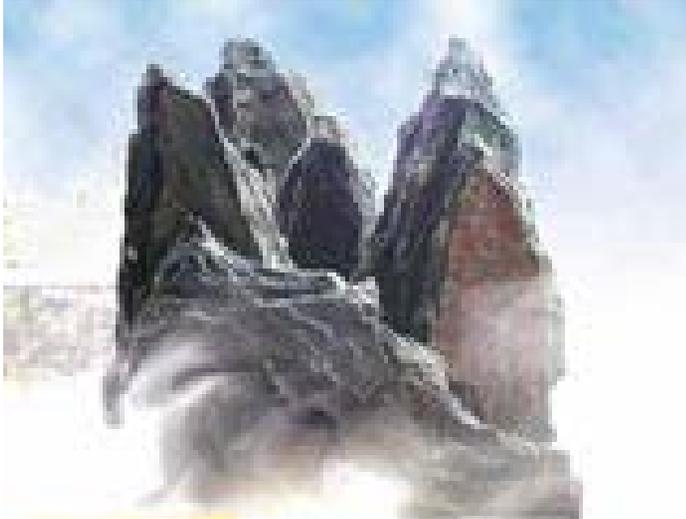


# Sistemas coloidais



# Sóis



# 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 de forma variável**
- **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

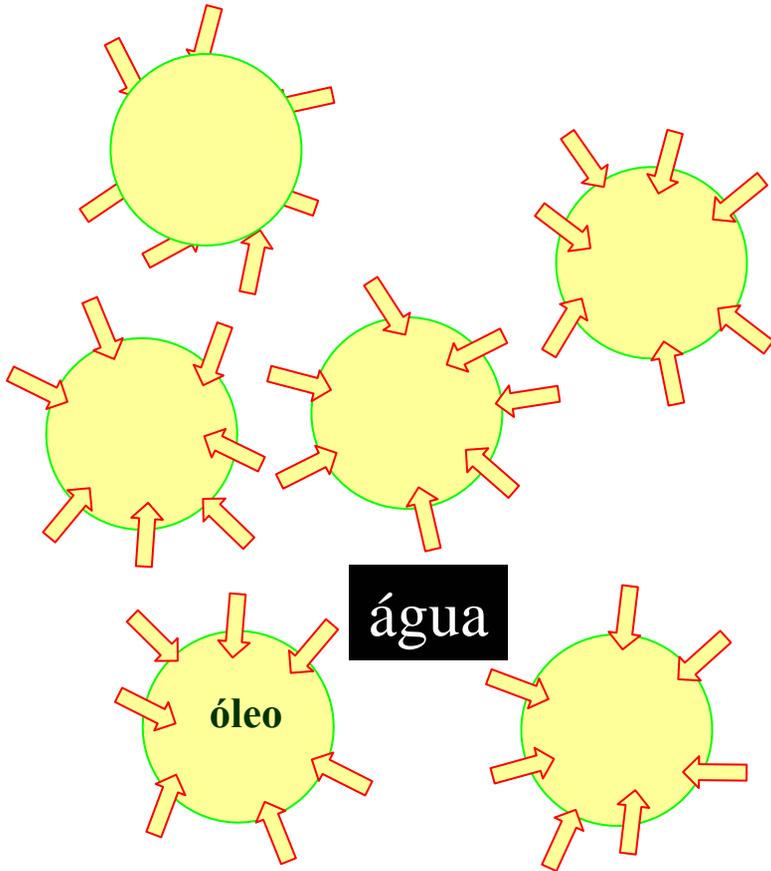
# Estabilidade coloidal

- **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.**

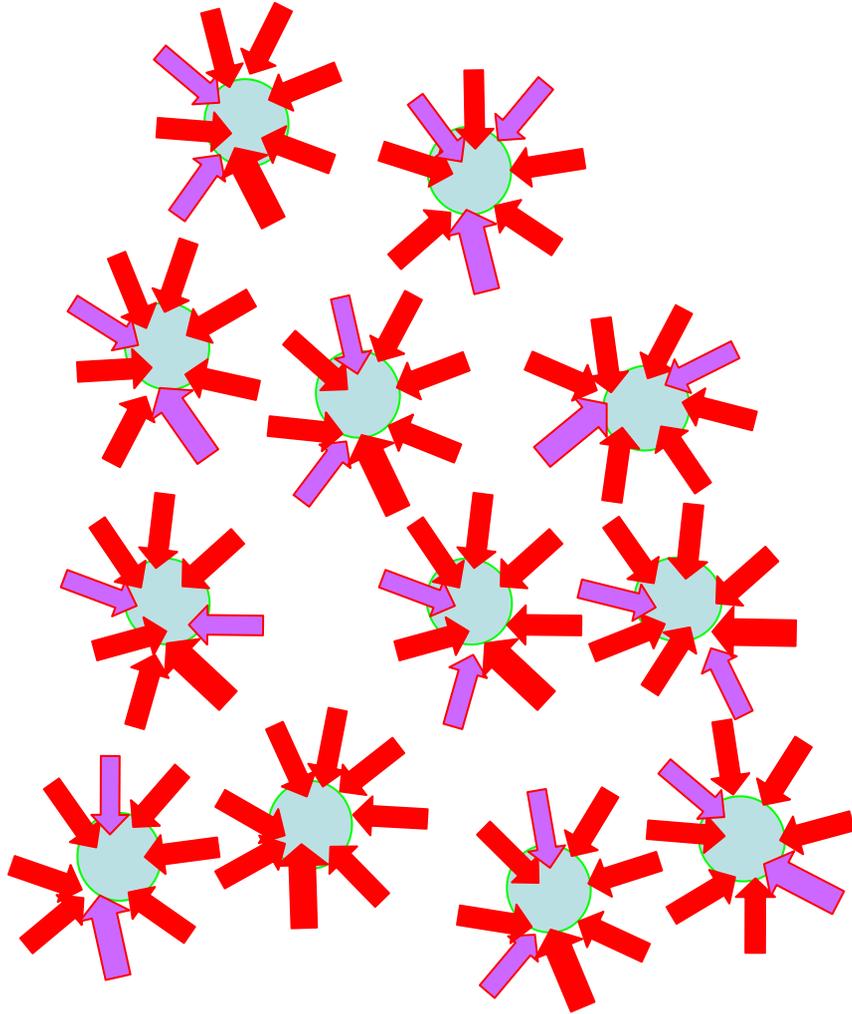
# Emulsões O/A



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

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

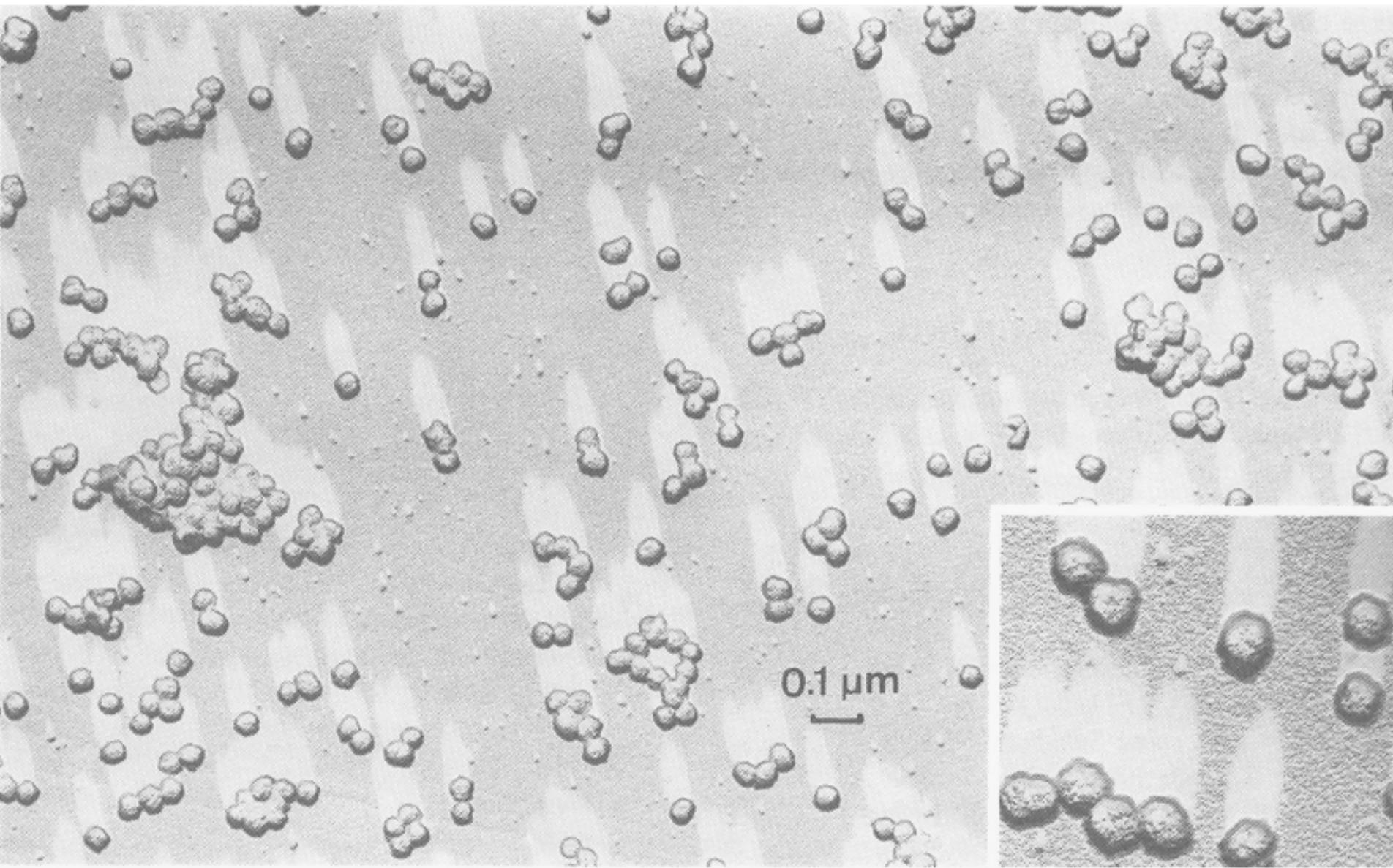
# Microemulsões



**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.**

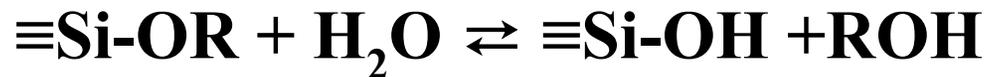
***Termodinamicamente estáveis***

# Nanopartículas de hidroxacetato de ferro (III) (de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , JCIS 1981)



# Formação de partículas, géis e vidros

hidrólise



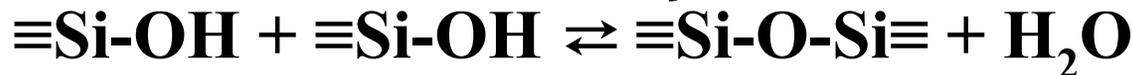
esterificação

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



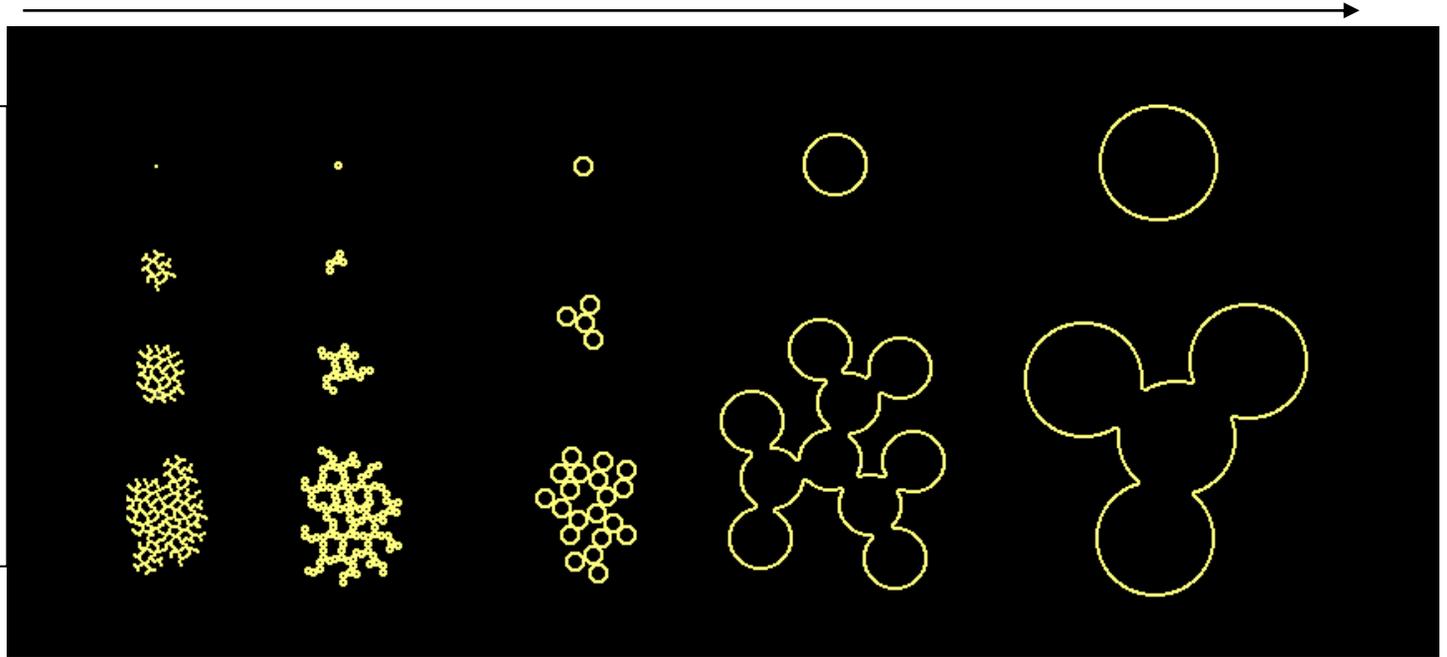
Polímero



Partícula

pH 7-10, na ausência de sal

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

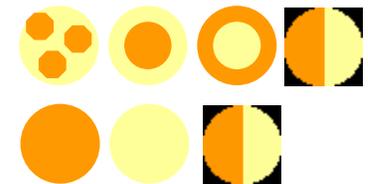


*Brinker and Scherrer, 1990*

# 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**
- **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

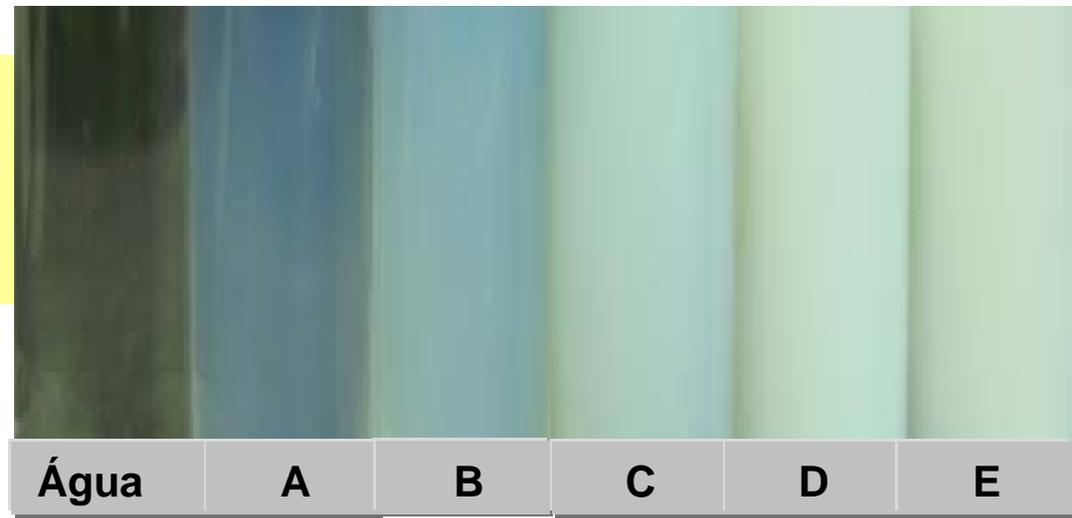


- sob sonicação contínua: 25 kHz 200 watts por 2 horas, 36° C

# Dispersões de sílica em etanol

- incidência indireta de luz branca

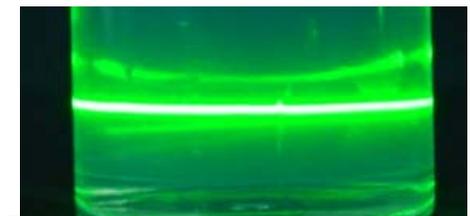
- incidência de um feixe de laser (5 mW e 532nm)



laser →



Água



A



B



C

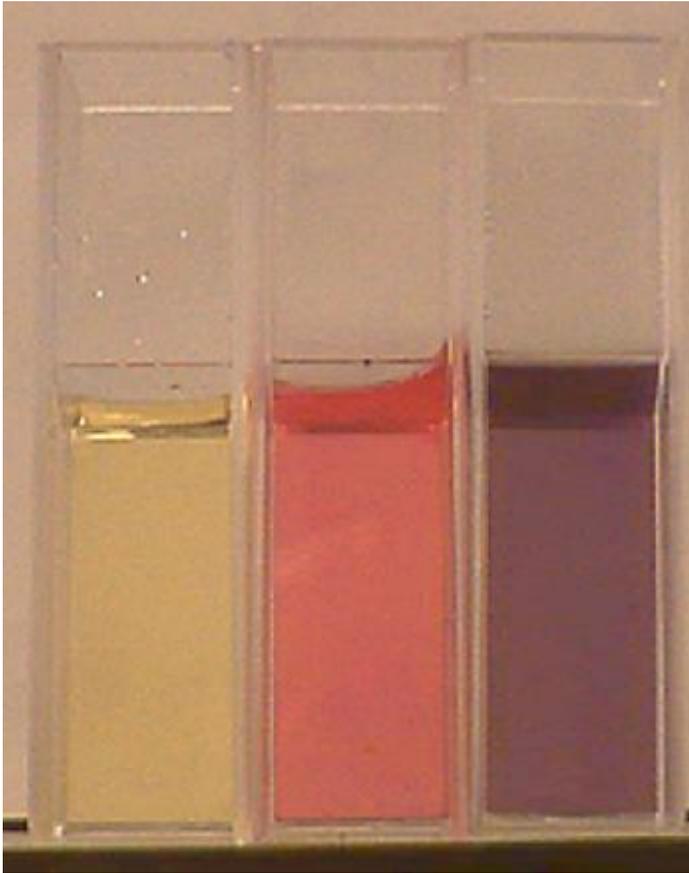


D



E

# Dispersões coloidais de ouro



Different sizes of colloidal gold particles



2 5 6 12 16 18 24 60 90 150 nm

<http://www.uni-konstanz.de/FuF/Physik/nano/plech/synthesis.html>

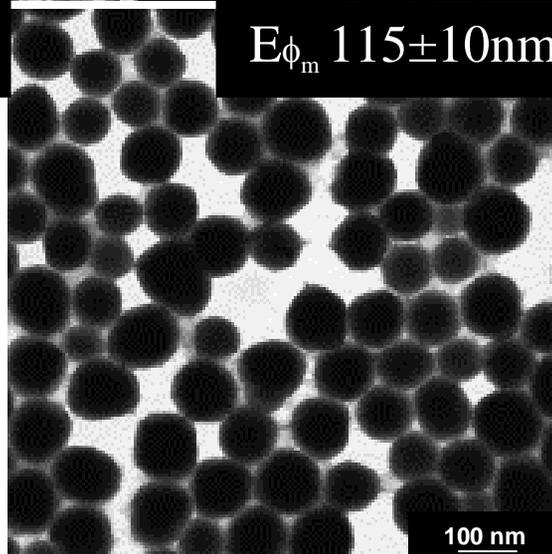
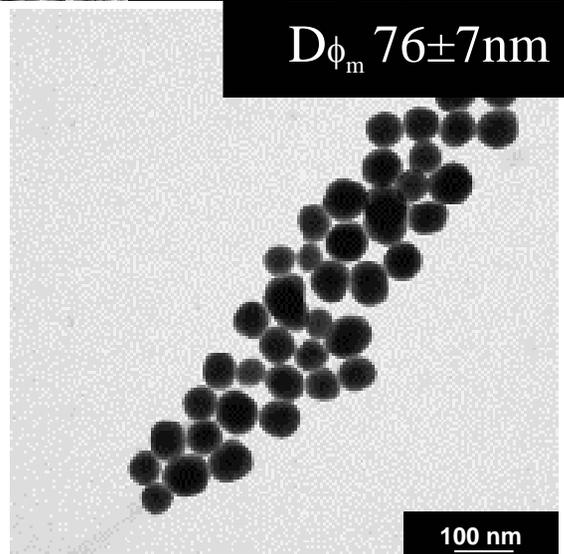
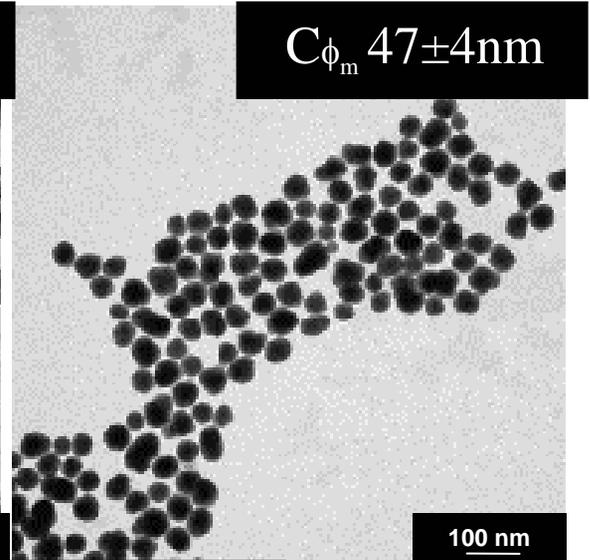
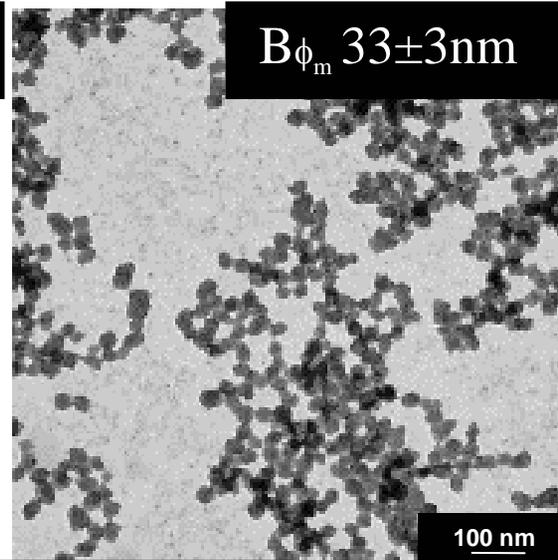
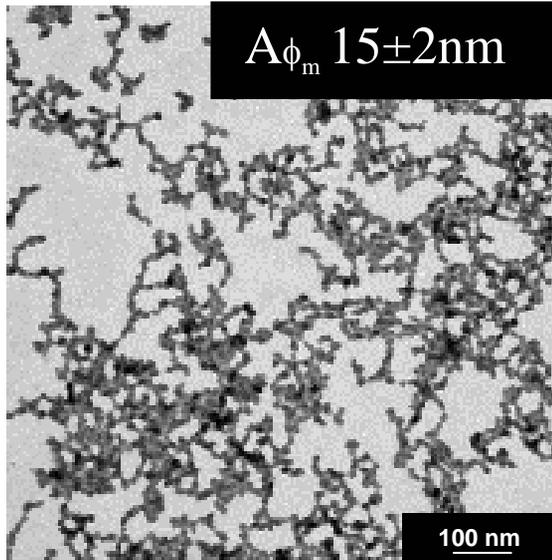
[www.ansci.wisc.edu/.../microscopy/colloid.html](http://www.ansci.wisc.edu/.../microscopy/colloid.html)

# Vidro rubi



[www.levity.com/.../kollerstrom\\_purple\\_gold.html](http://www.levity.com/.../kollerstrom_purple_gold.html)

# TEM

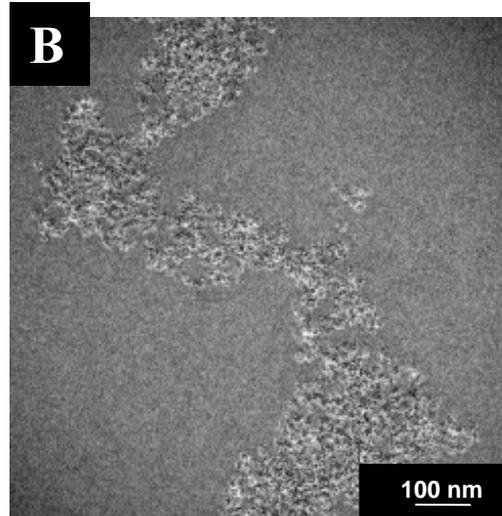
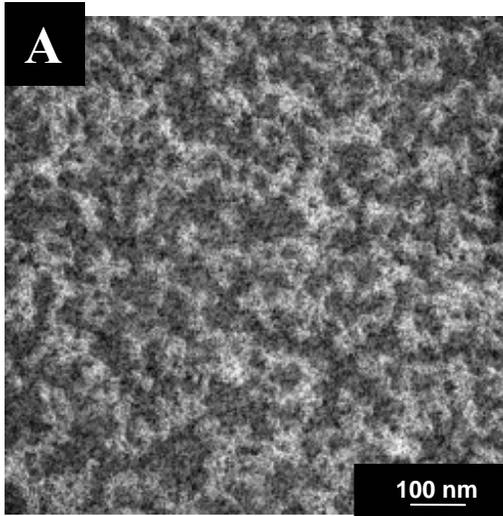


# Diâmetros médios em diferentes meios

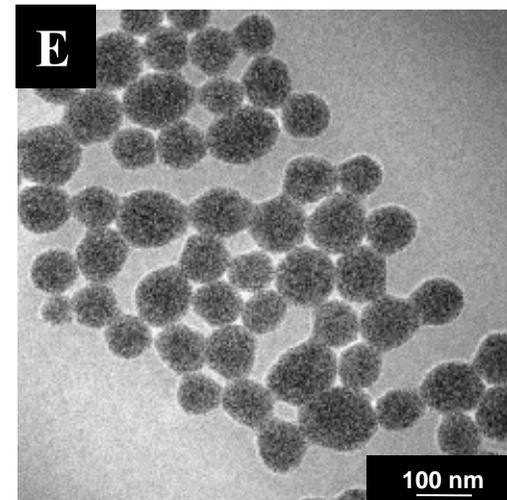
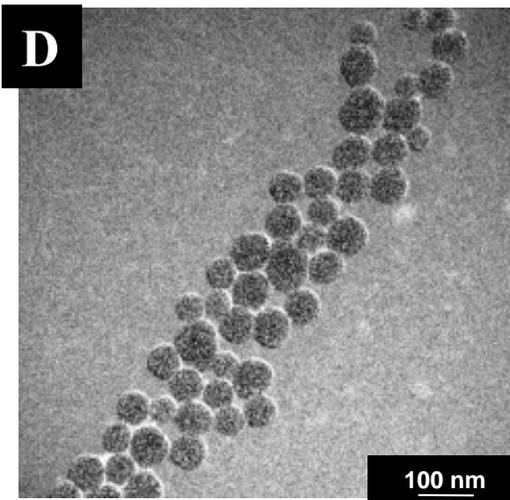
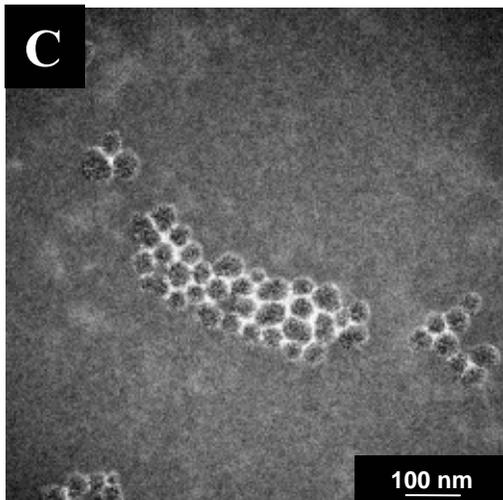
Amostra		A	B	C	D	E
água, 25°C	PCS (nm)	54±5	66±6	77±2	103±1	136±1
etanol, 25°C	PCS (nm)	72±2	74±2	67±6	99±1	131±1
ar, 55% UR, 25°C	AFM (nm)	33±2	45±4	57±5	81±8	125±11
10 <sup>-6</sup> mbar	FESEM(nm)	22±2	39±3	51±4	79±7	118±10
10 <sup>-6</sup> mbar	TEM (nm)	15±2	33±3	47±4	76±7	115±10
Coeficiente de intumescimento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

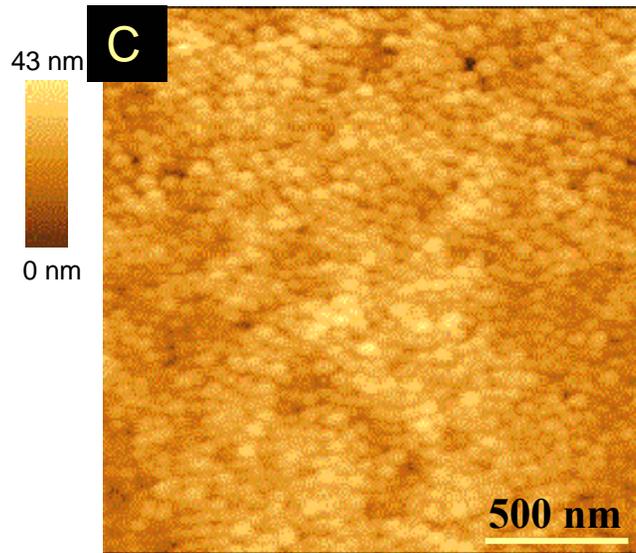


- As partículas menores apresentam carbono distribuído por toda partícula
- As partículas maiores apresentam traços de carbono nos interstícios das partículas

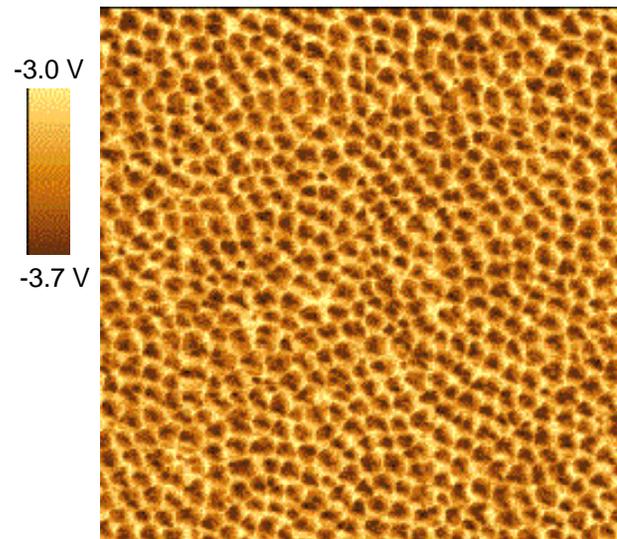
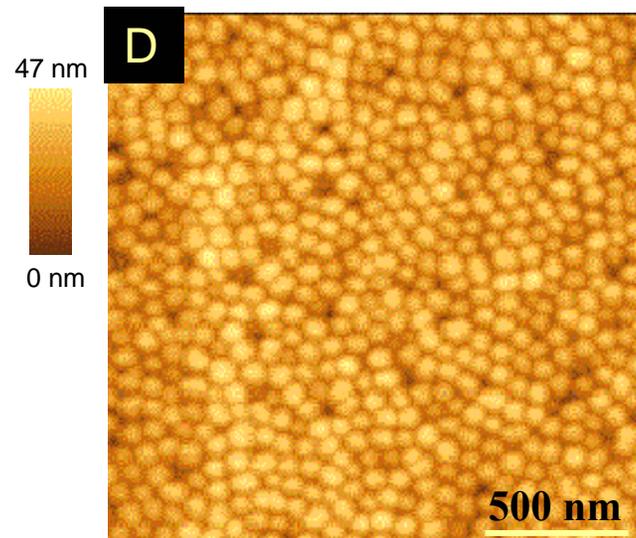
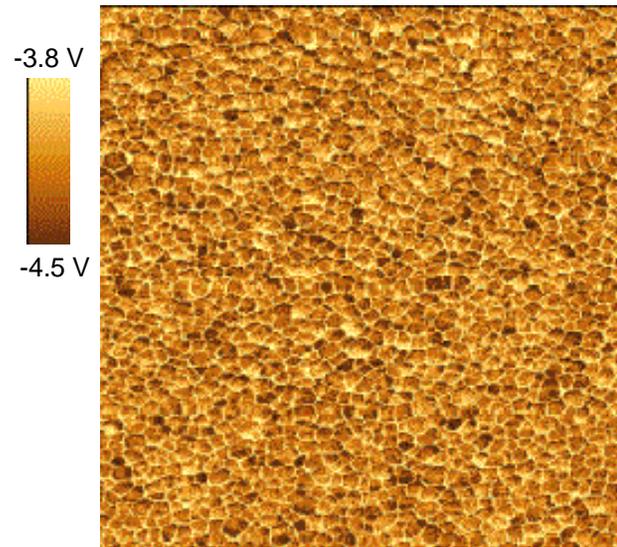


# Imagens de potenciais elétricos

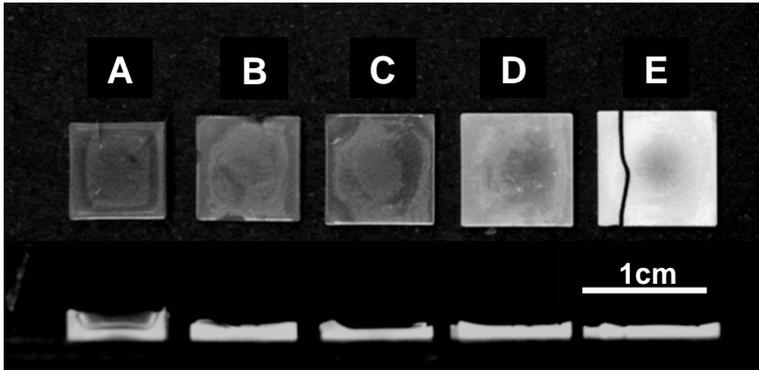
AFM (não contato)



SEPM

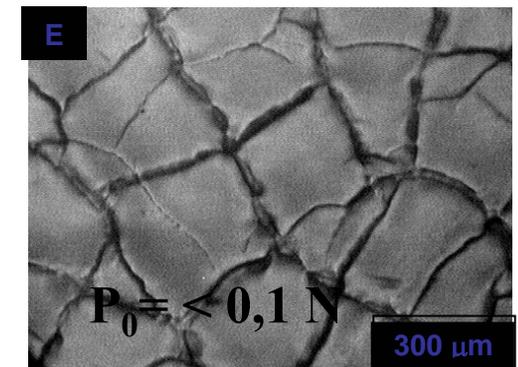
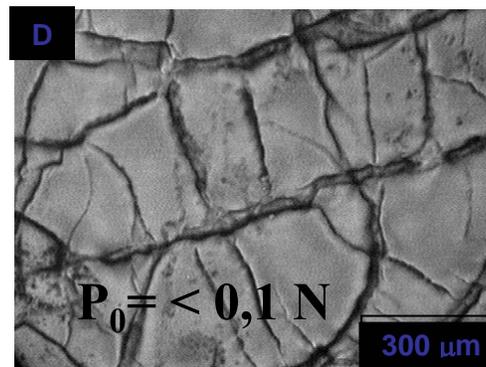
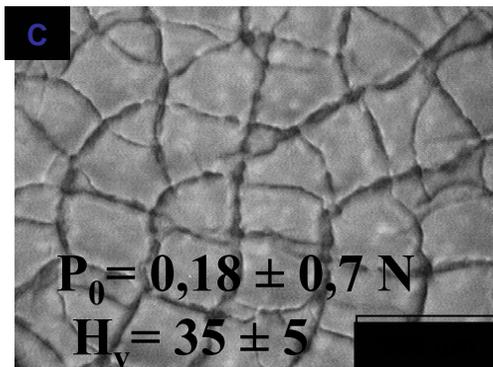
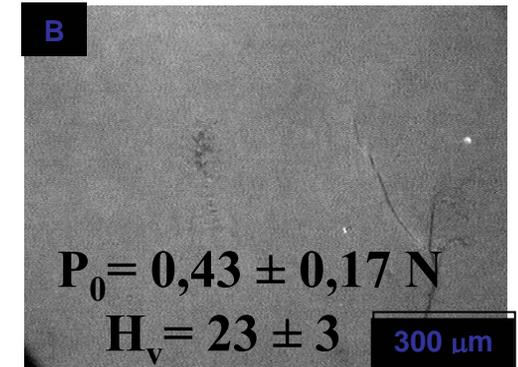
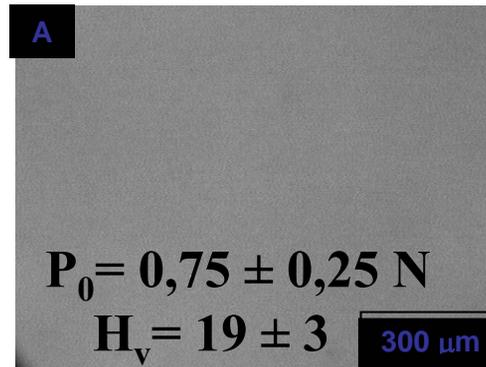


# Monolitos de partículas de sílica



- 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

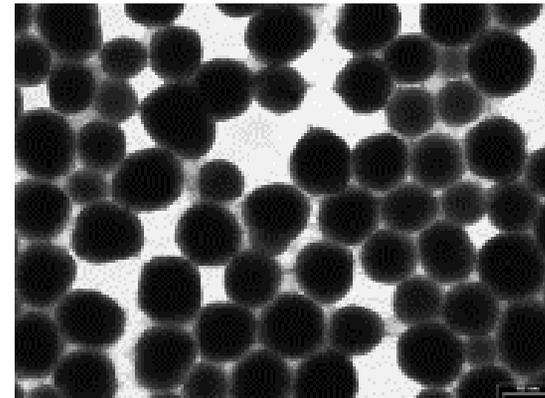
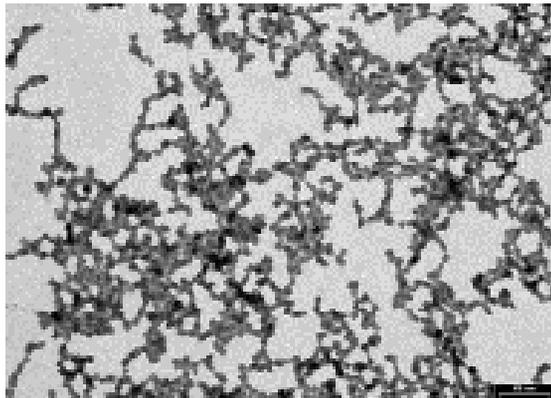
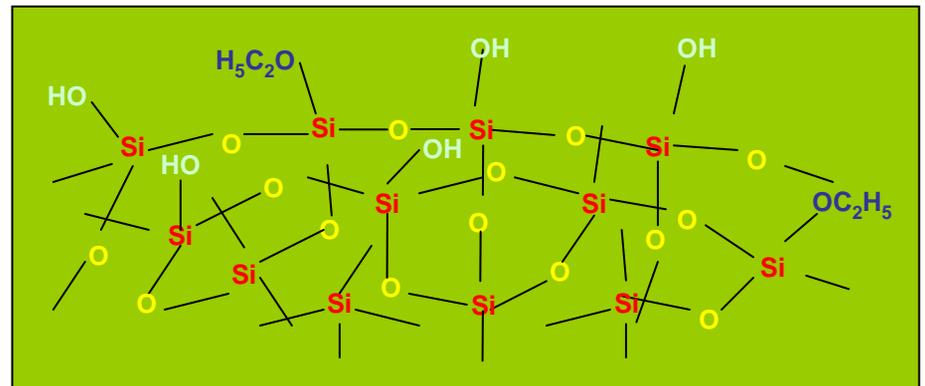
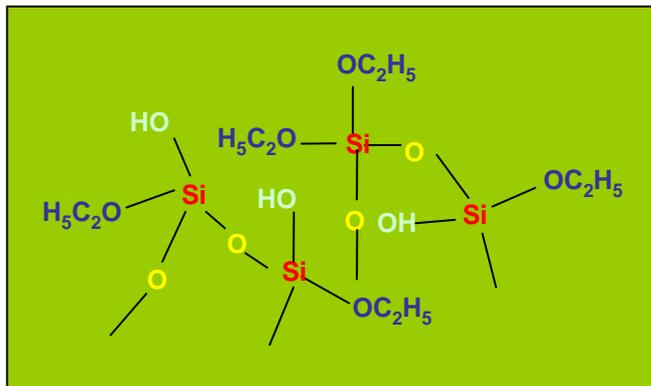


Polímero



Partícula

pH 7-10, na ausência de sal



# Efeito da concentração de PNIPAM

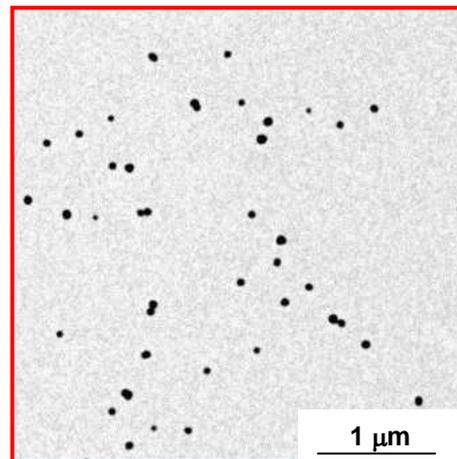
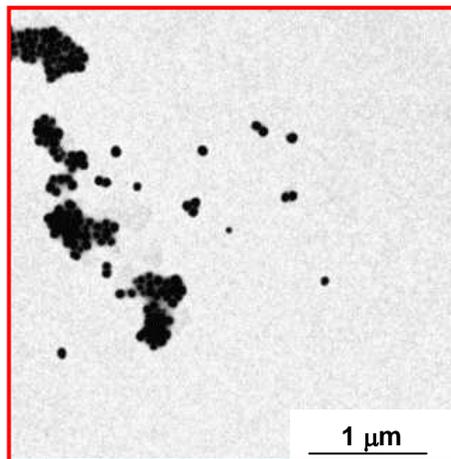
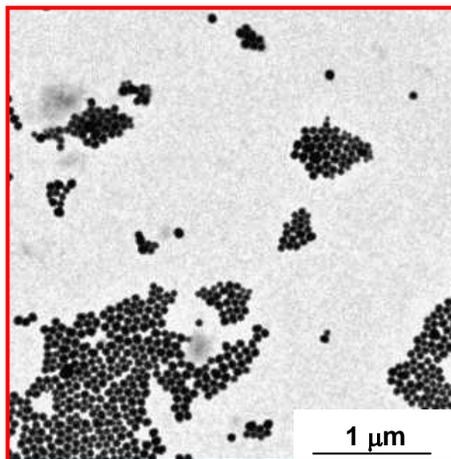
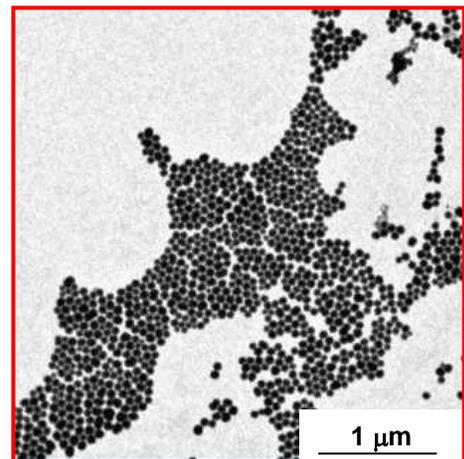
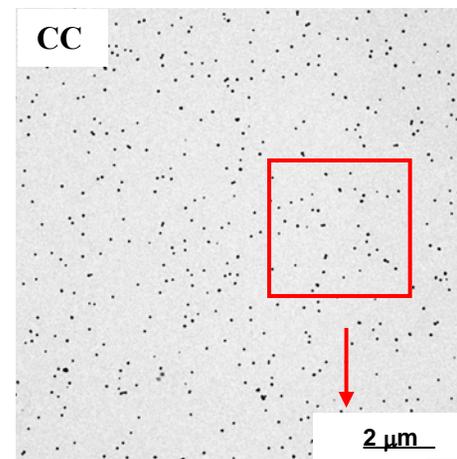
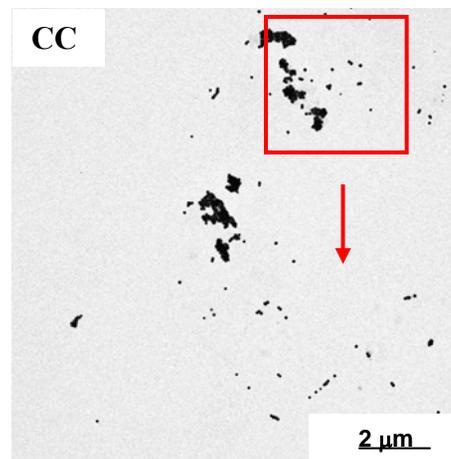
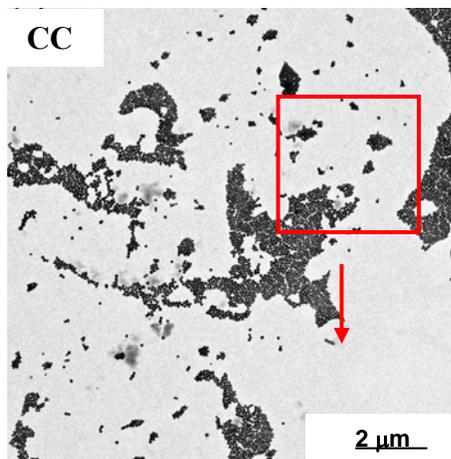
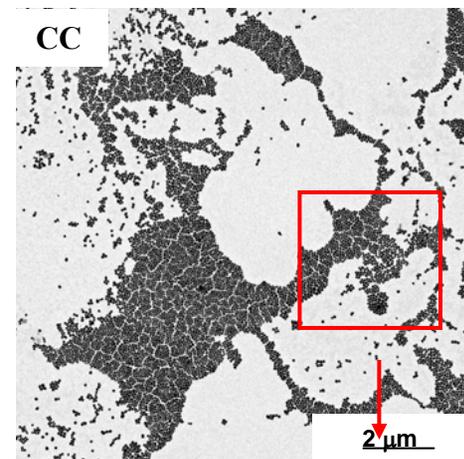
$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , massa molar = 90 kg/mol

Sem polímero

$10^{-5}\text{ g/mL}$

$10^{-4}\text{ g/mL}$

$10^{-3}\text{ g/mL}$



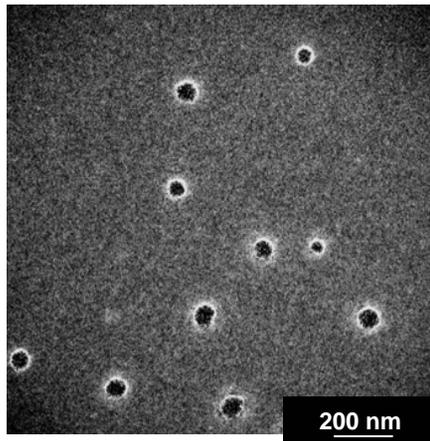
A dispersão das partículas aumenta com a concentração do polímero

# Mapas elementares de carbono

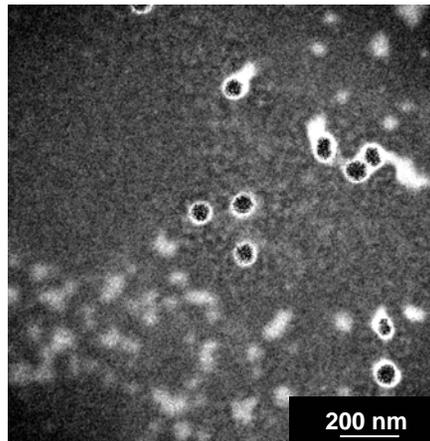
Efeito da massa molar

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

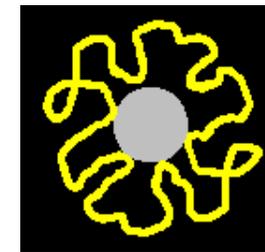
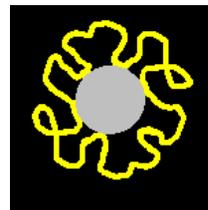
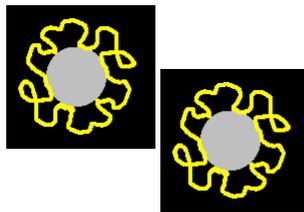
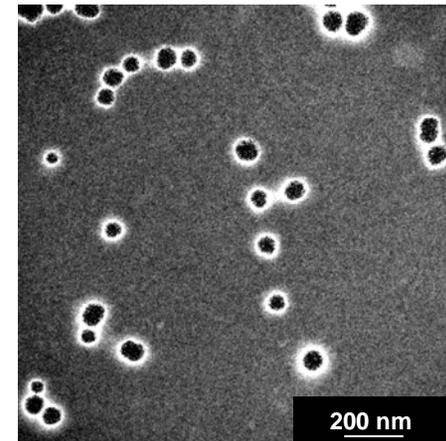
90 kg / Mol



190 kg / Mol



1050 kg / Mol



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

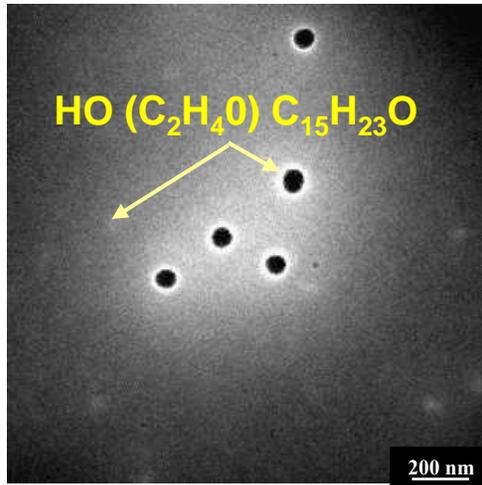
# Sorção de tensoativos

- **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**

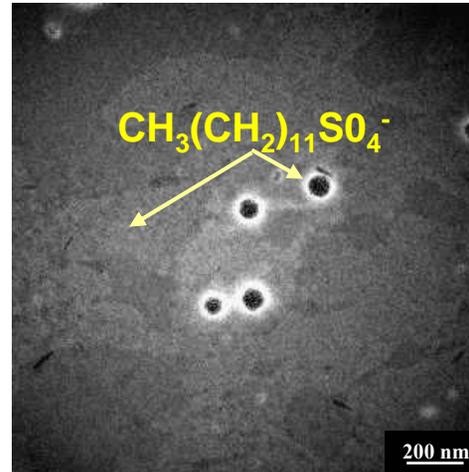
# Sorção de tensoativos

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

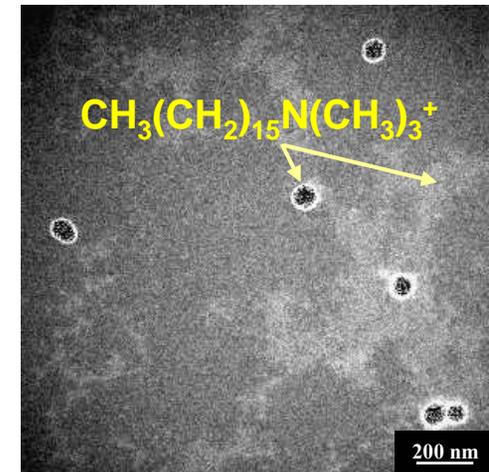
**Renex 10<sup>-1</sup> M**



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



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



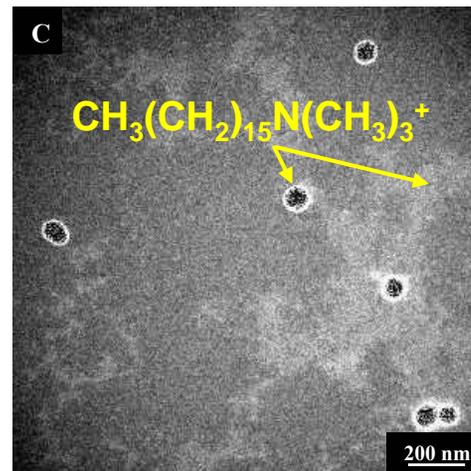
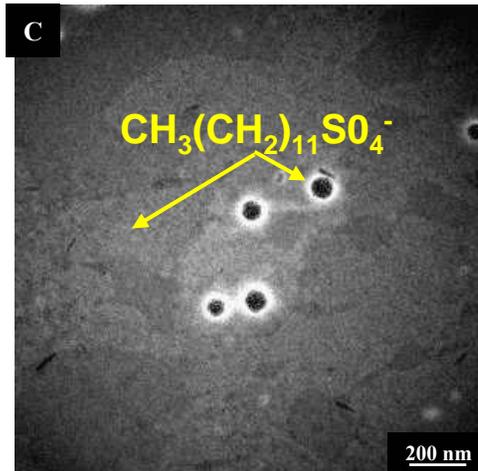
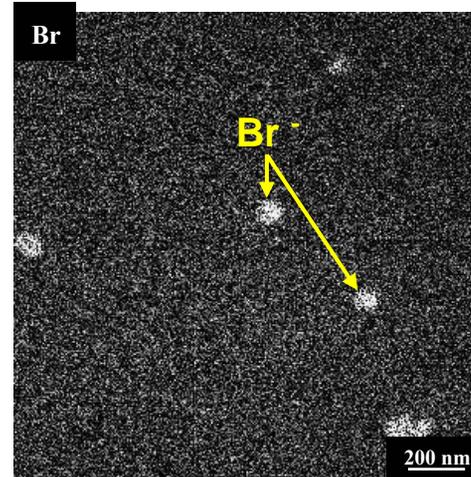
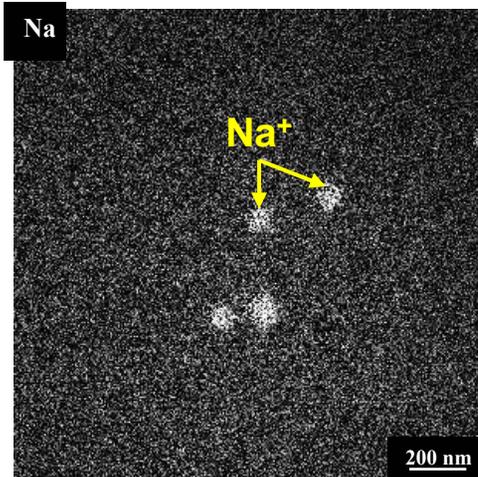
- Os tensoativos são retidos na superfície das partículas, não sendo verificada sua presença no interior destas
- São observados depósitos de tensoativos distribuídos com formato irregular em algumas regiões sobre o substrato

# Sorção dos contra-íons

## Mapas elementares de sódio, bromo e carbono

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

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



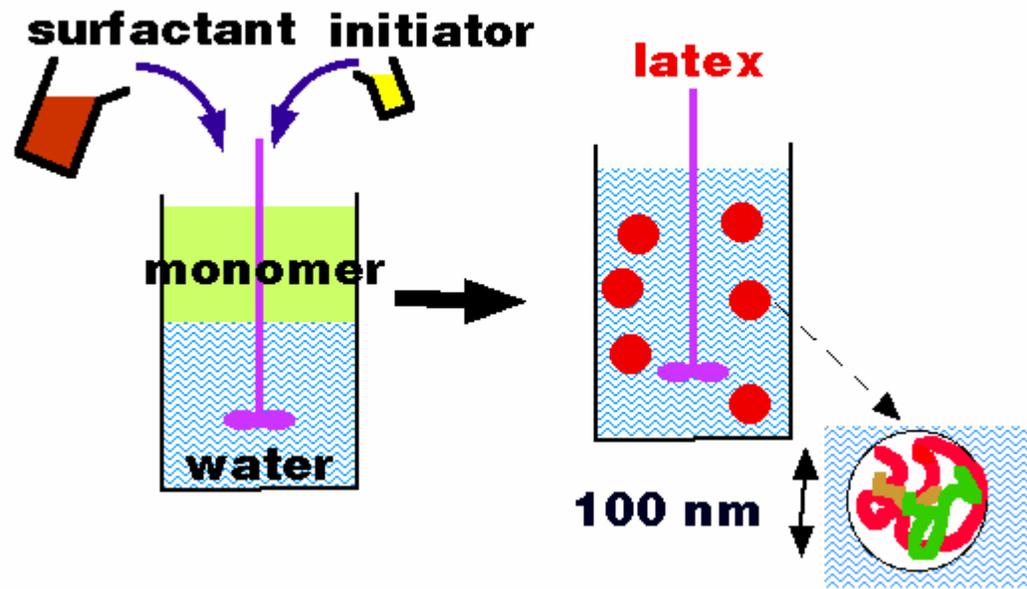
- Os contra-íons são sorvidos no interior das partículas

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

# 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

# Polimerização em emulsão

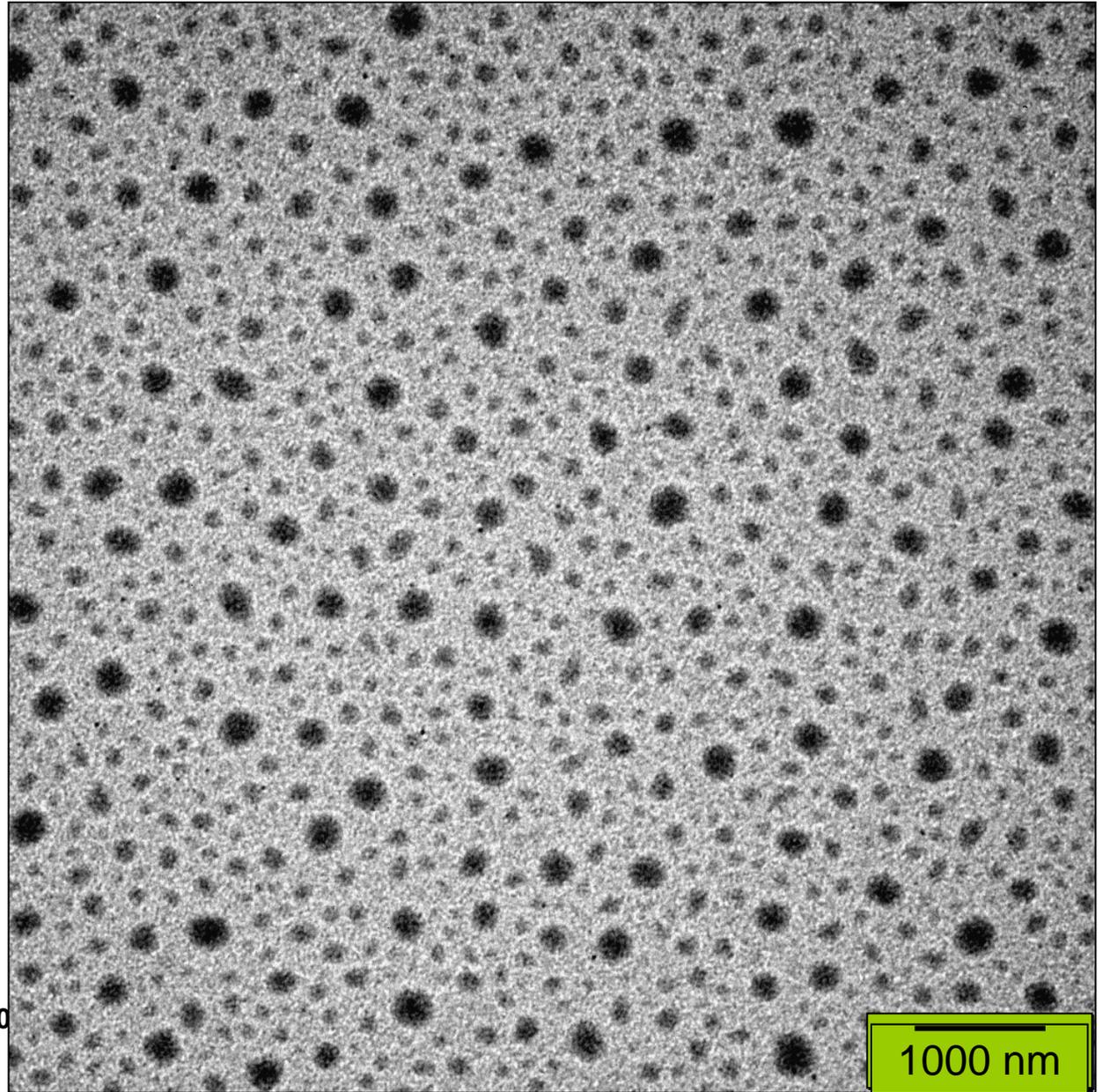


# Uma partícula de látex

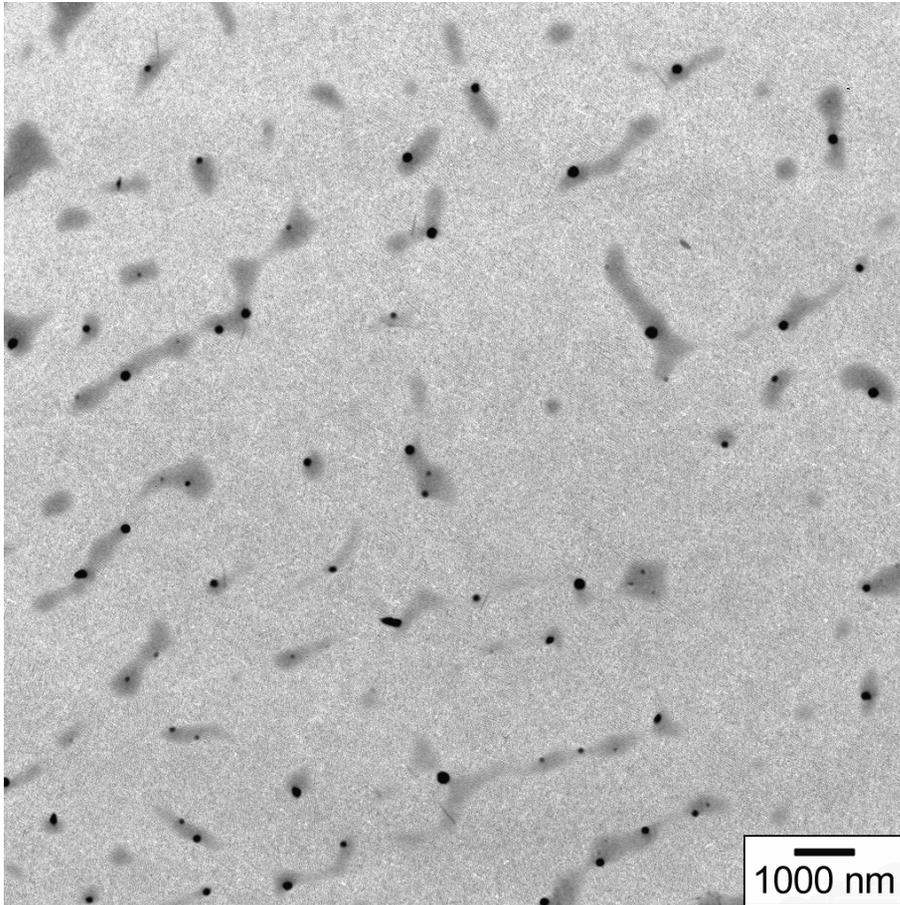


# Distribuição bimodal

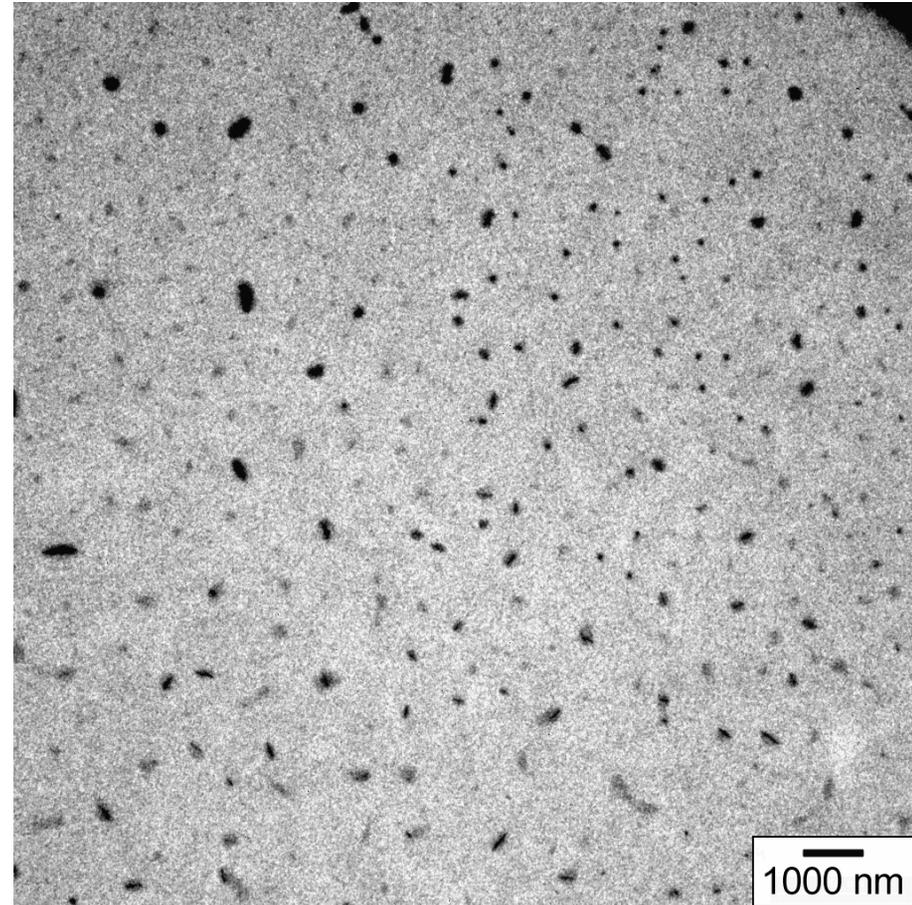
Nonilfenol EO<sub>4</sub> e EO<sub>40</sub>



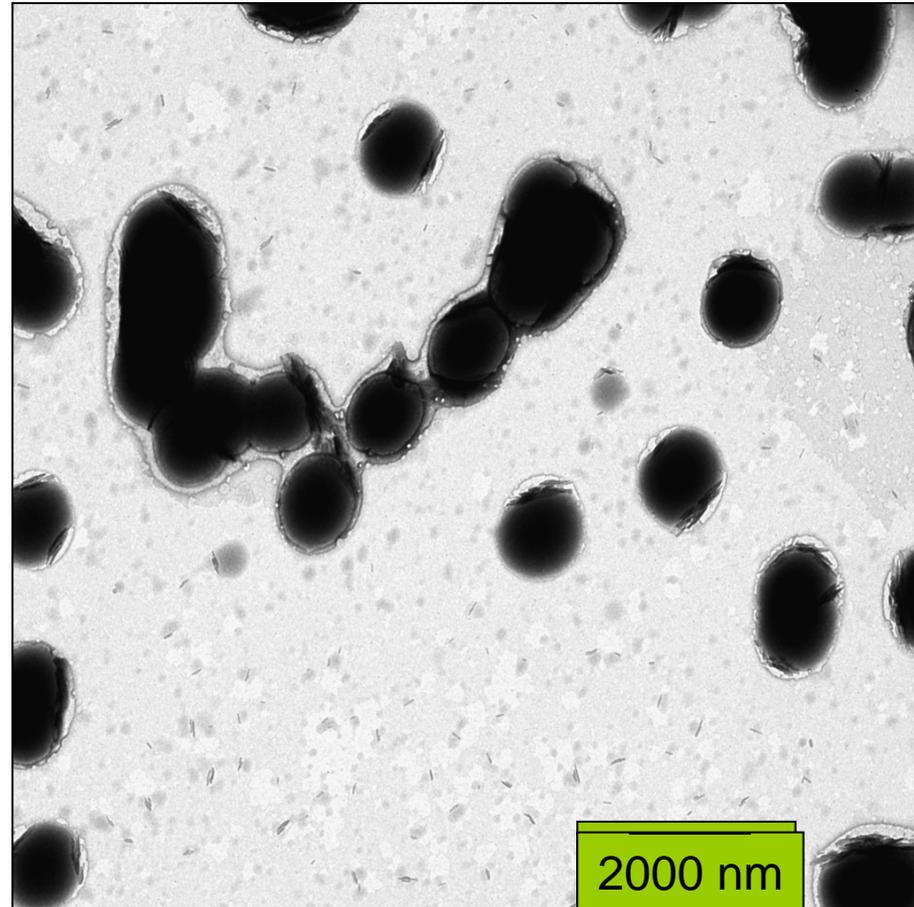
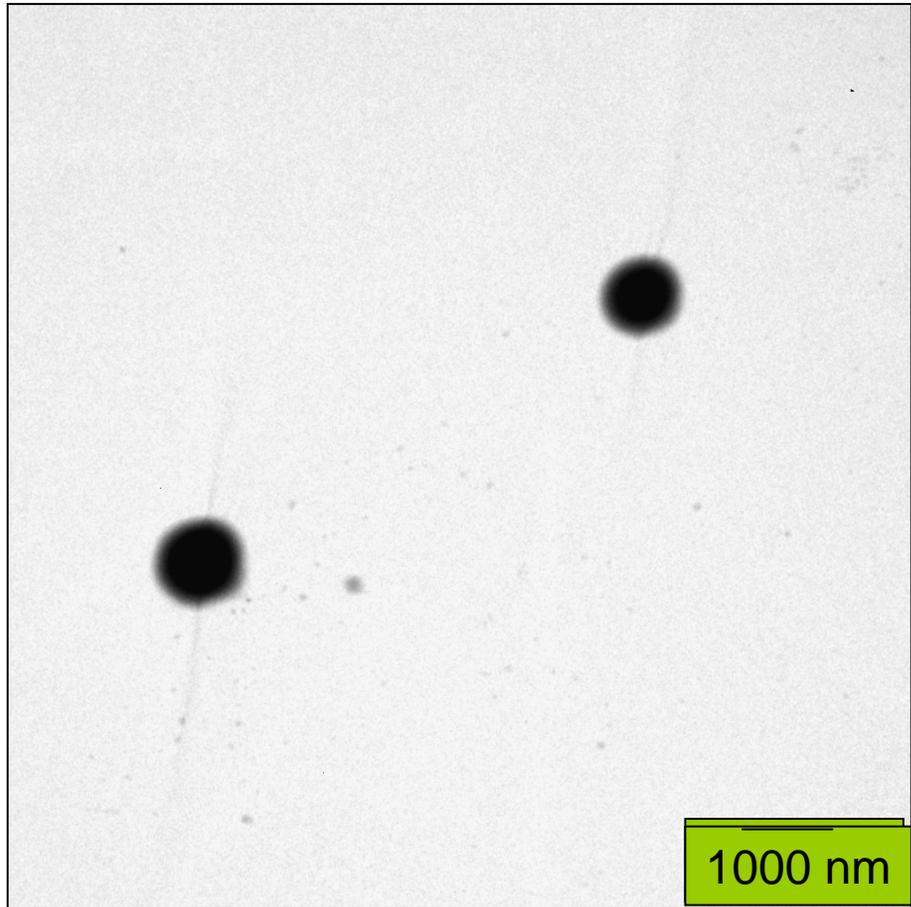
# Nanolatex (RE400A)



Nonilfenol 40 EO

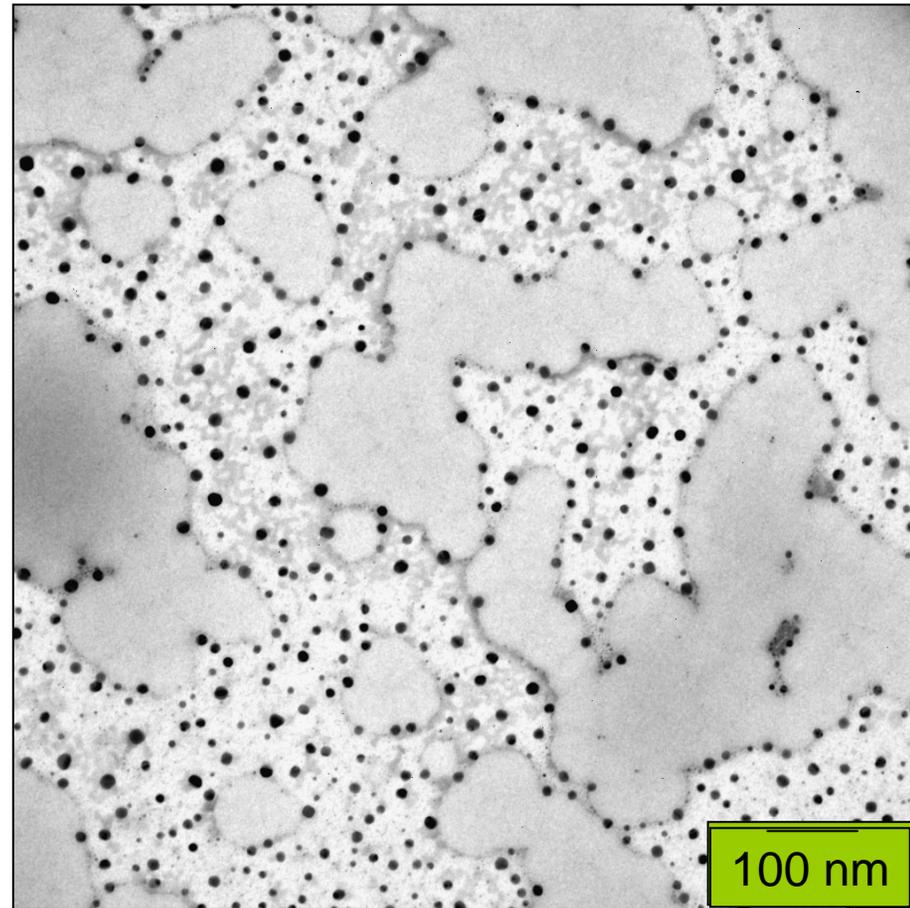
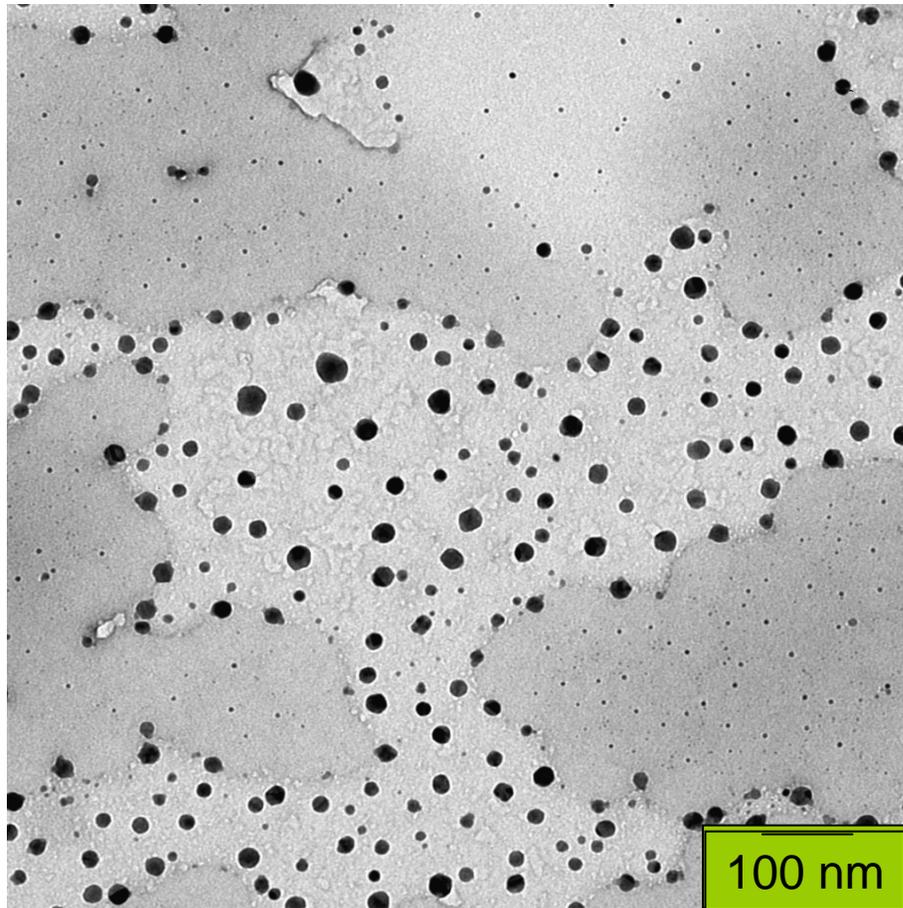


# Látex RE040A



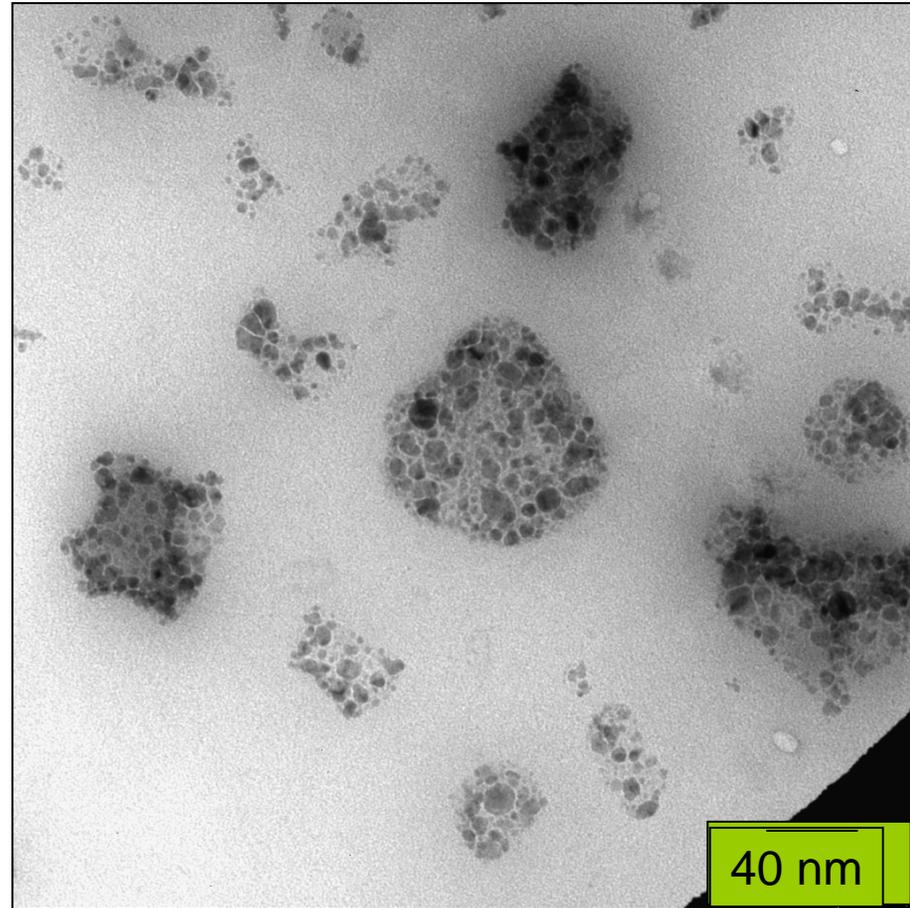
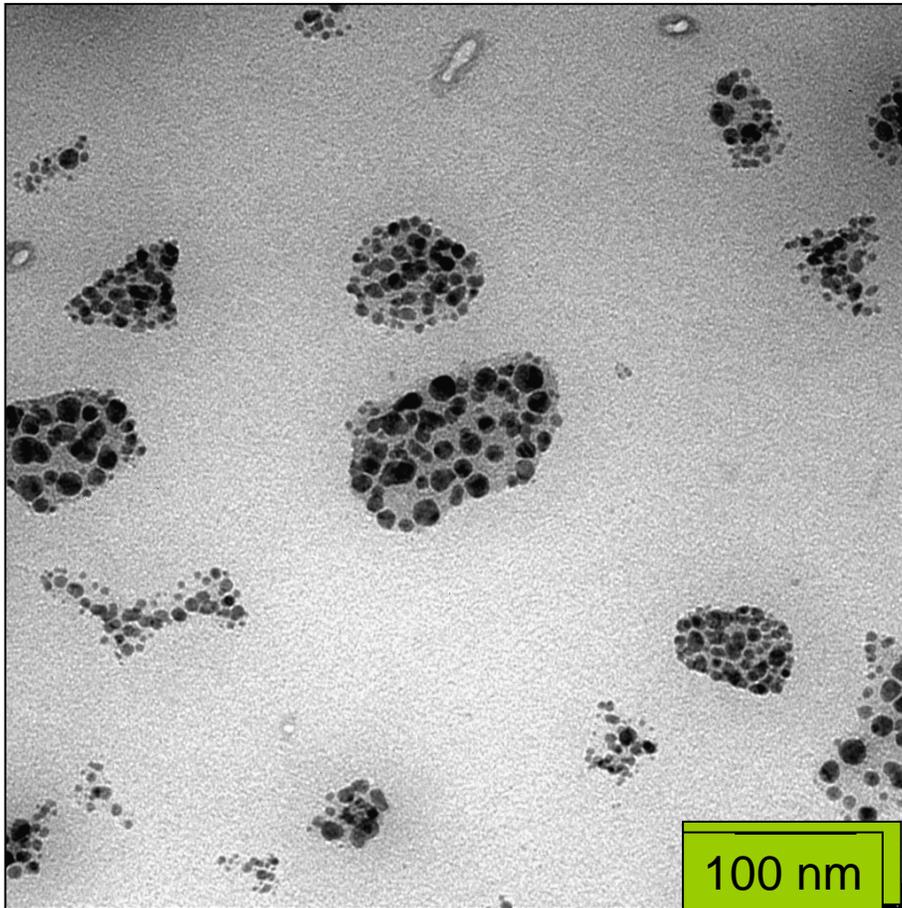
Nonilfenol 4 EO

# Látex UNL23A

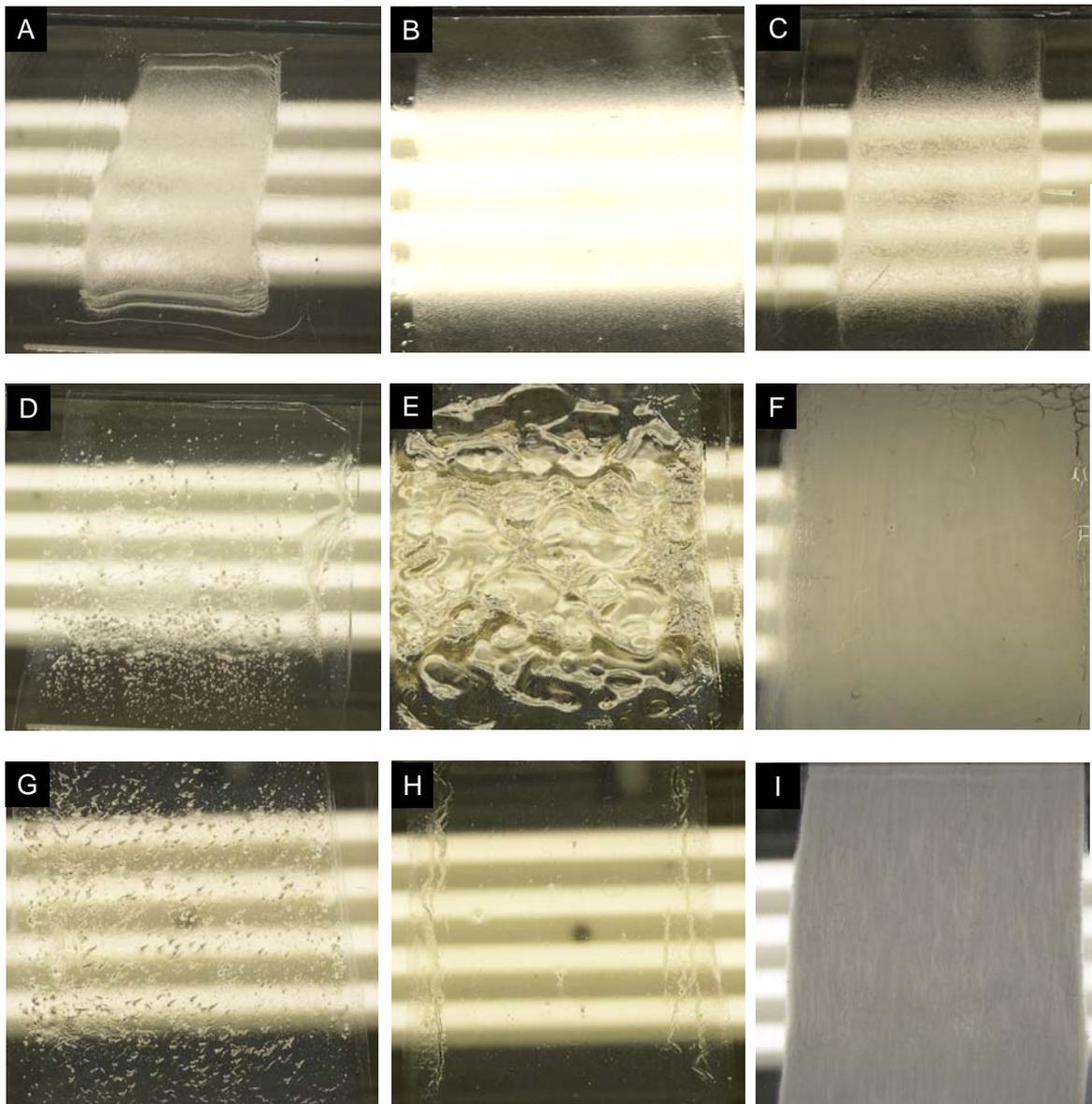


Álcool laurílico 23 EO

# Látex UOR40A

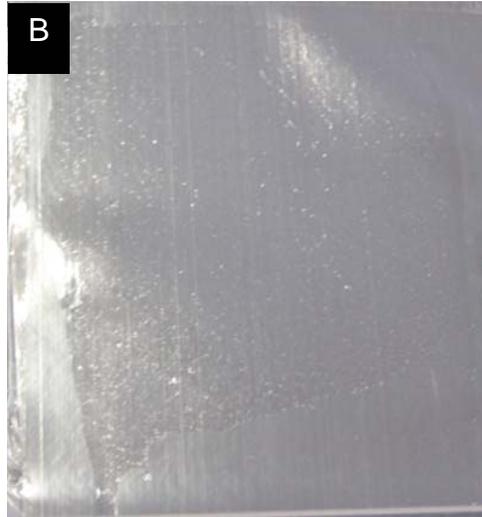


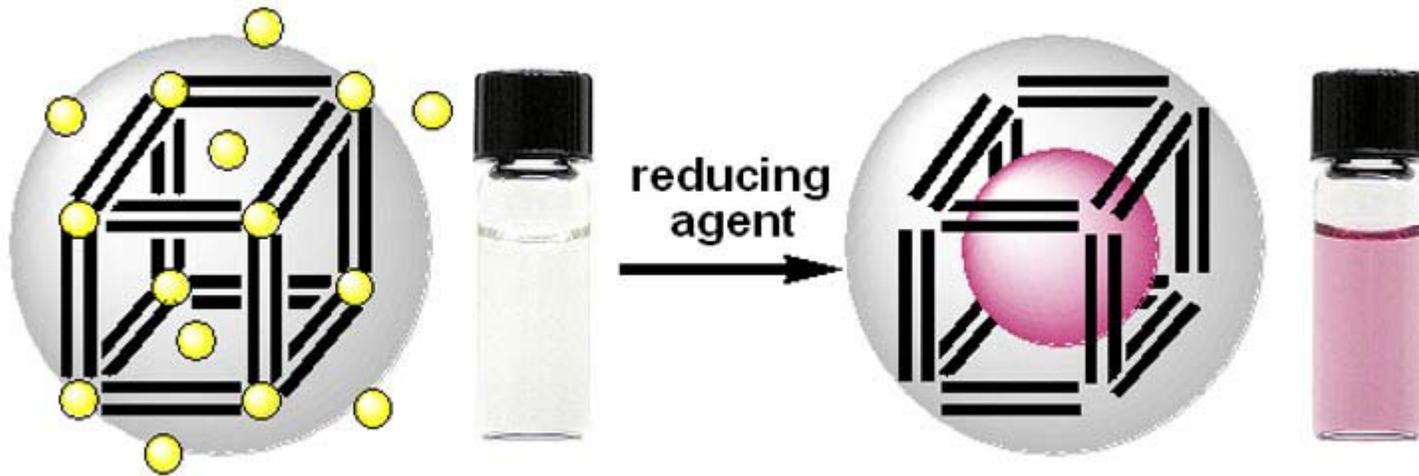
Óleo de mamona 40 EO



Os filmes obtidos com os látexes tem características bastante diferentes

# Adesão ao polietileno





Strategy for forming 10-12 nm gold nanoparticles inside the ferritin cavity.

The protein confers considerable stability to the gold colloid. Similar strategies allowed the synthesis of water-stable silver nanoparticles.

[http://www.sas.upenn.edu/~ivandmo/research/bioeng\\_new.html](http://www.sas.upenn.edu/~ivandmo/research/bioeng_new.html)

# Cristais coloidais

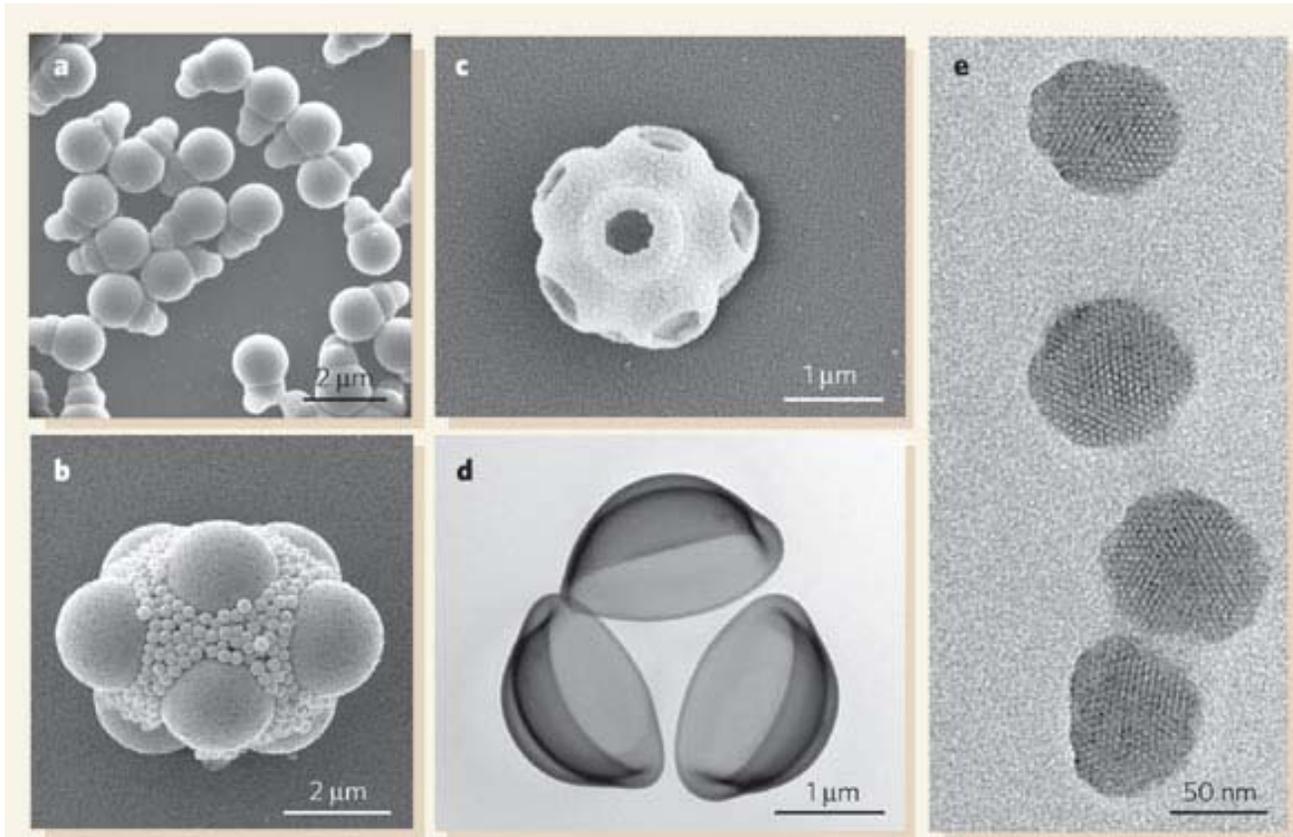


**A diffraction pattern from a colloidal crystal made from polymethyl methacrylate spheres index matched to the solvent. This binary colloidal alloy crystal -- formed from a mixture of two different sizes of particles - is an example of what the Expedition Two crew will use to study the physics of colloids. A colloidal suspension consists of fine particles suspended in a fluid, such as paint, milk and ink. (NASA)**

**FIGURE 1. A selection of complex colloids achieved by various means of self-organization.**

[Materials Science: Colloids get complex](#) Alfons van Blaaderen Nature 439, 545-546 (2 February 2006)

**a**, 'Ice-cream cones' resulting from repeated polymerization and phase separation between polymers of different composition<sup>4</sup>. **b, c**, Through controlled drying of a binary dispersion in water-in-oil emulsion droplets<sup>1</sup>; **b**, both colloids same charge; **c**, colloids with opposite charge. **d**, Through silica deposition on liquid crystal phases formed by surfactants<sup>2</sup>. **e**, Through osmotic stress deformation of thin hybrid siloxane shells after growing them on monodisperse oil droplets<sup>3</sup>. (Courtesy of: **a**, John Wiley, Inc.; **b, c**, American Chemical Society; **d**, C. M. van Kats, D. C. 't Hart and J. D. Meeldijk; **e**, C. I. Zoldesi and A. Imhof. All scale bars are approximate.)





SEM images of a silica/gold Russian doll composed of microspheres with polyindented morphology prepared by sonication of silica and gold colloid in toluene at 0 °C with reduced water content (17.5  $\mu\text{L}$  / 100 mL).

*A. Kulak et al., Chem. Mater., 2003, 15, 528-535.*

# 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

# Questões

1. Em uma dispersão, qual é o efeito da tensão interfacial sobre o tamanho das partículas?
2. Sob quais condições experimentais são obtidas nanopartículas?
3. Colóides liofílicos são, de fato, soluções, isto é, sistemas monofásicos. Explique.
4. Encontre, no seu ambiente, tres dispersões coloidais e classifique-as, procurando entender a razão nas diferenças de comportamento entre elas.
5. Localize um trabalho sobre a preparação e caracterização de partículas, na literatura recente e identifique: qual é o problema? Quais são as técnicas usadas? Quais são as propriedades importantes das partículas examinadas? Quais são as principais conclusões?
6. Localize uma patente sobre a preparação de partículas e responda: quais são as principais reivindicações? Qual é a novidade que justifica o pedido de patente? Trata-se de uma inovação radical ou incremental?