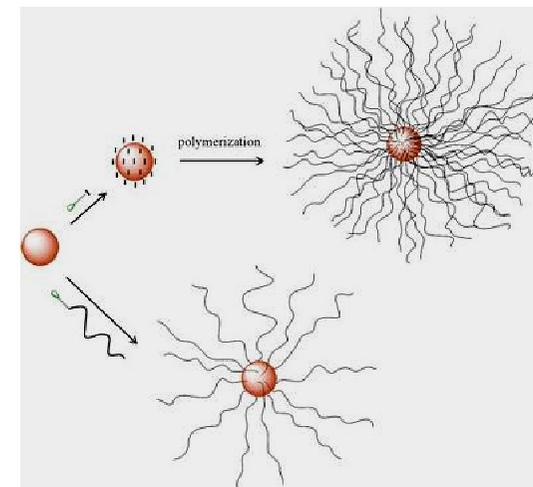


Água como dispersante

# 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**
- **$\gamma$  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

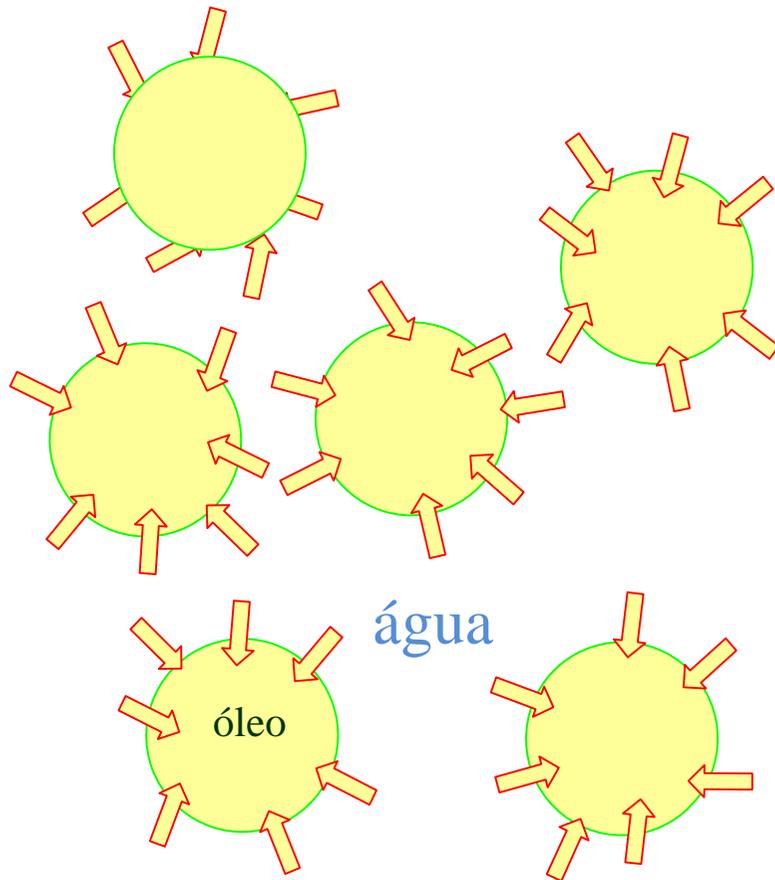
# Estabilidade

- **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.**

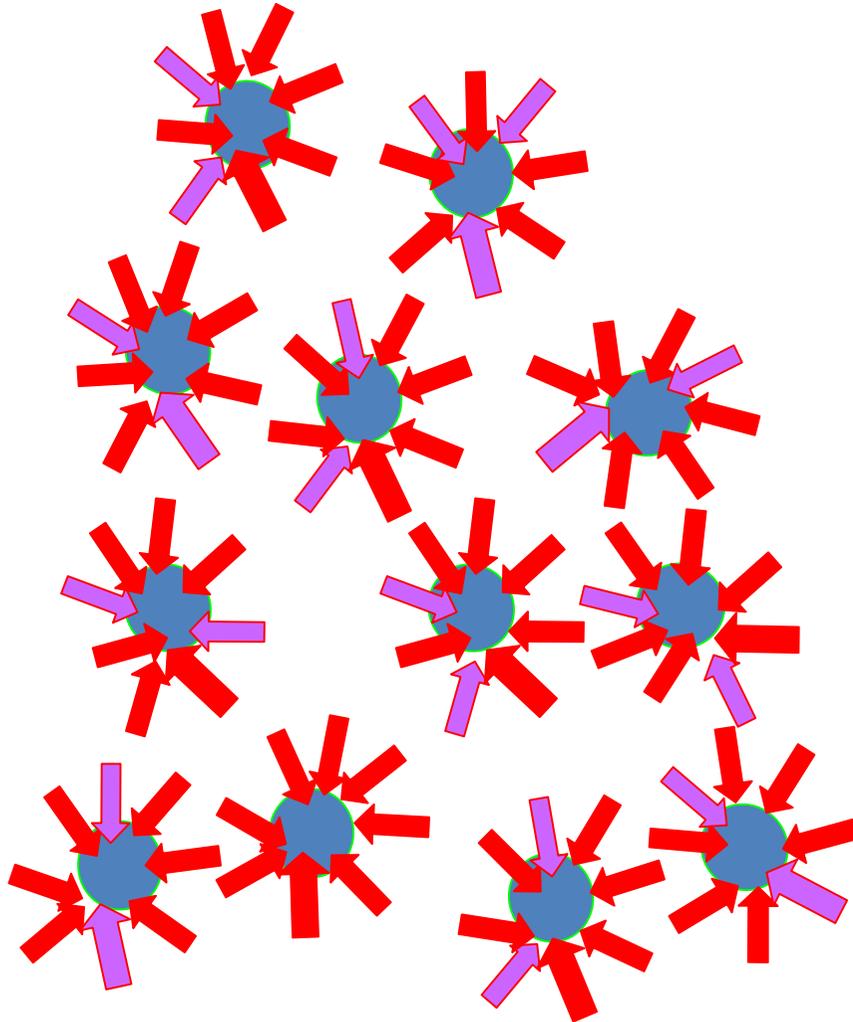
# Emulsões O/A



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

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

# Microemulsões

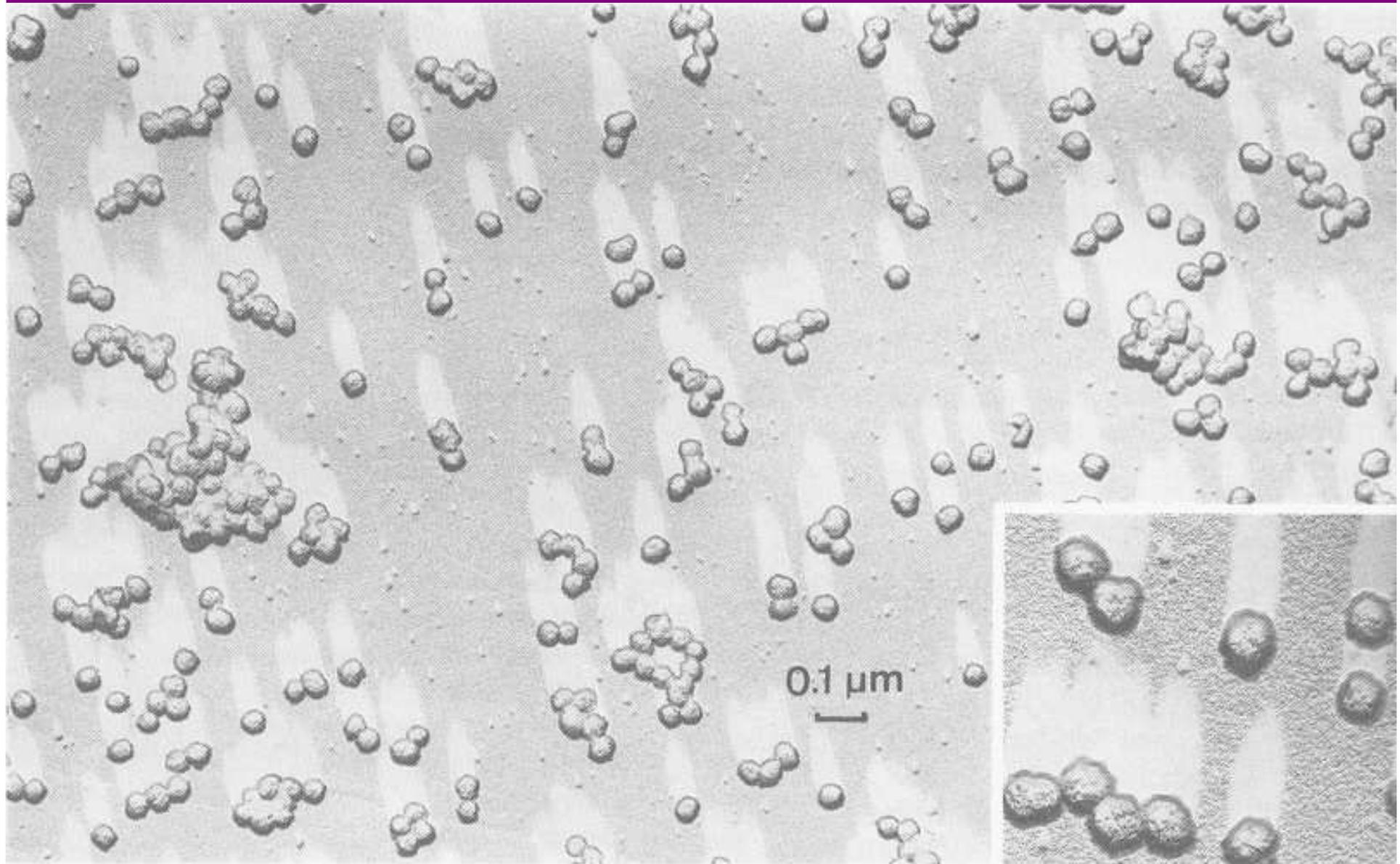


A tensão interfacial é pequena. Portanto, o ganho de entropia devido ao maior número de partículas causa uma diminuição de energia livre que compensa os aumentos de energia livre, devidos ao aumento de área.

*Termodinamicamente estáveis*

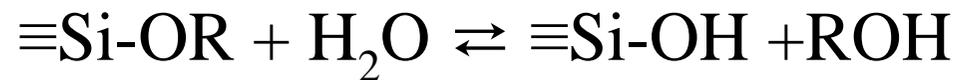
# Nanopartículas de hidroxacetato de ferro (III)

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

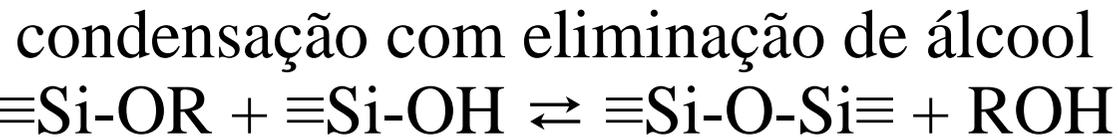


# Formação de partículas, géis e vidros

hidrólise

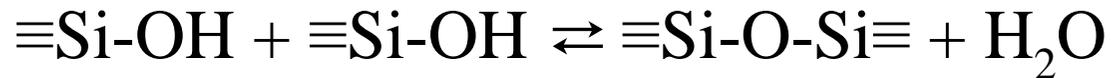


esterificação



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



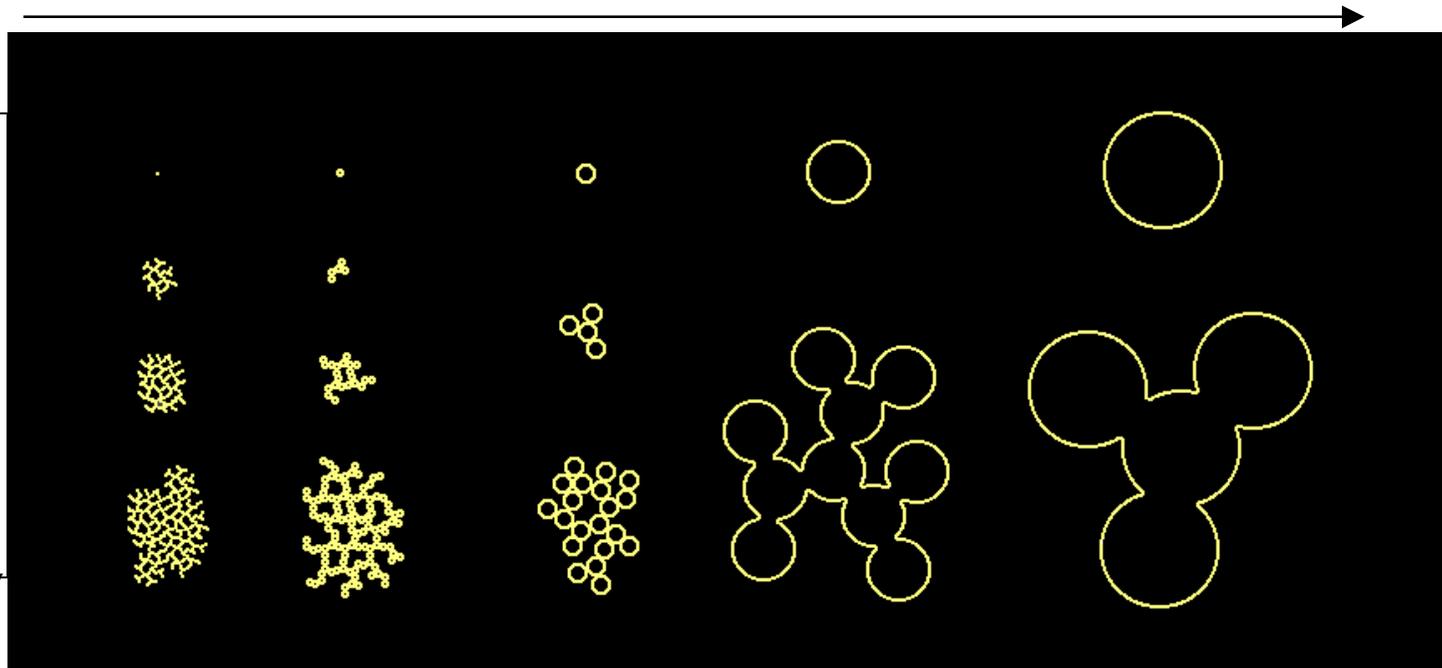
Polímero



Partícula

pH 7-10, na ausência de sal

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



*Brinker and Scherrer, 1990*

# As partículas são uniformes?

Distribuição dos constituintes

químicos:

no interior das partículas?

entre diferentes partículas?

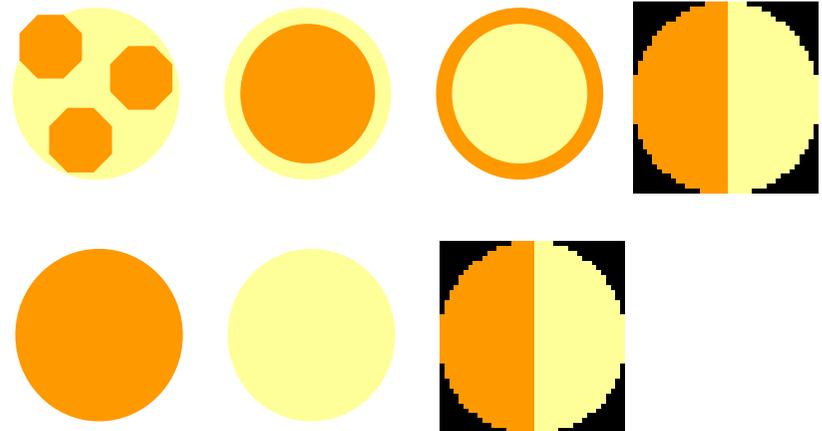
Outras questões:

distribuição de cargas

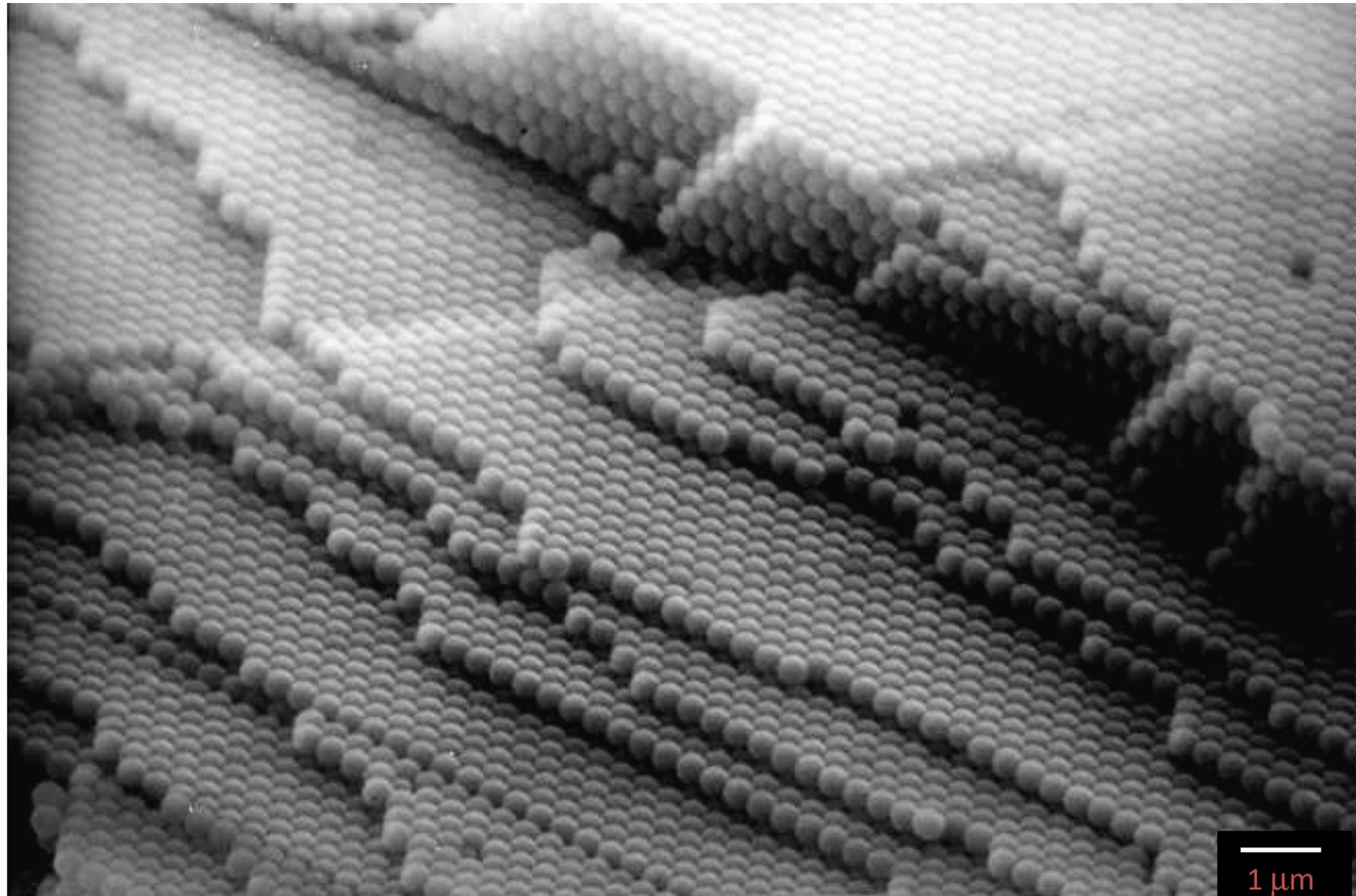
elétricas

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.

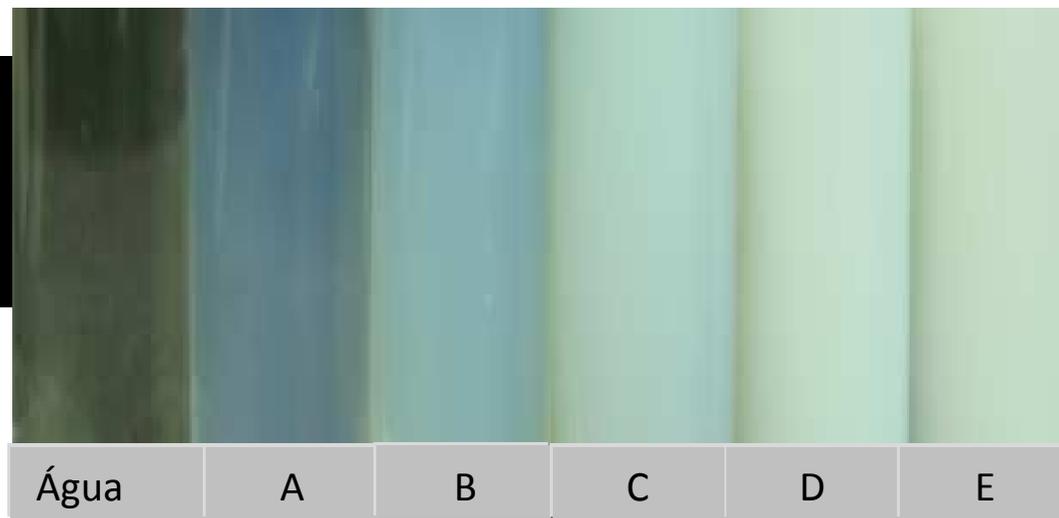
## Preparação das partículas

	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

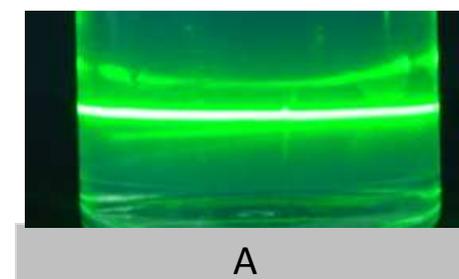
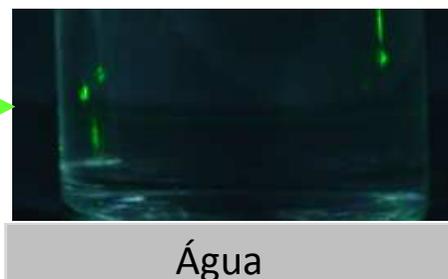


- sob sonicação contínua: 25 kHz 200 watts por 2 horas, 36° C

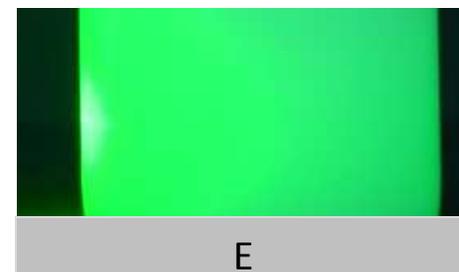
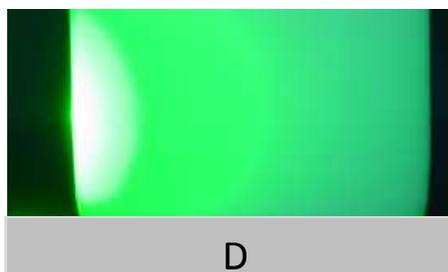
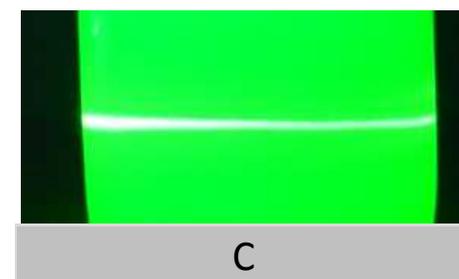
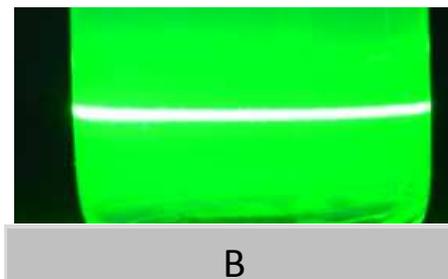
- incidência indireta de luz branca



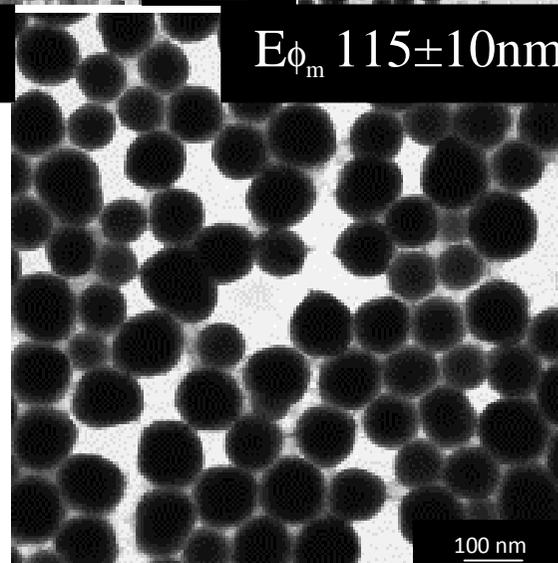
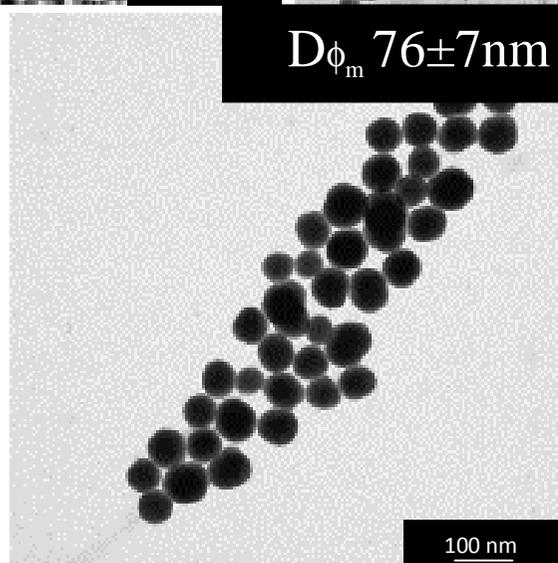
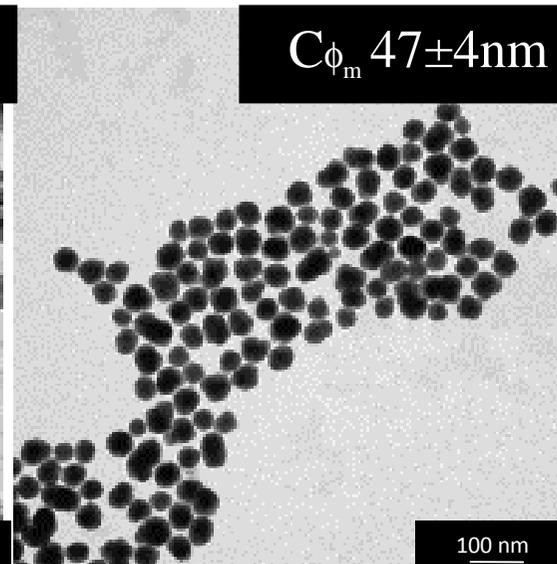
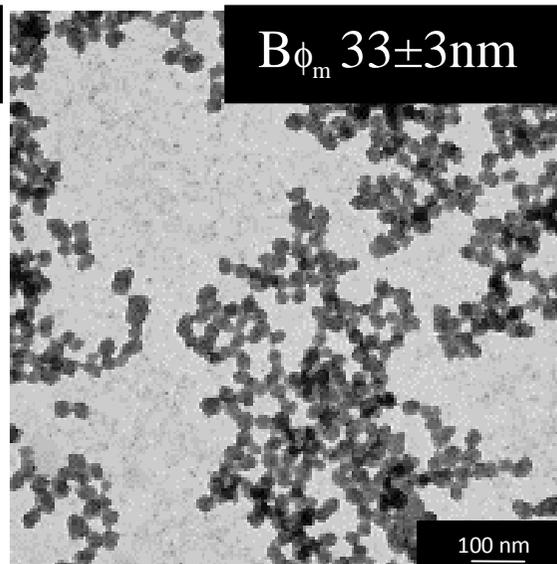
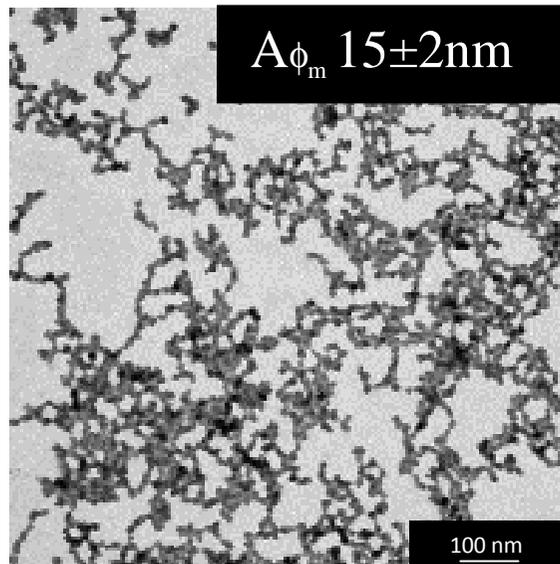
laser →



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



# TEM

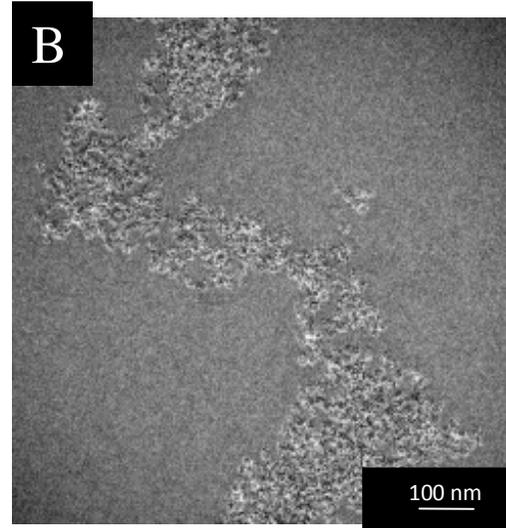
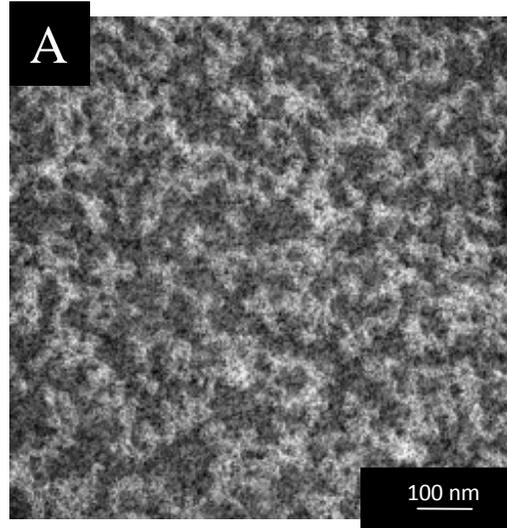


# Diâmetros médios em diferentes meios

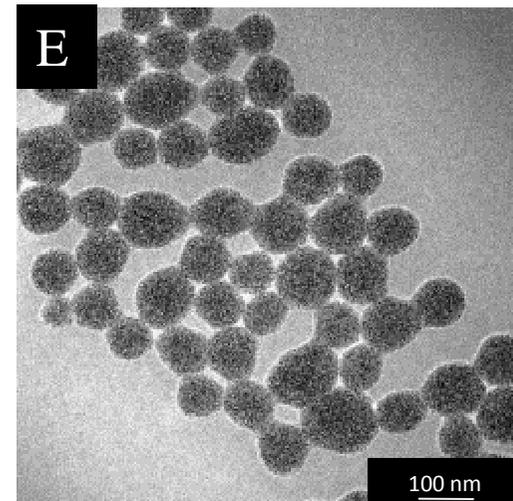
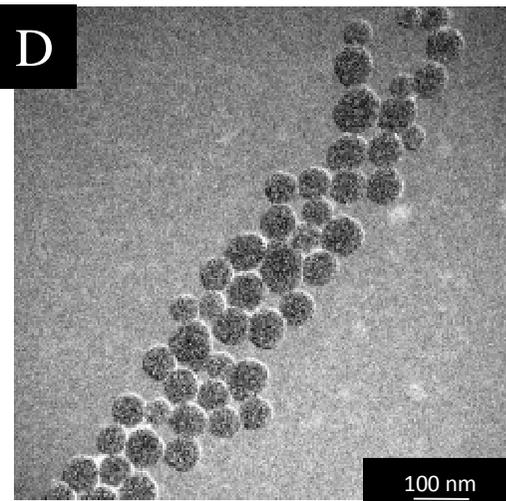
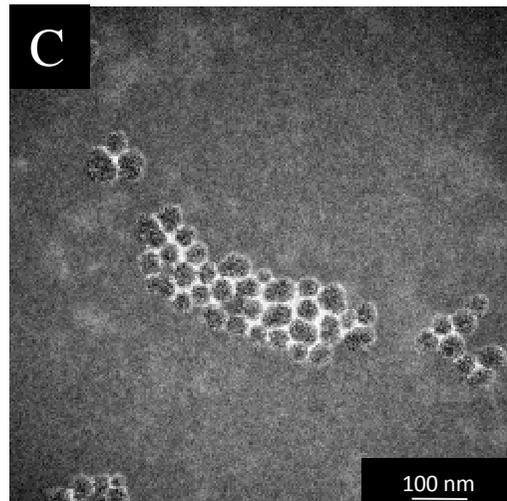
Amostra		A	B	C	D	E
água, 25°C	PCS (nm)	54±5	66±6	77±2	103±1	136±1
etanol, 25°C	PCS (nm)	72±2	74±2	67±6	99±1	131±1
ar, 55% UR, 25°C	AFM (nm)	33±2	45±4	57±5	81±8	125±11
10 <sup>-6</sup> mbar	FESEM(nm)	22±2	39±3	51±4	79±7	118±10
10 <sup>-6</sup> mbar	TEM (nm)	15±2	33±3	47±4	76±7	115±10
Coeficiente de intumescimento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



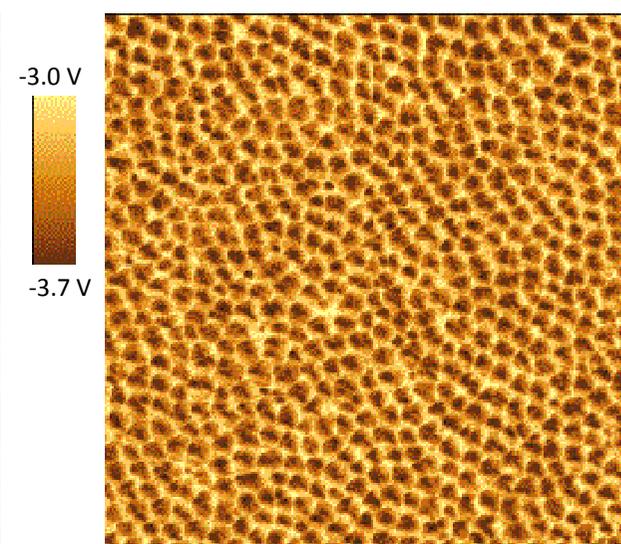
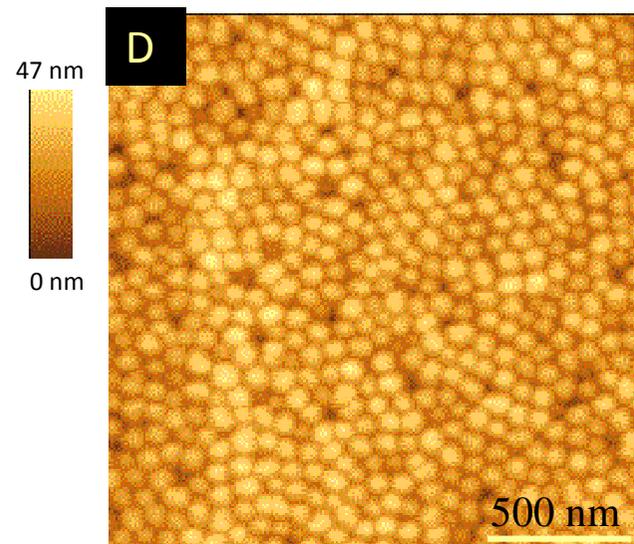
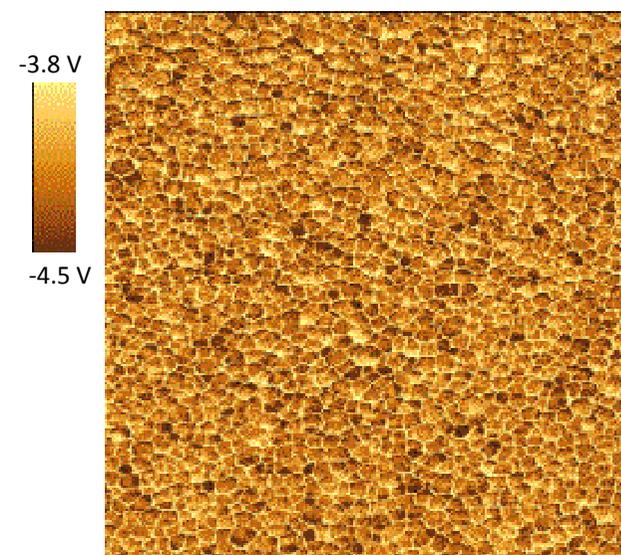
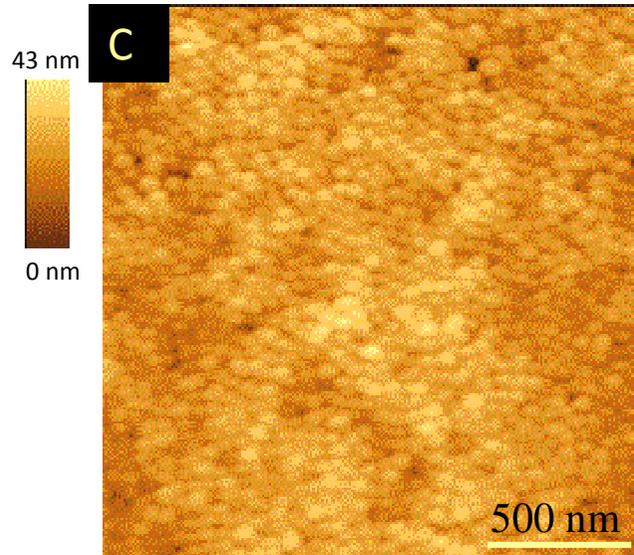
- As partículas menores apresentam carbono distribuído por toda a partícula
- As partículas maiores apresentam traços de carbono nos interstícios das partículas



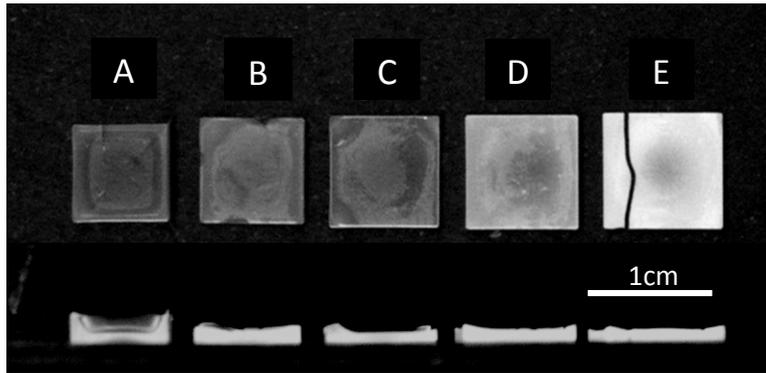
# Imagens de potenciais elétricos

AFM (não contato)

SEPM

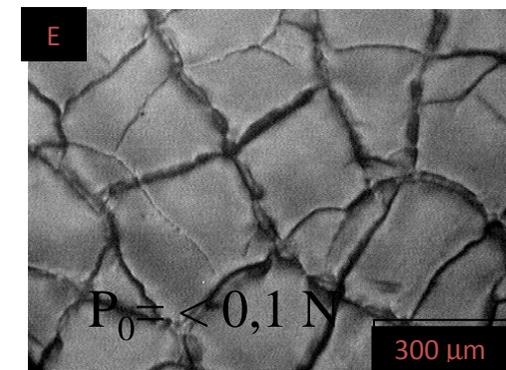
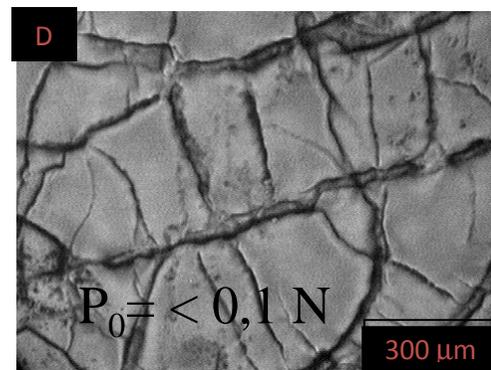
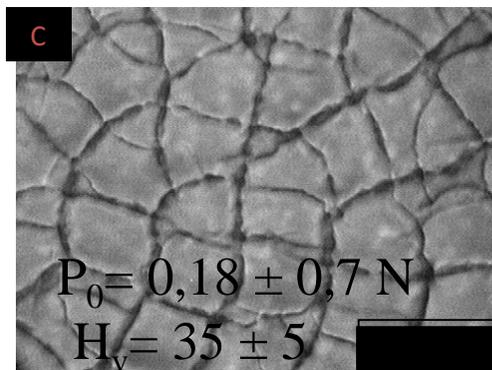
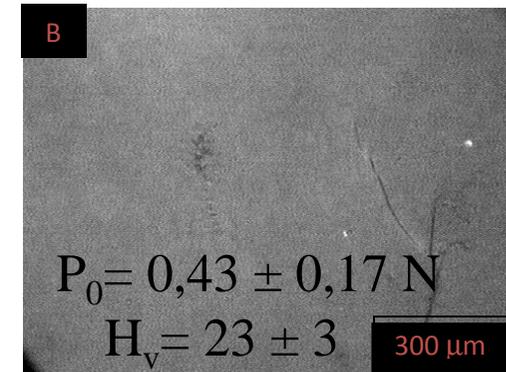
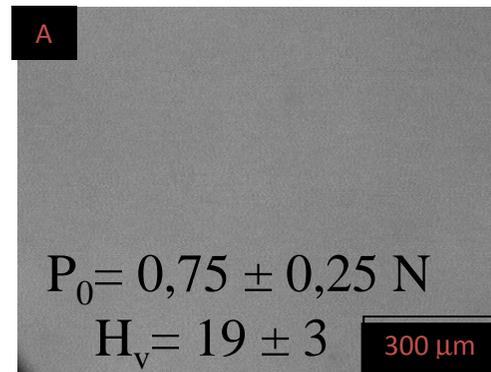


# Monolitos de partículas de sílica



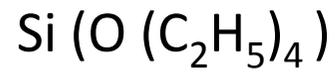
- Monolitos com partículas maiores:
  - menos espessos
  - baixa contração linear
  - mais opacos
  - mais duros e quebradiços

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

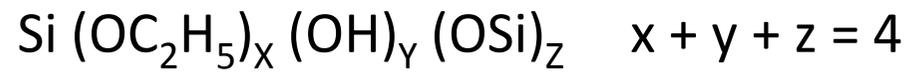


*Rosenstiel and Porter, 1988*

Monômero

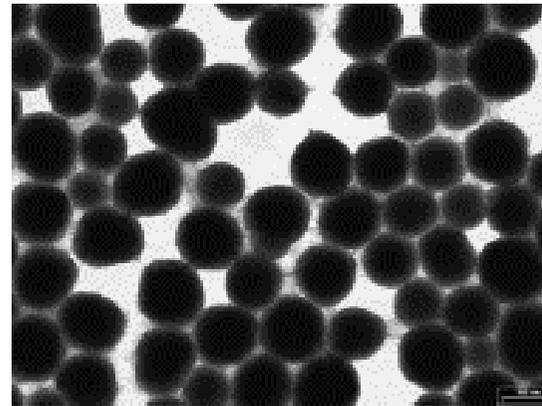
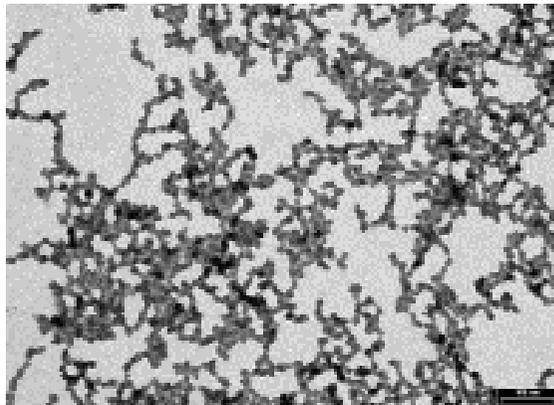
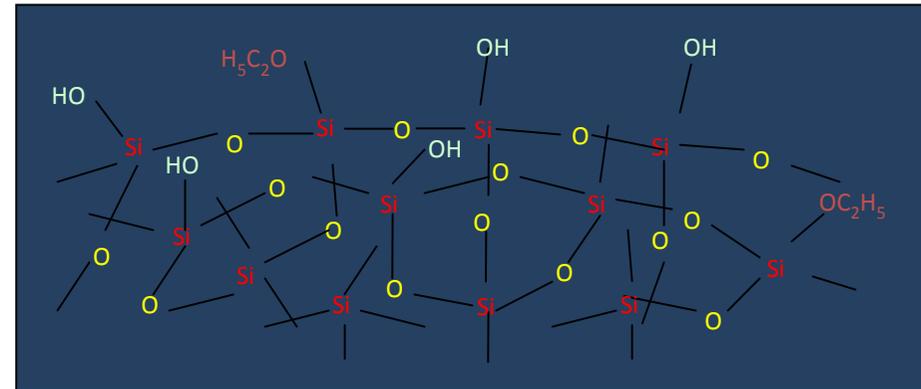
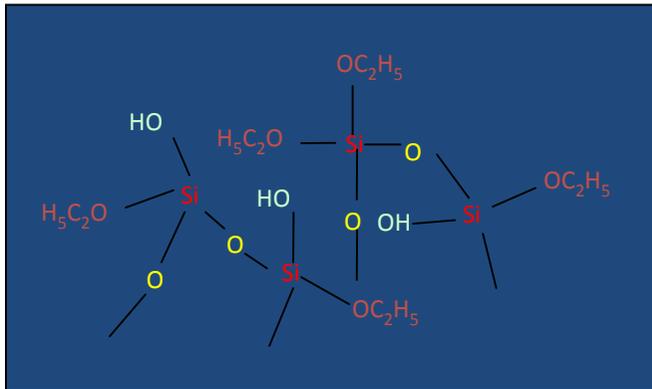


Polímero



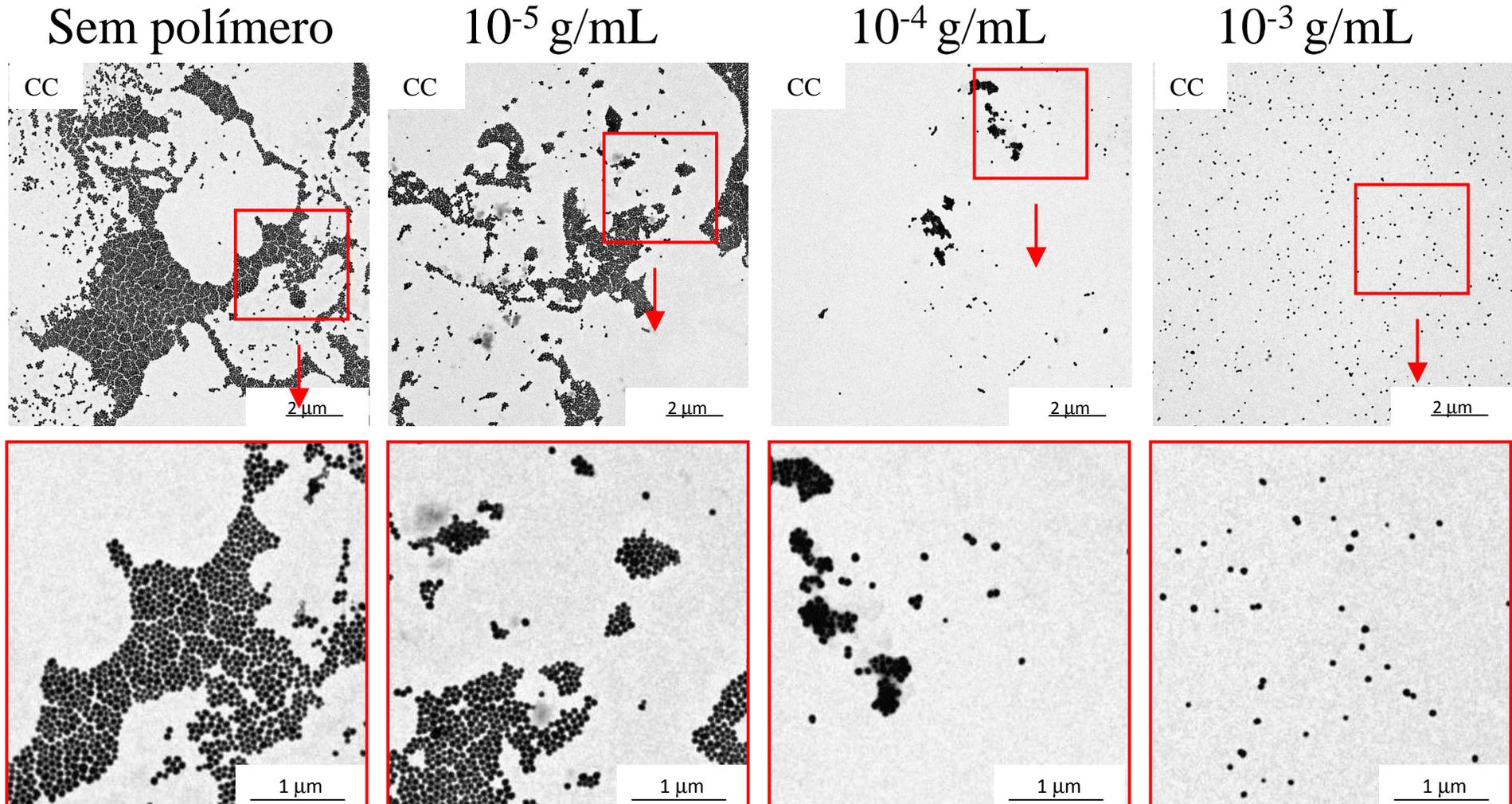
Partícula

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



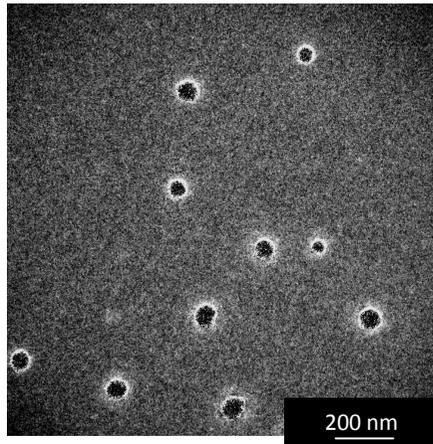
A dispersão das partículas aumenta com a concentração do polímero

# Mapas elementares de carbono

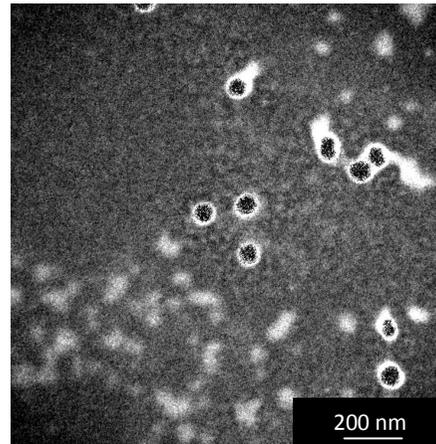
## Efeito da massa molar

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

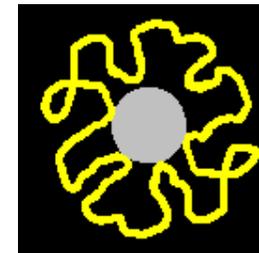
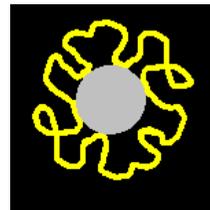
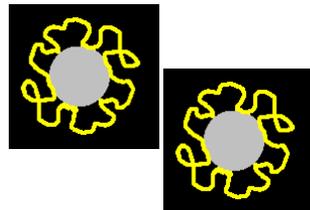
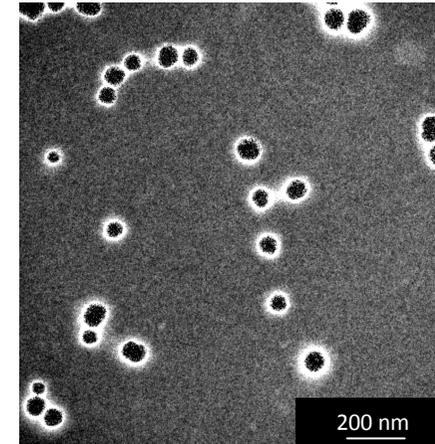
90 kg / Mol



190 kg / Mol



1050 kg / Mol



A espessura da camada adsorvida aumenta com a massa molar

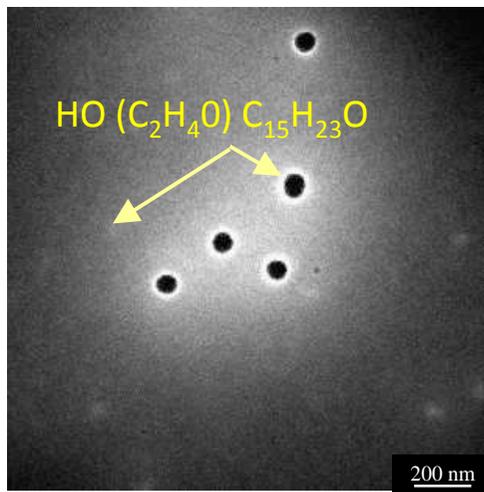
# **(Ad)sorção de tensoativos**

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

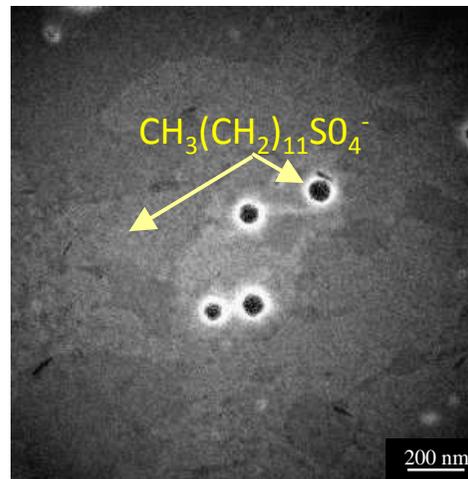
# Sorção de tensoativos

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

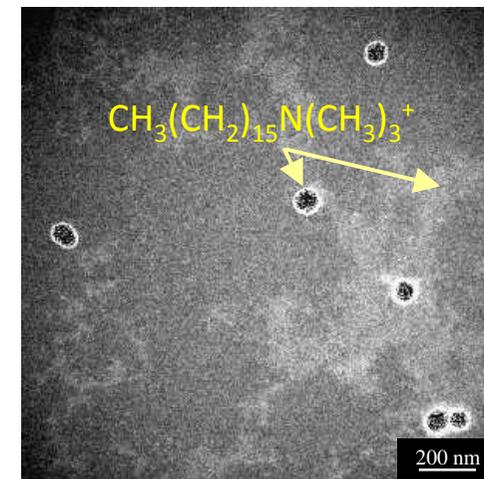
Renex  $10^{-1}$  M



SDS  $10^{-1}$  M



CTAB  $10^{-1}$  M

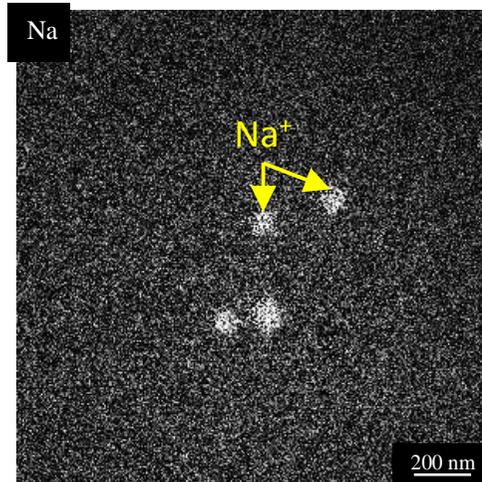


- Os tensoativos são retidos na superfície das partículas, não sendo verificada sua presença no interior destas
- São observados depósitos de tensoativos distribuídos com formato irregular em algumas regiões sobre o substrato

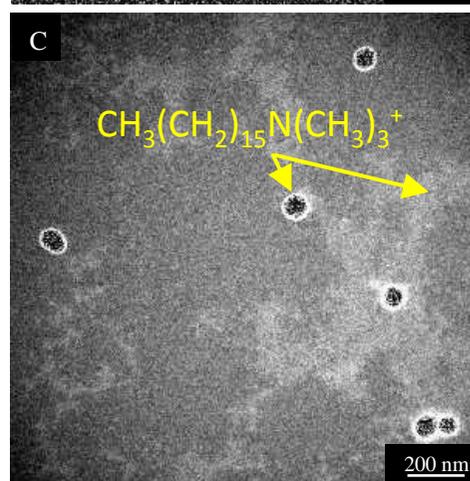
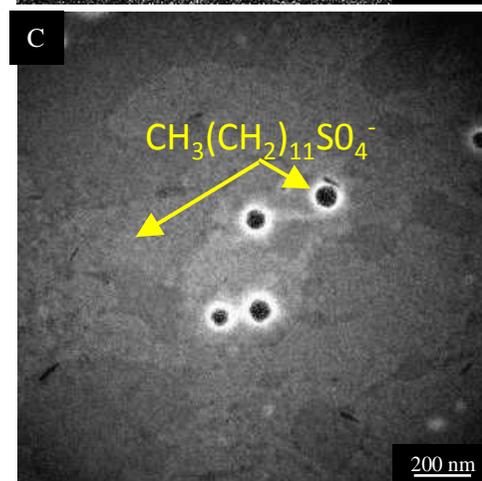
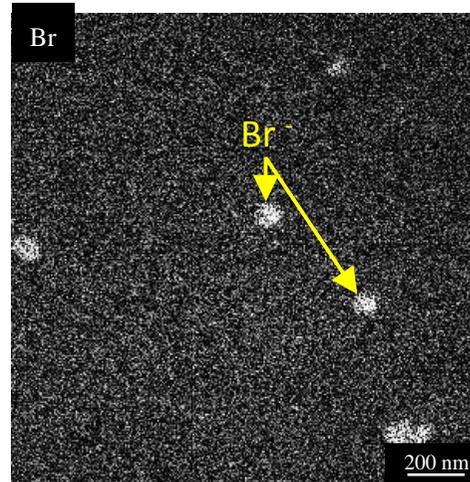
# Sorção dos contra-íons

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?