

Colóides: estruturas esféricas com dimensões típicas na faixa de 1 μm a 1 nm.

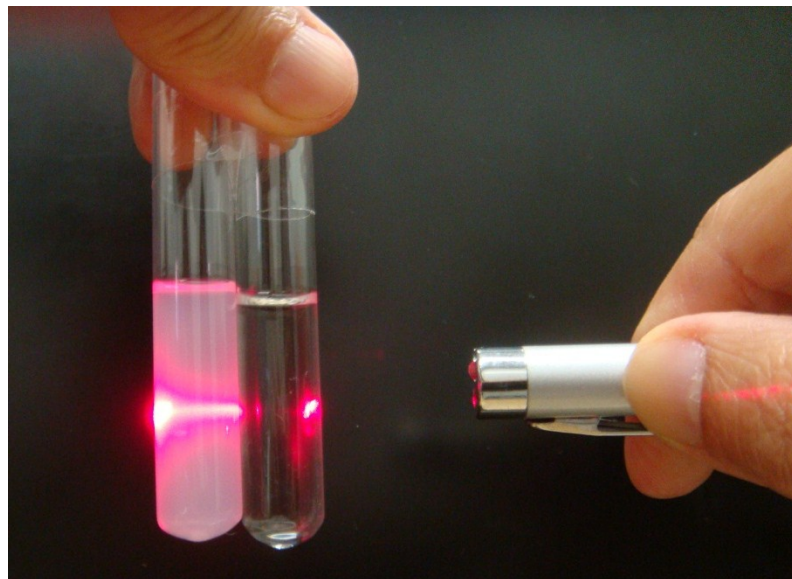
Dispersões coloidais são compostas por uma fase dispersa (colóides) e uma fase contínua.

		Continuous phase		
		Gas	Liquid	Solid
Dispersed phase	Gas	None	Foam (shaving cream)	Solid foam (polystyrene cup)
	Liquid	Liquid aerosol (fog, mist)	Emulsion (mayonnaise, milk)	Gel (gelatin)
	Solid	Solid aerosol (dust, smoke)	Sol (paint, mud)	Solid sol (Stained glass)

Como diferenciar dispersões coloidais de soluções verdadeiras?

coloides dispersam fortemente a luz, pois as partículas dispersas têm tamanhos semelhantes ao comprimento de onda da luz visível → **efeito de Tyndall**

Macromoléculas dissolvidas em um solvente assumem dimensões coloidais ($< \sim 20$ nm) e causam espalhamento de luz difícil de ser observado a olho nu



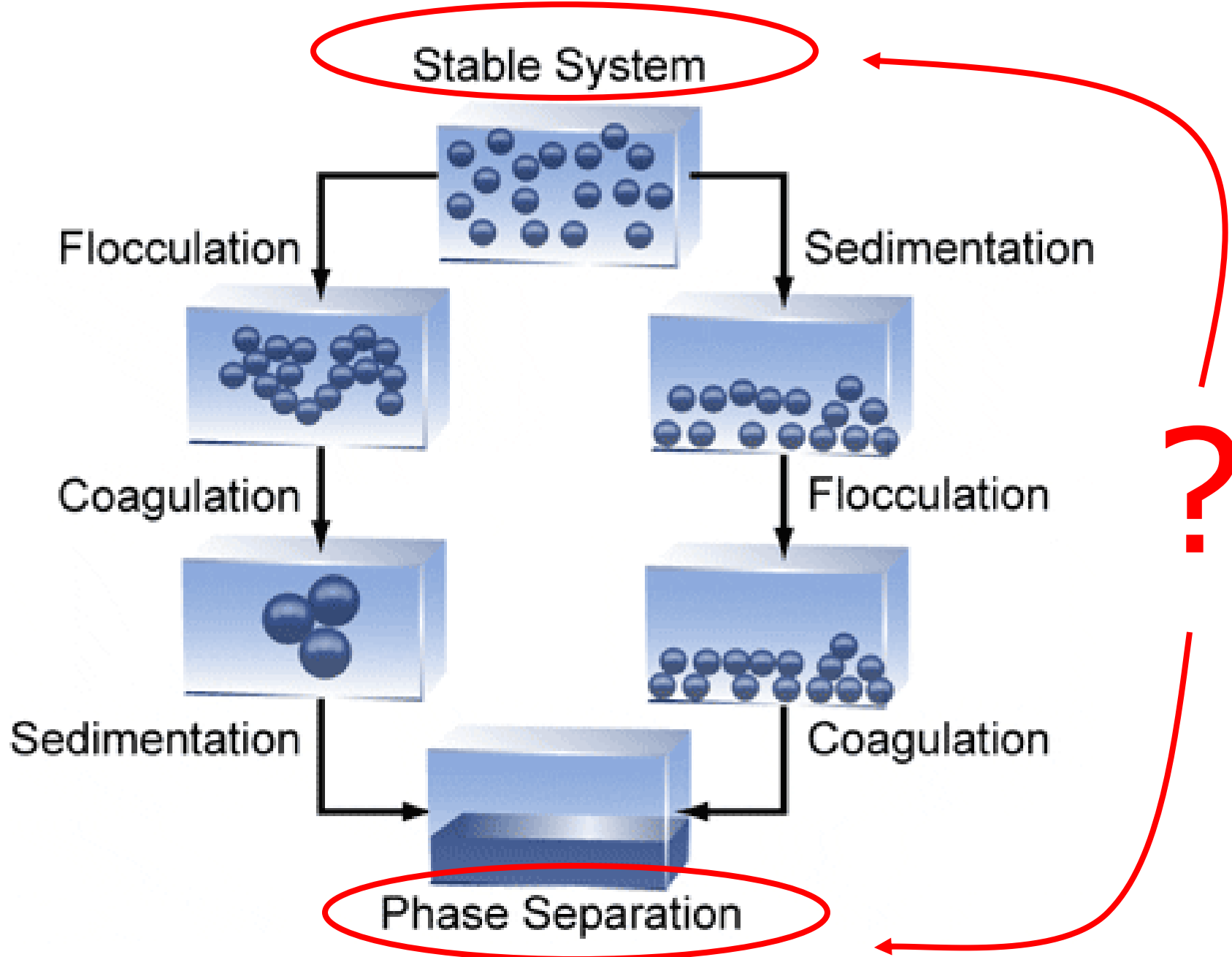
Do que depende a estabilidade coloidal?

Fundamentalmente das interações entre a fase dispersa e o meio dispersante

Coloides liofílicos → interações favoráveis com o meio
alta estabilidade → 😊

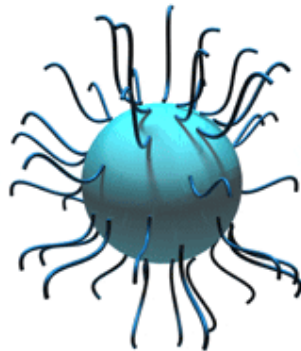
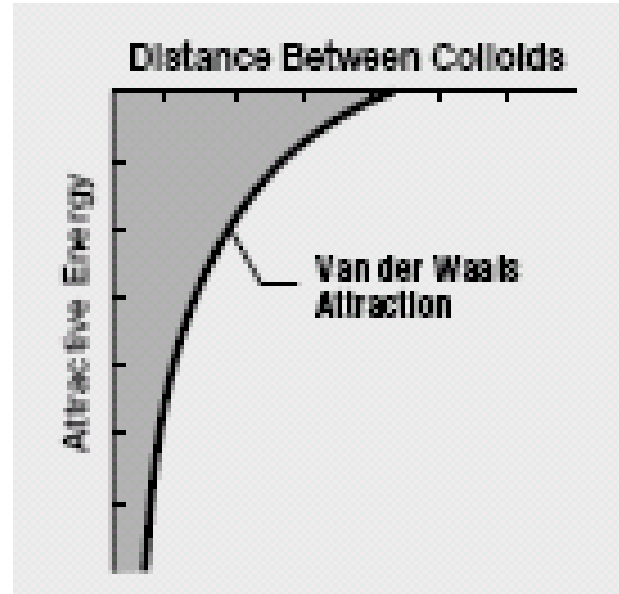
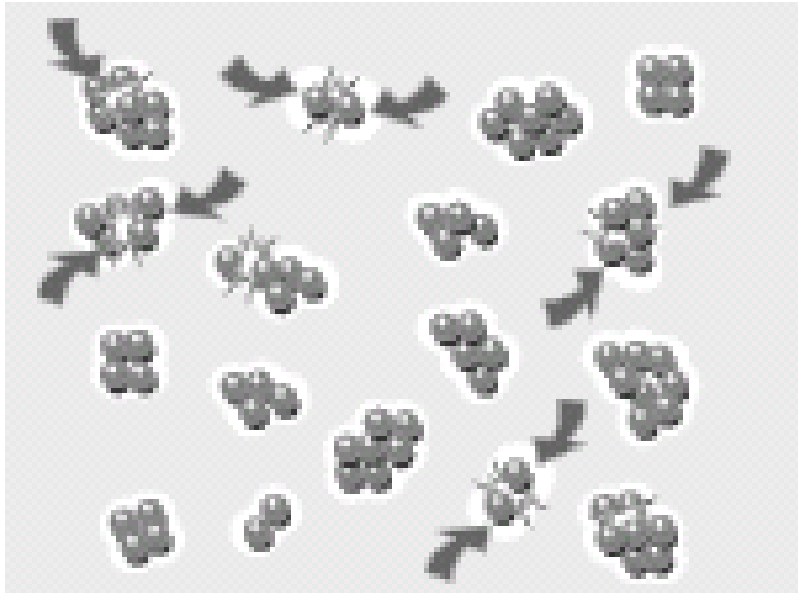
Coloides liofóbicos → interações desfavoráveis com o meio
baixa estabilidade → ☹️

Estabilidade somente uma questão de tempo?

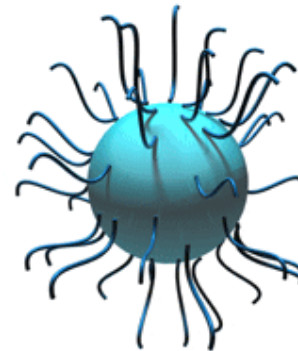


Partículas neutras

Forças atrativas de van der Waals → agregação
Repulsão estérica → estabilização



Steric stabilization

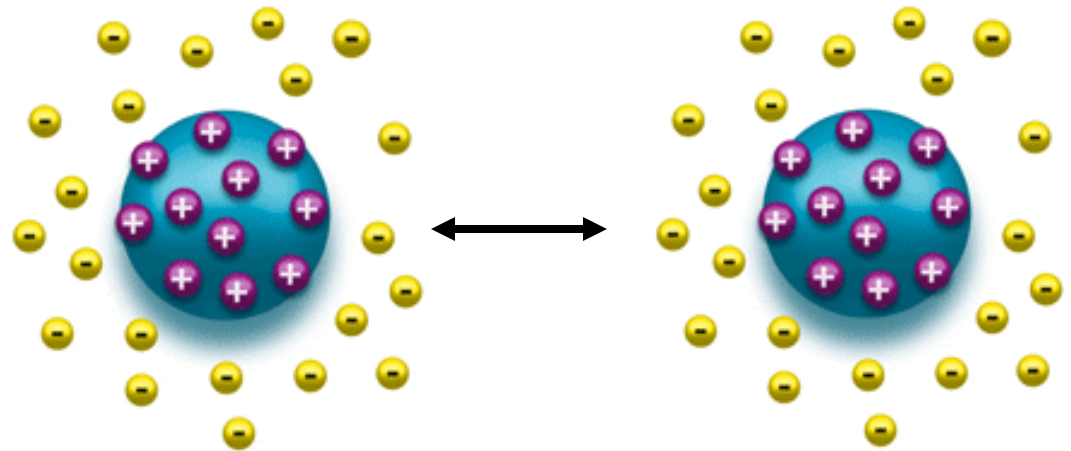
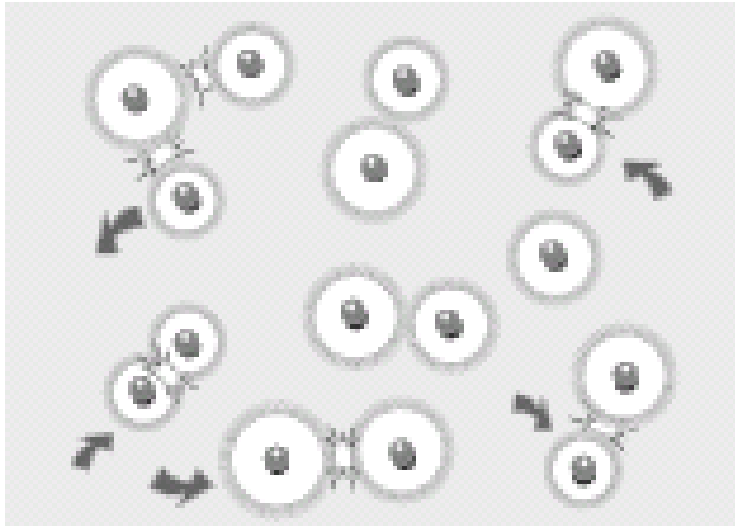


Steric stabilization

Partículas carregadas

Atração eletrostática → agregação

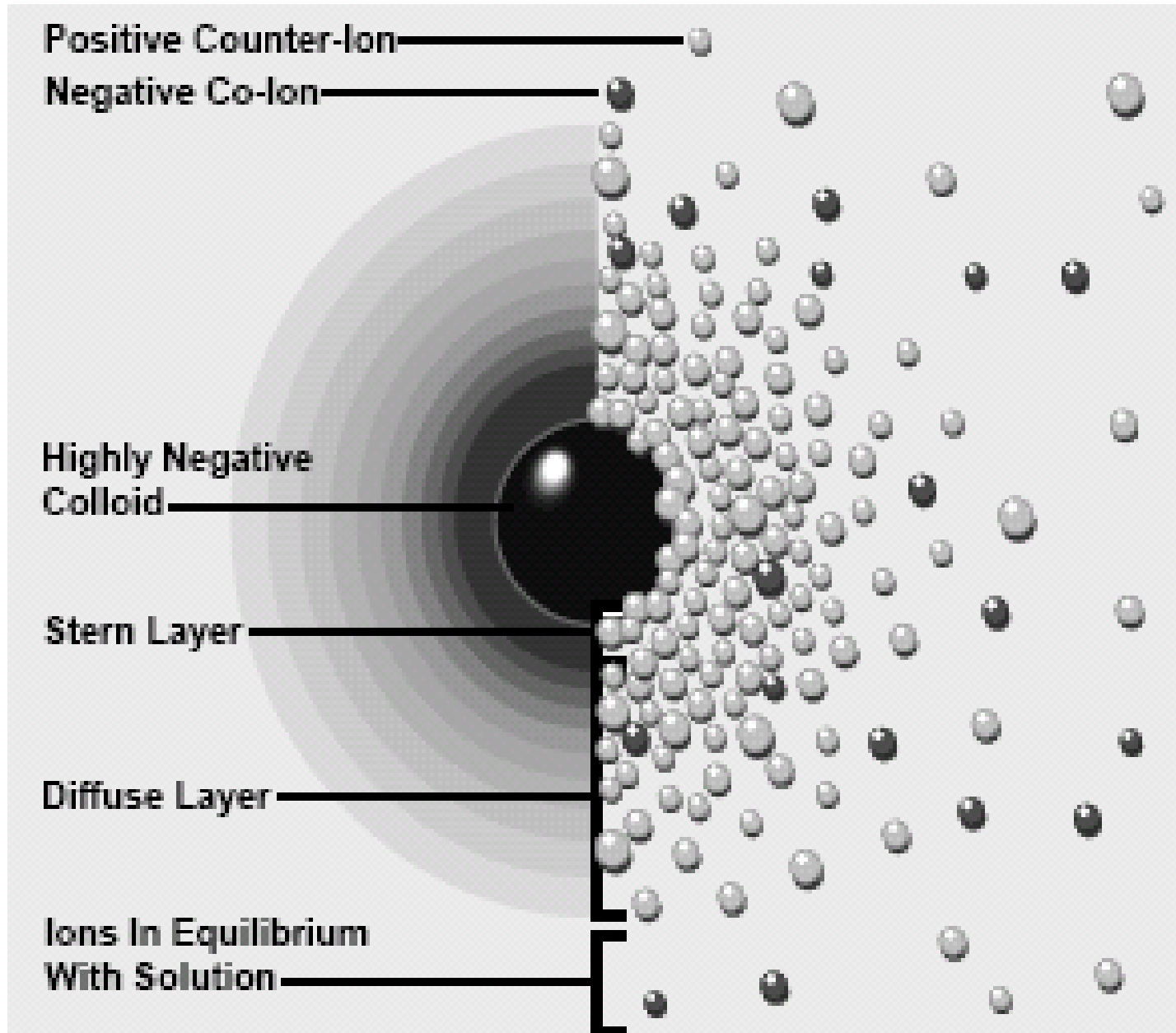
Repulsão eletrostática → estabilização

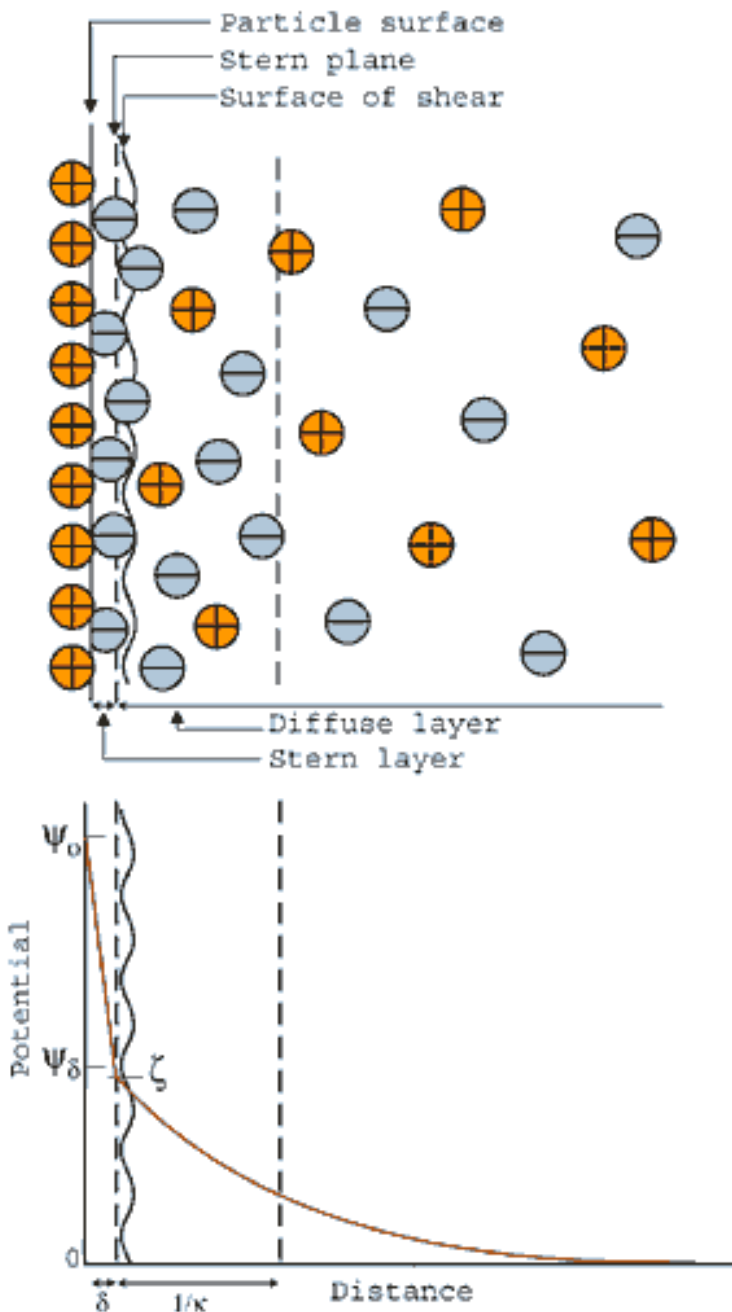


Electrostatic stabilization

Electrostatic stabilization

Interfaces carregadas





Quase todos os materiais macroscópicos ou particulados em contato com um líquido adquirem uma carga elétrica em sua superfície. Essa carga pode aparecer através da:

- dissociação de grupos ionizáveis na superfície da partícula;
- a adsorção diferencial de íons da solução na superfície da partícula;
- própria síntese.

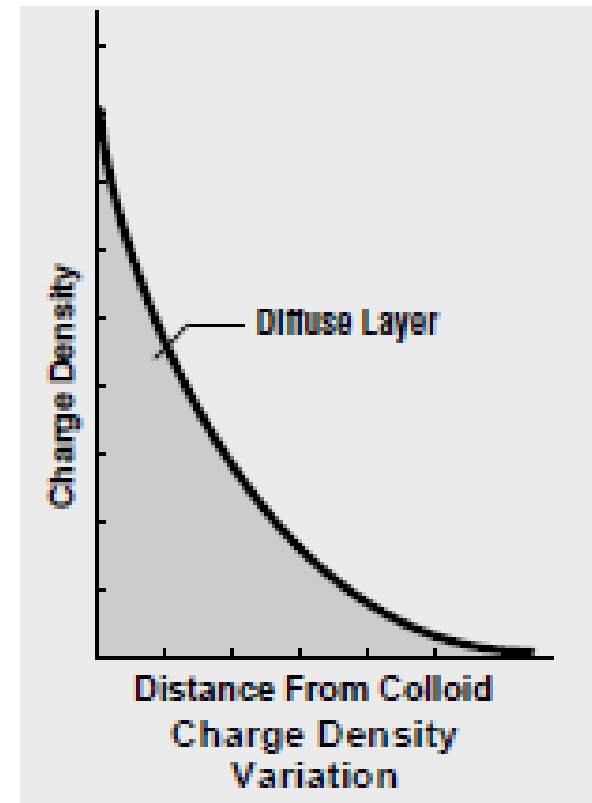
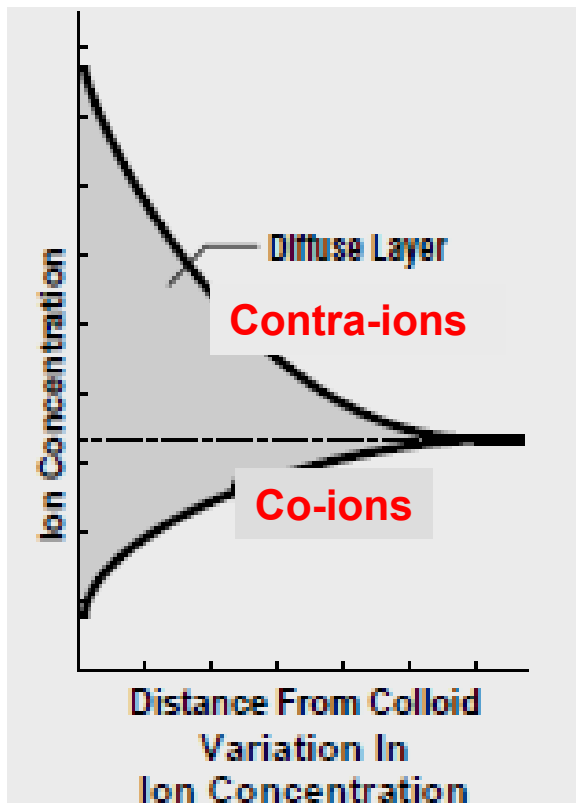
A carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contra-íons junto à superfície. Assim, forma-se uma dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido.

O que é o potencial zeta?

O potencial da superfície parcialmente blindado, ou o potencial no plano de cisalhamento. A partir do plano de cisalhamento, a diminuição do potencial decai exponencialmente com a distância.

Modelo de Gouy-Chapman

- Na superfície carregada as cargas estão distribuídas uniformemente;
- Os contra-íons adsorvem sobre a superfície carregada, formando uma camada;
- A segunda camada, camada difusa, é formada por íons distribuídos segundo Boltzmann;
- A constante dielétrica do solvente influencia a dupla camada.



Aproximação de Debye-Hückel

Aplica-se somente para baixos valores de potenciais

Superfície planar:

$$\Psi = \Psi_0 \exp [-\kappa x]$$

Ψ_0 = potencial quando $x = 0$

x = distância a partir da superfície carregada

$$\kappa^2 = [(e^2 / \epsilon k_B T) \sum z_i^2 n_i],$$

n_i = número de íons/ m^3 e z_i = carga

Superfície esférica:

$$\Psi = \Psi_0 (R/r) \exp [-\kappa(r-R)]$$

r = distância de qualquer ponto até o centro da partícula

R = raio da partícula

Significado físico do parâmetro de Debye-Hückel κ

adimensional

$$\Psi = \Psi_0 \exp [-\kappa x]$$

Unidade de κ é m^{-1}

κ^{-1} é comumente denominada de espessura da camada difusa

$$\kappa^2 = [(e^2 / \epsilon k_B T) \sum z_i^2 n_i]$$

n_i = número de íons/ m^3 e z_i = carga

n_i / N_{Avog} = número de moles de íons em $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$

$M_i = n_i / (N_{\text{Avog}} 1000)$, M_i = concentração molar dos íons

$$\kappa = [(1000 e^2 N_{\text{Avog}} / \epsilon k_B T) \sum z_i^2 M_i]^{1/2}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$$

$$\kappa^2 = \left[(1000 e^2 N_{\text{Avog}} / \varepsilon k_B T) \sum z_i^2 M_i \right]$$

$$\kappa^2 = \frac{[(1000 (1,6 \cdot 10^{-19})^2 (6,02 \cdot 10^{23}) (\sum z_i^2 M_i))]}{(78,54)(8,85 \cdot 10^{-12})(1,38 \cdot 10^{-23})(298)}$$

$$\kappa = 2,32 \cdot 10^9 (\sum z_i^2 M_i)^{1/2}$$

Força iônica do meio (I)

$$\kappa = 2,32 \cdot 10^9 (\sum z_i^2 M_i)^{1/2}$$

Efeito da carga sobre κ

Cálculo de κ a 298K para solução aquosa de um eletrólito 0,01 mol/L, cujo cátion e ânion são monovalentes (1 :1), por exemplo NaCl.

$$\kappa = 2,32 \cdot 10^9 (0,02)^{1/2} = 3,29 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$$

$$\kappa^{-1} = 3,04 \text{ nm}$$

Se eletrólito 2:1, por exemplo MgCl_2

$$\kappa = 2,32 \cdot 10^9 (0,06)^{1/2} = 5,69 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$$

$$\kappa^{-1} = 1,76 \text{ nm}$$

$$\kappa = 2,32 \cdot 10^9 (\sum z_i^2 M_i)^{1/2}$$

Efeito da molaridade sobre κ

Cálculo de κ a 298K para solução aquosa de um eletrólito 1:1 quando a concentração é 0,01 mol/L

$$\kappa = 2,32 \cdot 10^9 (0,02)^{1/2} = 3,29 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$$

$$\kappa^{-1} = 3,04 \text{ nm}$$

Se a concentração é 0,001 mol/L

$$\kappa = 2,32 \cdot 10^9 (0,002)^{1/2} = 1,037 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$$

$$\kappa^{-1} = 9,64 \text{ nm}$$

Se a concentração é 0,1 mol/L

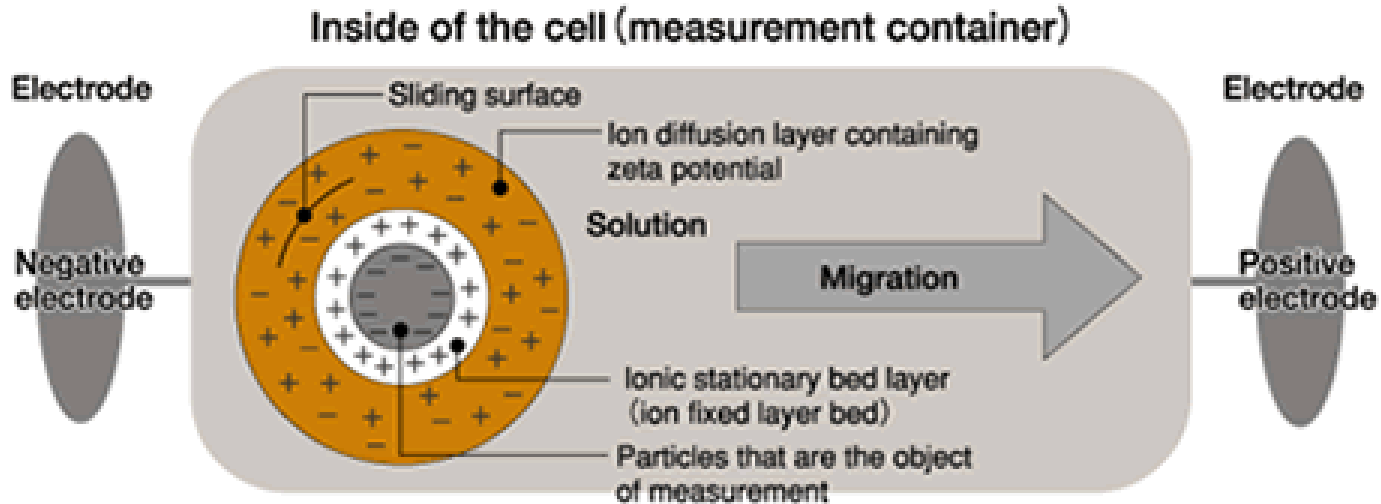
$$\kappa = 2,32 \cdot 10^9 (0,2)^{1/2} = 10,37 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$$

$$\kappa^{-1} = 0,964 \text{ nm}$$

Se a estabilidade coloidal de partículas carregadas depende da repulsão eletrostática, e esta por sua vez depende da espessura da camada difusa (κ^{-1}), então:

- Quanto maior a concentração de eletrólito no meio, menor será a distância na qual ainda existe potencial eletrostático (Ψ) significativo e, portanto, mais favorável será a agregação das partículas.
- Íons de maiores valências provocam a diminuição da distância na qual ainda existe potencial eletrostático (Ψ) significativo e, portanto, favorecem a agregação das partículas.

Como medir o potencial?



Aplica-se uma ddp, a partícula se move em direção ao pólo de carga oposta. No início há resistência devido à viscosidade do meio, mas em algum momento o equilíbrio entre forças eletrostáticas atrativas e resistência ao fluxo é atingido e a mobilidade eletroforética (μ , em $\text{mV}^{-1}\text{s}^{-1}$) passa a ser constante.

Equação de Henry

$$\mu = \frac{\varepsilon \zeta f(\kappa R)}{1,5 \eta}$$

ζ = potencial zeta

η = viscosidade do meio

$f(\kappa R)$ = função de Henry

R é o raio da partícula

Por que o potencial zeta é importante?

O potencial zeta é um indicador útil da carga superficial e pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais.

$$q = 4\pi\epsilon\zeta R(1 + \kappa R)$$

Quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera as forças de van der Waals, as quais promovem agregação.

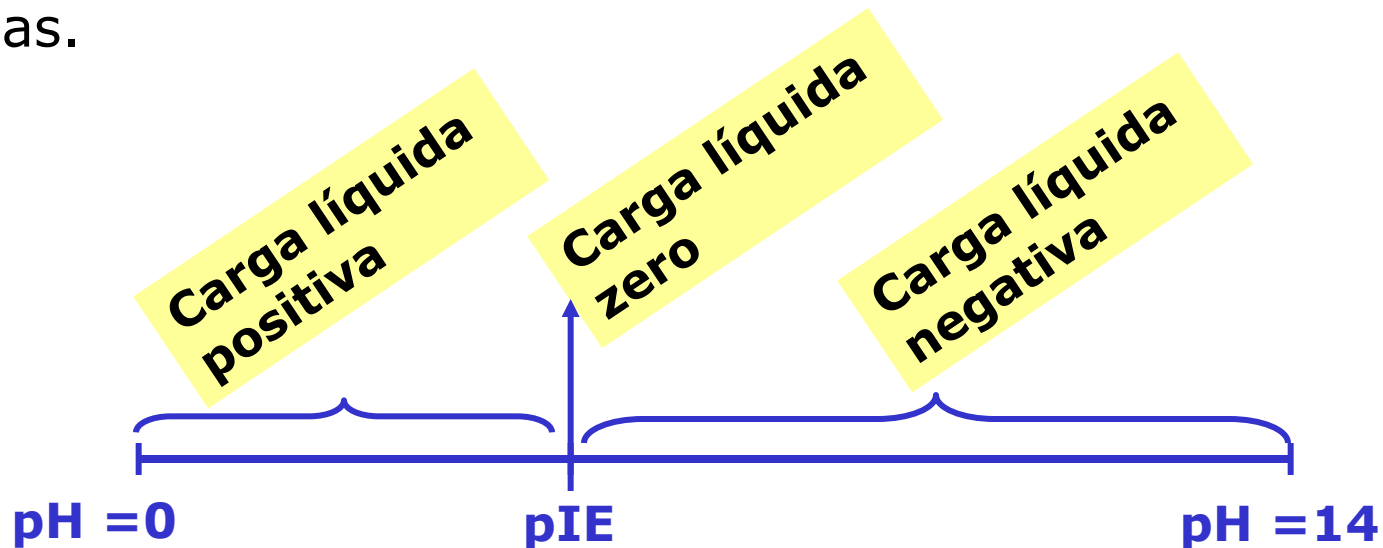
Potencial zeta mais elevado implica em dispersão mais estável; valores baixos podem indicar instabilidade coloidal que pode levar à agregação.

O potencial zeta muda com:

- o Concentração de eletrólitos;
- o Concentração de íons que determinam o potencial, pH por exemplo;
- o Concentração de surfactantes.

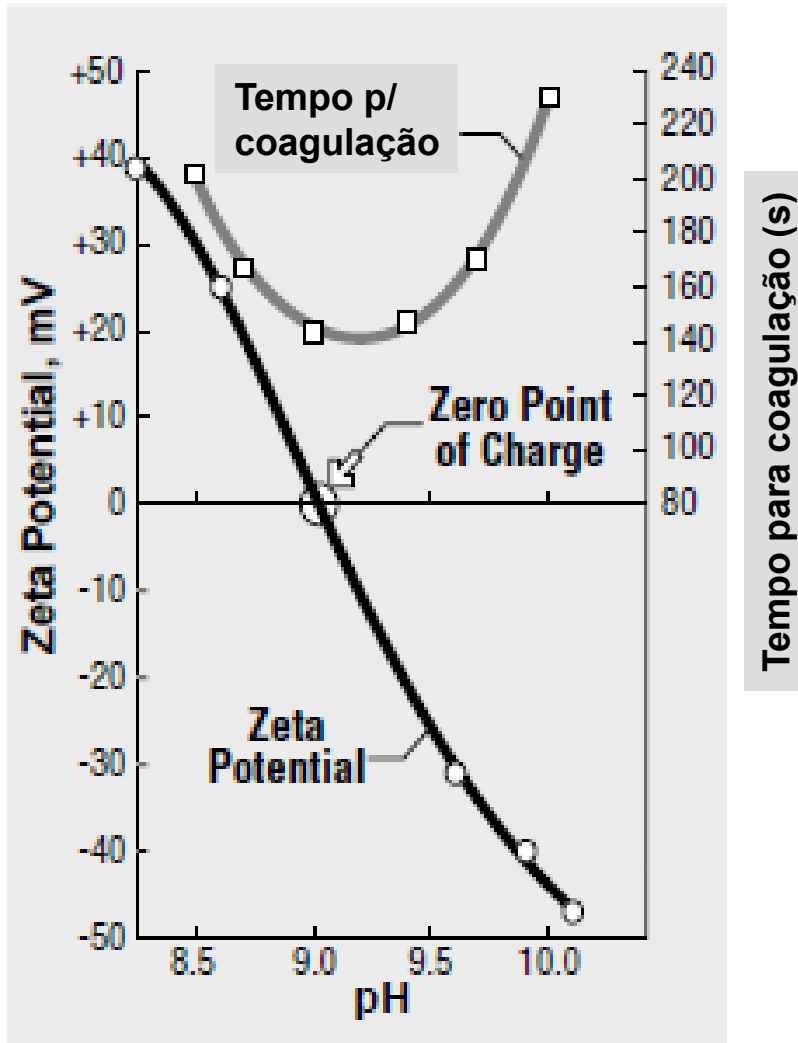
•A concentração do íon determinante do potencial na qual o potencial zeta é zero é definida como o ponto isoelétrico (pIE) = Ponto de carga líquida zero.

•No pIE a estabilidade coloidal e a mobilidade eletroforética são mínimas.



<u>Material</u>	<u>pH no pIE</u>
Sílica (SiO_2)	2
Anatase (TiO_2)	4
Zircônia (ZrO_2)	4
Óxido estânico (SnO)	6
Hematita (Fe_2O_3)	8
Alumina (Al_2O_3)	9
Óxido de chumbo (PbO)	10
Magnésia (MgO)	12

Alumina



Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek Teoria DLVO

$$V_T = V_A + V_R$$

$V_A = -AR/(12 D) \rightarrow$ potencial devido às forças dispersivas atrativas

A = constante de Hamaker (de 10^{-20} J a 10^{-19} J)
e D = distância entre as superfícies das esferas

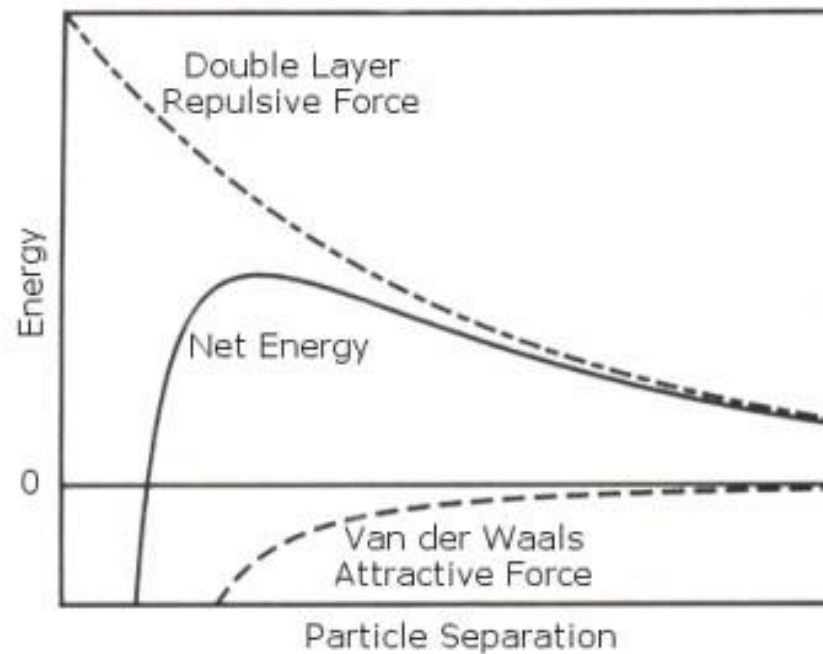
$$V_R = + 4\pi R^2 \epsilon \Psi_0^2 \exp(-\kappa D)/(D + 2R)$$

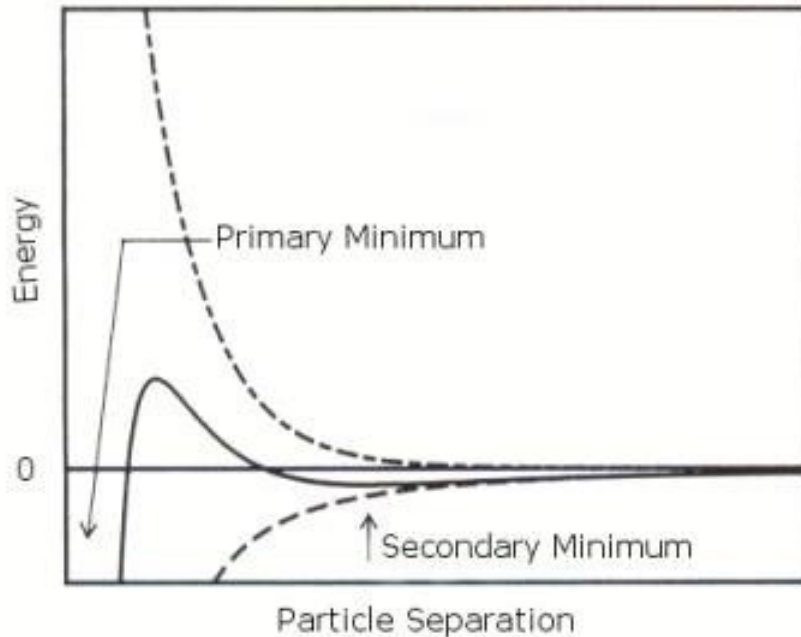
R = raio da partícula

Quando $D = 1/\kappa$, $V_R = 0$

Teoria DLVO

Variação da energia resultante do balanço entre forças atrativas de van der Waals e repulsivas devido à dupla camada elétrica em função da distância de separação





Variação da energia resultante do balanço entre forças atrativas de van der Waals e repulsivas devido à dupla camada elétrica em função da distância de separação em alta força iônica

Mínimo secundário: floculação, característico de fraca adesão reversível entre as partículas. Estes flocos fracamente aderidos não se desfazem sob movimento Browniano, mas podem se dissociar se houver agitação vigorosa.

Mínimo primário: coagulação, agregação irreversível, os flocos não se dissociam sob agitação vigorosa. $V_A + V_R = 0$

A concentração mínima de sal para induzir a coagulação da dispersão é a **concentração crítica de coagulação (CCC)**

Do que depende a CCC?

- da uniformidade de tamanho das partículas coloidais;
- do potencial de superfície;
- do valor de A (constante de Hamaker);
- da valência dos íons

regra *Schulze-Hardy* de 1900: quanto maior a valência do contra-íon, menor será a estabilidade

$$\kappa^2 = \left[(1000 e^2 N_{\text{Avog}} / \epsilon k_B T) \sum z_i^2 M_i \right]$$

Dispersão é instável quando:

$$V_T = -AR/(12 D) + 4\pi R^2 \varepsilon \Psi_0^2 \exp(-\kappa D)/(D + 2R) \leq 0$$

Dispersão é estável quando:

$$V_T = -AR/(12 D) + 4\pi R^2 \varepsilon \Psi_0^2 \exp(-\kappa D)/(D + 2R) > 0$$

**A pequeno e Ψ_0 grande favorecem a estabilidade
A grande e Ψ_0 pequeno favorecem a agregação**

Soluções aquosas de macromoléculas, oligômeros (PEG, por ex.) e sistemas auto-associados em água

Estabilidade = efeito de hidratação e repulsão da DCE

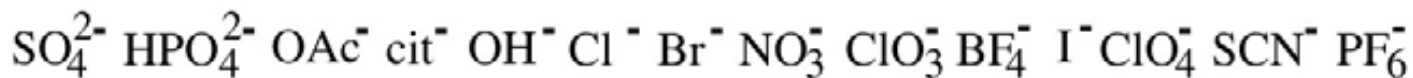
O que acontece com o sistema quando a força iônica do meio é aumentada?

- 1. De forma geral a espessura da camada difusa diminui, desestabilizando o sistema;**
- 2. Podem ocorrer interações específicas entre os íons e as macromoléculas;**
- 3. Dependendo do tipo de íon, este pode atrair moléculas de água mais fortemente para sua própria camada de hidratação, causando “salting-out”**

Efeitos dos íons da série de Hofmeister

HOFMEISTER SERIES

Cations



Anions

kosmotropic

chaotropic

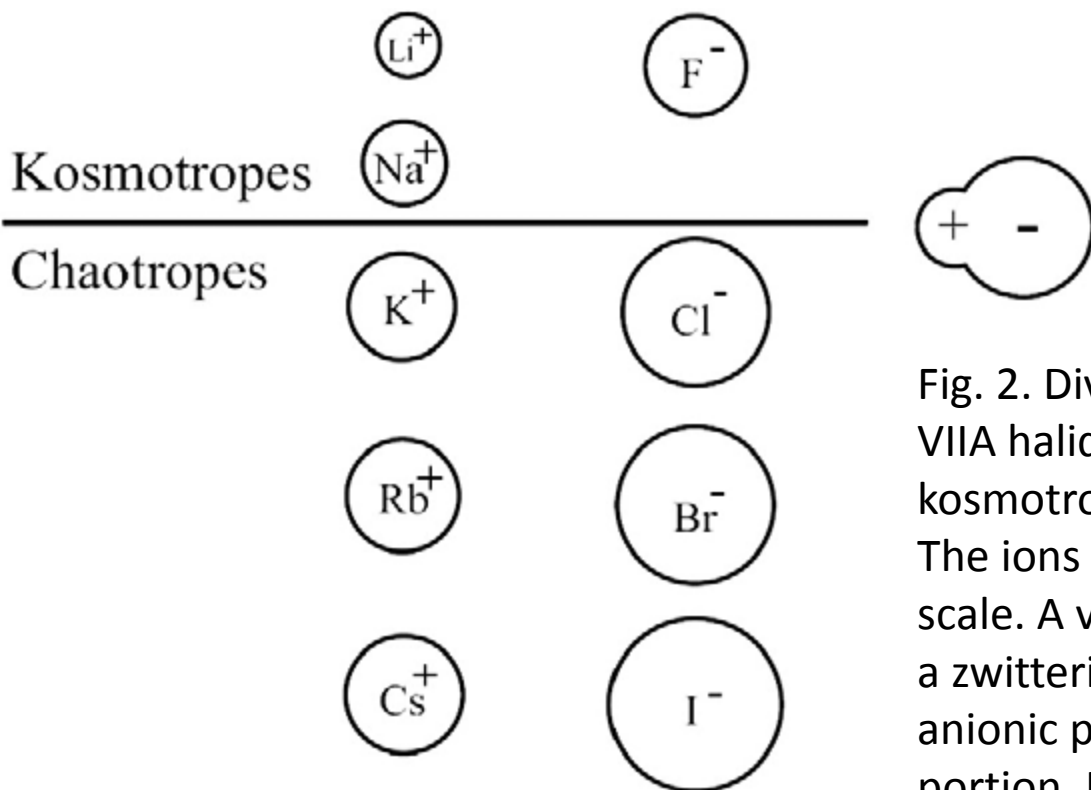
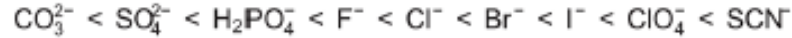


Fig. 2. Division of the group IA cations and the VIIA halide anions into strongly hydrated kosmotropes and weakly hydrated chaotropes. The ions are drawn approximately to scale. A virtual water molecule is represented by a zwitterion of radius 1.78 Å for the anionic portion and 1.06 Å for the cationic portion. In aqueous solution, Li^+ has 0.6 tightly attached water molecules, Na^+ has 0.25 tightly attached water molecules, F^- has 5.0 tightly attached water molecules, and the remaining ions have no tightly attached water (picture redesigned from [20••]).

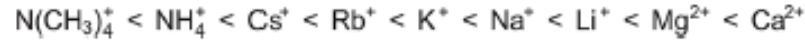
Aumento da força iônica (I) → interação específica, desidratação

Hofmeister Series

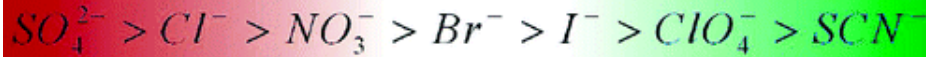
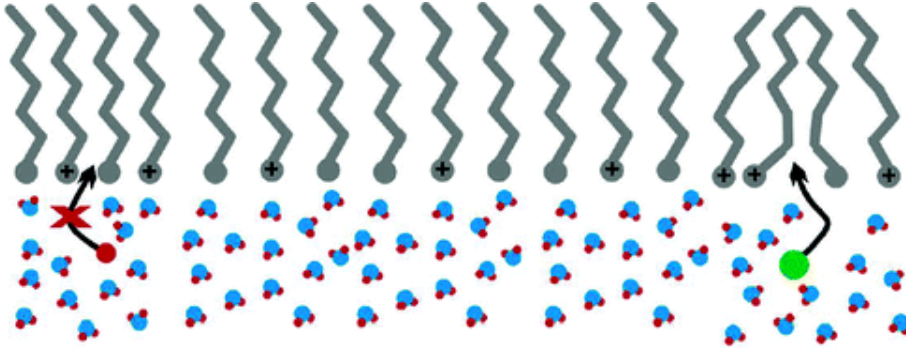


Salting-out

Salting-in



SFG-vibracional



Cosmotrópicos

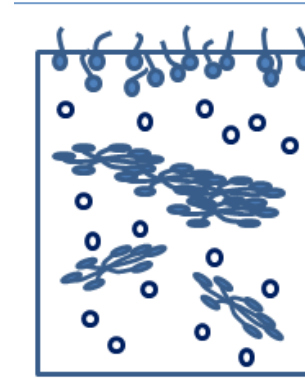
Atraem moléculas de água para sua camada de hidratação

Caotrópicos

> polarizabilidade

SAXS

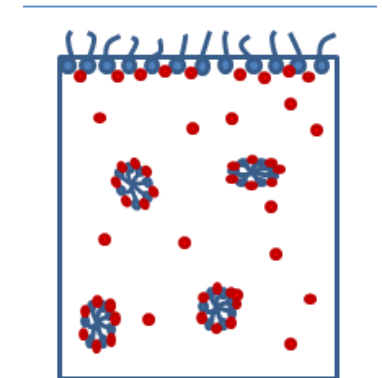
NaF



$$v = 2,8$$

$$\Delta\rho = 0 \text{ e}/\text{\AA}^3$$

NaSCN



$$v = 2,1$$

$$\Delta\rho = 0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$$

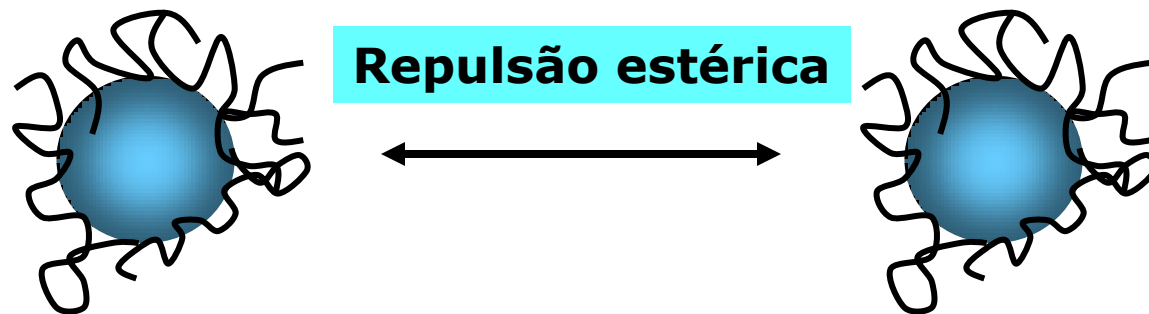
$$\sim 10\%$$

Cremer et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 10522

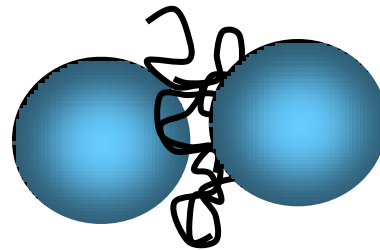
Zhang, Cremer, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 9, 1-18

No caso de partículas com Ψ_0 pequeno é comum adicionar um agente de proteção ou um estabilizante.
Por exemplo, partículas poliméricas usadas em tintas, cosméticos etc.

Agente: macromoléculas que adsorvem sobre a superfície das partículas.

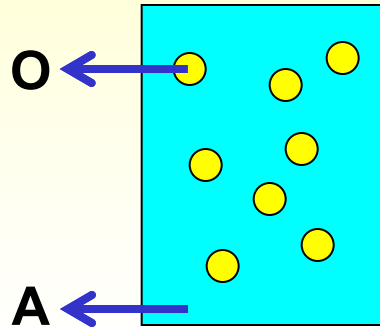


Se a concentração de agente for baixa, pode ocorrer a floculação por efeito "bridging"

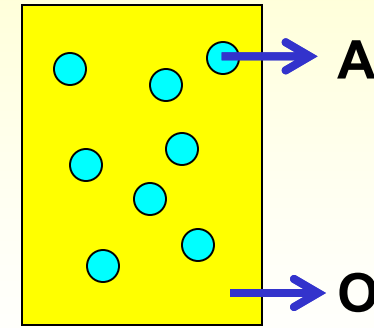


Emulsões

Emulsão de óleo em água O/A



Emulsão de água em óleo A/O



Nanoemulsão:

- Gotículas com diâmetro < 100 nm
- Termodinamicamente instável
- transparente

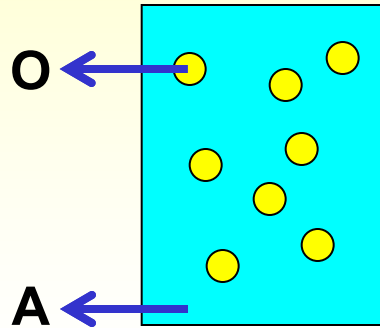
Miniemulsão:

- fase dispersa, fase contínua, emulsificante, co-emulsificante
- Gotículas com diâmetro variando de 50 nm a 400 nm

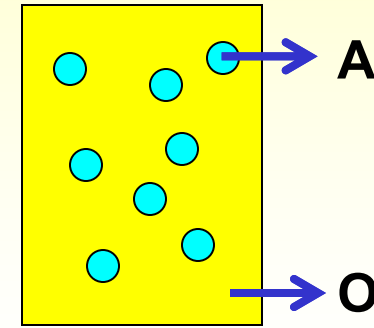
Microemulsão:

- fase dispersa entre 100 nm e 1000 µm
- Termodinamicamente estável
- opaca

Emulsão de óleo em água
O/A



Emulsão de água em óleo
A/O



The work, W , required to make an emulsion is:

$$W = \gamma \Delta A$$

where γ is the interfacial tension and ΔA is the change in surface area .

Methods of Preparing Emulsions

Spontaneous

Non-Spontaneous

Mechanical (Stirring or Shaking)

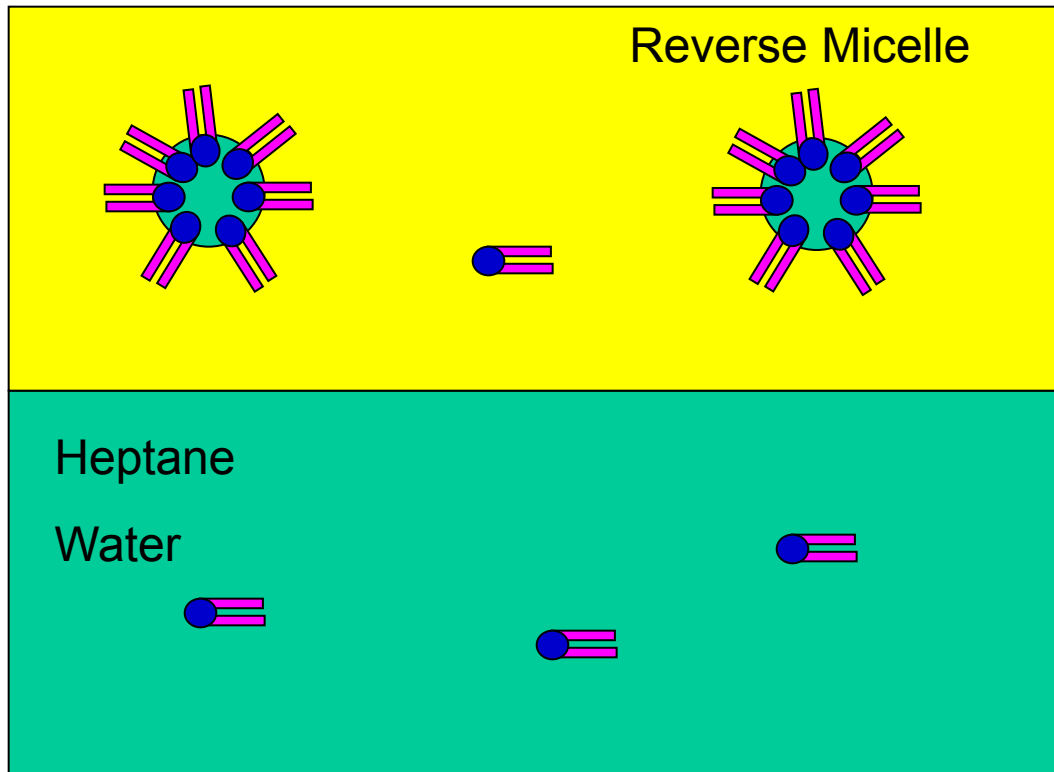
Ultrasonic Irradiation

Extrusion

Shear

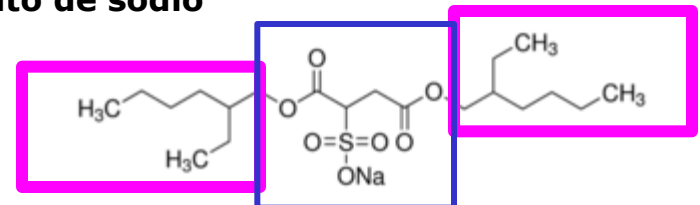
Inversion

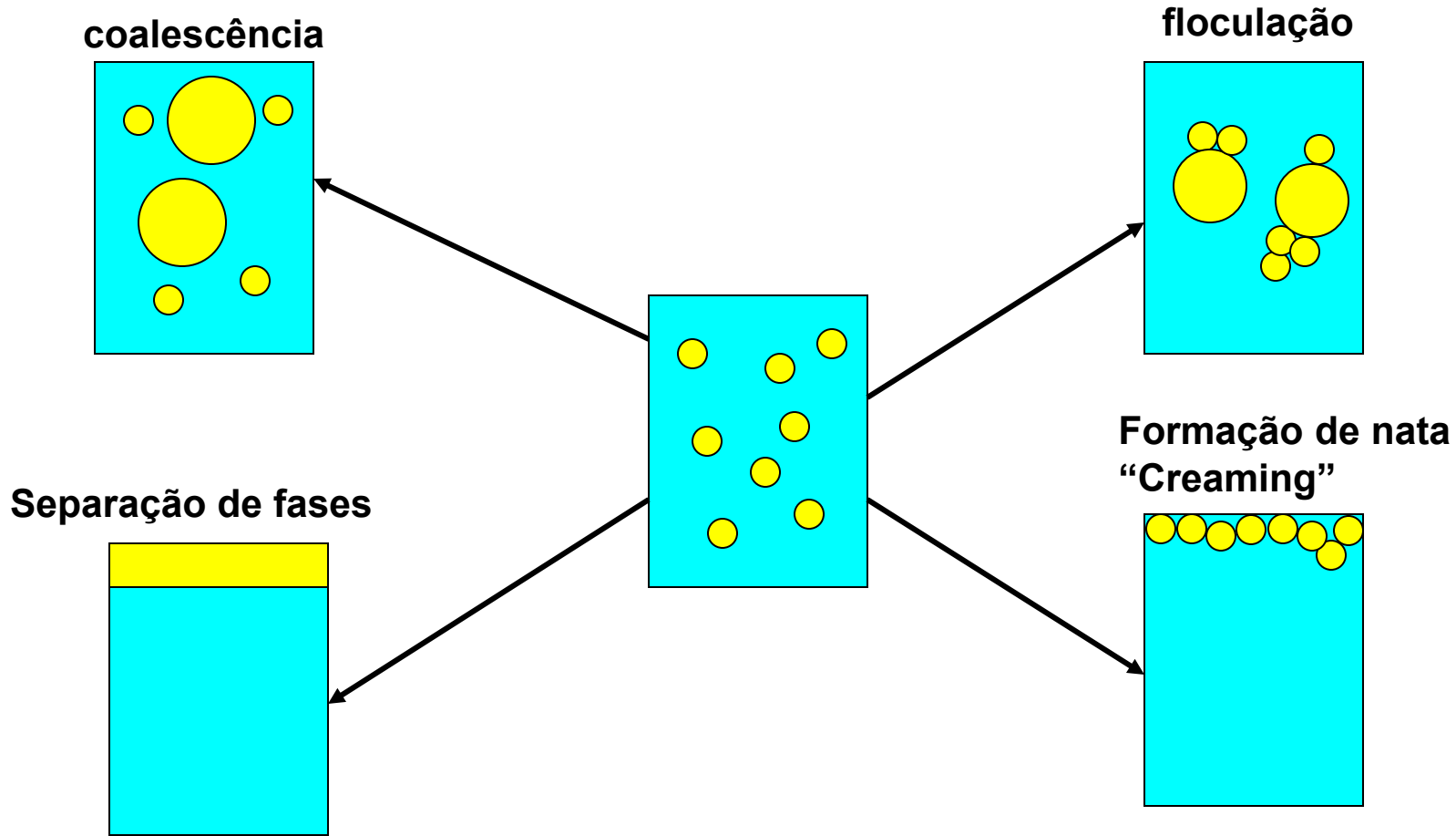
Spontaneously Formed AOT-Water-Heptane Winsor Type II (W/O) Microemulsion



AOT

Diocil sulfosuccinato de sódio





Diferenças entre densidade e índice de refração das fases da emulsão

	Estabilidade termodinâmica	Mecanismo de separação de fases	Aspecto	Diâmetro médio das gotas (nm)	Distribuição de tamanho de gotas
microemulsão	estável	coalescência	opaca	Entre 100 e 1000	estreita
nanoemulsão	instável	Envelhecimento de Ostwald	transparente	< 100	larga

Cite this: *Soft Matter*, 2012, **8**, 1719

www.rsc.org/softmatter

OPINION

Nanoemulsions *versus* microemulsions: terminology, differences, and similarities

David Julian McClements

DOI: 10.1039/c2sm06903b

Advanced Nanoemulsions

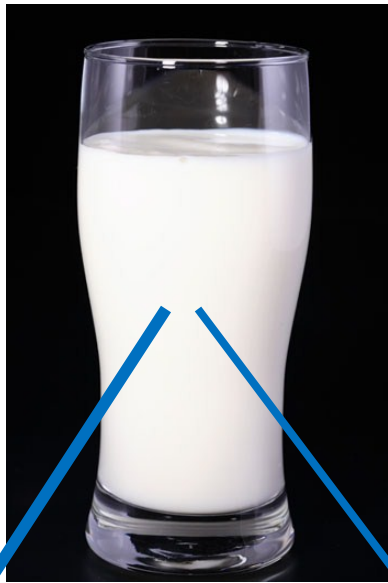
Michael M. Fryd and Thomas G. Mason

Annu. Rev. Phys. Chem. 2012. 63:493–518

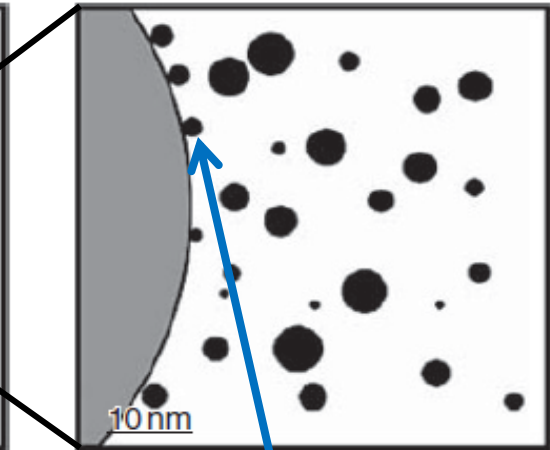
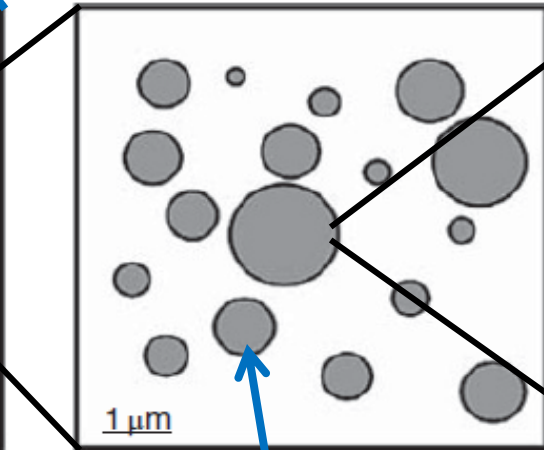
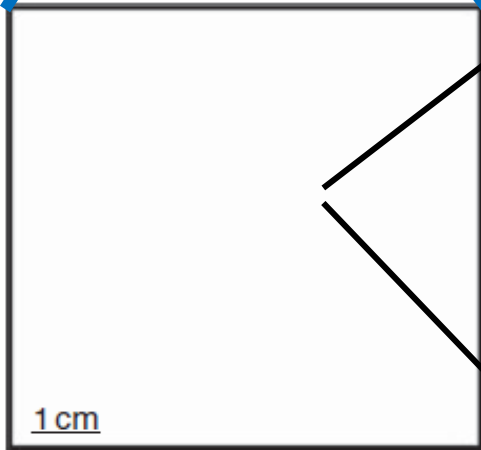
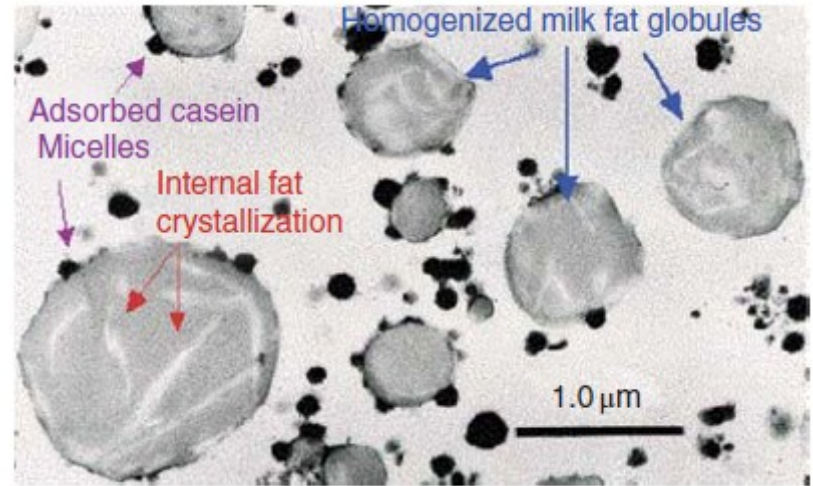
The *Annual Review of Physical Chemistry* is online at
physchem.annualreviews.org

This article's doi:

10.1146/annurev-physchem-032210-103436



A Glass of Milk
on Various
Length
Scales



Fat Globules Casein

Estabilidade do leite – potencial ζ em função do pH

System

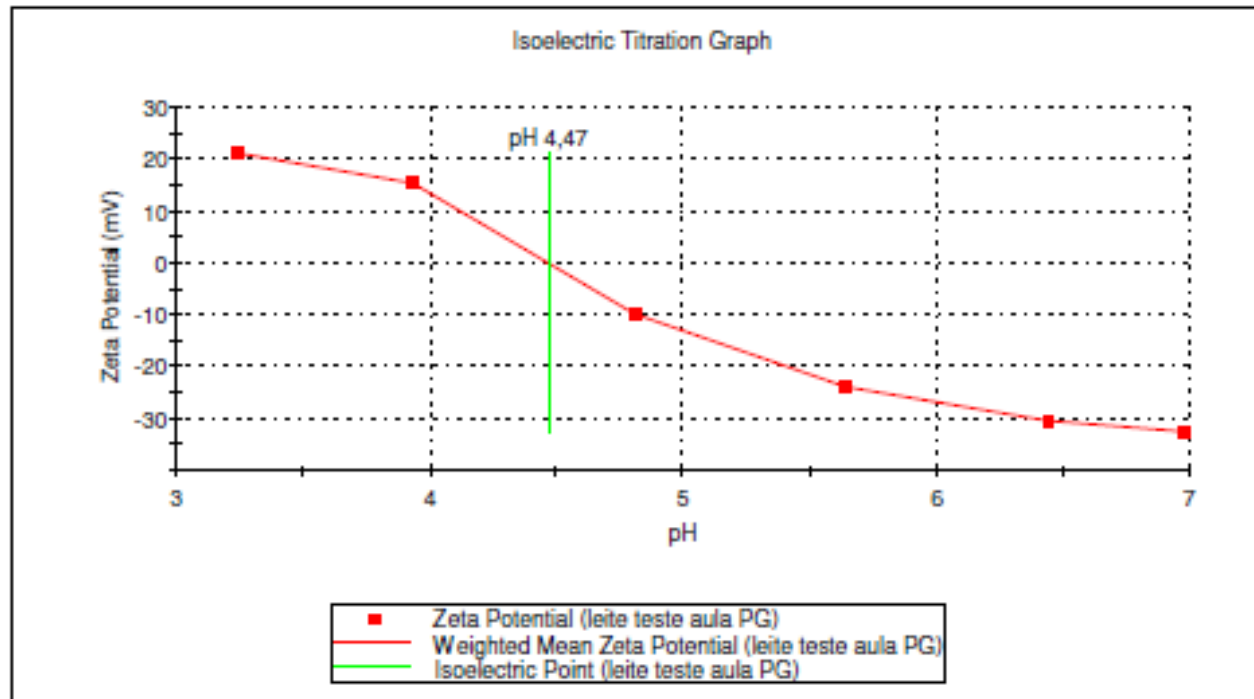
Cell Description: Clear disposable zeta cell

Titrimants	Type	Name	Concentration (M)
Bottle 1:	Acid	nitric acid	0,100
Bottle 2:	Base	sodium hydroxide	0,100
Bottle 3:	Not used		0,250

Results

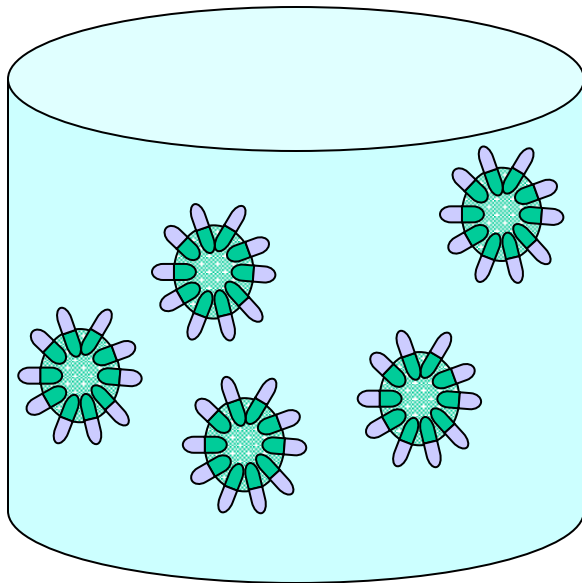
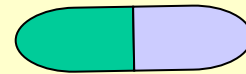
IEP(s) in (pH): 4,47

Total Injected Volume (mL): 0,277



Leite: emulsão água (azul claro) / gordura (verde)
estabilizada pela caseína

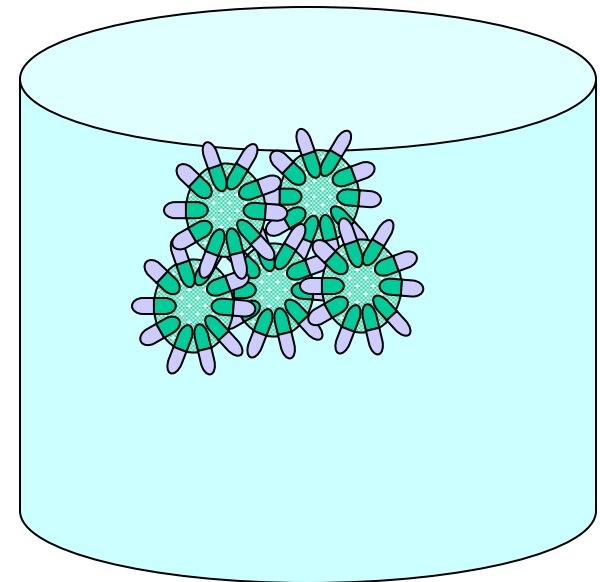
Caseína tem $pI = 4,6$ e boa porção de peptídeos hidrofóbicos (verde) que se orientam para a fase da gordura e peptídeos hidrofílicos (lilás) que se orientam para a fase aquosa.



Para $pH \sim 4,6$ ou



Adicionando
renina



Por que as emulsões desestabilizam?

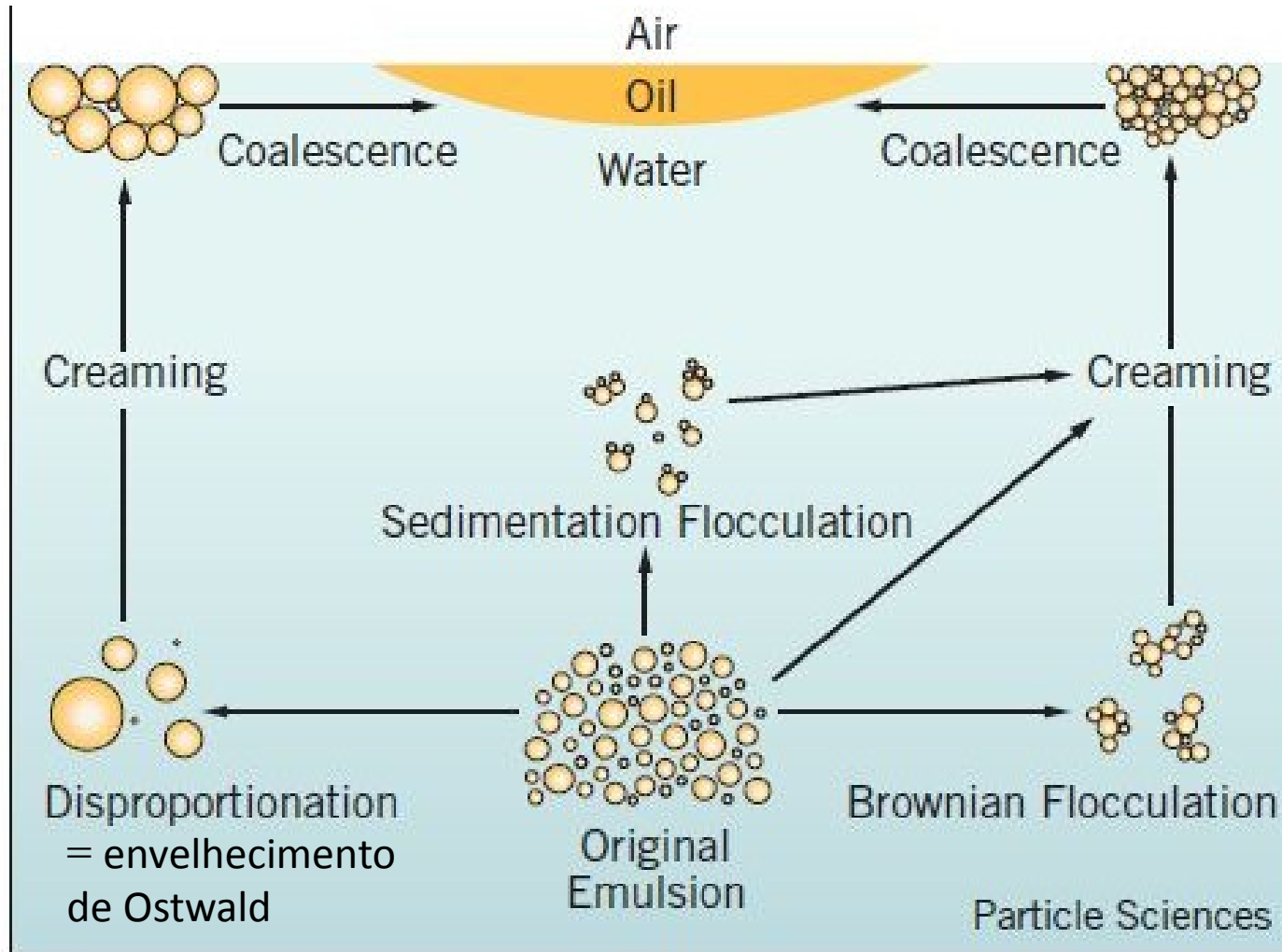
Forças atrativas entre as gotas (van der Waals)

Movimento Browniano, Difusão, Colisões

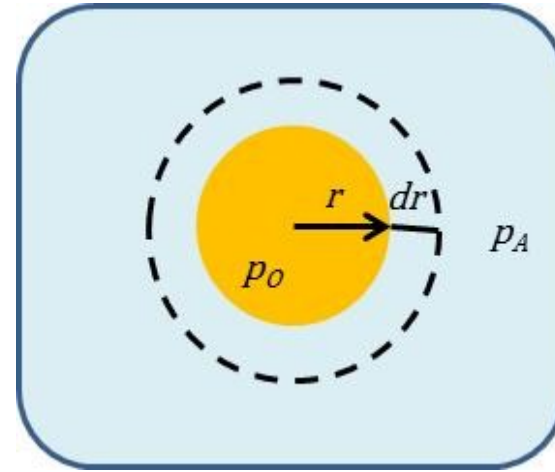
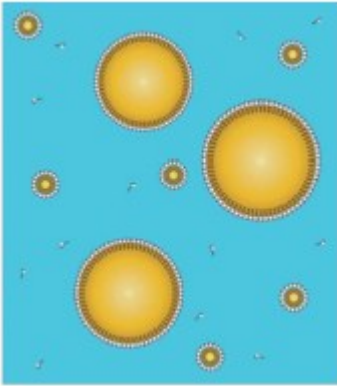
Diferença de densidade entre as fases (tendência a flotar ou sedimentar)

Instabilidade mecânica do filme interfacial

**Maior solubilidade da fase dispersa em gotas menores-
envelhecimento de Ostwald (“Ostwald Ripening”)
pronunciado em fases mais miscíveis**



Nanoemulsões e o mecanismo de envelhecimento de Ostwald



Para aumentar a area interfacial de dr , tem que realizar dW

$$dW = -p_o dV_o - p_A dV_A + \gamma_{o/A} dA \quad (1)$$

Onde $dV_o = 4\pi r^2 dr = -dV_A$ e $dA = 8\pi r dr$ são o aumento de volume e área da gota, respectivamente; p_o e p_A são as pressões no óleo e na água, respectivamente e $\gamma_{o/A}$ é a tensão interfacial entre óleo e água.

No equilíbrio, $dW = 0$ e a equação (1) pode ser reduzida a:

$$\Delta p = p_o - p_A = \frac{2\gamma_{o/A}}{r} \quad (2)$$

Mecanismo de envelhecimento de Ostwald

$$\mu_i^O(r) = \mu_i^O(\infty) + \frac{2\gamma_{O/A}}{r} \varphi_i \quad (3)$$

φ_i = fração molar volumétrica da fase óleo na emulsão

Quanto menor for a gotícula, maior será a pressão interna e o potencial químico nesta fase

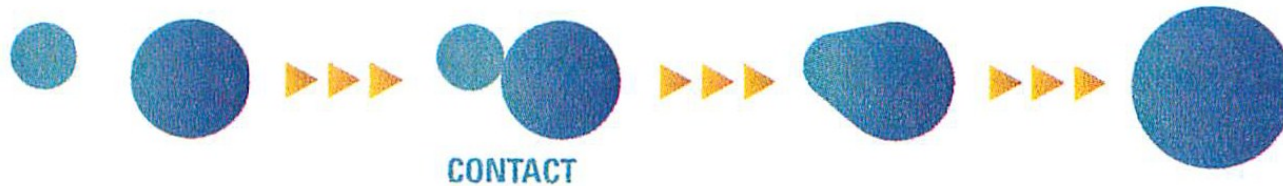
Se houver uma miscibilidade mínima do componente das gotículas no meio dispersante, as moléculas difundem através do meio para encontrar gotas maiores, onde o potencial químico é menor.

“gotas grandes crescem as custas das pequenas”

OSTWALD RIPENING

Unstabilized Particles

On contact, small particle with higher radial pressure feeds into larger particle



Stabilized Particles

Smaller particle with higher radial pressure evaporates more molecules into the medium
(amount depends on solubility in the medium and temperature)



Larger particle with smaller radial pressure condenses molecules from medium

Particle Sciences

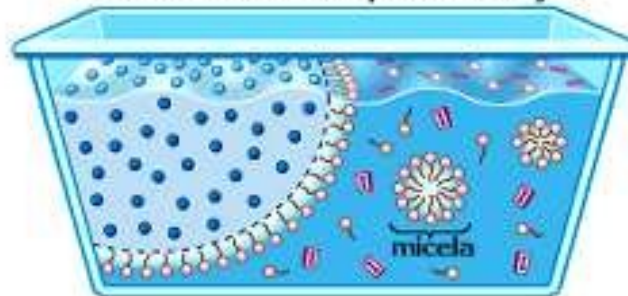
Como estabilizar as emulsões?

1. Abaixar a tensão interfacial (tensoativo)
2. Formar barreira por repulsão eletrostática ou estérica (tensoativo)
3. Obter gotas pequenas e uniformes (ultrassom)
4. Filme interfacial mecanicamente estável usando partículas solidas = "Pickering emulsion" (asfaltenos em A/O)
5. Alta viscosidade da fase contínua (\downarrow coef difusão da fase dispersa)

Polimerização em emulsão

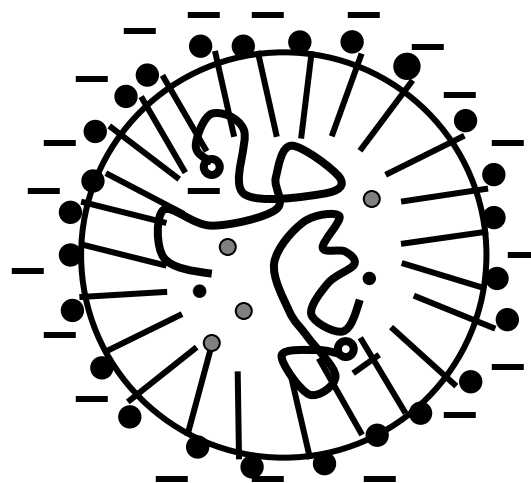
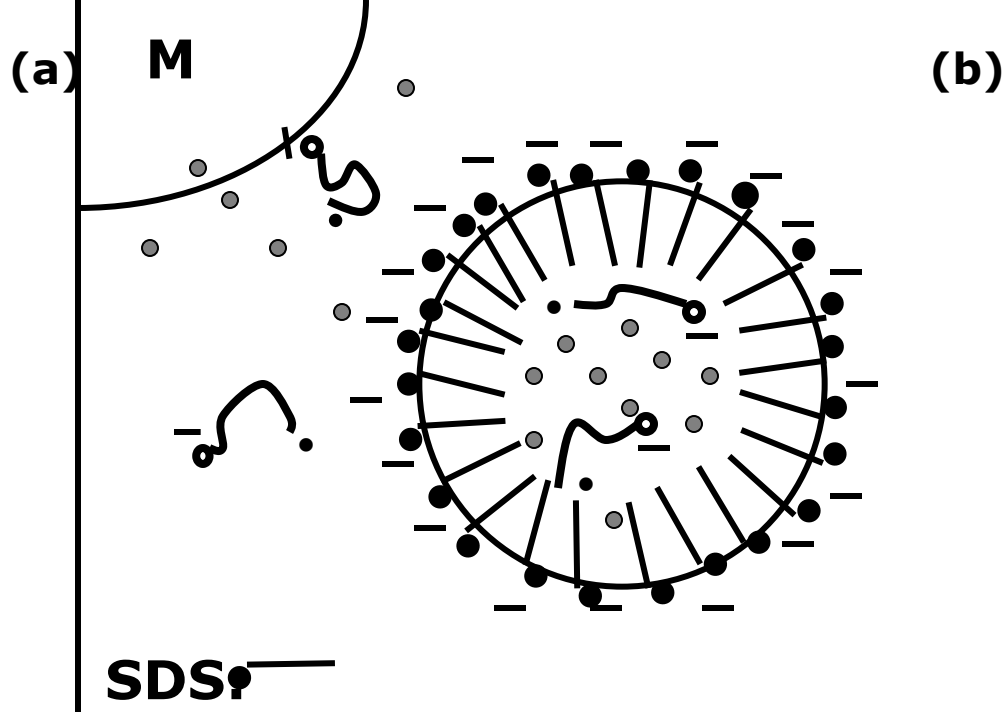
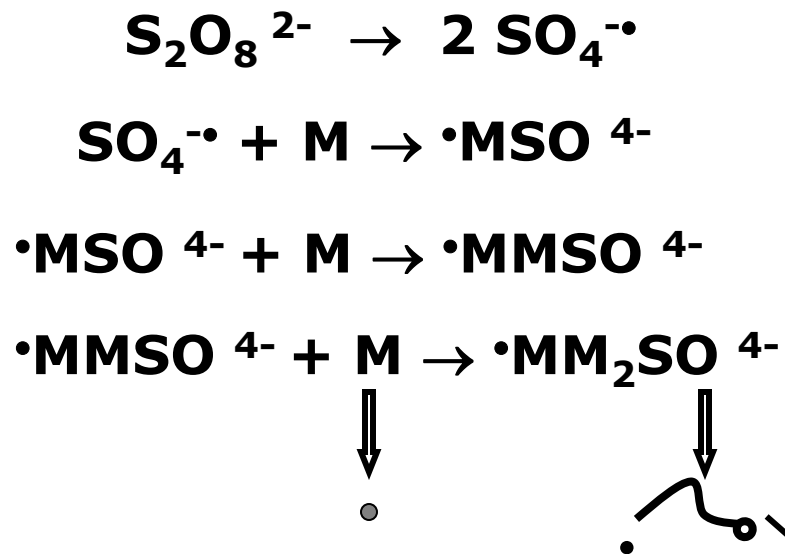


Emulsão antes da polimerização



Polimerização dos monômeros





Estabilização da emulsão pela adição de um ou mais tensoativos

Escala HLB (Balanço hidrofílico-lipofílico)

- **Arbitrária**
- **Griffin (1949) para tensoativos não-iônicos**
- **$HLB = 20(MM_{\text{hidrofílico}}) / M_{\text{total}}$**
- **Varia de 0 (mais hidrofóbico) a 20 (mais hidrofílico)**
- **Ajuda a escolher o melhor tensoativo para estabilizar uma emulsão**

Escala empírica

- **HLB ca. 1 to 3:** Anti-espumantes / micelas reversas
- **HLB ca. 3 to 8:** emulsificantes de emulsões A/O
- HLB ca. 7 to 9: agentes “molhantes” (wetting and spreading agents), aumentam a molhabilidade
- **HLB ca. 8 to 16:** emulsificantes de emulsões O/A
- **HLB ca. 13 to 16:** Detergentes
- **HLB ca. >15:** Solubilizantes

Hidrofóbicos



Hidrofílicos

Escala empírica

HLB por Davies – somatória das contribuições dos grupos

$$\text{HLB} = 7 + \sum \text{hidrofílicos} - \sum \text{hidrofóbicos}$$

Grupo	HLB
SO ₄ Na	38.7
COOK	21.1
COONa	19.1
Sorbitan(ester)	6.8
COOH	2.1
-OH	1.9
(CH ₂ CH ₂ O)	0.3
(CH ₂ CH ₂ CH ₂ O)	-0.15
-CH ₂ , CH ₃	-0.48
-CF ₂ , CF ₃	-0.87

Pickering emulsion



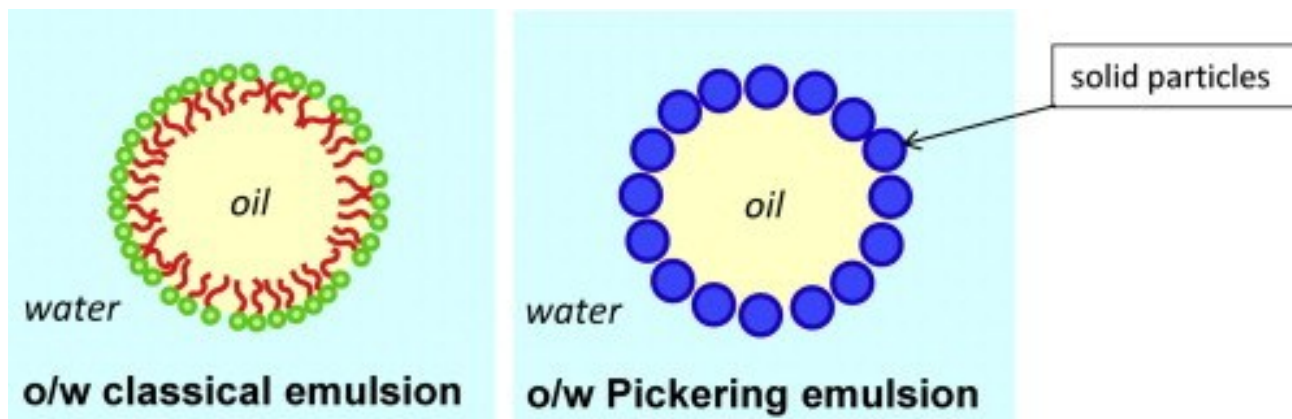
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and
Engineering Aspects

Volume 439, 20 December 2013, Pages 23-34



Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions

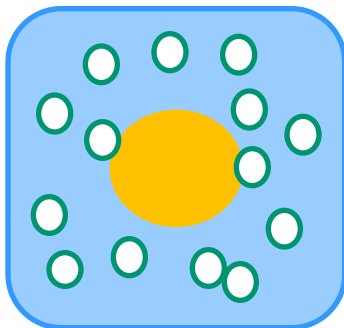
Yves Chevalier  , Marie-Alexandrine Bolzinger



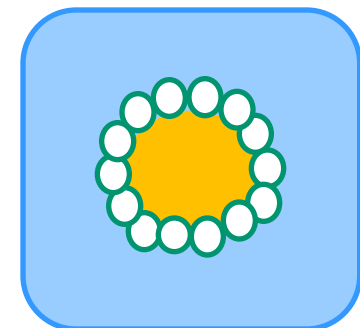
The reduction of interfacial energy between oil and water (ΔE) by particles depends on the particle size (r), interfacial tension between oil and water ($\gamma_{O/A}$) and the contact angle (θ) between particle and the dispersing medium:

$$\Delta E = \pi r^2 \gamma_{O/A} (1 - |\cos \theta|)^2$$

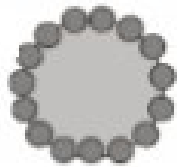
Se $\theta = 0^\circ$ (partículas hidrofílicas)
 $\cos \theta = 1$, $\Delta E = 0$



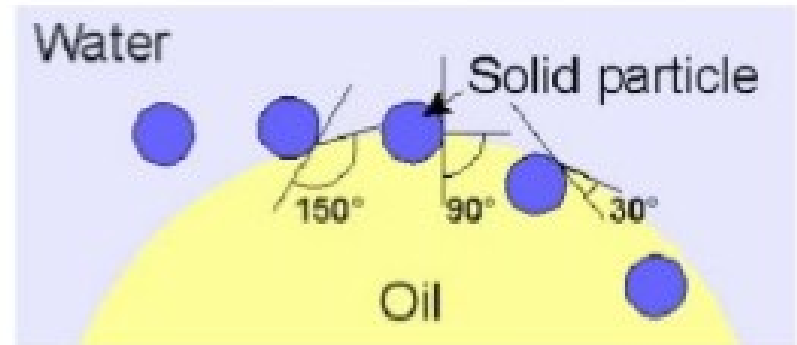
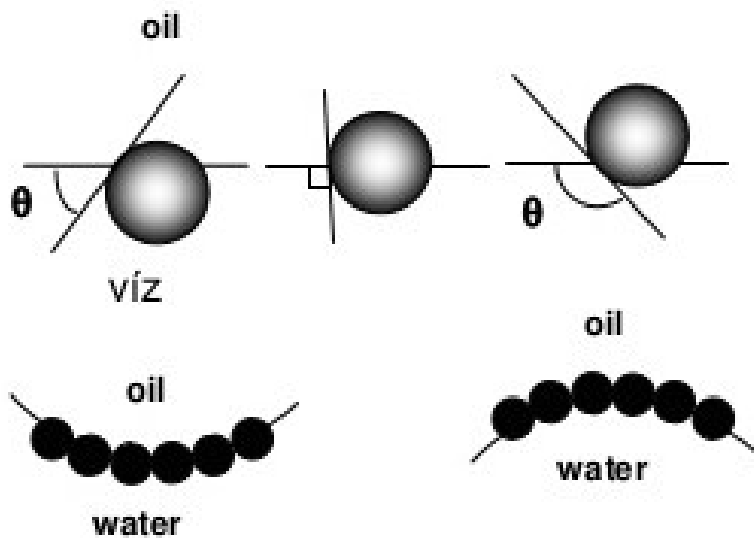
Se $\theta = 90^\circ$ (partículas hidrofóbicas) $\cos \theta = 0$,
 $\Delta E = \pi r^2 \gamma_{O/A}$

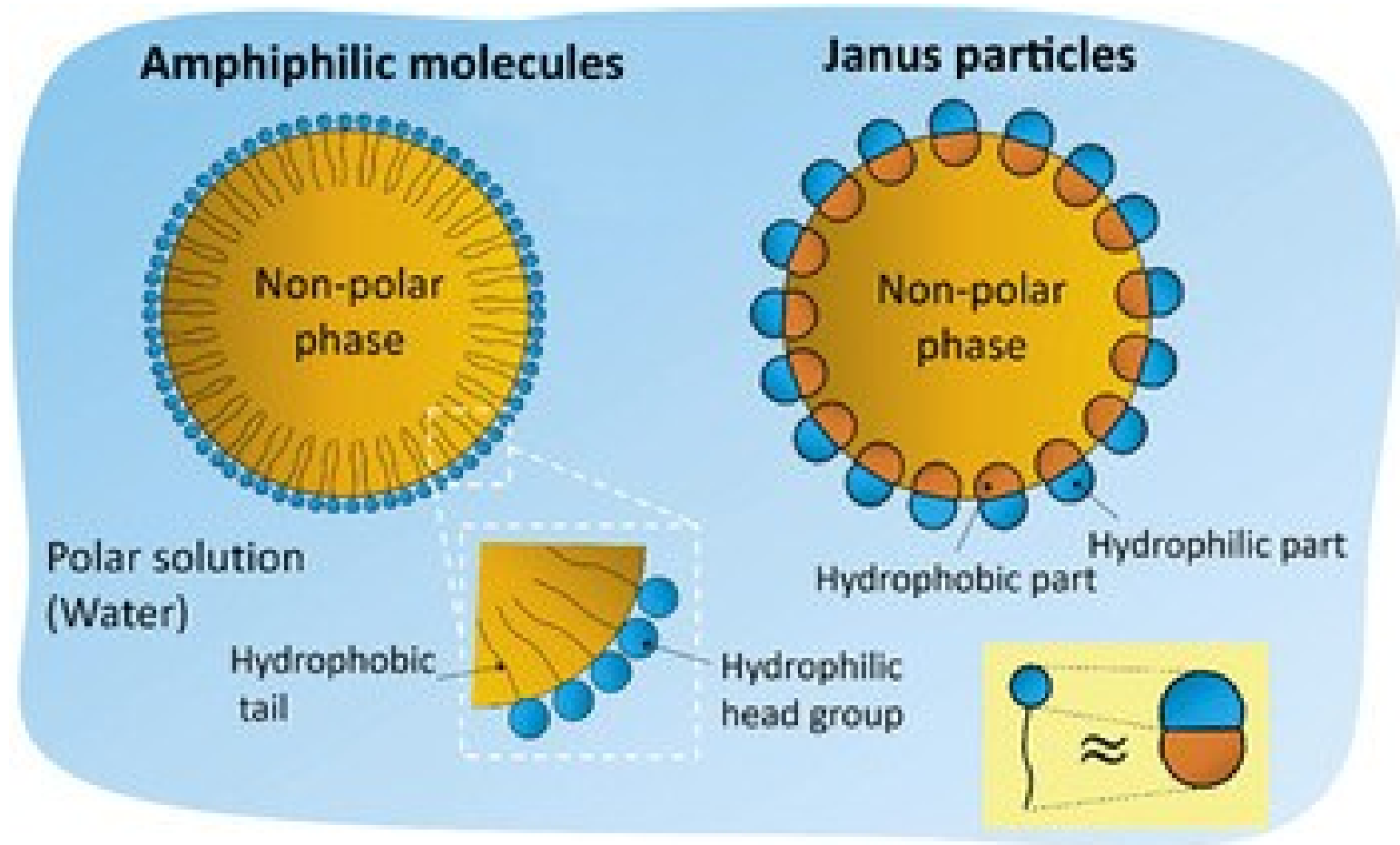


$$\Delta E = \pi r^2 \gamma_{O/A} (1 - |\cos \theta|)^2$$



Pickering emulsions





Ensaio para avaliar a estabilidade coloidal:

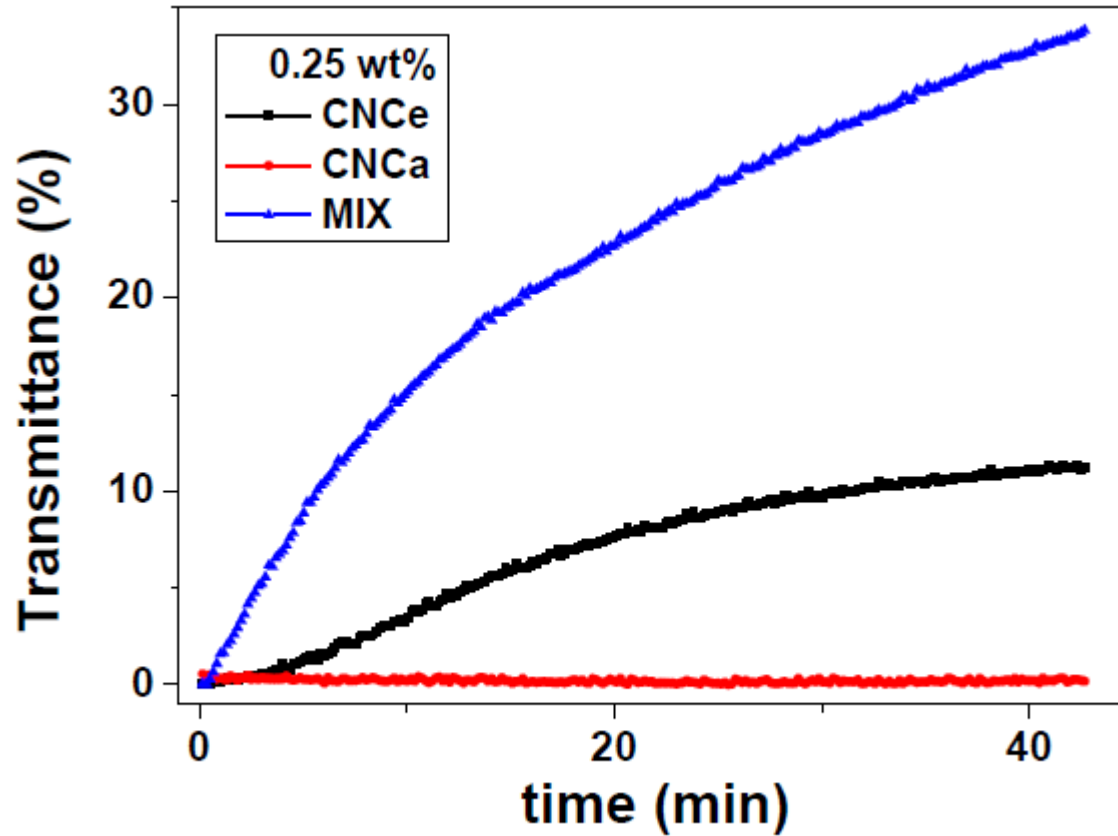
- Variação brusca de temperatura
- Aumento de força iônica
- Variação de pH
- Centrifugação

Técnicas para avaliar a estabilidade coloidal:

- Medidas de turbidez em função do tempo (Turbiscan, LUM)
- Medidas de tamanho de gota (emulsões) ou de partículas por espalhamento de luz dinâmico (DLS) ou técnicas microscópicas
- Medidas de potencial zeta
- Evolução da razão entre os volumes das fases dispersa e dispersante
- Viscosidade

- Medidas de turbidez em função do tempo (Turbiscan, LUM)

Emulsões O/A 10 % v/v estabilizadas com nanocristais de celulose (LUM)



Espalhamento de luz dinâmico

(Dynamic light scattering)

Quando a luz incide sobre a matéria o campo elétrico da luz induz uma polarização oscilatória dos elétrons que compõe as moléculas, ocorrendo a re-emissão do campo elétrico com o mesmo comprimento de onda (espalhamento de luz elástico) ou com comprimento de onda diferente, caso haja absorção de luz (espalhamento inelástico) (*Berne & Pecora, "Dynamic Light scattering" John Wiley, 1975*).

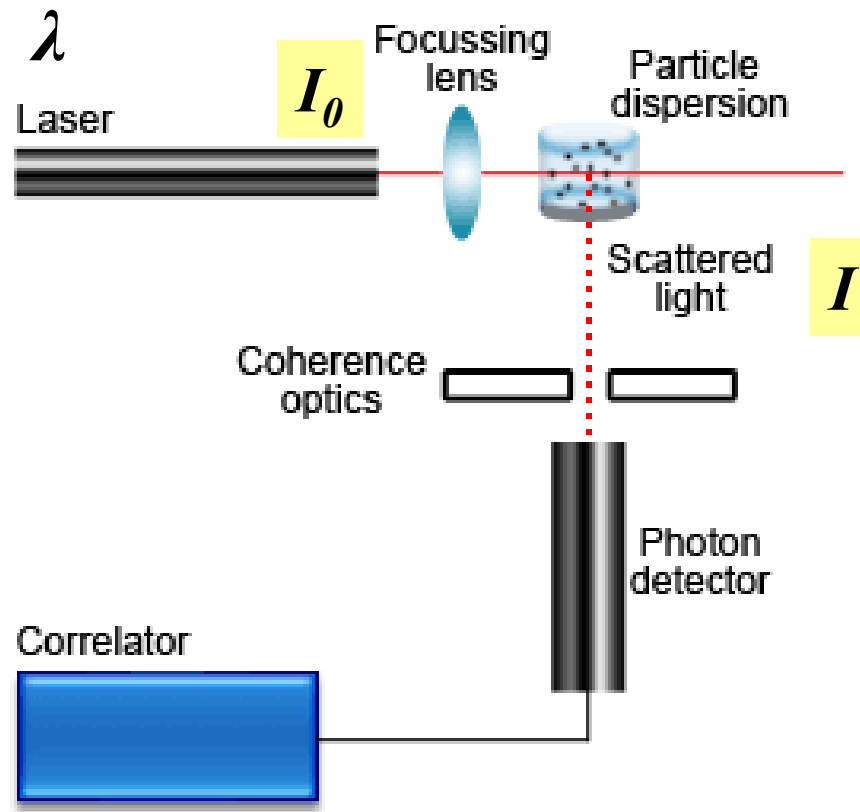


Figure 1: Schematic diagram of a conventional, 90° dynamic light scattering instrument.

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \frac{\alpha^2}{\epsilon_0^2} \frac{\sin^2 \theta}{r^2}$$

Onde: α é a polarizabilidade da partícula, ϵ_0 a permissividade do vácuo, θ o ângulo de espalhamento e r a distância da partícula até o detector

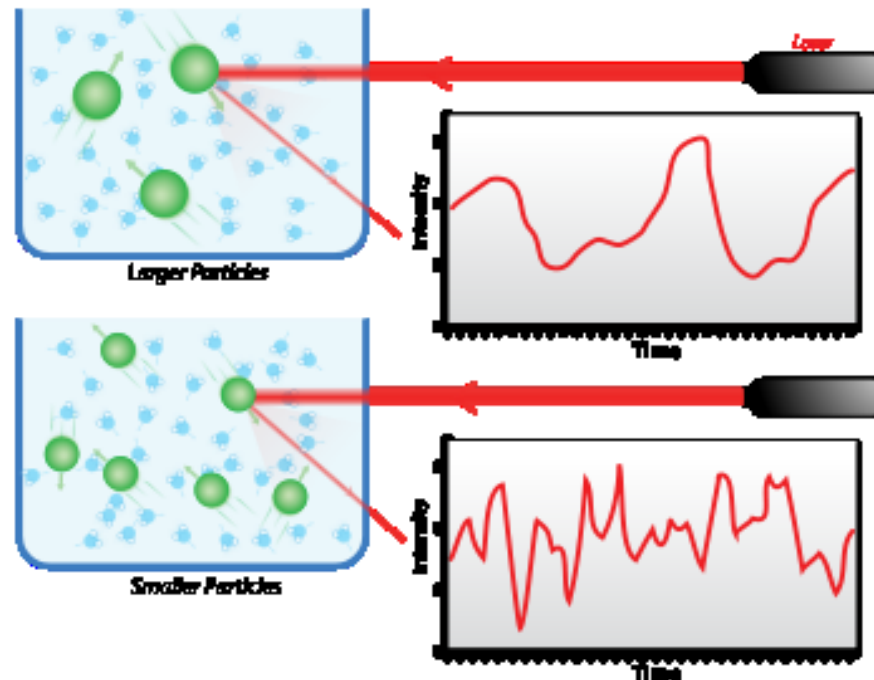
Movimento Browniano das partículas causa flutuações de densidade e de índice de refração (n).

Consequência: Flutuações de I em função do tempo.

Partículas pequenas produzem flutuações de maiores frequências.

Para tempo de observação t curto, a variação de posição de uma dada partícula varia pouco, e a correlação entre $I(0)$ e $I(t)$ será grande, ou seja, $I(0) \approx I(t)$.

Porém, se o tempo de observação for longo, a correlação entre $I(0)$ e $I(t)$ será pequena, ou seja, $I(0) \neq I(t)$.



$$C(\tau) = \langle I(0)I(\tau) \rangle$$

$$C(\tau) = A e^{-2\Gamma t} + B$$

where $C(\tau)$ is the autocorrelation function and A and B are instrumental constants

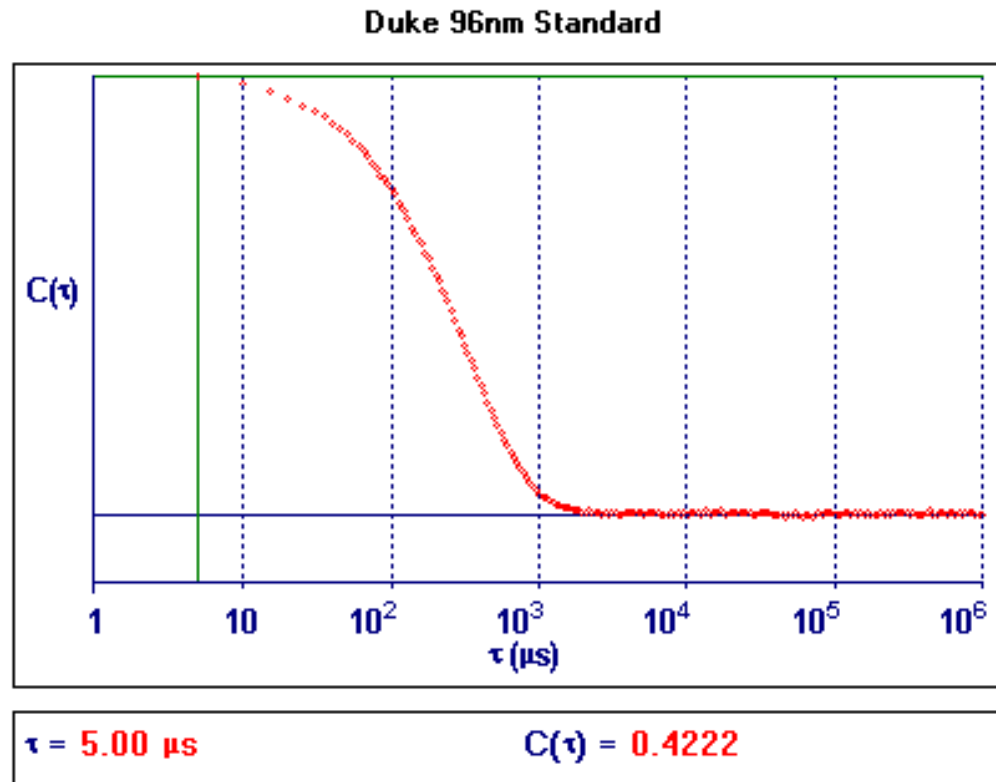
$$\Gamma = q^2 D \quad = \text{taxa de decaimento ou de relaxação}$$

where q is the scattering vector and D the diffusion coefficient

$$q = \frac{4 \pi n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda} \quad \text{and} \quad D = \frac{k_B T}{3 \pi \eta d}$$

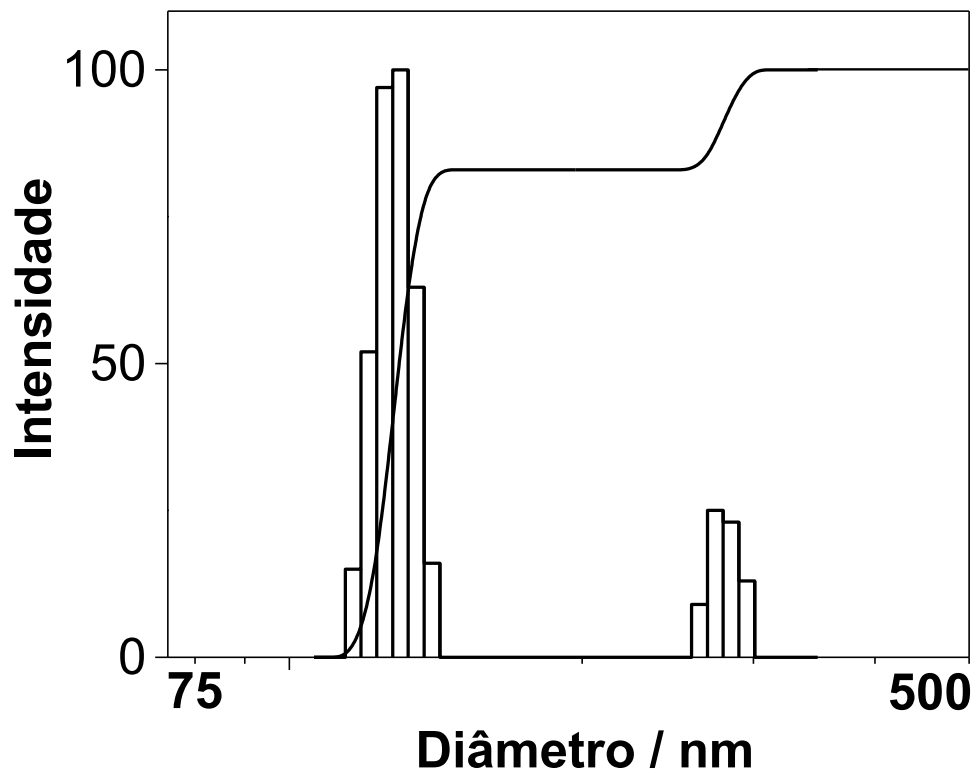
where n is the refractive index, θ is the scattering angle
 λ is the laser wavelength, k_B is Boltzmann's constant
 T is the temperature in Kelvin, η is the liquid viscosity
and d is the particle diameter

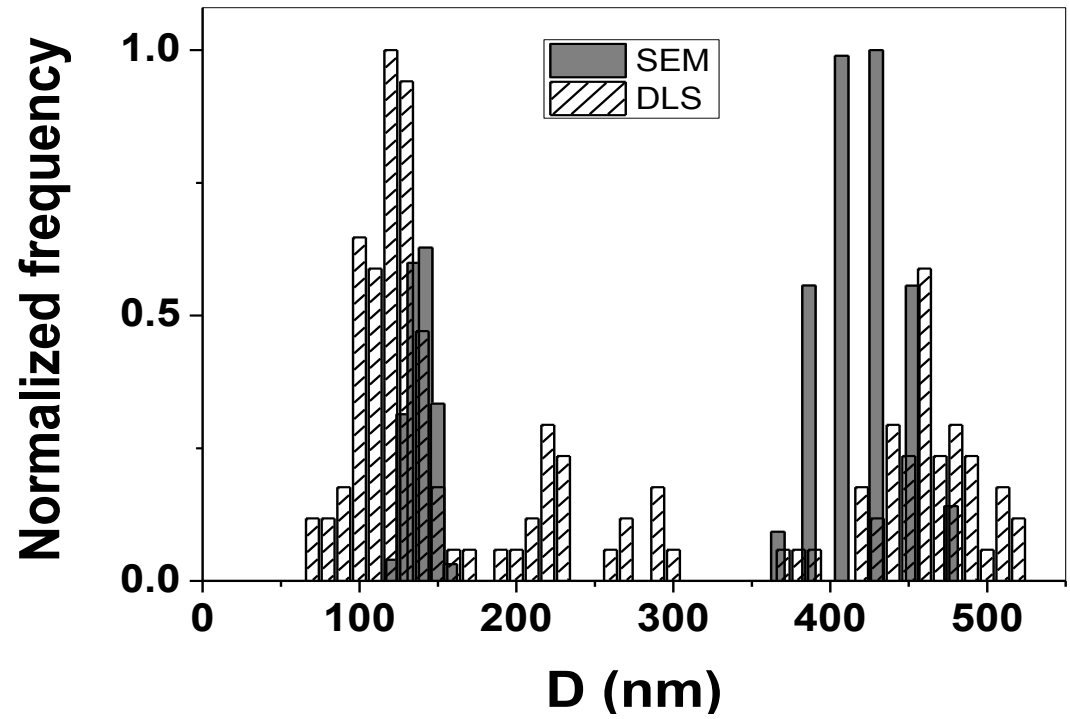
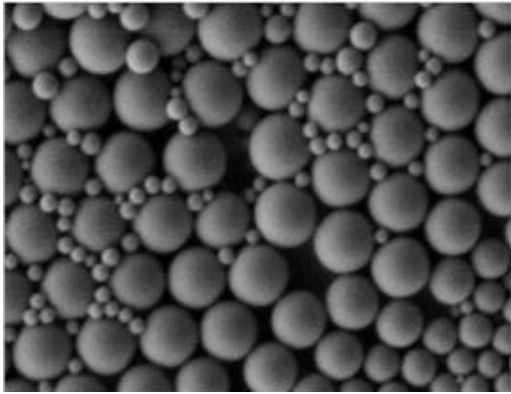
- The autocorrelation function is an exponential decay:



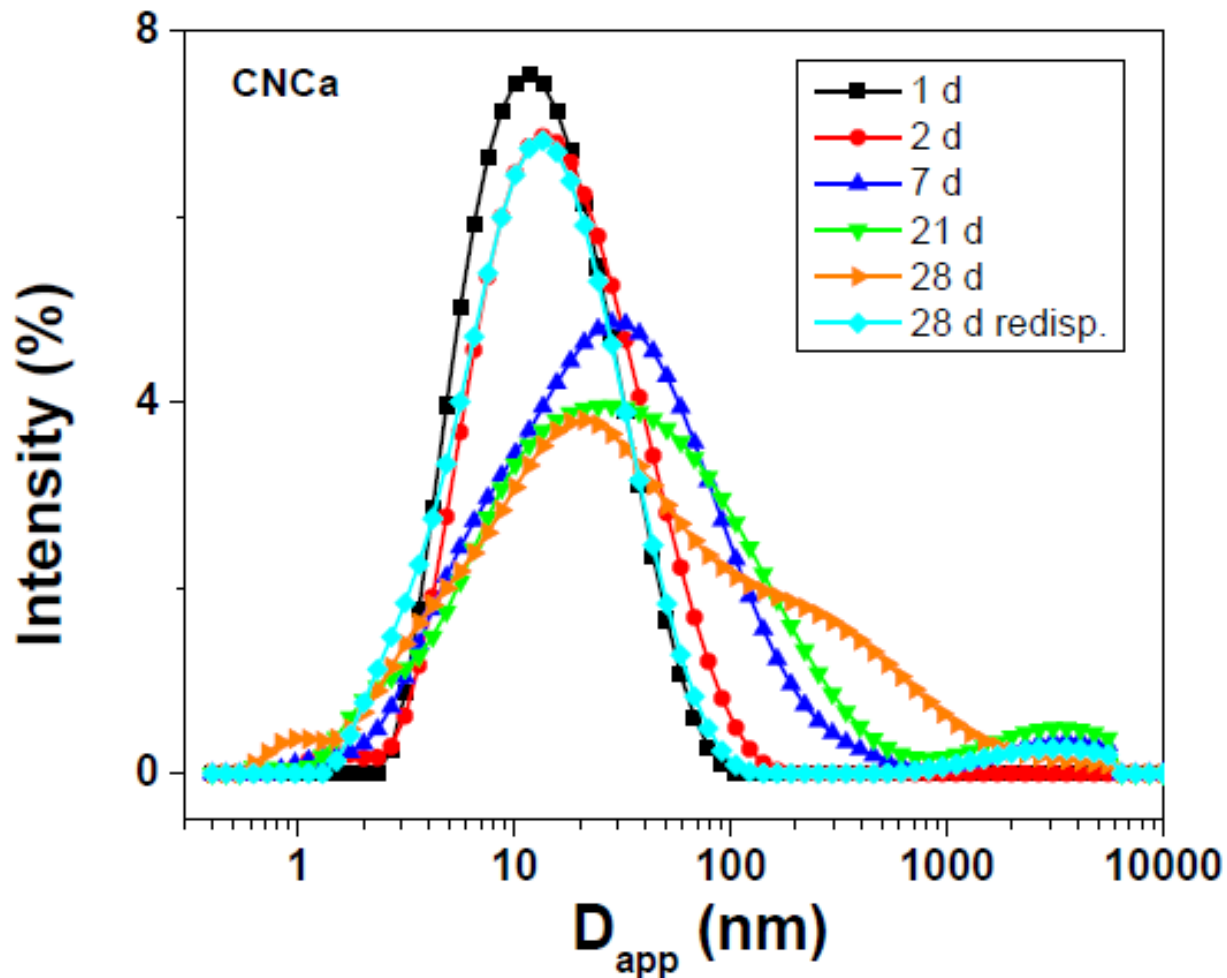
- Each monodisperse population of particle sizes produces its own unique autocorrelation function - a single exponential decay.
- Mixtures of more than one size population produce sums of exponentials.
- Available algorithms can be used to extract “true” size distributions from complex samples - NNLS, CONTIN.

Distribuição de tamanho de partículas por DLS

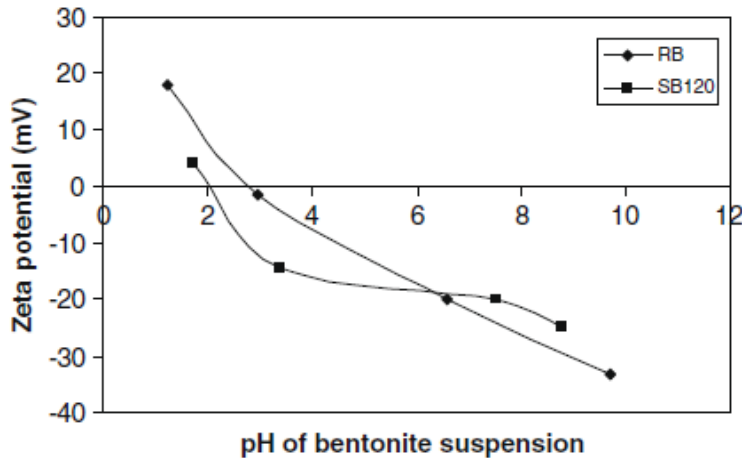
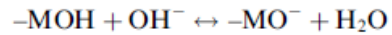
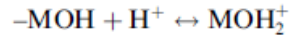




Monitoramento de tamanho de gotículas de óleo em uma emulsão O/A estabilizada por nanocristais de celulose



9) O potencial zeta de dispersões de dois tipos de bentonita (RB e SB120) foi medido em função do pH do meio, como mostra a figura abaixo. Uma forma geral de mostrar o equilíbrio da interface bentonita/água em função do pH do meio seria:



- Quais os valores de ponto isoelétrico de cada uma das amostras?
- Em qual pH cada uma delas teria a maior estabilidade coloidal? Justifique sua resposta com base na teoria de DLVO.
- Proponha duas estratégias para coagular as partículas RB. Justifique sua resposta com base na teoria de DLVO.

10) Escolha um trabalho da literatura, no qual os autores explorem efeitos dos íons da serie de Hofmeister sobre estabilidade de macromoléculas/coloides OU tensão superficial.

Descreva: (a) o sistema e os íons da serie de Hofmeister com as respectivas características; (b) a metodologia utilizada; (c) os efeitos observados; (d) as conclusões; (e) anexe o artigo escolhido ou informe a referência completa.

Referências para estabilidade coloidal

D. J. Shaw, Introdução à Química de Colóides e Superfícies

J. C. Berg, “An Introduction to Interfaces & Colloids: The bridge to nanoscience”, 2010, World Scientific.

“Principles of Colloid and Surface Chemistry”, Paul C. Hiemenz & Raj Rajagopalan, 3rd ed. 1997, Marcel Dekker

Referências para os efeitos de sais de Hofmeister

1. Hofmeister F (1888) Zur Lehre von der Wirkung der Salze. Arch. Exp. Pathol. Pharmacol. 24:247–260

2. Cacace MG, Landau EM, Ramsden JJ (1997) [The Hofmeister series: salt and solvent effects on interfacial phenomena](#). Quat. Rev. Biophys. 30: 241-277

3. Leontidis E (2002). [Monolayers, bilayers and micelles of zwitterionic lipids as model systems for the study of specific anion effects](#). Curr. Opin. Colloid Interface Sci 7:81-91

4. Kunz W, Lo Nostro P, Ninham BW (2004) [The present state of affairs with Hofmeister effects](#). Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 9:1-18

Ion Specific Hofmeister Effects

Faraday Discussion 160

3 – 5 September 2012

Queens College Oxford, UK

