contração, a não ser que se suponha que o sole velho contém ainda partículas amorfas, pois então eram estas que se dissolviam. Se supusermos que todos os soles teem partículas amorfas e cristalinas, conseguimos, por uma combinação apropriada da velocidade de dissolução da parte amorfa, com a velocidade de cristalização das varetas, explicar o mínimo da concentração do líquido intermicelar, quando varia a concentração da fase dispersa.

Com o envelhecimento do sole está intimamente ligada a formação de tactoides (<sup>23</sup>), que, como já dissemos, são formados por aglomerações de partículas alongadas, orientadas segundo certas direcções. Estes formam-se logo no dia imediato à preparação do sole; na presença de  $As_2O_5$  só aparecem depois de algumas semanas. Um estudo destas ilhas anisotrópicas é feito pelo nosso colaborador Lacerda, num trabalho que aparece brevemente.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Biltz. Ber. Deut. Chem. Ges. 37-1095-1904.
- 2) Gessner. Koll. Beih. 19-2-1924.
- 3) Van der Lee. Onderzoeking over het Vanadium-pentoxyde-sol.
- 4) Dumanski. Koll. Zeit. 33-147-1923.
- 5) Jander. Zeit. an. Chem. 211-49, 212-1-1933, 217-63-1934.
- 6) Jahr. Zeit. phys. Chem. A1 68-283-1934.
- 7) Dullberg. Zeit. phys. Chem. 45-129-1903.
- 8) Lange. Koll. Zeit. 59-162-1932.
- 9) Rabinowitsch e Kargin. Zeit. phys. Chem. 152-24-1931.
- 10) Freundlich e col. Zeit. phys. Chem. 114-161-1924; 119-87-1926, Koll. Zeit. 38-48-1926.
- 11) Zsigmondy e col. Zeit. phys. Chem. 101-292-1922.
- 12) Errera. Koll. Zeit. 51-104-1930.
- 13) Lange. Zeit. phys. Chem. 132-1-1928.
- 14) Boehm. Koll. Zeit. 42-276-1927.
- 15) Bikerman. Journ. Chim. phys. 32-285-1935.
- 16) Hüttig e Koenig. Zeit. an. allg. Chem. 193-81-1930.
- 17) Rabinerson. Koll. Zeit. 69-66-1934, 71-87-1935.
- 18) Zocher. Zeit. phys. Chem. A1 64-55-1933.



- 19) Zoher. Zeit. phys. Chem. 98-293-1921.
- 20) Ostwald. Zeit. phys. Chem. 84-503-1900.
- 21) Hullett. Zeit. phys. Chem. 87-885-1901.
- 22) Ver Freundlich Kapillarchemie I vol., pág. 476.
- 23) Zoher. Koll. Beih. 28-167-1929; Freundlich. Protoplasma. 17-489-1933.

## II) Estudo experimental da tixotropia do pentóxido de vanádio.

No estudo que vamos expor, os tempos de solidificação foram sempre medidos pelo processo simples de Freundlich. A tixotropia do pentóxido de vanádio é muito irregular e, para poder obter resultados comparáveis, é preciso tomar grandes precauções: os frascos em que conservamos os soles devem ser lavados, repetidas vezes, com água quente, sem prejuízo das precauções correntes; os tubos em que medimos a tixotropia, também, depois de tratados pelo método corrente, são tratados com vapor de água durante um quarto de hora; as rólhas devem ser fervidas com água durante duas horas e, neste intervalo, a água mudada repetidas vezes. Como a temperatura influi na velocidade de solidificação, os tubos devem ser conservados num termostato e retirados apenas o tempo preciso para agitar e verificar a solidificação.

Usámos um termostato de Ostwald; o aquecimento era feito com uma lâmpada eléctrica de filamento de carvão, e a regulação de temperatura, com um regulador de tolueno, do tipo corrente. A disposição que empregámos está representada na fig. 7. Quando o mercúrio sobe no regulador, o circuito do acumulador é fechado, e, portanto, desligada a lampada; uma diminuição de temperatura restabelece o aquecimento.

O interruptor do circuito da lâmpada improvisa-se muito bem com uma campainha eléctrica para corrente contínua: isola-se o martelo, do circuito das bobines, e põem-se estas em série com o circuito regulador-acumulador. Um dos polos da lâmpada liga-se ao martelo e o outro polo à rede de iluminação; liga-se o parafuso, que faz o contacto com o martelo, com o outro polo da rede. Em derivação com o circuito do acumulador, convém pôr um condensador do tipo usado para impedir os ruídos radiotelegráficos provocados pelas campainhas eléctricas; assim evitamos a faísca de rotura, que suja a superfície do mercúrio. O aparelho funcionou sempre com

uma regularidade extraordinária, mantendo a temperatura constante, a menos de um décimo de grau, durante semanas seguidas; trabalhou quasi sem interrupção durante seis meses, sendo apenas parado uns instantes em cada semana, para limpar a superfície do mercúrio. A corrente pedida ao acumulador não excedia 0,3 ampéres.

Para fixar os tubos no termostato, usámos uma tábua semicircular, bastante espessa e munida de furos que deixavam passar os

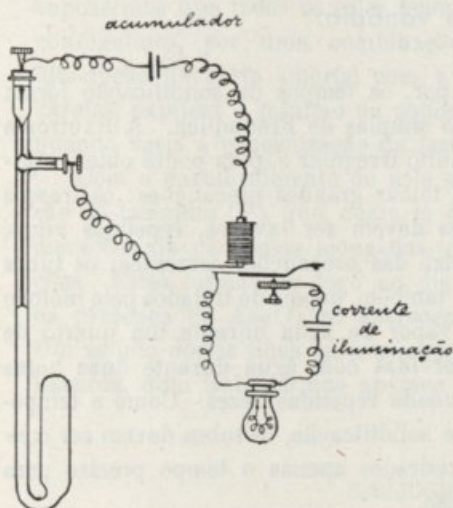


FIG. 7

tubos com pequeno atrito. Esta tábua é colocada sobre o termostato e fixada de maneira que os furos estejam bem verticais; verifica-se isto, facilmente, deixando solidificar um sole tixotrópico, pois quando o tubo está vertical a superfície do gele é perpendicular ao eixo.

Empregámos sempre tubos de vidro da mesma origem; os diâmetros eram de  $8 \text{ mm.} \pm 0,5 \text{ mm.}$  Para obter os soles tixotrópicos deitávamos, com uma pipeta, dois c. c. do sole, num tubo e, depois, com uma microbureta, a água e o electrólito necessários. Por exemplo, para obter os nossos tubos com  $13 \mu \text{M}$  de  $\text{NaCl}$  por litro, deitávamos 2 c. c. do sole e depois 0,6 c. c. de água e 0,4 c. c. de  $\text{NaCl}$  N/10; o electrólito era deitado pouco a pouco e agitando sempre; o volume total do sole era, depois destas adições, 3 c. c. Uma vez o sole preparado, os tubos eram bem rolhados, agitados e metidos no termostato. A temperatura d'êste era de  $30^\circ$ , talvez um pouco alta, mas escolhida assim, porque a água, no verão, chega a atingir  $25^\circ$ ; não poderíamos realizar as nossas experiências.

Para medir o T. S. retirava-se o tubo do termostato, agitava-se bem e colocava-se novamente no seu lugar; depois dum certo tempo, que para T. S. pequenos deve ser medido com um conta-segundos, retira-se o tubo, inverte-se e verifica-se se a superfície se desloca, durante meio minuto; quando não obtinhamos êste resultado, consideravamos o sistema solidificado. É preciso manter o tubo bem



fixo, para não provocar uma liquefação. A maneira mais prática de fazer as medidas, é deixar estar um tempo exagerado e depois ir diminuindo, pouco a pouco, até encontrarmos um intervalo insuficiente para a solidificação; a média, entre este tempo e o imediatamente superior com que houve solidificação, é o T. S. Nunca se deve medir esta grandeza, retirando o tubo, verificando com uma pequena inclinação se a superfície se desloca e tornando a colocar no termostato até que não haja deslocamento; a pequena agitação que corresponde a estas operações, pode fazer variar apreciavelmente o T. S.; quando esta grandeza tem um valor muito grande, e é então que somos tentados a usar este processo, a influência pode ser grande. Um tubo, uma vez retirado, é agitado fortemente e começa-se a medida de novo.

Usámos sempre soles concentrados, o que, para o pentóxido de vanádio, corresponde a concentrações maiores do que 2 0/0. Falaremos em primeiro lugar dos soles novos, isto é, dos que foram estudados um ou dois dias depois da preparação.

Para vermos como varia, o T. S., com a concentração do electrolito, temos a tabela 1. Tanto nesta como nas seguintes, o número que figura a seguir ao número do sole (em notação romana), é o número de grs. do  $V_2O_5$  por 100 c. c.; o número que se segue representa a relação, multiplicada por  $10^2$ , entre a concentração do  $NH_3$  e

TABELA 1

Conc. do elect.	10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M
Sole I 1,97 3,6	} T. S.	10'	15''
Sole II 1,34 3,7	} T. S.	90'	7'
Sole III 1,52 3,4	} T. S.	20'	2' 30''
Sole IV 1,75 3,4	} T. S.	15'	2'

a do  $V_2O_5$ ;  $\mu M$  representa um milimole de electrólito por litro. Tôdas as tabelas se referem ao  $NaCl$ .

Nota-se bem que o T. S. é tanto maior quanto menor fôr a concentração do electrólito. Vê-se também que o T. S. diminui quando aumenta a concentração de  $V_2O_5$ ; êste resultado nem sempre é tão evidente para intervalos de concentração pequenos, como os que usámos.

Tentámos obter geles tixotrópicos com concentrações de electrólito mais elevadas, mas a tixó-instabilidade é tão grande que não obtinhamos resultados comparáveis. O mesmo sucedeu quando quisemos substituir o  $NaCl$  por outro electrólito com maior poder coagulante.

Os resultados apresentados na tabela 1 foram obtidos numa primeira agitação do sole, logo a seguir à preparação. Se deixarmos o sole repousar durante algum tempo ou se continuarmos a agitação, o tempo de solidificação varia. Os resultados estão reunidos nas tabelas 2 e 3.

TABELA 2

Conc. de el.		Sole I			Sole II		
		10 $\mu M$	13 $\mu M$	16 $\mu M$	10 $\mu M$	13 $\mu M$	16 $\mu M$
1.º dia	1.ª agit.	10'	15''	inst.	90'	7'	3'
	2.ª agit.	14'	30''	—	—	—	—
	3.ª agit.	—	40''	—	—	—	—
2.º dia	1.ª agit.	—	2' 10''	1' 20''	—	14'	6' 30''
	2.ª agit.	—	2' 50''	5'	—	—	—
	3.ª agit.	—	—	12'	—	—	—
3.º dia	1.ª agit.	—	4'	—	—	—	—

As tabelas indicam que tanto a agitação como o envelhecimento do sole tixotrópico provocam um aumento do T. S. Com o tubo de 16  $\mu M$  do sole I, o T. S. subiu tanto, que se tornou maior do que o que corresponde ao sole com menos electrólito. O aumento de T. S., quando a concentração do electrólito ultrapassa um certo



valor, é um fenómeno conhecido, e observámo-lo não só aqui como nos soles adicionados com mais electrólito, a que não nos referimos por os T. S. serem muito irregulares.

TABELA 3

Conc. de el.		Sole III			Sole IV		
		10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M	10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M
1.º dia	1.º agit.	20'	2' 20''	25''	15'	1' 55''	55''
	2.º agit.	—	—	—	—	—	—
	3.º agit.	—	—	1'	—	—	—
2.º dia	1.º agit.	22'	4' 30''	—	15'	2' 45''	—
	2.º agit.	—	8'	—	18'	—	—
3.º dia	1.º agit.	—	19'	19'	—	3' 30''	—

Os soles que contem pequenas quantidades de  $As_2O_5$  comportam-se duma maneira diferente; a tabela 4 mostra-nos alguns resultados. Os soles V e VI só diferem do sole IV pelo seu conteúdo em  $As_2O_5$ , pois foram obtidos numa mesma preparação que dividi-

TABELA 4

Conc. de el.	10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M
Sole V 1,75 3,4 0,5 $\mu$ M de $As_2O_5$	20'	5' 30''	1'
Sole VI 1,75 3,4 1 $\mu$ M de $As_2O_5$	30'	14'	1'
Sole VII 1,27 3,8 1,0 $\mu$ M de $As_2O_5$	90'	15'	3' 30''

mos em 3 partes, juntando então o  $As_2O_5$ . Parece que êste composto aumenta o T. S. Isto vê-se facilmente comparando os soles IV, V, VI, e os soles VII e II que tem pouco mais ou menos a mesma concentração. São, contudo, estes os únicos resultados que temos sôbre êste aspecto e reservamos a nossa opinião.

Uma influência nítida parece existir na variação do T. S. com a agitação e como o tempo. Os nossos resultados estão registados na tabela 5.

TABELA 5

Conc. de el.	Sole V			Sole VI			Sole VII		
	10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M	10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M	10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M
1.º dia	20'	5' 30''	1'	30'	14'	1'	90'	15'	1'
2.º dia	33'	9'	3'	45'	13'	3'	—	15'	15'
3.º dia	—	—	—	—	—	—	—	15'	60'

Pelo menos nos tubos com 13  $\mu$  M, que são os que se medem com maior precisão, o T. S. varia menos com o tempo e com a agitação.

Com os soles velhos, a tixotropia tem outra marcha, e, na tabela 6, indicamos os resultados obtidos com uma porção do sole III que deixámos envelhecer e com que, depois, preparámos as séries de soles tixotrópicos.

TABELA 6

Idade do sole	20 dias			27 dias	34 dias	41 dias
	10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M	13 $\mu$ M	13 $\mu$ M	13 $\mu$ M
1.º dia	4 <sup>h</sup>	20'	20'	30'	1 <sup>h</sup> 20'	> 2 <sup>h</sup> 30'
2.º dia	> 4 <sup>h</sup>	30'	20'	40'	2 <sup>h</sup>	1 <sup>h</sup> 45'
3.º dia	> 4 <sup>h</sup>	Inst. por ag.	Inst. por ag.	Inst. por ag.	Inst. por ag.	10'
4.º dia	—	—	—	—	—	Inst. por ag.



Parece que, com a idade, o T. S. aumenta. O efeito da agitação e do envelhecimento em presença do electrólito, são totalmente diferentes; o T. S. parece passar por um máximo; a diminuição de T. S. é muito rápida.

Estes resultados levaram-nos a investigar mais pormenorizada-mente o fenómeno.

Preparámos 300 c. c. dum sole com 2,54<sup>0</sup>/<sub>0</sub> de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e com  $r = 3,5$ . Êste sole foi dividido em quatro partes e estas conservadas em frascos diferentes; a cada um de dois frascos juntamos 0,25  $\mu$ M de As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Um dos soles com As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi guardado afim de o deixar envelhecer, e o mesmo fizemos com outro que não continha esta substância. Com cada um dos outros dois preparámos, pelo método descrito, 12 tubos contendo soles tixotrópicos com 1,52<sup>0</sup>/<sub>0</sub> de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 13  $\mu$ M de NaCl; estes foram preparados um ou dois dias depois de obter o sole inicial.

Os 24 tubos, bem rolhados e numerados, foram colocados no termostato. Fazíamos medidas com intervalos de dois ou três dias e, depois da medida, um dos tubos era retirado, e o sole diluído, a 5 vezes o seu volume, com uma solução de NaCl com a concentração do liquido intermicelar; nesta solução medimos a turvação com o fotómetro de Pulfrich (fabrico da casa Zeiss). A turvação é, neste aparelho, dada pela relação entre a luz emitida, perpendicularmente ao sentido de iluminação, pelo tubo, e a luz emitida, nas mesmas condições, por um prisma leitoso tomado como padrão; o aparelho está suficientemente espalhado para ser desnecessária a descrição, que se encontra facilmente nos folhetos editados pelo fabricante.

Os resultados obtidos com o sole novo sem As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, estão indicados na tabela 7. O sole foi preparado em 31/7/934 e as séries feitas em 2/8/934.

TABELA 7

Data da medida	3/8	6/8	8/8	10/8	13/8	15/8	17/8	21/8
Tubos medidos	1-10	2-10	3-10	4-10	5-10	6-10	7-10	8-10
T. S. corresp.	5' 30''	36'	50'	1 <sup>b</sup> 30'	2 <sup>b</sup>	3 <sup>b</sup>	4 <sup>b</sup>	> 5 <sup>b</sup>
Tubo medido	1	2	3	4	5	6	7	8
Turvação corresp.	8,4	5,6	4,2	1,7	1,3	0,5	0,8	2

Além do que está indicado na tabela, medimos, em 10/8, o T. S. e a turvação do tubo 11, que ainda não tinha sido agitado; os valores achados foram 20' e 7,1 respectivamente. Em 17/8 fizemos o mesmo com o tubo 12, também não agitado até essa altura; os resultados obtidos foram 30' e 5,2.

Os resultados obtidos com o sole novo contendo arsénio, sendo as séries preparadas exactamente nas mesmas condições das anteriores, estão indicados na tabela 8.

TABELA 8

Data da medida	3/8	6/8	8/8	10/8	13/8	15/8	17/8	21/8
Tubos medidos	1—10	2—10	3—10	4—10	5—10	6—10	7—10	8—10
T. S. corresp.	5' 30''	15'	30'	40'	40'	1 <sup>b</sup>	1 <sup>b</sup> 30'	3 <sup>b</sup>
Tubo medido	1	2	3	4	5	6	7	8
Turvação corresp.	8,1	6,5	4,1	2,8	2,5	1,7	1,2	1,8

Além do que está indicado na tabela, medimos, em 10/8, o T. S. e a turvação do tubo 11, ainda não agitado; os valores achados foram, respectivamente, 20' e 8,3. O mesmo fizemos com o tubo 12, também nas mesmas condições, em 17/8; os valores achados foram 30' e 5,1.

Estudando as tabelas, vemos que o T. S. aumenta com o tempo, mas que a agitação tem uma influência enorme. Os soles que contem arsénio são muito menos sensíveis à agitação do que os outros; a variação do T. S., só com o tempo, não é apreciavelmente influenciada pelo  $As_2O_5$ . Não notámos o efeito do  $As_2O_5$  sobre o T. S., do sole, na primeira agitação, mas as soluções que usámos tinham muito menor concentração desta substância que as já referidas.

As medidas de turvação são difíceis de interpretar, mas, se admitirmos, com Andrejew<sup>(4)</sup>, que a diminuição da turvação corresponde a uma diminuição da superfície reflectora, chegamos à conclusão provável de que há uma reunião de partículas; esta reunião seria muito mais evidente nos soles sem arsénio. Quando os tubos já foram muito agitados, as medidas de turvação tornam-se muito pouco precisas e os erros atingem a ordem de grandeza das diferenças entre duas determinações correspondentes a datas diferentes; não devemos, por isso, dar excessivo valor às irregularidades que se notam nessa altura. Um aumento de turvação pode ser explicado, sem



recorrer a modificações da superfície, por um maior desvio da esfericidade ou por uma variação do líquido intermicelar e conseqüente variação de índice de refração.

Aproximadamente 20 dias depois de preparado o sole, tomámos os frascos que continham os soles envelhecidos e fizemos uma série de experiências semelhantes às anteriores. Os resultados estão indicados na tabela 9. As séries foram preparadas em 21/8/934 e a primeira medida feita em 23/8. A tabela refere-se a soles sem arsénio.

TABELA 9

Data da medida	23/8	25/8	27/8	30/8	1/9	3/9	6/9
Tubos medidos	1—8	2—8	3—8	4—8	5—7	6	6
T. S. corresp.	1 <sup>h</sup>	1 <sup>h</sup> 45'	2 <sup>h</sup>	2 <sup>h</sup> 30' (1)	2 <sup>h</sup>	2 <sup>h</sup> (2)	inst. por ag.
Tubo medido	1	2	3	4	5	7	6
Turvação corresp.	7,3	5,1	4	1,9	1,7	1,4	0,9

(1) Em 30/8 o tubo 8 tornou-se tixotrópico inst.

(2) Em 3/9 o tubo 7 tornou-se tixotrópico inst.

Além do que está indicado na tabela, foi medido, em 30/8, o tubo 9, ainda não agitado; o T. S. era 2<sup>h</sup> 30' e a turvação 7. O mesmo foi feito em 6/9 com o tubo 10 nas mesmas condições. O T. S. era 1<sup>h</sup> 45' e a turvação 5,8.

Os resultados obtidos com os soles contendo arsénio, e nas mesmas condições da tabela anterior, estão indicados na tabela 10.

TABELA 10

Data da medida	23/8	25/8	27/8	30/8	1/9	3/9	6/9
Tubos medidos	1—8	2—8	3—8	4—8	5—8	6/8	7/8
T. S. corresp.	1 <sup>h</sup> 40'	1 <sup>h</sup> 45'	2 <sup>h</sup>	2 <sup>h</sup>	1 <sup>h</sup> 45'	1 <sup>h</sup> 45'	2 <sup>h</sup>
Tubo medido	1	2	3	4	5	6	7
Turvação corresp.	9,7	7,7	5,9	5	2,4	2,9	2,7

Além do que está indicado na tabela, foi medido, em 30/8, o tubo 9, ainda não agitado; o T. S. era 2<sup>h</sup>, a turvação, 7,6. Em 6/9 fez-se o mesmo com o tubo 10; que estava nas mesmas condições; o T. S. era 1<sup>h</sup> 15', a turvação, 8,2.

Nos tubos sem  $As$  notámos que a agregação deixa de ter, sobre o T. S., a influência que tinha nos soles novos. A agitação também já não provoca, ao princípio, tão grandes variações. Depois dum certo tempo e agitação, nota-se a tendência para o aparecimento de T. S. muito pequenos, como já tínhamos notado. A diminuição não se nota ao mesmo tempo em todos os tubos; exige condições, de reunião de partículas, especiais, que, para pequenas tendências para essas condições, podem ser modificadas por agitações pouco uniformes. As inevitáveis diferenças de agitação são responsáveis pelas diferenças achadas. Nos soles com  $As_2O_5$  notámos a influência regularizadora d'êste, mas nunca a tendência para pequenos T. S.

Para elucidar mais êste ponto preparámos o sole IX com uma concentração de  $V_2O_5$  igual à do sole VIII, mas que, devido a ser proveniente doutra preparação, mostrou um valor de  $r$  igual a 3,1. Dividimos êste sole em quatro partes e procedemos exactamente como no sole VIII. Tomámos, pouco depois da preparação, um sole com  $As_2O_5$  e outro sem êste composto e preparámos, pelo método conhecido, os soles tixotrópicos com 1,52 % de  $V_2O_5$  e 10, 12 e 16  $\mu$  M de  $NaCl$ . As séries foram preparadas em dobrado. Infelizmente não pudemos fazer medidas de turvação, pois o fotómetro que nos tinha sido cedido pelo Laboratório de Química Biológica da Faculdade de Medicina, não podia estar mais à nossa disposição.

Os resultados com o sole novo, sem  $As_2O_5$ , estão indicados na tabela 11. O sole foi preparado em 21/8/934 e as séries feitas em 23/8/934.

TABELA 11

Data da medida	1/9/934			10/9/934		
	10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M	10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M
T. S.	$>3^h <4^h$	75'	18'	$>4^h$	90'	45'

Os resultados concordam com os do sole VIII; as variações são mais pequenas porque os soles não foram tão agitados.

Os resultados obtidos com soles que continham  $As_2O_5$ , estão indicados na tabela 12. As condições de preparação foram as da tabela anterior.



Como anteriormente o sole com  $As_2O_5$  comporta-se com mais regularidade.

Com os soles que tínhamos deixado envelhecer, preparámos, em 24/10/934, portanto pouco mais ou menos um mês depois da pre-

TABELA 12

Data da medida	1/9/934			10/9/934		
Conc. do el.	10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M	10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M
T. S.	60'	10'	2'	50'	14'	3'

paração do sole IX, as mesmas séries que anteriormente. As séries foram preparadas em quadruplicado e os T. S. medidos com todos os tubos, excepto em 4/10 em que medimos apenas uma série; os T. S. mostraram-se sempre concordantes.

Os resultados obtidos, com o sole sem arsénio, estão indicados na tabela 13.

TABELA 13

Data da medida	2/10/934			4/10/934			10/10/934		
Conc. do el.	10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M	10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M	10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M
T. S.	>5 <sup>h</sup> <6 <sup>h</sup>	>3 <sup>h</sup> <4 <sup>h</sup>	90'	> 6 <sup>h</sup>	> 6 <sup>h</sup>	Inst. por ag.	> 6 <sup>h</sup>	Inst. por ag.	Inst. por ag.

Em todos os tubos com 13 e 16  $\mu$  M se notou o comportamento delineado no sole VIII.

Os resultados obtidos com os soles contendo  $As_2O_5$ , estão indicados na tabela 14.

Com  $As_2O_5$  nenhuma tendência se notou para a tixotropia instantânea, e, no tubo com 16  $\mu$  M, já se notou um aumento de T. S. Há aqui uma irregularidade que corresponde à pequena diferença entre os T. S. do sole novo e do sole velho, pois êste resultado está em contradição com o obtido com o sole VIII. Contudo, como não agitámos logo no primeiro dia, isto pode ser devido a uma dimi-

nução, do T. S. do sole, com o envelhecimento em presença de electrólito.

Fizemos experiências com soles de três anos de idade, restos das experiências de Coper. A concentração variava entre 1,2 e 0,5 0/0, e o valor de  $r$  era 3,1. Soles com 13 e 16  $\mu$  M de NaCl, conservados durante 10 dias no termostato, não mostraram sinais de solidificação. Agitando durante alguns minutos, transformaram-se num sólido que, agitado, dava o som característico dos soles tixotró-

TABELA 14

Data da medida	2/10/934			4/10/934			6/10/934		
Conc. do el.	10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M	10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M	10 $\mu$ M	13 $\mu$ M	16 $\mu$ M
T. S.	60'	10'	4'	60'	10'	4' 30''	45'	7'	5'

picos instantâneos. Não se tratava de aglomerados de coágulos, pois, juntando umas gôtas de KCl N, dava-se a sinerese, e o aspecto mudava completamente.

Não fizemos observações ultramicroscópicas porque, com sistemas tão concentrados, é impossível obter boas imagens. O mesmo podemos dizer das observações microscópicas.

Antes de nós, a tixotropia do pentóxido de vanádio já tinha sido estudada por Jochims (2) e Coper (3). Um trabalho de Rabinerson (4) foi publicado enquanto realizávamos as nossas experiências.

Os resultados de Jochims estão em contradição com os nossos. Êste autor estudou um sole com 1 0/0 de  $V_2O_5$ ; verificou que a tixotropia era bem definida para concentrações de NaCl compreendidas entre 10 e 16  $\mu$  M. As suas observações foram feitas um ou dois dias depois da preparação do sole, mas, ao contrário do que observámos, o T. S. diminuía com o tempo. É certo que usou soles mais diluídos e trabalhou a temperaturas vizinhas de 15°, mas isso não é suficiente para explicar as diferenças. Alguns ensaios feitos por nós, como orientação, mostraram-nos que a 15° e com as concentrações de Jochims obtinhamos T. S. que aumentavam com o tempo e com a agitação; ao mesmo resultado chegou Coper. Os resultados de Jochims foram já criticados por Zocher (5), pois, na mesma série de experiências, o autor conclui que a presença de electrólito



provoca o aparecimento rápido de tactoides; além disso, os soles formavam tactoides no próprio dia da preparação. Zocher repetiu as experiências com soles igualmente concentrados, e, com as mesmas quantidades de electrólito, verificou que os tactoides só se formavam sete dias depois da preparação, e em tanto menor quantidade quanto maior é a concentração do electrólito. Experiências feitas pelo nosso colaborador Lacerda levam à mesma conclusão. Parece que Jochims se enganou na idade dos seus soles, ou que estes, por qualquer razão mal determinada, envelheceram muito rapidamente. Jochims não indica a relação  $r$ , mas, como os soles foram obtidos pelo método de Biltz, devia ser da ordem de grandeza que nós determinámos.

Os resultados obtidos por Coper com um sole de 14 dias de idade, estão indicados na tabela 15. A concentração era 1<sup>o</sup>/<sub>0</sub> de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; o sole foi obtido pelo método de Biltz.

TABELA 15

Conc. de NaCl	T. S. 1.º dia	T. S. 2.º dia	T. S. 3.º dia	T. S. 4.º dia
8 $\mu$ M	24 <sup>a</sup>	—	—	—
12,8 >	60'	70'	80'	90'
17,6 >	15'	16'	18'	19'
19,2 >	8'	8'	8'	8'
20,8 >	180''	120''	—	30'
22,4 >	75''	2'	2'	40'
24 >	65''	160''	160''	40'

O sole era mais velho e comportou-se, por isso, com mais regularidade do que os nossos.

Rabinerson (4) estudou soles com mais de 40 dias de idade; os seus resultados estão indicados na tabela 16. Referem-se a um sole de Biltz com 0,711<sup>o</sup>/<sub>0</sub> de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Como vemos, o T. S. diminui com a agitação, como achámos para soles velhos.

Além destes trabalhos, que nos conste, nenhum outro estudo sistemático, sobre a tixotropia do pentóxido de vanádio, foi publicado.

Szegvari e Schalek limitam-se a dizer que obtiveram soles tixotrópicos, com o  $V_2O_5$ .

TABELA 16

Conc. de NaCl	Tempo decorrido depois da junção do sal (dias)									
	1	2	3	4	6	7	9	12	18	14
37,5 $\mu$ M	2', 0'	0'								
30 >	11', 4'	4', 0'	0'							
25 >	18'	16'	17'	18'	0'					
20 >		180'	105'	80'	90'	60'	60'	30'	2'	0'
15 >					330'	255'	198'	80'	30'	0'

### Interpretação dos resultados.

As irregularidades, encontradas na tixotropia do pentóxido de vanádio, encontram-se em muitos outros geles tixotrópicos. Até o próprio hidróxido de ferro, que dá resultados que se reproduzem facilmente, tem um T. S. que diminui um pouco com a agitação. Casos em que o T. S. aumenta com a agitação e com o tempo, foram observados por Papkova-Kwitzel <sup>(6)</sup> com a benzopurpurina e com a crisofenina.

Jochims <sup>(2)</sup> relaciona a tixotropia com a formação de tactoides e supõe que a presença destes indica uma tendência para aquela. Pretende ter visto, com o ultramicroscópio, varetas entrelaçadas, e a estas atribui a solidez do gele. Ao entrelaçamento atribuímos nós a solidificação dos soles velhos, mas não a dos soles novos, como os de Jochims. Os resultados experimentais deste autor já foram criticados.

Coper tem um ponto de vista contrário ao de Jochims e atribui aos tactoides as irregularidades observadas no sole de pentóxido de vanádio; na sua opinião a presença de tactoides perturbará a tixotropia. Numa das suas experiências separou por sedimentação um tactósole (sole com tactoides) dum atactósole (sole sem tactoides) e diluiu o primeiro até atingir concentrações semelhantes às do segundo. Com medidas de T. S. verifica que o comportamento é diferente e que o atactósole se comporta com mais regularidade; o T. S. do atac-



tósole é mais curto e diminui com o tempo, ao passo que o T. S. do tactósole aumenta com o tempo.

Discordamos da interpretação de Coper, e supomos que a diferença de comportamento é devida à diluição do sole com água, e conseqüente dissolução de  $V_2O_5$ ; as partículas do sole diluído aproximam-se da forma esférica. Coper compara ainda o T. S. dum sole novo com  $As_2S_3$ , com o T. S., do mesmo sole, três meses depois, e verifica que o T. S. aumentou; não fez, neste caso, experiências sobre a variação do T. S. com o tempo e com a agitação; atribui o aumento de T. S. à presença de tactóides. Adiante veremos como interpretamos êste resultado, a que também chegámos.

Não julgamos que os tactóides tenham uma influência imediata sobre a tixotropia, pelo menos, com as concentrações de electrólito que usámos. Zocher (<sup>5</sup>) demonstrou que, se a uma solução contendo muitos tactóides juntamos electrólito e agitamos, o reaparecimento dêstes, que é imediato para soles sem electrólito, dá-se tanto mais lentamente quanto maior é a concentração dêste; para soles com concentrações de  $NaCl$  da ordem de grandeza das que usámos, geralmente, não reaparecem. Mesmo Jochims (<sup>2</sup>) nunca viu tactóides nos seus soles tixotrópicos. Pode ser que, quando os T. S. são muito grandes, estes se formem; então devemos esperar um aumento de T. S., pois, como a concentração de  $V_2O_5$  no tactóide é maior, a solução restante é diluída. Quando os T. S. são curtos, a evolução do sistema dá-se num sentido completamente diferente. A formação de tactóides é comparada, pelo nosso colaborador Lacerda, com a separação de duas fases, por arrefecimento, dum gás, abaixo do ponto crítico; o trabalho, em que se defende esta hipótese, aparece brevemente.

Os resultados experimentais de Rabinerson (<sup>4</sup>) concordam com os nossos, mas discordamos da interpretação dêste autor. Rabinerson atribui a diminuição de T. S. a uma coagulação desordenada, supondo que esta forma organismos muito rígidos, que se não desfazem por agitação; mais adiante, supõe que um aumento de temperatura desfaz os organismos ordenados, provocando a coagulação desordenada e uma liquefação do gele. As duas interpretações estão evidentemente em contradição. Papkowa-Kwitzel (<sup>6</sup>) que estudou a tixotropia da benzopurpurina e crisofenina, verificou que o T. S. aumenta com a agitação; atribui isso a uma coagulação desordenada, estranhando que o mesmo fenómeno provoque, no pentóxido de vanádio, uma diminuição. Podendo a diminuição de T. S. ser logicamente



atribuída a uma coagulação ordenada, não compreendemos a necessidade de supor a coagulação desordenada.

Tendo em consideração os resultados atrás referidos e os nossos, propomos, para a tixotropia do pentóxido de vanádio, a explicação que adiante vamos expor, mas que apresentamos como uma simples hipótese de trabalho, pois em Química Coloidal ainda não atingimos a fase das explicações seguras. Com novas experiências, que temos projectadas, pode ser que sejamos obrigados a mudar a nossa opinião. Contudo, aquilo que até hoje se conhece, é explicado, pelo menos, qualitativamente; enquanto a tixotropia não puder ser medida com maior precisão, temos de renunciar ao lado quantitativo.

Supomos que a tixotropia do pentóxido de vanádio é provocada pelos dois mecanismos propostos, isto é, pela formação duma camada rígida de solvatos e pelo entrelaçamento de partículas alongadas. *Quando o sole é novo e as partículas não se afastam apreciavelmente da forma esférica, o mecanismo é o primeiro; quando o sole é velho e as varetas estão já bem formadas, o mecanismo é o segundo.* Assim, no sole novo, a agitação e o envelhecimento, provocando a reunião das partículas, fazem aumentar o T. S.; no sole velho (idade maior que 40 dias), em que as partículas são muito alongadas, uma coagulação, não muito diferente da ordenada, provocará um aumento, do comprimento da partícula, apreciável, e, portanto, uma diminuição do T. S.; é por isso que esta grandeza diminui com o tempo e com a agitação. Nos soles com idades pouco elevadas, o T. S. é, ao princípio, maior que o do sole novo, pois as partículas não tem um comprimento suficientemente grande para compensar o afastamento do centro de gravidade. Com a agitação, uma coagulação, próxima da ordenada, formará partículas muito alongadas que, pelo seu entrelaçamento, provocam a solidificação; assim, o T. S. pode diminuir.

O máximo de T. S. explica-se supondo que, ao princípio, se faz sentir mais o efeito da distância e, para o fim, se faz sentir mais o efeito do aumento do comprimento. O comprimento da partícula é inversamente proporcional ao número de partículas por unidade de volume; a distância entre os centros de gravidade é inversamente proporcional à raiz cúbica da mesma grandeza. Assim se compreende a existência do máximo.

Explica-se, também, pelo mecanismo referido, a razão de o T. S. para soles velhos, no primeiro período, ser pouco sensível à agitação, pois, nesse caso, as duas causas compensam-se.



Um ponto também a esclarecer é a diminuição rápida do T. S. com a agitação, a partir de certa altura. Temos uma explicação fácil na teoria de Müller (<sup>7</sup>), pois, como vimos, a agitação só influi apreciavelmente quando o raio aparente da partícula ultrapassa um certo valor e, daí em diante, a coagulação torna o efeito cada vez maior; a marcha torna-se autocatalítica. Nas experiências de Rabinerson também se nota a diminuição rápida.

No que diz respeito aos soles com  $As_2O_5$ , temos de supor que este diminui a aderência entre partículas; daí o seu efeito regulador tanto nos soles novos como nos velhos. A diminuição de T. S., nos soles velhos, nunca é acentuada como no caso de não haver  $As_2O_5$ ; as varetas são menos alongadas e tem uma aderência menor.

Pode-se objectar à nossa explicação que, na tixotropia dos soles novos, se nota bem a influência da concentração do electrólito, o que é contrário ao primeiro mecanismo. Isto, contudo, não é verdade, pois, sendo as forças repulsivas maiores, a rigidez deve, para as manter unidas, ser maior; como a rigidez aumenta com o tempo, o T. S. deve ser maior.

Os nossos resultados não estão em contradição com os de Kallmann e Kreidl (<sup>8</sup>). Estes autores verificaram que a constante dielétrica pouco variava quando passavam do sole para o gele, mas trabalharam com soles com uma idade superior a três meses.

Não consideramos, como já dissemos, a nossa explicação definitiva e propomo-nos elucidar melhor o assunto, com uma nova série de experiências.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) Anirejew. Koll. Zeit. 57-39-1931.
- 2) Jochims. Koll. Zeit. 41-215-1927.
- 3) Coper. Rev. da Fac. de Ciências da Univ. de Coimbra. 11-208-1932.
- 4) Rabinerson. Koll. Zeit. 68-305-1934.
- 5) Zoher. Koll. Beih. 28-167-1929.
- 6) Papkova-Kwitzel. Koll. Zeit. 69-57-1934.
- 7) Müller. Koll. Beih. 27-223-1928.
- 8) Kallman e Kreidl. Zeit. phys. Chem. A 159-322-1932.

RUY GUSTAVO COUCEIRO DA COSTA

Professor auxiliar da Faculdade de Ciências

The first of these is the fact that the United States is a young nation, and that its history is a history of growth and expansion. The second is the fact that the United States is a nation of immigrants, and that its history is a history of the struggle for a better life for all.

The third is the fact that the United States is a nation of free men, and that its history is a history of the struggle for freedom and justice for all. The fourth is the fact that the United States is a nation of peace-loving people, and that its history is a history of the struggle for peace and harmony for all.

The fifth is the fact that the United States is a nation of progress, and that its history is a history of the struggle for progress and improvement for all. The sixth is the fact that the United States is a nation of hope, and that its history is a history of the struggle for hope and optimism for all.



# INDICE

## PARTE I

### Noções gerais sôbre coloides

I) Definição de coloides . . . . .	1
II) Constituição da particula coloidal . . . . .	7
III) Hidratação da particula coloidal . . . . .	14
IV) Forma das partículas coloidais . . . . .	23
V) Dimensões e pêso da particula coloidal — Medidas por contagem directa	31
Métodos fundados nos fenómenos que se passam quando a luz atravessa um coloide . . . . .	32
Método interferométrico de Gerhardt . . . . .	33
Métodos baseados no estudo da difracção dos Raios X . . . . .	33
Ultrafiltração . . . . .	35
Métodos fundados no estudo da difusão livre . . . . .	48
Medidas de sedimentação sob a acção da gravidade . . . . .	51
Sedimentação sob a acção da fôrça centrífuga . . . . .	54
Método baseado na medida da constante dieléctrica . . . . .	63
Métodos fundados em medidas de viscosidade . . . . .	64
Conclusão . . . . .	66
VI) Potencial $\zeta$ . Estrutura da dupla camada . . . . .	71
Resultados experimentais . . . . .	86
VII) Estabilidade das soluções coloidais . . . . .	89
Estudo experimental da coagulação . . . . .	106
VIII) Geles . . . . .	110
IX) Envelhecimento dos soles e geles. Adaptação . . . . .	113
X) Tixotropia . . . . .	115

## PARTE II

### Tixotropia do pentóxido de vanádio

I) O sole de pentóxido de vanádio . . . . .	132
II) Estudo experimental da tixotropia do pentóxido de vanádio . . . . .	143
Interpretação dos resultados . . . . .	156

# INDICE

## Noções gerais sobre ocelos

1		I - Ocelos em geral	
2		II - Ocelos em particular	
14		III - Ocelos em particular	
21		IV - Ocelos em particular	
21		V - Ocelos em particular	
22		VI - Ocelos em particular	
23		VII - Ocelos em particular	
24		VIII - Ocelos em particular	
25		IX - Ocelos em particular	
26		X - Ocelos em particular	
27		XI - Ocelos em particular	
28		XII - Ocelos em particular	
29		XIII - Ocelos em particular	
30		XIV - Ocelos em particular	
31		XV - Ocelos em particular	
32		XVI - Ocelos em particular	
33		XVII - Ocelos em particular	
34		XVIII - Ocelos em particular	
35		XIX - Ocelos em particular	
36		XX - Ocelos em particular	
37		XXI - Ocelos em particular	
38		XXII - Ocelos em particular	
39		XXIII - Ocelos em particular	
40		XXIV - Ocelos em particular	
41		XXV - Ocelos em particular	
42		XXVI - Ocelos em particular	
43		XXVII - Ocelos em particular	
44		XXVIII - Ocelos em particular	
45		XXIX - Ocelos em particular	
46		XXX - Ocelos em particular	
47		XXXI - Ocelos em particular	
48		XXXII - Ocelos em particular	
49		XXXIII - Ocelos em particular	
50		XXXIV - Ocelos em particular	
51		XXXV - Ocelos em particular	
52		XXXVI - Ocelos em particular	
53		XXXVII - Ocelos em particular	
54		XXXVIII - Ocelos em particular	
55		XXXIX - Ocelos em particular	
56		XL - Ocelos em particular	
57		XLI - Ocelos em particular	
58		XLII - Ocelos em particular	
59		XLIII - Ocelos em particular	
60		XLIV - Ocelos em particular	
61		XLV - Ocelos em particular	
62		XLVI - Ocelos em particular	
63		XLVII - Ocelos em particular	
64		XLVIII - Ocelos em particular	
65		XLIX - Ocelos em particular	
66		L - Ocelos em particular	

## Técnicas de trabalho de campo

67		I - Técnicas de trabalho de campo	
68		II - Técnicas de trabalho de campo	
69		III - Técnicas de trabalho de campo	



Notem-se, entre outras, as seguintes emendas

Pág.	Linha	Onde se lê :	Leia-se :
1	27	inferiores $1 \mu$	inferiores a $1 \mu$
12	20	com uma prova	como uma prova
26	1.ª fórmula	$N$ $N =$ número de Avogadro	$nN$ $n =$ número de Avogadro
30	9	grande pode-se notar	grande, êste pode-se notar
35	4	a um electrão	um electrão
50	23	causas êrro	causas de êrro
54	23	ultracentrifuga	ultracentrifugadora
54	24	vezes o pêso	vezes superior ao pêso
56	3.ª fórmula	$M_k(1-V_k \rho) + \pi_i M_i(1-V_i \rho)$	$(M_k(1-V_k \rho) + \pi_i M_i(1-V_i \rho))$
63	3.ª fórmula	$R$	$k$
73	4.ª fórmula	$1 + \dots - \frac{11}{96} e^{-\lambda a} \int_{\infty}^{\lambda a} e^{-x} dx$	$\left( 1 + \dots - \frac{11}{96} e^{-\lambda a} \int_{\infty}^{\lambda a} \frac{e^{-x}}{x} dx \right)$
78	5.ª fórmula	$\zeta_1 = \zeta_1 - \dots$	$\zeta_1 = \zeta - \dots$
97	4.ª fórmula	$0 = \frac{dN}{dT} D_r \operatorname{div} (\operatorname{grad} N) = 0$	$\frac{dN}{dT} = D_r \operatorname{div} (\operatorname{grad} N) = 0$
137	6	$k_1$	$k$
140	30	o sagregados	os agregados.
144	35 e 36	agitava-se colocava-se retirava-se	agita-se coloca-se retira-se
145	5	de deve	se deve



Notizen zu den folgenden Aufgaben

1	1	1
2	2	2
3	3	3
4	4	4
5	5	5
6	6	6
7	7	7
8	8	8
9	9	9
10	10	10
11	11	11
12	12	12
13	13	13
14	14	14
15	15	15
16	16	16
17	17	17
18	18	18
19	19	19
20	20	20
21	21	21
22	22	22
23	23	23
24	24	24
25	25	25
26	26	26
27	27	27
28	28	28
29	29	29
30	30	30
31	31	31
32	32	32
33	33	33
34	34	34
35	35	35
36	36	36
37	37	37
38	38	38
39	39	39
40	40	40
41	41	41
42	42	42
43	43	43
44	44	44
45	45	45
46	46	46
47	47	47
48	48	48
49	49	49
50	50	50
51	51	51
52	52	52
53	53	53
54	54	54
55	55	55
56	56	56
57	57	57
58	58	58
59	59	59
60	60	60
61	61	61
62	62	62
63	63	63
64	64	64
65	65	65
66	66	66
67	67	67
68	68	68
69	69	69
70	70	70
71	71	71
72	72	72
73	73	73
74	74	74
75	75	75
76	76	76
77	77	77
78	78	78
79	79	79
80	80	80
81	81	81
82	82	82
83	83	83
84	84	84
85	85	85
86	86	86
87	87	87
88	88	88
89	89	89
90	90	90
91	91	91
92	92	92
93	93	93
94	94	94
95	95	95
96	96	96
97	97	97
98	98	98
99	99	99
100	100	100





