

Dissertação

33
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

HELENE GUSTAVO CONCEIÇÃO DA COSTA

Docente em Química Geral e Física
Laboratório Análise de Toxicologia da UFPA

Noções gerais sobre colóides

Tixotropia do pentóxido de vanádio

Noções gerais sobre colóides

Tixotropia do pentóxido de vanádio

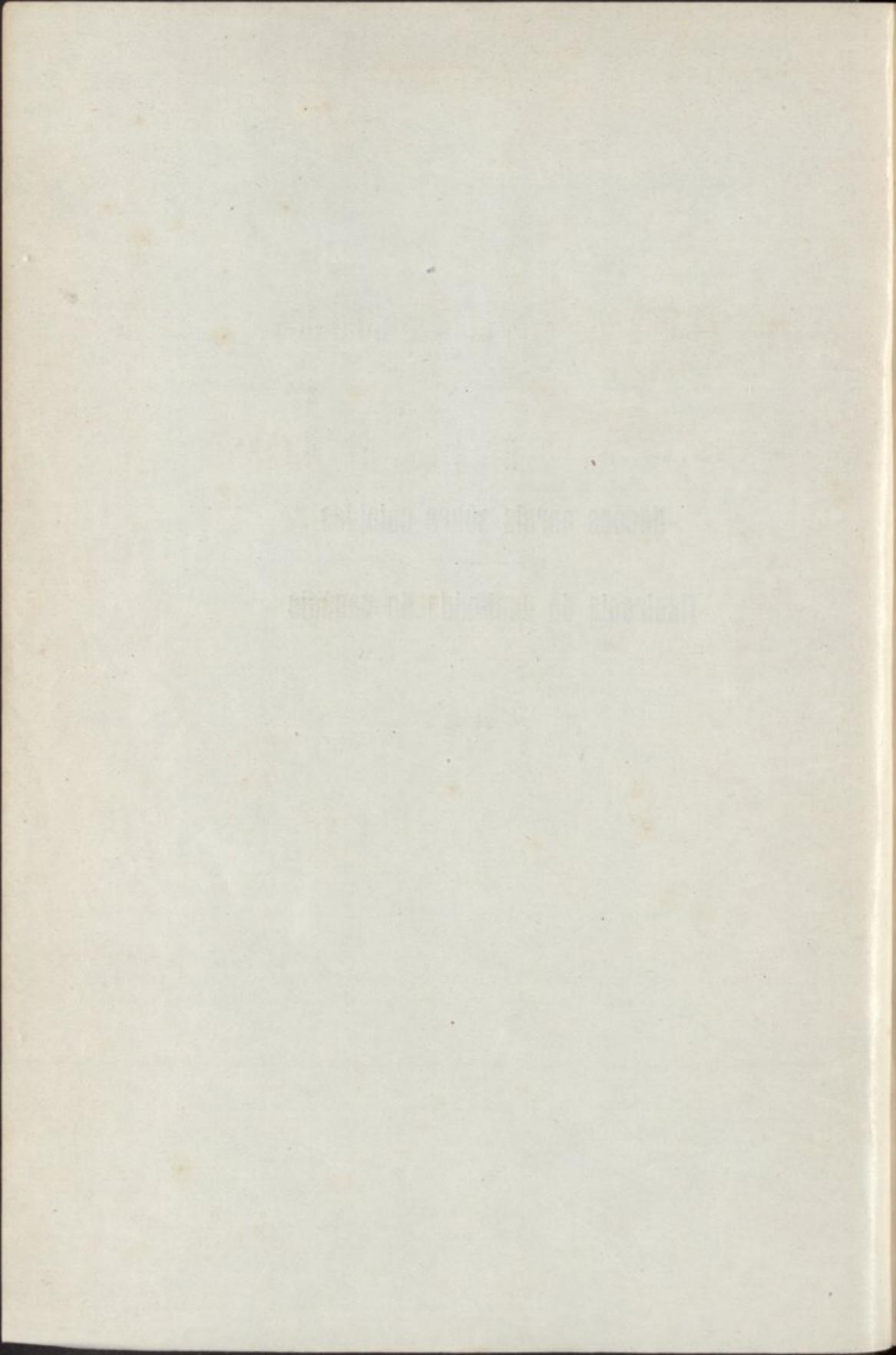


COIMBRA

IMPRESSORA DA ATLÂNTIDA

1938

b 235 88 676



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
1971

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.

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 1μ , 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 (1μ a $1\mu\mu$) apresentarão as propriedades que atribuímos às soluções coloidais. Mesmo algumas soluções tipicamente coloidais são hoje consideradas por Pauli, ⁽¹⁾ Staudinger, ⁽²⁾ Loeb, ⁽³⁾ Duclaux ⁽⁴⁾ 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 ⁽⁵⁾. Para outras partículas temos os estudos de Gans ⁽⁶⁾ e Mie ⁽⁷⁾. 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 1μ , 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 ζ 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 ζ . 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 ζ , e depois novamente pelos correspondentes a uma diminuição. A quantidade de substância peptizada aumenta com ζ , 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 ⁽¹⁰⁾ 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⁽¹¹⁾.

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 distribuidos, 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 distribuidos 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):

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

λ_x = conductibilidade devida à micela,

λ = conductibilidade de sole

λ_μ = 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.

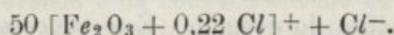
No que diz respeito ao método potenciométrico, o emprêgo das fórmulas de Nernst nunca pode conduzir a resultados exactos, pois essas fórmulas não são applicáveis quando a concentração iónica da solução é apreciável. Deve-se tomar em conta o coeficiente de actividade, o que até agora muitas vezes se despreza,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

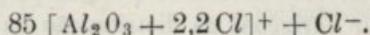
derivam em grande parte da acção dos electrodos sôbre a solução coloidal. O mesmo succede muitas vezes com as soluções perfectas, mas nunca com tanta freqüência.

Vamos dar alguns resultados de cálculos feitos pelos processos citados.

Wintgen e Biltz⁽⁵⁾ 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⁽⁶⁾ 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⁽⁷⁾ 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

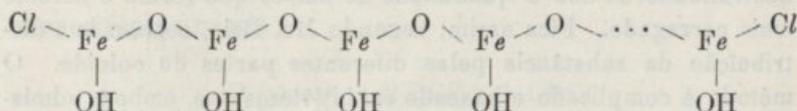
não dissociado, mas, como o anião de ácido gordo é igual ao potássio-ião menos concentração equivalente das partículas, fica-se conhecendo a concentração do anião e do sal não dissociado. A diferença entre a quantidade total de ácido gordo na solução e a soma anião mais sal não dissociado, dá-nos a quantidade 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⁽⁸⁾ 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 ⁽¹⁴⁾ se mostrou homodispersa. Contudo, a analogia entre as soluções coloidais e as soluções perfeitas de electrólitos não é completa, como o demonstra Mukherjee ⁽¹⁵⁾, 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 ⁽¹⁶⁾ 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 ⁽¹⁷⁾ 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 ⁽¹⁸⁾ 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⁽¹⁾ 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⁽²⁾ 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 (³):

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

em que K e ν 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 ν , 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 (⁴), 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⁽⁵⁾ 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⁽⁶⁾ seguiu um processo semelhante.

Gortner e Newton⁽⁷⁾ 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:

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

A = água de hidratação.
 Δ_o = abaixamento de ponto de fusão provocado pelo coloide e açúcar.
 Δ = abaixamento provocado pelo coloide.
 Δ_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⁽⁸⁾, 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⁽⁹⁾. 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⁽¹⁰⁾ e depois Thoenes⁽¹¹⁾ e Robinson⁽¹²⁾ 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, refractométricamente 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, Π_1 a polaridade molar da água livre (dipolos orientáveis), Π_2 a polaridade molar da água de hidratação (dipolos não orientáveis), Π_3 a polaridade molar do colóide, ε 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 ε 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 ϵ 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, α a deformabilidade de Lorenz-Lorentz, μ 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 μ , 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. Êste 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:

$$t_A = \frac{4 \pi \eta_0 \rho^3}{kT}$$

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

t_A = tempo de relaxação

η_0 = viscosidade da solução

ρ = raio da molécula ou partícula

C = velocidade da luz

λ_A = comprimento de onda das radiações

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 :

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

η = viscosidade da solução
 η_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 ⁽¹⁶⁾, 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 ⁽¹⁷⁾ ou a de Eisenschitz ⁽¹⁸⁾ atendem ao desvio da esfericidade e a de Smoluchowski ⁽¹⁹⁾ à carga da partícula. Estas equações tem respectivamente a forma :

Kühn

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

l = comprimento da vareta
 s = secção da vareta

Eisenschitz

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

Smoluchowski

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

λ = conductibilidade da solução
 D = constante dielétrica
 ζ = 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 ⁽²⁰⁾ 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
 ρ_s = densidade da solução
 ρ_a = densidade do líquido intermicelar
 ω = 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⁽²¹⁾. 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⁽²²⁾, mas faltam dados numéricos.

Sobre a retenção mecânica da água veja-se Haller⁽²³⁾. 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⁽²⁴⁾, Foot e Saxton⁽²⁵⁾, Görtner⁽²⁶⁾, 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 sôbre 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 dêsse 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 êsse 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 êsse eixo ⁽¹⁾. 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 ⁽²⁾ 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 obser- vação	Intensidade da luz	Intensidade da luz
			Varetas	Discos
Direc. da cor- rente	Perp. à face menor	Perp. à face maior	menos intensa	mais intensa
Direc. da cor- rente	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 ⁽³⁾ e Gans ⁽⁴⁾.

Segundo Gans ⁽⁵⁾, a relação entre a intensidade da luz não polarizada e a intensidade da luz polarizada, Θ , 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
 Θ_0 = despolarização para diluição infinita
 Θ = 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 ⁽⁶⁾ 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 ⁽⁷⁾, Chaudier ⁽⁸⁾, Procopiu ⁽⁹⁾, Marshall ⁽¹⁰⁾. A birrefringência magnética por Cotton e Mouton ⁽¹¹⁾, Majorana ⁽¹²⁾, Procopiu ⁽¹³⁾, Bjørnstahl ⁽¹⁴⁾, Freundlich e Diesselhorst ⁽¹⁵⁾, Heller e Zocher ⁽¹⁶⁾.

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 ⁽¹⁷⁾ e depois, por um processo mais lógico, por Kuhn ⁽¹⁸⁾.

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° 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
η	= 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 (19) e recentemente por Signer (20).

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 (21) 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 (22), Loeb (23) 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⁽²⁴⁾ e depois Kuhn⁽²⁵⁾ 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 :

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

η = viscosidade de solução
 η_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 (26).

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

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

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

ρ = densidade da solução

ω = 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⁽²⁷⁾, ou então um ultramicroscópio vulgar com um diafragma de azimute de Szegvari⁽²⁸⁾, 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⁽²⁹⁾ para explicar a cor das soluções de ouro obtidas por Steubing⁽³⁰⁾ 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⁽²⁾, 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⁽³⁾ 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⁽⁴⁾ 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⁽⁵⁾; a presença de algumas substâncias pode perturbar o depósito. Contagens directas foram realizadas por Zsigmondy, Wintgen⁽⁶⁾, Reisig⁽⁷⁾, Odén⁽⁸⁾, Wiegner⁽⁹⁾ 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 μ μ por Bechold e Hebler,⁽¹⁰⁾ e Mecklenburg⁽¹¹⁾. Kabelik⁽¹²⁾ 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⁽¹³⁾ 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

λ = 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⁽¹⁴⁾ 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 1μ), 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 ⁽¹⁵⁾ 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

Θ = ângulo entre o raio incidente e o raio difractado

λ = 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 ⁽¹⁶⁾. O mesmo autor ⁽¹⁷⁾ 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⁽¹⁸⁾, Herzog⁽¹⁹⁾, Björnstahl⁽²⁰⁾ 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⁽²¹⁾ 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⁽²²⁾, Schoebitz⁽²³⁾, Laue⁽²⁴⁾, Mongan⁽²⁵⁾ 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 dispondo 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⁽²⁶⁾: 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⁽²⁷⁾, 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^(27 a) 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⁽²⁸⁾, Michaelis⁽²⁹⁾, Duclaux⁽³⁰⁾, Manegold⁽³¹⁾, Erbe⁽³²⁾ 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⁽³³⁾, 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 cm² 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⁽³⁴⁾ 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 cm²

η_s = viscosidade do líquido

λ = 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⁽³⁵⁾ e colaboradores lançam mão da velocidade de diálise e da condutibilidade da membrana.

A velocidade de diálise é definida pela equação :

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

δ = 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 (³⁶) sobre o potencial de membrana permitem decidir entre as duas explicações de Manegold, pois veremos 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 estes os que primeiro se manifestam, sabemos que uma membrana que não acuse o efeito de Michaëlis para determinado electrólito não oferece impedimentos à difusão desse 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 , ∂ 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 ⁽⁴²⁾.

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 ⁽⁴³⁾, e que, para uma mesma substância, a velocidade de diálise desce rapidamente com o diâmetro do poro, mostram-no os trabalhos de Manegold ⁽⁴⁴⁾. 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 ⁽⁴⁵⁾, que tem a vantagem 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 ⁽⁴⁶⁾ essa pressão é dada pela equação:

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

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

A teoria completa do método é devida a Schlesinger ⁽⁴⁷⁾. 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 :

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

η_1 = viscosidade do líquido 1
 η_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⁽⁴⁸⁾, e pelas experiências de Pisa⁽⁴⁹⁾.

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 cm^2
 ΔS = quantidade de água que atravessa 1 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.

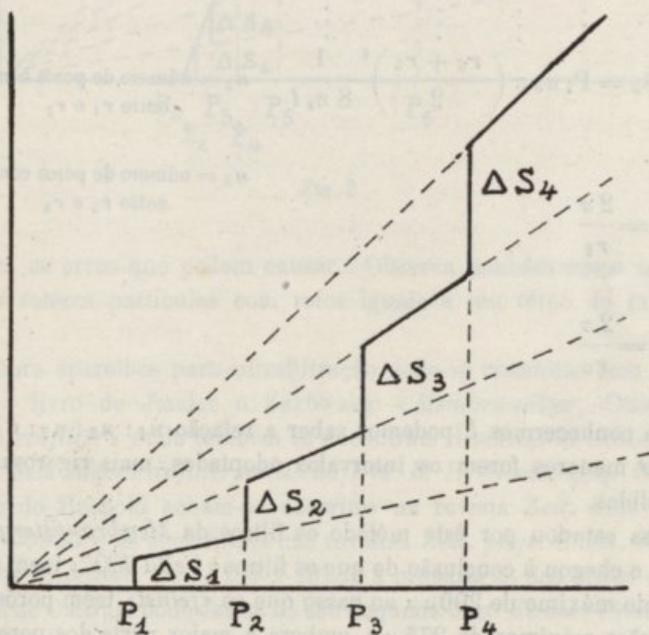


FIG. 1

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

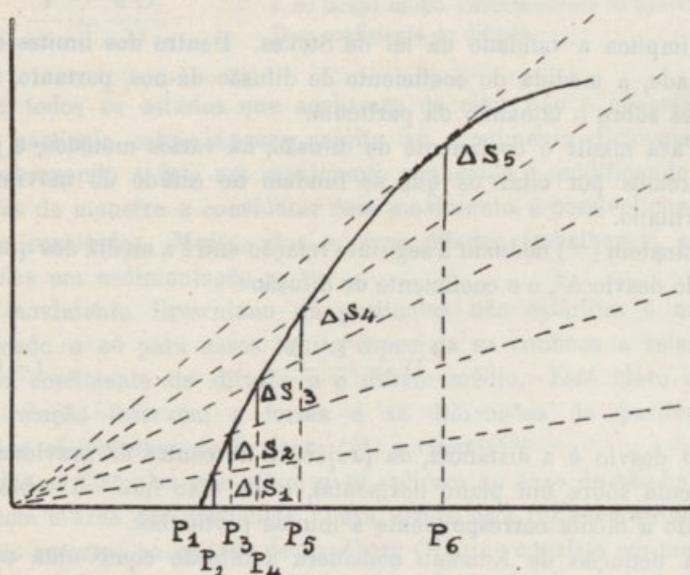


FIG. 2

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.

Sobre 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 (⁵³), ligado com o raio da partícula pela equação :

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

N = número de Avogadro
 η = 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 (⁵¹) deduziu a seguinte relação entre a média dos quadrados do desvio Δ^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. Δ^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 (⁵²), Seddig (⁵³), Henri (⁵⁴), Perrin (⁵⁵), Nordlund (⁵⁶) e outros, confirmam a fórmula, e os métodos usados permitem uma aplicação directa à determinação do tamanho das partículas.

Perrin (⁵⁷) 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 ⁽⁵⁸⁾ 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 :

$$\frac{1}{t} = \frac{2D}{b^2} \quad \begin{array}{l} t = \text{tempo médio correspondente ao desvio } b \\ D = \text{coeficiente de difusão.} \end{array}$$

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 ⁽⁵⁹⁾ e Gans ⁽⁶⁰⁾.

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 ⁽⁶¹⁾ 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 :

$$Q = D \frac{dc}{dx} \quad \begin{array}{l} Q = \text{quantidade de substância que num segundo atravessa } 1 \text{ cm}^2 \\ D = \text{coeficiente de difusão} \\ c = \text{concentração} \\ x = \text{distância de secção a uma origem fixa.} \end{array}$$

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-Mises «*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⁽⁶²⁾, 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 este assunto os trabalhos de Svedberg, Cohen e Bruins⁽⁶³⁾, Fuerth⁽⁶⁴⁾, Thovert⁽⁶⁵⁾, Procopiu⁽⁶⁶⁾, Westgern⁽⁶⁷⁾, etc.

O método difusiométrico tem várias causas erro 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⁽⁶⁸⁾:

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

r_k = raio da particula 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⁽⁶⁹⁾,

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 d'êste método é semelhante ao que estudamos a propósito da ultrafiltração que se funda nos trabalhos de Manegold⁽⁷⁰⁾. Sobre este assunto vejam-se os trabalhos de Frick⁽⁷¹⁾, Fuerth⁽⁷²⁾, Liesegang⁽⁷³⁾, 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 pêso 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:

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

ρ_1 = densidade da partícula
 ρ_2 = " do líquido intermicelar
 φ = 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:

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

z = 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 (⁷⁴), 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 μ . 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 (⁷⁵).

Particularmente elegante e preciso é o método de Odén ⁽⁷⁶⁾, aperfeiçoado por Rinde ⁽⁷⁷⁾, 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 μ .

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

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

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
 ρ = 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 ⁽⁸¹⁾ e Westgern ⁽⁸²⁾, 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 (⁸³ e ⁸⁴).

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
φ	= volume da partícula
ρ_1	= densidade da partícula
ρ_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⁽⁸⁵⁾. 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 massiço, 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 colóides 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 ⁽⁹⁾ 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:

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

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 ⁽⁹¹⁾, 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 ⁽⁹²⁾.

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 (⁹⁴), 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 ⁽⁹⁵⁾, Zsigmondy ⁽⁹⁶⁾, Adair ⁽⁹⁷⁾, Svedberg ⁽⁹⁸⁾, Bjerrum ⁽⁹⁹⁾, Loeb ⁽¹⁰⁰⁾, 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 ⁽¹⁰¹⁾.

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⁽¹⁰²⁾ 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:

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

η_{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⁽¹⁰³⁾, com auxílio da mecânica estatística, mostrou ser a mais provável em cadeias longas; à mesma conclusão chegou Haller⁽¹⁰⁴⁾.

No laboratório de Svedberg⁽¹⁰⁵⁾, 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⁽¹⁰⁶⁾ obteve por centrifugação, para a albumina do ovo, o peso molecular 34500, Soerensen⁽¹⁰⁷⁾, por medidas de pressão osmótica, o valor 34000, Hewit⁽¹⁰⁸⁾ pelo mesmo processo 43000, Groeh⁽¹⁰⁹⁾ por medidas de difusão 2900.

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

Erbe⁽¹¹⁵⁾ 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 ζ . 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 ζ .

Helmholtz e Smoluchowsky ⁽¹⁾ 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
 η = 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
 δ = espessura da dupla camada
 r = raio da molécula

Para pequenos valores de δ , 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 ⁽²⁾ e depois Gyemant ⁽³⁾, 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
 ε = 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 (⁴). 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
 η = 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 ζ .

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 ⁽⁵⁾, 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 ⁽⁶⁾ 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 δ 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:

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

χ = conductibilidade da solução
 L = comprimento da vareta cilíndrica
 r = raio da vareta cilíndrica.

em que χ_{∞} é a conductibilidade superficial da partícula, referida a um 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 χ_{∞} tem valores da mesma ordem de grandeza que χ .

Mueller (¹⁰), 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 (¹¹) 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 ζ 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 (¹²) 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 (¹³) e Kohler (¹⁴) deduziram para explicar os seus próprios resultados, e ainda os de Ettisch e Zwanzig (¹⁵), e outros.

O potencial ζ existe não só entre uma partícula coloidal e uma solução, como também na superfície de contacto de duas fases com dimensões macroscópicas. O potencial ζ manifesta-se na electrosmose e no potencial de corrente. Smoluchowsky (¹⁶) 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 ε que se manifesta entre as extremidades dum capilar quando forçamos através do capilar um líquido de conductibilidade λ , 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 τ_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 τ_{μ} , 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 ζ , 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 ζ 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 ζ .

Uma nova complicação surge quando comparamos o potencial ζ 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 ζ , 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 ζ 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 ζ 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
 Φ_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 ζ 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 ζ 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⁽²¹⁾ 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 ζ . Admitindo a teoria de Stern e supondo válidas as considerações de Henry, a diferença de potencial calculada pelas fórmulas d'este autor, seria a que existe entre a camada adsorvida e a solução.

O máximo do potencial ζ 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 ζ 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⁽²²⁾ e a concordância é muito satisfatória. Os valores dos potenciais de adsorção foram calculados para alguns iões adsorvidos em vidro por White e Urban⁽²³⁾.

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

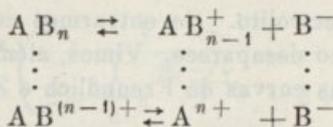
As diferenças de potencial de Nernst não são apenas provocadas por um mecanismo semelhante ao do contacto dum metal com a solução dos seus iões, mas também podem ser devidas á dissolução dum electrólito na massa da partícula, quando os coeficientes de partilha dos dois iões não são iguais. A diferença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

$$\alpha = \frac{a b + 2 a b_2 + \dots + n a b_n}{a b + a b_2 + \dots + a b_n};$$

dividindo ambos os membros do quebrado por $a b_n$ 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 :

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

ϑ = fracção da superfície que está coberta
 Θ = fracção de moléculas que ficam retidas na superfície
 ν = velocidade de dissolução
 μ = número de moléculas que toca a superfície num segundo

mas ϑ é proporcional à quantidade adsorvida por um péso fixo de adsorvente α , e μ 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 (²⁶).

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 (²⁷), nada impede que uma molécula gigante adsorva.

O potencial ζ 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 ζ .

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 peso 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 deste e do peso da partícula, determinar a carga da partícula.

Os valores da carga, calculados a partir do potencial ζ 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 peso 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⁽³²⁾ 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⁽³³⁾. Segundo a teoria de Debye e Hückel, desprezando os efeitos da assimetria da atmosfera, f_{λ} , 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_{λ} 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⁽³⁴⁾

Os valores de ζ 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 ζ do que o ião do mesmo sinal.

2) Os iões são tanto mais eficazes para fazer variar o potencial ζ 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 ζ não são inversamente proporcionais à valência do ião, mas diminuem mais rapidamente.

5) Quando fazemos variar a concentração do electrólito, o potencial ζ , 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 ζ 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⁽³⁵⁾. 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 ζ . 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 ζ 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 ζ , e que está sendo

feito por este autor e pela escola americana⁽³⁶⁾, 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 (¹) 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 α é a tensão superficial, ou, o trabalho necessário para aumentar, a superfície, de um 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 fôr 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 acôrdo 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
 γ = tensão superficial de contacto
 ω = densidade eléctrica superficial

desprezando o potencial de Nernst.

Se representarmos por μ o pêso de coloide por cc. de solução e por ρ 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 μ e ρ são constantes para a solução.

Temos :

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

ζ 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 ζ , e diminui quando aumenta o valor de γ .

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 ζ ; 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 ζ 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 ζ 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 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, ζ 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 ω 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 ζ , 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 ζ , 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 (⁸), 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

alcoól à solução, dá-se a floculação. Tomando a solução sem electrólito e juntando alcoól, 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 alcoól, provocando a desidratação, elimina também êste factor de estabilidade. Quando juntamos alcoól 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 ⁽⁹⁾, e, mais recentemente, por Fuchs ⁽¹⁰⁾. 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 destes aumenta quando a carga ou o potencial ζ 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; $grad N$ é então um vector, e a relação entre o valor deste vector, num ponto da solução, e a variação de N com o tempo, nesse mesmo ponto, é dada por:

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

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:

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

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 ⁽¹¹⁾ 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:

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

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.