

Estabilidade coloidal: colóides liofóbicos

- Sóis liofílicos são termodinamicamente estáveis
- Sóis liofóbicos, emulsões, espumas, aerosóis, filmes finos e muitos outros sistemas coloidais têm uma estabilidade apenas cinética, que muitas vezes chamamos de *estabilidade coloidal*.
- Os fatores de estabilidade são diferentes:
 - em emulsões: a viscosidade do filme interfacial
 - em espumas: a elasticidade do filme superficial.
- O caso mais importante: sóis liofóbicos, com duas teorias: a teoria DLVO e a teoria de Ise.
 - A teoria DLVO tem aceitação mais universal, por isso será considerada em detalhe.

Teoria DLVO: atração de van der Waals e repulsão eletrostática

- Forças de van der Waals: moléculas ou átomos neutros sempre se atraem e são atraídos por cargas elétricas.
- São as responsáveis por fenômenos fundamentais como a condensação de vapores e a cristalização de moléculas.
- São devidas a vários tipos de interação: as interações entre dipolos instantâneos correlacionados (as forças de London), entre dipolos permanentes, entre dipolo permanente e dipolo induzido.
- O cálculo das energias de interação entre pares de moléculas é feito usando-se expressões bem conhecidas, estabelecidas há várias décadas.
- A resultante das forças é **sempre positiva**.

Qualquer superfície tende sempre a aderir a qualquer outra superfície?

- Segundo as forças de van der Waals: **sim**.
- **Entretanto, o nosso dia a dia está repleto de exceções a esta tendência universal à adesão entre superfícies.**
- Explicação: forças de van der Waals são de muito curto alcance. Por exemplo, as forças (dispersivas) de atração entre duas partículas esféricas, por exemplo dois átomos de argônio, diminuem com a sexta potência da distância entre as esferas.
- No caso de dois sólidos com superfícies planas, a atração entre estas é dada por $V_A = -A/12\pi L^2$ (por unidade de área)

Superfícies rugosas não aderem por forças de van der Waals

- Usando esta equação, verificamos que a energia de interação só atinge **valores de ordem de grandeza de kT** se a distância entre as duas superfícies for de ordem de **um nanometro**. Em distâncias maiores, a energia do par difere muito pouco da sua energia a uma distância infinita, portanto não há atração entre elas.
- Concluindo: partículas coloidais tendem a se unirem, isto é, a coagularem, mas só a partir do momento em que a distância entre elas se torne muito pequena, de ordem de grandeza de raios moleculares.

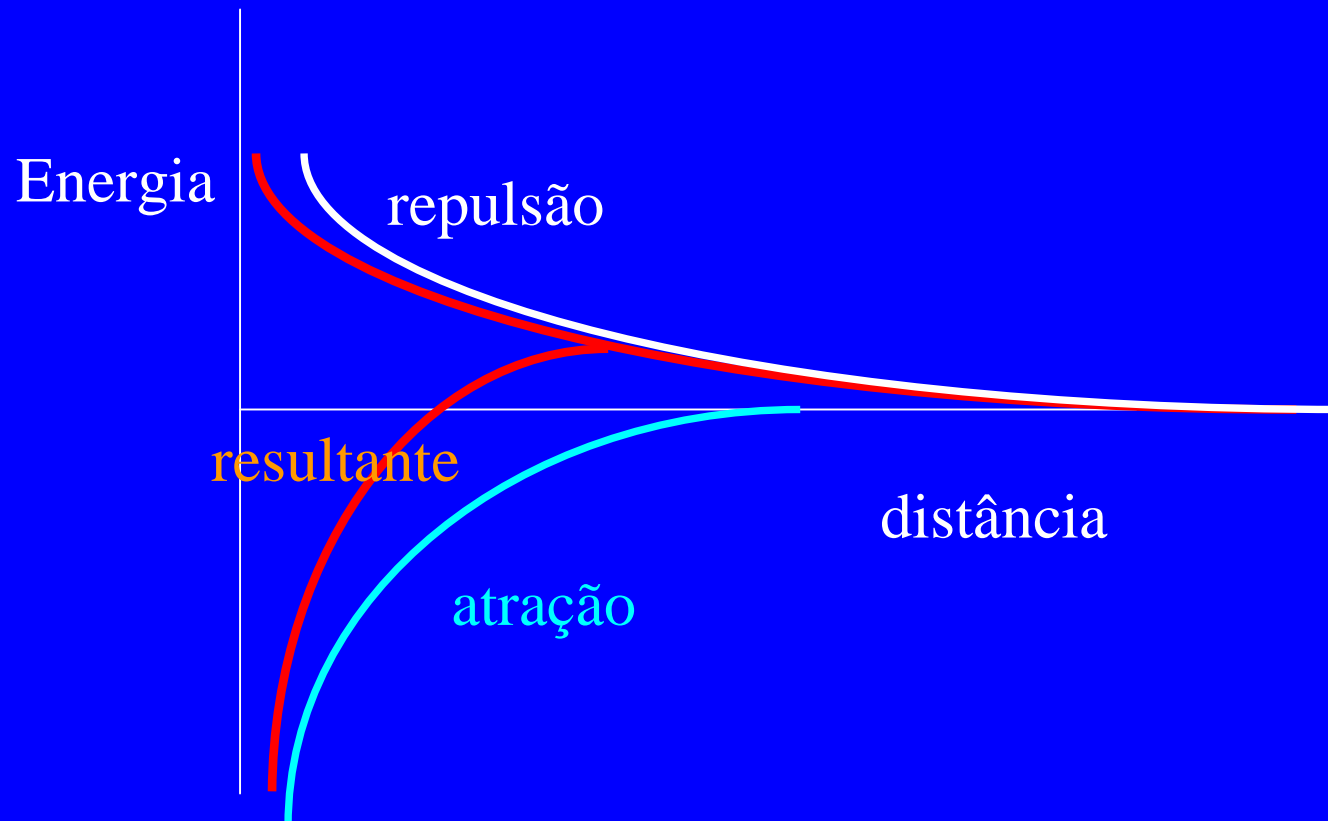
Repulsão (ou atração) eletrostática

- Em uma dispersão coloidal as partículas apresentam normalmente um potencial zeta diferente de zero, isto é, têm um excesso de cargas positivas ou negativas. Se as partículas forem todas homogêneas, as cargas provocarão a repulsão entre elas, segundo a lei de Coulomb. Nesse caso, a força repulsiva é função do inverso do quadrado da distância entre as partículas. Para placas infinitas planas:
 - $V_R = 64 n^0 kT Z^2 \kappa^{-1} \exp(-\kappa D)$
 - onde $Z = \tanh(z e \psi_0 / 4 kT)$

Somando as energias de repulsão e de atração:

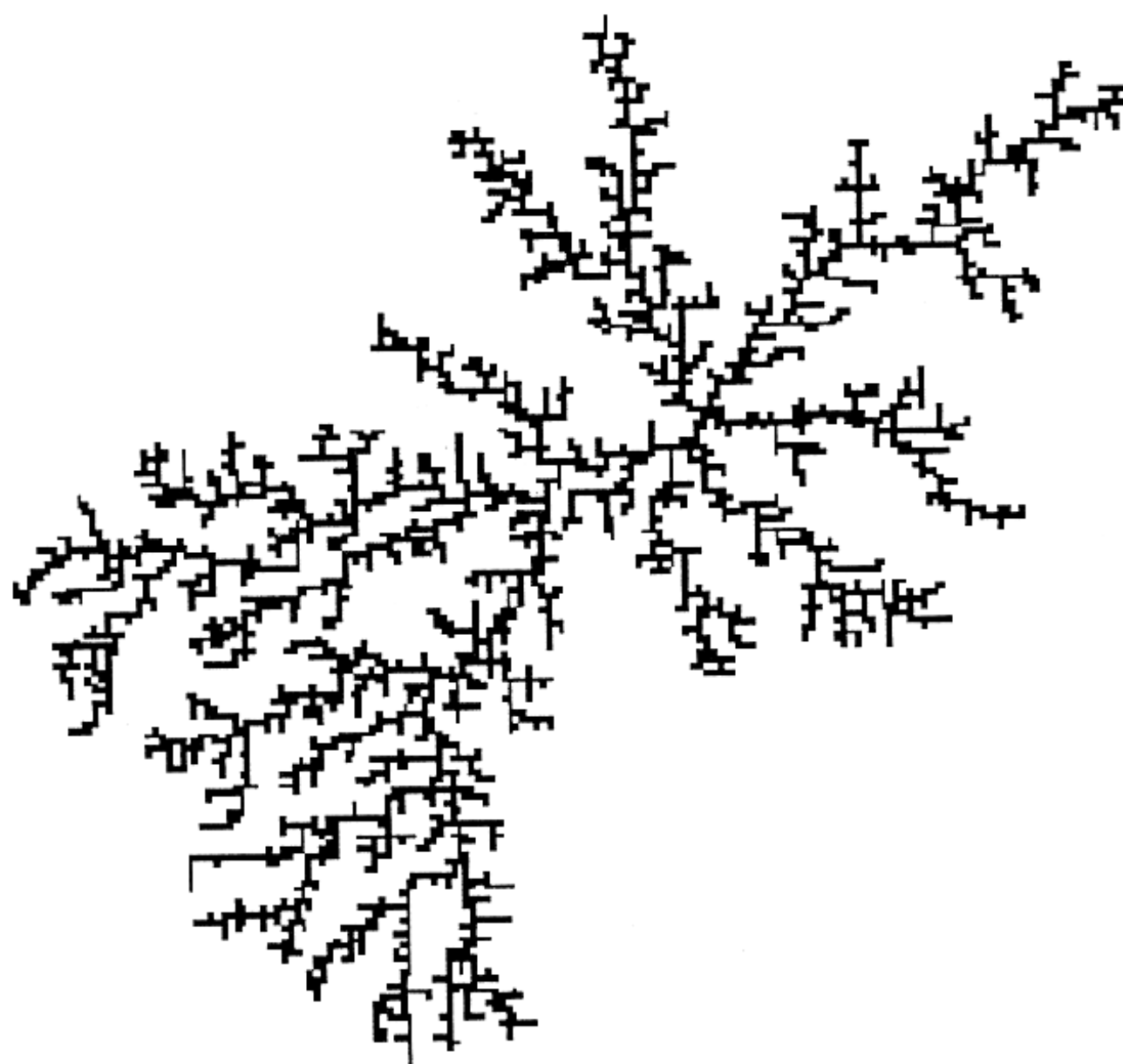
- Resultam curvas com as seguintes características:
 - energia zero, quando a distância entre as partículas é elevada;
 - quando a força iônica é elevada, a energia de um par de partículas diminui quando a distância entre as partículas diminui, tendendo a valores muito baixos (*o mínimo primário*)
 - quando a força iônica é pequena, à medida que a distância entre as partículas diminui há uma diminuição da energia até atingir um mínimo pouco profundo (*o mínimo secundário*). Depois a energia aumenta até um máximo, e volta a diminuir até o *mínimo primário*.

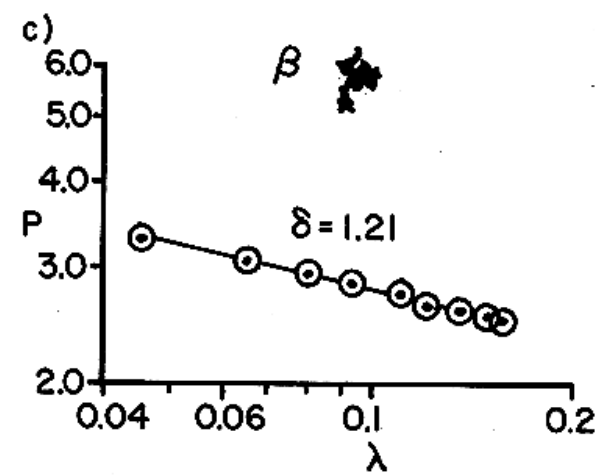
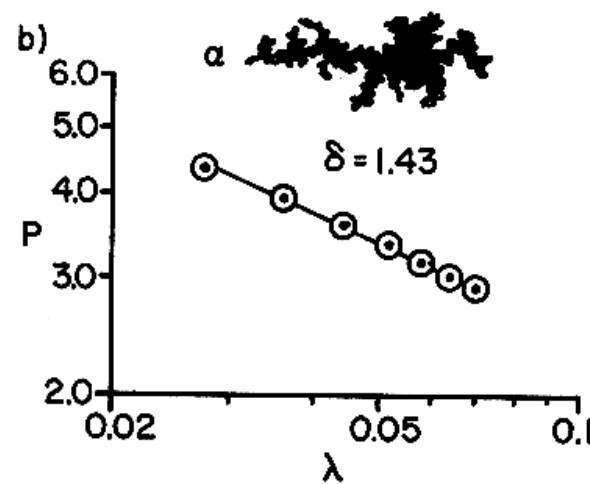
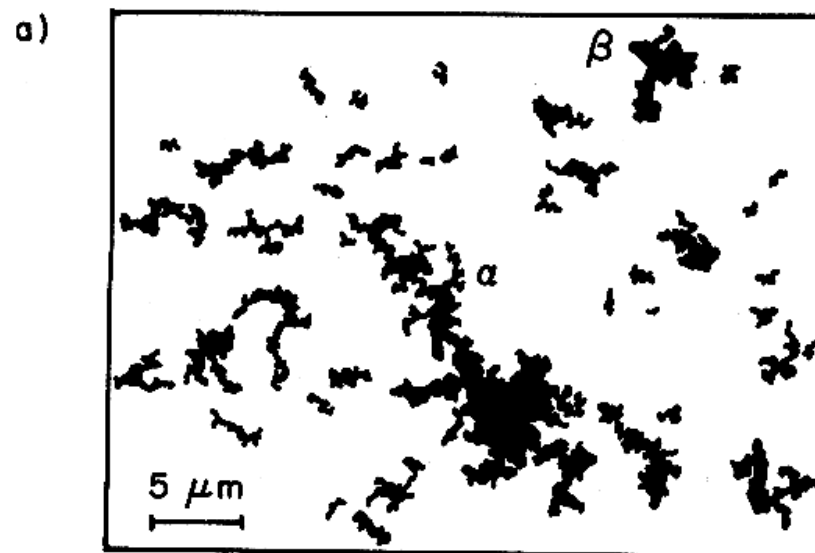
- Portanto, há uma barreira de ativação causada pela repulsão eletrostática, para que as partículas se aproximem até tocarem-se, se a força iônica for baixa. Além de colóides liofóbicos, esta repulsão foi verificada em outros sistemas, particularmente nas espumas líquidas.



Coagulação rápida e lenta, regimes RLA e DLA

- Barreira energética à aproximação de partículas muito pequena: a coagulação é muito rápida e limitada apenas pela difusão.
- Barreira muito grande: o sistema é estável indefinidamente.
- A relação entre uma taxa de coagulação e a taxa no limite de difusão é chamada de *fator de estabilidade*, W . Quando a barreira à aproximação das partículas é de ordem de 25 kT, $W = 10^9$, isto é, o sol é muito estável.
- São dois regimes principais de agregação: o regime de **cinética limitada por reação**, e o de **cinética limitada por difusão**.
- Cinética limitada por difusão é muito rápida, e produz agregados muito abertos, de dimensão fractal elevada.
- No regime de cinética limitada por reação, há uma barreira energética à agregação, e as partículas se chocam várias vezes até se juntarem. Neste caso, a dimensão fractal é menor, correspondendo a um agregado mais compacto.





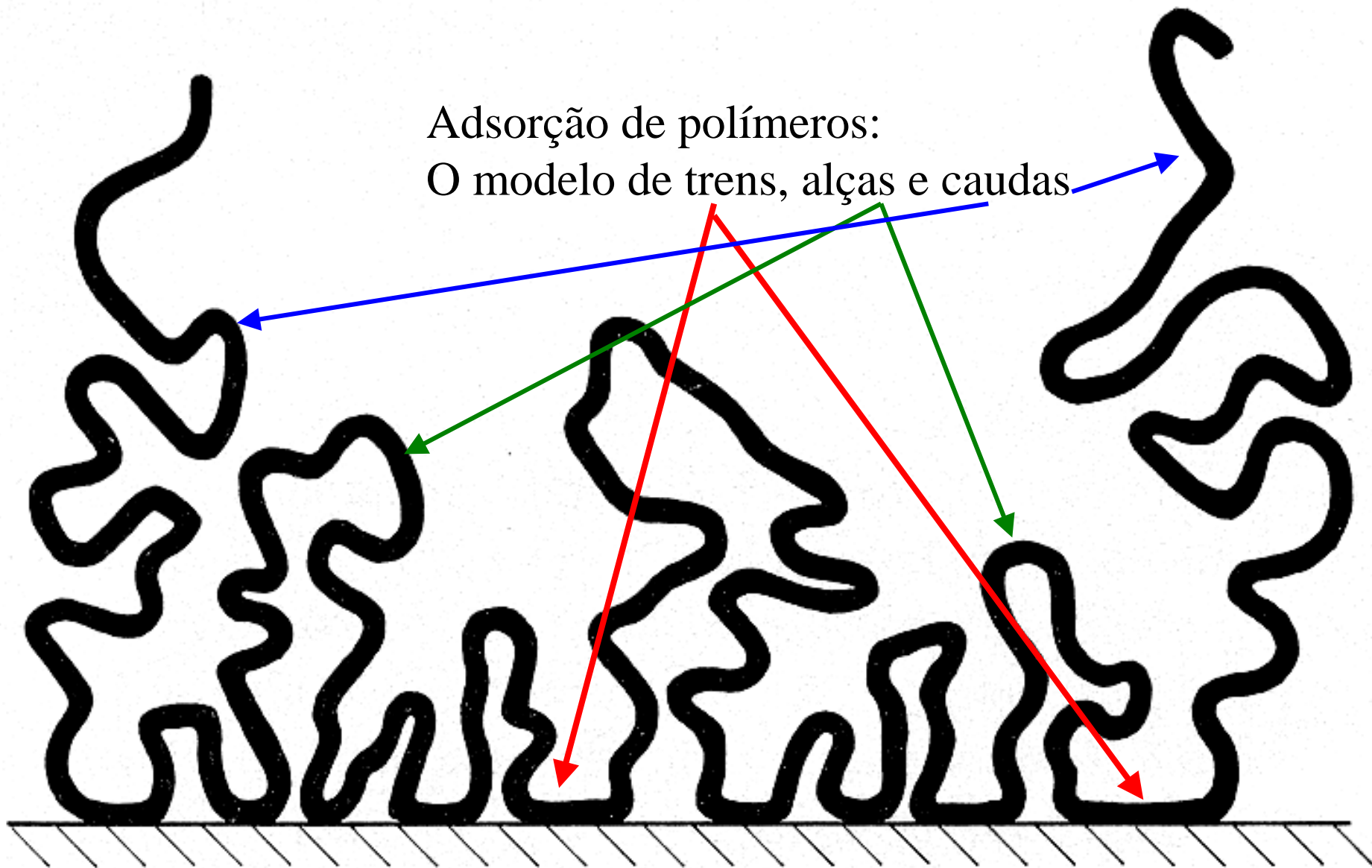
Outros fatores de estabilidade

- **Repulsão estérica:** superfície recoberta com um polímero adsorvido ou enxertado, em um bom solvente; há uma repulsão entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, entre as partículas.
- **Depleção:** é um mecanismo de estabilização ou instabilização de partículas coloidais, de descoberta mais recente. Em geral, é causada por polímeros que *não se adsorvem às partículas* mas formam gradiente de potencial químico no sistema.
- **Hidratação:** repulsão devida às camadas de água fortemente ligadas às superfícies das partículas.
- **Interação hidrodinâmica:** taxas de cisalhamento do líquido contíguo a superfícies sólidas são sempre muito baixas. Isto introduz um importante fator de retardamento da aproximação de partículas.
- **Sorção na interface**

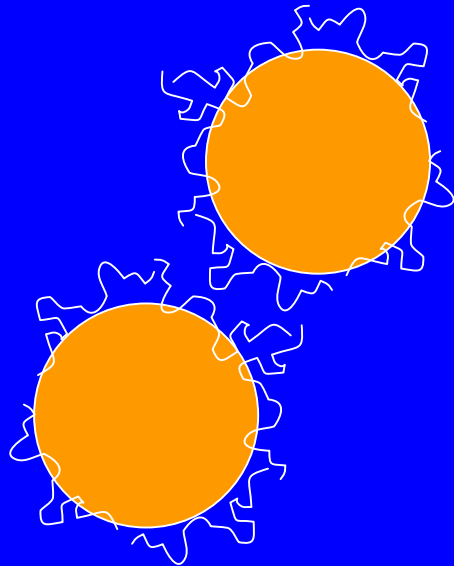
Características da adsorção de polímeros

- Alta afinidade
 - Basta ligar um segmento para que toda a cadeia esteja ligada
- Irreversibilidade
 - Devido ao grande número de pontos de contacto

Adsorção de polímeros:
O modelo de trens, alças e caudas



Estabilidade estérica



Repulsão entre superfícies, induzida pelo polímero adsorvido

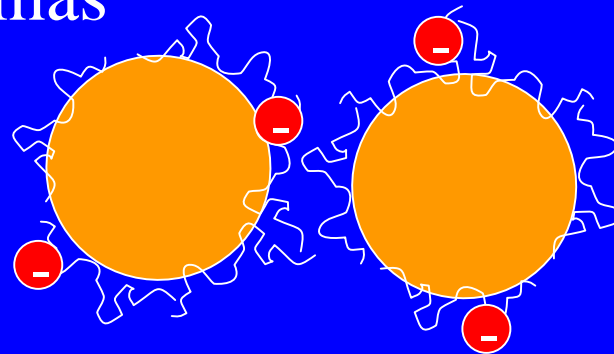
Quando as partículas são secas, ocorre o colapso das cadeias do polímero

Ao reintroduzir o solvente, o polímero intumescce e as partículas se separam

Desde que não ocorra dessorção do polímero, o sistema se comporta como se tivesse estabilidade termodinâmica.

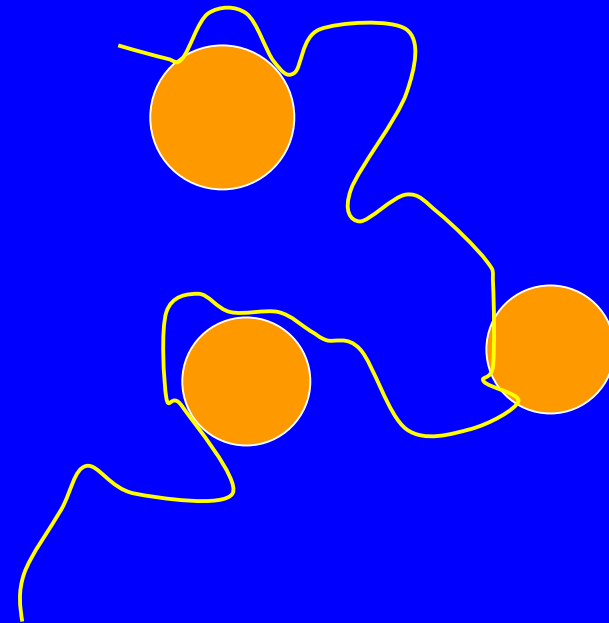
Estabilidade eletrostérica

- Ocorre quando o polímero adsorvido é um polieletrólito
 - Poli(acrilato de sódio), carboximetilcelulose, proteínas



Agregação induzida por polímeros de massa molar muito elevada

- Consequência da adsorção de polímero de massa molar muito elevada.
- Uma cadeia se associa a mais de uma partícula.
- “Bridging flocculation”: a cadeia forma pontes entre as moléculas.

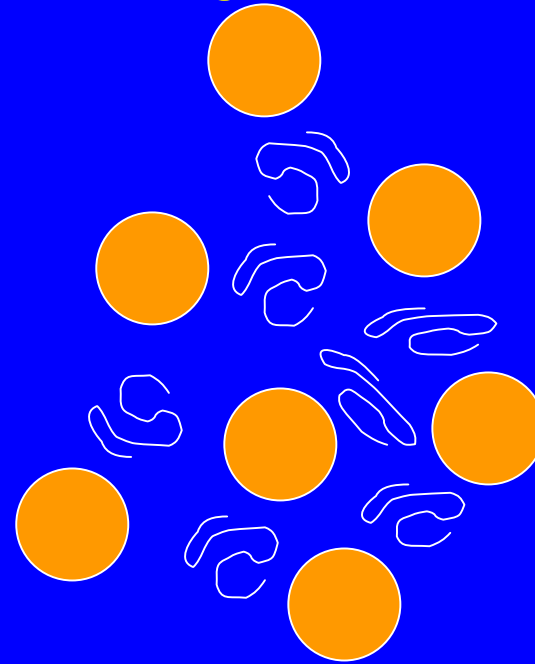


Agregação causada por polímeros

- Polímeros adsorvidos não são sempre estabilizantes. Há pelo menos dois casos em que um polímero pode desestabilizar uma dispersão coloidal:
- As partículas têm carga (digamos, positiva) e o polímero tem carga oposta (negativa). Neste caso, o resultado da adsorção é a neutralização das cargas da partícula, eliminando a repulsão coulômbica.
- O polímero tem uma grande massa molar, e o grau de cobertura das partículas é pequeno. Neste caso, uma mesma cadeia polimérica pode unir-se a duas ou mais partículas ao mesmo tempo, formando *flocos* e instabilizando a dispersão.

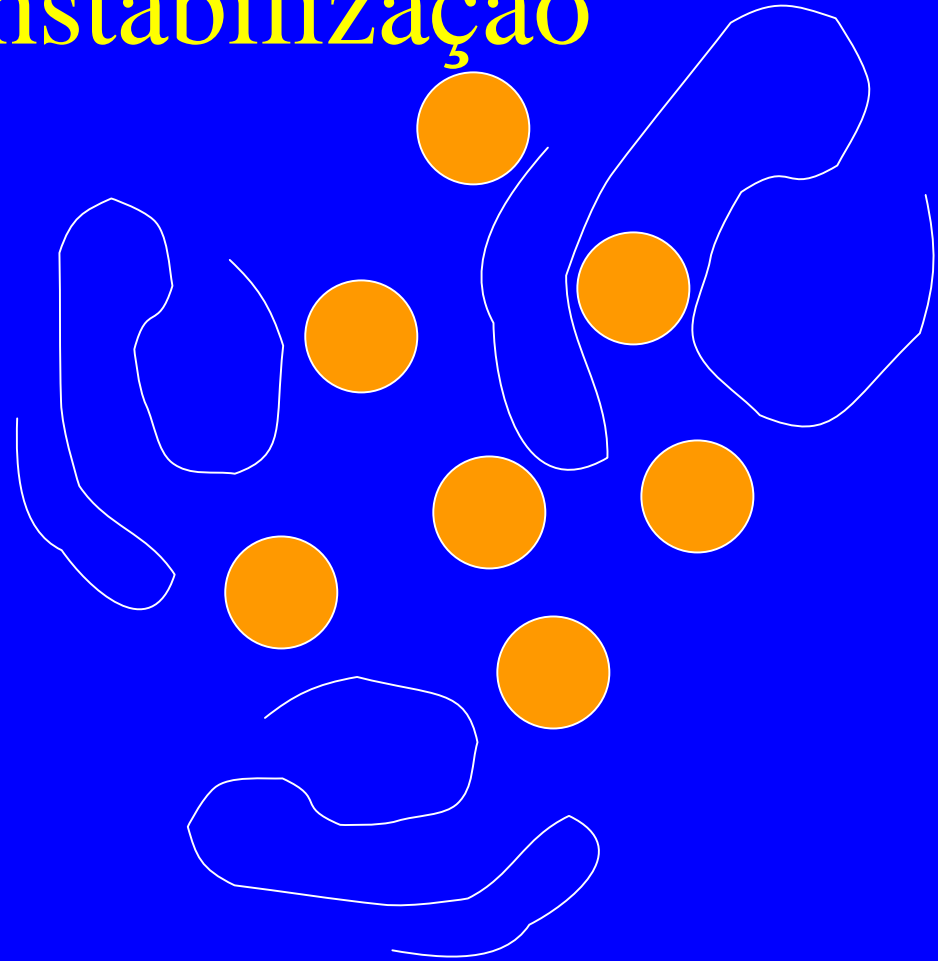
Depleção: estabilização

- Polímero não adsorve nas partículas mas dificulta a sua aproximação.
- A ausência de polímero de alguma região torna a sua pressão osmótica muito elevada.



Depleção: instabilização

- Polímero não adsorve nas partículas mas força a sua aproximação.
- A ausência de polímero de alguma região torna a sua pressão osmótica muito elevada: o solvente é sugado para as regiões que têm polímero.



Efeito de solventes

- O efeito depende do látex e do solvente
- Não há (ainda) um modelo para este fenômeno
- Atualmente imprevisível
- Cardoso et al., 1998

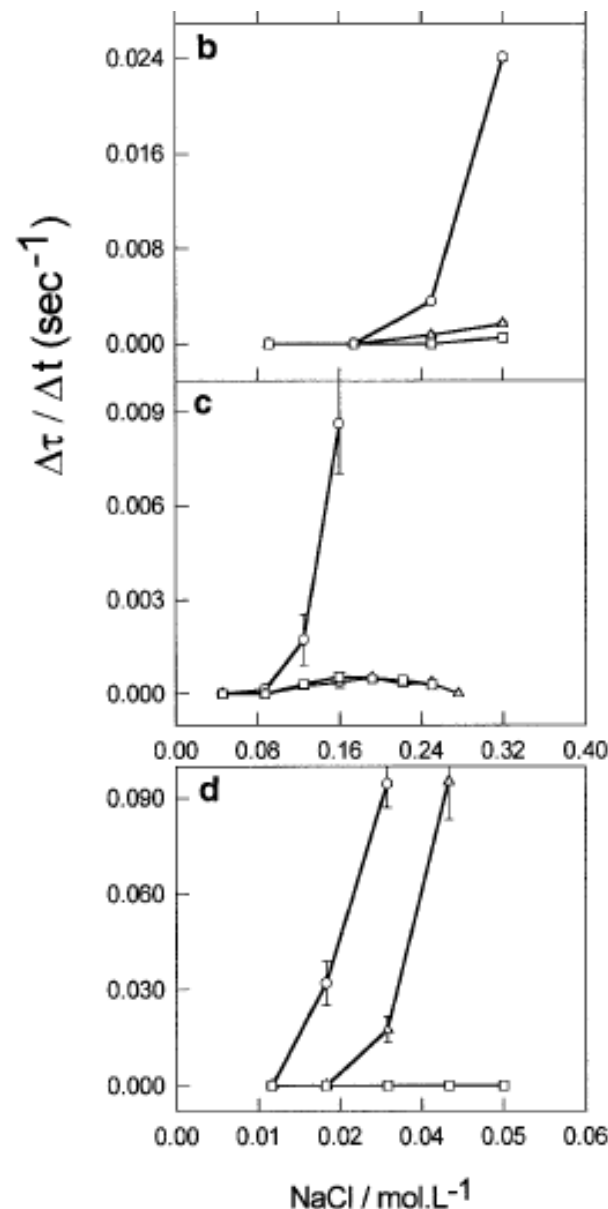
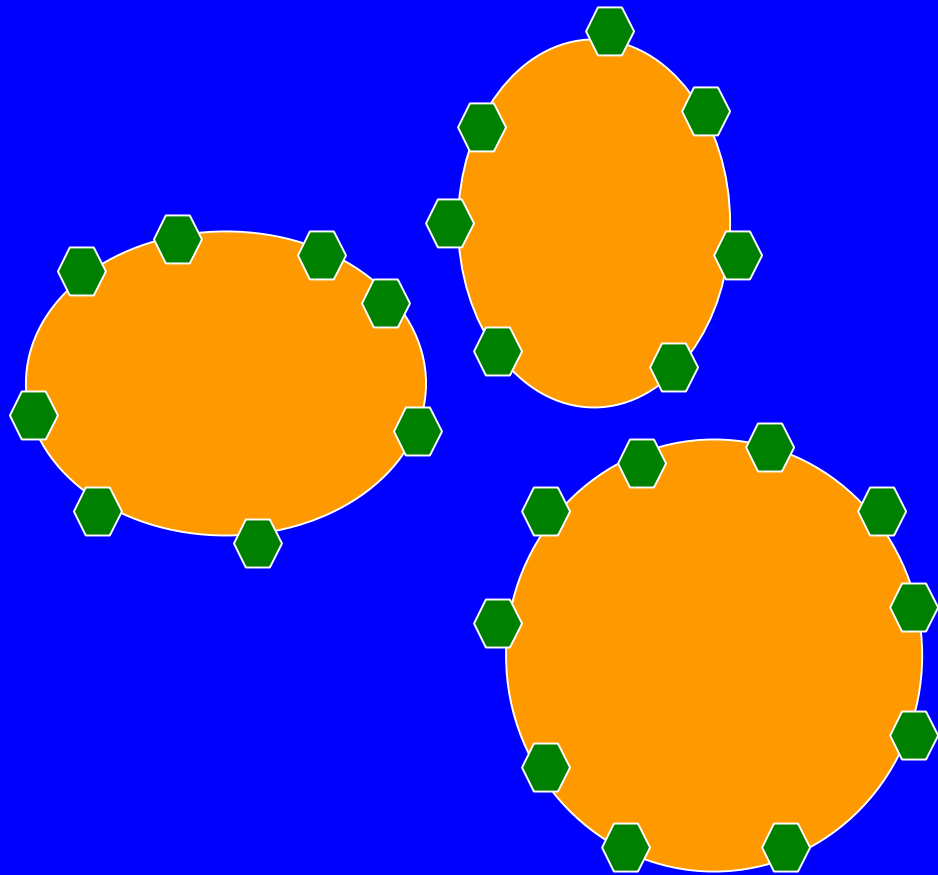


FIG. 1. Rate of turbidity (600 nm) change as a function of salt concentration from turbidimetric titrations. (a) PS/PBMA and (b) PBMA/PS, core-and-shell latexes; (c) P[SBMA], random copolymer; (d) PS-M. Consecutive additions of 0.1 mL of 2 M (for a and b), 1 M (for c), and 0.25 M (for d) NaCl solutions were made to 2.0 mL of a 0.1% (w/w) solution of each latex. (\circ) Pristine latex, (\triangle) latex exposed to toluene vapor for 48 h, and (\square) latex exposed to chloroform vapor for 48 h.

Estabilidade de emulsões

- A teoria DLVO não é bem sucedida.
- A estabilidade (com relação à coagulação) depende muito da viscosidade da interface água-óleo.
- Partículas de óleo em água ou água em óleo podem ser comprimidas e deformadas, sem coalescer: “membrana”.

Emulsões estabilizadas por partículas sólidas (Pickering)



- Partículas que têm molhabilidade semelhante, por água e óleo, acumulam-se na interface.
- Estabilizam a emulsão:
 - Viscosidade da interface
 - Dificuldade no contacto entre os líquidos de duas gotas.

Estabilidade de filmes finos sobre substrato sólido

- O excesso de energia livre do filme sobre o substrato é dado por:

$$\Delta G = -A/12\pi h^2$$

$$d^2\Delta G/dh^2 = 6S^{AP}(d_0^2/h^4) + (S^P/l^2) \exp[(d_0 - h)/l] \quad (3)$$

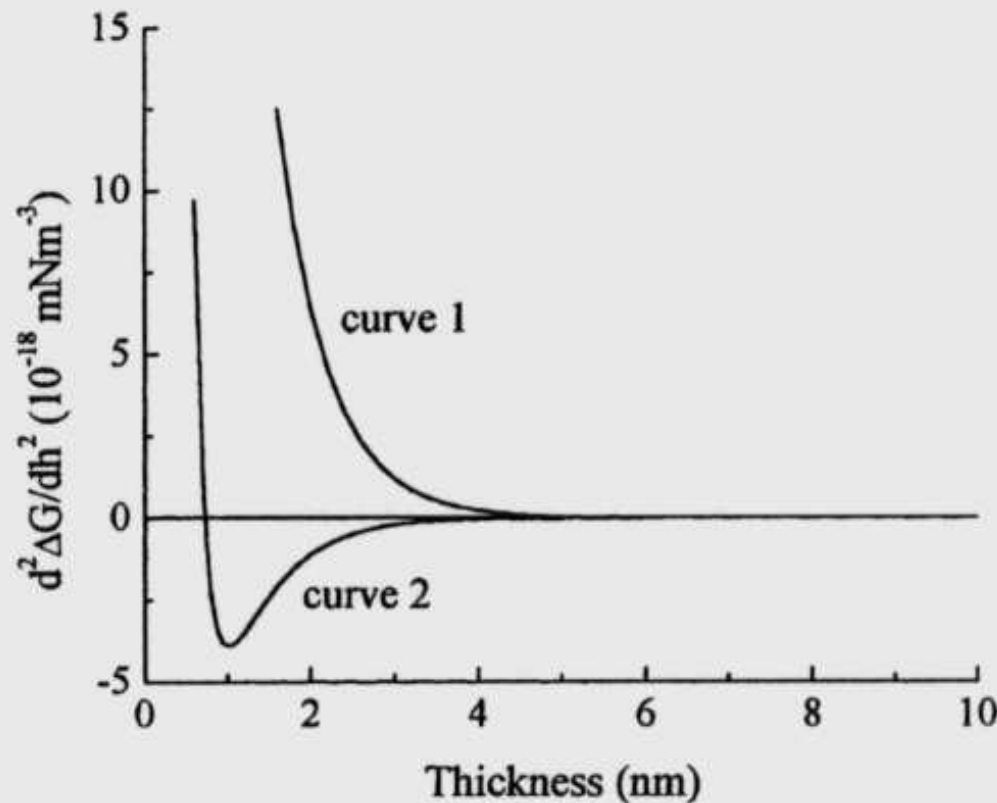
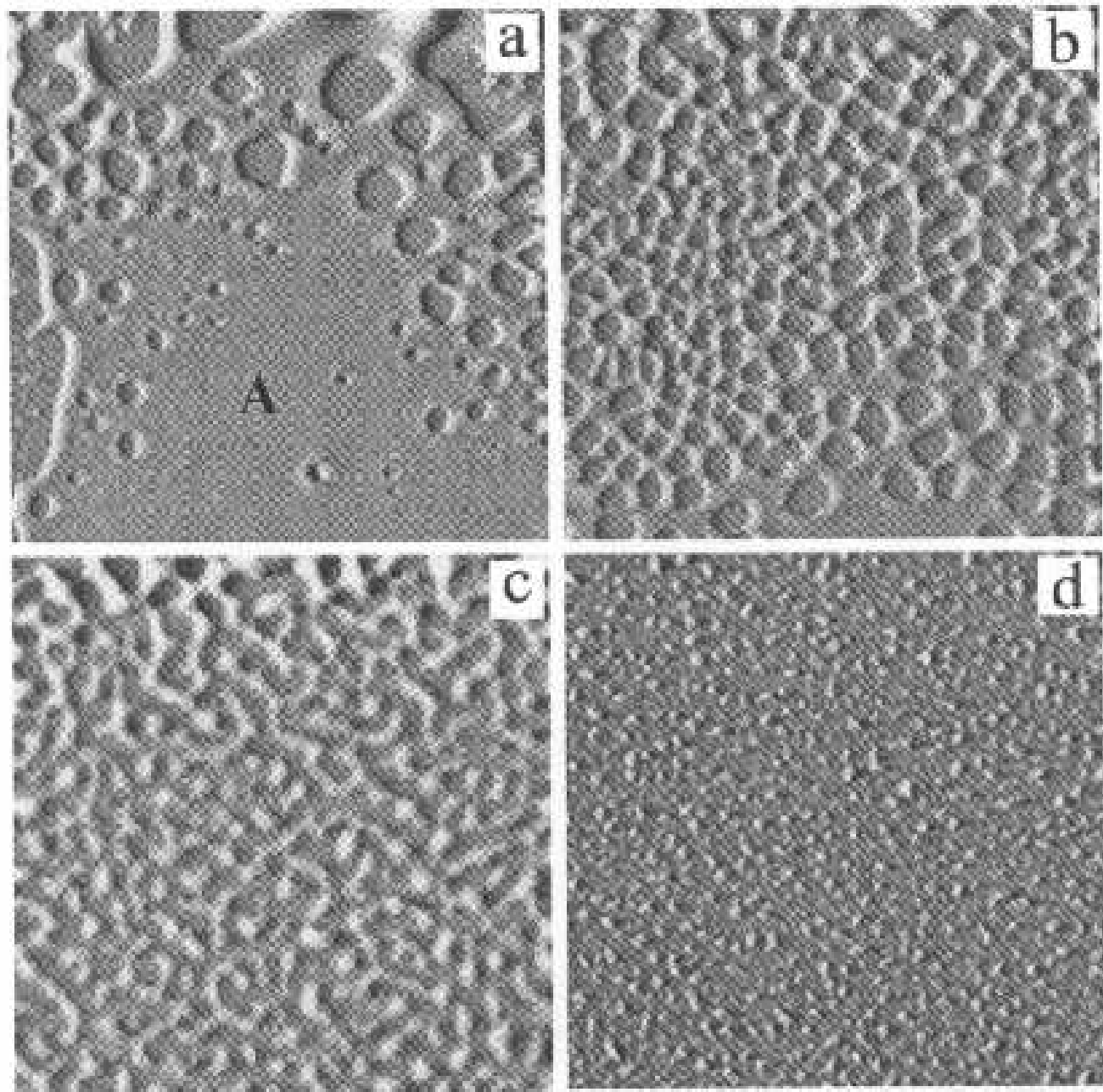
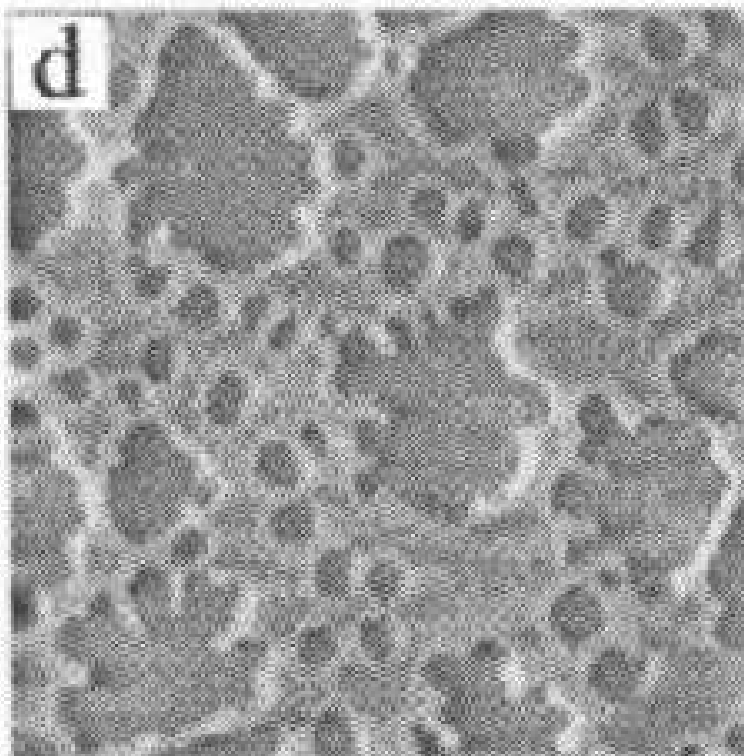
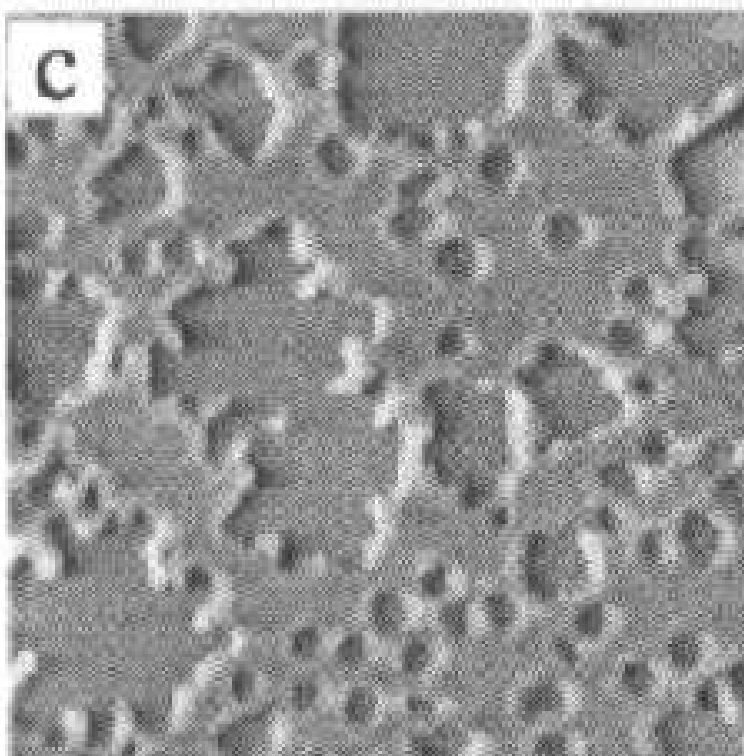
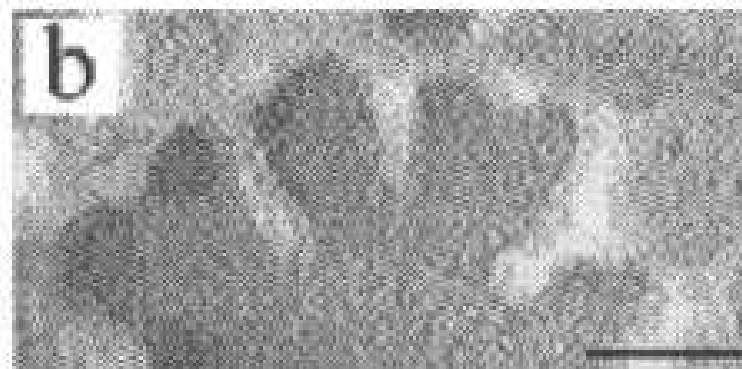


Figure 1. Variation of the second derivative of free energy with film thickness on freshly cleaved mica. Curve 1 is for pure water and curve 2 for polymer solution taking $(-S^P/S^{AP}) = 0.5$. Pure water is unconditionally stable and polymer solution is unstable at $0.7 < h < 5$ nm where $d^2\Delta G/dh^2$ is negative.





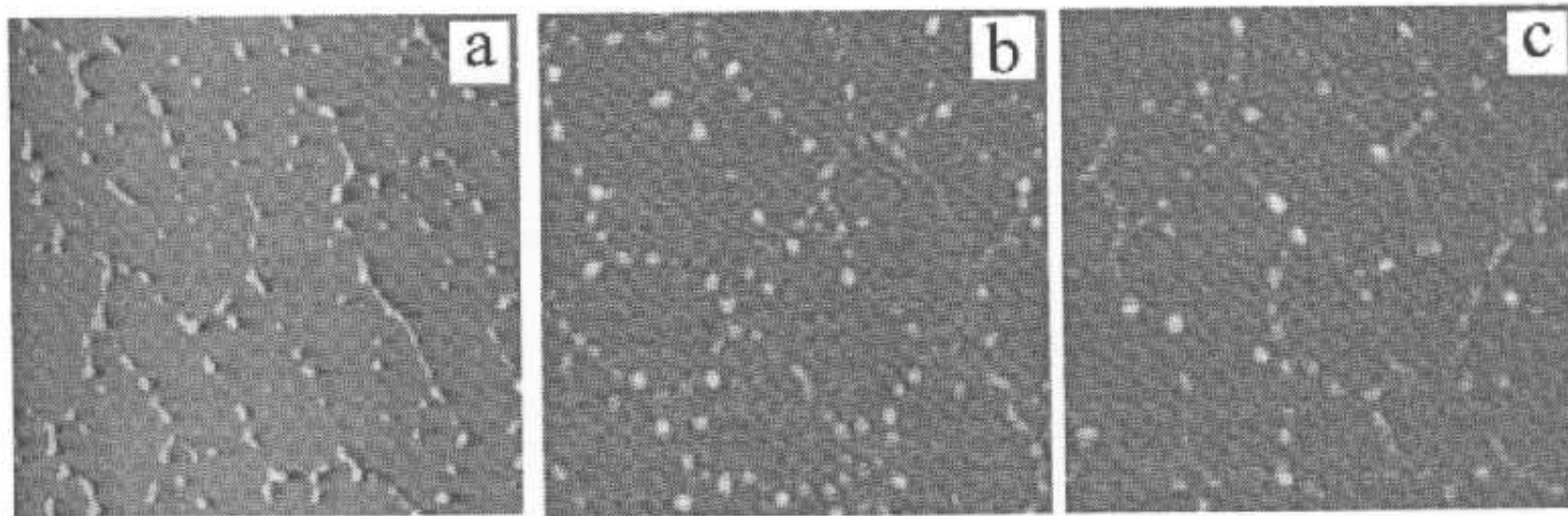
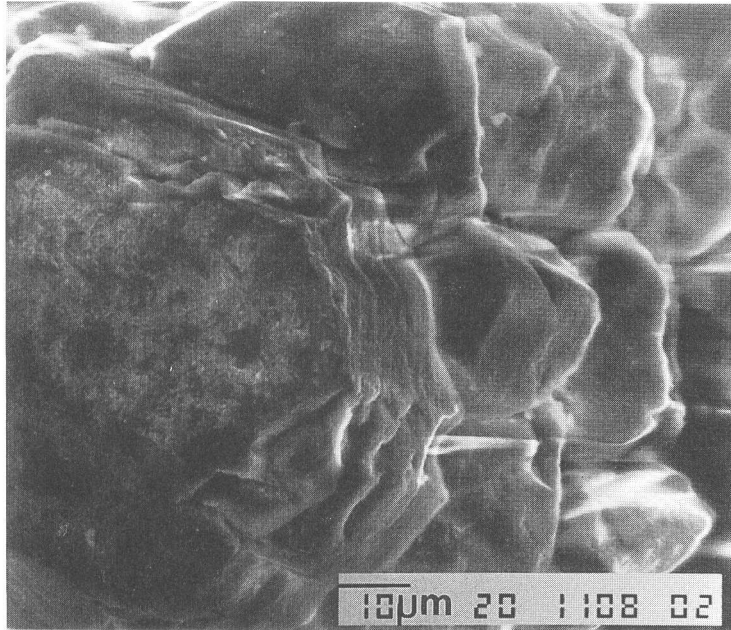


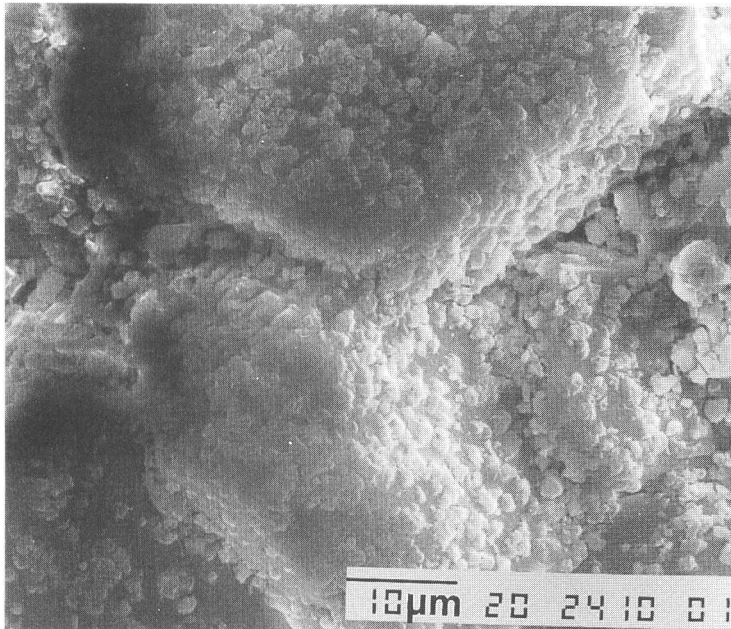
Figure 5. AFM images of late stage dewetting pattern of PNIPAM–SDS films showing droplets arranged in polygons. The films are dried at $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$: (a) $N_s \approx 16$, initial polymer concentration $C_p = 10^{-5}\text{ g/mL}$; (b, c) $N_s \approx 8$, $C_p = 10^{-4}\text{ g/mL}$ (average droplet height is 23 nm). Image (a) is pseudoilluminated at -90° ($5 \times 5\text{ }\mu\text{m}$).



Salar de Atacama, Chile



(a)



(b)

TiO_2

Silicona em TiO_2