

# Colóides liofílicos e liofóbicos, hidrofílicos e hidrofóbicos

## ☛ Liofílicos

- ☛ Estáveis em altas concentrações de fase dispersa
- ☛ Inalterados até  $I \sim 0.1 \text{ M}$
- ☛ Estáveis sob diálise prolongada
- ☛ Resíduo seco redispersa espontaneamente

## ☛ Liofóbicos

- ☛ Só são estáveis em pequenas concentrações
- ☛ Precipitados por eletrólitos
- ☛ Instáveis sob diálise prolongada
- ☛ Irreversivelmente coagulados por secagem

# Colóides liofílicos e liofóbicos, *continuação*

## ☀ Liofílicos

☀ Coagulação produz um gel

☀ Efeito Tyndall pequeno

- $\gamma$  menor que o do meio

## ☀ Liofóbicos

☀ Coagulação forma grânulos de forma definida

☀ Efeito Tyndall acentuado

- $\gamma$  pouco alterado, com relação ao solvente

# O que há de comum entre colóides liofílicos e liofóbicos

- ✦ Um conjunto de propriedades cinéticas, ópticas, elétricas e coligativas, diferentes das propriedades das soluções de íons ou moléculas discretos (ou micromoléculas)
- ✦ Compartilham técnicas de sedimentação, de espalhamento de luz, eletrocinéticas

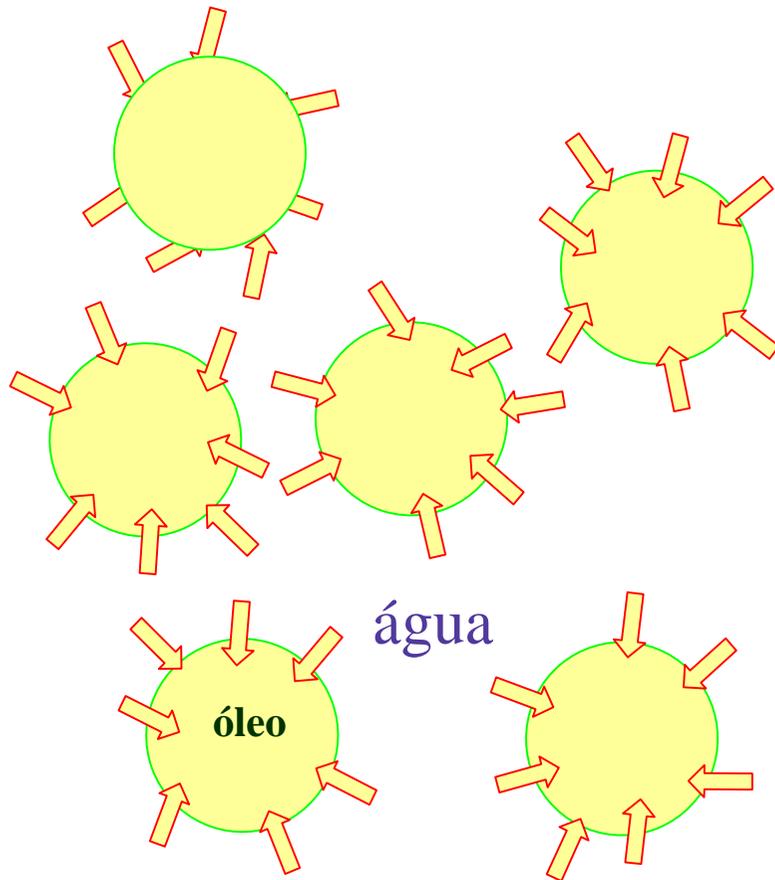
# Estabilidade coloidal

- ✦ **Sistemas coloidais hidrofílicos mostram *estabilidade termodinâmica*.**
- ✦ **Entretanto, muitos sistemas coloidais são termodinamicamente instáveis, tendo apenas uma “*estabilidade coloidal*”, aparente e de natureza cinética.**
- ✦ **Transformam-se com suficiente lentidão para parecerem estáveis na escala de tempo dos processos de fabricação, armazenamento e uso.**

# ***Que seja eterno enquanto dure...***

- ✦ **Muitos sistemas coloidais devem mostrar, em *diferentes momentos do seu ciclo de vida, tendências opostas:***
- ✦ **em alguns momentos, devem ser muito *estáveis;***
- ✦ **em outros, é *desejável* que as partículas se *agreguem* muito rapidamente.**
- ✦ **Exemplos: tinta látex, emulsionantes de petróleo.**

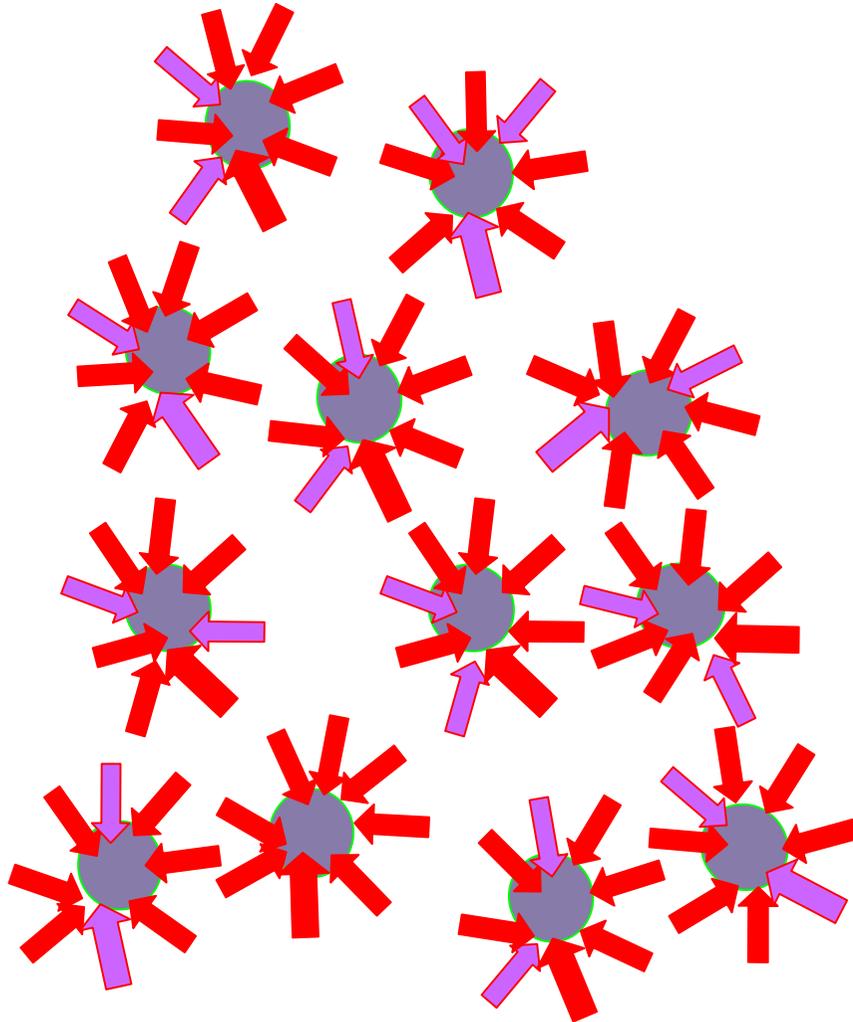
# Emulsões O/A



***Termodinamicamente instáveis.*** As gotas de óleo tendem a coalescer, porque a tensão interfacial é positiva.

**A redução da área é um processo espontâneo.**

# Microemulsões

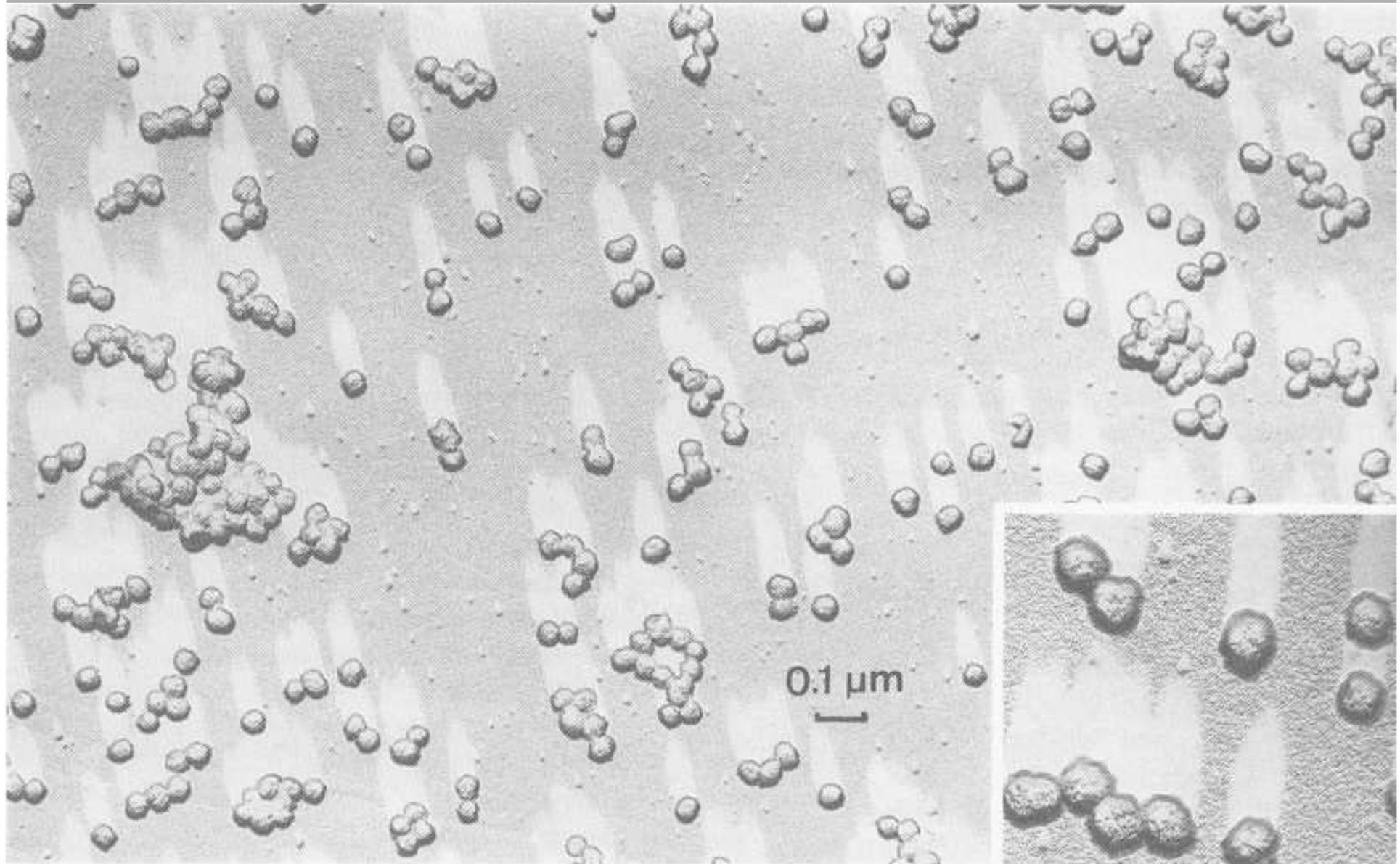


**A tensão interfacial é pequena. Portanto, o ganho de entropia devido ao maior número de partículas causa uma diminuição de energia livre que compensa os aumentos de energia livre, devidos ao aumento de área.**

***Termodinamicamente estáveis***

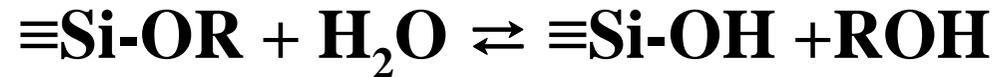
# Nanopartículas de hidroxacetato de ferro (III)

(de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , JCIS 1981)

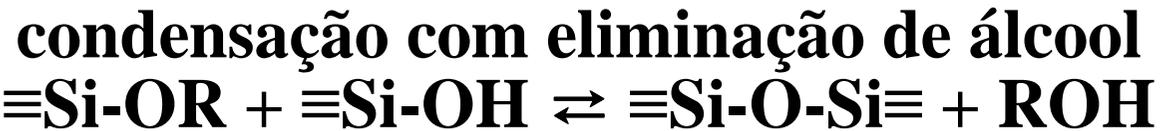


# Formação de partículas, géis e vidros

hidrólise

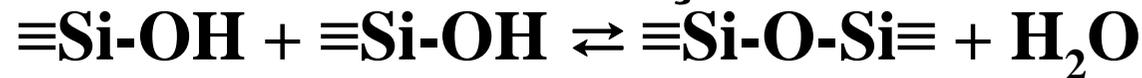


esterificação



alcoólise

condensação



hidrólise

*Em excesso de água, a reação não ocorre de forma completa gerando uma gama de espécies intermediárias  $[\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OR})_z]$  com vários graus de hidrólise e condensação.*

# Polimerização

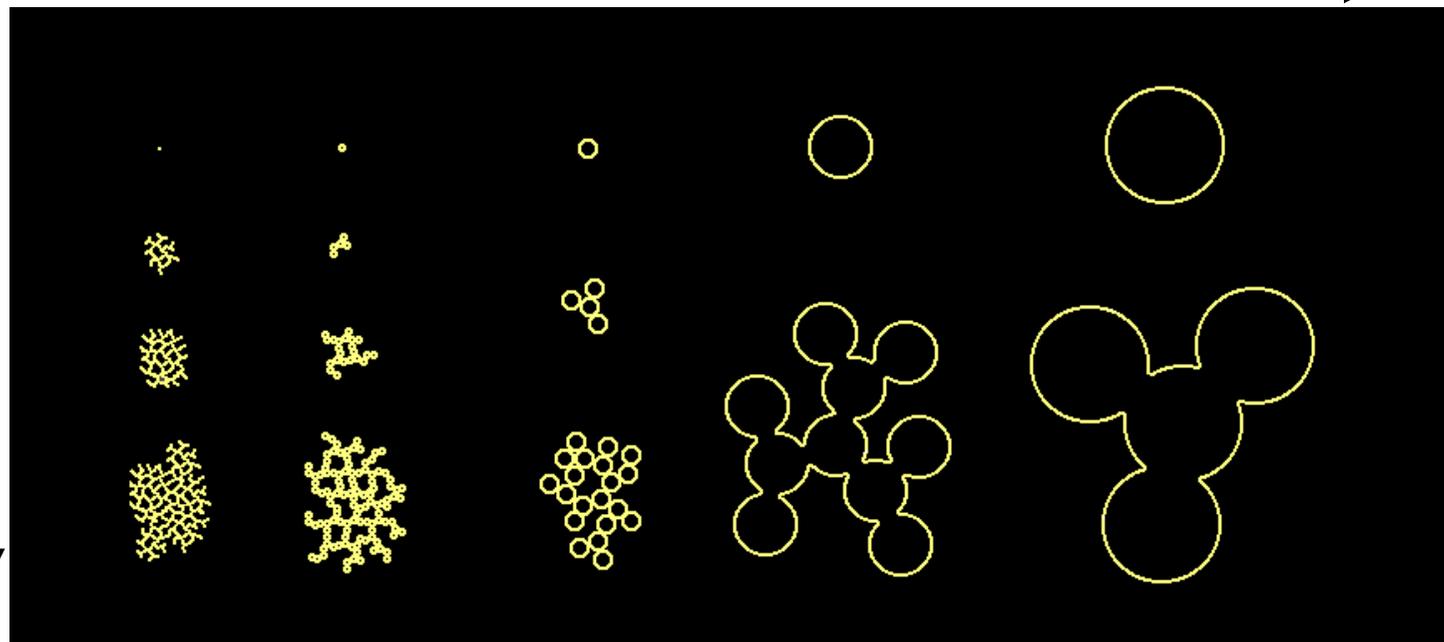
Monômero

Polímero

Partícula

pH 7-10, na ausência de sal

pH <7  
ou  
pH 7-10  
na  
presença  
de sal

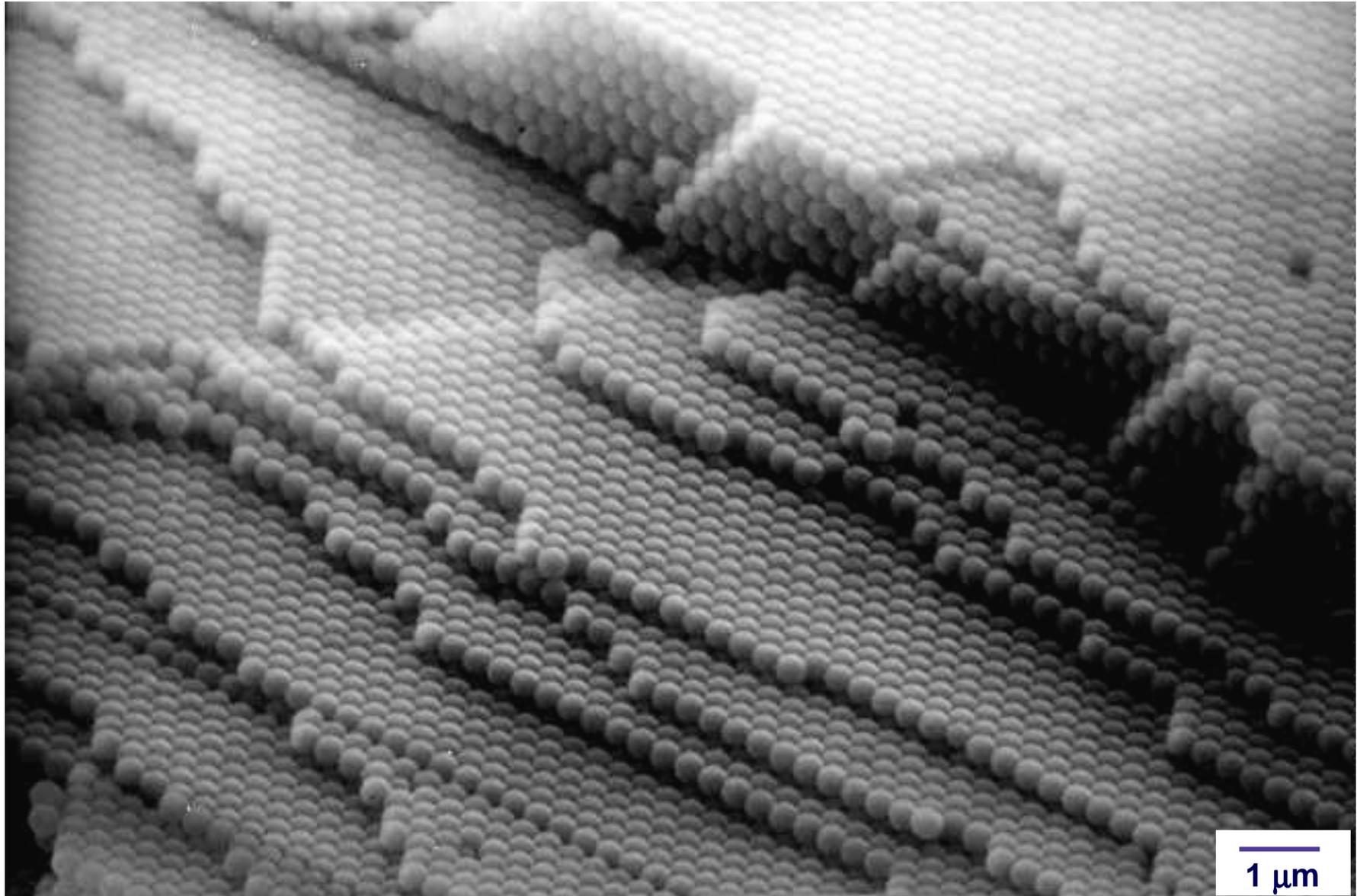


*Brinker and Scherrer, 1990*

# Quanto as partículas são uniformes?

- **Distribuição dos constituintes químicos:**
  - no interior das partículas? 
  - entre diferentes partículas? 
- **Outras questões:**
  - distribuição de cargas elétricas
  - capacidade de formação de filmes
  - localização e distribuição de adsorbatos

# Partículas MUITO uniformes: macrocristal



# Métodos de caracterização

- Microscopias eletrônica analíticas
- Microscopias de varredura por sonda (SPM)
- Espectroscopia de correlação de fótons (PCS)
- Potencial zeta
- Espalhamento de luz, raios-X e neutrons
- Ensaio mecânicos em monolitos, filmes...
- Espectroscopias IV, NMR, de massa...

# Um exemplo: sílica de Stöber.

## Preparação das partículas

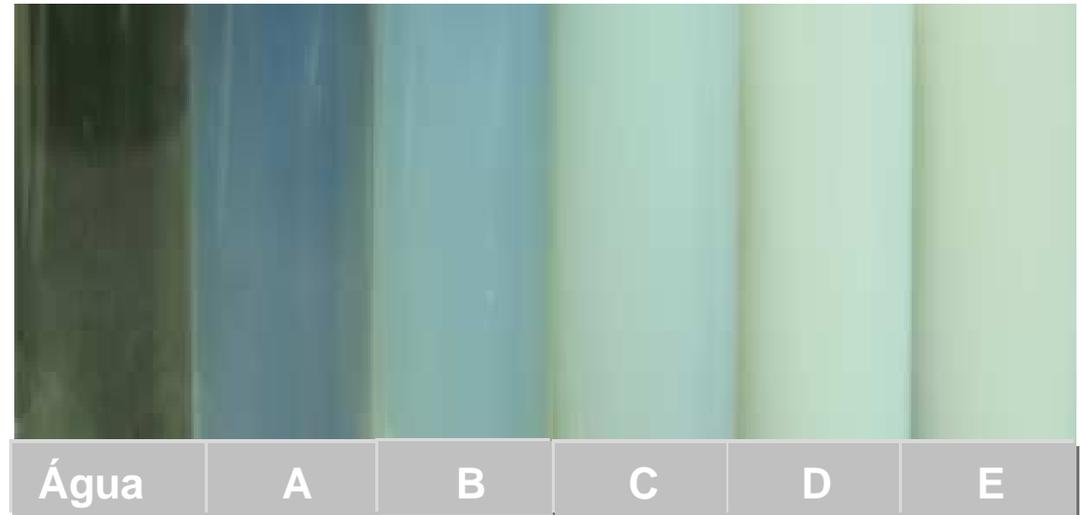
	A	B	C	D	E
amônia sat. (mL) (Synth)	2	2.5	3	3.5	4
TEOS (mL) (Merck)	4	4	4	4	4
etanol (mL) (Merck)	50	50	50	50	50



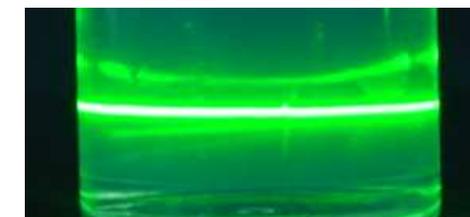
- sob sonicação contínua: 25 kHz 200 watts por 2 horas, 36° C

# Dispersões de sílica em etanol

- incidência indireta de luz branca

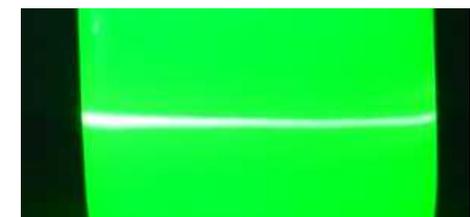


laser →



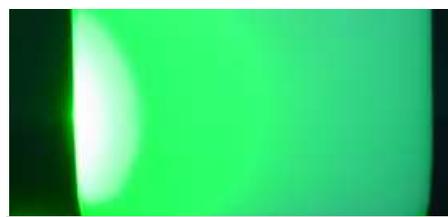
Água

A



B

C

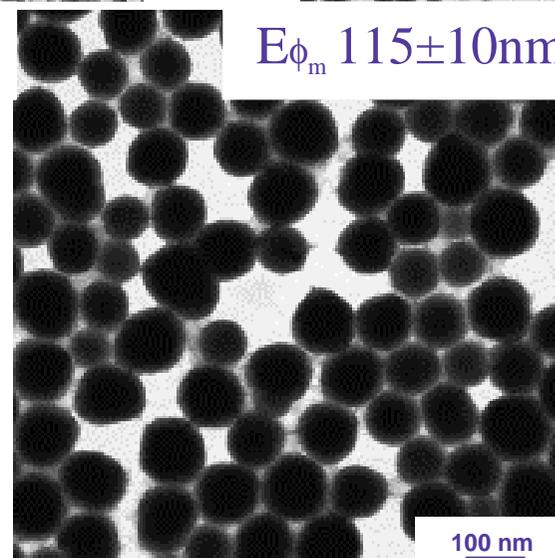
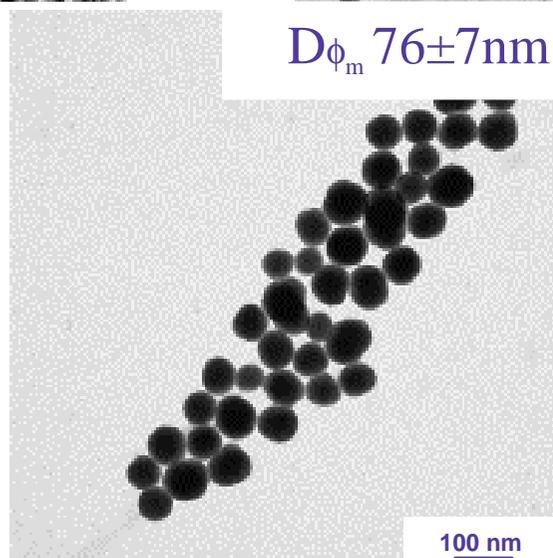
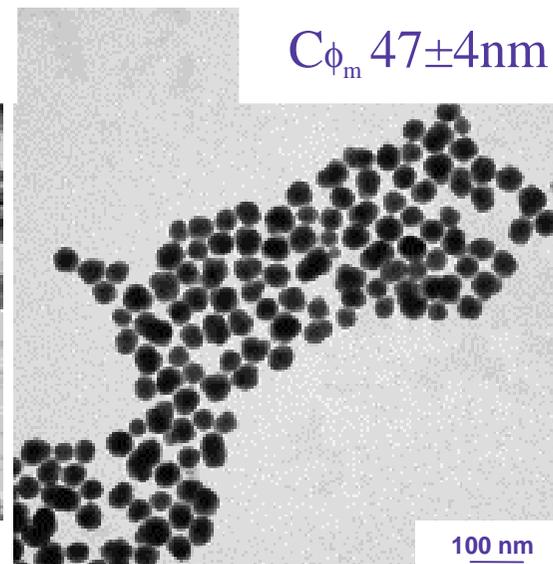
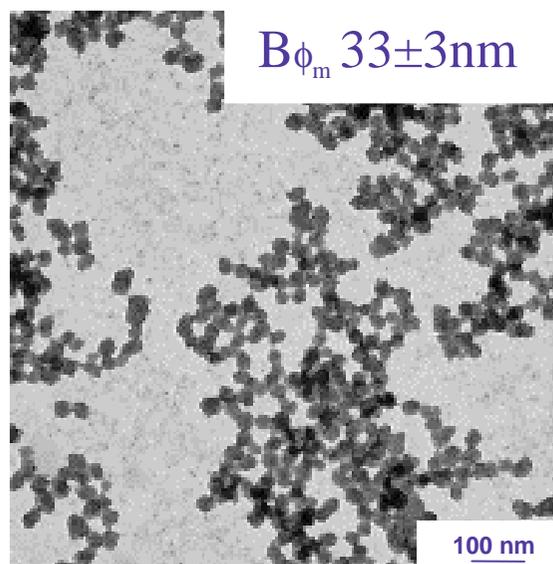
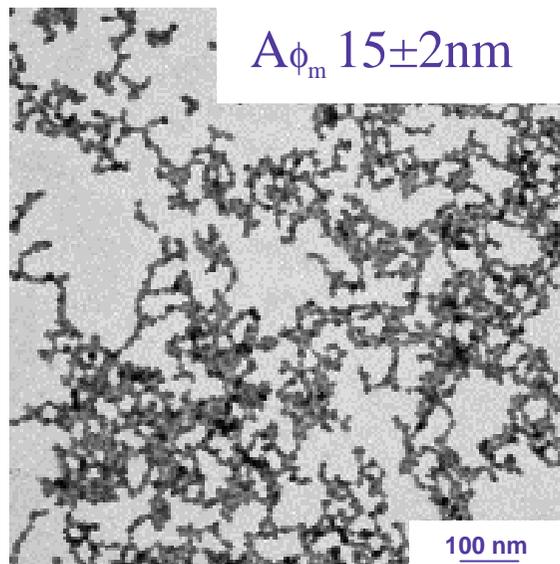


D

E

- incidência de um feixe de laser (5 mW e 532nm)

# TEM

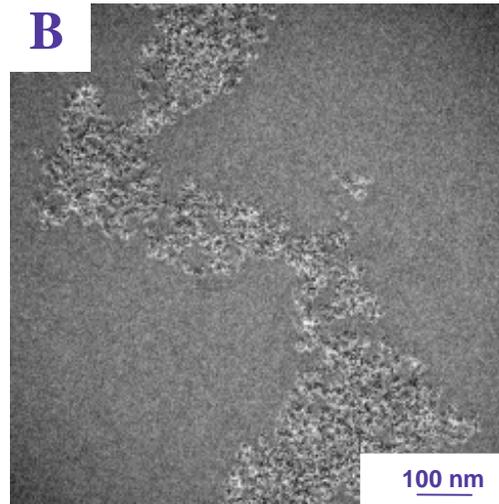
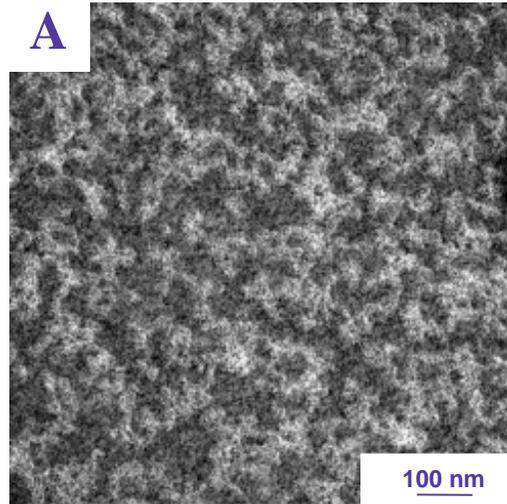


# Diâmetros médios em diferentes meios

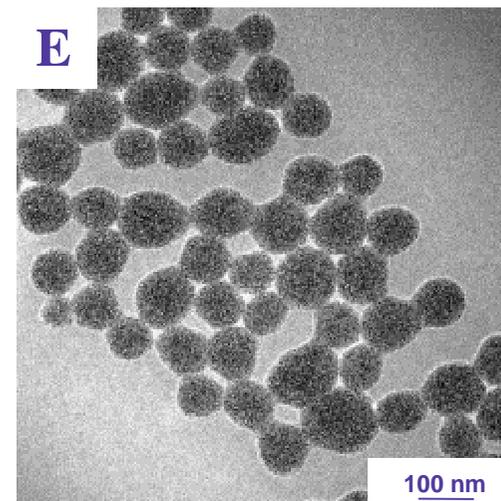
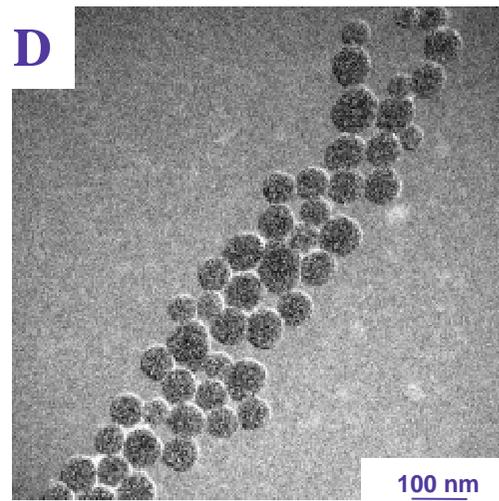
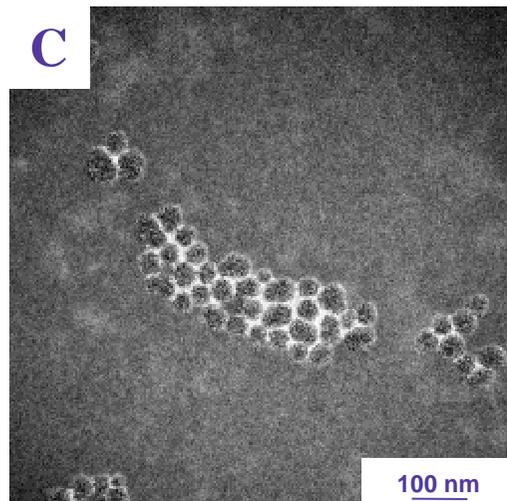
Amostra		A	B	C	D	E
água, 25°C	PCS (nm)	54±5	66±6	77±2	103±1	136±1
etanol, 25°C	PCS (nm)	72±2	74±2	67±6	99±1	131±1
ar, 55% UR, 25°C	AFM (nm)	33±2	45±4	57±5	81±8	125±11
10 <sup>-6</sup> mbar	FESEM(nm)	22±2	39±3	51±4	79±7	118±10
10 <sup>-6</sup> mbar	TEM (nm)	15±2	33±3	47±4	76±7	115±10
Coeficiente de intumescimento em água (% em volume)		4500	700	340	149	65
Coeficiente de intumescimento em etanol (% em volume)		10900	1028	190	121	48
Conteúdo de sólidos (% em massa)		2.7	2.7	2.6	2.5	2.5
Potencial Zeta (em KCl 10 <sup>-3</sup> M) (mV)		-27	-38	-36	-46	-49

- As partículas apresentam grandes variações de volume em função do meio, especialmente as partículas menores.

# Mapas de carbono (EELS)

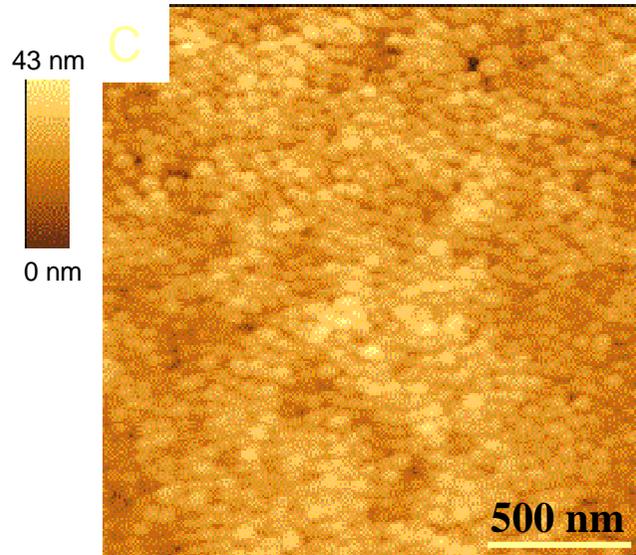


- As partículas menores apresentam carbono distribuído por toda partícula
- As partículas maiores apresentam traços de carbono nos interstícios das partículas

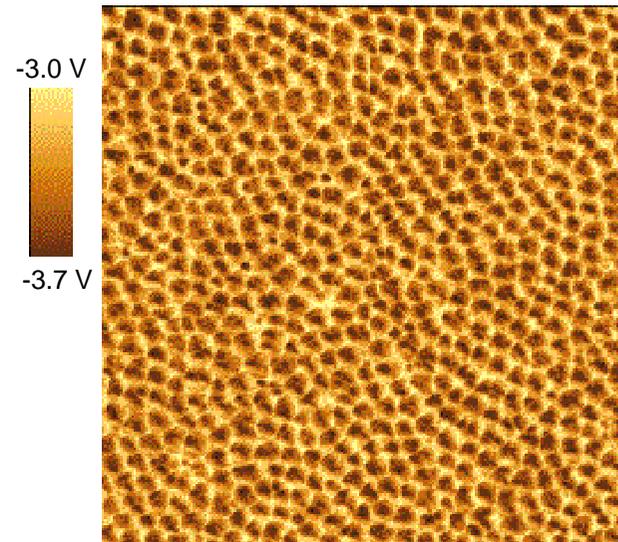
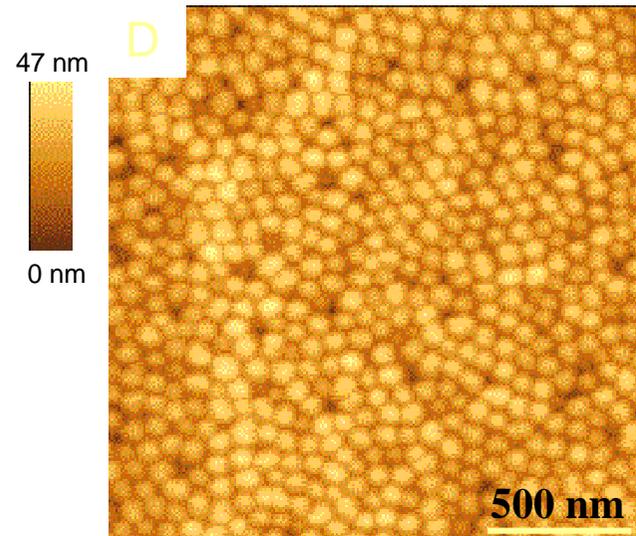
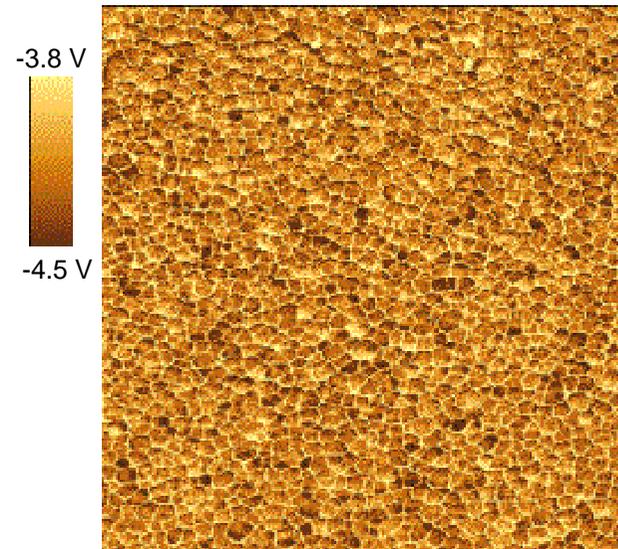


# Imagens de potenciais elétricos

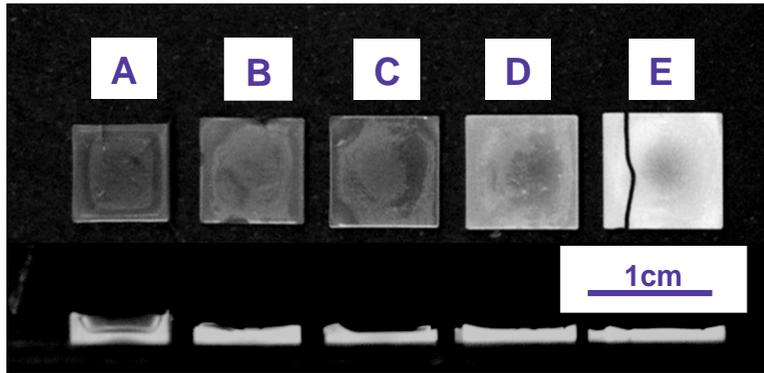
AFM (não contato)



SEPM

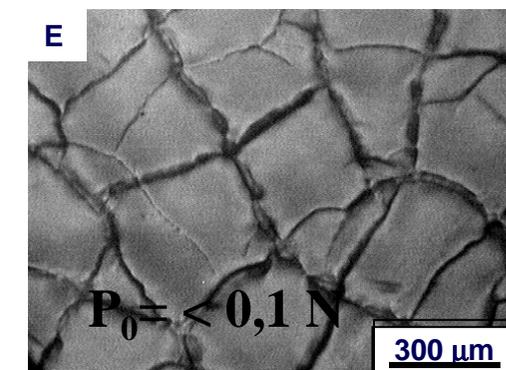
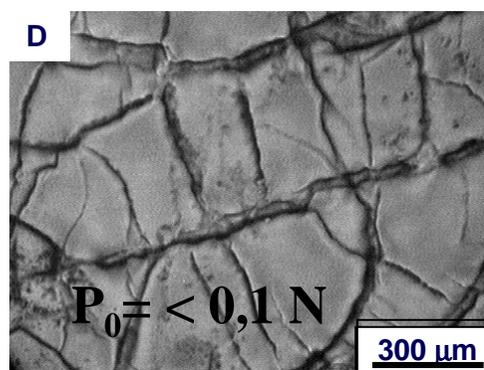
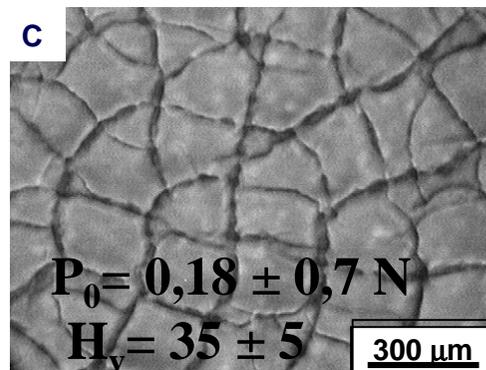
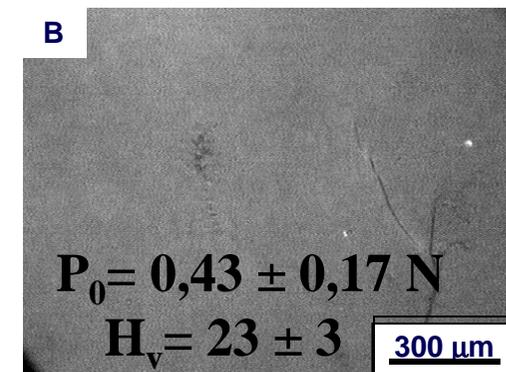
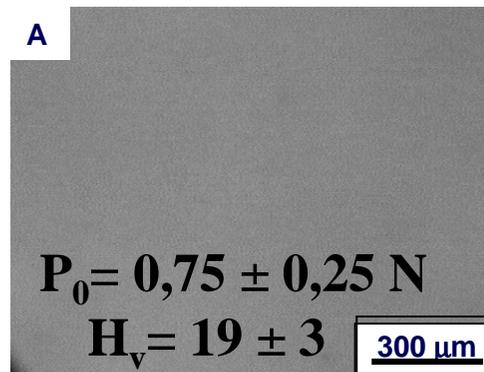


# Monolitos de partículas de sílica



- Monolitos com partículas maiores:
  - menos espessos
  - baixa contração linear
  - mais opacos
  - mais duros e quebradiços

- Monolitos com partículas menores:
  - superfície sem rachaduras
  - mais transparentes
  - elevada contração linear
  - maior tenacidade à fratura



Monômero

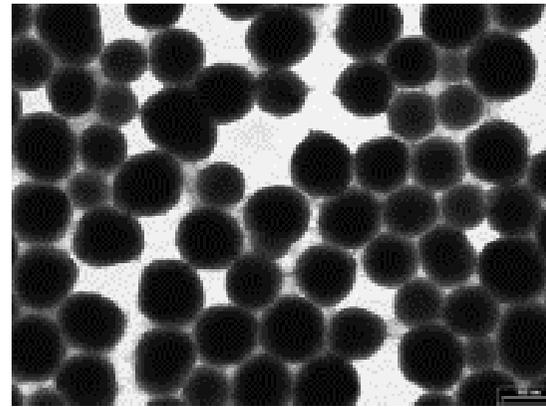
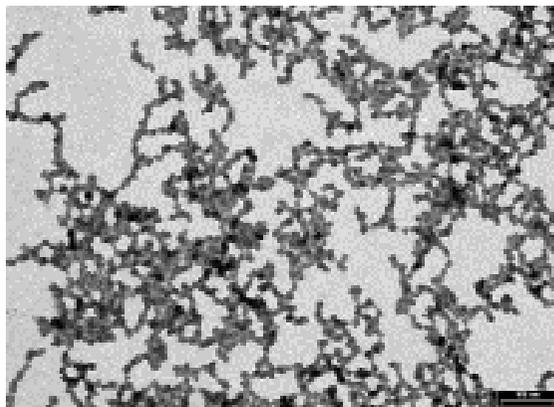
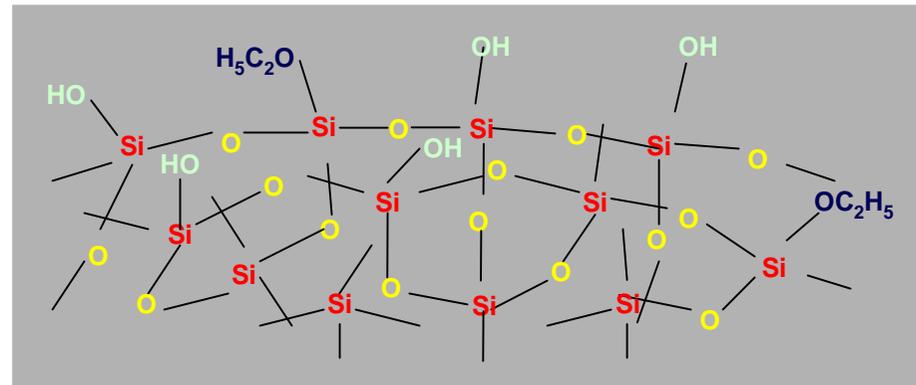
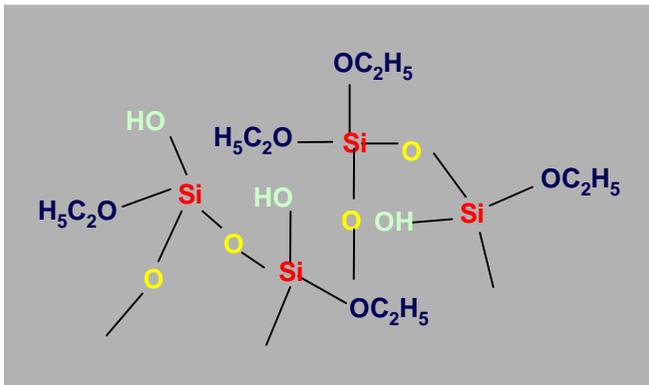


↓  
Polímero



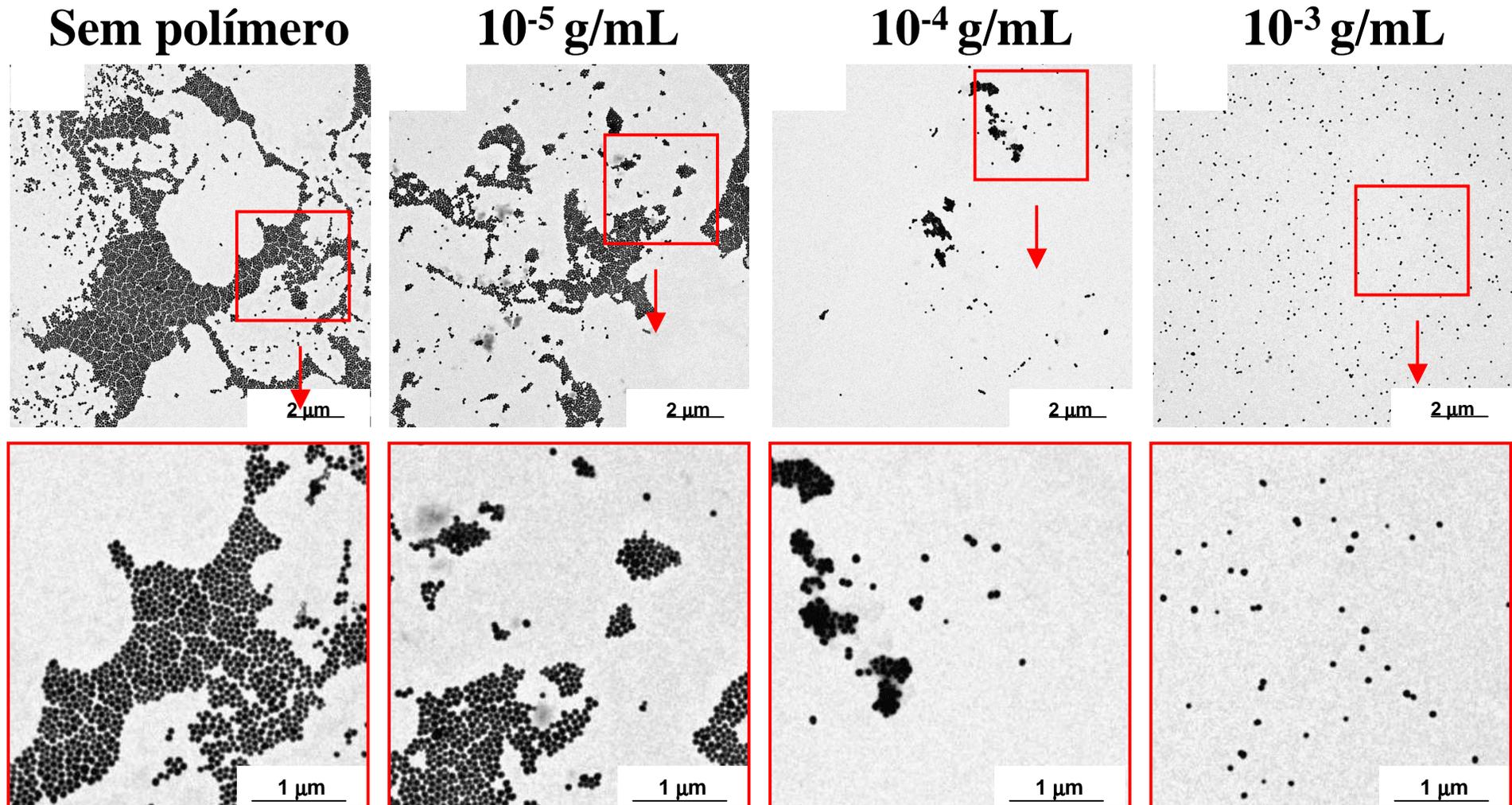
↓  
Partícula

pH 7-10, na ausência de sal



# Efeito da concentração de PNIPAM

$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , massa molar = 90 kg/mol



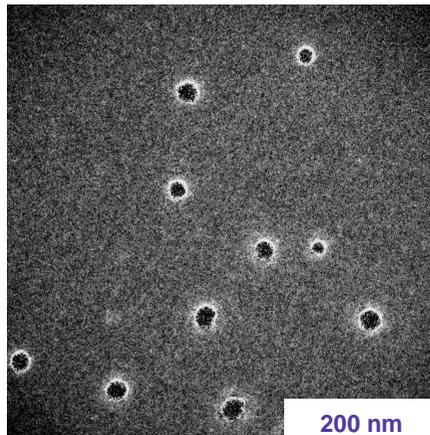
A dispersão das partículas aumenta com a concentração do polímero

# Mapas elementares de carbono

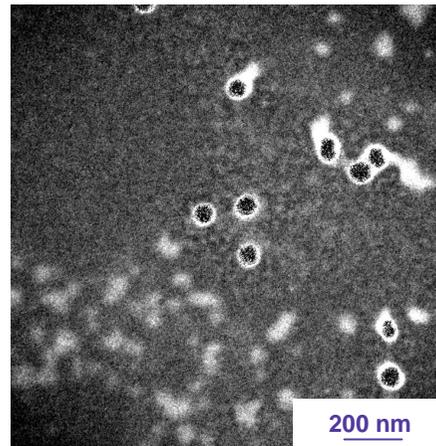
Efeito da massa molar

$C_p = 10^{-3}$  g/mL,  $T = 20^\circ\text{C}$

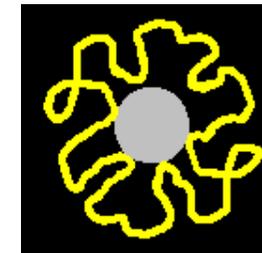
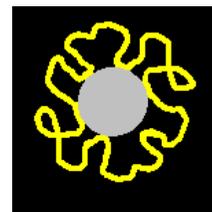
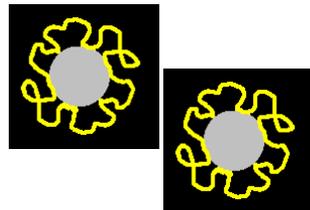
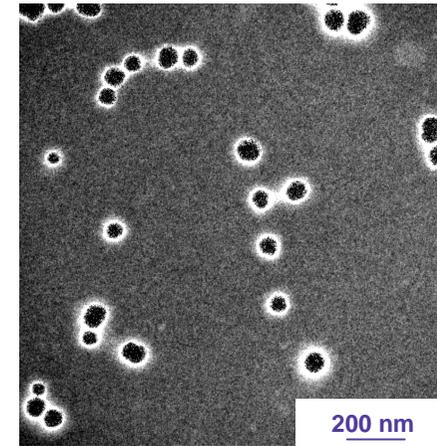
90 kg / Mol



190 kg / Mol



1050 kg / Mol



**A espessura da camada adsorvida aumenta com a massa molar**

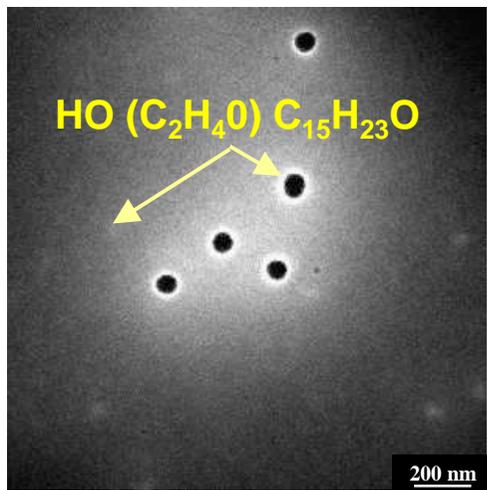
# Sorção de tensoativos

- **Estudo da influência da sorção de tensoativos na organização das partículas em duas dimensões**
- **Observação direta da organização das partículas**
- **Observação direta da sorção do tensoativo e do contra-íon**

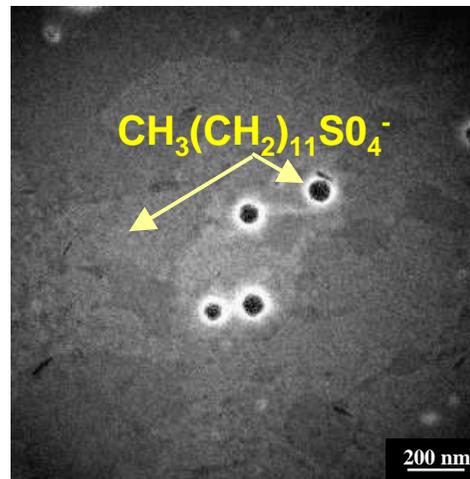
# Sorção de tensoativos

Mapas elementares de carbono  $\Delta E = 284 \pm 8$  eV

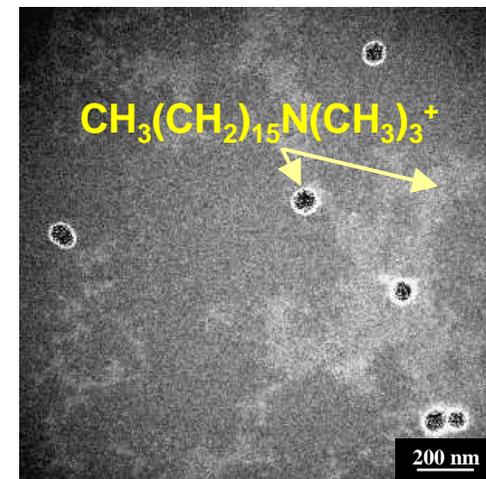
**Renex 10<sup>-1</sup> M**



**SDS 10<sup>-1</sup> M**



**CTAB 10<sup>-1</sup> M**

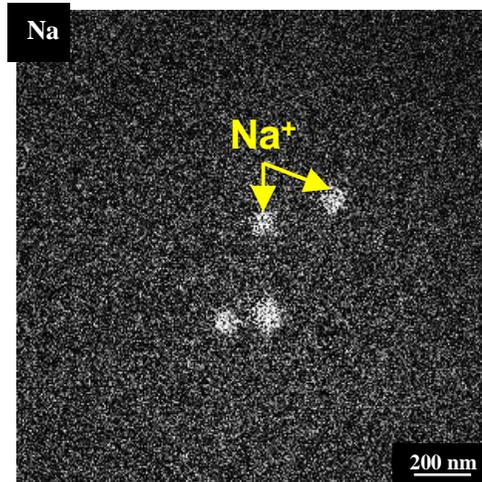


- Os tensoativos são retidos na superfície das partículas, não sendo verificada sua presença no interior destas
- São observados depósitos de tensoativos distribuídos com formato irregular em algumas regiões sobre o substrato

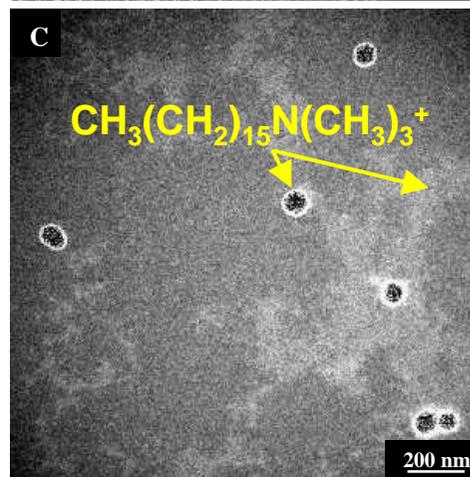
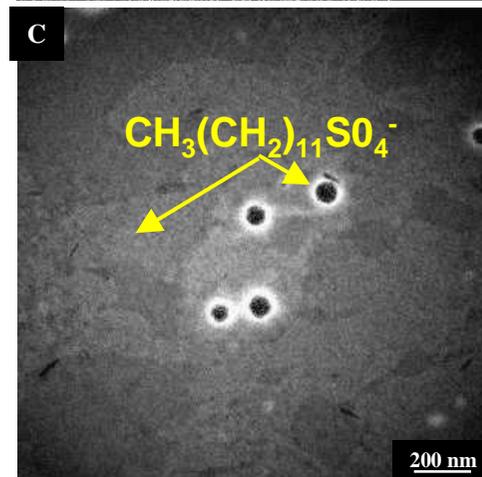
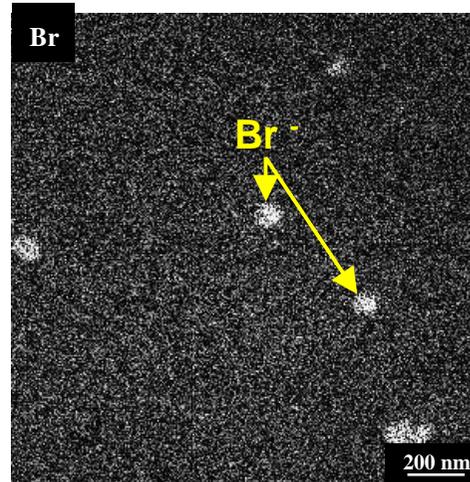
# Sorção dos contra-íons

## Mapas elementares de sódio, bromo e carbono

**SDS  $10^{-1}$  M**



**CTBA  $10^{-1}$  M**



- Os contra-íons são sorvidos no interior das partículas

- Os contra-íons não estão acumulados sobre o tensoativo no substrato

# Conclusão

- ✦ Partículas coloidais, inclusive as nanopartículas, podem apresentar uma grande complexidade de
  - Morfologia
  - Distribuição dos constituintes
  - Interação com solventes
- ✦ As possibilidades de estruturação das partículas são ilimitadas mas dependem de sua estrutura em escala nanométrica