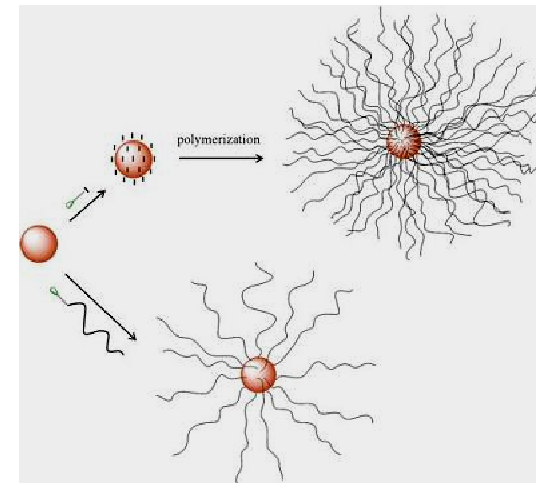


Água como dispersante

Sistemas Coloidais

- Uma fase dispersa em outra.
 - As duas fases são reconhecíveis.
 - Hidroxiapatita em água: observa-se difratograma de raios-X e propriedades espectrais da hidroxiapatita.
- Soluções macromoleculares em água.
 - A fase "macromolécula sólida" não é observável.
 - Moléculas estão separadas.
- Sistemas nanoestruturados
 - Partículas enxertadas com PEG



Colóides liofílicos e liofóbicos, hidrofílicos e hidrofóbicos

- **Hidrofílicos**
- **Estáveis em altas concentrações de fase dispersa**
- **Inalterados até $I \sim 0.1$ M**
- **Estáveis sob diálise prolongada**
- **Resíduo seco redispersa espontaneamente**
- **Hidrofóbicos**
- **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**

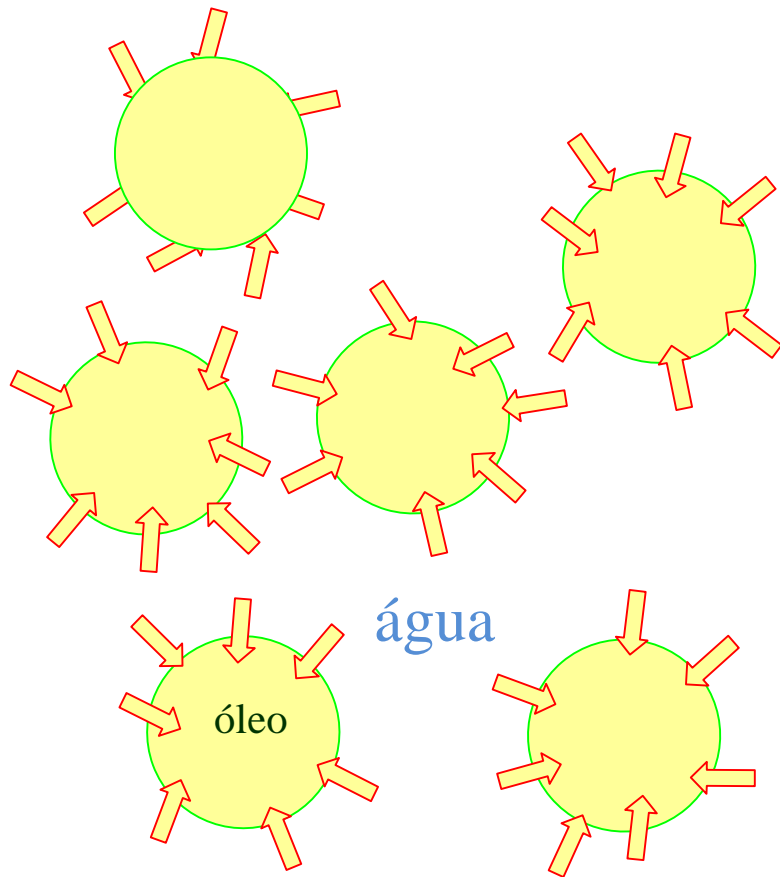
Estabilidade

- **Sistemas coloidais hidrofílicos são *termodinamicamente estáveis*.**
- **As soluções representam um estado de G mínimo, com relação aos componentes separados.**
- **Sistemas coloidais hidrofóbicos são termodinamicamente instáveis.**
- **Têm 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.

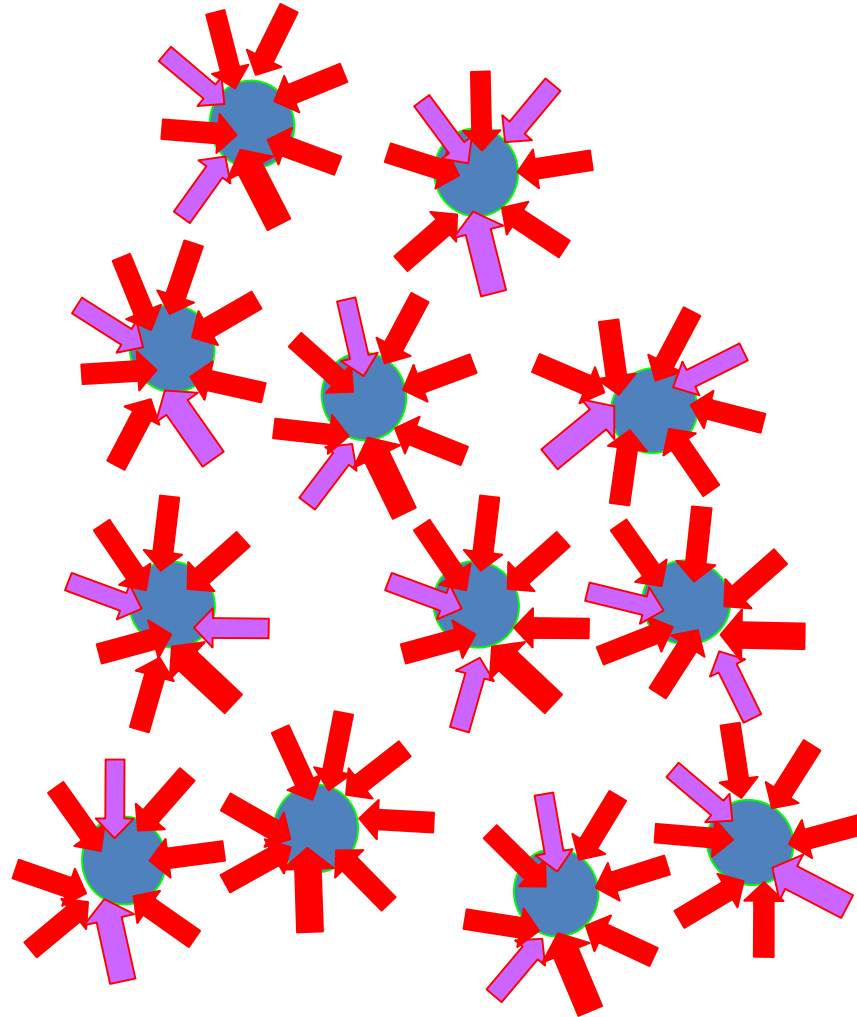
Emulsões O/A



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

A redução da área é um processo espontâneo.

Microemulsões

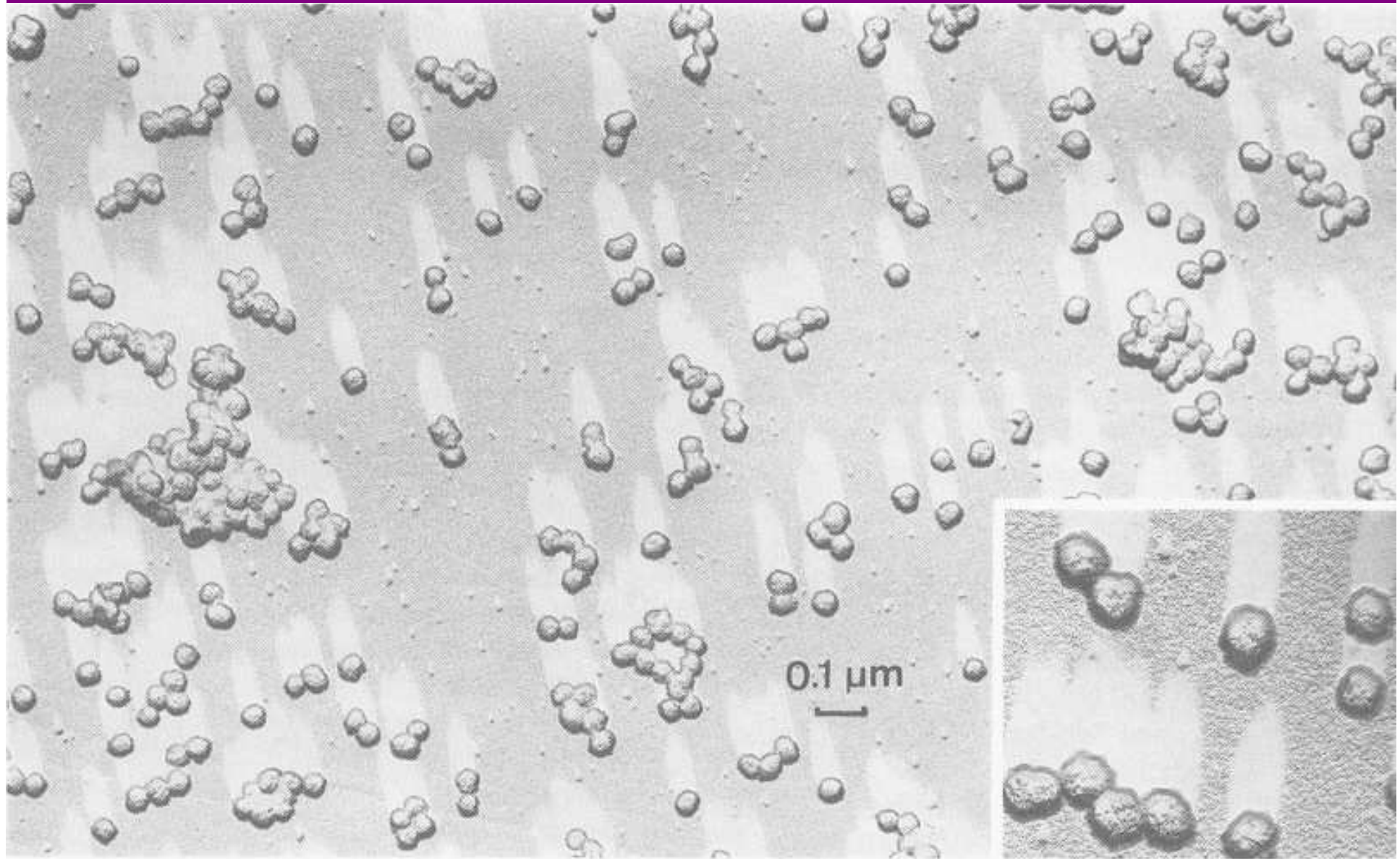


A tensão interfacial é pequena. Portanto, o ganho de entropia devido ao maior número de partículas causa uma diminuição de energia livre que compensa os aumentos de energia livre, devidos ao aumento de área.

Termodinamicamente estáveis

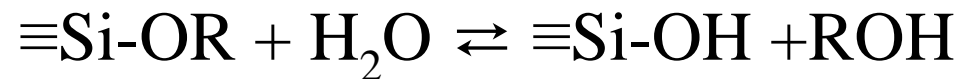
Nanopartículas de hidroxacetato de ferro (III)

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



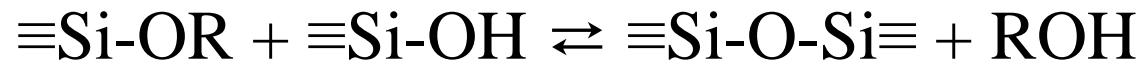
Formação de partículas, géis e vidros

hidrólise



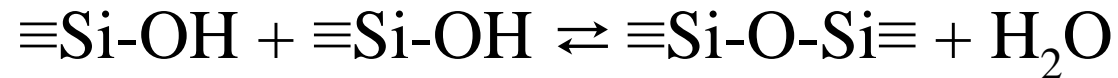
esterificação

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

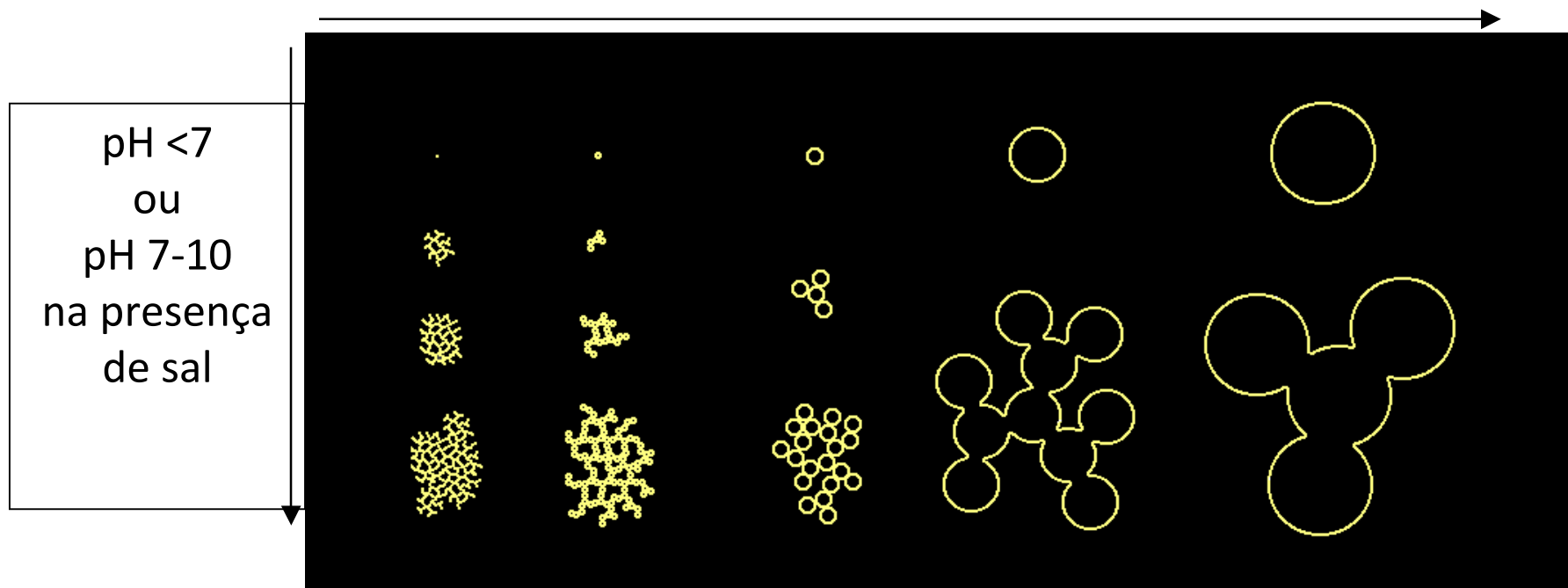


Polímero



Partícula

pH 7-10, na ausência de sal



Brinker and Scherrer, 1990

As partículas são uniformes?

Distribuição dos constituintes

químicos:

no interior das partículas?

entre diferentes partículas?

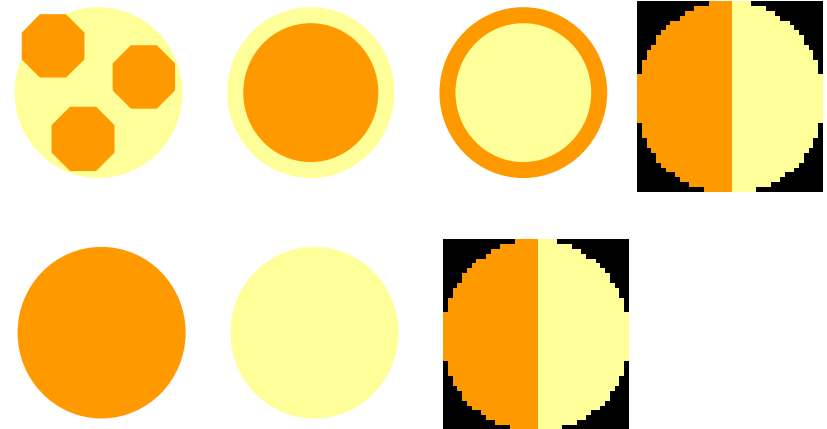
Outras questões:

distribuição de cargas

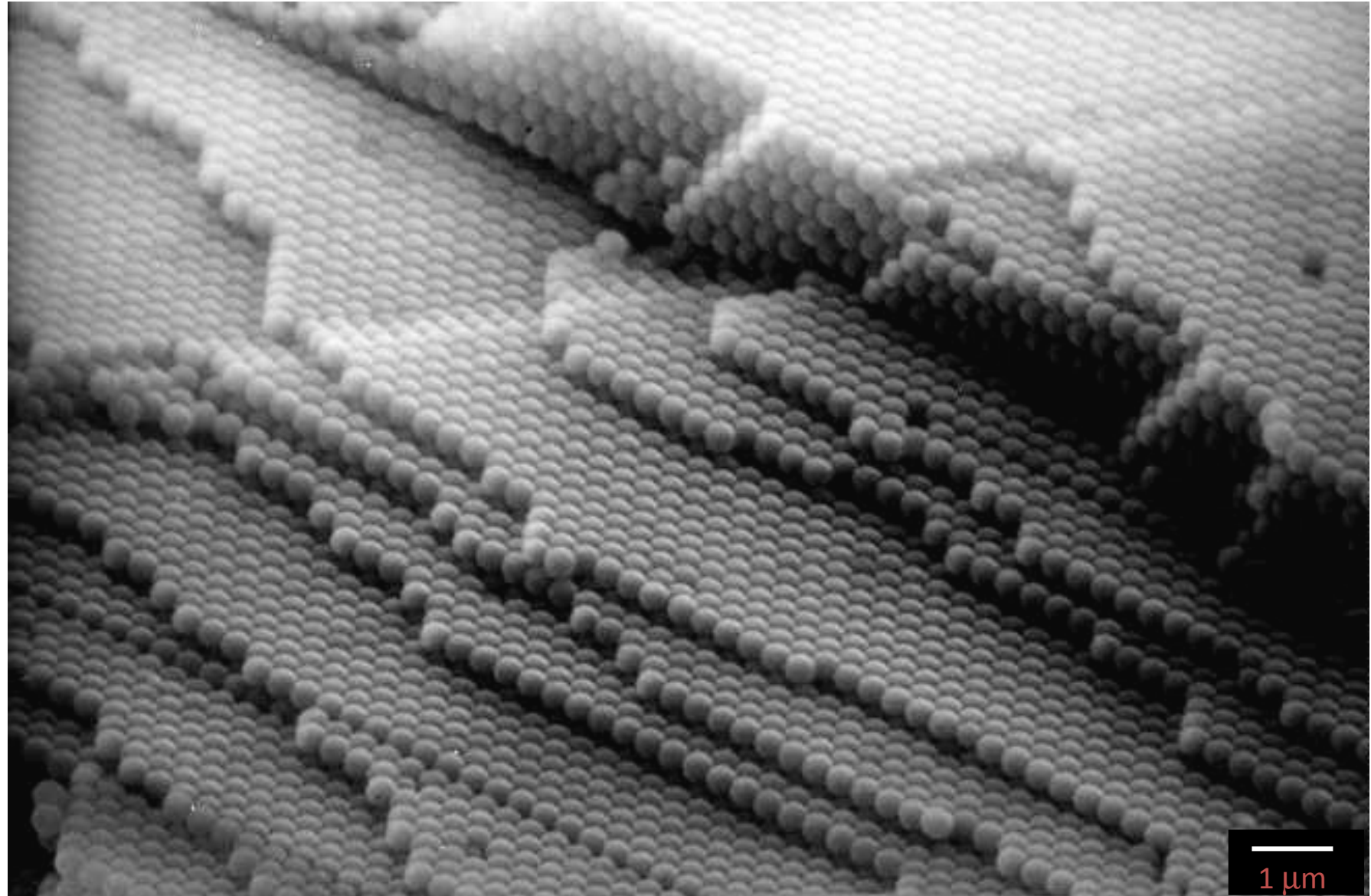
elétricas

capacidade de formação de
filmes

localização e distribuição de
adsorbatos



Partículas MUITO uniformes: macrocristal



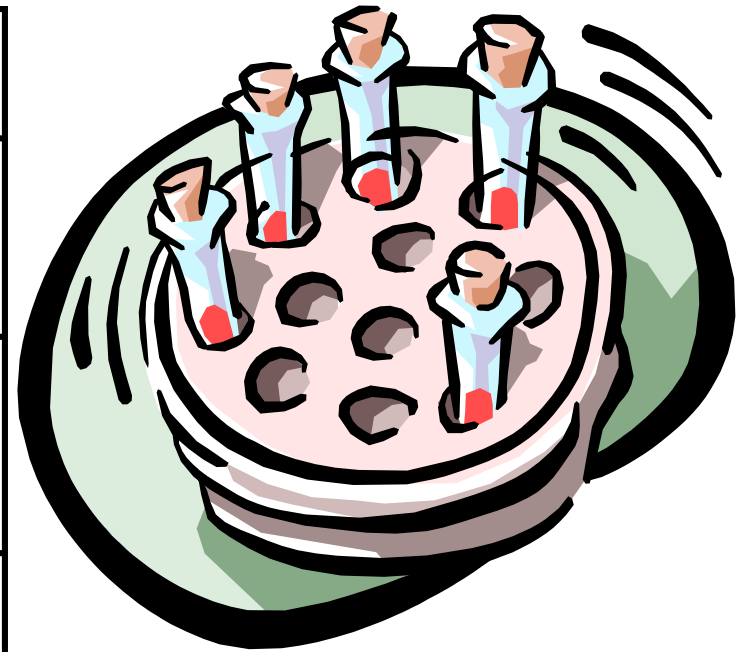
Métodos de caracterização

- 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.

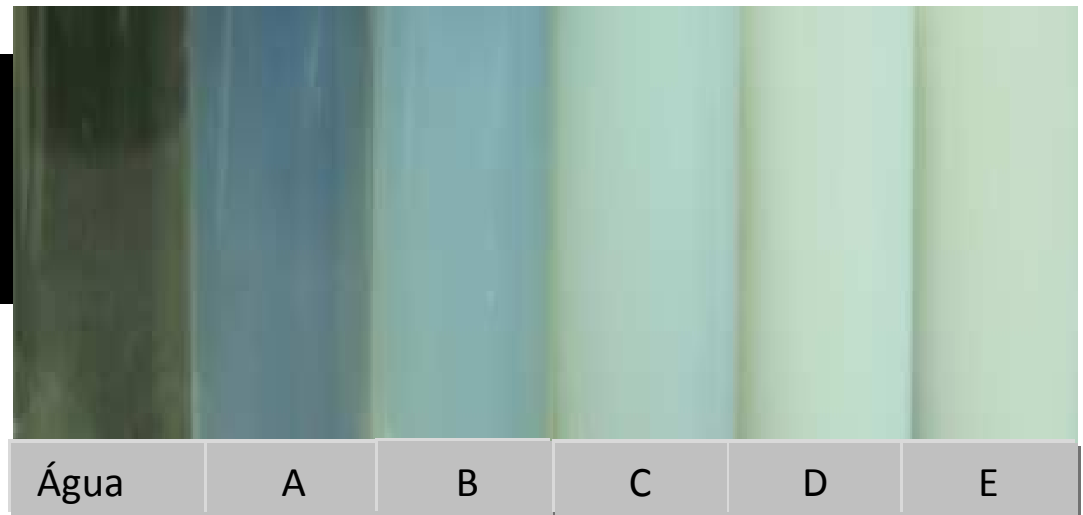
Preparação das partículas

	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



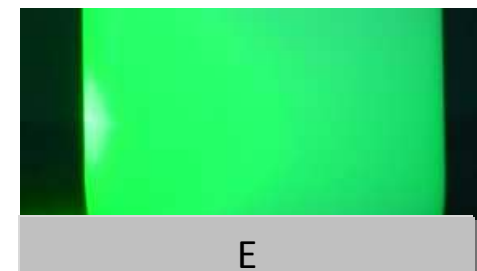
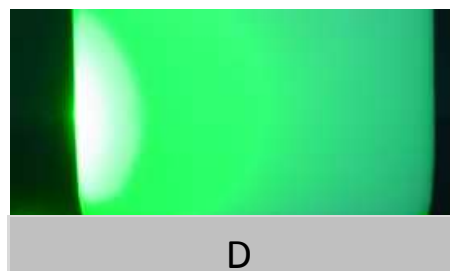
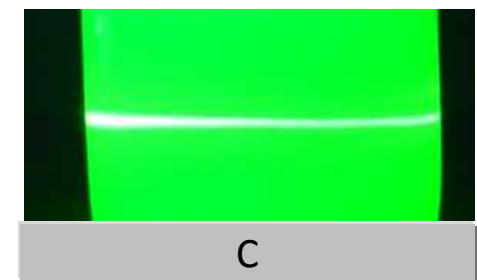
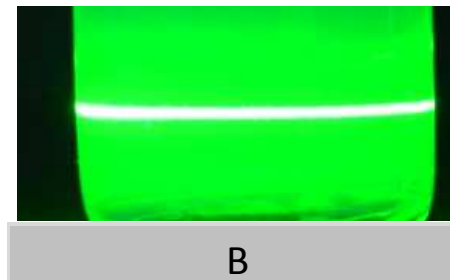
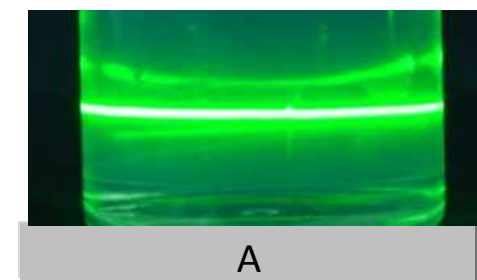
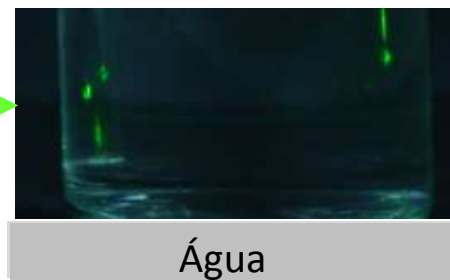
- sob sonicação contínua: 25 kHz 200 watts por 2 horas, 36° C

- incidência indireta de luz branca

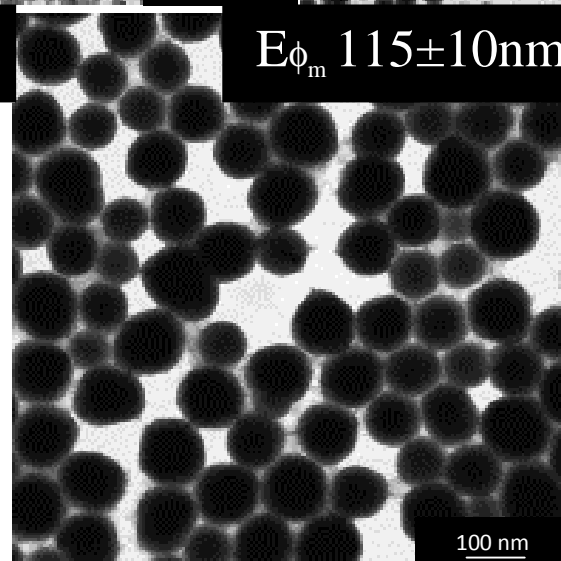
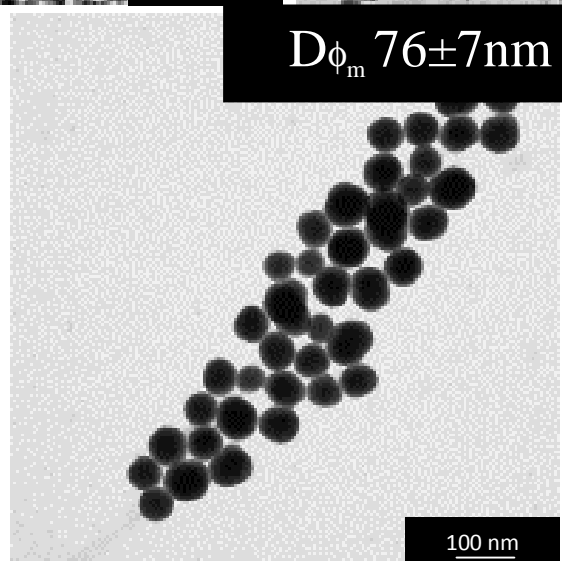
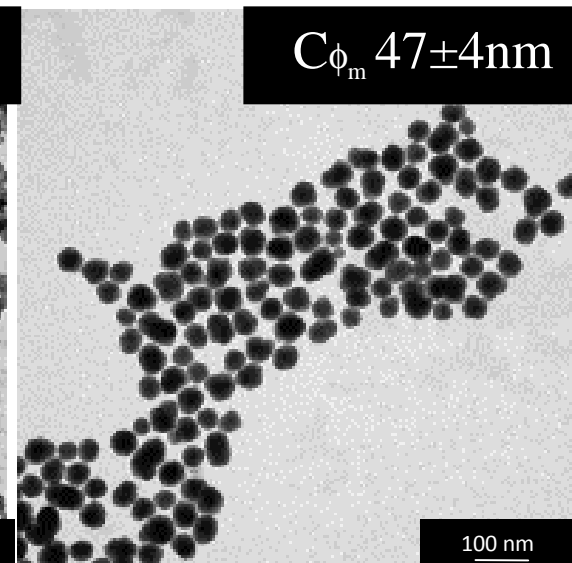
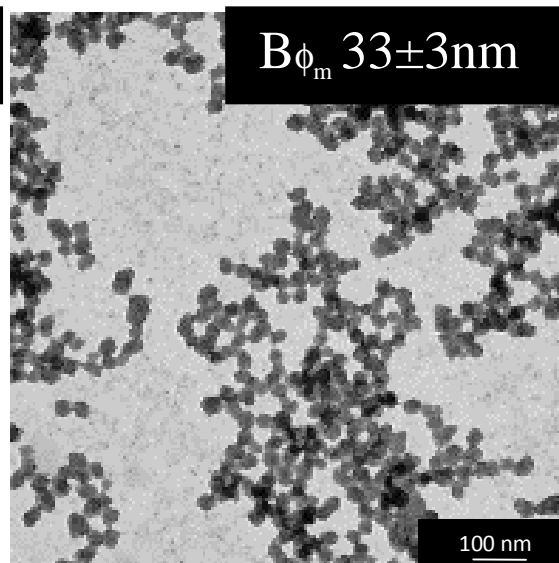
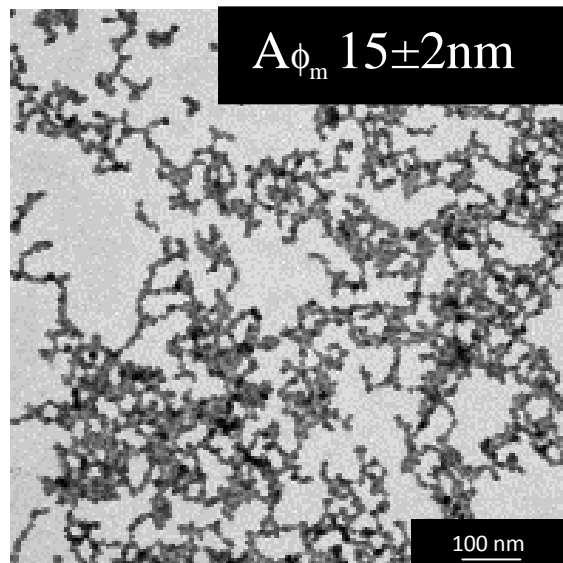


laser →

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



TEM

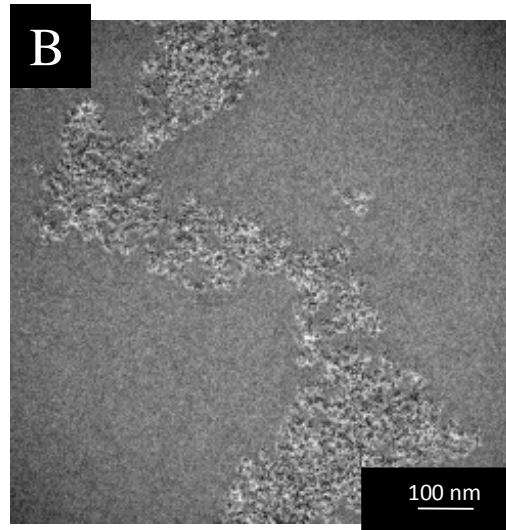
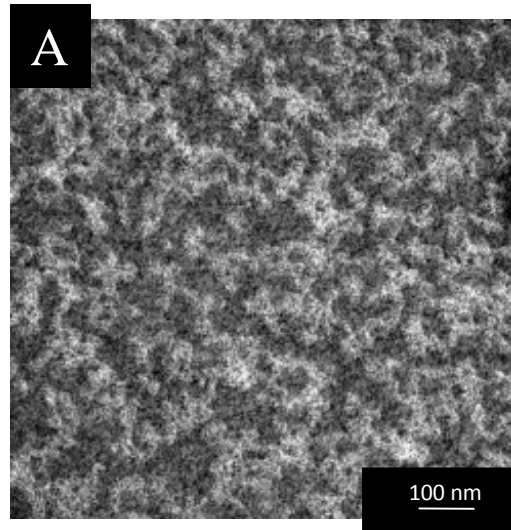


Diâmetros médios em diferentes meios

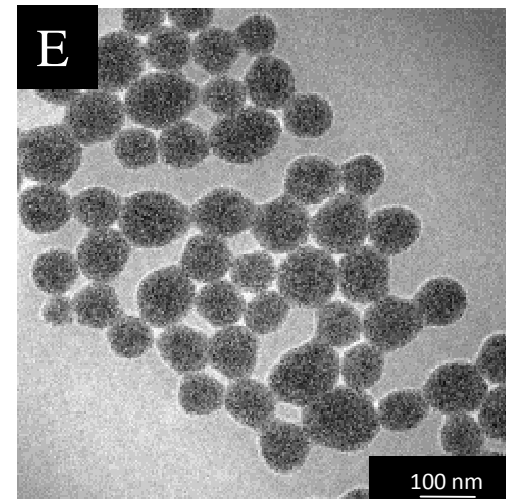
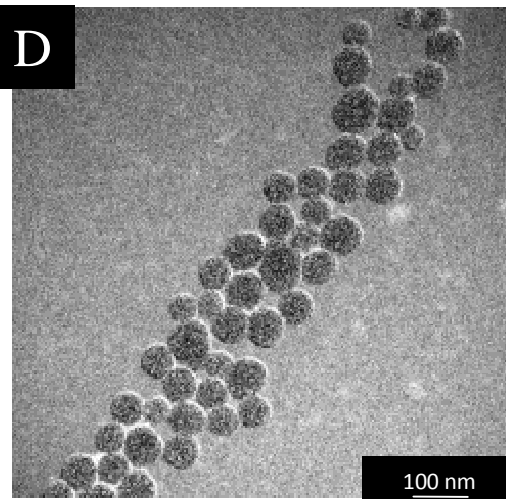
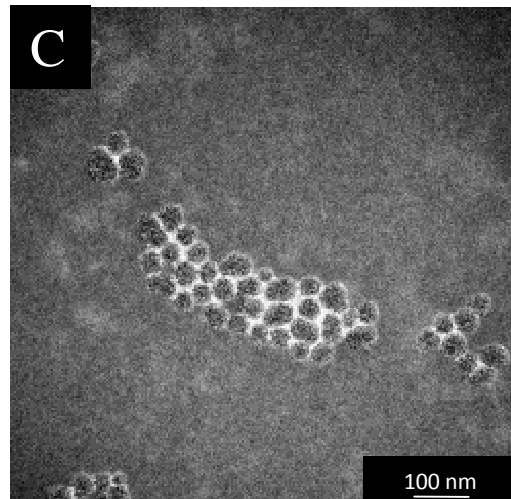
Amostra		A	B	C	D	E
água, 25°C	PCS (nm)	54±5	66±6	77±2	103±1	136±1
etanol, 25°C	PCS (nm)	72±2	74±2	67±6	99±1	131±1
ar, 55% UR, 25°C	AFM (nm)	33±2	45±4	57±5	81±8	125±11
10 ⁻⁶ mbar	FESEM(nm)	22±2	39±3	51±4	79±7	118±10
10 ⁻⁶ mbar	TEM (nm)	15±2	33±3	47±4	76±7	115±10
Coeficiente de intumescimento em água (%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

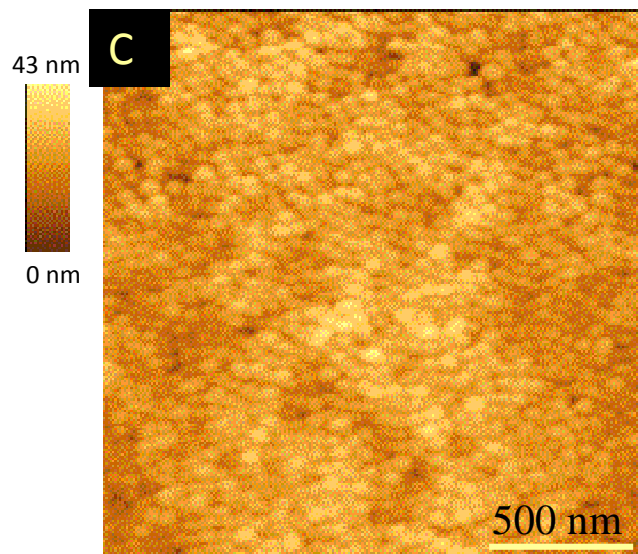


- As partículas menores apresentam carbono distribuído po toda partícula
- As partículas maiores apresentam traços de carbono nos interstícios das partículas

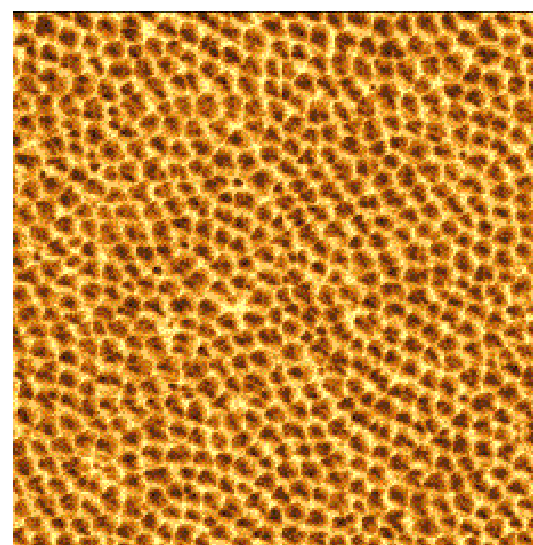
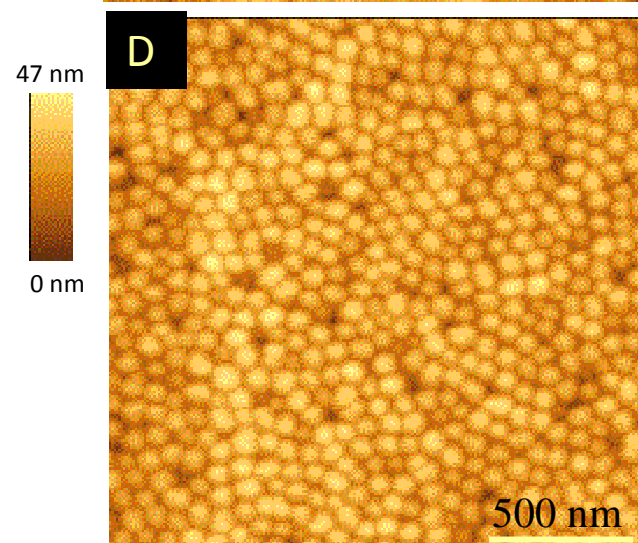
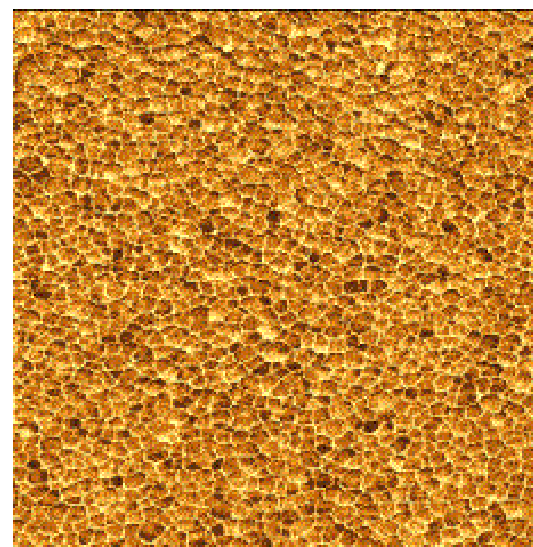


Imagens de potenciais elétricos

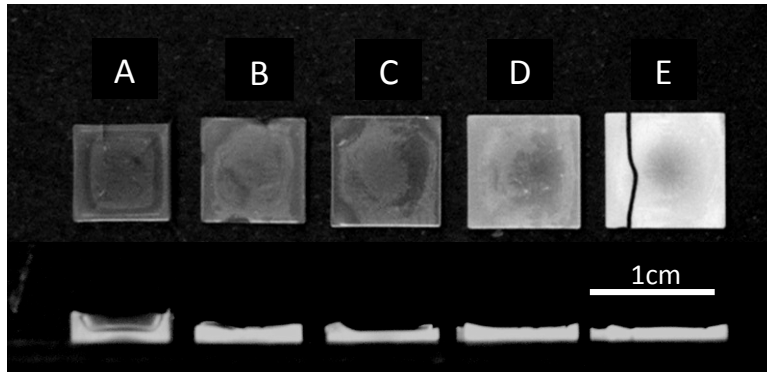
AFM (não contato)



SEPM

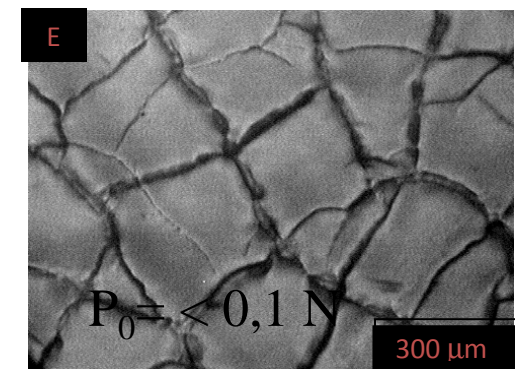
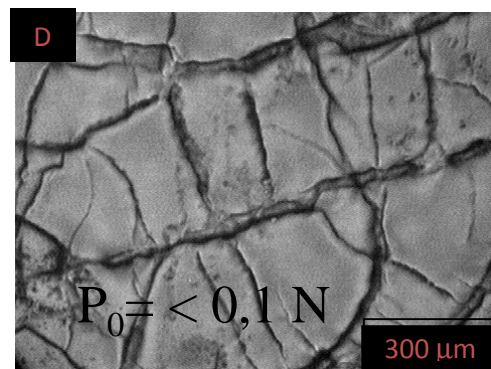
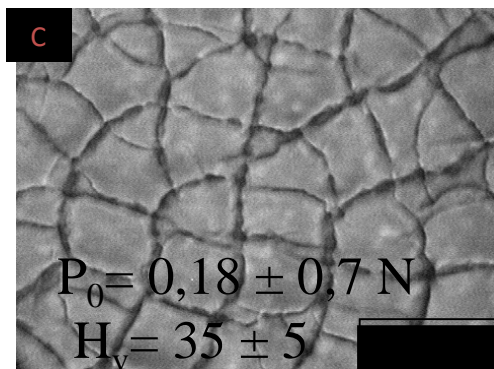
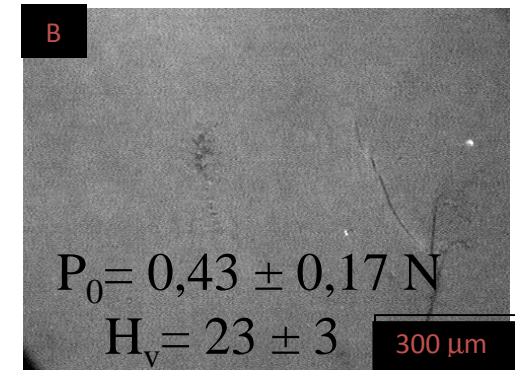
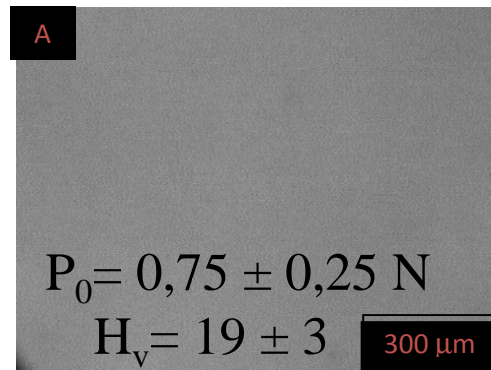


Monolitos de partículas de sílica



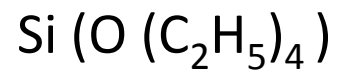
- Monolitos com partículas maiores:
 - menos espessos
 - baixa contração linear
 - mais opacos
 - mais duros e quebradiços

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

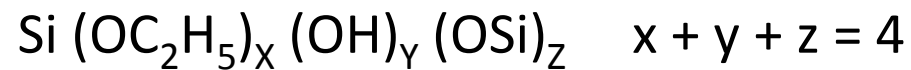


Rosenstiel and Porter, 1988

Monômero

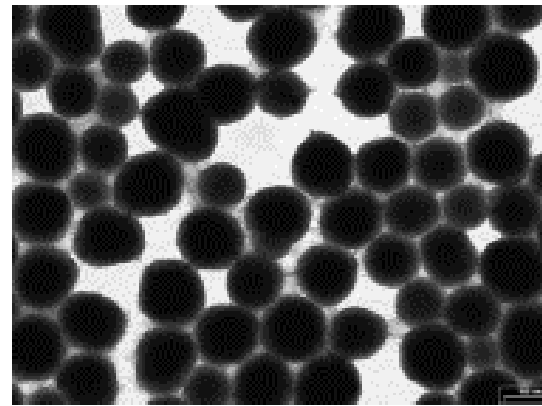
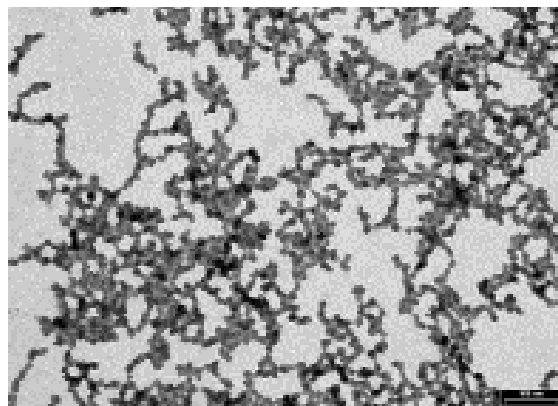
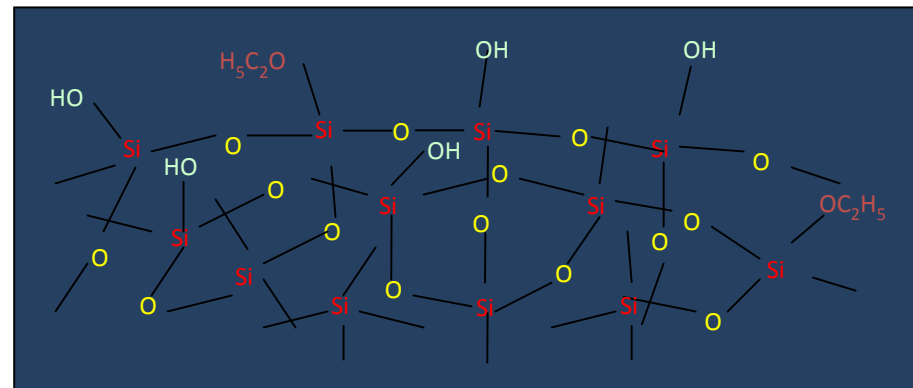
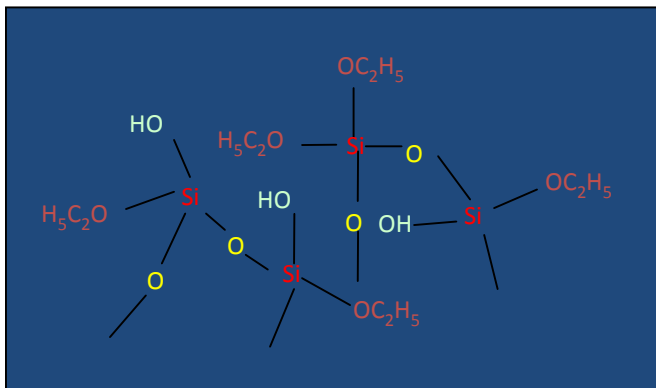


Polímero



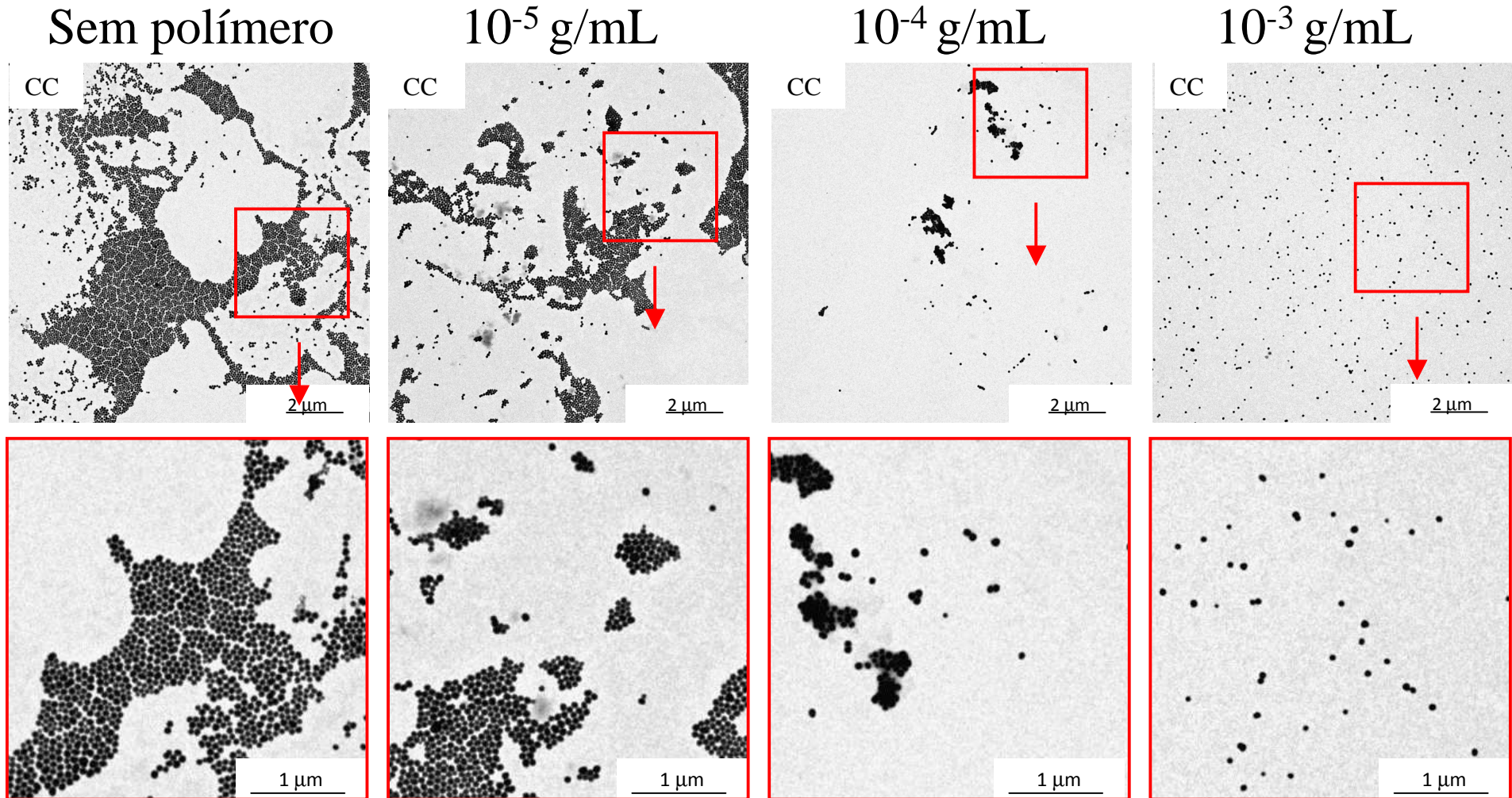
Partícula

pH 7-10, na ausência de sal



Efeito da adsorção de um polímero: PNIPAM

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



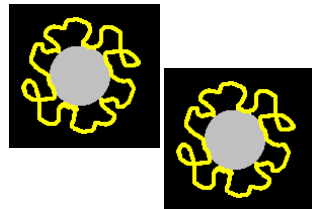
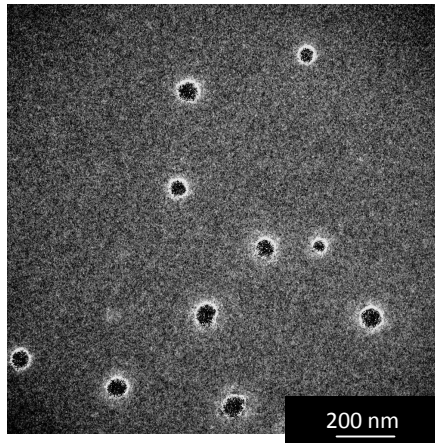
A dispersão das partículas aumenta com a concentração do polímero

Mapas elementares de carbono

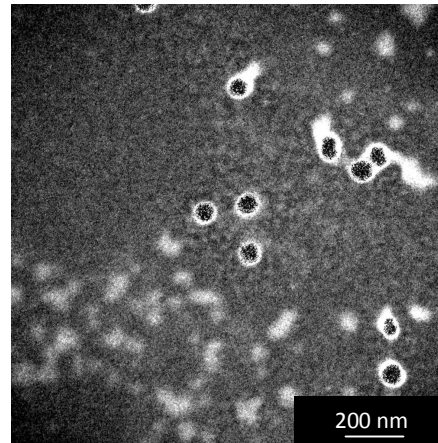
Efeito da massa molar

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

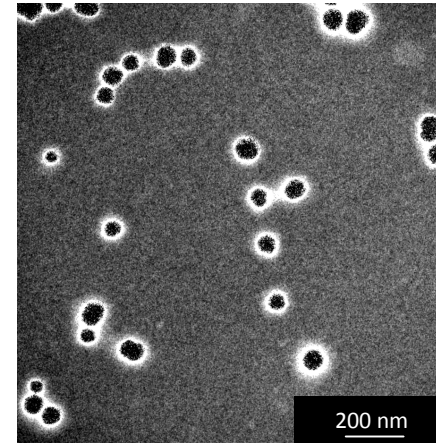
90 kg / Mol



190 kg / Mol



1050 kg / Mol



A espessura da camada adsorvida aumenta com a massa molar

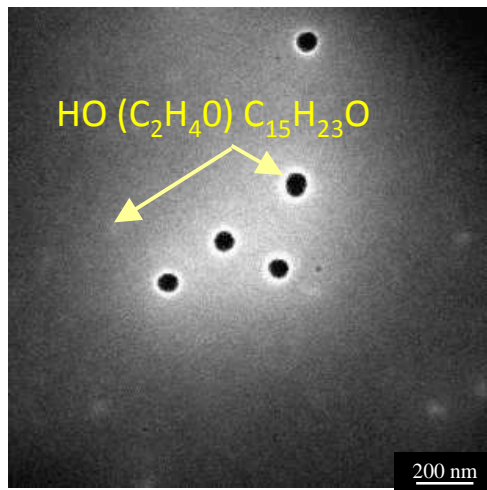
(Ad)sorção de tensoativos

- Como tensoativos são adsorvidos?
- Como afetam as propriedades da dispersão?

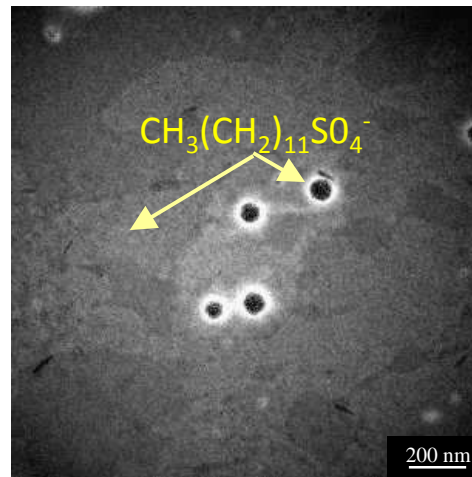
Sorção de tensoativos

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

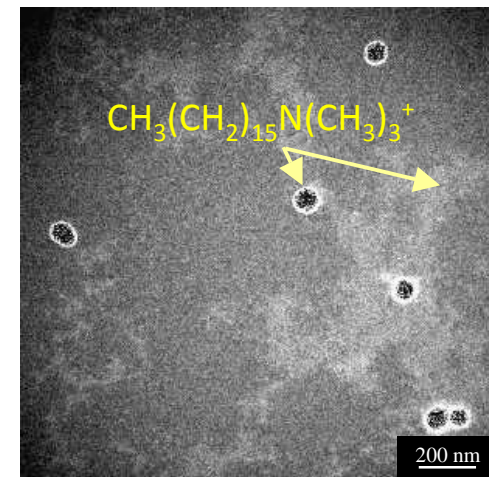
Renex 10^{-1} M



SDS 10^{-1} M



CTAB 10^{-1} M

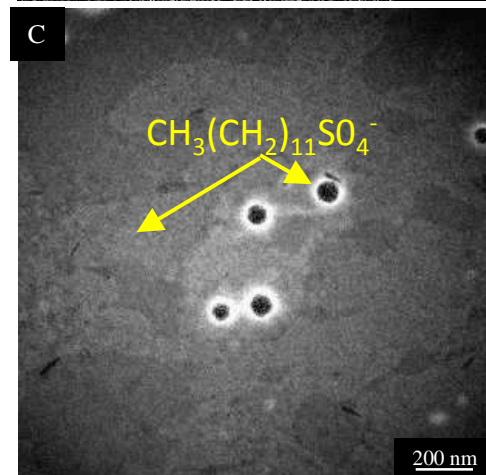
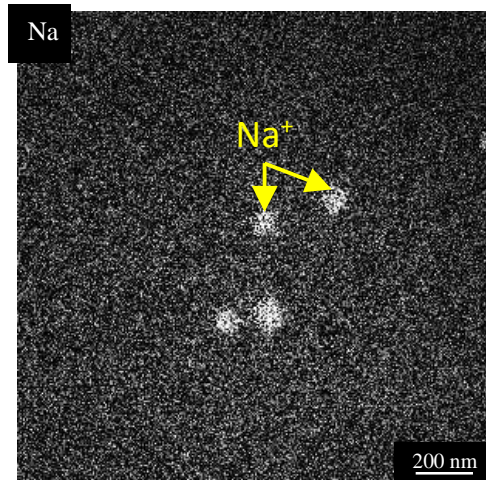


- Os tensoativos são retidos na superfície das partículas, não sendo verificada sua presença no interior destas
- São observados depósitos de tensoativos distribuídos com formato irregular em algumas regiões sobre o substrato

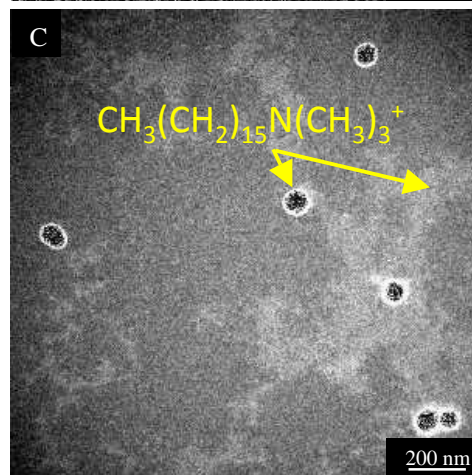
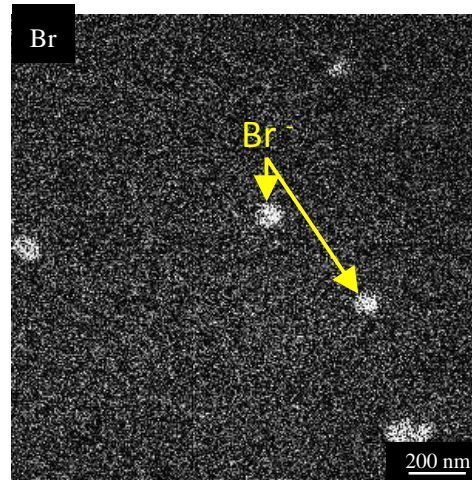
Sorção dos contra-íons

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 e de sua dispersão em água são ilimitadas mas dependem de sua estrutura em escala nanométrica.
- Interdependência: a estruturação das partículas também depende das interações dos seus componentes com a água.

Exercícios

1. Encontre na literatura dados que mostrem o efeito de um tensoativo ou de um polímero sobre a estabilidade de uma dispersão de partículas de um composto inorgânico.
2. Localize uma patente relativa a dispersões aquosas (aqueous dispersions), dos últimos cinco anos. Identifique o produto, informe sobre a sua composição química e estrutura. Quais são suas aplicações?