

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

- γ menor que o do meio

☼ Liofóbicos

☼ Coagulação forma grânulos de forma definida

☼ Efeito Tyndall acentuado

- γ 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

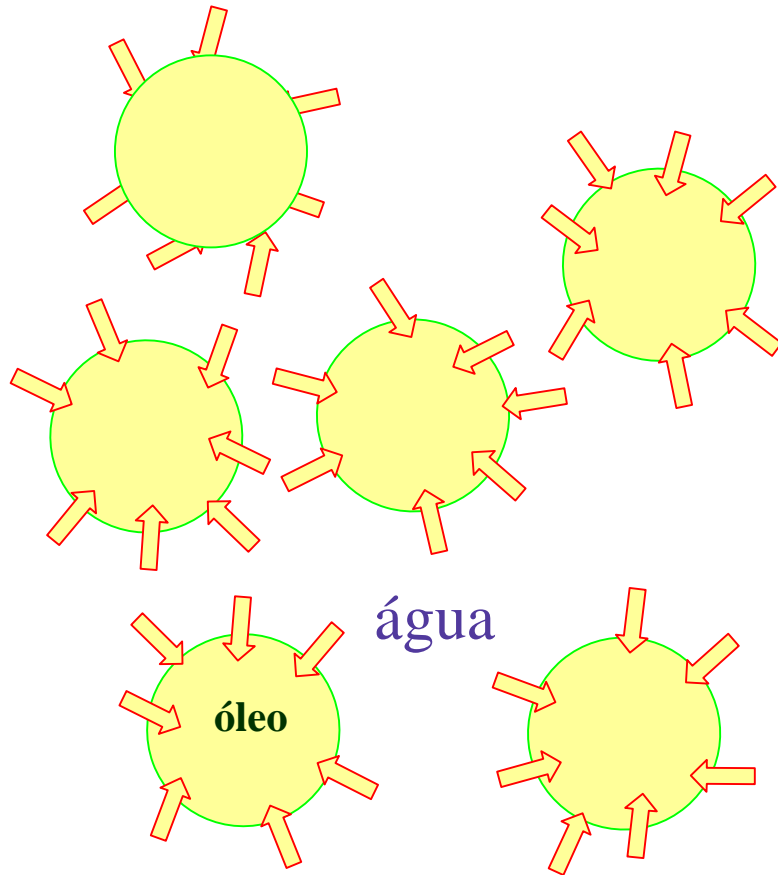
Estabilidade coloidal

- ✶ **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.**

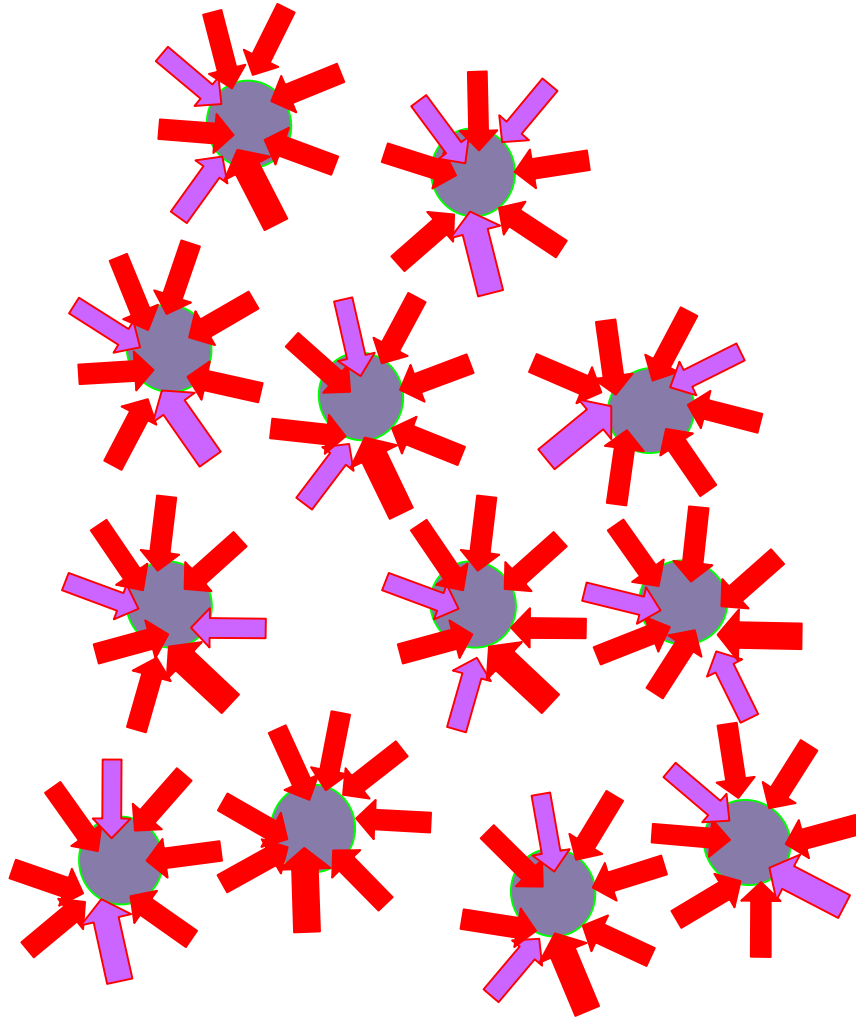
Emulsões O/A



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

A redução da área é um processo espontâneo.

Microemulsões

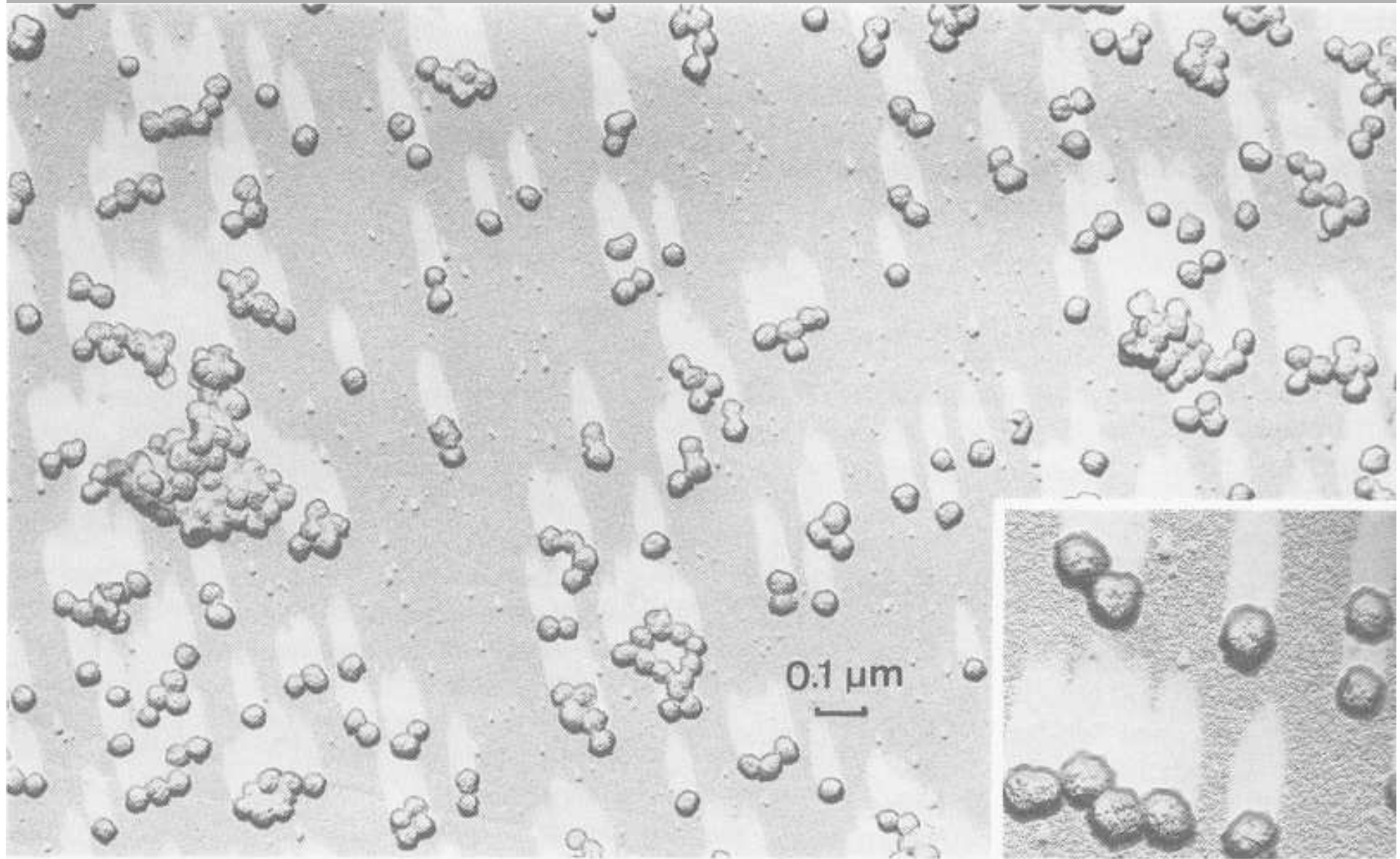


**A tensão interfacial é pequena.
Portanto, o ganho de entropia
devido ao maior número de
partículas causa uma
diminuição de energia livre
que compensa os
aumentos de energia livre,
devidos ao aumento de área.**

***Termodinamicamente
estáveis***

Nanopartículas de hidroxacetato de ferro (III)

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



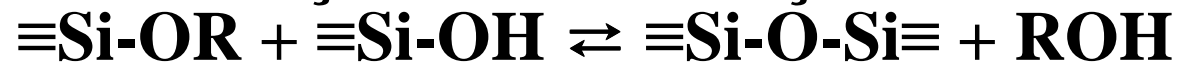
Formação de partículas, géis e vidros

hidrólise



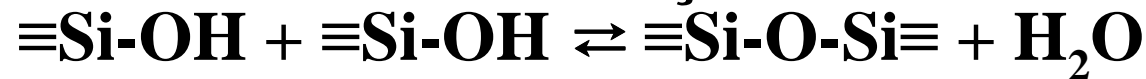
esterificação

condensação com eliminação de álcool



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

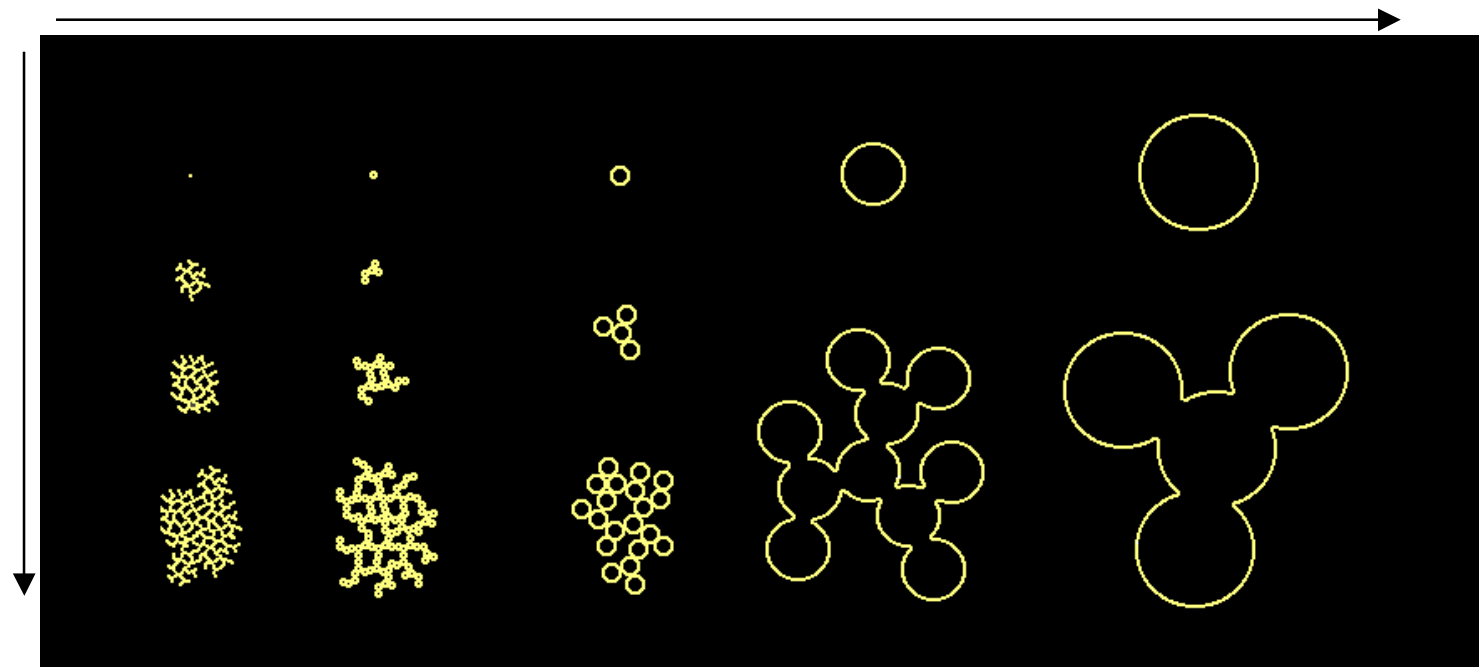
Monômero

Polímero

Partícula

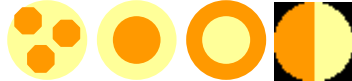

pH 7-10, na ausência de sal

pH <7
ou
pH 7-10
na
presença
de sal

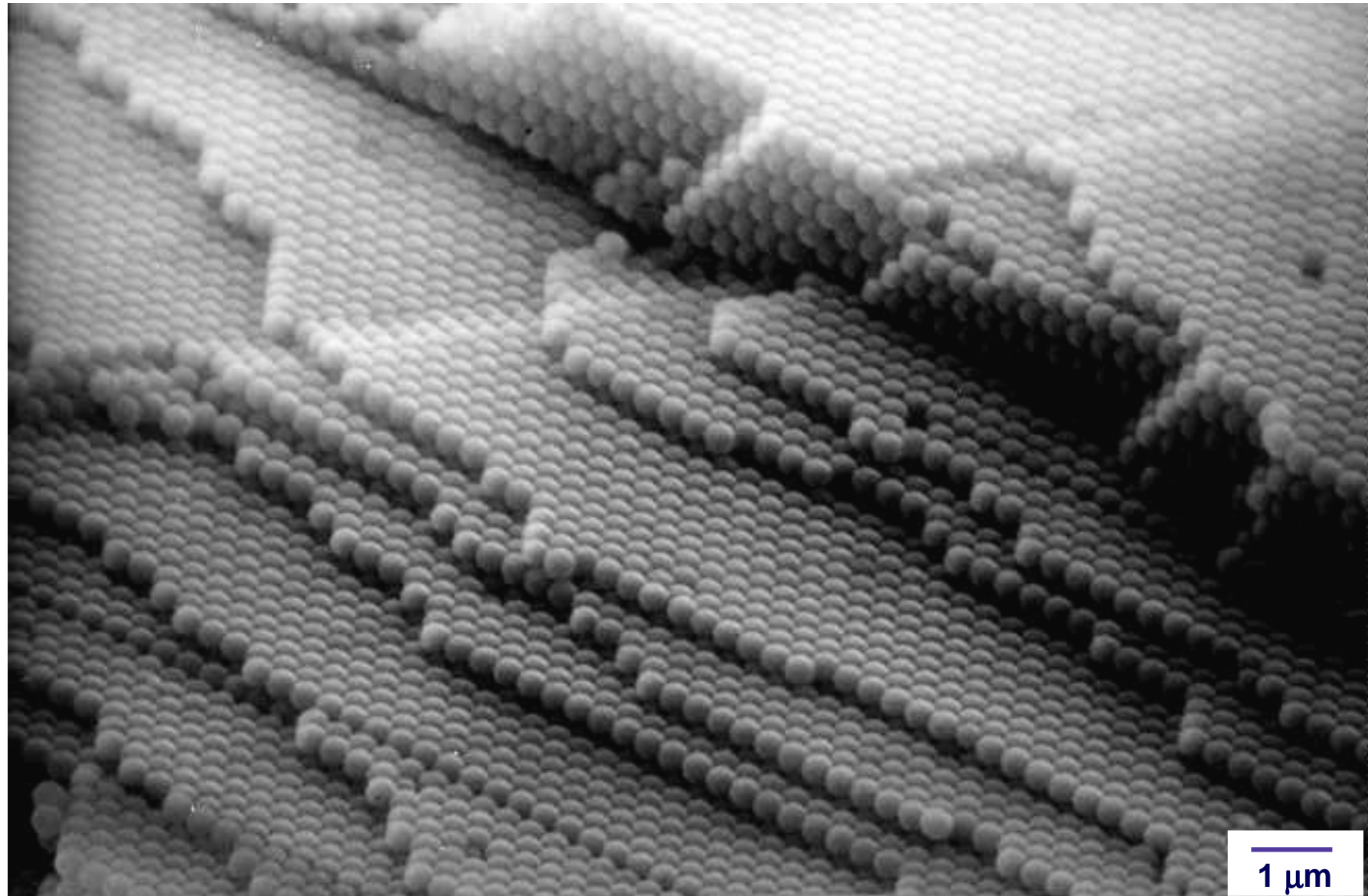


Brinker and Scherrer, 1990

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



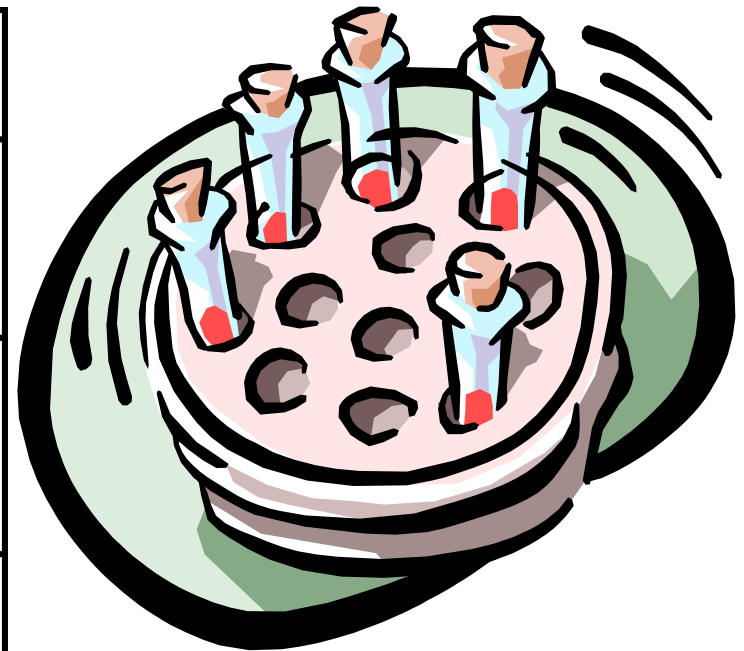
Métodos de caracterização

- **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

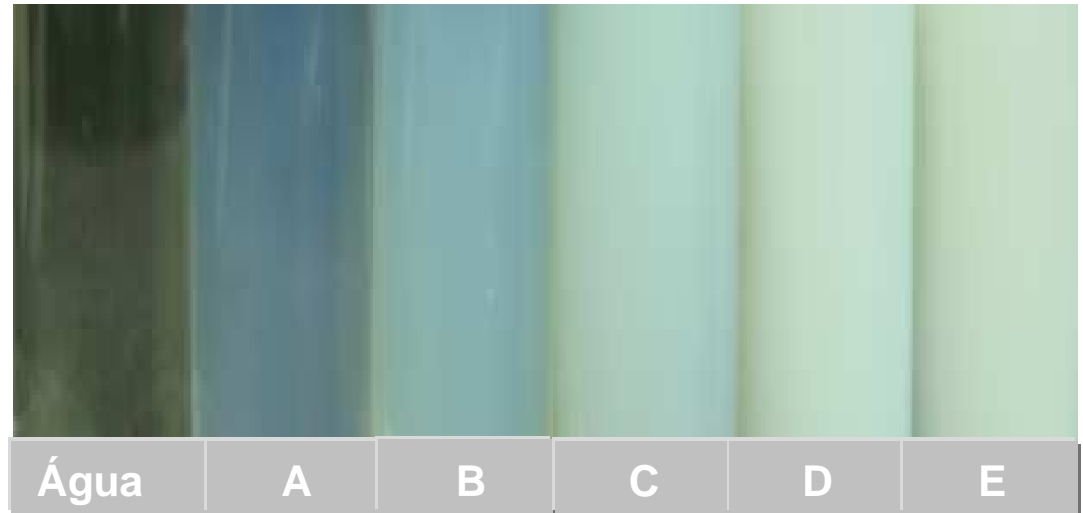
	A	B	C	D	E
amônia sat. (mL) (Synth)	2	2.5	3	3.5	4
TEOS (mL) (Merck)	4	4	4	4	4
etanol (mL) (Merck)	50	50	50	50	50



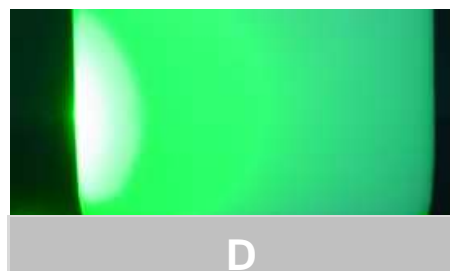
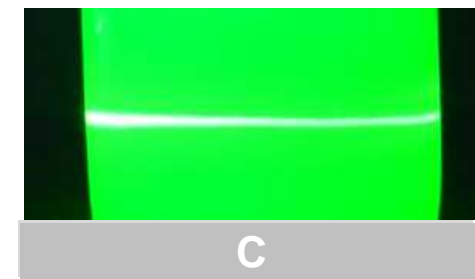
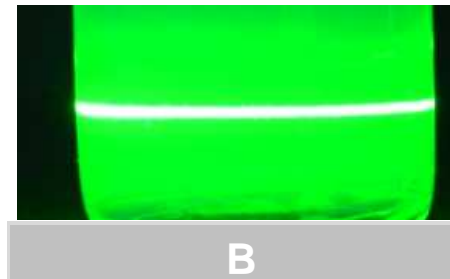
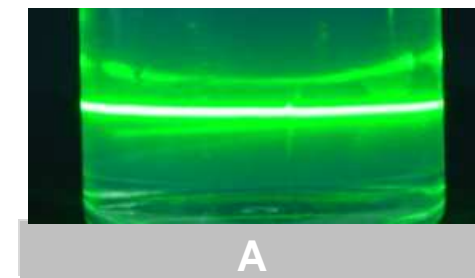
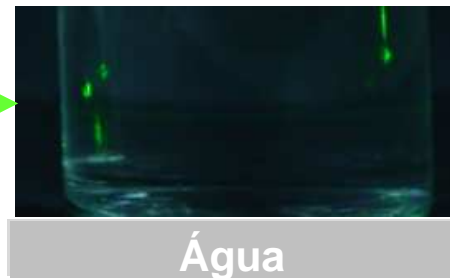
- sob sonicação contínua: 25 kHz 200 watts por 2 horas, 36° C

Dispersões de sílica em etanol

- incidência indireta de luz branca

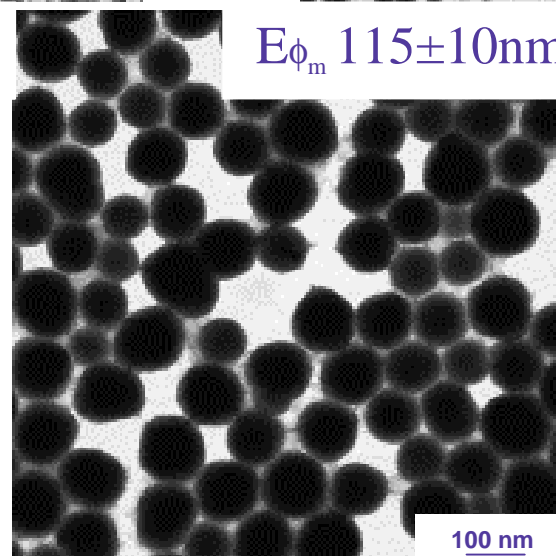
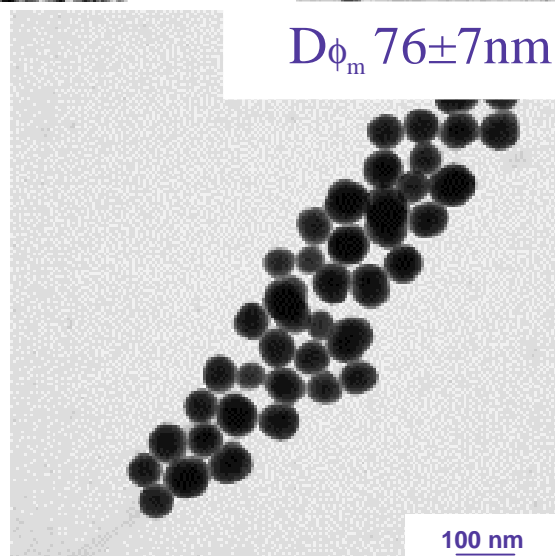
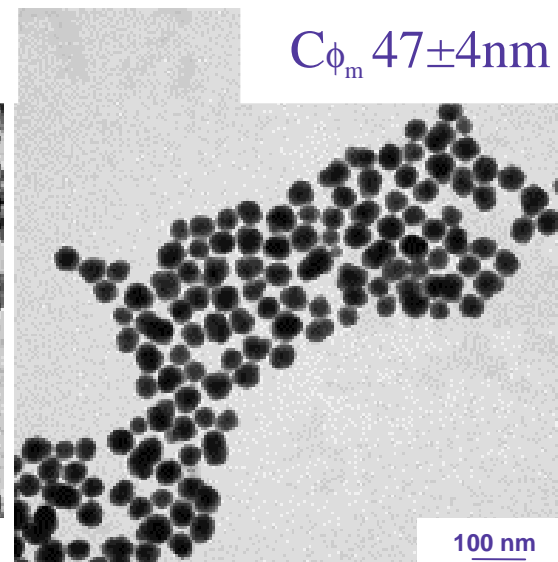
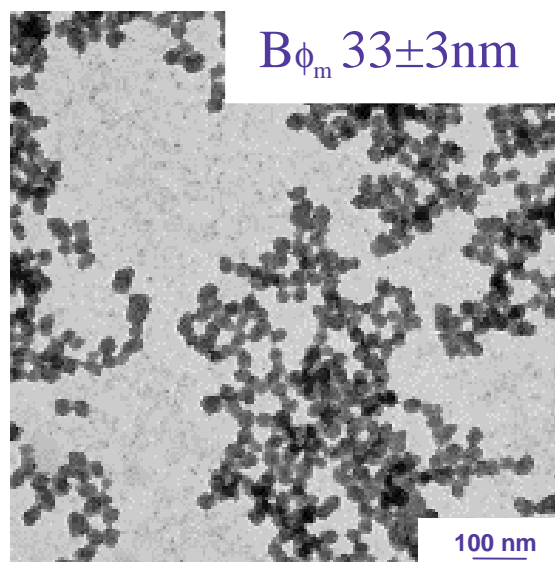
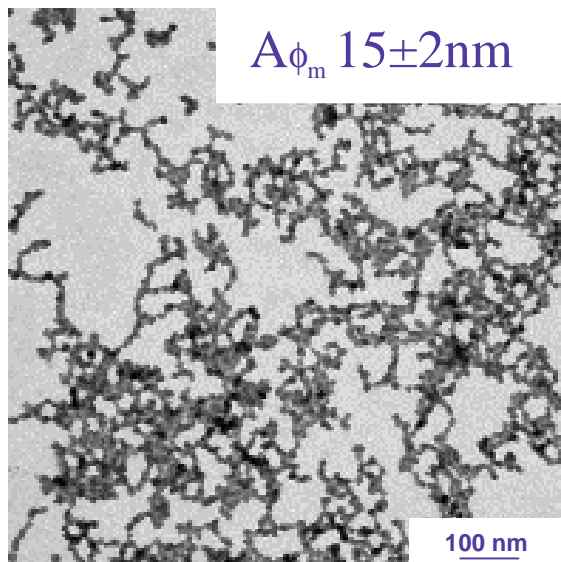


laser →



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

TEM

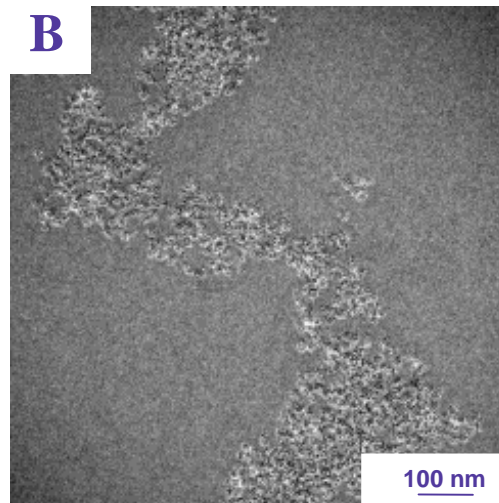
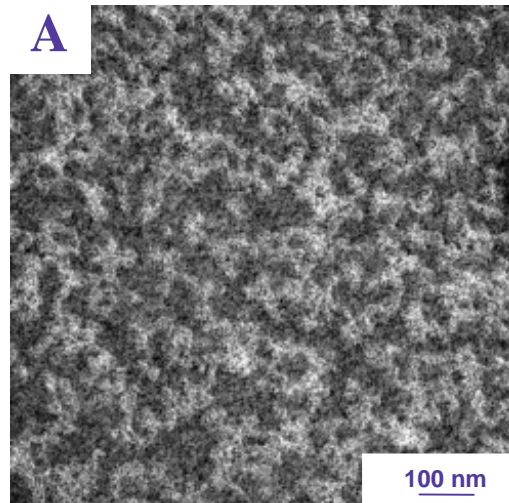


Diâmetros médios em diferentes meios

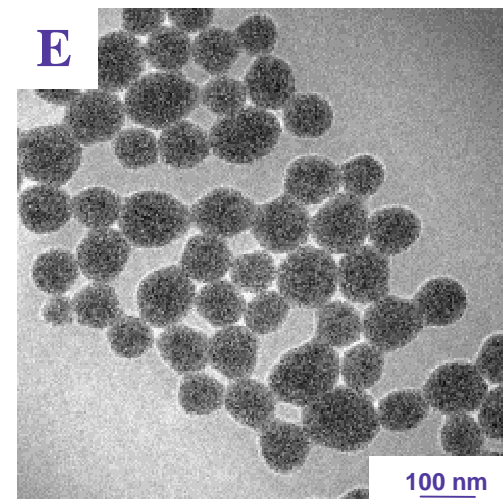
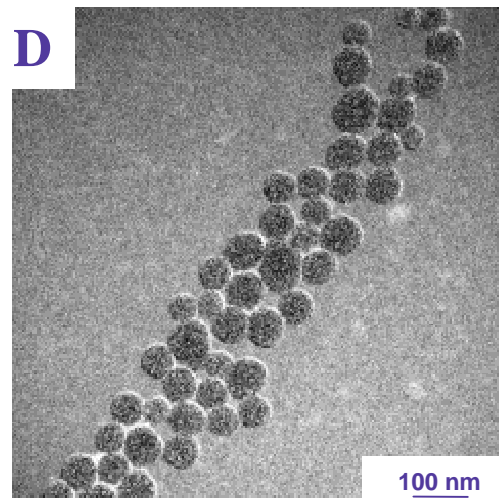
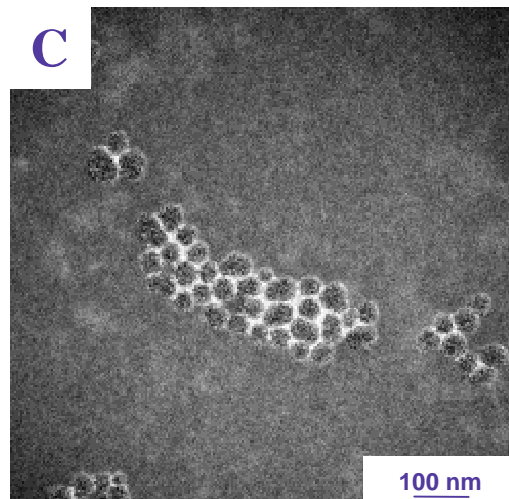
Amostra		A	B	C	D	E
água, 25°C	PCS (nm)	54±5	66±6	77±2	103±1	136±1
etanol, 25°C	PCS (nm)	72±2	74±2	67±6	99±1	131±1
ar, 55% UR, 25°C	AFM (nm)	33±2	45±4	57±5	81±8	125±11
10 ⁻⁶ mbar	FESEM(nm)	22±2	39±3	51±4	79±7	118±10
10 ⁻⁶ mbar	TEM (nm)	15±2	33±3	47±4	76±7	115±10
Coeficiente de intumescimento em água (% 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 ⁻³ 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)

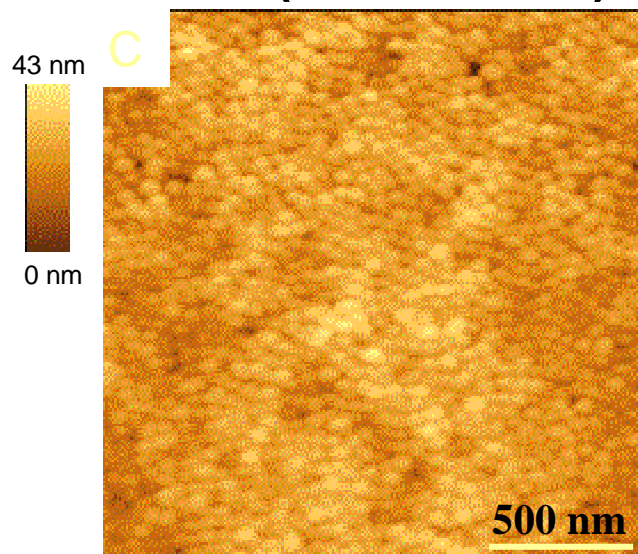


- As partículas menores apresentam carbono distribuído por toda partícula
- As partículas maiores apresentam traços de carbono nos interstícios das partículas

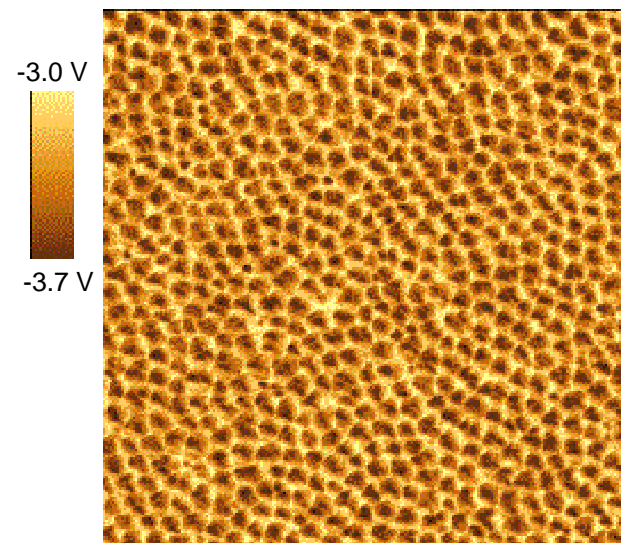
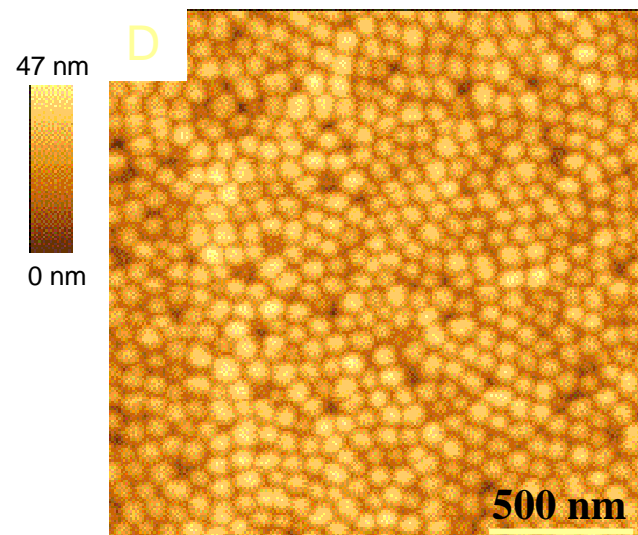
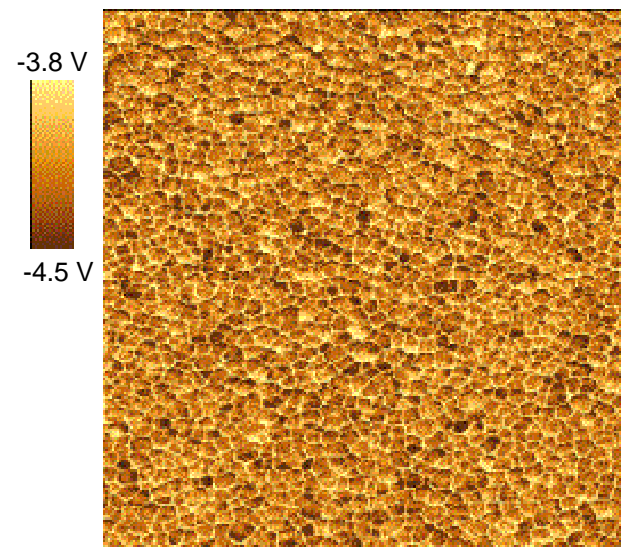


Imagens de potenciais elétricos

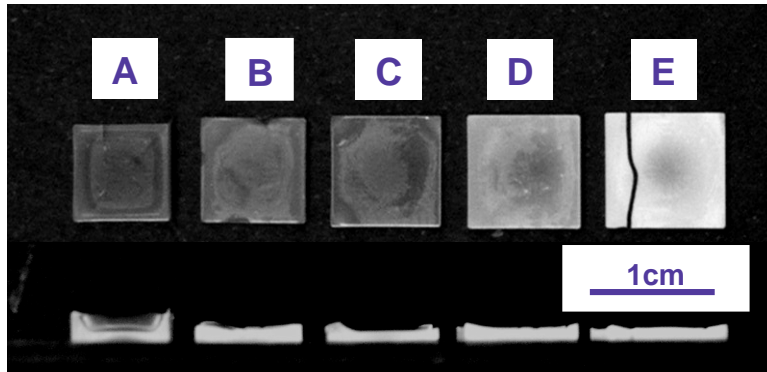
AFM (não contato)



SEPM

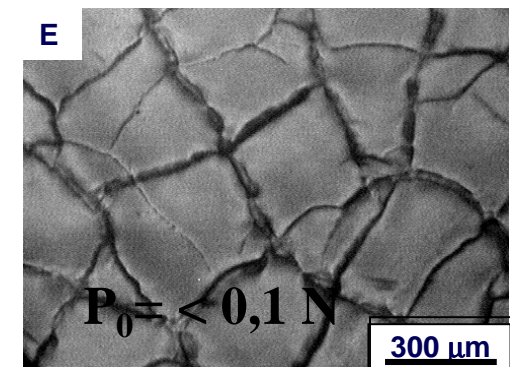
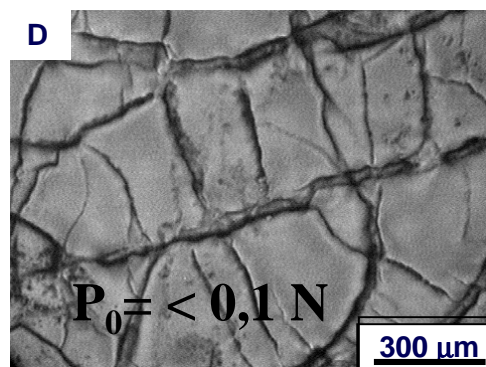
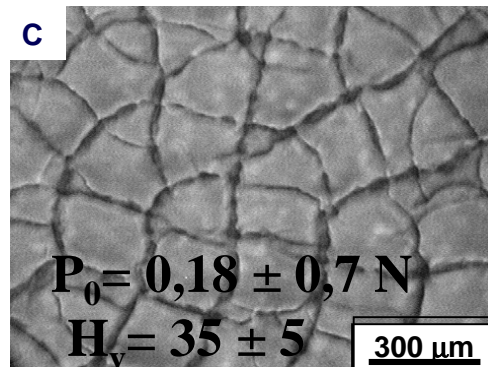
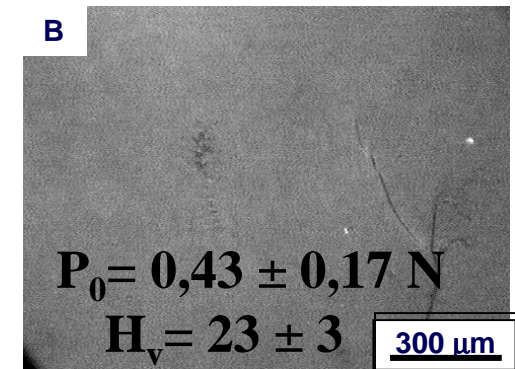
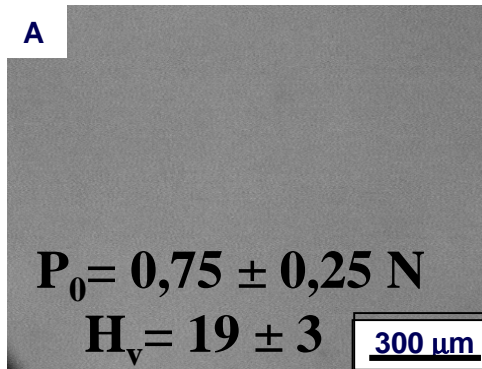


Monolitos de partículas de sílica



- 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



Rosenstiel and Porter, 1988

Monômero

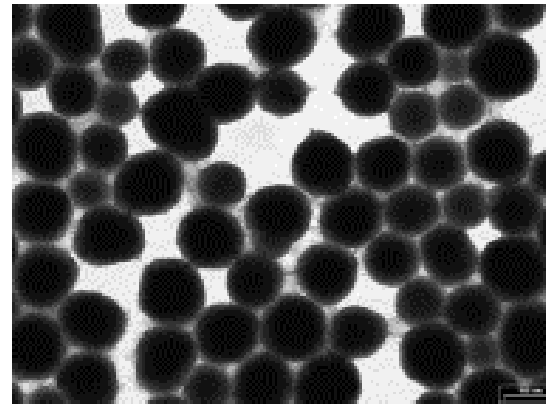
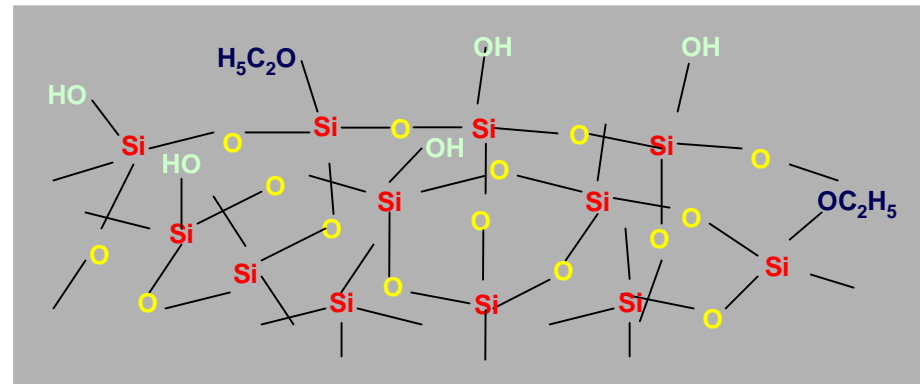
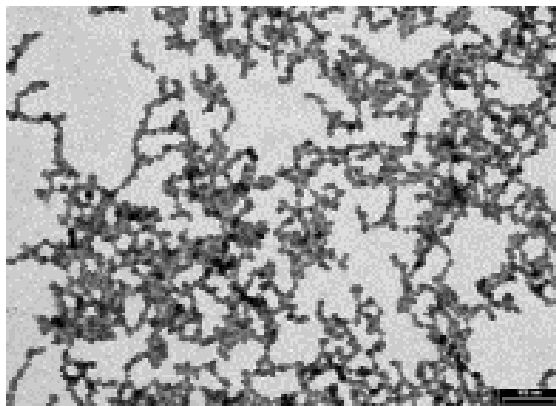
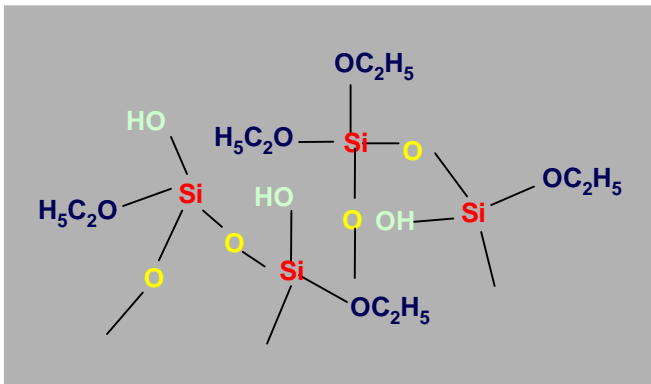


Polímero



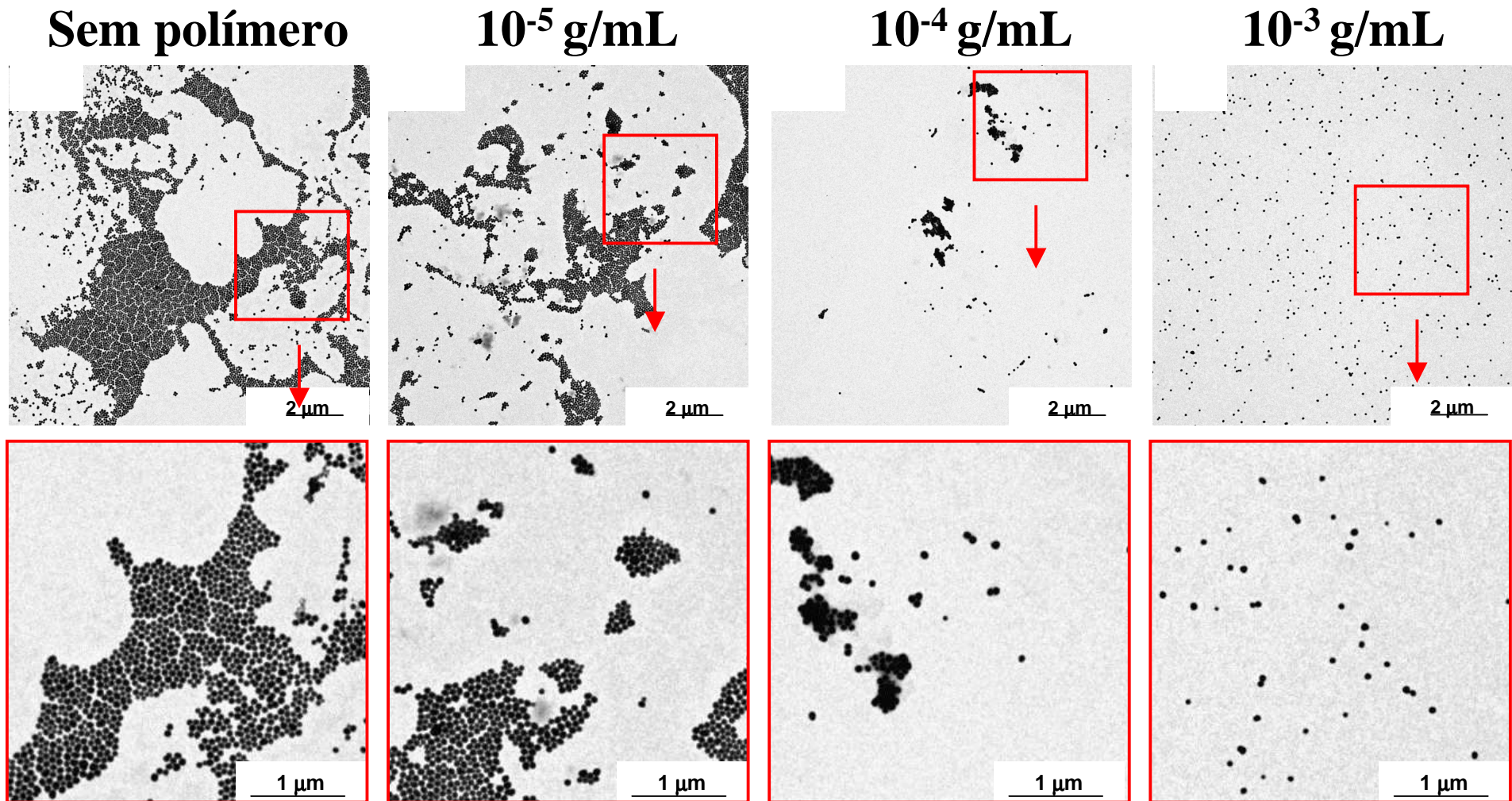
Partícula

pH 7-10, na ausência de sal



Efeito da concentração de PNIPAM

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



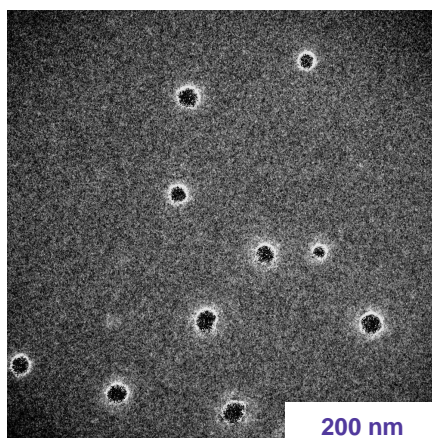
A dispersão das partículas aumenta com a concentração do polímero

Mapas elementares de carbono

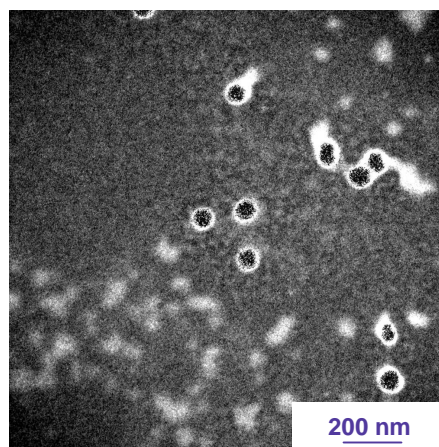
Efeito da massa molar

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

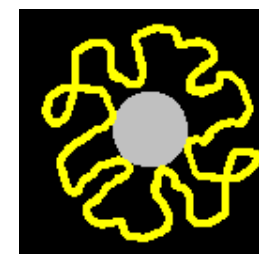
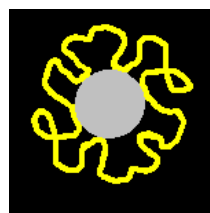
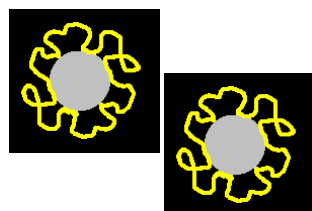
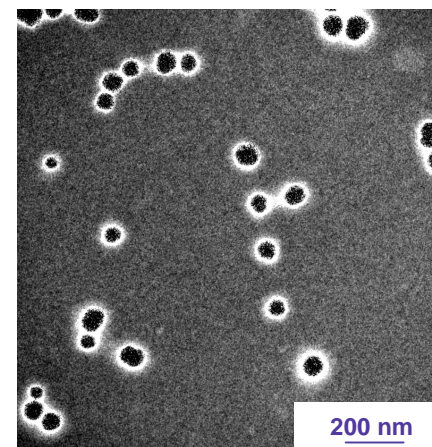
90 kg / Mol



190 kg / Mol



1050 kg / Mol



A espessura da camada adsorvida aumenta com a massa molar

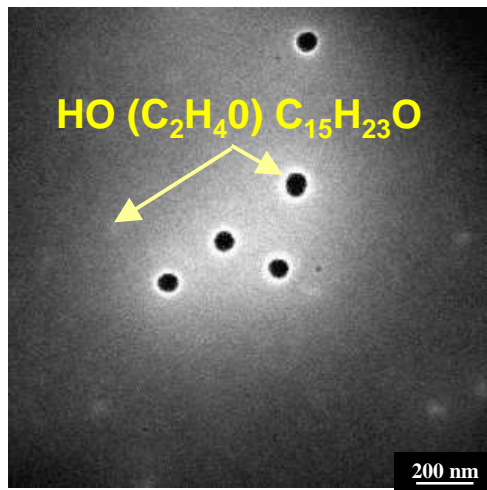
Sorção de tensoativos

- **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**

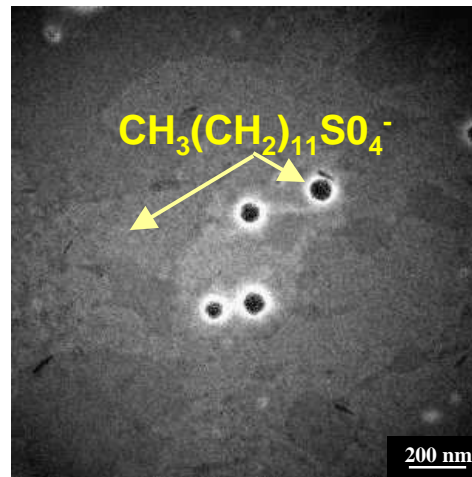
Sorção de tensoativos

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

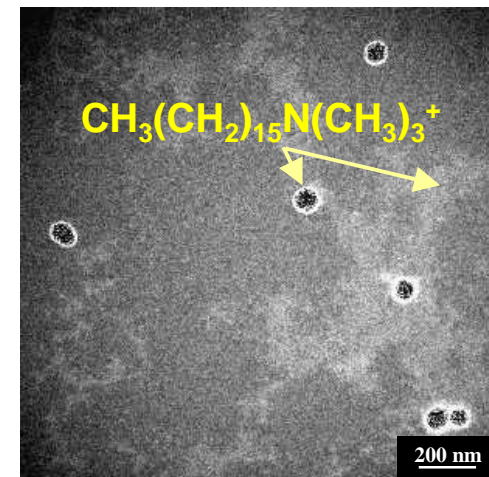
Renex 10^{-1} M



SDS 10^{-1} M



CTAB 10^{-1} M

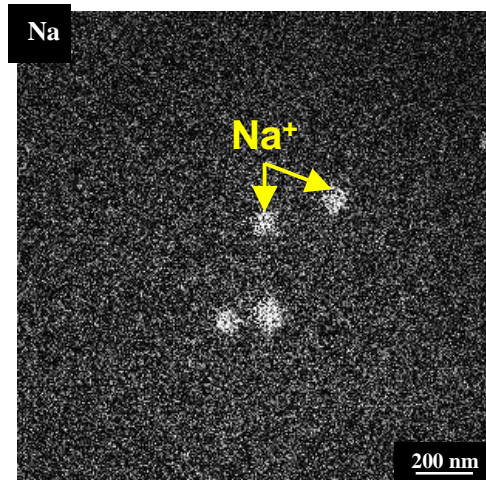


- Os tensoativos são retidos na superfície das partículas, não sendo verificada sua presença no interior destas
- São observados depósitos de tensoativos distribuídos com formato irregular em algumas regiões sobre o substrato

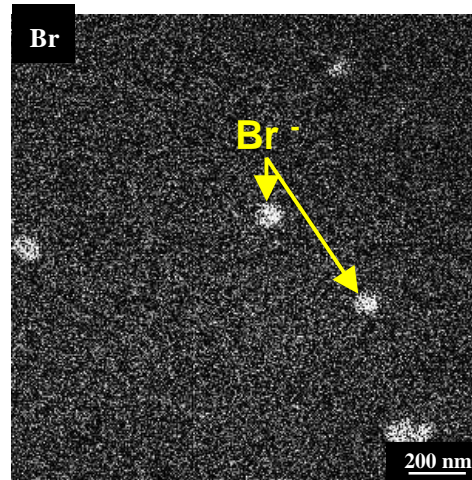
Sorção dos contra-íons

Mapas elementares de sódio, bromo e carbono

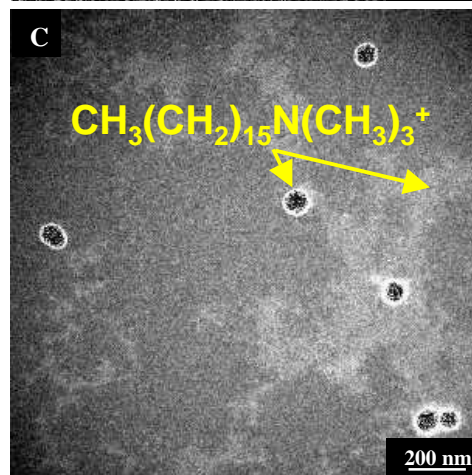
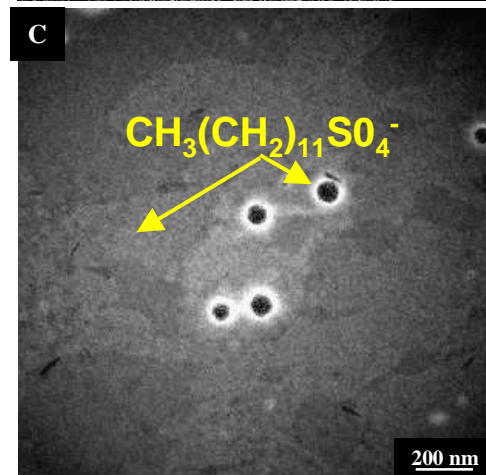
SDS 10^{-1} M



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