

Colóides liofílicos e liofóbicos, hidrofílicos e hidrofóbicos

☀ Liofílicos

- ☀ Estáveis em altas concentrações de fase dispersa
- ☀ Inalterados até $I \sim 0.1$ 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

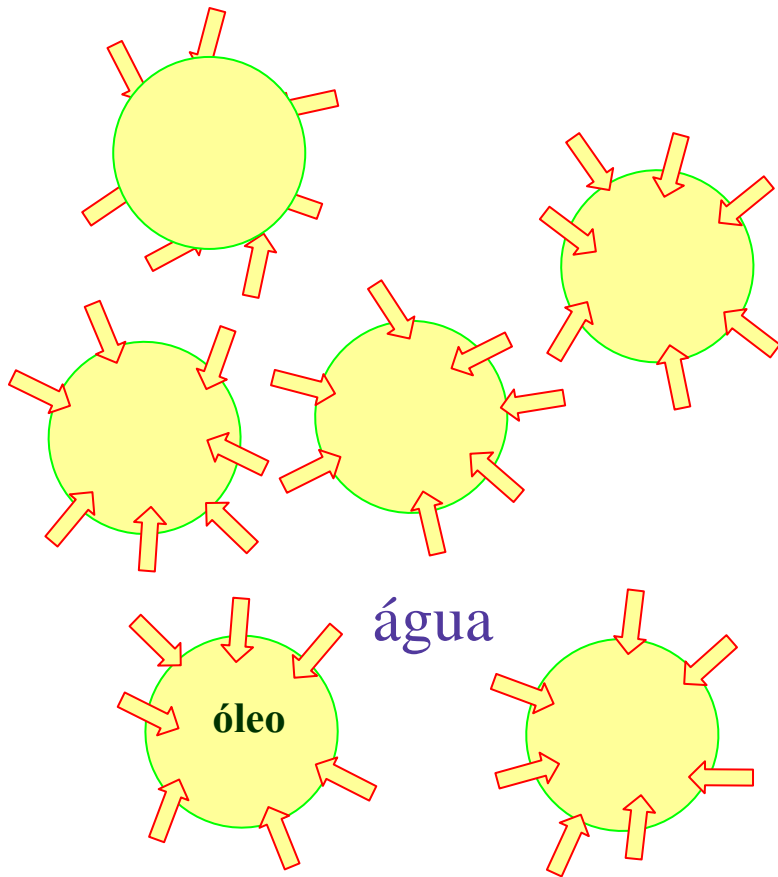
Estabilidade coloidal

- ✱ 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.

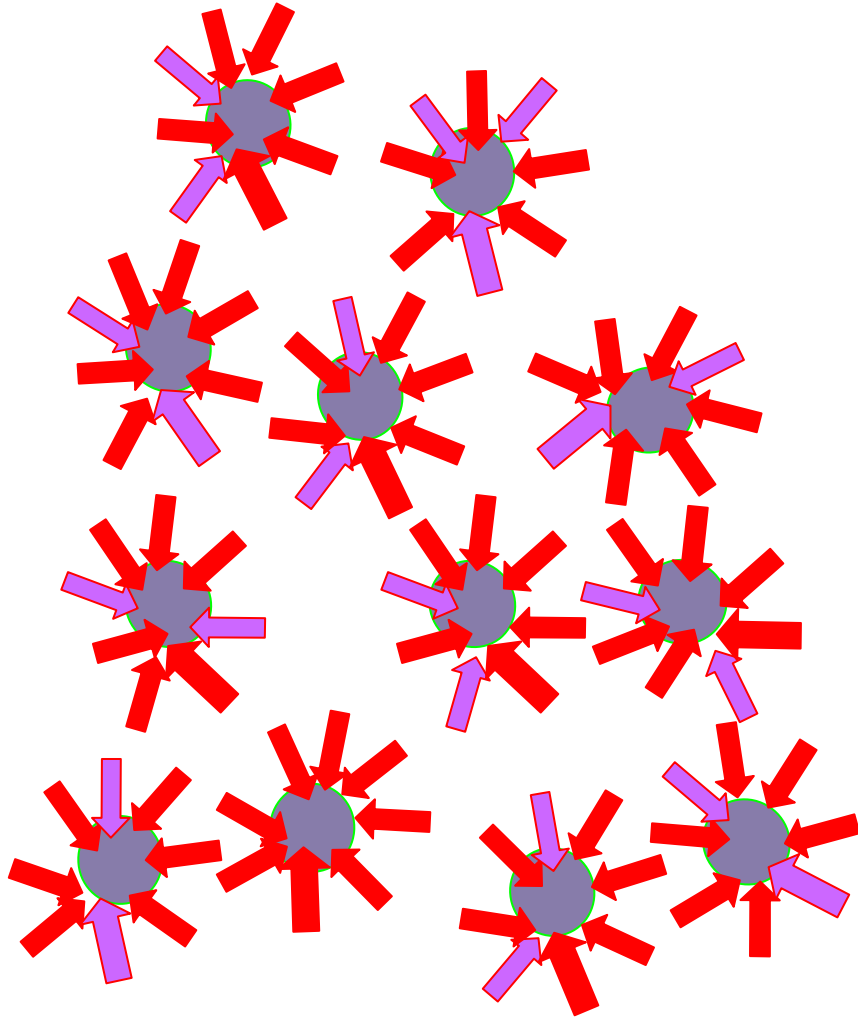
Emulsões O/A



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

A redução da área é um processo espontâneo.

Microemulsões

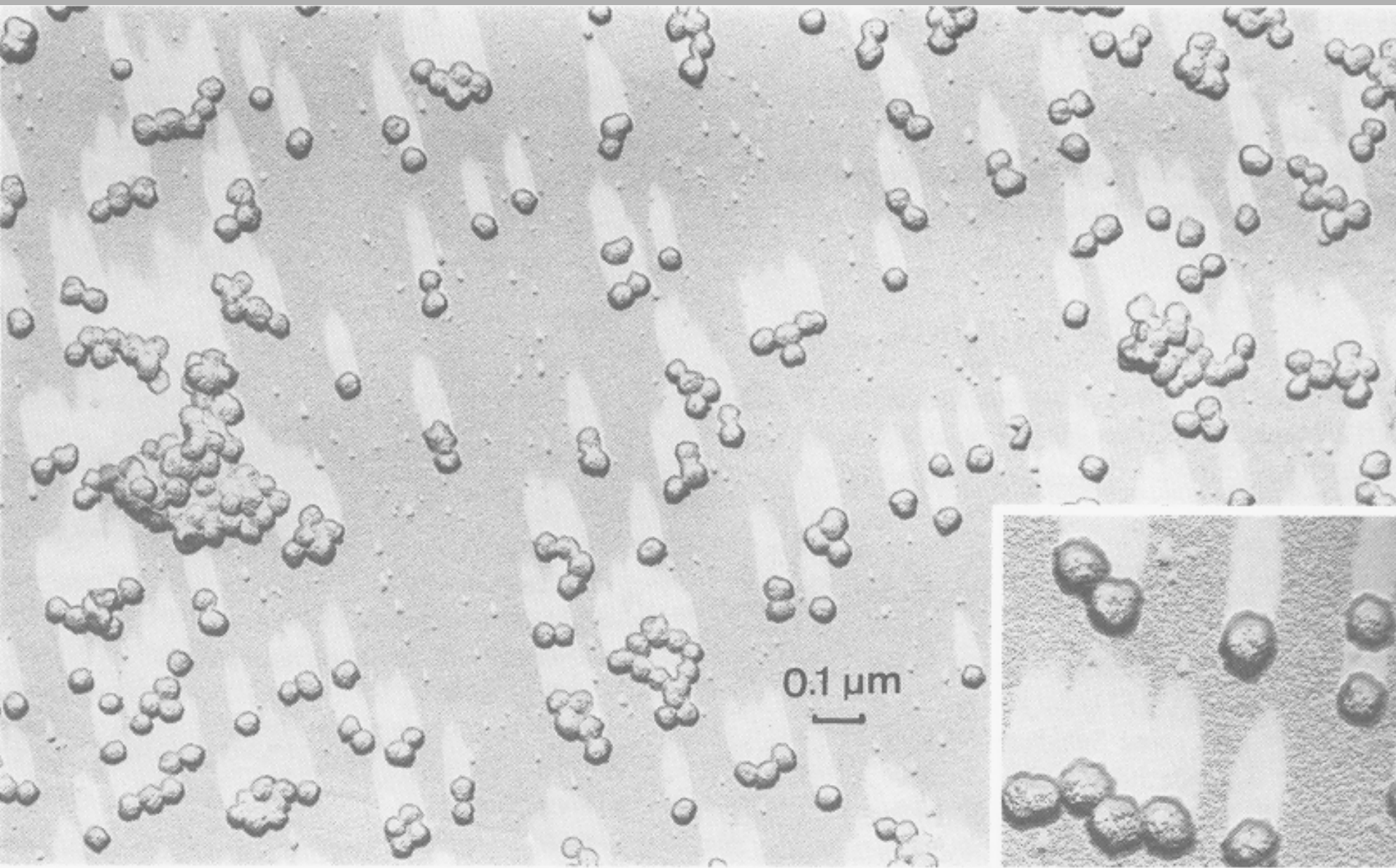


**A tensão interfacial é pequena.
Portanto, o ganho de entropia
devido ao maior número de
partículas causa uma
diminuição de energia livre
que compensa os
aumentos de energia livre,
devidos ao aumento de área.**

***Termodinamicamente
estáveis***

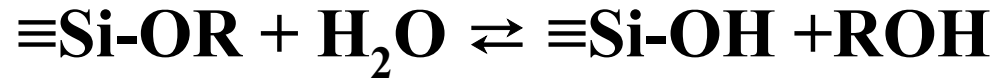
Nanopartículas de hidroxoacetato de ferro (III)

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



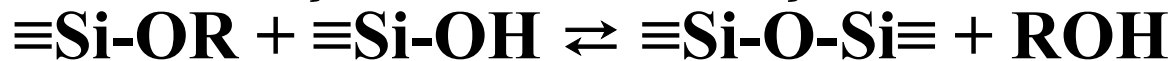
Formação de partículas, géis e vidros

hidrólise



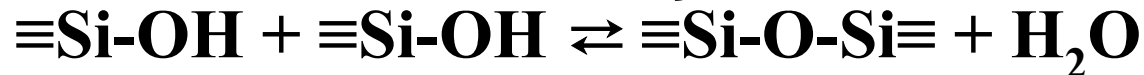
esterificação

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

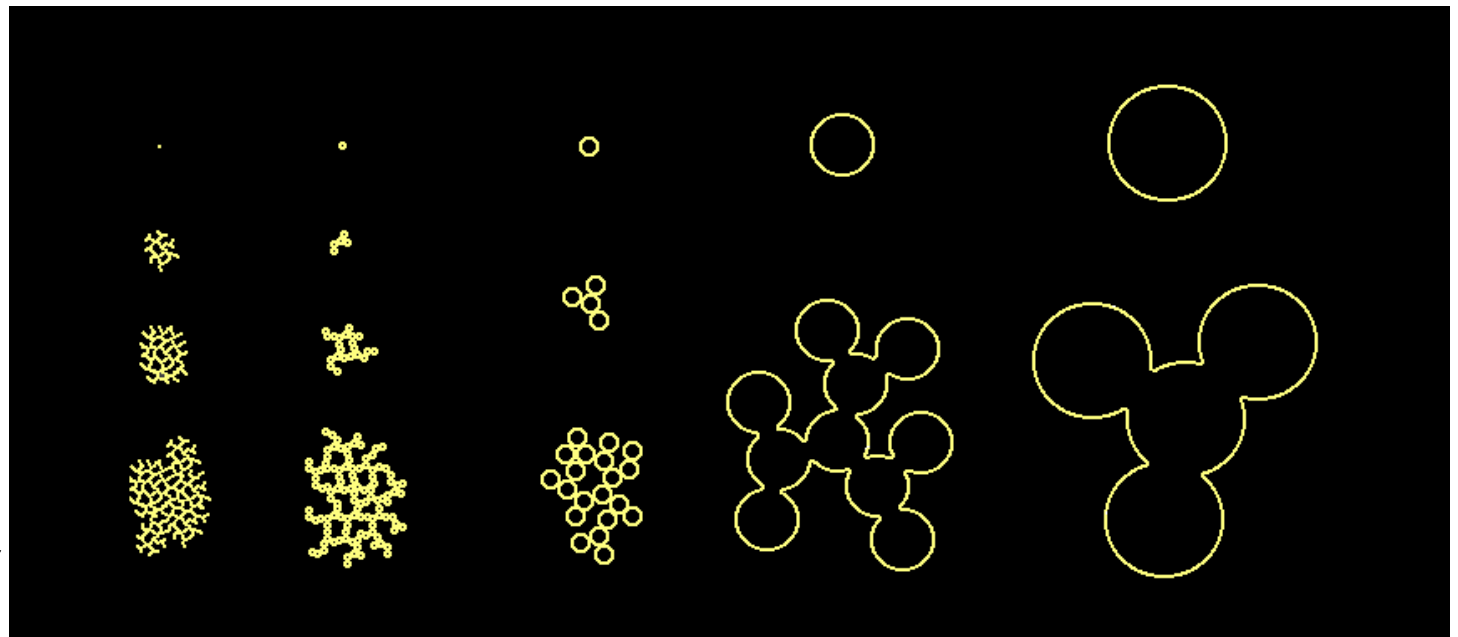
Monômero

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

Métodos

- Microscopias eletrônica analíticas
- Microscopias de varredura por sonda (SPM)
- Espectroscopia de correlação de fótons (PCS)
- Potencial zeta
- Espalhamento de luz, raios-X e neutrons
- Ensaios 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



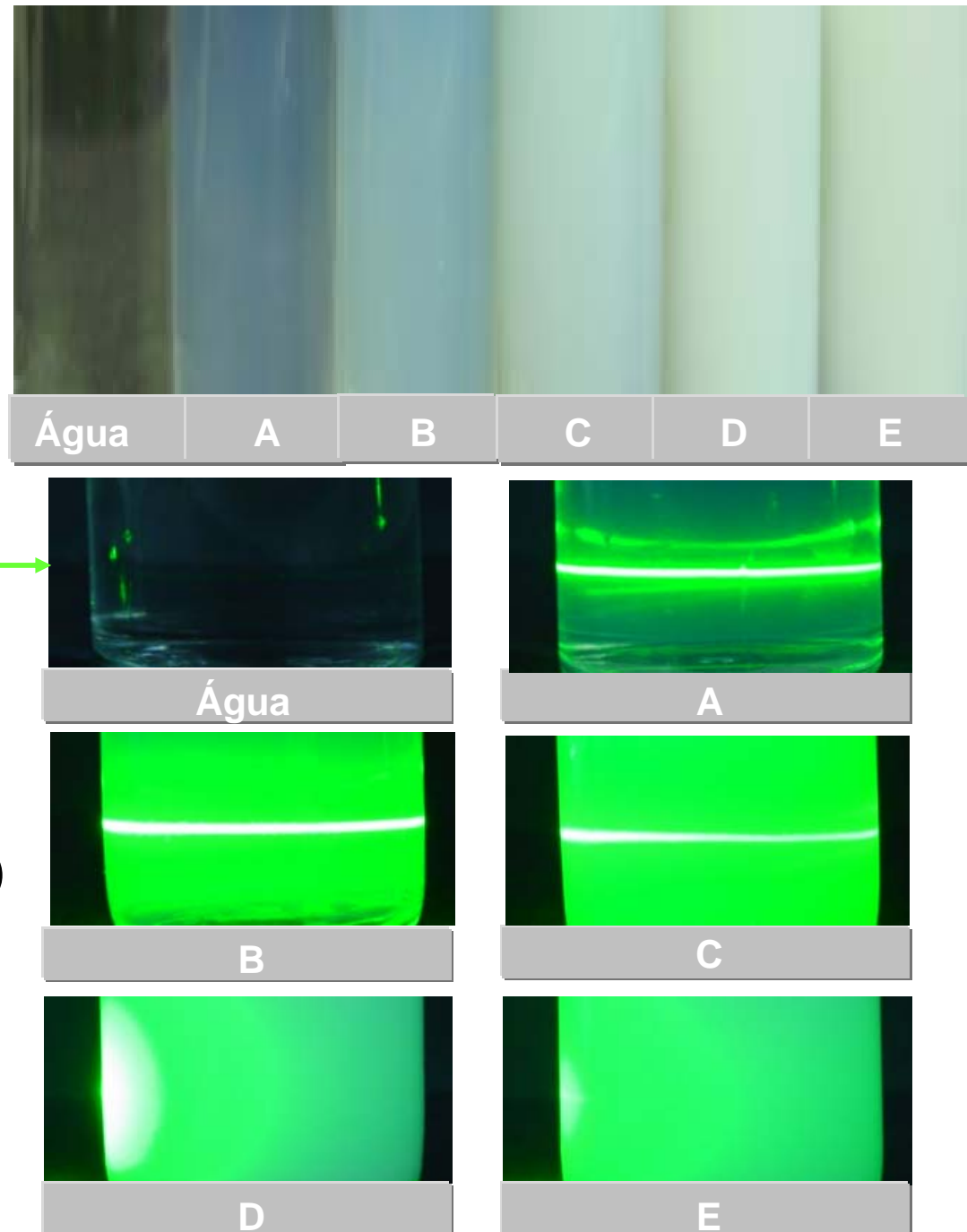
- sob sonicação contínua: 25 kHz 200 watts
por 2 horas, 36° C

Dispersões de sílica em etanol

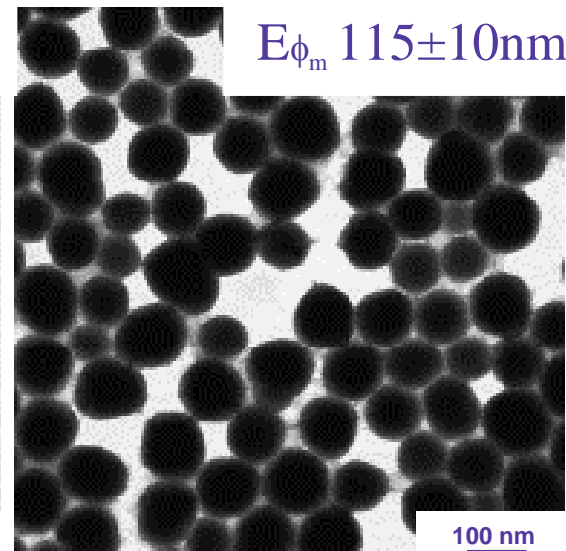
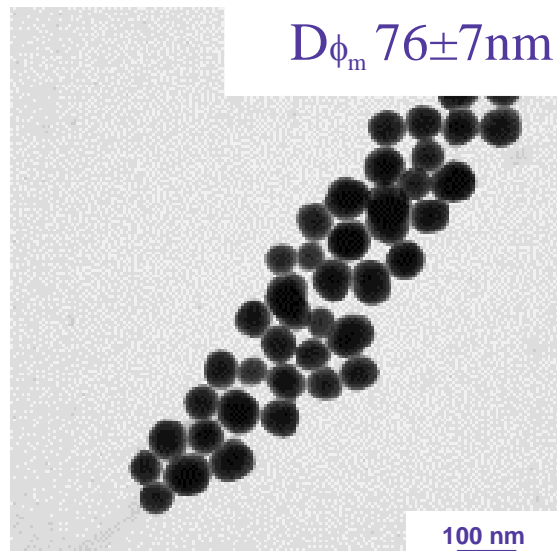
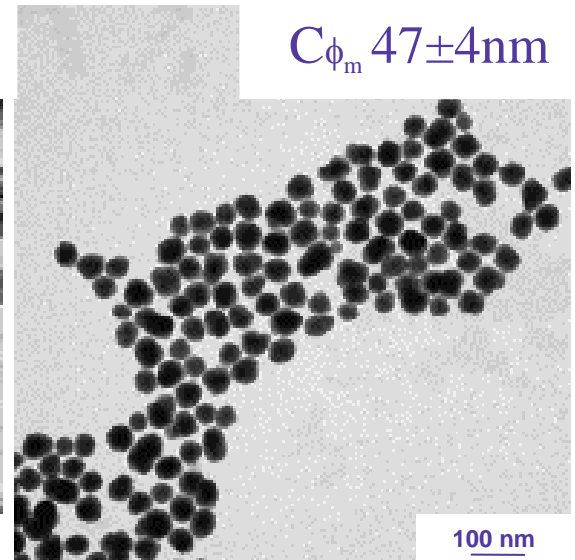
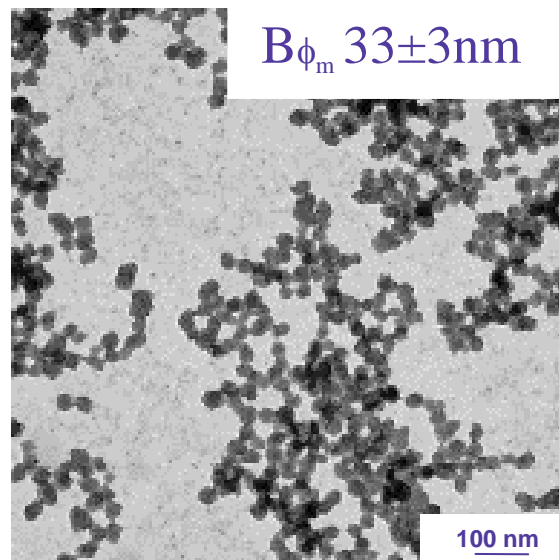
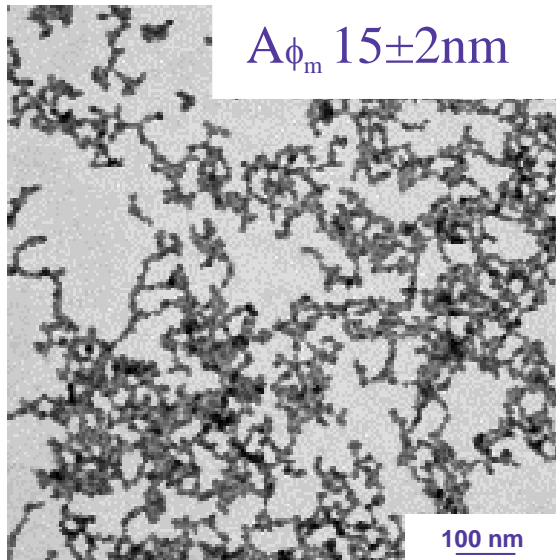
- incidência indireta de luz branca

laser →

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



TEM

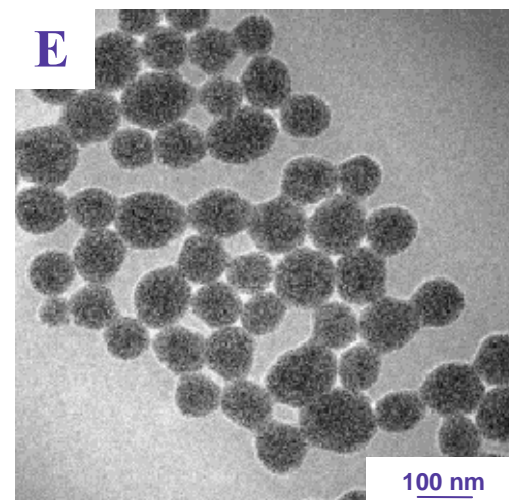
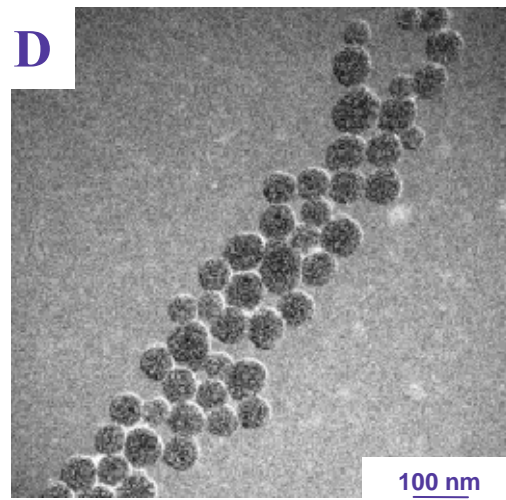
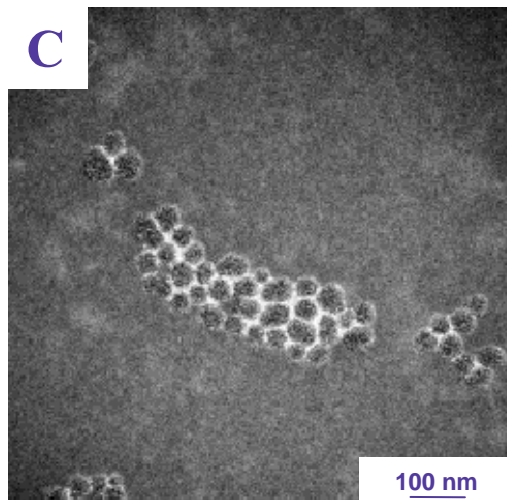
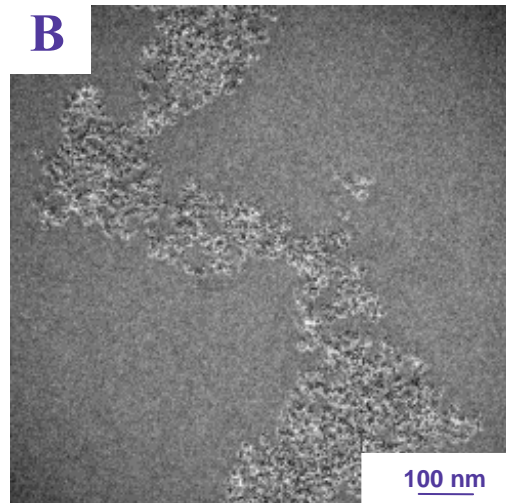
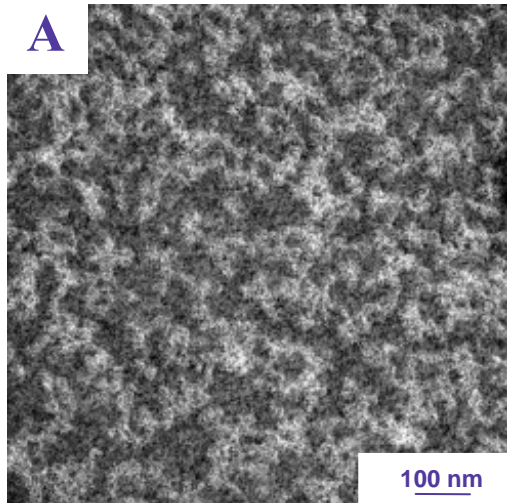


Diâmetros médios em diferentes meios

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.

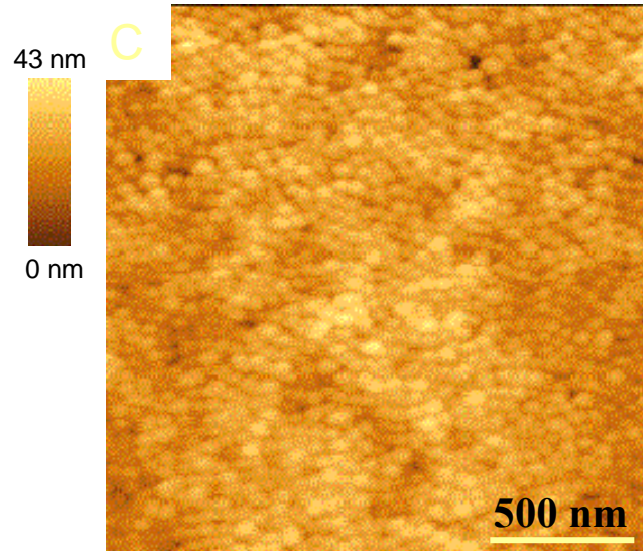
Mapas de carbono (EELS)



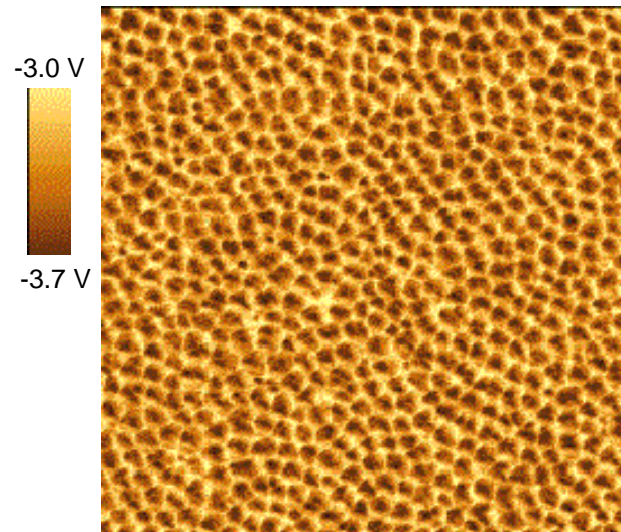
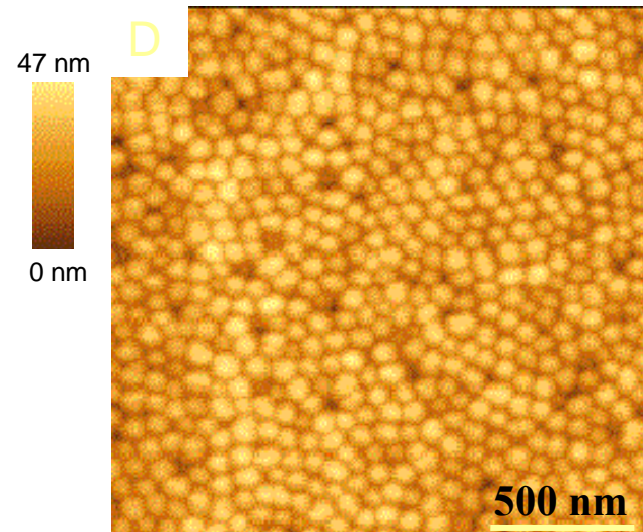
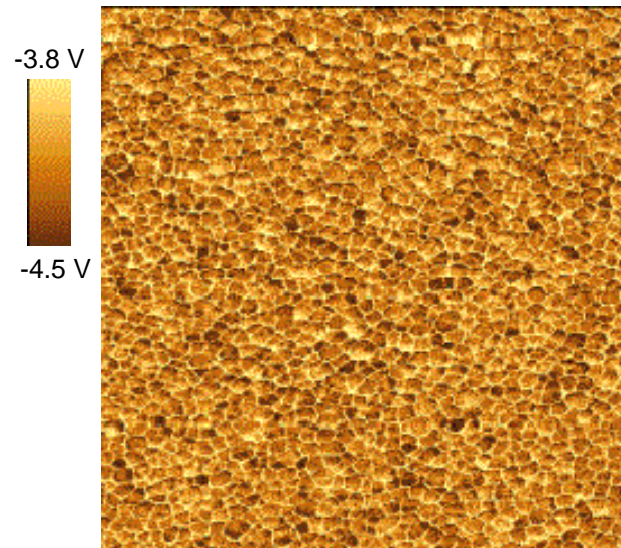
- As partículas menores apresentam carbono distribuído por toda partícula
- As partículas maiores apresentam traços de carbono nos interstícios das partículas

Imagens de potenciais elétricos

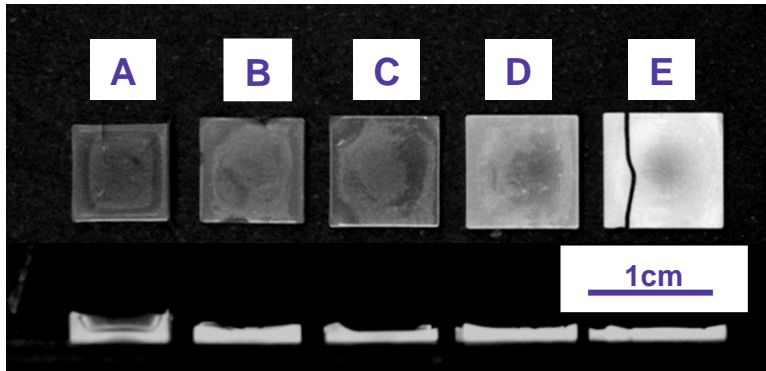
AFM (não contato)



SEPM

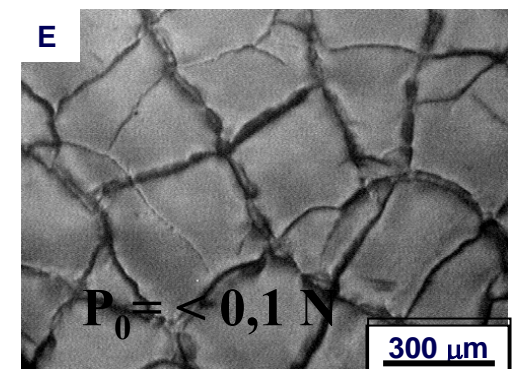
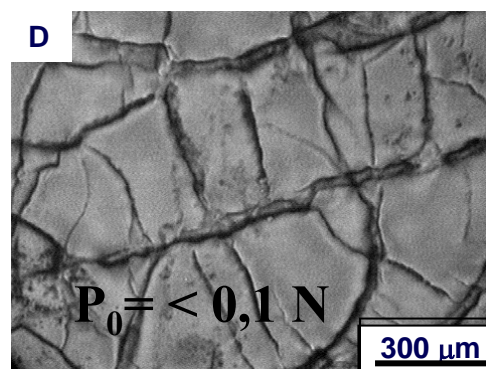
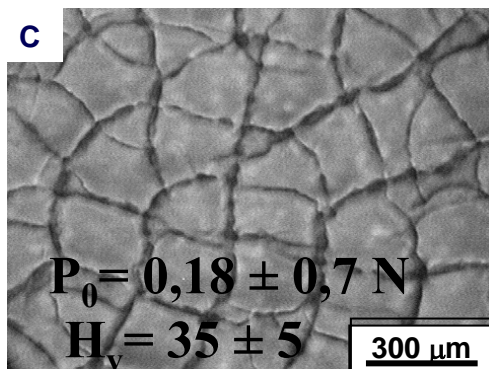
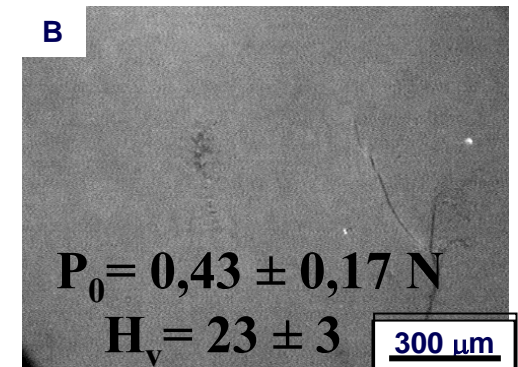
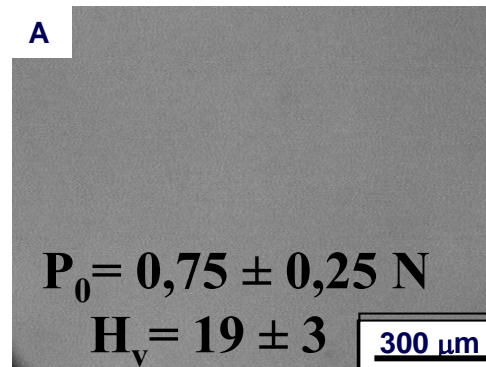


Monolitos de partículas de sílica

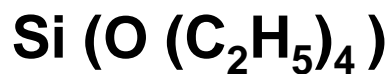


- Monolitos com partículas maiores:
- menos espessos
- baixa contração linear
- mais opacos
- mais duros e quebradiços

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



Monômero

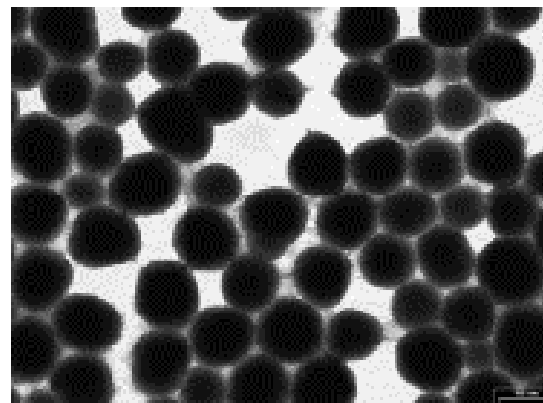
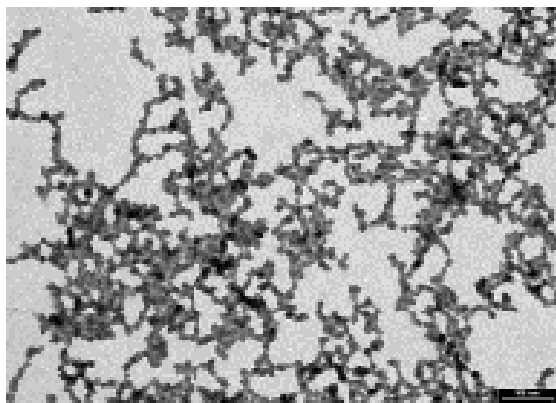
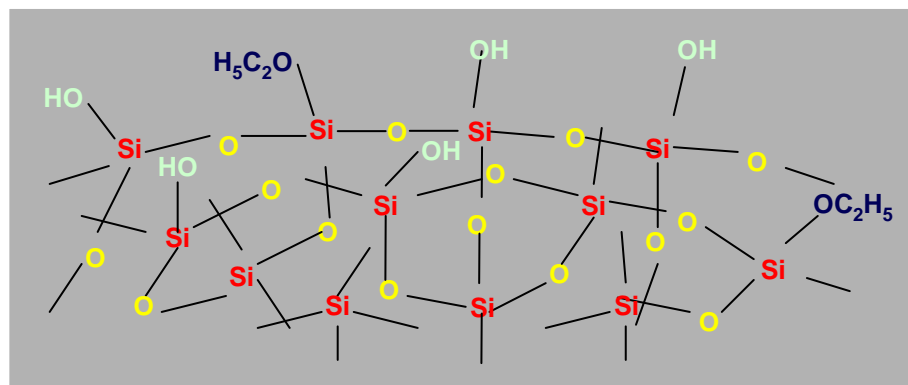
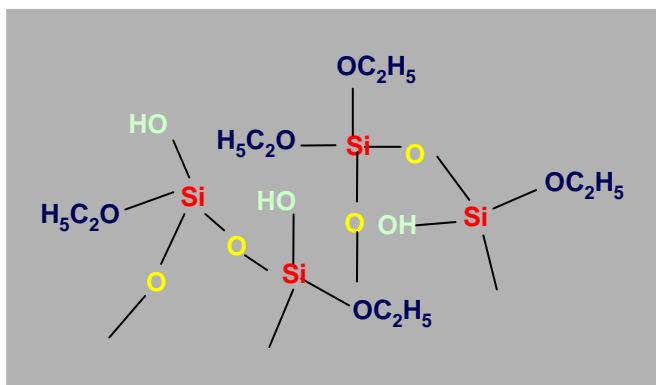


↓
Polímero



↓
Partícula

pH 7-10, na ausência de sal



Efeito da concentração de PNIPAM

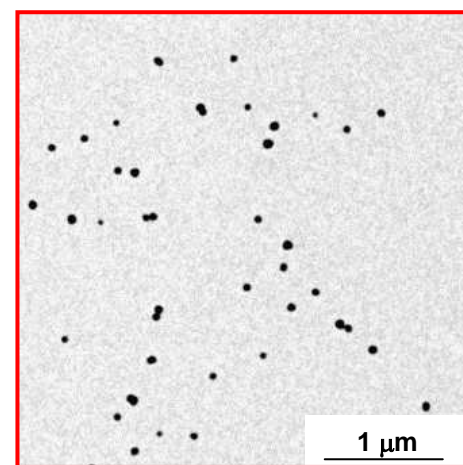
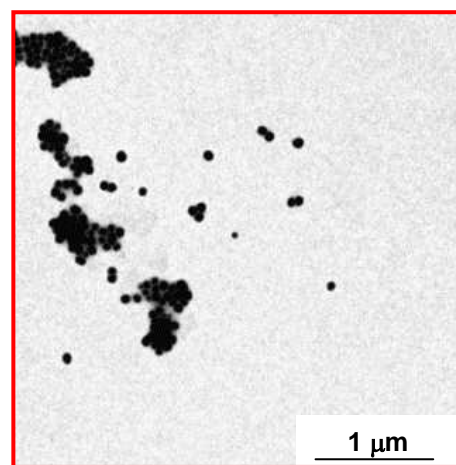
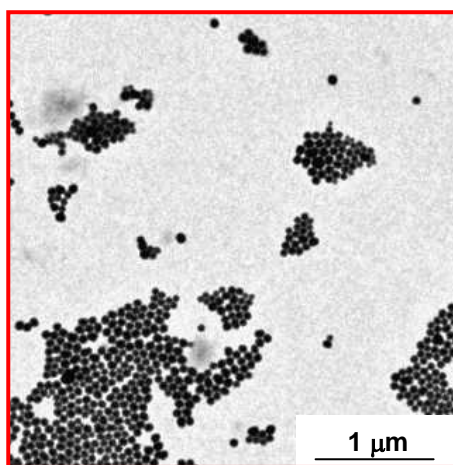
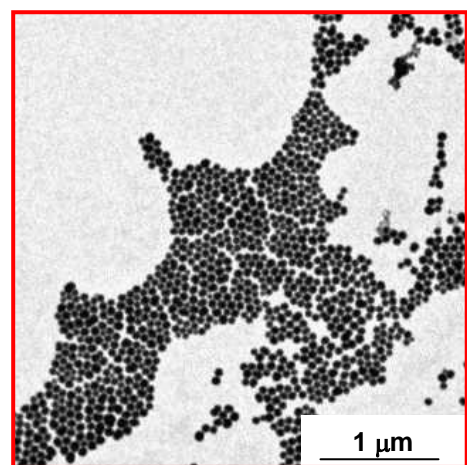
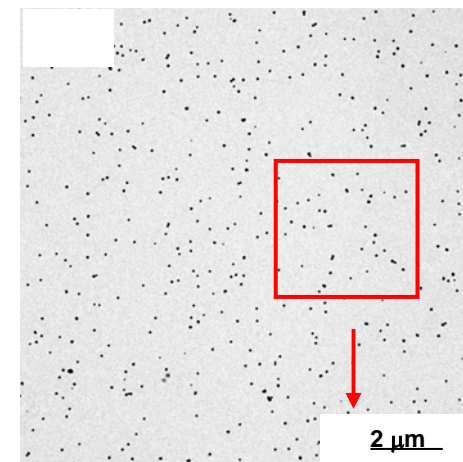
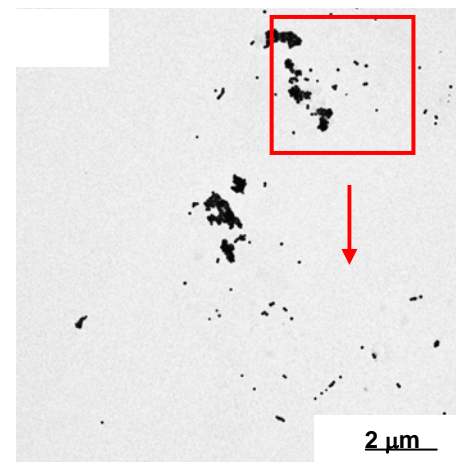
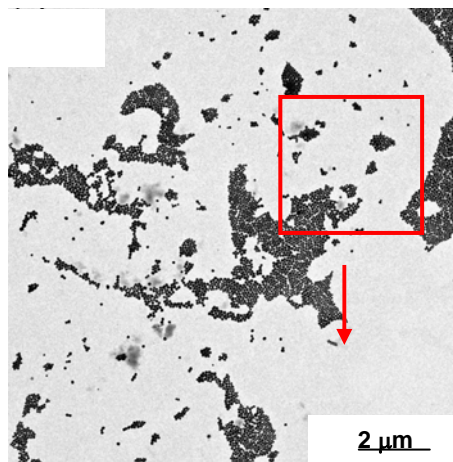
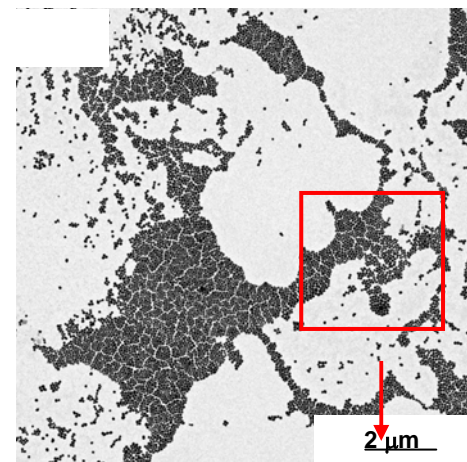
$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, massa molar = 90 kg/mol

Sem polímero

10^{-5} g/mL

10^{-4} g/mL

10^{-3} g/mL



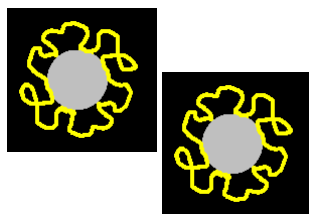
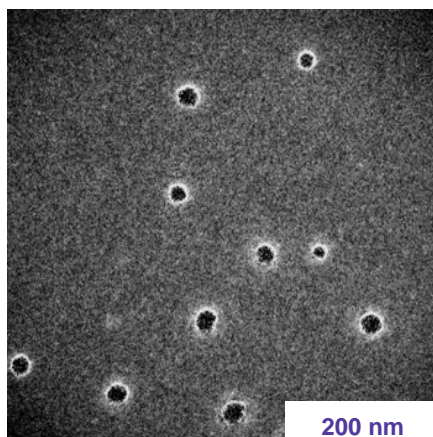
A dispersão das partículas aumenta com a concentração do polímero

Mapas elementares de carbono

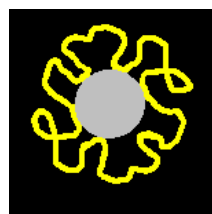
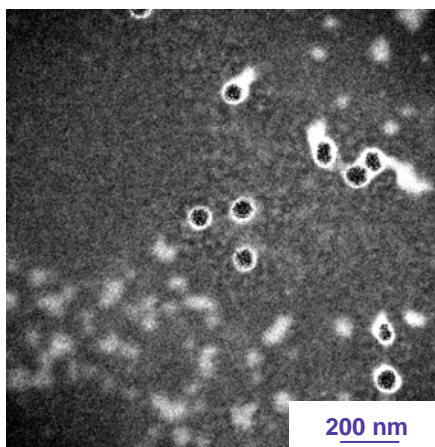
Efeito da massa molar

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

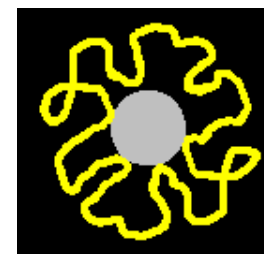
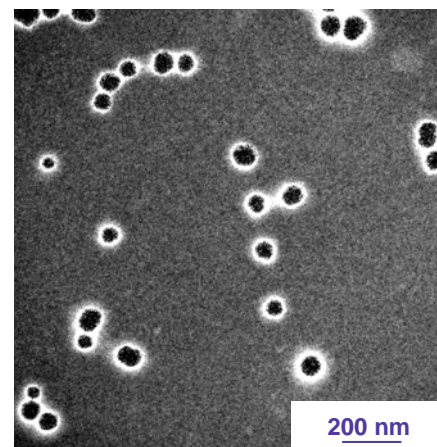
90 kg / Mol



190 kg / Mol



1050 kg / Mol



A espessura da camada adsorvida aumenta com a massa molar

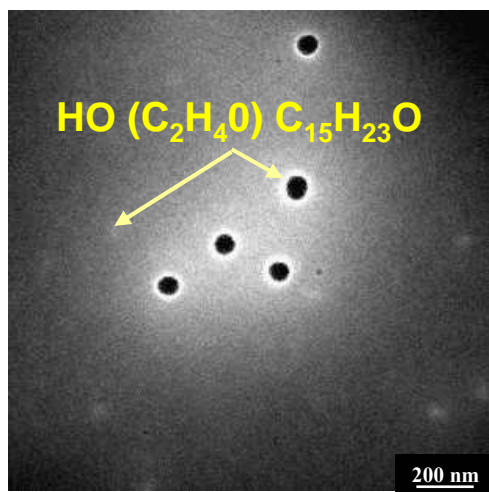
Sorção de tensoativos

- **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**

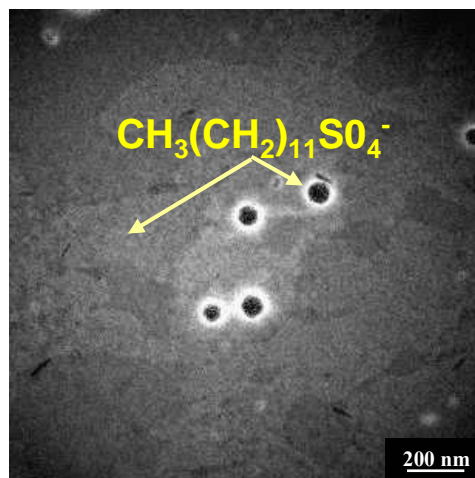
Sorção de tensoativos

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

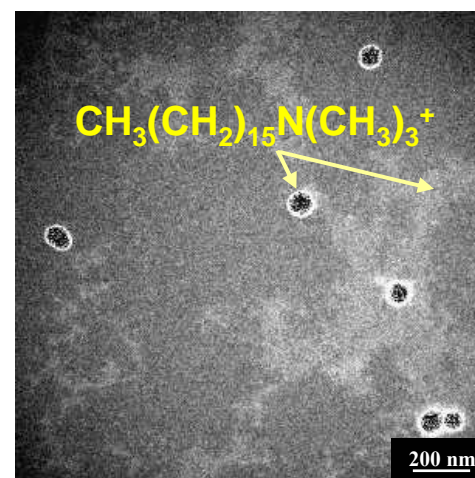
Renex 10^{-1} M



SDS 10^{-1} M



CTAB 10^{-1} M



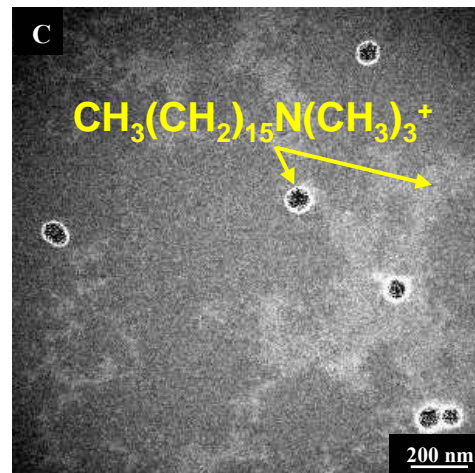
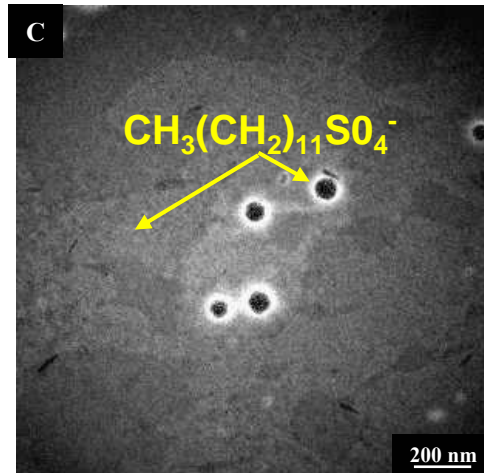
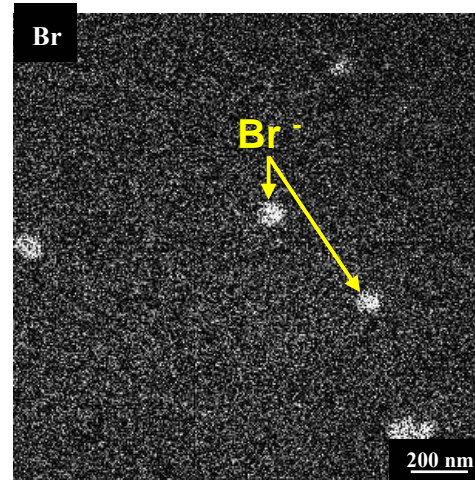
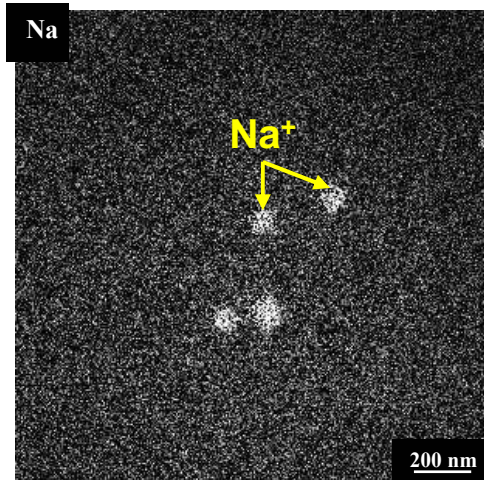
- Os tensoativos são retidos na superfície das partículas, não sendo verificada sua presença no interior destas
- São observados depósitos de tensoativos distribuídos com formato irregular em algumas regiões sobre o substrato

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

Efeito de tensoativos na formação de látex

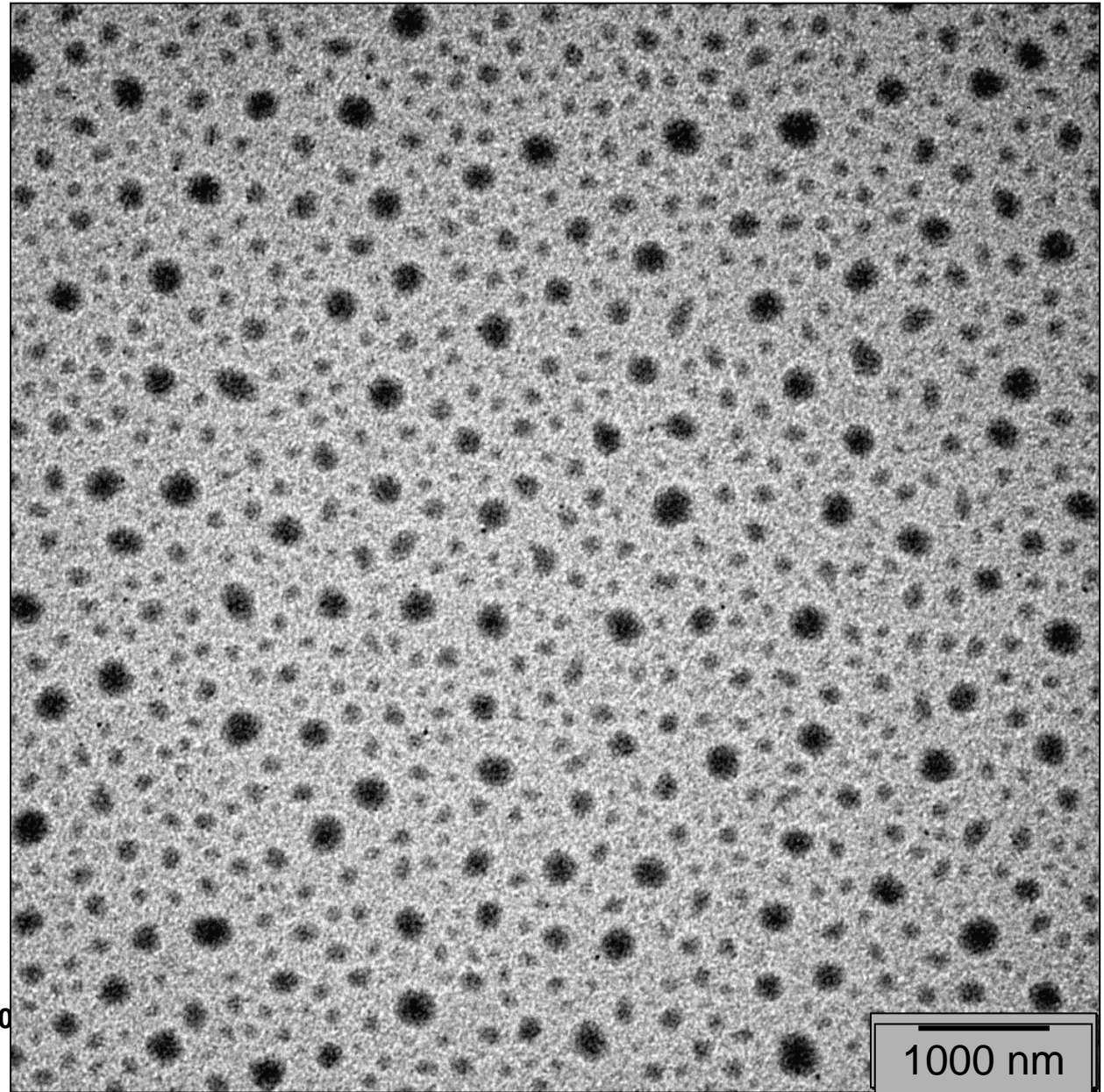
✚ Problema: como os diferentes tensoativos afetam as propriedades de um látex preparado por polimerização em emulsão (S-BA-AA)?

✚ Resultados:

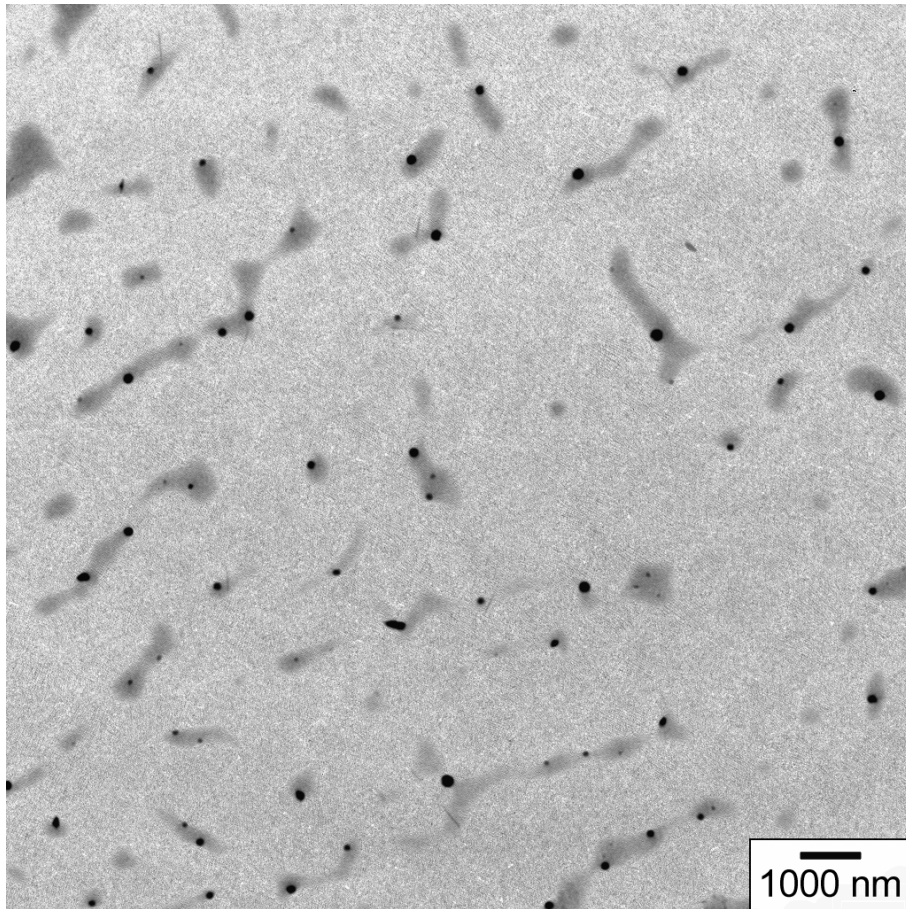
- Cada tensoativo produz um látex peculiar
- Um procedimento de uma só etapa para produzir látex com distribuição bimodal de diâmetros
- Procedimento simples para preparar um nanolátex com alto teor de sólidos

Distribuição bimodal

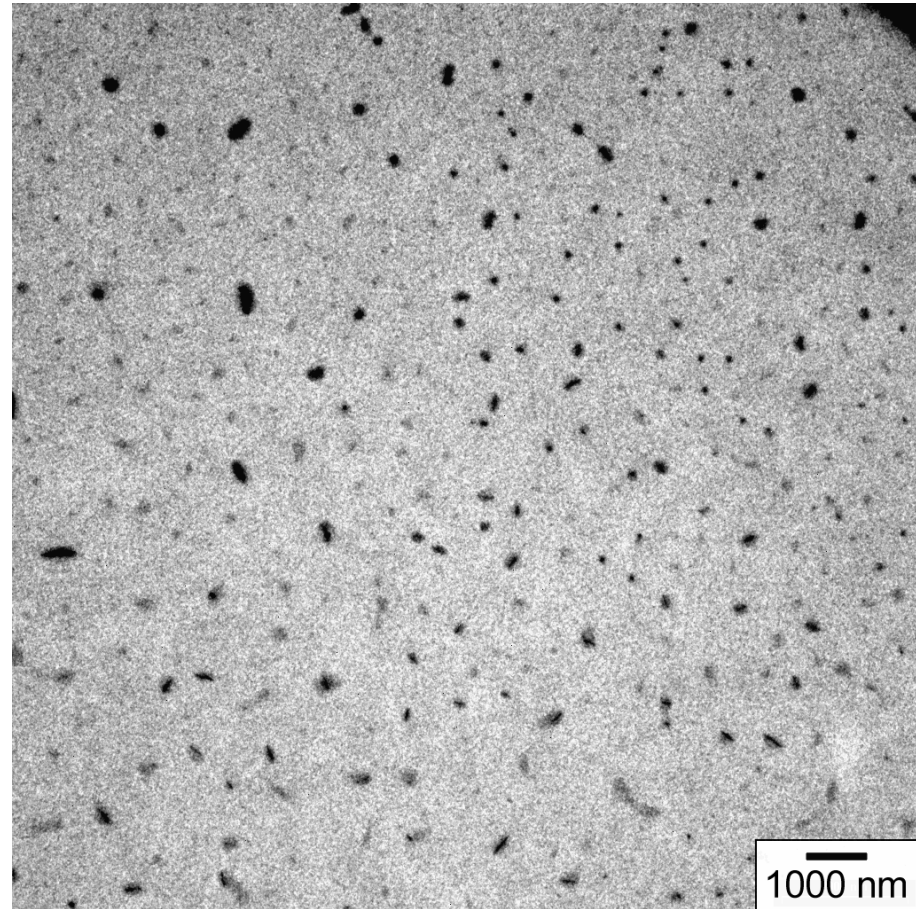
Nonilfenol EO₄ e EO₄₀



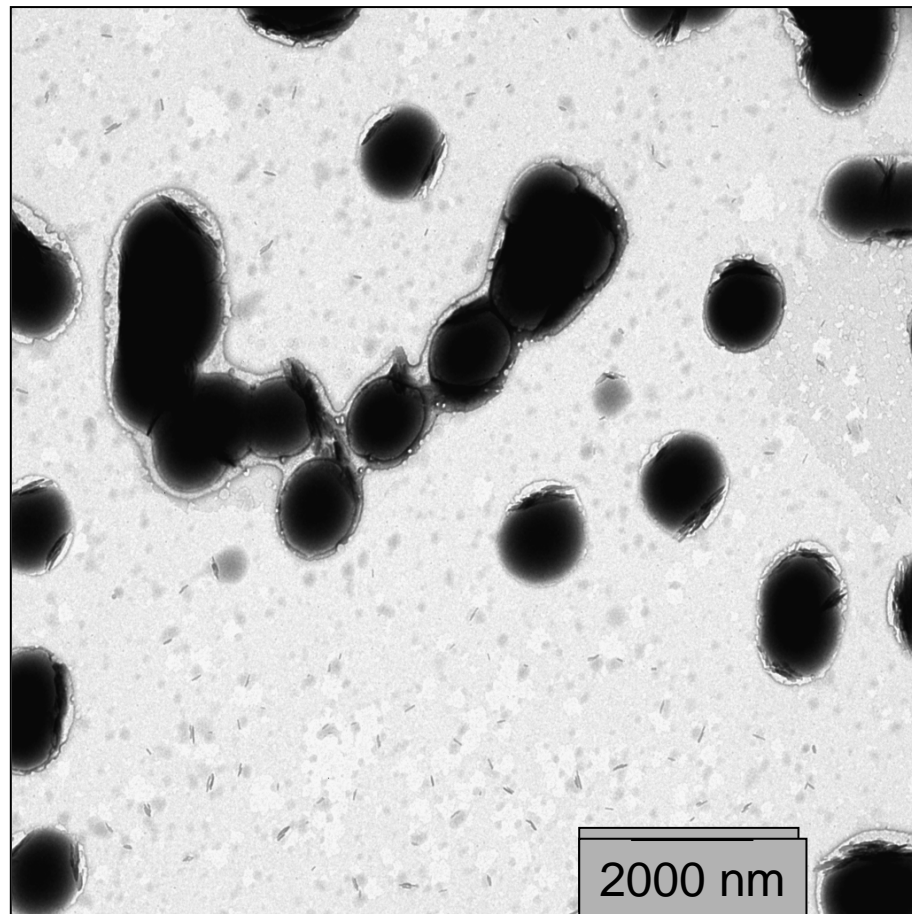
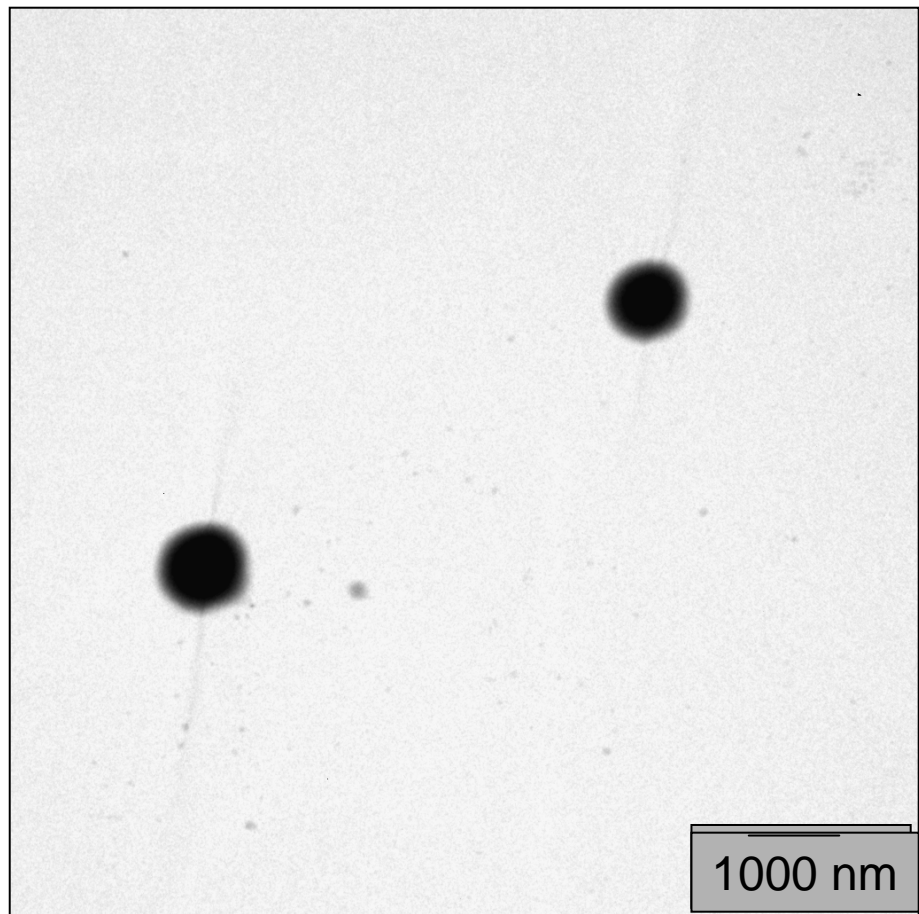
Nanolatex (RE400A)



Nonilfenol 40 EO

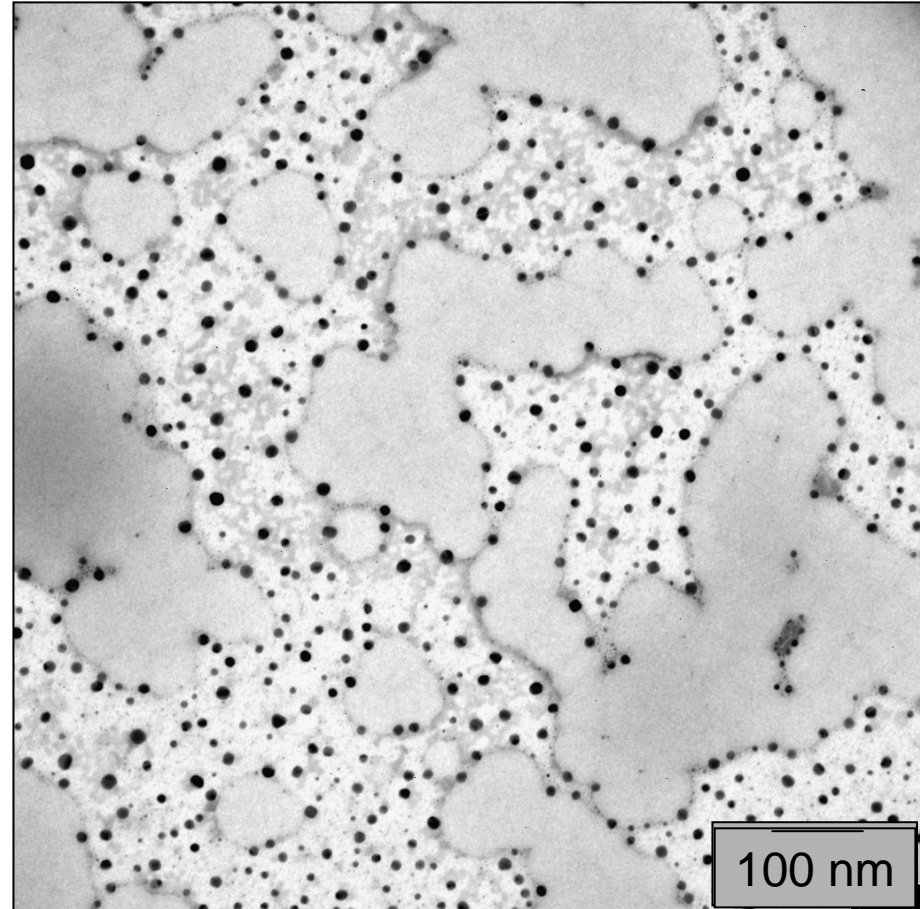
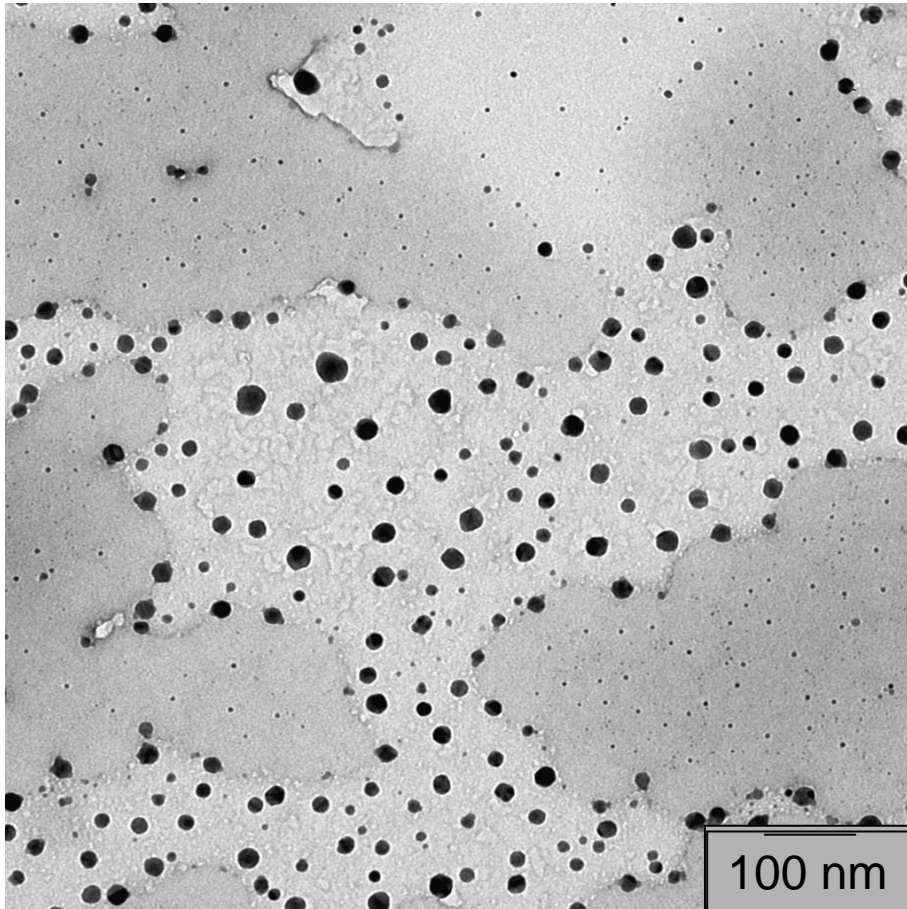


Látex RE040A



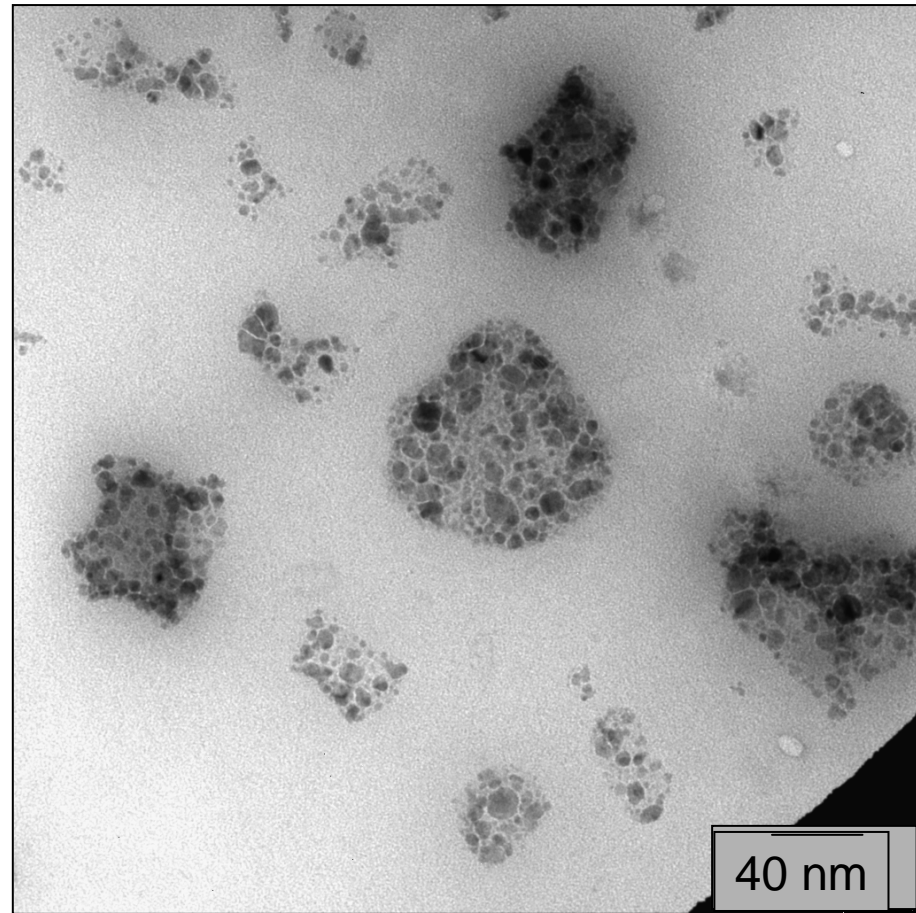
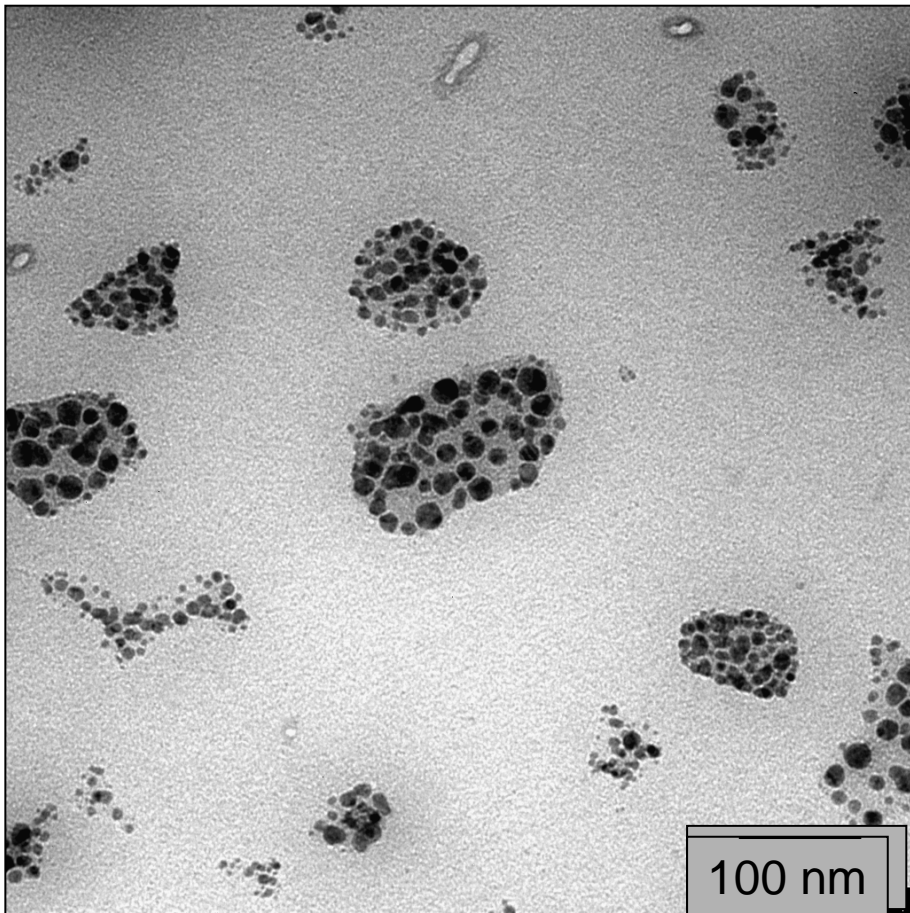
Nonilfenol 4 EO

Látex UNL23A

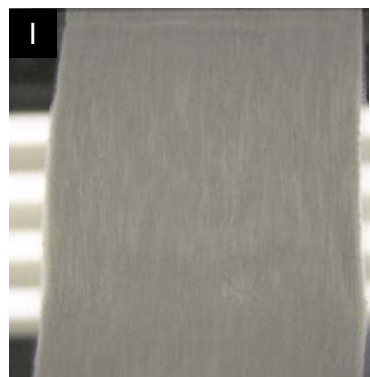
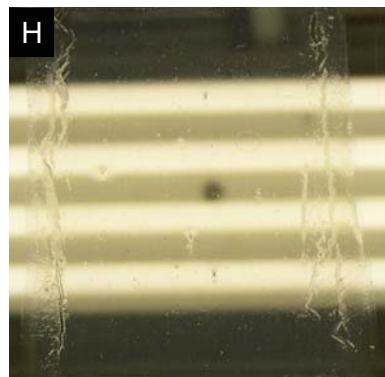
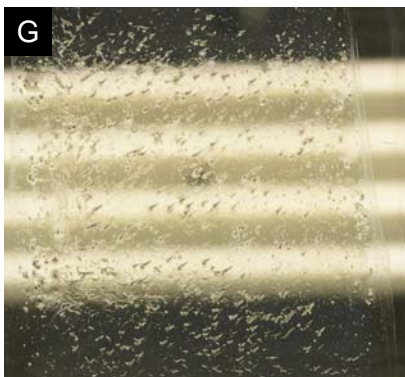
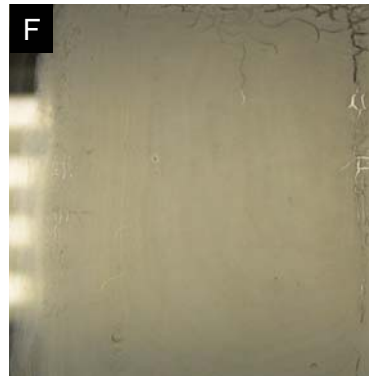
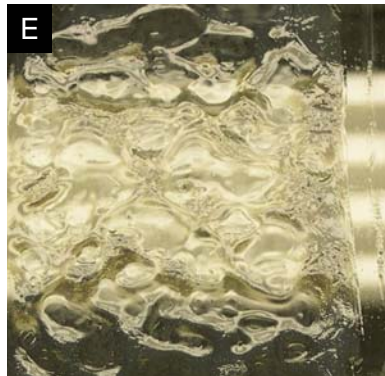
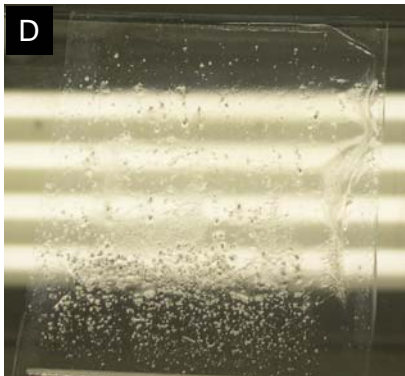
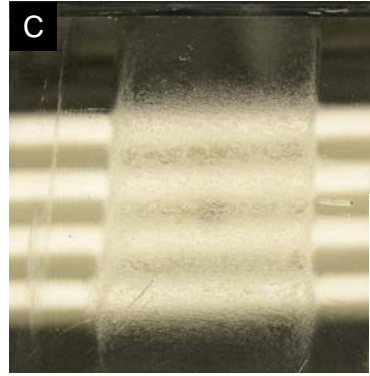
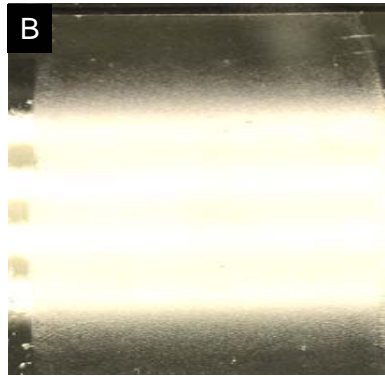
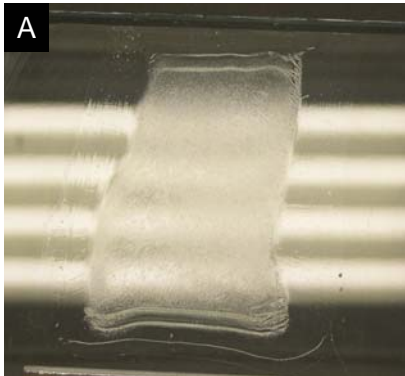


Álcool laurílico 23 EO

Látex UOR40A

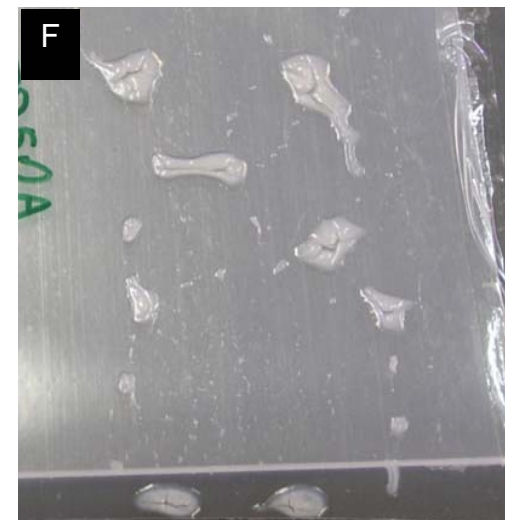
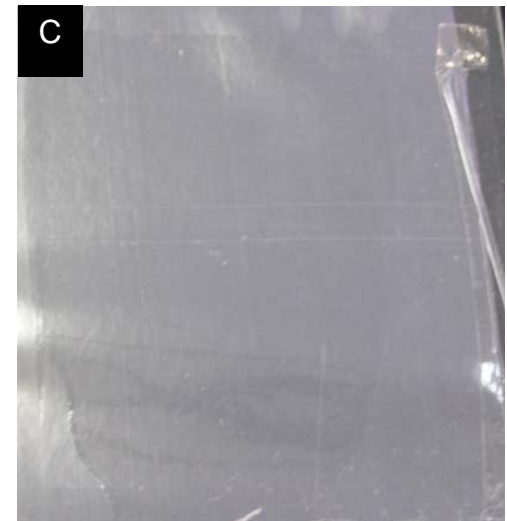
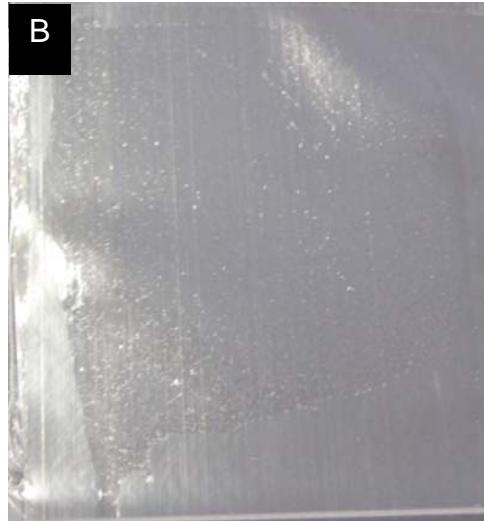


Óleo de mamona 40 EO



Os filmes
obtidos com os
látexes tem
características
bastante
diferentes

Adesão ao polietileno



- ✱ 6,777,480 Networked polymer/clay alloy
- ✱ 6,777,479 Polyamide nanocomposites with oxygen capability
- ✱ 6,773,823 Sequential synthesis of core-shell nanoparticles using reverse micelles
- ✱ 6,770,697 High melt- scavenging strength polyolefin composites and methods for making and using same
- ✱ 6,765,049 High acid aqueous nanocomposite dispersions
- ✱ 6,764,617 Ferromagnetic conducting lignosulfonic acid-doped polyaniline nanocomposites
- ✱ 6,762,237 Nanocomposite dielectrics
- ✱ 6,762,233 Liquid crystalline composites containing phyllosilicates
- ✱ 6,759,446 Polymer nanocomposite foams
- ✱ 6,758,148 Fire blocking method and apparatus
- ✱ 6,757,094 Optical shutter assembly
- ✱ 6,756,444 Oxygen scavenging polyamide compositions suitable for pet bottle applications
- ✱ 6,753,360 System and method of preparing a reinforced polymer by supercritical fluid treatment
- ✱ 6,750,282 Flameproof polymer composition

✱ 437 patents deposited in the USPTO

<nanocomposite and polymer>

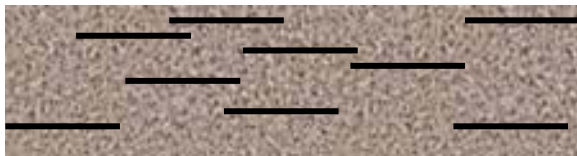
✱ 50 deposited between March 30 and August 17 2004

Design de um produto nanotecnológico: nanocompósito

- ✨ Gerar novos materiais poliméricos aproveitando Nanotecnologia



polímero ↓ + argila

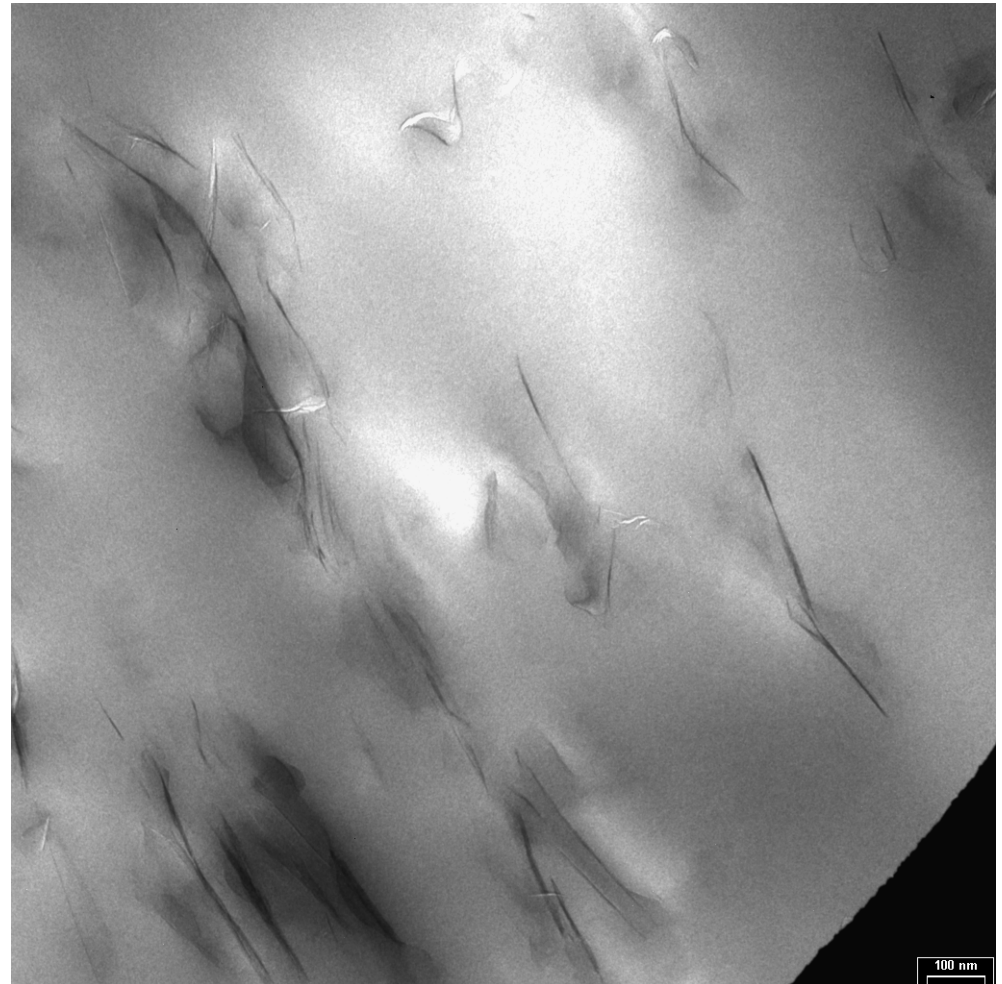


nanocompósito

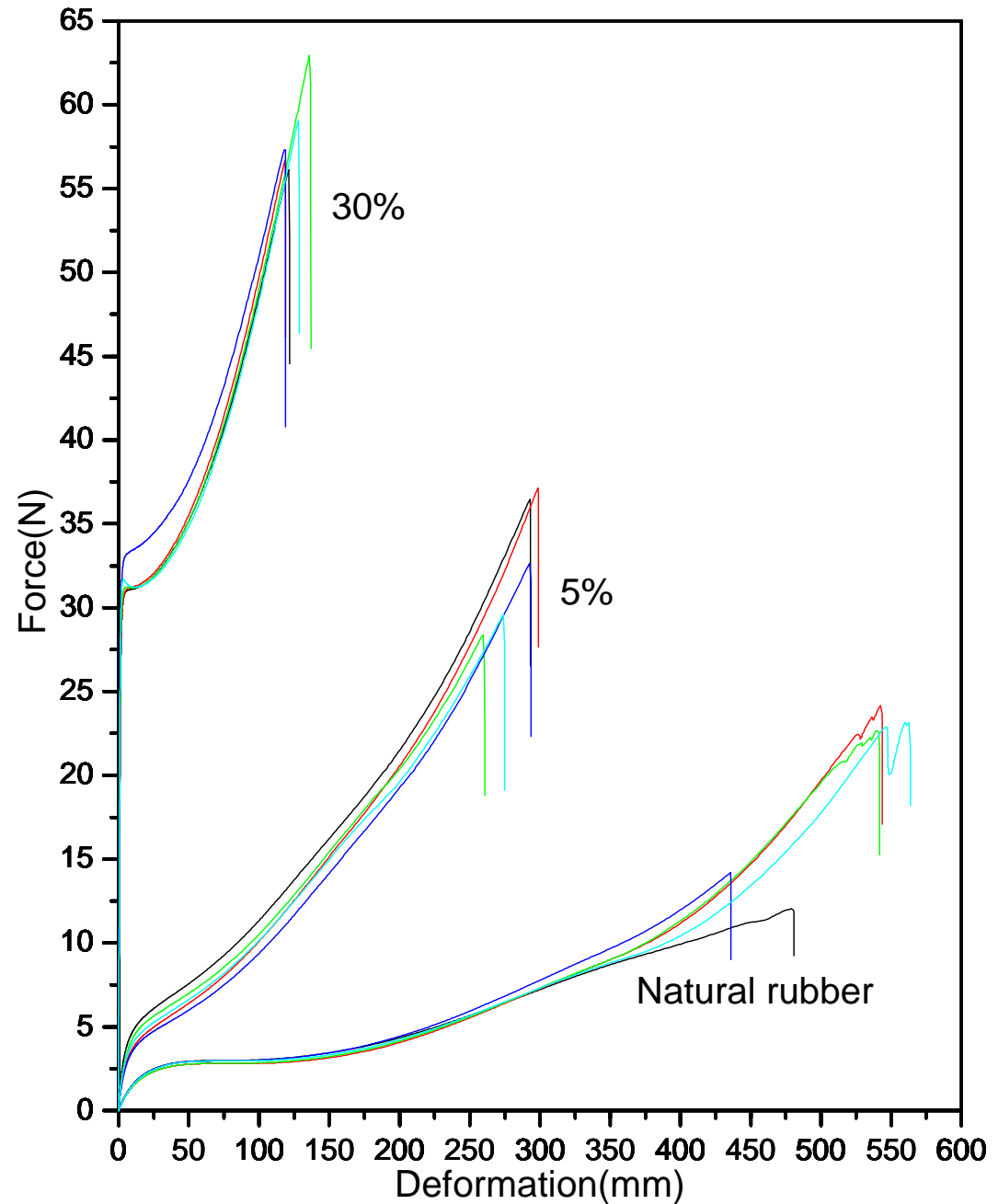
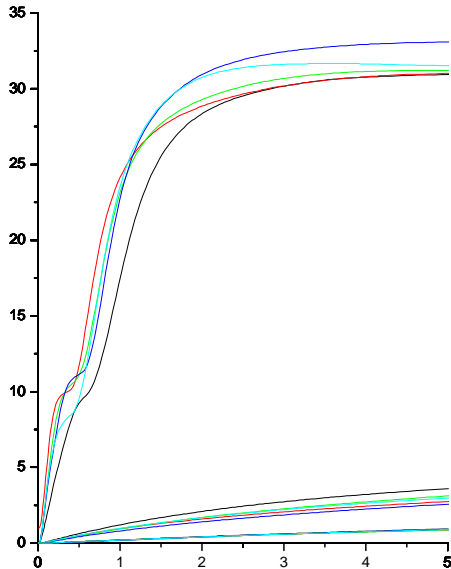
- ✨ InMat/Michelin: redução de permeabilidade de borrachas a gases, para a indústria de pneus.
- ✨ Toyota: montmorillonita em poliamida. Redução de permeabilidade e elevação de temperatura de flexão.
- ✨ Separar lâminas de silicato, dispersar e orientar as lâminas em matriz de polímero.

Nanocompósitos de látex

- ✂ Água é o melhor esfoliante conhecido, de argila
- ✂ Água é o dispersante de látexes
- ✂ Látex + argila esfoliada, seco = nanocompósito



Propriedades mecânicas atraentes



Conclusão

- ✱ Partículas coloidais, inclusive as nanopartículas, podem apresentar uma grande complexidade
 - Morfológica
 - Topoquímica
- ✱ As possibilidades de estruturação das partículas são ilimitadas mas dependem de sua estrutura em escala nanométrica