UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**SOBRE A CRISTALIZAÇÃO DE ESFERAS DE
POLIESTIRENO EM SUSPENSÃO AQUOSA**

MARIA KEIKO UDO

Trabalho apresentado ao Instituto
de Física e Química de São Carlos,
da USP, para obtenção do Título de
MESTRE EM CIÊNCIAS (Física)

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos, agosto de 1979

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da FAPESP ,
CNPq, FINEP.

A meus pais

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	I
RESUMO.....	II
ABSTRACT.....	III

CAPÍTULO I

1. Cristalização de suspensões.....	1
2. Trabalhos já realizados.....	3
3. Modelos propostos.....	6
4. Objetivo deste trabalho.....	7
Referências.....	9

CAPÍTULO II

1. Introdução.....	11
2. Alguns aspectos gerais dos colóides.....	11
3. Equilíbrio Termodinâmico entre duas fases.....	19
4. Formação da dupla camada elétrica.....	22
5. Termodinâmica da interface carregada.....	26
6. Estrutura da interface carregada.....	31
7. Estabilidade dos colóides.....	50
Referências.....	67

CAPÍTULO III

1. Introdução.....	68
2. Difração de raios-X.....	68
3. Intensidade do raio difratado.....	73
4. Métodos de difração.....	75
5. Espalhamento Bragg da luz visível por um cristal de esfe- ras de poliestireno em suspensão aquosa.....	78
Referências.....	82

CAPÍTULO IV

1. Introdução.....	83
2. Preparação da amostra.....	83
3. Determinação da massa sólida de esferas de poliestireno contida na solução preparada.....	84
4. Montagem experimental.....	88
5. Observações realizadas no decorrer dos experimentos.....	96
Referências.....	102

CAPÍTULO V

1. Introdução.....	103
2. Resultados obtidos.....	103
3. Análise do método utilizado.....	108
4. Discussão dos resultados.....	114
Referências.....	134

CAPÍTULO VI

1. Conclusões.....	135
2. Sugestões para trabalhos futuros.....	135

APÊNDICE 1.....	60
-----------------	----

APÊNDICE 2.....	63
-----------------	----

APÊNDICE 3.....	66
-----------------	----

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Milton Ferreira de Souza pela orientação deste trabalho, pela atitude científica transmitida, pelo incentivo e apoio constantes e pela amizade.

Ao Prof. B. J. Mokross pelas discussões e sugestões apresentadas e pelo apoio constante.

Ao Máximo S. Li pelo incentivo e boa vontade com que contribuiu para a minha formação científica.

Ao Bedê, José P. Andreeta e Sr. João Medeiros pelas discussões, sugestões e amizade.

Ao Sr. Domingos e Sr. João Frigo pela colaboração sempre presente.

Ao Sr. Edson e José Menegazzo, da oficina mecânica.

Ao Djalma, Ercio e Sr. Picchi, da vidraria.

Ao Ervino pela confecção dos desenhos.

A meus pais e irmãos pelo estímulo, confiança e compreensão nos momentos difíceis.

Aos amigos do Departamento de Física do IFQSC pelo apoio constante e ótimo ambiente de trabalho.

A todos que colaboraram para a realização deste trbalho.

RESUMO

Foi estudada a cristalização de suspensões aquosas de esferas de poliestireno ($850\text{\AA}$, $910\text{\AA}$ e $1090\text{\AA}$ de diâmetro) no limite de baixas concentrações - 10^{11} a 10^{13} esferas/cm³. A dependência do parâmetro de rede com a concentração original (n) da suspensão aquosa apresenta uma transição de fase da fase bcc para fcc, conforme já foi observada por outros autores. Observamos também que durante a cristalização a concentração de esferas no cristal era sistematicamente maior do que na solução original, portanto a água estaria sendo expelida para a solução durante a cristalização. Baseado nestas observações nós propomos um modelo de cristalização onde os cristalites (concentração n_1) estão em equilíbrio termodinâmico com uma solução com concentração n_2 ($n_1 > n > n_2$), dando para cada concentração inicial um diferente parâmetro de rede determinado por este equilíbrio. Nossos resultados mostraram que o coeficiente de expulsão da água durante a cristalização é dependente do raio da esfera. Para realizar as medidas de parâmetro de rede nós adaptamos para as nossas condições particulares o método de Debye-Scherrer usado em difração de raios-X por cristais. O equivalente à fonte de raios-X era um laser de Argônio com comprimentos de onda variáveis. Diversas experiências novas são sugeridas.

III

ABSTRACT

The crystallization of aqueous suspensions of polystyrene spheres ($850\text{\AA}$, $910\text{\AA}$ and $1090\text{\AA}$ of diameter) was studied in the limit of low concentration -10^{11} to 10^{13} spheres/ cm^3 . The dependence of the lattice parameter with the original concentration (n) of the aqueous suspension shows a phase transition from bcc to fcc phase as it was already been observed by others authors. We also observed that during crystallization the concentration of spheres in the crystal was systematically higher than in the original solution, showing that water should be expelled toward the solution during crystallization. From these observations we propose a model of crystallization where the crystallites (concentration n_1) are in thermodynamical equilibrium with a solution with concentration n_2 ($n_1 > n > n_2$) giving for each inicial concentration a different lattice parameter determined by this equilibrium. Our results showed that the coefficient of water rejection during crystallization is dependent on the sphere radius. In order to make the measurements of the lattice parameter we adapted to our particular conditions the Debye-Scherrer method used in X-ray diffraction of crystals. The equivalent to the X-ray source was a tunable Argon laser. Several news experiments are suggested.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da FAPESP ,
CNPq, FINEP.

CAPÍTULO I INTRODUÇÃO

1. CRISTALIZAÇÃO DE SUSPENSÕES

1.a) Cristalização em alta concentração⁽¹⁾⁽²⁾

Vários trabalhos foram realizados no estudo de cristais coloidais formados por partículas de ouro e esferas de poliestireno, no intervalo de altas concentrações de sólido.

As partículas de ouro em suspensão são poliédricas e as de poliestireno são esféricas e apresentam diâmetro da ordem de 3000Å a 4000Å . A solução coloidal com uma concentração de sólido de 10 a 15% e concentração de eletrólito da ordem de 4×10^{-4} mol/litro de KCl, forma estrutura ordenada fcc com parâmetro de rede da ordem de 6000Å . Estes autores fizeram observações através de microscópio e fotografaram o ordenamento das esferas de poliestireno e das partículas de ouro.

Um outro trabalho sobre as esferas de poliestireno mostrou que o ordenamento das esferas para baixa concentração de eletrólito ($\approx 10^{-5}$ mol/litro) e alta concentração de sólido (esferas de poliestireno) apresentava estrutura cúbica fcc ou então estrutura hexagonal. Este estudo foi feito através da observação direta por um microscópio metalúrgico ótico.

Tais estudos mostraram que o ordenamento de esferas para altas concentrações se dá por um efeito de empacotamento das mesmas.

1.b) Cristalização em baixa concentração⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾

Empregando métodos especiais de polimerização⁽⁶⁾ se obtêm esferas de poliestireno com uma estreita distribuição de tamanhos, ou seja, se obtêm amostras mono-dispersivas. Tais esferas mono-dispersivas em suspensão aquosa apresentam fenômenos interessantes. Para concentrações muito baixas, observa-se apenas uma solução que apresenta a cor branca do leite, e portanto tais soluções são chamadas de látex. Para certos intervalos de concentração de esferas e sob determinadas condições observa-se o aparecimento de estruturas ordenadas. Tais estruturas ordenadas são estudadas através do espalhamento Bragg da luz visível. Observou-se que para concentrações mais baixas o ordenamento se dá na forma bcc e para concentrações mais altas, a estrutura é fcc, isto para esferas com diâmetro da ordem de $1000\text{\AA}$.

As esferas de poliestireno em suspensão aquosa se ionizam adquirindo uma alta carga superficial da ordem de 10^3 eletrons. Isto é devido aos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ que são incorporados na cadeia original do polímero durante o processo de polimerização⁽⁶⁾. Quando ocorre a ionização os grupos SO_3^- ficam ligados à superfície da esfera sendo os responsáveis pelo alto valor da carga, e os íons H^+ ficam livres na água e rodeando as esferas.

Estes íons H^+ formam uma certa blindagem à carga negativa da esfera diminuindo o alcance da mesma. As esferas em suspensão ficam então com uma carga negativa efetiva e a interação entre elas se dá através de um potencial Coulombiano blindado. Do alcance deste potencial e da interação entre as esferas resultam os vários ordenamentos que definem a estrutura e o parâmetro de rede para uma determinada concentração de esferas.

A presença de íons de impureza na solução impede a formação da estrutura ordenada já que não se consegue mais um potencial Coulombiano blindado pois os íons de impureza provocam uma blindagem completa à repulsão.

Então, para concentrações baixas, acredita-se que a cristalização ocorra devido à interação entre as esferas via potencial Coulombiano blindado.

2. TRABALHOS JÁ REALIZADOS

Vários trabalhos foram realizados no estudo do cristal de esferas de poliestireno em suspensão aquosa com o objetivo de esclarecer o problema relacionado com a cristalização. Vamos aqui citar alguns:

- Luck e colaboradores⁽⁷⁾: concluíram que a iridescência observada era causada pela reflexão Bragg da luz visível

vel dos arranjos ordenados de esferas em suspensão. Eles atribuíram a causa da formação desta estrutura ordenada ao segundo mínimo da interação coloidal. Eles notaram também a existência de pequenos cristalites dispersos na fase desordenada e o efeito Thomson-Gibbs no crescimento dos cristais e apontaram que o fenômeno exibido pelo látex lembra muito o fenômeno de transição de fase em nível molecular.

- *Vanderhoff* e colaboradores⁽⁸⁾: observaram o ordenamento das esferas quando a solução era purificada com uma resina trocadora de íons, mesmo quando a separação entre as esferas era de cinco diâmetros de esfera. Concluíram que a repulsão eletrostática era a causa principal para a formação da estrutura já que a força de Van der Waals não atua a tais distâncias.

- *Hiltner e Krieger*⁽⁹⁾: eles mediram a distância entre centros de esferas através da reflexão Bragg e concluíram que a estrutura ordenada se estendia pela solução inteira. Eram da mesma opinião que *Vanderhoff*⁽⁸⁾ a respeito da causa da formação da estrutura. Diluindo o látex iridescente e mantendo a concentração de eletrólito constante, a distância inter-partícula aumentou até que se alcançou uma fração de volume f_1 . Diluindo mais a solução, a distância inter-partícula permaneceu inalterada até que a iridescência desapareceu numa fração de volume f_2 . Eles notaram então que poderia haver uma coexistência de uma fase ordenada com uma fase desordenada. Eles propuseram que

o látex mono-dispersivo seria um bom modelo para a teoria de Kirkwood-Mazur de soluções de proteínas globulares.

- *Williams* e colaboradores⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾: fizeram um estudo do cristal de esferas de poliestireno sob vários aspectos:

a) determinação da estrutura e parâmetro de rede .

Através da reflexão Bragg da luz visível eles determinaram a estrutura e o parâmetro de rede para esferas de $1090\text{\AA}$ de diâmetro e cristais crescidos em cubetas retangulares de pequena espessura.

b) determinação da temperatura de fusão de cristais em função da concentração de esferas . Observando os pontos de reflexão Bragg eles conseguiram determinar a temperatura de fusão dos cristais em função da concentração de esferas. Eles propuseram um modelo que permite estimar o calor de fusão e a variação de entropia na transição de fase.

c) determinação da constante elástica do cristal . Medindo o parâmetro de rede do cristal em função da altura do mesmo, eles conseguiram observar uma variação nos valores devido à deformação elástica produzida pela coluna de material que se acha acima. Baseado nestes resultados eles propuseram um modelo para o cálculo do módulo de Young do cristal de esferas de poliestireno.

3. MODELOS PROPOSTOS

Nos vários estudos realizados pelos diversos autores em cristais de esferas de poliestireno em suspensão aquosa, encontramos dois modelos propostos para explicar a cristalização:

- Modelo de esfera dura⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾
- Modelo do cristal de Wigner⁽¹⁵⁾⁽¹⁰⁾

3.1) Modelo de esfera dura:

Este modelo assume a priori que a cristalização é devido fundamentalmente à repulsão entre as esferas de poliestireno. As esferas se comportam como bolas de bilhar indeformáveis e com diâmetro σ , sendo o potencial de interação dado por:

$$U(R) = \begin{cases} \infty & R \leq \sigma \\ \left[\frac{N e}{1 + \frac{K \sigma}{2}} \right]^2 \frac{\exp[-K(R-\sigma)]}{2\epsilon R} & R > \sigma \end{cases}$$

onde: N: é o número de cargas unitárias espalhadas uniformemente sobre a superfície de cada esfera
 σ : diâmetro da esfera
 ϵ : constante dielétrica do meio

$$K: \text{raio de Debye } (K^2 = \frac{8\pi ce^2}{kT})$$

e: carga do eletron

3.2) Modelo do cristal de Wigner:

Faz-se uma analogia do cristal de esferas de polies-tireno com o cristal de Wigner. O cristal de esferas de polies-tireno apresenta ordenamento devido à força repulsiva Coulombiana e apresenta uma transição de fase bcc→fcc quando se aumenta a concentração de esferas. No cristal de Wigner⁽¹⁶⁾ tem-se a repulsão Coulombiana entre os eletrons e a estrutura ordenada tem energia mais baixa do que a estrutura desordenada. Um estudo feito por Foldy⁽¹⁷⁾ no cristal de eletrons mostrou que também ocorre a transição de fase bcc→fcc em função da concentração, sendo que para baixas concentrações a estrutura é bcc e para concentrações mais altas a estrutura é fcc.

4. OBJETIVO DESTE TRABALHO

O objetivo principal de nosso trabalho foi no sentido de contribuir para o entendimento dos processos que conduzem à cristalização de suspensões aquosas de esferas de poliestireno. Procuramos estabelecer um método claro de medida e a seguir estudar o processo de cristalização. Chega-se a propor um modelo para o limite de baixas concentrações.

Muitas outras questões são abertas, necessitando ainda mais atenção. O objetivo principal, entretanto, foi alcan-

gado- isto é- "que parâmetro de rede tem um cristal, obtido a partir de uma solução com determinada concentração de esferas".

REFERÊNCIAS

- (1) Y.Ishida, S.Okamoto and S.Hachisu. The observation of grain boundary structure and studies of boundary diffusion in colloid crystal. Acta Metallurgica, vol. 26, pg 651-659, 1978.
- (2) A.Kose, M.Ozaki, K.Takono, Y.Kobayashi and S.Hachisu. Direct observation of ordered latex suspensions by metallurgical microscope. J.Coll. and Interface Science, vol.44, nº 2, pg 330, August 1973.
- (3) S.Hachisu, Y.Kobayashi and A.Kose. Phase separation in monodisperse latexes. J.Coll. and Interface Science, vol.42, nº 2, February 1973.
- (4) K.Takano and S.Hachisu. Spectroscopic study of monodisperse latex: I. Short-range order in monodisperse latex. J.Coll. and Interface Science, vol.66, nº 1, August 1978.
- (5) K.Takano and S.Hachisu. Spectroscopic study of monodisperse latex: II. Phase diagram of monodisperse latex. J.Coll. and Interface Science, vol.66, nº 1, August 1978.
- (6) H.J. van den Hul and J.W.Vanderhoff. Inferences on the mechanism of emulsion polymerization of styrene from characterization of the polymer end-groups. Br. Polym. J., vol.2, pg 121, March 1970.
- (7) W.Luck, M.Klier, H.Wesslau. Ber.Bunsenges Phys.Chem. 50, 485, 1963.

- (8) J.W.Vonderhoff, H.J.Hull, R.J.M.Tausk and J.Overbeek.
Clean surfaces: their preparation and characterization
for interfacial studies. G.Goldfinger, Ed. Marcel
Dekker, N.Y., 1970.
- (9) P.A.Hiltner and I.M.Krieger. J.Phys.Chem., 43, 2386, 1969.
- (10) R.Williams, R.S.Crandall. The structure of crystallized
suspensions of polystyrene spheres. Phys.Letters, 48A,
nº 3, pg 225, June 1974.
- (11) R.Williams, R.S.Crandall, P.J.Wojtowicz. Melting of
crystalline suspensions of polystyrene spheres. Phys.
Rev.Letters, 37, nº 6, pg 348, August 1976.
- (12) R.S.Crandall and R.Williams. Gravitational compression of
crystalline suspension of polystyrene spheres. Science,
vol.198, pg 293, October 1977.
- (13) W.V.Megen and I.Snook. A hard sphere model for order -
disorder transitions in colloidal dispersions. Chem.
Phys.Letters, 35, nº 3, pg 399, September 1975.
- (14) S.L.Brenner. A semiempirical model for the phase transition
in polystyrene latexes. J.Phys.Chem., 80, nº 13, pg
1473, 1976.
- (15) S.Marcelja, D.J.Mitchell and B.W.Ninham. Phase transitions
in aqueous suspensions of spherical colloid particles.
Chem.Phys.Letters, vol.43, nº 2, 15 October 1976.
- (16) E.Wigner. Trans.Far.Soc. 34, 678, 1938.
- (17) L.L.Foldy. Phys.Rev.83, 3472, 1971.

CAPÍTULO II

COLÓIDES

1. INTRODUÇÃO

Como o sistema por nós estudado se enquadra no que se chama "Colóides", vamos falar aqui de alguns aspectos gerais dos colóides. As dispersões coloidais possuem propriedades elétricas que estão intimamente relacionadas com a sua habilidade de adsorver íons e moléculas da solução. Descrevemos então alguns aspectos importantes da interface sólido-líquido tais como: equilíbrio termodinâmico entre duas fases, termodinâmica da interface carregada e estrutura da interface carregada.

A estabilidade é um dos fatores mais importantes nos colóides e é devido à presença da dupla camada elétrica. Embora não tenhamos conseguido elaborar uma teoria para explicar a cristalização das esferas de poliestireno em solução aquosa, sabemos que a dupla camada elétrica desempenha um papel preponderante no processo de cristalização.

2. ALGUNS ASPECTOS GERAIS DOS COLÓIDES

Até as últimas décadas, a ciência dos colóides era algo mais ou menos autônomo, um campo de pesquisa quase que inteiramente descritivo e que não se ajustava aparentemente ao esquema geral da Física e da Química. Nestes últimos anos um grande

impulso foi dado nesse campo devido à sua grande importância básica e aplicada⁽¹⁾.

Alguns⁽²⁾⁽³⁾ tentam definir colóides como sendo um estado da matéria onde predomina a química e a física das superfícies, definição que não é inteiramente adequada. Outros tentam definir os colóides como compostos por partículas tendo pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo $10^8 \text{Å} - 1 \mu\text{m}$. Entretanto, não existe uma separação nítida entre sistemas coloidais e sistemas não coloidais, principalmente no limite superior das dimensões coloidais. Esta definição é muito incompleta pois não leva em consideração a organização dos colóides.

Os fenômenos coloidais são encontrados com frequência em processos industriais tais como: plásticos, borracha, tintas, detergentes, tecidos, troca iônica, precipitação, cromatografia e flotação. Estes são apenas alguns exemplos de materiais e técnicas em que assumem importância as substâncias de dimensões coloidais.

A organização característica dos colóides pode ser descrita dizendo que a matéria coloidal é constituída por três fatores principais que são: *partícula, meio contínuo e agente estabilizador*.

1) *Partícula*: são as unidades características dos colóides e, em geral, não são moléculas simples, mas cada uma delas consiste de um grande número de moléculas. Elas podem estar completamente separadas, sendo portanto independentes, ou então se agrupar formando grandes estruturas com um certo grau

de organização ou apenas simples agregados.

2) *Meio contínuo*: pode ser um gás, um líquido ou um sólido. Sua continuidade é quebrada apenas pelas partículas acima mencionadas, ou por seus pontos ou superfícies de ligação de uma com as outras. Se as partículas estiverem muito juntas, como acontece na borracha ou no vidro, o meio contínuo pode ser quase que eliminado.

3) *Agente estabilizador*: deve ser de natureza dupla, tendo afinidade tanto com a partícula como com o meio contínuo. Em certos casos importantes, o agente estabilizador pode ser fornecido pelos grupos químicos polares que estão sobre a superfície da própria partícula.

Além desses três fatores acima descritos, temos outros aspectos característicos que contribuem para a natureza "sui generis" de um sistema coloidal que são:

- dimensões das partículas
- forma e flexibilidade das partículas
- propriedades superficiais
- interações partícula-partícula
- interações partícula-solvente

Os sistemas coloidais podem ser classificados em: dispersões coloidais, soluções macromoleculares e colóides de associação.

1) *dispersões coloidais*: ao contrário do que acontece com soluções verdadeiras que são homogêneas, as dispersões

coloidais são heterogêneas, apresentando duas fases distintas : fase dispersa, que é constituída pelas partículas e meio de dispersão no qual se distribuem as partículas. As partículas presentes numa dispersão coloidal são suficientemente grandes para permitirem a existência de superfícies de separação definidas entre as partículas e o meio no qual estão dispersas estas partículas. As dispersões são termodinamicamente instáveis e tendem a se coagular e precipitar a menos que se tomem certas precauções para evitar isto. Uma vez que a fase dispersa tenha precipitado, ela não se redispersa espontaneamente, isto é, a precipitação da fase dispersa é um processo irreversível.

A natureza física de uma dispersão depende dos papéis exercidos pelas duas fases constituintes do sistema. Por exemplo, uma emulsão de água em óleo (A/O) e uma emulsão de óleo em água (O/A) podem ter ambas a mesma composição global , mas suas propriedades físicas podem ser bastante diferentes.

Os sôis e emulsões são os tipos mais importantes de dispersões coloidais. O termo sol é usado para distinguir suspensões coloidais de suspensões macroscópicas, embora não exista uma demarcação definida entre ambas.

2) *soluções macromoleculares*: são soluções verdadeiras de moléculas muito grandes cujas dimensões estão no intervalo coloidal. Como exemplo, temos solução aquosa de proteínas ou soluções de materiais polímeros em solventes orgânicos. As soluções macromoleculares são termodinamicamente estáveis e reversíveis pois podem ser reconstituídas facilmente depois de se sepa

rar o soluto do solvente.

3) *colóides de associação*: são constituídos por soluções de substâncias solúveis e de peso molecular relativamente baixo que numa particular concentração se associam formando agregados de tamanho coloidal. As soluções de sabão são um exemplo desta categoria.

Uma característica marcante da matéria coloidal é a grande relação área/volume para as partículas envolvidas. Nas superfícies de separação entre a fase dispersa e o meio de dispersão manifestam-se fenômenos de superfície característicos tais como efeitos de adsorção e dupla camada elétrica. Estes fenômenos são de grande importância na determinação das propriedades físicas do sistema como um todo. Por causa desse fato, a química das superfícies se relaciona intimamente com a ciência dos colóides.

A assimetria das partículas é um fator de considerável importância na determinação das propriedades dos sistemas coloidais, especialmente as propriedades de natureza mecânica. A forma exata das partículas pode ser muito complexa, mas numa primeira abordagem, as partículas coloidais podem ser tratadas teoricamente baseando-se em modelos relativamente simples. De maneira rudimentar, as partículas coloidais podem ser classificadas de acordo com a sua forma ou aspecto em: corpusculares, laminares e lineares. O modelo que permite o mais fácil tratamento teórico é a esfera, e muitos sistemas coloidais contêm realmente partículas esféricas ou quase esféricas. Emulsões,

látex, aerosóis líquidos, contêm partículas esféricas.

Partículas corpusculares que se afastam da forma esférica podem muitas vezes ser tratadas teoricamente como elipsóides de revolução. Muitas proteínas se aproximam desse modo.

Suspensões de óxido de ferro e argila constituem exemplos de sistemas contendo partículas em forma de placas. Geralmente, as substâncias altamente polimerizadas se apresentam sob a forma de longos filamentos contendo ou não ramificações.

De um modo geral, os sistemas coloidais são de natureza polidispersa, ou seja, as partículas de uma determinada amostra variam de tamanho.

Fig.(2.1)

As dispersões de sólidos em líquidos podem ser subdivididas em: *sóis liófilos* e *sóis liófobos*. Os sóis liófobos são as dispersões onde existe muito pouca atração entre a fase dispersa e o meio de dispersão. No caso dos sóis liófilos, a afinidade entre a fase dispersa e o meio de dispersão é muito grande. É possível transformar superfícies liófilas em liófobas e vice-versa. Por exemplo, superfícies limpas de vidro que são

hidrófilas podem ser convertidas em superfícies hidrófobas revestindo-as com uma camada de cera. As gotículas de um óleo emulsionadas em água são hidrófobas e tornam-se hidrófilas mediante a adição à emulsão de uma proteína que é adsorvida pela superfície das gotículas. O termo liófilo é usado tradicionalmente para descrever substâncias macromoleculares solúveis. Contudo é comum a presença de regiões liófobas em proteínas, por exemplo, que são parcialmente hidrófilas e hidrófobas.

Normalmente, as partículas coloidais são solvatadas com uma camada molecular e esse solvente firmemente ligado à partícula deve ser considerado parte integrante dela.

Uma das propriedades mais importantes das dispersões coloidais é a tendência de agregação das partículas. Devido ao movimento Browniano, são frequentes os choques entre as partículas dispersas no meio líquido. A estabilidade de uma dispersão é determinada pela interação entre as partículas durante estes choques.

Para que haja a precipitação de uma dispersão é necessário que as partículas constituintes se coalesçam formando agregados grandes o suficiente para assentar. Nos sóis liófobos esta agregação é impedida pelas cargas elétricas das partículas. Como as partículas têm cargas de mesmo sinal, ao se aproximar elas se repelem devido às forças eletrostáticas atuantes entre elas. No caso dos sóis liófilos temos o mesmo tipo de repulsão eletrostática e também o fator de solvatação. A partícula coloidal, neste caso, é coberta por uma camada de solvente que age

como uma barreira impedindo o contato que favorece a formação de agregados.

As forças atrativas de Van der Waals entre as partículas são as principais responsáveis pela agregação. A estabilidade das partículas, que se opõe à agregação, é uma consequência da interação repulsiva entre duas camadas de cargas iguais e da afinidade partícula-solvente.

A estabilidade dos sóis liofóbicos pode ser aumentada pela adição de substâncias liofílicas. Estas substâncias são adsorvidas pelas partículas liofóbicas fornecendo-lhes um certo caráter liofílico e como resultado a dispersão adquire uma grande resistência à precipitação. Os colóides liofílicos usados desta forma para aumentar a estabilidade dos liofóbicos, são chamados de colóides protetores.

Muitos autores atribuem um papel importante na estabilização de uma partícula às suas cargas elétricas. A maior parte das substâncias adquire uma carga elétrica superficial quando postas em contato com um meio polar, por exemplo aquoso. Os possíveis mecanismos de criação dessas cargas podem ser: ionização, adsorção de íons e dissolução de íons. Esta carga superficial influencia a distribuição dos íons próximos a ela dentro do meio polar. Os íons de carga oposta (contra-íons) são atraídos pela superfície e íons de carga de mesmo sinal (co-íons) são repelidos para mais longe da superfície. Este fato, mais a tendência à mistura provocada pela agitação térmica, leva à formação de uma dupla camada elétrica constituída por duas partes: uma su

perfície carregada e um meio polar onde se distribuem de maneira difusa, contra-íons e co-íons.

De nosso interesse particular, são os colóides macromoleculares cujo campo abrange substâncias polimerizadas naturais, derivados industrializados de polímeros naturais e polímeros inteiramente sintéticos. Estes polímeros contêm moléculas gigantes constituídas por um grande número de unidades (os monômeros) semelhantes, mas não necessariamente idênticos, ligados entre si por ligações covalentes.

3. EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO ENTRE DUAS FASES: igualdade no potencial eletroquímico⁴

O potencial químico μ_i de uma particular espécie i de partículas é o trabalho realizado para trazer um mol de partículas i do infinito até o seio de uma solução não carregada e livre de camadas de dipolo. Caso a solução esteja carregada e haja camadas de dipolo no meio material, o trabalho total terá duas contribuições: trabalho químico e trabalho elétrico.

Escrevemos então o potencial eletroquímico como sendo:

$$\bar{\mu}_i = \underbrace{\mu_i}_{\text{potencial químico}} + \underbrace{z_i F \phi}_{\text{potencial elétrico}} \quad (2.1a)$$

onde: ϕ : é o trabalho elétrico para trazer a carga unitária-

ria

$z_i e_0$: é a carga da partícula

$N_A z_i e_0 \phi = z_i F \phi$, (N_A = número de Avogadro de partículas dentro da fase material)

A força total responsável pelo fluxo ou transporte de uma dada espécie j de partícula é o gradiente $d\bar{\mu}_j/dx$ do seu potencial eletroquímico. Quando existe um fluxo de qualquer espécie o sistema não se encontra em equilíbrio. Para que uma interface eletrodo-eletrólito esteja numa situação de equilíbrio é necessário que o gradiente do potencial eletroquímico das várias espécies através a interface seja zero. Isto é:

$$\frac{d\bar{\mu}_j}{dx} = 0 \quad (2.1b)$$

Integrando esta equação, concluimos que o valor do potencial eletroquímico de uma dada espécie j deve ser o mesmo para os dois lados da interface:

$$(\bar{\mu}_j)_S = (\bar{\mu}_j)_M \quad \text{onde: M-metal} \quad (2.1c)$$

S-solução

Em outras palavras, significa que a variação do potencial eletroquímico ao transportar uma dada espécie j de partícula de uma fase para outra deve ser zero:

$$\Delta\bar{\mu}_j = 0 \quad (2.2a)$$

Mas, temos ainda que o potencial eletroquímico $\overline{\mu}_j$ de uma determinada espécie j numa dada fase é igual à variação de energia livre do sistema que resulta da introdução de um mol de partículas j nesta fase, enquanto se mantêm os outros parâmetros constantes:

$$\overline{\mu}_j = \left(\frac{\partial \overline{G}}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_{i \neq j}} \quad (2.2b)$$

A igualdade dos potenciais eletroquímicos sobre ambos os lados da interface implica que a variação da energia livre do sistema resultante da transferência de partículas de uma fase para outra deve ser a mesma para transferência no sentido contrário. Em outras palavras, quando o sistema termodinâmico está em equilíbrio, sua energia livre é mínima:

$$d\overline{G} = 0 \quad (2.3)$$

Conforme se viu acima, numa interface em equilíbrio temos um fluxo livre de partículas de uma dada espécie através da interface. Temos dois tipos de interface: polarizáveis e não polarizáveis. A interface não polarizável é aquela em que a diferença de potencial através dela permanece efetivamente a mesma quando se varia o potencial aplicado à célula, ou seja, ela não se polariza. O equilíbrio termodinâmico para uma interface não polarizável é expresso como:

$$\begin{aligned}
 S_{\Delta}^M \mu_j &= S_{\Delta}^M (\mu_j + Z_j F \phi) \\
 &= S_{\Delta}^M \mu_j + S_{\Delta}^M Z_j F \phi = 0
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

$$S_{\Delta}^M \phi = - \frac{1}{Z_j F} S_{\Delta}^M \mu_j$$

Logo:

$$d(S_{\Delta}^M \phi) = - \frac{1}{Z_j F} d\mu_j \tag{2.5}$$

Esta é a relação que se aplica para o equilíbrio termodinâmico de interfaces não polarizáveis.

4. FORMAÇÃO DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA⁽²⁾⁽⁴⁾

A maior parte das substâncias adquire uma carga elétrica superficial quando postas em contato com um meio polar, por exemplo, aquoso de tal modo a satisfazer as condições discutidas anteriormente de $\mu = \text{constante}$. Os possíveis mecanismos de criação destas cargas podem ser:

4.1) *Ionização*: as proteínas adquirem suas cargas principalmente através da ionização dos grupos carboxila e amino, formando íons COO^- e NH_3^+ . A ionização desses grupos e portanto a carga elétrica total depende em grau acentuado do pH da solução. Para valores baixos de pH a proteína terá carga positiva e para valores elevados de pH terá carga negativa. O pH

no qual a carga total é nula, é chamado ponto isoelétrico. Este também é o processo pelo qual as esferas de poliestireno adquirem as suas cargas.

4.2) *Adsorção de Íons*: uma carga superficial pode surgir em virtude da adsorção desigual de íons de cargas de sinal oposto. A adsorção iônica pode ser positiva ou negativa. As superfícies em contato com meios aquosos se apresentam mais frequentemente com carga negativa e não positiva. Isto porque, via de regra, os cátions são mais hidratados, apresentando assim maior tendência de permanecer no meio aquoso, ao passo que os ânions sendo menores, menos hidratados e mais polarizantes, apresentam maior tendência de serem adsorvidos especificamente.

4.3) *Dissolução de Íons*: as substâncias iônicas podem adquirir uma carga superficial em virtude de uma dissolução desigual dos íons de cargas de sinal oposto que as constituem.

Esta carga superficial assim formada, influencia a distribuição no meio polar dos íons próximos a ela. Os íons de carga oposta (contra-íons) são atraídos pela superfície e os íons de carga de mesmo sinal (co-íons) são repelidos para mais longe da superfície. Este fato, mais a tendência à mistura devido à agitação térmica, leva à formação de uma dupla camada elétrica constituída por duas partes: uma superfície carregada (parte interna) e um meio polar (parte difusa) onde se distribuem de maneira difusa os contra-íons e co-íons.

A dupla camada apresenta dois aspectos fundamentais:

o elétrico e o estrutural. O aspecto estrutural se preocupa em como as partículas estão arranjadas na região da interface. Os aspectos elétrico e estrutural da dupla camada estão intimamente relacionados. A carga ou a diferença de potencial é uma característica de uma estrutura particular e vice-versa.

Podemos descrever esquematicamente a formação da dupla camada através dos seguintes passos:

No caso em que uma das fases, por exemplo, um eletrodo de metal, possa ser conectado a uma fonte externa de cargas temos:

Na verdade, todo este processo ocorre quase que simultaneamente.

Duplas camadas são formadas porque na região da interface as partículas não se distribuem da mesma forma que no volume todo. Por que as partículas tendem a se acumular ou afastar da interface? Uma resposta fenomenológica seria em termos da variação de energia associada com o processo de adsorção, ou uma partícula nas duas fases em contacto teria potenciais químicos distintos que poderiam ser compensados, por exemplo, por uma diferença de potencial elétrico entre essas fases. Essa diferença de potencial é obtida naturalmente por meio de uma redistribuição de concentração de cargas (eletrons e íons) nas duas fases.

5. TERMODINÂMICA DA INTERFACE CARREGADA

Consideremos como sendo nosso sistema termodinâmico a interface eletro-solução. Se o sistema for fechado, não há troca de matéria com a vizinhança e temos:

$$dU = T dS - W \quad (2.6)$$

onde: $TdS = Q$ é o calor fornecido ao sistema
 $W = \bar{e}$ o trabalho realizado pelo sistema

Se o sistema for aberto, pode haver uma troca de partículas com a vizinhança. Para introduzir um mol de partículas da espécie $\underline{i}$, o trabalho químico realizado sobre o sistema é $\mu_{\underline{i}}$. Portanto, para alterar o número de moles das partículas de espécie $\underline{i}$ por uma quantidade $dn_{\underline{i}}$, o trabalho realizado pelo sistema será $-\mu_{\underline{i}}dn_{\underline{i}}$. Para um sistema aberto, escrevemos então a combinação da primeira e segunda leis da termodinâmica como sendo:

$$dU = TdS - W - \sum_{\underline{i}} \mu_{\underline{i}} dn_{\underline{i}} \quad (2.7)$$

onde $\sum_{\underline{i}} \mu_{\underline{i}} dn_{\underline{i}}$ é o trabalho realizado pelo sistema para expelir $dn_{\underline{i}}$ moles de partículas da espécie $\underline{i}$ e $\mu_{\underline{i}}$ é este trabalho por mol.

Vejamos agora no caso da interface eletro-solução, que vamos denotar por M_1/S , quais são os vários tipos de traba -

lho que podem ser realizados:

a) trabalho de expansão volumétrica: pdV

b) trabalho para aumentar a área da interface por uma quantidade dA : γdA , onde γ é a tensão interfacial

c) trabalho para alterar a carga sobre o metal por uma quantidade dq'_M : $M_1 \Delta S \phi dq'_M$.

Introduzindo estas quantidades no lugar de W , a equação (2.7) fica:

$$dU = TdS - pdV - \gamma dA - M_1 \Delta S \phi dq'_M - \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.8)$$

Esta equação nada mais é do que:

$$dU = \sum [(fator\ intensivo) \times (fator\ extensivo)] \quad (2.9)$$

Mantendo os fatores intensivos $(T, p, \gamma, \Delta \phi, \mu)$ constantes, podemos escrever:

$$U = TS - pV - \gamma A - M_1 \Delta S \phi q'_M - \sum_i \mu_i n_i \quad (2.10a)$$

Diferenciando, obtemos:

$$\begin{aligned} dU = & (TdS - pdV - \gamma dA - M_1 \Delta S \phi dq'_M - \sum_i \mu_i dn_i) + \\ & + (SdT - Vdp - Ad\gamma - q'_M d(M_1 \Delta S \phi) - \sum_i n_i d\mu_i) \end{aligned} \quad (2.10b)$$

Esta expressão resultante deve ser igual à expressão (2.8), logo:

$$SdT - Vdp - Ad\gamma - q_M' d(M_{1\Delta}^S \phi) - \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (2.11)$$

Mantendo temperatura e pressão constantes, temos:

$$\begin{aligned} -Ad\gamma - q_M' d(M_{1\Delta}^S \phi) - \sum n_i d\mu_i &= 0 \\ d\gamma &= -\frac{1}{A} q_M' d(M_{1\Delta}^S \phi) - \sum \frac{1}{A} n_i d\mu_i \end{aligned} \quad (2.12)$$

Com isto relacionamos a variação da tensão interfacial com a variação na diferença de potencial através da interface eletrodo-eletrólito e variações no potencial químico de todas as espécies de partículas presentes.

Conforme se vê no Apêndice (1), temos a concentração de partículas relacionada com o excesso superficial de cargas através da expressão:

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A} - \frac{n_i^0}{A} \quad (2.13)$$

Escrevemos então:

$$\frac{n_i}{A} = \Gamma_i + \frac{n_i^0}{A}$$

$$\sum_i \frac{n_i}{A} d\mu_i = \sum_i \Gamma_i d\mu_i + \sum_i \frac{n_i^0}{A} d\mu_i$$

Da relação de Gibbs-Duhem, vem que:

$$\sum_i \frac{n_i}{A} d\mu_i = 0 \quad (2.14)$$

Portanto:

$$\sum_i \frac{n_i}{A} d\mu_i = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2.15)$$

Substituindo esta expressão na equação (2.12), vem que:

$$d\gamma = - q_M d(M_1 \Delta^S \phi) - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2.16)$$

onde

$$\frac{q_M}{A} = q_M \text{ é a densidade de carga em excesso no eletrodo.}$$

Esta equação contém a quantidade $d(M_1 \Delta^S \phi)$ que é a variação na diferença de potencial através da interface em estudo. O valor absoluto $(M_1 \Delta^S \phi)$ não pode ser medido^(§), mas a variação $d(M_1 \Delta^S \phi)$ pode ser determinada já que a interface M_1/S é polarizável e está ligada a uma interface não polarizável M_2/S , formando assim um

(§) Ver Apêndice (2)

sistema eletroquímico.

Conectando tal sistema a uma fonte externa temos:

$$V = M_{1\Delta} S \phi + S_{\Delta} M_2 \phi + M_{2\Delta} M_1 \phi \quad (2.17)$$

A diferença de potencial interno $M_{2\Delta} M_1 \phi$ não depende do potencial externo V nem da composição da solução.

Diferenciando a equação (2.17) temos:

$$-d(M_{1\Delta} S \phi) = -dV + d(S_{\Delta} M_2 \phi) \quad (2.18)$$

Substituindo a equação (2.18) na equação (2.16) temos:

$$d\gamma = -q_M dV + q_M d(S_{\Delta} M_2 \phi) - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2.19)$$

Foram agora introduzidas as características da interface não polarizável S/M_2 que no equilíbrio termodinâmico obedece à relação^(f):

$$d(S_{\Delta} M_2 \phi) = \frac{-1}{Z_j F} d\mu_j \quad (2.20)$$

A equação (2.19) pode ser escrita na forma:

$$d\gamma = -q_M dV - \frac{1}{Z_j F} q_M d\mu_j - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2.21)$$

(f) Ver a equação (2.5)

Esta é a equação fundamental para o tratamento termodinâmico de interfaces polarizáveis.

Experimentalmente, obtêm-se uma curva de eletrocapilaridade mantendo constante a composição da solução, ou seja, $d\mu_j$ é zero para todas as espécies de partícula.

As condições são portanto:

$$\sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad \text{e} \quad d\mu_j = 0$$

Daí segue que:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right)_\mu = -q_M \quad (2.22)$$

Esta é conhecida como a *equação de Lippmann*. Ela nos diz que a derivada de qualquer curva de eletrocapilaridade em qualquer célula de potencial V , é igual à densidade de carga do eletrodo.

6. ESTRUTURA DA INTERFACE CARREGADA

A equação de Lippmann nos dá uma relação entre a variação de tensão superficial e variação de potencial na célula:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right) = -q_M \quad (2.22)$$

A partir desta relação não é possível estabelecer como a tensão superficial varia com o potencial da célula; é pre

ciso determinar a dependência de γ sobre V . Integrando a equação (2.22) temos:

$$\int \delta d\gamma = - \int q_M dV \quad (2.23)$$

Para resolver este problema é necessário conhecer q_M em função de V , ou seja, é preciso ter um modelo que descreva o arranjo das cargas na interface carregada eletricamente.

6.1) Modelo do condensador de placas paralelas:

Teoria de Helmholtz-Perrin⁽²⁾⁽⁴⁾

O primeiro modelo, proposto por Helmholtz e Perrin, considera que a interface carregada consiste de duas camadas de carga: uma sobre o eletrodo e a outra dentro da solução. A densidade de carga sobre as duas camadas é a mesma e de sinal oposto, como num capacitor de placas paralelas. Da analogia com o capacitor de placas paralelas, temos que a diferença de potencial através da dupla camada é dada por:

$$dV = \frac{4\pi d}{\epsilon} dq_M \quad (2.24)$$

Esta é a relação funcional para a integração da equação (2.23):

$$\int \delta d\gamma = - \frac{4\pi d}{\epsilon} \int q_M dq_M \quad (2.25)$$

Quando $q_M = 0$, temos $\gamma = \gamma_{\text{máximo}}$ (ver Apêndice 3).

Resulta então:

$$\gamma = \gamma_{\text{max}} - \left(\frac{\epsilon}{4\pi d}\right)^{-1} \frac{q_M^2}{2} = \gamma_{\text{max}} - \frac{\epsilon}{4\pi d} \frac{V^2}{2} \quad (2.26)$$

Esta é a equação de uma parábola simétrica em torno de γ_{max} . No entanto, a curva de eletrocapilaridade não é uma parábola perfeita. Experimentalmente, verificou-se que as curvas de eletrocapilaridade mostram uma acentuada sensibilidade com relação à natureza dos ânions presentes no eletrólito. A dupla camada, se gundo este modelo, apresenta uma capacidade dada por:

$$C = \frac{dq}{dV} = \frac{\epsilon}{4\pi d} \quad (2.27)$$

Se ϵ e d são constantes, C também será constante. No entanto, não é isto o que se observa na prática. Vejamos então um outro modelo para este problema: é o modelo proposto por Gouy e Chapman.

6.2) Modelo de Gouy-Chapman⁽²⁾⁽⁴⁾: nuvem iônica

No modelo proposto por Helmholtz-Perrin, as cargas estão fixas sobre uma "placa" paralela à superfície do eletrodo.

Gouy e Chapman consideraram os íons livres. O comportamento dos íons na vizinhança do eletrodo é afetado pela for

ça elétrica que se origina da carga sobre o eletrodo e do movimento térmico. Basicamente, o modelo consiste em considerar:

- a) a superfície é plana, de extensão infinita e com cargas distribuídas de maneira uniforme;
- b) os íons da parte difusa são considerados como cargas puntiformes distribuídas de acordo com a distribuição de Boltzmann;
- c) o solvente influencia a dupla camada somente através de sua constante dielétrica, que tem o mesmo valor através de toda parte difusa;
- d) supõe-se um eletrólito isolado simétrico, de carga z . ψ_0 é o potencial elétrico na superfície plana e ψ é o potencial a uma distância x da superfície, no seio da solução do eletrólito.

Fig.(2.2)

Consideremos a superfície (eletrodo) carregada positivamente. Vamos tomar uma lâmina dentro da solução a uma distância x do eletrodo e paralela a ele e calcular a densidade de carga ρ_x desta lâmina. Aplicando a distribuição de Boltzmann ao

sistema, temos:

$$n_i = n_i^0 \exp(-z_i e_0 \psi_x / kT) \quad (2.28)$$

onde: n_i^0 : concentração da espécie i no volume todo
 n_i : concentração da espécie i no ponto onde o potencial é ψ_x
 e_0 : carga elementar
 z_i : valência da espécie i

$\frac{z_i e_0 \psi_x}{kT}$: representa a razão entre as energias elétrica e térmica de um íon a uma distância x do eletrodo.

A densidade de carga ρ_x a uma distância x do eletrodo é dada por:

$$\rho_x = \sum_i n_i^0 z_i e_0 = \sum_i n_i^0 e_0 z_i \exp(-z_i e_0 \psi_x / kT) \quad (2.29)$$

A relação entre ρ e ψ é dada pela equação de Poisson, que para uma dupla camada plana tem a forma:

$$\rho_x = - \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{d^2 \psi_x}{dx^2} \quad (2.30)$$

onde: ψ_x é a diferença de potencial entre a lâmina e o volume da solução.

Combinando as equações (2.29) e (2.30) obtemos a equação de Poisson-Boltzmann:

$$\frac{d^2 \psi_x}{dx^2} = - \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i n_i^0 e_0 z_i \exp(-z_i e_0 \psi_x / kT) \quad (2.31)$$

Para resolver esta equação vamos usar a seguinte identidade:

$$\frac{1}{2} \frac{d}{d\psi} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \frac{d^2 \psi}{dx^2} \quad (2.32)$$

Substituindo a relação dada na equação (2.32) na equação (2.31), temos:

$$\frac{d}{d\psi} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = - \frac{8\pi}{\epsilon} \sum_i n_i^0 z_i e_0 \exp(-z_i e_0 \psi_x / kT) \quad (2.33)$$

Rearranjando:

$$d \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = - \frac{8\pi}{\epsilon} \sum_i n_i^0 e_0 z_i \exp(-z_i e_0 \psi_x / kT) d\psi \quad (2.34)$$

Integrando:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 &= - \frac{8\pi}{\epsilon} \int \sum_i n_i^0 e_0 z_i \exp(-z_i e_0 \psi_x / kT) d\psi = \\ &= - \frac{8\pi}{\epsilon} \sum_i \frac{z_i n_i^0 e_0 \exp(-z_i e_0 \psi / kT)}{(-z_i e_0 / kT)} + \text{cte.} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \frac{8\pi kT}{\epsilon} \sum_i n_i^0 \exp(-z_i e_0 \psi / kT) + \text{cte}$$

Utilizando as seguintes condições de contorno:

$$x \rightarrow \infty \left\{ \begin{array}{l} \psi \rightarrow 0 \\ \frac{d\psi}{dx} \rightarrow 0 \end{array} \right.$$

Isto implica que:

$$\text{cte} = - \frac{8\pi kT}{\epsilon} \sum n_i^0$$

Resulta portanto:

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi kT}{\epsilon} \sum n_i^0 \left[\exp(-z_i e_0 \psi / kT) - 1 \right] \quad (2.35)$$

Vamos fazer algumas simplificações, considerando o eletrólito $z:z$ valente, $|z_+| = |z_-| = z$ e $n_+^0 = n_-^0 = n^0$.

Ficamos então com:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 &= \frac{8\pi kT}{\epsilon} \sum_i n_i^0 \left[\exp(-z_i e_0 \psi / kT) - 1 \right] = \\ &= \frac{8\pi kT}{\epsilon} n^0 \left[\exp(ze_0 \psi / kT) - 1 + \exp(-ze_0 \psi / kT) - 1 \right] = \\ &= \frac{8\pi kT}{\epsilon} n^0 \left[\exp(ze_0 \psi / 2kT) - \exp(-ze_0 \psi / 2kT) \right]^2 \end{aligned}$$

Lembrando que:

$$e^x - e^{-x} = 2 \sinh x$$

Temos então:

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{32\pi kT}{\epsilon} n^0 \sinh^2(z e_0 \psi / 2kT) \quad (2.36)$$

Desta equação, podemos obter o campo $(d\psi/dx)$ dentro da solução, mas temos duas soluções para esta equação: uma raiz positiva e outra negativa.

Lembrando que num eletrodo carregado positivamente $\psi > 0$ e $d\psi/dx < 0$, e no eletrodo carregado negativamente, $\psi < 0$ e $d\psi/dx > 0$, teremos como solução para a nossa situação física apenas a raiz negativa de $(d\psi/dx)^2$.

Ficamos então com:

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = - \left[\frac{32\pi kT n_0}{\epsilon} \right]^{1/2} \sinh(z e_0 \psi / 2kT) \quad (2.37)$$

Então, de acordo com a Teoria de Gouy-Chapman, para o modelo de carga difusa, $d\psi/dx$ é o campo elétrico a uma certa distância x do eletrodo. No entanto, é melhor ter uma expressão para a carga total difusa na solução.

A lei de Gauss da eletrostática nos diz que a carga contida numa superfície fechada é igual a $\epsilon/4\pi$ vezes a área da superfície fechada, vezes a componente do campo normal à superfície. Isto é:

$$q = \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{d\psi}{dx} A \quad (2.38)$$

Da equação (2.37) conhecemos $d\psi/dx$, podemos então calcular q . Para nosso cálculo, vamos escolher uma "caixa Gaussiana" com área unitária e que se estende na solução até $x \rightarrow \infty$, onde ψ e $d\psi/dx \rightarrow 0$. A outra extremidade da caixa está tão próxima do eletrodo quanto possível, de modo a não perder nenhuma carga difusa.

Fig.(2.3)

Considerando os íons como *cargas pontuais*, a caixa se encontra com a extremidade em $x=0$. Então, a densidade total de carga difusa espalhada dentro da solução, sob ação das forças térmica e elétrica, é dada por:

$$q_d = \frac{\epsilon}{4\pi} \left[- \left(\frac{32\pi k T n_0}{\epsilon} \right)^{1/2} \sinh(z e_0 \psi_0 / 2kT) \right]$$

$$q_d = -2 \left(\frac{\epsilon n_0 k T}{2\pi} \right)^{1/2} \sinh(z e_0 \psi_0 / 2kT) \quad (2.39)$$

onde ψ_0 é o potencial em $x=0$ relativo ao potencial tomado no seio da solução como sendo zero, isto é, $x \rightarrow \infty$, $\psi_\infty = 0$.

Sabendo agora qual a carga total difusa espalhada na solução vamos estudar o comportamento do potencial com a distância ao eletrodo.

Assumindo que a energia elétrica seja bem menor do que a térmica, temos:

$$\sinh(ze_0\psi_x/2kT) \approx \frac{ze_0\psi_x}{2kT} \quad (2.40)$$

Substituindo na equação (2.37), temos:

$$\left(\frac{d\psi_x}{dx}\right) = - \left\{ \frac{32n_0\pi kT}{\epsilon} \right\}^{1/2} \frac{ze_0\psi_x}{2kT} \quad (2.41)$$

$$\frac{d\psi_x}{dx} = - \left\{ \frac{8\pi n_0 (ze_0)^2}{\epsilon kT} \right\}^{1/2} \psi_x$$

Chamando:

$$\chi^2 = \frac{8\pi n_0 (ze_0)^2}{\epsilon kT} \quad (2.42)$$

Fica:

$$\frac{d\psi_x}{dx} = -\chi \psi_x \quad (2.43)$$

Integrando esta equação e aplicando as condições de contorno que

quando $x \rightarrow 0$, $\psi_x \rightarrow \psi_0$ vem que:

$$\ln \psi_x = -\chi x + \text{cte}$$

$$\psi_x = \psi_0 \exp(-\chi x) \quad (2.44)$$

O potencial decai exponencialmente dentro da solução e o decaimento é tal que $\psi_x \rightarrow 0$, quando $x \rightarrow \infty$. Esta relação potencial-distância é um resultado importante do modelo de Gouy-Chapman pois nos fornece uma base para pensarmos na interação das cargas difusas

em torno de partículas coloidais.

Fig.(2.4)

Podemos simular o efeito da carga difusa espalhada na solução colocando a carga difusa q_d numa placa paralela ao eletrodo e situada a uma distância $x = \chi^{-1}$. Temos assim, a situação de um condensador de placas paralelas com carga $q_M = -q_d$ no eletrodo (em $x=0$) e uma carga difusa q_d numa placa em $x = \chi^{-1}$.

A diferença de potencial através de um condensador de placas paralelas é:

$$\Delta V = \frac{4\pi}{\epsilon} q d \quad (2.45)$$

onde:

q = carga na placa

d = separação entre as placas

Fig.(2.5)

$$q_M = -q_d = 2 \left(\frac{\epsilon n_0 kT}{2\pi} \right)^{1/2} \sinh(ze_0 \psi_0 / 2kT) \quad (2.46)$$

Para valores baixos de ψ_0 no eletrodo temos:

$$q_M = 2 \left(\frac{\epsilon n_0^0 kT}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{ze_0 \psi_0}{2kT} \quad (2.47)$$

$$d = \chi^{-1} = \left(\frac{\epsilon kT}{8\pi n_0^0 z^2 e_0^2} \right)^{1/2} \quad (2.48)$$

Daí vem que a equação (2.45) fica:

$$\Delta V = \psi_0 \quad (2.49)$$

Isto significa que a placa em $x=0$ está no potencial ψ_0 com relação à placa que está em $x=\chi^{-1}$, que tem potencial zero.

Conhecida a carga difusa total q_d e o potencial ψ_0 em $x=0$, podemos calcular a capacidade diferencial. Assumindo $\psi_M = \psi_0$ (ψ_M é o potencial no eletrodo), já que consideramos os íons como cargas pontuais, temos:

$$C = \frac{\partial q_M}{\partial \psi_M} = - \frac{\partial q_d}{\partial \psi_M} = \left[\frac{\epsilon z^2 e^2 n_0}{2\pi kT} \right]^{1/2} \cosh(ze_0 \psi_M / 2kT) \quad (2.50)$$

Fig.(2.6)

A função cosseno hiperbólico nos dá parábolas invertidas (ver Fig.2.6), portanto, a capacidade diferencial numa interface carregada não deve ser constante. Este é um resultado já bem melhor que o obtido pela Teoria de Helmholtz-Perrin onde não havia variação da capacidade com o potencial. No entanto, as experiências mostraram que as curvas de capacidade em função do potencial não eram apenas simples parábolas invertidas. A figura a seguir mostra um resultado experimental onde apenas uma porção da curva apresenta o comportamento teórico e há uma forte de

Fig.(2.7)

pendência com a concentração da solução (a concentração aumenta de a para d).

Este modelo, proposto por Gouy e Chapman ainda não é suficiente para descrever a realidade observada. Vejamos então, o modelo proposto por Stern que considerou o tamanho finito dos íons.

6.3) Modelo de Stern⁽²⁾⁽⁴⁾: alguns íons ficam presos ao eletrodo e outros se espalham na solução

No modelo de Helmholtz-Perrin os íons estavam presos sobre uma "placa" paralela ao eletrodo e no modelo de Gouy-Chapman os íons se achavam espalhados na solução. Stern propôs então um modelo onde alguns íons deveriam ficar presos ao eletrodo e outros espalhados na solução formando uma nuvem. Ele eliminou a aproximação de cargas pontuais utilizada no tratamento de Gouy-Chapman.

O tamanho finito dos íons limita a fronteira inter-

na da parte difusa da dupla camada. Isto, porque o centro de um íon só pode se aproximar de uma superfície carregada sem ser adsorvido especificamente até uma distância correspondente ao seu raio hidratado.

No modelo de Stern a dupla camada se divide em duas partes, separadas por um plano (plano de Stern) localizado a uma certa distância da superfície, distância esta idêntica ao raio do íon hidratado. Ele ainda levou em conta a possibilidade de adsorção iônica específica. Íons adsorvidos especificamente são aqueles ligados a uma superfície (mesmo temporariamente) por forças eletrostáticas e/ou forças de Van der Waals, suficientemente fortes para se sobreporem à agitação térmica. Os centros de quaisquer íons adsorvidos especificamente se localizam na camada de Stern, ou seja, entre a superfície e o plano de Stern. Os íons cujos centros se localizam além do plano de Stern constituem a parte difusa da dupla camada. Para estes, considera-se válido o tratamento desenvolvido por Gouy-Chapman, já descrito, onde se substitui ψ_0 por ψ_δ .

Na camada de Stern o potencial varia de ψ_0 (potencial superficial ou do eletrodo) até ψ_δ (potencial de Stern) e decresce de ψ_δ até zero na parte difusa.

Vamos examinar a distribuição de cargas na direção normal ao eletrodo do ponto de vista de Stern. A interface como um todo é eletricamente neutra. A densidade de carga líquida q_M sobre o eletrodo deve ser igual em magnitude e de sinal oposto à densidade q_S na solução, $q_M = -q_S$. A carga da solução está par

cialmente presa ao eletrodo, vamos denotá-la por q_H (carga de Helmholtz-Perrin), e a carga restante q_G (carga de Gouy-Chapman) está espalhada na solução.

$$q_S = q_H + q_G \quad (2.51)$$

Existem portanto, duas regiões de separação de cargas. A primeira região é do eletrodo até o plano de Helmholtz (plano definido pelo centro dos íons presos) e a segunda região vai deste plano de cargas fixas até o seio da solução onde a densidade de carga é nula.

Fig.(2.8)

Temos no modelo de Stern, duas quedas de potencial:

$$\phi_M - \phi_B = (\phi_M - \phi_H) + (\phi_H - \phi_B) \quad (2.52)$$

onde:

ϕ_M potencial interno no metal

ϕ_H potencial interno ao plano de Helmholtz

ϕ_B potencial na solução

Fig.(2.9)

No modelo de Helmholtz-Perrin temos uma variação *linear* do potencial com a distância e no modelo de Gouy-Chapman esta relação é exponencial.

No modelo de Stern a queda de potencial tem uma variação linear correspondente aos íons presos ao eletrodo e uma queda exponencial que corresponde aos íons espalhados na solu - ção pela influência das forças elêtrica de ordenamento e tērmica de desordenamento.

Um interessante resultado emerge do conceito de duas quedas de potencial na interface. Queremos agora saber como uma pequena variação na carga do metal afetaria tais quedas de po - tencial. Diferenciando a expressão (2.52) com relação ã carga do metal, temos:

$$\frac{\partial(\phi_M - \phi_B)}{\partial q_M} = \frac{\partial(\phi_M - \phi_H)}{\partial q_M} + \frac{\partial(\phi_H - \phi_B)}{\partial q_M} \quad (2.53)$$

Como a carga total é igual ã carga difusa, $q_M = q_d$.

Então:

$$\frac{\partial(\phi_M - \phi_B)}{\partial q_M} = \frac{\partial(\phi_M - \phi_H)}{\partial q_M} + \frac{\partial(\phi_H - \phi_B)}{\partial q_d} \quad (2.54)$$

Cada termo nesta equação expressa o recíproco da capacidade diferencial:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (2.55)$$

onde:

C = capacidade total da interface

C_H = capacidade Helmholtz-Perrin (entre o metal e o plano de Helmholtz)

C_G = capacidade Gouy-Chapman (capacidade da carga difusa)

Este resultado é formalmente idêntico à expressão para a capacidade total entre dois capacitores em série. Isto faz sentido, pois o conceito mais generalizado de capacitor é de

uma região no espaço capaz de armazenar carga. Capacitores em série implica numa região consecuti

va no espaço, sendo cada região responsável por parte da diferença de potencial total. As regiões de Helmholtz e Chapman armazenam carga e são consecutivas numa direção normal ao eletrodo.

Contribuições relativas das capacidades de Helmholtz-Perrin e Gouy-Chapman:

Uma das dificuldades encontradas no modelo de Gouy-Chapman foi a previsão de uma capacidade com valores maiores, com cerca de uma ordem de magnitude, comparado aos valores observados em soluções com concentrações do eletrólito $\approx 1M$. Isto foi resolvido por Stern, através da equação (2.55).

Quando a concentração n^0 do eletrólito é grande, temos da equação (2.50) que C_G aumenta, mas C_H não varia. Então, $1/C_G$ diminui enquanto $1/C_H$ não muda.

Portanto:

$$\frac{1}{C_G} \ll \frac{1}{C_H} \quad \text{e, logo:}$$

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_H} \rightarrow C \approx C_H \quad (2.56)$$

Isto significa que para soluções suficientemente concentradas, a capacidade da interface é efetivamente igual à capacidade da região de Helmholtz, ou seja, segue o modelo de placas paralelas.

A analogia entre a interface carregada e os capacitores em série vale muito bem aqui. A capacidade total de dois capacitores em série é efetivamente igual à menor capacidade quando o outro é relativamente grande. O que significa isto? Sig

nifica que, se as regiões de Helmholtz e Gouy são comparadas para concentrações suficientemente altas (C_G alto) a maior parte da carga da solução é pressionada sobre o plano de Helmholtz, ou fica confinada numa região muito próxima deste plano. Em outras palavras, pouca carga é espalhada ou difundida na solução.

Vamos agora analisar o que acontece para concentrações bem baixas, ou seja, C_G bem pequeno:

$$\frac{1}{C_H} \ll \frac{1}{C_G} \quad \text{e} \quad \frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_G}$$

Portanto:

$$C \approx C_G \quad (2.57)$$

Isto significa que a interface carregada torna-se com estrutura como de Gouy-Chapman, com a carga da solução sob influência simultânea de forças elétrica e térmica.

7. ESTABILIDADE DOS COLÓIDES

Uma das propriedades mais importantes das dispersões coloidais é a tendência de agregação das partículas. Devido ao movimento Browniano são frequentes os choques entre as partículas. A estabilidade de uma dispersão é determinada pela interação entre as partículas durante estes choques.

As forças atrativas entre as partículas, forças de

Van der Waals, são as principais responsáveis pela agregação entre as partículas. A estabilidade da dispersão, que se opõe à agregação é uma consequência da interação repulsiva entre duas camadas de cargas iguais e da afinidade partícula-solvente. A afinidade partícula-solvente provoca estabilização sobretudo por processos mecânicos, que podem ser considerados em termos de uma variação positiva de energia de solvatação que acompanha a agregação das partículas. A adsorção de materiais polímeros sobre a superfície das partículas favorece usualmente um aumento da estabilidade da dispersão por causa de um aumento de afinidade partícula-solvente. No entanto, essa adsorção pode também induzir uma agregação de partículas, por favorecer uma interligação das mesmas pontes.

Geralmente, os sôis liófilos são estabilizados pelas interações das duplas camadas e pela adsorção de certas moléculas. Os sôis liófilos são muito sensíveis à adição de pequenas quantidades de eletrólitos, o que os leva à floculação. O eletrólito adicionado provoca uma compressão das partes difusas das duplas camadas que envolvem as partículas e pode também exercer um efeito específico por meio da adsorção de íons para dentro da camada. O sol flocula quando o alcance das interações repulsivas das duplas camadas tiver sido reduzido o suficiente para que as partículas possam se aproximar até o ponto em que entre as partículas passam a predominar as forças atrativas de Van der Waals.

A concentração de eletrólito que basta para flocular

um sol lióforo segundo uma proporção definida arbitrariamente e em um intervalo de tempo fixado arbitrariamente, depende consideravelmente da carga elétrica dos íons de carga contrária. É quase que independente da natureza específica dos vários íons, da carga dos co-íons, e da concentração de sol; depende apenas moderadamente da natureza do sol.

7.1) Teoria de Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek

Derjaguin-Landau⁽⁵⁾ e Verwey e Overbeek⁽⁶⁾ desenvolveram independentemente uma teoria quantitativa na qual a estabilidade dos sãos liófobos é tratada em termos das variações de energia que ocorrem quando as partículas se aproximam uma das outras. A teoria envolve estimativas da energia de atração (forças de London-Van der Waals) e da energia de repulsão (superposição de duplas camadas elétricas) ambas em termos da distância inter-partícula.

Foram realizados cálculos para interação entre:

- duas placas paralelas, carregadas, de área e espessura finitas;
- duas esferas carregadas.

Os cálculos para duas placas planas são importantes para a estabilidade de finas películas de sabão, tendo sido correlacionadas, com um grau razoável de êxito a estudos experimentais feitos neste setor.

Já os cálculos sobre a interação de esferas são im-

portantes para a estabilidade de dispersões. Na realidade, as conclusões que podem ser tiradas de ambos os estudos teóricos são bastante semelhantes. Vejamos com mais detalhe o estudo da interação entre partículas esféricas, interação esta dada pela energia de atração e de repulsão.

a) Interação repulsiva das duplas camadas:

A expressão geral⁽⁶⁾ para a energia repulsiva V_R resultante da superposição das partes difusas de duplas camadas elétricas existentes em torno de duas partículas esféricas idênticas (como as descritas pela teoria de Gouy-Chapman) é bastante complexa. Uma expressão relativamente simples e que oferece uma boa aproximação para o valor de V_R foi dada por Reenrik e Overbeek⁽⁷⁾:

$$V_R = \frac{B \kappa^2 T^2 a \gamma^2 \exp(-\kappa H)}{z^2} \quad (2.58)$$

onde: H: é a menor distância entre duas esferas

a: raio da esfera

B: é uma constante que vale $4.36 \times 10^{20} \text{ A}^{-2} \text{ s}^{-2}$

z: é a carga dp íon oposto

γ : é dado pela expressão:

$$\gamma = \frac{\exp(ze\psi_\delta/2kT)-1}{\exp(ze\psi_\delta/2kT)+1} \quad (2.59)$$

b) Forças atrativas de Van der Waals:

As forças de atração entre moléculas neutras, quimicamente saturadas, se originam de interações elétricas. Temos três tipos de atração inter-molecular:

b.1) duas moléculas com dipolos permanentes se orientam mutuamente de tal maneira que resulta ao final uma atração.

b.2) moléculas dipolares induzem a formação de dipolos em outras moléculas, provocando também o surgimento de uma atração.

b.3) existem também forças atrativas entre moléculas apolares, conhecidas como forças de dispersão e foram explicadas pela primeira vez por London em 1930. Tais forças são devido à polarização provocada em uma das moléculas pelas flutuações da distribuição de cargas na outra molécula e vice-versa. Exceto em materiais altamente polares, essas forças de dispersão de London explicam quase que todas as atrações do tipo Van der Waals realmente operantes. A energia de atração de London entre duas moléculas tem alcance muito curto, sendo inversamente proporcional à distância inter-molecular elevada ao expoente 6. Em um conjunto de moléculas, as forças de dispersão são aditivas numa primeira aproximação, e poderemos calcular a energia de atração entre duas partículas somando as interações existentes entre todos os pares de moléculas atuantes entre as partículas. Os resultados destas somas prevêm que a energia de atração

ção de London entre os conjuntos de moléculas, por exemplo entre moléculas coloidais, decresce muito mais rapidamente do que entre moléculas individuais.

Para o caso de duas esferas idênticas de raio a (no vácuo) com H sendo a menor distância entre as esferas no intervalo 10nm a 20nm, e com $H \ll a$, a energia de atração de London, V_A é dada aproximadamente por⁽⁷⁾:

$$V_A = - \frac{A a}{12H} \quad (2.60)$$

As energias de atração calculadas através desta equação são facilmente super-estimadas, sobretudo quando a distância H for maior ($H > 10\text{nm}$) pois há uma tendência de se desprezar o tempo finito necessário para a propagação da radiação eletromagnética entre as partículas, do que resulta num enfraquecimento de V_A (conhecido como efeito de retardamento).

Diversos pesquisadores, entre eles Derjaguin e Abrikosova⁽⁸⁾ mediram diretamente as forças de atração entre objetos macroscópicos. Destas experiências difíceis resultaram forças atrativas de mesma ordem de grandeza que aquelas previstas pela teoria, desde que se faça uma correção para compensar o retardamento e desde que se removam das superfícies em questão todas as cargas residuais.

O valor da constante A , conhecida como constante de Hamaker, depende da natureza do material que constitui as partículas. Seu valor numérico varia geralmente entre 10^{-20}J e 10^{-19}J .

A existência de um meio de dispersão entre as partículas, melhor que o vácuo, diminui bastante a energia de atração. A constante A é então substituída por uma constante efetiva, dada pela expressão:

$$A = (\sqrt{A_2} - \sqrt{A_1})^2 \quad (2.61)$$

onde os índices 1 e 2 se referem respectivamente ao meio de dispersão e à partícula. Os valores de A_1 e A_2 não são conhecidos com exatidão, principalmente quando ocorre solvatação. No entanto, mesmo usando a equação (2.60) como ponto de partida, é possível tirar muitas conclusões teóricas úteis para o cálculo das forças de atração de Van der Waals entre as partículas de sólidos.

Vejamos uma análise das curvas de energia potencial.

Fig.(2.10)

Curvas de energia de interação total. $V(1)$ e $V(2)$, obtidas mediante soma de uma curva de atração, V_A , com curvas de repulsão $V_R(1)$ e $V_R(2)$

A energia total de interação é dada pela soma das energias de atração e repulsão. O caráter geral da curva resultante energia potencial versus distância pode ser deduzido a partir das propriedades das duas forças. A energia de repulsão é uma função exponencial da distância que separa as partículas, com um alcance da ordem da espessura da dupla camada elétrica, e a energia de atração decresce inversamente com a distância entre as partículas. Portanto, para distâncias pequenas e grandes entre as partículas predominará a atração de Van der Waals. Para distâncias intermediárias poderá predominar a repulsão das duas camadas elétricas, dependendo dos valores reais das duas forças.

No gráfico temos a curva de energia potencial total $V(1)$ com um máximo de energia de repulsão e na curva $V(2)$ a repulsão das duplas camadas não consegue predominar sobre a atração de Van der Waals, qualquer que seja a distância entre as partículas.

Se o máximo de energia potencial for grande comparado com a energia térmica kT das partículas, o sistema deverá ser estável, em caso contrário o sistema floculará.

A intensidade dessa barreira energética que se opõe à floculação depende da magnitude de ψ_0 (e ϵ) e do alcance das forças de repulsão.

A influência do potencial superficial ψ_0 sobre a energia potencial de interação total entre duas partículas esféricas^{118, 121}

$$\begin{aligned}
 a &= 10^{-7} \text{ m} & T &= 298 \text{ K} \\
 A &= 10^{-19} \text{ J} & s &= R/a \text{ (R = distância entre os centros das esferas)} \\
 \kappa &= 10^8 \text{ m}^{-1}
 \end{aligned}$$

Fig. (2.11)

Mínimos Secundários

Um outro aspecto característico destas curvas de energia potencial é a presença de um mínimo secundário, a uma distância relativamente grande entre as partículas. Se esse mínimo for relativamente grande quando comparado a kT , ele deverá dar origem a uma forma solta e facilmente reversível de floculação^(§).

Para partículas pequenas, $a \approx 10^{-8} \text{ m}$, o mínimo secundário nunca é suficientemente acentuado para que esse fenômeno possa ocorrer nos casos em que o máximo da energia potencial

(§) Alguns autores distinguem: floculação, que é o efeito de um mínimo secundário e coagulação, que é o efeito de um mínimo primário.

é suficientemente elevado para impedir a floculação normal no mínimo primário. Com partículas maiores, a floculação no ponto de mínimo secundário pode provocar efeitos observáveis.

Diversos sistemas coloidais contendo partículas anisodimensionais, tais como sôis de óxido de ferro e do vírus do mosaico do tabaco, mostram uma separação reversível em duas fases. Isto acontece quando o sol for suficientemente concentrado e a concentração do eletrólito for baixa demais para uma floculação irreversível no ponto do mínimo primário. Uma das fases é um sol isotrópico diluído, e a outra um sol birrefringente mais concentrado.

As partículas da fase birrefringente encontram-se dispostas regularmente como bastões ou placas paralelas afastadas uma das outras cerca de 10nm a 100nm (a distância depende do pH e da força iônica do sol). Supõe-se que a floculação no ponto do mínimo secundário exerça um papel importante na estabilidade de certas emulsões e espumas.

APÊNDICE (1)

EXCESSO SUPERFICIAL DE CARGA

No instante em que se mergulha um eletrodo numa solução, a concentração de íons próximo ao eletrodo independe da distância x ao eletrodo e é igual ao valor de equilíbrio inicial c_i^0 . Isto acontece porque no instante inicial ($t=0$) ainda não há dupla camada e a interface não está carregada eletricamente. Num instante posterior $t>0$, começam a operar forças anisotrópicas na região da interface havendo assim uma separação e seleção das várias cargas. Queremos saber qual será o perfil da concentração para $t \rightarrow \infty$, ou seja, no estado estacionário após ter sido formada a dupla camada. É de se esperar que a concentração real $c_i'(x)$ para $t \rightarrow \infty$ seja bem diferente do valor inicial c_i^0 , antes de se formar a dupla camada.

Em vez de falar na concentração real $c_i'(x)$ na região de interface, vamos falar da perturbação provocada na concentração de equilíbrio nesta região, ou seja:

$$c_i(x) = c_i'(x) - c_i^0$$

perturbação	conc.	conc.inicial
	real	de equilíbrio

Estas perturbações $c_i(x)$ dos valores de equilíbrio dão uma medida quantitativa do acúmulo ou diminuição de partículas na região de interface.

Gibbs teve a idéia de medir a adsorção na interface

usando a integral do desvio na concentração com relação à distância. Isto é mostrado na parte duplamente hachuriada no gráfico apresentado na Figura (2.12).

Esta integral assim definida representa a soma dos desvios na concentração e varia de um plano em $x=0$ até o seio da solução, onde $x \rightarrow \infty$. Nesta região, as forças anisotrópicas da interface tornam-se pequenas não contribuindo para perturbar a concentração. O resultado desta integral é conhecido como o excesso superficial Γ de Gibbs, ou simplesmente, excesso superficial:

$$\Gamma_i = \int_0^{\infty} c_i(x) dx \quad (2.63)$$

Esta quantidade pode ser positiva ou negativa dependendo do fato de haver acúmulo ou redução de uma dada espécie de partículas na interface.

Dizemos que a região de interface começa onde a concentração real se desvia do valor de equilíbrio c_i^0 .

Fig. (2.12)

Frequentemente, se confunde o excesso superficial com a quantidade adsorvida pela superfície do eletrodo. O mate-

rial adsorvido é igual à quantidade de partículas que existe dentro da região de interface por unidade de área da interface e está indicado pela área hachuriada total sob a curva de concentração real, na Figura (2.12).

No entanto, o excesso superficial é a quantidade de material que se desvia do valor de equilíbrio inicial c_i^0 , conforme se apresenta na Figura (2.12), pela parte duplamente hachuriada.

Calculando o excesso superficial temos:

$$\begin{aligned}\Gamma_i &= \int_0^\infty c_i(x) dx = \int_0^\infty [c_i'(x) - c_i^0] dx = \frac{1}{A} \int_0^\infty [c_i'(x) - c_i^0] dv \\ &= \frac{1}{A} \int_0^\infty d(\Delta n_i)\end{aligned}\quad (2,64)$$

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A} - \frac{n_i^0}{A}\quad (2.65)$$

onde: n_i : é o número real de moles da espécie i na região de interface;

n_i^0 : é o número de moles que haveria se não houvesse dupla camada;

A : área da interface.

Vemos então que a quantidade adsorvida n_i/A não é igual ao excesso superficial Γ_i .

APÊNDICE (2)
DIFERENÇA DE POTENCIAL ATRAVÉS DE UMA INTER-
FACE CARREGADA

Vejamos as operações necessárias para medir a diferença de potencial através a interface metal-solução. Todos os instrumentos de medida contêm dois terminais metálicos que devem ser conectados aos pontos em que se deseja medir tal diferença de potencial. Um terminal é conectado diretamente ao eletrodo metálico e o outro terminal é imerso na solução. Estes terminais devem agir apenas como pontas de prova sem introduzir diferenças de potencial. Mas isto não é possível pois a imersão do terminal M_2 na solução cria uma interface M_2 /solução. Nesta interface aparece uma outra dupla camada elétrica e portanto uma diferença de potencial metal/solução.

Quando tentamos medir uma diferença de potencial através uma interface M_1/S , criamos outras interfaces que introduzem outras diferenças de potencial. O que medimos é a contribuição de todas estas interfaces. Na prática, portanto, o que podemos medir é a diferença de potencial através um sistema de interfaces e não através a interface eletrodo-eletrólito.

Então:

$$V = \underset{\text{interesse}}{M_1 S_{\Delta \phi}} + \sum_i \Delta^i \phi \quad (2.66)$$

introduzidos pela medida

A análise dos processos de medida de diferença de potencial a -
través interfaces demonstra a impossibilidade de se determinar
o valor absoluto da diferença de potencial metal/solução.

Consideramos agora a introdução de uma fonte de ten-
são no circuito em vez de um simples aparelho de medida:

A diferença de potencial através da célula é igual, em magnitu-
de, à tensão aplicada:

$$M_1 \Delta \phi + S \Delta \phi + M_2 \Delta \phi + M'_1 \Delta \phi = 0 \quad (2.67)$$

ou

$$M_1 \Delta \phi + S \Delta \phi + M_2 \Delta \phi = - M'_1 \Delta \phi = V$$

Variando a tensão aplicada por uma quantidade δV , fica:

$$\delta V = \delta M_1 \Delta \phi - \delta M'_1 \Delta \phi + \delta M_2 \Delta \phi \quad (2.68)$$

Se a interface M_2/S for não polarizável, ela resiste a qualquer
variação de potencial e portanto $\delta M_2 \Delta \phi = 0$.

É importante entender como uma interface não polá_ri

zável resiste a variações no potencial através a célula. A variação do potencial através a dupla camada depende da separação ou distribuição de cargas na interface. A única forma de variar o potencial é variar a magnitude da carga sobre cada lado da interface. Suponhamos no entanto que qualquer carga fluindo de uma fonte externa passa através a interface; então a distribuição de cargas e portanto $M_2 \Delta S_\phi$ se mantém constante. A interface resiste a variações no seu potencial. Quanto mais fácil as cargas fluem através a interface, mais a interface resiste a variações no potencial.

A diferença de potencial entre dois metais depende da composição deles e não é afetada pela diferença de potencial através a célula. Logo:

$$\delta M_2 \Delta M_1 \phi = 0$$

Então, usando uma célula eletroquímica composta da interface em estudo M_1/S acoplada a uma interface não polarizável M_2/S , teremos as variações do potencial externo agindo apenas sobre a interface de interesse M_1/S . Com isso, podemos produzir variações no potencial em apenas uma interface:

$$\delta V \approx \delta M_1 \Delta S_\phi$$

Devemos lembrar que M_1/S deve ser uma interface polarizável.

APÊNDICE (3)

Fig.(2.13)

Temos acima na Figura (2.13) uma curva típica obtida para tensão interfacial contra a diferença de potencial na célula. Diferenciando esta curva, obtemos a variação da densidade de carga no eletrodo com a diferença de potencial. A carga inicialmente positiva, passa por um ponto de valor zero e então muda de sinal. A diferença de potencial através o sistema quando a carga do eletrodo é zero, é conhecida como potencial de carga zero. Se $q_M = -(\partial\gamma/\partial V) = 0$ vemos que $q_M = 0$ quando γ atinge um valor máximo.

Daí segue que:

$$q_M = 0 \rightarrow \gamma = \gamma_{\max}$$

REFERÊNCIAS

- (1) Journal of Colloid and Interface Science.

A.E.Alexander and P.Johnson. Colloid Science. Oxford University Press, 1949.

H.R.Kruyt. Colloid Science II. Elsevier Publishing Co., Inc., 1949.

J.W.McBain. Colloid Science. Boston D.C. Heath and Co., 1950.

- (2) Duncan J.Shaw. Introdução à química dos colóides e de superfícies. Editora Edgard Blücher Ltda, 1975.

- (3) S.H.Maron e C.F.Prutton. Principles of Physical Chemistry. 4th edition- The MacMillan Company, N.Y., 1969.

- (4) J.O'M.Bockris and A.K.N.Reddy. Modern Electrochemistry , vol.II. Plenum Press, N.Y., 1973.

- (5) Derjaguin,B.V. e Landau, L. Acta Phys.Chim., URSS 14, 633, 1941.

- (6) Verwey E.J.W. e Overbeek J. Theory of the stability of lyophobic colloids. Elsevier, 1948.

- (7) Duncan J.Shaw. Introdução à química dos colóides e de superfícies; tradução: Juergen Heinrich Maar, São Paulo. Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1975.

- (8) Derjaguin B.V., Abrikossova I.I., Lifshitz,E.M. Q.Rev.Chem. Soc., 10, 295, 1956.

CAPÍTULO III

DIFRAÇÃO DE RADIAÇÃO POR UM CRISTAL

1. INTRODUÇÃO

Discutiremos aqui, resumidamente, os processos óti - cos de difração de raios-X por redes cristalinas por serem de in - teresse para o método por nós utilizado na determinação da estru - tura e parâmetro de rede de cristais de esferas de poliestireno em solução aquosa.

Como as esferas que constituem o nosso cristal em es - tudo tem diâmetro de aproximadamente 10^{30} Å, existe um fator de a - proximadamente 10^4 entre os parâmetros de rede de um cristal u - sual e o nosso cristal particular. Para se obter as informações sobre a estrutura de nosso cristal, fazemos então difração, não de raios-X, mas de luz visível. Vamos fazer uma breve análise do espalhamento Bragg da luz visível pelo cristal de esferas de po - liestireno e o método de difração utilizado, em paralelo com o que acontece na difração de raios-X.

2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Como este assunto se encontra em qualquer texto bási - co de Cristalografia⁽¹⁾ e Estado Sólido⁽²⁾, vamos apresentar a - qui apenas um resumo da formulação de Bragg e de von Laue.

2.1) Formulação de Bragg

Bragg formulou um modelo para o cristal como sendo constituído por planos paralelos de íons com espaçamento d entre eles. As condições para se obter forte radiação espalhada eram:

1) os raios-X eram especularmente refletidos pelos íons em qualquer plano;

2) haveria interferência construtiva dos raios refletidos por planos sucessivos. A diferença de caminho percorrido por dois raios é dada por $2d \sin \theta$, onde θ é o ângulo de incidência (§).

Fig.(3.1)

Para que haja interferência construtiva é necessário que a diferença de caminho seja igual a $n\lambda$.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

onde n é conhecido como a ordem da correspondente reflexão.

(§) Em cristalografia costuma-se medir o ângulo de incidência com relação ao plano de reflexão e não com relação à normal ao plano, como se faz em ótica.

Fig.(3.2)

Esta é a conhecida *lei de Bragg*.

Devemos observar que, embora a reflexão seja especular, apenas para certos valores de θ teremos interferência construtiva resultando num forte raio refletido. Por outro lado⁽²⁾, se cada plano fosse perfeitamente refletor, então apenas o primeiro plano veria a radiação e qualquer comprimento de onda seria refletido.

A lei de Bragg é uma consequência da periodicidade do espaçamento da rede. A lei não se refere ao arranjo ou base de átomos associado com cada ponto da rede. A composição da base determina a intensidade relativa das várias ordens n de difração de um dado conjunto de planos paralelos.

2.2) Formulação de Von Laue

A formulação de Laue difere da de Bragg pois não considera o cristal constituído de planos e nem faz a suposição de reflexão especular. Em vez disso, considera o cristal como sendo constituído de objetos macroscópicos idênticos (conjunto de íons ou átomos) e localizados em determinadas posições $\vec{R}$ de uma rede de Bravais. Cada um desses objetos pode espalhar a radiação incidente em todas as direções. Serão observados picos de radiação espalhada somente nas direções e em comprimentos de onda em que os raios espalhados por todos os "pontos" da rede interfiram construtivamente.

Para encontrar a condição de interferência construtiva, vamos considerar dois espalhadores separados por uma distân-

cia $\underline{d}$ (ver Figura 3.3). Vamos supor que o espalhamento seja elástico, ou seja, o raio-X praticamente não muda de comprimento de onda. O raio-X incide ao longo da direção $\hat{n}$ com comprimento de onda λ e vetor de onda $\vec{k} = (2\pi/\lambda)\hat{n}$. O raio espalhado é observado na direção $\hat{n}'$ com comprimento de onda λ e vetor de onda $\vec{k}' = (2\pi/\lambda)\hat{n}'$. A diferença de caminho dos raios espalhados por cada um dos centros espalhadores é:

$$d \cos\theta + d \cos\theta' = \vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') \quad (3.2)$$

A condição para interferência construtiva é que esta diferença de caminho seja igual a um número inteiro de comprimento de onda:

$$\vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') = m\lambda \quad \text{sendo } m \text{ inteiro.} \quad (3.3)$$

Multiplicando ambos os lados desta equação por $2\pi/\lambda$, temos:

$$\vec{d} \cdot (2\pi/\lambda \hat{n} - 2\pi/\lambda \hat{n}') = 2\pi m$$

$$\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \quad (3.4)$$

Esta é a condição para que haja interferência construtiva quando temos dois átomos ou centros espalhadores.

Vamos agora considerar não apenas dois espalhadores, mas um conjunto de espalhadores que constituem a rede cristalina. A localização dos átomos é dada pelos vetores $\vec{R}$ da rede de Bravais. A condição para que haja interferência construtiva entre os raios espalhados por todos os átomos é que a condição da da pela equação (3.4) seja válida simultaneamente para todos os valores de $\vec{d}$ que sejam vetores da rede de Bravais. Devemos ter:

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \quad (3.5)$$

onde $\underline{m}$ é inteiro e $\vec{R}$ é um vetor da rede de Bravais.

A relação acima pode ser escrita de forma equivalente:

$$e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}} = 1 \text{ para todo vetor } \vec{R} \text{ da rede de Bravais.}$$

Associada à rede de Bravais temos a rede recíproca que é caracterizada pelo conjunto de vetores $\vec{K}$ que satisfazem a seguinte relação:

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 1 \quad \text{para todo } \vec{R} \text{ da rede de Bravais.} \quad (3.6)$$

Comparando as equações (3.5) e (3.6), concluímos que sô teremos interferência construtiva quando a variação do vetor de onda $(\vec{k}-\vec{k}')$ for um vetor da rede recíproca $\vec{K}$.

Isto significa que:

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{K}$$

3. INTENSIDADE DO RAI0 DIFRATADO

As intensidades relativas das várias reflexões de Bragg dependem do conteúdo da célula unitária, ou seja, do número, posição e distribuição de átomos dentro da célula unitária.

3.1) Fator de estrutura

Se a estrutura do cristal for a de uma rede monoatômica com uma base constituída por n átomos, então cada célula primitiva pode ser analisada como sendo um conjunto de espalhadores idênticos situados em posições $\vec{d}_1 \dots \vec{d}_n$ dentro da célula unitária. A intensidade de uma dada reflexão Bragg depende da forma como os vários raios espalhados pelos átomos da base se interferem. Como uma dada reflexão Bragg está associada a uma variação no vetor de onda $\vec{k}-\vec{k}'=\vec{K}$, então a diferença de caminho (ver Figura 3.3) entre os raios espalhados pelos átomos localizados em $\vec{d}_i$ e $\vec{d}_j$ será dada por $\vec{K} \cdot (\vec{d}_i - \vec{d}_j)$ e a diferença de fase dos dois raios será dada por $\exp i\vec{K} \cdot (\vec{d}_i - \vec{d}_j)$.

As fases dos vários raios espalhados pelos átomos lo

calizados em $\vec{d}_1, \dots, \vec{d}_n$, são dados pelas razões $\exp i\vec{K} \cdot \vec{d}_1, \dots, \exp i\vec{K} \cdot \vec{d}_n$. O raio espalhado pela célula primitiva inteira é dada pela soma dos raios individuais. Terá portanto uma amplitude de onda contendo o fator:

$$S_K = \sum_{j=1}^N \left[\exp(i\vec{K} \cdot \vec{d}_j) \right] \quad (3.7)$$

Vamos agora considerar os termos do resultado.

A quantidade S_K é conhecida como o fator de estrutura geométrica. Ela expressa o grau em que a interferência das ondas espalhadas por íons idênticos dentro de uma base pode diminuir a intensidade de uma reflexão Bragg associada com o vetor da rede recíproca $\vec{K}$. A intensidade da reflexão Bragg, sendo proporcional ao quadrado do valor absoluto da amplitude, conterá o fator $|S_K|^2$.

É importante notar que esta não é a única forma de dependência de $\vec{K}$ com a intensidade. Os detalhes da estrutura interna dos íons da base exercem grande influência no espalhamento. Portanto, apenas o fator de estrutura não pode ser usado para prever a intensidade absoluta de uma dada reflexão Bragg.

3.2) Fator de forma atômico

Se os íons da base não são idênticos, o fator de estrutura dado pela equação (3.7) assume a forma:

$$S_K = \sum_{j=1}^n f_j(\vec{K}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{d}_j) \quad (3.8)$$

onde $f_j(\vec{K})$ é conhecido como o *fator de forma atômico*. O fator de forma atômico é determinado inteiramente pela estrutura interna do íon que ocupa a posição $\vec{d}_j$ na base.

Em tratamentos mais elementares, o fator de forma a atômico associado a uma reflexão Bragg dada pelo vetor da rede recíproca $\vec{K}$, é tomado como sendo proporcional à transformada de Fourier da distribuição de carga eletrônica do íon correspondente:

$$f_j(\vec{K}) = - \frac{1}{e} \int d\vec{r} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}) \rho_j(\vec{r}) \quad (3.9)$$

Desta maneira, o fator de forma atômico depende de $\vec{K}$ e dos detalhes da distribuição de cargas do íon que ocupa a posição $\vec{d}_j$ na base.

4. MÉTODOS DE DIFRAÇÃO

Dentre os vários métodos de difração⁽¹⁾ utilizados na prática, vamos nos concentrar no *Método do Pô* que é de nos - so interesse particular. Vamos dar aqui apenas uma breve descrição pois este assunto encontra-se em qualquer texto básico de cristalografia.

4.1) Método do Pô

É o único método que pode ser utilizado quando não se dispõe de uma amostra mono-cristalina. Consiste em reduzir a

amostra a ser examinada a um pó muito fino que é colocado no feixe monocromático de raios-X. Cada "partícula" do pó é um pequeno cristal com uma orientação aleatória com relação ao feixe incidente. Algumas das "partículas" estarão corretamente orientadas de modo que, por exemplo, seus planos (100) podem refletir o feixe incidente. Outras "partículas" estarão corretamente orientadas para a reflexão (110) e assim por diante. O resultado é que todo o conjunto de planos da rede será capaz de refletir. A "massa do pó" é portanto equivalente a um simples cristal (mono-cristal) girado em torno de todos os possíveis eixos.

Consideremos uma particular reflexão (hkl). Algumas "partículas" do pó estarão corretamente orientadas de modo que seus planos hkl formam um ângulo de Bragg correto para reflexão. Na Figura (3.4) vemos um plano do conjunto hkl e o raio difratado formado. Se este plano for girado em torno de um eixo que co

Fig.(3.4)

incide com a direção do raio incidente, de modo que o ângulo seja mantido constante, o raio refletido irá descrever a superfície de um cone conforme mostra a Figura (3.5). O eixo do cone coincide com o eixo do feixe transmitido. Na realidade, esta rotação não

ocorre no Método do Pó. No entanto, a presença de um grande número de "partículas" no pó com todas as possíveis orientações, é equivalente a esta rotação. A reflexão (hkl) de uma massa estacionária de pó tem a forma de um cone de difração e cada cone em par

ticular é formado por um conjunto de planos da rede com determinado espaçamento entre eles.

No método de Debye - Scherrer, que é o mais comum, uma estreita faixa de filme é colocada num cilindro com a amostra no seu eixo e o raio incide perpendicularmente a este eixo.

Fig.(3.5)

Os cones formados pela radiação difratada interceptam o filme formando linhas sobre o mesmo. Na realidade, cada linha é constituída por um grande número de pequenos pontos originados das partículas do cristal. Os pontos permanecem tão juntos que no filme aparece uma linha contínua. Geralmente, as linhas são curvadas, a menos que elas ocorram a $2\theta = 90^\circ$, quando então elas são retas.

Medindo-se a posição de uma dada linha de difração sobre o filme, pode-se determinar 2θ . Conhecendo o comprimento de onda λ do feixe incidente, pode-se calcular o espaçamento d dos planos refletoras que produziram tal linha. A linha de menor valor 2θ é produzida pela reflexão de planos de maior espaçamento. Por exemplo, no sistema cúbico simples, d é máximo quando $(h^2+k^2+l^2)$ é mínimo, e o menor valor deste termo é 1, correspondendo a (hkl) igual a (100) . A próxima reflexão terá índices (hkl) correspondente ao próximo valor mais alto de $(h^2+k^2+l^2)$ que é 2, sendo (hkl) igual a (110) . Desta forma, identificam-se os vários planos refletoras e portanto, o parâmetro de rede

de uma determinada estrutura cristalina.

5. ESPALHAMENTO BRAGG DA LUZ VISÍVEL POR UM CRISTAL DE ESFERAS DE POLIESTIRENO EM SUSPENSÃO AQUOSA

As esferas de poliestireno (com diâmetro de aproximadamente $1000\text{\AA}$) em solução aquosa, sob determinadas condições, apresentam ordenamento cristalino. As esferas são carregadas negativamente devido à ionização dos grupos SO_3H que são incorporados à cadeia original do polímero durante o processo de polimerização. Os grupos SO_3^- ficam firmemente ligados à superfície da esfera dando-lhe uma alta carga negativa, que é da ordem de 10^3 eletrons⁽³⁾ e os íons H^+ ficam em suspensão na água rodeando as esferas. Os íons mais próximos da superfície formam camadas que ficam mais ligadas à esfera enquanto que os outros formam uma nuvem que participa de várias esferas. Esta distribuição dos íons H^+ em torno das esferas de poliestireno fornece uma blindagem à sua carga negativa, diminuindo o alcance do potencial de interação entre as esferas. A interação entre as esferas pode então ser descrita por um potencial coulombiano blindado, $U \propto \exp(-\lambda r)/r$.

Quando em forma desordenada, a solução de esferas de poliestireno apresenta uma coloração leitosa e à medida que se dá o ordenamento cristalino, observamos um colorido iridescente que é devido ao espalhamento Bragg da luz visível. As esferas em solução se cristalizam formando grãos com determinados tamanhos,

de modo que a amostra como um todo é um poli-cristal. As unidades mono-cristalinas ficam suspensas na solução e com orientações diversas de uma com relação às outras. Temos então um cristal onde as dimensões estão numa escala macroscópica, sendo por isso possível observar a difração de luz visível.

O processo de difração que aqui ocorre é da mesma forma que nos cristais usuais utilizando raios-X. Temos apenas que considerar que a difração é de luz visível, devido às dimensões que estão envolvidas no cristal, e que o raio incidente não se propaga no vácuo, mas sim num meio com índice de refração conhecido.

A organização cristalina formada pelas esferas de poliestireno se comporta como um cristal usual, e vale portanto, a lei de Bragg para reflexão:

$$2d \sin \theta = m \frac{\lambda_0}{n}$$

onde: λ_0 : é o comprimento de onda da luz no vácuo

n : é o índice de refração do meio

Esta lei se aplica, sem outras modificações, em nosso sistema permitindo assim a determinação dos parâmetros de rede dos vários cristais.

Quanto aos fatores que determinam a intensidade das reflexões, teríamos que identificar para o nosso cristal o fator de estrutura e o fator de forma atômico.

As informações a respeito do fator de estrutura geométrico não podem ser conhecidas a priori, pois somente com os experimentos podemos dizer qual a estrutura do mono-cristal . Não temos ainda uma lei que determine como a cristalização se dará em função do tamanho e concentração de esferas dentro de uma solução. Então, conhecida a estrutura do cristal, poderemos determinar seu fator de estrutura geométrico, que é dado da mesma forma que para os cristais usuais:

$$S_k = \sum_{j=1}^n \exp(i\vec{k} \cdot \vec{d}_j)$$

onde: $\vec{k}$ é a variação do vetor de onda

$\vec{d}_j$ é a posição da j-ésima esfera dentro da célula unitária

Quanto ao fator de forma atômico, é muito difícil afirmar quais seriam os seus fatores determinantes. Para um cristal usual sabemos que o fator de forma atômico é determinado inteiramente pela estrutura interna do íon que ocupa uma posição definida na base.

No nosso caso, temos ainda um problema em aberto . Vários poderiam ser os fatores contribuintes para o fator de forma atômico, tais como: polarizabilidade do meio, variação da constante dielétrica dentro do meio, organização dos íons próximos à esfera, a própria constituição da esfera, etc. Não sabemos ainda como expressar exatamente o fator de forma atômico para o cristal em estudo.

Como o nosso interesse se concentrou na determinação do parâmetro de rede e na transição de fase dos cristais, não nos aprofundamos no estudo relacionado com a intensidade das reflexões de Bragg.

Quanto ao método de medida utilizado para determinar o parâmetro de rede, é basicamente o já descrito conforme se faz em Raios-X. Temos amostras poli-cristalinas, o que nos possibilita utilizar o Método do P $\bar{O}$. O procedimento é o mesmo que se faz em raios-X, com algumas adaptações, a extração de da dos e a interpretação dos resultados se faz da mesma forma. Uma análise mais detalhada desta parte é mostrada nos "procedimentos experimentais" que é o assunto do próximo Capítulo.

REFERÊNCIAS

- (1) B.D.Cullity. Elements of X-Ray Diffraction. Addison - Wesley Publishing Company, Inc., 1956.
- (2) N.E.Ashcroft e N.D.Mermin. Solid State Physics. Holt , Rinehart and Winston, 1976.
- C.Kittel. Introduction to Solid State Physics. 5th. edition John Willey & Sons, Inc., 1976.
- (3) R.Williams, R.G.Crandall. The Structure of Crystallized Suspensions of Polystyrene Spheres. Phys.Letters, 48A, nº 3, pg.225, June 1974.

CAPÍTULO IV

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. INTRODUÇÃO

Damos aqui uma descrição referente à parte experimental que consiste em: preparação de amostras, montagem da experiência, procedimento para obtenção dos dados e observações realizadas no decorrer de toda a experiência.

2. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

As esferas de poliestireno em solução aquosa foram obtidas comercialmente da "Dow Chemical Company". Conforme as especificações do fornecedor, as esferas de $1090\text{\AA}$ de diâmetro apresentam desvio padrão de $\approx 2.5\%$ no diâmetro e as de $910\text{\AA}$ e $850\text{\AA}$ apresentam desvio padrão de 6.5% .

As amostras foram preparadas diluindo-se a solução original em água previamente deionizada e na concentração desejada. As diluições foram realizadas utilizando balões volumétricos de 10.0ml, 15.0ml, 25.0ml e pipeta de 1.0ml com graduação mínima de 0.01ml. As soluções assim preparadas foram colocadas em tubos de vidro pirex de aproximadamente 1.0cm de diâmetro externo (paredes finas $\approx 0.7\text{mm}$ de espessura) e aproximadamente 12.0cm de altura. Os tubos foram muito bem limpos com solução sulfocrômica e água destilada. Primeiro colocou-se uma certa

quantidade de resina trocadora de íons (Rexyn I-300 (H-OH) da Fisher Scientific Company) no tubo até atingir a altura de aproximadamente 0.5cm e então adicionou-se a solução de esferas de poliestireno na concentração desejada até a altura de aproximadamente 2.0cm. Para evitar a evaporação da água os tubos foram soldados na extremidade superior.

A resina trocadora de íons é introduzida no tubo para que retire todos os possíveis íons de impureza que ainda estejam na água e nas paredes do tubo, pois a presença de tais impurezas impede a cristalização.

Deixa-se a amostra assim preparada em repouso e após alguns dias ou mesmo semanas (dependendo da concentração da amostra), já começa a se observar cristalização de uma pequena parte da solução (ver Figura 4.1). A cristalização começa de baixo para cima e a velocidade de cristalização depende da pureza da solução e da concentração de esferas presentes na solução.

cristal Fig.(4.1)
resina

3. DETERMINAÇÃO DA MASSA SÓLIDA DE ESFERAS DE POLIESTIRENO CONTIDA NA SOLUÇÃO PREPARADA

Conforme se descreve no início deste Capítulo, as soluções de esferas de poliestireno foram preparadas através da diluição consecutiva da solução original, utilizando balões volumétricos e pipetas. Como um pequeno erro cometido na medida das primeiras diluições acarreta erros muito marcantes nas soluções subsequentes, achamos mais confiável realizar outro tipo de medida para saber qual a concentração real de esferas nas soluções. Tomamos um volume conhecido de solução cristalizada, cujo parâmetro de rede e estrutura já haviam sido determinados, e deixamos evaporar toda água, restando apenas a massa sólida de poliestireno. Desta forma determinamos qual a concentração real presente em cada solução cristalizada. O procedimento experimental foi o seguinte:

Primeiro tomou-se um pesa-filtro devidamente limpo com solução sulfocrômica e água destilada e deixou-se secar numa estufa a 120°C de temperatura. Utilizando uma balança com precisão de 10^{-4}g , o pesa-filtro foi pesado e colocado novamente na estufa. Após algum tempo, foi pesado novamente. Este processo foi repetido várias vezes, até conseguir um valor constante para a massa do pesa-filtro. Sabendo então o valor correto da massa do pesa-filtro seco, foi introduzido (utilizando pipeta de 1.0ml) um certo volume de solução cristalizada de esferas de poliestireno, tomando o cuidado para que não entrasse nenhuma partícula de resina. Foi então determinada a massa da solução de esferas de poliestireno.

A amostra foi então colocada na estufa, mantida a

120°C para que a água presente se evaporasse toda, ficando apenas o sólido. Após duas horas na estufa, a amostra foi pesada, tomando o cuidado de esperar o pesa-filtro esfriar primeiro. A amostra foi colocada novamente na estufa para retirar toda a água que ainda estivesse presente e após algum tempo foi pesada.

Esperava-se que, repetindo este processo, a massa do sólido fosse diminuindo até atingir um valor constante, quando então toda a água já teria sido eliminada. No entanto, o que encontramos foi algo totalmente diverso e que nos deixou um pouco confuso.

A massa obtida não diminuía de valor, mas aumentava e sofria oscilações para as várias exposições na estufa.

Como o primeiro valor encontrado para a massa de sólido era o menor dentre os obtidos depois, achamos que o poliestireno estaria sofrendo alguma reação química com o ambiente, de modo que aumentasse sua massa. No entanto, temos muito pouco conhecimento deste assunto e nada podemos afirmar neste sentido. Então, para efeitos de resultados da nossa experiência, resolvemos considerar como sendo o valor da massa sólida, os dados obtidos após a primeira exposição da amostra na estufa. Com isto, obtemos os valores para as concentrações das diversas soluções estudadas, conforme aparecem nas tabelas apresentadas no Capítulo de Resultados. Abaixo, damos um exemplo numérico para o cálculo da concentração de esferas na solução. Tomando esferas de diâmetro $\phi = 1090 \text{ \AA}$ e concentração da solução preparada por diluição de $N = 5 \times 10^{12}$ esferas/cm³, obtivemos:

pesa-filtro vazio: $m = 17.7245 \text{ g}$

pesa-filtro+solução: $m = 18.5609 \text{ g}$

solução: $m = 0.8364 \text{ g}$

Após 2 horas na estufa a 120°C , obtivemos:

pesa-filtro+sólido: $m = 17.7284 \text{ g}$

sólido: $m = 0.0039 \text{ g}$

Como a densidade do poliestireno é $\rho = 1.05 \text{ g/cm}^3$ e o volume de uma esfera é $v = 6.78 \times 10^{-16} \text{ cm}^3$, a massa de uma esfera é dada por: $m(1 \text{ esfera}) = 71.2 \times 10^{-17} \text{ g}$. A partir da massa de sólido que ficou no pesa-filtro, podemos calcular o número de esferas presentes na solução:

$$n_{\text{esf}} = \frac{m(\text{sólido})}{m(1 \text{ esfera})} = \frac{3.9 \times 10^{-3}}{71.2 \times 10^{-17}} = 5.48 \times 10^{12}$$

Como estas esferas estavam num volume de solução de 836.4 mg , temos o seguinte número de esferas/ cm^3 :

$$N = \frac{n_{\text{esf}}}{m(\text{solução})} = \frac{5.48 \times 10^{12}}{836.4 \times 10^{-3}} = 6.55 \times 10^{12} \text{ esferas/cm}^3$$

$$N = 6.55 \times 10^{12} \text{ esferas/cm}^3$$

Como o processo de determinação da massa de sólido contida na solução de esferas de poliestireno pela evaporação da água em estufa a 120°C nos deixou pouco seguros, procedemos de outra forma para confirmar os nossos resultados. Utilizamos

um dissecador onde foram colocados os pesa-filtros com as soluções desejadas e a retirada de água se fez por processo de vácuo. Desta forma se trabalhou em temperatura ambiente, evitando temperaturas elevadas onde poderia haver problemas de reações químicas que poderiam alterar a composição do nosso sistema. Dos resultados obtidos, vemos que os dados extraídos pelo processo de estufa e de dissecador, estão em plena concordância. Damos aqui um exemplo numérico resultante deste procedimento.

diâmetro: $\phi = 1090 \text{ \AA}$

$N = 4.94 \times 10^{13}$ esferas/cm³ (concentração da solução preparada por diluição)

pesa-filtro: $m = 18.0489 \text{ g}$

pesa filtro+solução: $m = 18.9806 \text{ g}$

solução: $m = 0.9317 \text{ g}$

Após 6 horas no dissecador:

pesa-filtro+sólido: $m = 18.0858 \text{ g}$

$m(\text{sólido}) = 0.0369 \text{ g}$

$$n_{\text{esf}} = \frac{m(\text{sólido})}{m(1 \text{ esf})} = \frac{0.0369}{71.2 \times 10^{-17}} = 5.18 \times 10^{13} \text{ esferas}$$

$$N = \frac{5.18 \times 10^{13}}{0.9317} = 5.56 \times 10^{13} \text{ esferas/cm}^3$$

4. MONTAGEM EXPERIMENTAL

4.1) Esquema e descrição

Fig.(4.2)

Basicamente, o arranjo experimental segue o esquema dado na Figura (4.2). A luz do laser é desviada por um espelho, passa através de um "pinhole" e incide sobre a amostra que está presa a um suporte adaptado a um goniômetro, como os utilizados em raios-X.

O laser utilizado foi o de Argônio, modelo 165-00 da Spectra-Physics. Possui oito comprimentos de onda na região visível e a potência de cada linha é regulável, sendo as potências máximas dadas por:

$\lambda(\text{\AA})$	P (mW)
5145	800
5017	140
4965	300
4880	700
4765	300
4727	60
4658	50
4579	150

Foi também utilizado um laser de He-Ne, da Spectra Physics, modelo 142P que possui apenas um comprimento de onda no visível, sendo $\lambda = 6328\text{\AA}$ e potência fixa de 4mW.

O tubo que contém a amostra, centrado com relação ao feixe do laser e ao sistema todo, fica imerso em água destilada que está contida numa cuba de vidro de 14.0cm de diâmetro e 5.0cm de altura. A amostra é imersa em água para evitar problemas complicados de refração e reflexão do feixe do laser. Foi utilizado a água como líquido pois o índice de refração da solução de esferas de poliestireno no intervalo de concentrações estudado é muito próximo ao da água⁽¹⁾. A cuba de vidro está presa a um prato do goniômetro e corretamente centrada com relação ao sistema todo (ver Figura 4.3).

Fig.(4.3)

O goniômetro possui dois pratos giratórios centrados e com movimentos independentes. Sobre o menor está preso a cuba de vidro e esta fica fixa com relação ao feixe incidente. No prato maior está preso um braço fixo provido de um visor graduado para as leituras angulares em torno de toda a cuba.

Incidindo o laser sobre a amostra, aparecem pontos de reflexão Bragg cujas posições são marcadas a mão com caneta hidrográfica e diretamente sobre uma faixa de papel vegetal colada à parede da cuba de vidro. Como a amostra poli-cristalina consiste de poucos grãos, é preciso girar a amostra para definirmos uma "linha" de reflexão. Obtidas as linhas de reflexão correspondentes aos vários planos (hkl) do cristal, marcamos as suas posições angulares através da leitura direta no goniômetro que foi previamente zerado. O ângulo 2θ é medido com relação ao feixe transmitido, conforme mostra a Figura 4.4.

Fig.(4.4)

Para cada amostra medem-se as linhas de reflexão Bragg correspondentes aos vários comprimentos de onda disponíveis no laser. O padrão de linhas obtido para um dado comprimento de onda tem a forma mostrada na Figura 4.6. De posse das posições angulares das linhas de reflexão para os vários comprimentos de onda do laser é possível saber qual a estrutura do cristal e o seu parâmetro de rede correspondente. A análise para a obtenção dos parâmetros de rede é feita conforme a descrição já apresentada no Método de Pó para raios-X.

4.2) Como o feixe do laser foi alinhado

A cuba apresenta parede com espessura quase que uniforme, sendo que as imperfeições da mesma não provoca efeitos observáveis no desvio do feixe incidente. (ver Análise do Método utilizado, no Capítulo V)

Fig.(4.5)

Primeiro incidiu-se o feixe sobre a cuba com água destilada e marcou-se a posição do feixe no anteparo, conforme mostra a Figura 4.5. Como a cuba está presa a um dos pratos do goniômetro, ela pode girar livremente. A cuba foi então girada num sentido e outro e sua posição com relação ao feixe incidente foi ajustada de modo que sobre o anteparo o feixe não caminhasse mais. Uma vez encontrada esta posição, significava que o feixe estava passando exatamente pelo centro geométrico da cuba. A cuba estava então alinhada com relação ao feixe incidente. Para alinhar o tubo com amostra, procedeu-se da mesma forma. Um tubo contendo água e com as mesmas dimensões dos tubos contendo amostra foi colocado no suporte conforme descreve a Figura 4.3 nos "Procedimentos Experimentais- montagem experimental". O suporte é de tal forma que dá movimento na direção do feixe e perpendicular a ele, permitindo a centralização do tubo com relação à cuba e feixe incidente. A posição do tubo é ajustada e o tubo é girado até que sobre o anteparo o feixe não caminhe mais. Quando isto ocorre, significa que o conjunto tubo e cuba estão alinhados com relação

ao feixe incidente.

4.3) Determinação do parâmetro de rede: procedimento para extração dos dados

Conforme já foi descrito anteriormente, uma vez alinhado o sistema, marcam-se os pontos de reflexão Bragg que determinam a estrutura e o parâmetro de rede da amostra em estudo. Temos então um padrão de difração conforme mostram as Figs.(4.6a e 4.6b).

A partir das medidas angulares das linhas de difração, determinamos o parâmetro de rede e estrutura correspondentes. Vamos apresentar abaixo um cálculo detalhado de tal procedimento.

$$\text{Amostra: } \phi = 1090\text{\AA}$$

$$N = 6.03 \times 10^{12} \text{ esf/cm}^3$$

Utilizando laser de Argônio com $\lambda_0 = 5145\text{\AA}$ e lembrando que $\lambda = \lambda_0/n$ onde $n=1.33$ é o índice de refração da água, temos da Fig.4.6a:

2θ	$\text{sen}\theta$	$d(\text{\AA})$	(hkl)	$a(\text{\AA})$	$a(\times 10^{-5} \text{cm})$
53.0	0.45	4298.25	(110)	6078.64	6.1
79.30	0.64	3022.20	(200)	6044.41	6.0
102.0	0.78	2479.76	(211)	6074.14	6.1
104.0	0.88	2197.97	(220)	6216.79	6.2
161.0	0.99	1953.75	(310)	6178.29	6.2

$$\bar{a} = (6.1 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{cm}$$

$$\phi = 1090\text{\AA} \quad N = 6.03 \times 10^{12} \text{ esf/cm}^3 \quad \lambda = 5145\text{\AA}$$

Fig.(4.6a)

$$\phi = 1090\text{\AA} \quad N = 6.03 \times 10^{12} \text{ esf/cm}^3 \quad \lambda = 4880\text{\AA}$$

Fig.(4.6b)

De acordo com os Índices de Miller (hkl) permitidos, sabemos que a estrutura do cristal é bcc. Ainda para a mesma amostra e utilizando $\lambda_0 = 4880 \text{ \AA}$, temos, da Fig.4.6b:

2θ	sen θ	$d(\text{\AA})$	(hkl)	$a(\text{\AA})$	$a(\times 10^{-5} \text{ cm})$
51.0	0.43	4266.48	(110)	6033.71	6.0
75.30	0.61	3007.52	(200)	6015.04	6.0
95.0	0.74	2479.17	(211)	6072.70	6.1
114.0	0.84	2184.03	(220)	6177.37	6.2
138.30	0.93	1972.67	(310)	6238.14	6.2

$$\bar{a} = (6.1 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ cm}$$

Desta maneira procedemos para todas as amostras, utilizando todos os comprimentos de onda disponíveis no laser. Devemos ressaltar que, embora o laser seja de alta potência, em nossas medidas sempre utilizamos a menor intensidade possível para evitar problemas de quebra do cristal por aquecimento.

5. OBSERVAÇÕES REALIZADAS NO DECORRER DOS EXPERIMENTOS

Foram também preparadas amostras em tubos com diâmetros menores. Como o número de mono-cristais, também chamados de cristalites, presentes na amostra era pequeno, a linha de reflexão Bragg não ficava bem definida dando resultados pouco precisos. Com os tubos de diâmetro de $\approx 1.0 \text{ cm}$, utilizados no decorrer de toda a experiência, foi possível obter dados com melhor precisão.

Foram feitas medidas de parâmetro de rede para várias posições ao longo da altura do cristal e não se observou diferenças significativas no resultado (ver os dados na "Discussão").

Observou-se que após algum tempo algumas amostras se apresentavam inteiramente cristalizadas e outras apresentavam regiões distintas tais como: uma região cristalizada, uma região leitosa e por fim uma região completamente transparente.

Observou-se também que as amostras cristalizadas apresentavam as paredes internas do tubo molhadas devido à evaporação normal da água.

A solução quando se cristaliza não forma um monocrystal preenchendo o volume da solução, mas sim uma porção de grãos que ficam suspensos no líquido. Pode-se observar a "forma" de tais grãos a olho nu. Algumas amostras apresentam grãos muito pequenos na parte inferior do cristal, próximo à resina e depois a cristalização ocorre em forma de agulhas ou filetes. Tal "forma" de cristalização é também observada em metais, nas chamadas dendritas. Outras amostras apresentam enormes grãos em forma não de filetes, mas de "poliedros". Alguns chegam a medir alguns milíme

tros ($=2.0\text{mm}$), isto estimando-se a olho nu.

Quando a amostra estava totalmente cristalizada observou-se que agitando-se a amostra até quebrar o cristal, o tempo de recristalização era muito curto, questão de alguns segundos. O novo cristal apresentava grãos bem menores que pareciam "partículas" e não "grãos". Isto pode ser observado ao se fazer as medidas dos pontos de reflexão Bragg. A amostra agitada apresentava um número muito maior de pontos de reflexão Bragg e muito bem definidos, enquanto a amostra original apresentava poucas reflexões. Nas Figuras 4.8a e 4.8b, podemos ver as diferenças entre a amostra agitada e não agitada.

Foi feita uma outra experiência para verificar que os "grãos" estão realmente suspensos na solução líquida. O cristal foi crescido numa cuba com paredes de plástico e janelas de vidro. O laser incidindo perpendicularmente às janelas de vidro, produzia reflexões Bragg que eram observadas num anteparo, conforme mostra o esquema da Figura 4.9. Agitando-se a amostra até quebrar o cristal, observava-se o aparecimento da reflexão Bragg após um curto intervalo de tempo. Observou-se que o simples fato de agitar a amostra pode não quebrar realmente todos os cristallites e que os grãos estão realmente suspensos na solução pois notou-se que os pontos de reflexão Bragg caminhavam no anteparo.

Foram também preparadas amostras misturando-se a solução de esferas de poliestireno uma quantidade de água comum (H_2O) e água pesada (D_2O) de modo a obter uma solução com densidade igual à das esferas de poliestireno que é $\rho = 1.05\text{g/cm}^3$. Ob -

Fig.(4.9)

servou-se a cristalização de tais soluções, mas não foram extraídos resultados quantitativos, uma vez que não se conhecia a concentração exata da solução resultante. Esta experiência nos mostrou um fato muito importante: a cristalização das esferas ocorre mesmo na ausência de força gravitacional.

Observou-se também que a cristalização ocorre quando se prepara a amostra utilizando-se água pesada (D_2O) em quase que sua totalidade, mas não fizemos observações quantitativas.

REFERÊNCIAS

- (1) P. Anne Hiltner and Irwin M. Krieger. Diffraction of Light by Ordered Suspensions. The Journal of Physical Chem., vol. 73, nº 7, 2386, 1969.

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

1. INTRODUÇÃO

Neste Capítulo apresentamos os resultados obtidos na determinação do parâmetro de rede em função da concentração e diâmetro de esferas. Observamos que a cristalização se dá por expulsão de água e existe uma transição de fase $bcc \rightarrow fcc$ quando se varia a concentração de esferas. Fazemos também uma análise do método utilizado e mostramos a sua validade.

2. RESULTADOS OBTIDOS

Foram estudadas amostras cristalizadas (preparadas conforme descrição no "Procedimento Experimental") de esferas de diâmetro $\phi = 850\text{\AA}$, $910\text{\AA}$ e $1090\text{\AA}$. Para cada tamanho de esfera foram preparadas amostras em várias concentrações e os parâmetros de rede medidos são indicados nas Tabelas 1, 2 e 3. Vejamos os resultados encontrados para cada tamanho de esfera:

1) $\phi = 850\text{\AA}$

Para este tamanho de esfera foram estudadas amostras que se cristalizaram no seguinte intervalo de concentrações: de $N = 1.0 \times 10^{13}$ esferas/cm³ até $N = 7.73 \times 10^{13}$ esferas/cm³. Foram prepa-

radas amostras com concentrações menores e para concentrações abaixo de $N=9.0 \times 10^{12}$ esferas/cm³, inclusive, não se observou cristalização. As amostras cristalizadas foram medidas e determinou-se que para concentrações abaixo de $N=2.04 \times 10^{13}$ esf/cm³, inclusive, a estrutura é cúbica de corpo centrado e para concentrações acima de $N=2.86 \times 10^{13}$ esferas/cm³, inclusive, a estrutura é cúbica de face centrada. Neste intervalo de concentrações ocorre a transição de fase bcc→fcc.

2) $\phi = 910\text{\AA}$

Foram preparadas amostras que se cristalizaram no seguinte intervalo de concentrações: de $N=1.14 \times 10^{12}$ esferas/cm³ a $N=9.64 \times 10^{13}$ esferas/cm³. As amostras preparadas com concentração abaixo de $N=9.64 \times 10^{11}$ esferas/cm³, inclusive, não se cristalizaram. A transição de fase bcc→fcc ocorre entre $N=2.41 \times 10^{13}$ esferas/cm³ (bcc) e $N=4.82 \times 10^{13}$ esferas/cm³ (fcc). Este intervalo observado é muito grande e não pôde ser determinado com maior precisão por falta de material para preparação de amostras.

3) $\phi = 1090\text{\AA}$

Para concentrações acima de $N=1.14 \times 10^{12}$ esferas/cm³ houve cristalização total e o valor máximo de concentração preparada foi de $N=6.2 \times 10^{13}$ esferas/cm³. A transição de fase bcc→fcc ocorre no intervalo de $N=1.91 \times 10^{13}$ esferas/cm³ (bcc) a $N=2.53 \times 10^{13}$ esferas/cm³ (fcc). Amostras preparadas com concentrações entre $N=9.21 \times 10^{11}$ esferas/cm³ e $N=7.15 \times 10^{11}$ esferas/cm³ apresenta-

vam apenas uma pequena cristalização o que não permitiu determinar os respectivos parâmetros de rede. Isto porque o simples facto de girar a amostra e expô-la ao feixe do laser (em baixa intensidade) quebrava a estrutura ordenada. Acreditamos que para concentrações abaixo de $N=7.5 \times 10^{11}$ esferas/cm³ ainda seja possível haver cristalização.

Os valores obtidos para parâmetros de rede e concentrações correspondentes para os diferentes diâmetros de esfera, conforme dados nas Tabelas 1,2 e 3, foram graficados em papel di-log.

Nos gráficos 1,2 e 3 apresentamos os resultados experimentais junto com a curva teórica que é dada pela relação:

$$a^3 = \begin{cases} \frac{2}{N} & \text{para estrutura bcc} \\ \frac{4}{N} & \text{para estrutura fcc} \end{cases} \quad (5.1)$$

A concentração real de sólido na amostra cristalizada foi determinada conforme a descrição apresentada nos "Procedimentos Experimentais".

Nos gráficos 1,2 e 3 vemos que a curva experimental não coincide com a curva teórica, mas é paralela a esta.

Como para as estruturas ordenadas bcc ou fcc é válida a relação (5.1), podemos determinar a concentração de esferas dos grãos ordenados a partir da medida dos parâmetros de rede. Então, uma vez determinado o parâmetro de rede experimentalmente, sabemos com certeza qual a concentração de esferas presente na es

estrutura cristalizada. Como a curva experimental está deslocada da curva teórica, significa que a concentração de esferas dos grãos ordenados é maior do que a da solução preparada. Isto significa que no processo de cristalização existe expulsão de água e esta razão de expulsão é a mesma para as várias concentrações de um determinado tamanho de esfera.

Vejamos como determinar os coeficientes de expulsão: A relação entre parâmetro de rede e concentração é dada pela fórmula (5.1):

$$a^3 = \begin{cases} \frac{2}{N} & \text{para bcc} \\ \frac{4}{N} & \text{para fcc} \end{cases}$$

Como a cristalização ocorre numa concentração diferente da preparada, temos:

$$a^3 = \frac{\beta}{N} \quad (5.2)$$

sendo:

a = parâmetro de rede medido

N = concentração preparada

β = é uma constante que depende da estrutura do cristal

Temos:

$$\beta = \begin{cases} \frac{2}{\alpha} & \text{para bcc} \\ \frac{4}{\alpha} & \text{para fcc} \end{cases} \quad (5.3)$$

A concentração da fase cristalizada é dada por $N_c = \alpha N$, onde a constante α é chamada de fator de expulsão. Os coeficientes de expulsão para os cristais dos diferentes tamanhos de esfera são mostrados no gráfico 4. Observamos que quanto maior o diâmetro da esfera, menor é o coeficiente de expulsão, ou seja, quanto maior a carga da esfera, mais a cristalização se aproxima da curva teórica. Devemos observar que como temos apenas 3 pontos no Gráfico 4 não podemos afirmar qual a dependência real que existe entre fator de expulsão e diâmetro de esfera.

Observamos também a existência de uma transição de fase bcc→fcc ao variar a concentração de esferas das diversas amostras. As medidas de parâmetro de rede para os cristais de diferentes tamanhos de esfera nos permitiram determinar uma região de transição de fase bcc→fcc em função do diâmetro de esfera e da concentração. Isto pode ser visto no gráfico 5 que mostra as regiões de ordenamento bcc e fcc para os diferentes tamanhos de esfera de acordo com a concentração. Podemos afirmar com certeza que abaixo da linha (1) a cristalização ocorre na fase bcc e acima da linha (2), na fase fcc. Não podemos dizer com certeza se realmente estes são os limites bcc e fcc, pois estas regiões de concentração não foram melhor exploradas por falta de material para se preparar a amostra.

Não sabemos se a região compreendida entre as linhas (1) e (2) é uma região de coexistência de ambas as fases bcc e fcc, pois não pode ser observada experimentalmente. Por isso, a respeito da coexistência de ambas as fases, nada podemos afirmar.

Na discussão dos resultados, faremos alguns comentários a este respeito.

3. ANÁLISE DO MÉTODO UTILIZADO

Quanto ao método de medida por nós utilizado, podemos afirmar que é um método que nos fornece resultados corretos e de muito boa precisão. É uma forma original de se fazer medidas em cristais de esferas de poliestireno e mostra que a "transposição" de uma técnica utilizada em escalas microscópicas funciona muito bem em escalas macroscópicas, com as devidas adaptações.

Vamos apresentar aqui os vários fatores que influem na medida e que são característicos do método por nós utilizado. Vamos fazer uma estimativa dos efeitos causados por: espessura da parede da cuba, espessura da parede do tubo com amostra, dimensão da cuba, má centralização do sistema, índice de refração do meio em que caminha o feixe incidente e orientação e posição dos cristalites dentro do tubo.

3.1) Cálculo do desvio do feixe incidente devido a um mau alinhamento do sistema

Especificações

d: diâmetro do tubo = 1.0cm
 D: diâmetro da cuba = 14.0cm
 e: espessura da parede do tubo=0.07cm
 E: espessura da parede da cuba=0.5cm
 altura da cuba = 5.0cm

Fig.(5.1)

Vamos considerar apenas uma pequena porção da cuba onde o feixe incide e tomamos as paredes como sendo paralelas. Para os vários meios que o feixe atravessa, temos os seguintes índices de refração:

$$n_{ar} = 1.0$$

$$n_{vidro} = 1.5$$

$$n_{\bar{a}gua} = 1.33$$

De acordo com a Figura 5.2, temos pela lei de Snell:

$$n_{ar} \text{sen} \theta_1 = n_v \text{sen} \theta_2 \quad (5.4)$$

$$n_v \text{sen} \theta_2 = n_{ag} \text{sen} \theta_3 \quad (5.5)$$

Logo:

$$n_{ar} \text{sen} \theta_1 = n_{ag} \text{sen} \theta_3 \quad (5.6)$$

$$\text{sen} \theta_3 = \frac{n_{ar}}{n_{ag}} \text{sen} \theta_1 \quad (5.7)$$

Fig. (5.2)

No caso em que o feixe incide perpendicularmente à superfície da cuba, temos $\theta_1 = 0^\circ$ e não há desvio do mesmo quando atravessa o meio. Se o feixe incidir formando um certo ângulo, digamos de 5° , teremos:

$$\text{sen}\theta_3 = \frac{1.00}{1.33} \text{sen}5^\circ = \frac{1.00}{1.33} \times 0.09 = 0.07$$

$$\text{sen}\theta_3 = 0.07 \rightarrow \theta_3 = 3.76^\circ$$

O feixe sai desviado de $\theta_3 = 3.76^\circ$ com relação à normal ao plano e deslocado de uma distância a dada por:

$$a = E \text{ tg}\theta_2 \quad (5.8)$$

$$\text{sen}\theta_2 = \frac{n_{ar}}{n_v} \text{sen}\theta_1 = \frac{1.00}{1.5} \times \text{sen } 5^\circ = 0.06$$

$$\text{sen}\theta_2 = 0.06 \rightarrow \theta_2 = 3.33$$

$$\text{tg}\theta_2 = 0.06$$

Logo:

$$a = E \text{ tg}\theta_2 = 0.03\text{cm}$$

Portanto, o feixe ao atravessar o vidro sai deslocado de $a = 0.03\text{cm}$ de sua posição incidente e desviado por um ângulo de $\theta = 3.76^\circ$ com relação à normal.

O mesmo cálculo é válido para a parede do tubo que contém a amostra.

3.2) Efeito da localização dos cristalites dentro do tubo sobre o padrão de difração

Suponhamos que o alinhamento do sistema esteja correto. Se o cristalite estiver no centro do tubo, o feixe refletido irá incidir perpendicularmente às paredes do tubo e da cuba. Agora, se o cristalite estiver deslocado do centro, o feixe refletido formará um certo ângulo com as paredes do tubo e da cuba dando um certo deslocamento e desvio angular. Queremos saber de quanto é este desvio.

Fig. (5.3)

Temos um cristalite localizado no centro do tubo e com orientação tal que permite uma reflexão Bragg e forma um ângulo θ_1 com o feixe incidente, conforme se vê na Figura 5.3.

Como o índice de refração da solução aquosa de esferas de poliestireno⁽¹⁾ é praticamente igual à da água, o raio incidente não sofre desvio angular. Vejamos qual será o deslocamento do feixe causado pela espessura da parede do tubo.

A espessura da parede é de 0.07cm. O deslocamento do

feixe será dado por (ver Figura 5.2):

$$a = e \operatorname{tg} \theta$$

onde θ é o ângulo de refração (que é praticamente igual ao ângulo de incidência).

Se o feixe não incide perpendicularmente à parede do tubo, mas forma um certo ângulo, digamos de 5° , temos o seguinte deslocamento:

$$a = e \operatorname{tg} 5^\circ = 0.07 \times \operatorname{tg} 5^\circ = 0.006 \text{ cm}$$

$$a = 0.06 \text{ mm}$$

Em vista deste resultado, consideramos então que o feixe ao atravessar o vidro não sofre desvio causado pela espessa do mesmo.

Como os grãos estão suspensos na solução, eles podem ocupar posições e orientações diversas. O feixe incidente vai encontrar vários grãos com mesma orientação, mas não localizados apenas no centro do tubo. Os grãos poderão ocupar todo volume dentro do tubo. Vamos então considerar os grãos ocupando posições extremas que correspondem às posições próximas à parede do tubo e ver qual será a largura da linha de difração devido a este fato.

O feixe incidente encontra grãos no centro do tubo e

nas paredes opostas, conforme mostra a Figura 5.4. Conforme cálculo anterior, o fato do feixe não incidir perpendicularmente à

Fig.(5.4)

superfície do tubo, não causa desvios observáveis pois a espessura da parede é muito pequena (0.7mm) e o índice de refração da solução é praticamente igual ao da água. Então, os feixes refletidos por um cristal localizado no centro do tubo e por um cristal numa extremidade, serão praticamente paralelos. Quando tais feixes atingirem a parede da cuba, a separação entre eles será a mesma que a separação inicial de quando são refletidos, já que os desvios angulares não são observáveis. Como o diâmetro da cuba é muito maior que a do tubo, a separação entre as linhas pode ser dada pela própria distância entre elas, ou seja, aproximamos o arco por uma reta.

Vamos fazer uma estimativa da largura da linha de difração segundo as considerações já feitas, para o caso de nossas medidas.

Vamos supor que a dimensão média dos cristalites seja da ordem de 2.0mm. Como os cristalites estão suspensos na água,

vamos supor que eles se localizem a 1.0mm da parede do tubo . Considerando que o feixe de luz incida no centro dos cristallites, a separação entre os feixes refletidos pelos cristallites localizados nos extremos será de aproximadamente 6.0mm. Este poderia ser um valor super-estimado pois não consideramos o diâmetro do feixe do laser. Pela experiência, observamos que estes cálculos estão de pleno acordo com os resultados obtidos, conforme se pode ver pelo padrão de difração apresentado na Figura 5.5. Vemos que para cristais com maior concentração de esferas, a linha é melhor definida apresentando uma largura menor já que o número de cristallites presentes é maior.

Com estes cálculos, verificamos que o método por nós utilizado é satisfatório e fornece resultados com precisão dentro dos limites esperados teoricamente.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As medidas de parâmetro de rede do cristal de esferas de poliestireno em suspensão aquosa nos mostraram essencialmente que:

1) a cristalização se dá por expulsão de água, ou seja, a concentração de esferas nos grãos ordenados é maior do que na solução desordenada;

2) o fator de expulsão α depende do diâmetro da esfera, ou seja, depende da sua carga elétrica;

$$\phi = 910\text{\AA} \quad N = 5.78 \times 10^{12} \text{ esf/cm}^3 \quad \lambda = 5145\text{\AA}$$

$$\phi = 1090\text{\AA} \quad N = 1.1 \times 10^{13} \text{ esf/cm}^3 \quad \lambda = 4880\text{\AA}$$

$$\phi = 850\text{\AA} \quad N = 2.04 \times 10^{13} \text{ esf/cm}^3 \quad \lambda = 4880\text{\AA}$$

Fig.(5.5)-Largura de Linha

3) existe uma transição de fase $bcc \rightarrow fcc$ quando se aumenta a concentração de esferas na solução.

Outros autores⁽²⁾ já haviam realizado estudos neste sentido, mas de forma um pouco diferente. Os cristais eram crescidos em cubetas retangulares de pequena espessura de modo que o número de mono-cristais presentes era muito pequeno. Os pontos de reflexão Bragg eram poucos e a amostra não era girada durante o processo de medida. Desta forma, os resultados encontrados eram muito pouco precisos. Estes autores não fizeram uma análise da concentração real de esferas presentes nas amostras cristalizadas.

Para comparar os resultados por nós obtido, utilizando o "Método do Pô", com os resultados de Williams, R.⁽²⁾, apresentamos aqui os seus resultados. (gráfico 6)

Os nossos resultados, conforme se vê nos gráficos 1, 2 e 3, apresentam precisão muito melhor, com erros de 3 a 5%, no máximo, enquanto o de Williams apresenta erros da ordem de 10%.

É interessante notar que Williams⁽²⁾ observou a coexistência da estrutura bcc e fcc para duas concentrações diferentes, fato por nós não observado.

Conforme se concluiu dos experimentos, a cristalização se dá por expulsão de água e a fase ordenada apresenta uma concentração de esferas maior do que a fase desordenada. Vamos tentar fazer uma breve discussão termodinâmica a este respeito.

Suponhamos um grão cristalino de tamanho finito e

com uma concentração n_1 de esferas/cm³ em equilíbrio com uma solução de concentração n_2 de esferas/cm³. Haverá equilíbrio entre estas duas fases quando $G_1 = G_2$ (energia livre de Gibbs).

Microscopicamente, podemos pensar num equilíbrio cinético tal que uma esfera que esteja fazendo parte da superfície do cristal tenha que vencer uma barreira x_1 de energia para passar à solução. A probabilidade de sair do cristal é dada por $P_1 = n_1 w_1 \exp(-x_1/kT)$ e a probabilidade de entrar no cristal é dada por $P_2 = n_2 w_2 \exp(-x_2/kT)$. O equilíbrio será atingido quando n_1 for maior que n_2 se admitirmos que existe uma energia menor para a esfera no cristal do que na solução desordenada.

Quando a fase ordenada fica em equilíbrio com a fase desordenada temos:

$$G_1 = G_2 \quad , \quad \text{ou seja,} \quad \Delta G = 0 \quad (5.9)$$

Vamos escrever a energia livre da fase ordenada e desordenada:

$$G_1 = H_1 - TS_1 = E_1 + PV_1 - TS_1 \quad (5.10a)$$

$$G_2 = H_2 - TS_2 = E_2 + PV_2 - TS_2 \quad (5.10b)$$

$$\Delta G = G_1 - G_2 = E_1 - E_2 + P(V_1 - V_2) - T(S_1 - S_2) \quad (5.11)$$

$$\text{Mas } \Delta G = 0$$

$$\text{logo: } (E_1 - E_2) + P(V_1 - V_2) - T(S_1 - S_2) = 0 \quad (5.12)$$

Esta expressão resultante nos permite calcular a variação de energia interna que ocorre quando um certo número de esferas da fase desordenada passa para a fase ordenada. Temos u ma concentração n_1 de esferas/cm³ em equilíbrio com uma solução de concentração n_2 de esferas/cm³ e $n_1 > n_2$.

a) Cálculo da variação de entropia:

Fase ordenada: temos M esferas que podem se arran-
jar num volume V_1 ocupando as posições de um número (V_1/v) de
celas, onde v é o volume da esfera.

Temos:

$$M = \frac{V_1}{v}$$

A entropia é dada por:

$$S_1 = k \ln \left[\left(\frac{V_1}{v} \right)! \frac{1}{M! \left(\frac{V_1}{v} - M \right)!} \right] \quad (5.13)$$

Como $M = \left(\frac{V_1}{v} \right)$

$$S_1 = k \ln \left[\left(\frac{V_1}{v} \right)! \frac{1}{M!} \right]$$

$$S_1 = k \ln 1 = 0$$

$S_1 = 0$ entropia da fase ordenada

Fase desordenada: temos M esferas que ocupam um volume $V_2 = (M/n_2)$. Estas M esferas podem ocupar (V_2/v) posições, onde v é o volume de cada esfera.

A entropia será dada por:

$$S_2 = k \ln \left[\left[\frac{M}{n_2 v} \right]! \frac{1}{M! \left(\frac{M}{n_2 v} - M \right)!} \right] \quad (5.14)$$

Usando a aproximação de Stirling: $\ln x! = x \ln x - x$

$$S_2 = k \left\{ \frac{M}{n_2 v} \ln \left(\frac{M}{n_2 v} \right) - \frac{M}{n_2 v} - M \ln M + M - \left(\frac{M}{n_2 v} - M \right) \ln \left(\frac{M}{n_2 v} - M \right) + \left(\frac{M}{n_2 v} - M \right) \right\}$$

$$\begin{aligned}
S_2 &= k \left\{ \frac{M}{vn_2} \ln \left(\frac{M}{vn_2} \right) - M \ln M - \frac{M}{n_2 v} \ln \left(\frac{M}{n_2 v} - M \right) + \right. \\
&\quad \left. + M \ln \left(\frac{M}{nv_2} - M \right) \right\} = \\
&= k \left\{ \frac{M}{vn_2} \ln \left[\frac{M}{vn_2} \left(\frac{vn_2}{M - Mvn_2} \right) \right] + M \ln \left[\frac{1}{M} \left(\frac{M}{vn_2} - M \right) \right] \right\} \\
&= k \left\{ \frac{M}{vn_2} \ln \frac{1}{vn_2} + \frac{M}{vn_2} \ln \left(\frac{vn_2}{1 - vn_2} \right) + M \ln \left(\frac{1}{vn_2} - 1 \right) \right\} \\
&= kM \left\{ \frac{1}{vn_2} \ln \frac{1}{vn_2} + \frac{1}{vn_2} \ln \left(\frac{1}{vn_2} - 1 \right) + \ln \left(\frac{1}{vn_2} - 1 \right) \right\}
\end{aligned}$$

(5.15)

$$vn_2 = f^{-1}$$

$$S_2 = kM \{ f \ln f - (f-1) \ln(f-1) \} \quad (5.16)$$

Portanto temos:

$$\Delta S = S_1 - S_2 = -S_2 \quad (5.17)$$

$$\Delta S = -kM \{ f \ln f - (f-1) \ln(f-1) \} \quad (5.18)$$

onde k é a constante de Boltzmann.

b) Cálculo da variação de volume:

Na fase ordenada temos n_1 esferas/cm³ e na fase desordenada temos n_2 esferas/cm³. Vamos tomar M esferas da fase desordenada e que ocupam um volume $V_2 = M/n_2$ e ver qual o volume ocupudo por elas na fase ordenada.

Na fase ordenada, teremos:

$$V_1 = \frac{M}{n_1}$$

A variação de volume é dada por:

$$\Delta V = V_1 - V_2 = \frac{M}{n_1} - \frac{M}{n_2} = M \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right) \quad (5.19)$$

$$\Delta V = M \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right)$$

A variação de energia interna será dada então por:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = -P\Delta V + T\Delta S \quad (5.20)$$

$$\Delta E = -PM \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right) + T k M [f \ln f - (f-1) \ln(f-1)]$$

$$\frac{\Delta E}{M} = -P \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right) + T k [f \ln f - (f-1) \ln(f-1)] \quad (5.21)$$

Esta é a relação que nos dá a variação de energia interna por partícula, onde:

n_1 : concentração da fase ordenada

n_2 : concentração da fase desordenada

k : constante de Boltzmann

$f^{-1} = v n_2$

v : volume de 1 esfera

p : pressão atmosférica

T : temperatura ambiente

De posse da expressão (5.21) vamos fazer uma estimativa de $(\Delta E/M)$ para uma dada concentração de esferas em que houve cristalização. Tomemos, por exemplo, esfera de $1090\text{\AA}$ de diâmetro e concentração preparada de $n_2 = 9.55 \times 10^{12}$ esferas/cm³. De acordo com o parâmetro de rede medido, a concentração da fase cristalizada é de $n_1 = 1.35 \times 10^{13}$ esferas/cm³.

$$\frac{\Delta E}{M} = - p \underbrace{\left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right)}_A + T k \underbrace{\left[f \ln f - (f-1) \ln(f-1) \right]}_B$$

Vamos fazer uma estimativa de A e B, de acordo com os seguintes dados:

n_1 : 1.35×10^{13} esferas/cm³ (fase ordenada)

n_2 : 9.55×10^{12} esferas/cm³ (fase desordenada)

$T \approx 300^\circ\text{K}$ (temperatura ambiente)

$$P \cong 10^6 \text{ din/cm}^2 \text{ (pressão ambiente)}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/}^\circ\text{K (constante de Boltzmann)}$$

$$v = 6.78 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ (volume de 1 esfera, diâmetro de } 1090 \text{ \AA)}$$

$$f = 1.54 \times 10^2$$

Com estes dados, resultam:

$$\begin{aligned} A &\cong 3 \times 10^{-8} \\ B &\cong 4 \times 10^{-13} \end{aligned} \quad (5.22)$$

Destes resultados vemos então que a variação da energia interna por esfera para o sistema em estudo, é determinada inteiramente pelo termo correspondente à variação de volume. A contribuição do termo correspondente à variação da entropia é desprezível.

Para se obter maiores informações sobre o sistema, é preciso fazer uma análise mais detalhada e profunda para encontrar um critério que nos permita analisar a estabilidade do sistema cristal-solução em coexistência.

TABELA 1

$$\phi = 850\text{\AA}$$

N(esferas/cm ³)		a(cm)	log N	log a
(fcc)	7.73x10 ¹³	3.1x10 ⁻⁵	13.89	-4.51
(fcc)	5.49x10 ¹³	3.3x10 ⁻⁵	13.74	-4.48
(fcc)	4.66x10 ¹³	3.4x10 ⁻⁵	13.67	-4.47
(fcc)	3.96x10 ¹³	3.6x10 ⁻⁵	13.60	-4.44
(fcc)	3.37x10 ¹³	3.7x10 ⁻⁵	13.53	-4.43
(fcc)	2.86x10 ¹³	3.9x10 ⁻⁵	13.46	-4.41
(bcc)	2.04x10 ¹³	3.7x10 ⁻⁵	13.31	-4.43
(bcc)	1.74x10 ¹³	3.9x10 ⁻⁵	13.24	-4.41
(bcc)	1.48x10 ¹³	4.1x10 ⁻⁵	13.17	-4.39
(bcc)	1.25x10 ¹³	4.2x10 ⁻⁵	13.10	-4.38
(bcc)	1.0 x10 ¹³	4.7x10 ⁻⁵	13.00	-4.33

TABELA 2 $\phi = 910\text{\AA}$

N(esferas/cm ³)		a(cm)	log N	log a
(fcc)	9.64×10^{13}	3.0×10^{-5}	13.98	-4.52
(fcc)	4.82×10^{13}	3.6×10^{-5}	13.68	-4.44
(bcc)	2.41×10^{13}	3.7×10^{-5}	13.38	-4.43
(bcc)	1.21×10^{13}	4.6×10^{-5}	13.08	-4.34
(bcc)	9.64×10^{12}	5.2×10^{-5}	12.98	-4.28
(bcc)	8.68×10^{12}	5.3×10^{-5}	12.94	-4.28
(bcc)	7.71×10^{12}	5.5×10^{-5}	12.89	-4.26
(bcc)	7.23×10^{12}	5.5×10^{-5}	12.86	-4.26
(bcc)	6.75×10^{12}	5.6×10^{-5}	12.83	-4.25
(bcc)	5.78×10^{12}	6.2×10^{-5}	12.76	-4.21
(bcc)	3.04×10^{12}	7.6×10^{-5}	12.48	-4.12
(bcc)	2.41×10^{12}	8.1×10^{-5}	12.38	-4.09

TABELA 3 $\phi = 1090\text{\AA}$

$N(\text{esferas/cm}^3)$	$a(\text{cm})$	$\log N$	$\log a$
(fcc) 6.2×10^{13}	3.6×10^{-5}	13.79	-4.44
(fcc) 5.56×10^{13}	3.7×10^{-5}	13.75	-4.43
(fcc) 4.9×10^{13}	3.9×10^{-5}	13.69	-4.41
(fcc) 3.88×10^{13}	4.2×10^{-5}	13.59	-4.38
(fcc) 2.63×10^{13}	4.8×10^{-5}	13.42	-4.32
(fcc) 2.53×10^{13}	4.9×10^{-5}	13.40	-4.31
(bcc) 1.91×10^{13}	4.2×10^{-5}	13.28	-4.38
(bcc) 1.32×10^{13}	4.7×10^{-5}	13.12	-4.33
(bcc) 1.2×10^{13}	4.9×10^{-5}	13.08	-4.31
(bcc) 1.1×10^{13}	5.0×10^{-5}	13.04	-4.30
(bcc) 9.55×10^{12}	5.3×10^{-5}	12.98	-4.28
(bcc) 8.53×10^{12}	5.5×10^{-5}	12.93	-4.26
(bcc) 6.55×10^{12}	5.9×10^{-5}	12.82	-4.23
(bcc) 6.03×10^{12}	6.1×10^{-5}	12.78	-4.21
(bcc) 1.31×10^{12}	8.8×10^{-5}	12.12	-4.06
(bcc) 1.14×10^{12}	8.7×10^{-5}	12.06	-4.06

TABELA 4 $\phi = 1090\text{\AA}^0$
 Dados obtidos por Williams, R. (2)

$N(\text{esferas/cm}^3)$	$a(\text{cm})$	$\log N$	$\log a$
(fcc) 2.0×10^{13}	$(5.5 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	13.30	-4.26
(fcc) 1.0×10^{13}	$(6.8 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	13.00	-4.17
(bcc) 2.0×10^{13}	$(5.4 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	13.30	-4.27
(bcc) 1.0×10^{13}	$(5.6 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	13.00	-4.25
(bcc) 6.7×10^{12}	$(6.1 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	12.82	-4.21
(bcc) 5.0×10^{12}	$(7.0 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	12.70	-4.15
(bcc) 2.0×10^{12}	$(7.7 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	12.30	-4.11

GRÁFICO 3

GRÁFICO 4

GRÁFICO 5

Transição de fase bcc—fcc

REFERÊNCIAS

- (1) P.A.Hiltner, I.M.Krieger. Diffraction of Light by ordered suspensions". J.Phys.Chem.73, nº 7, 2386, July 1969.
- (2) R.Williams, R.S.Crandall. The structure of crystallized suspensions of polystyrene spheres. Phys.Letters, 48A, nº 3, pg.225, June 1974.

CAPÍTULO VI

1. CONCLUSÕES

As medidas de parâmetro de rede realizadas neste trabalho para suspensões aquosas de esferas de poliestireno em forma ordenada nos mostraram essencialmente que:

- a cristalização das esferas em suspensão aquosa se dá por expulsão de uma fração de água para a solução, sendo a concentração da fase ordenada (n_1) maior do que a concentração da fase desordenada (n_2).
- o coeficiente de expulsão da água depende do raio da esfera em suspensão, ou seja, depende da sua carga elétrica.
- existe uma transição de fase bcc→fcc quando se aumenta a concentração de esferas da solução.
- o método de medida utilizado é totalmente satisfatório.

2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apresentamos aqui algumas sugestões no sentido de melhorar a compreensão do problema abordado neste trabalho. Por se tratar de um assunto vasto onde vários problemas ainda estão em aberto, resolvemos apresentar este trabalho e adicionar estas sugestões que seriam as nossas próximas metas:

a) medida do parâmetro de rede em função do tempo quando se varia a concentração de esferas da fase desorganizada (n_2) que está em equilíbrio com o cristal.

Com este experimento teremos uma idéia da evolução do parâmetro de rede em função da concentração de esferas da solução desorganizada que está em equilíbrio com o cristal. Poderemos então escrever uma equação para este processo dinâmico da seguinte forma:

$$\frac{dn_1}{dt} = -A n_1 + B n_2 \quad (6.1)$$

onde A e B são constantes que determinam o equilíbrio entre as fases cristal-solução.

Neste modelo supomos que as esferas da fase organizada precisam vencer uma barreira de energia x_1 para passar para a solução e as esferas da fase desorganizada precisam vencer uma barreira x_2 para entrar no cristal (ver Figura 5.5).

Deste modo será possível determinar, através da curva a x t (parâmetro de rede contra tempo), os parâmetros que determinam a cinética do equilíbrio cristal-solução.

Como n_1 e n_2 obedecem a uma lei de conservação- a conservação do número total de esferas- podemos dizer que $(-A n_1 + B n_2)$ será uma função de n_1 . Então,

$$\frac{dn_1}{dt} = - f(n_1) \quad (6.2)$$

$$\int \frac{dn_1}{f(n_1)} = t - t_0 \quad (6.3)$$

Se $f(n_1)$ é uma função linear de n_1 , então teremos uma solução logaritmica de n_1 com o tempo.

b) medida do parâmetro de rede em função da temperatura.

Com este experimento poderemos definir um diagrama de fases da concentração de esferas em função da temperatura. Uma dada concentração de esferas se encontra ordenada e com parâmetro de rede bem determinado para uma temperatura bem definida. Variando-se a temperatura o ordenamento é quebrado. Poderemos então definir uma linha de separação das fases ordenada e desordenada para as várias concentrações e temperaturas respectivas.

Teremos então um diagrama de fases da forma:

Fig.(6.1)

Para uma determinada concentração de esferas n_c e temperatura T_c poderíamos encontrar a coexistência das fases bcc, fcc e solução desordenada.

c) medida da carga efetiva da esfera.

As esferas de poliestireno em solução aquosa se ionizam adquirindo uma alta carga superficial negativa. Os íons H^+ presentes na água são atraídos pela carga superficial negativa formando uma certa blindagem. Esta blindagem determina uma carga efetiva para a esfera em solução e conseqüentemente influi no valor do parâmetro de rede do cristal. Sabendo então a carga efetiva da esfera, teremos mais um parâmetro conhecido no equacionamento do nosso modelo de cristalização. Nesse problema o que teremos será uma medida da mobilidade de uma esfera de água dentro da solução.