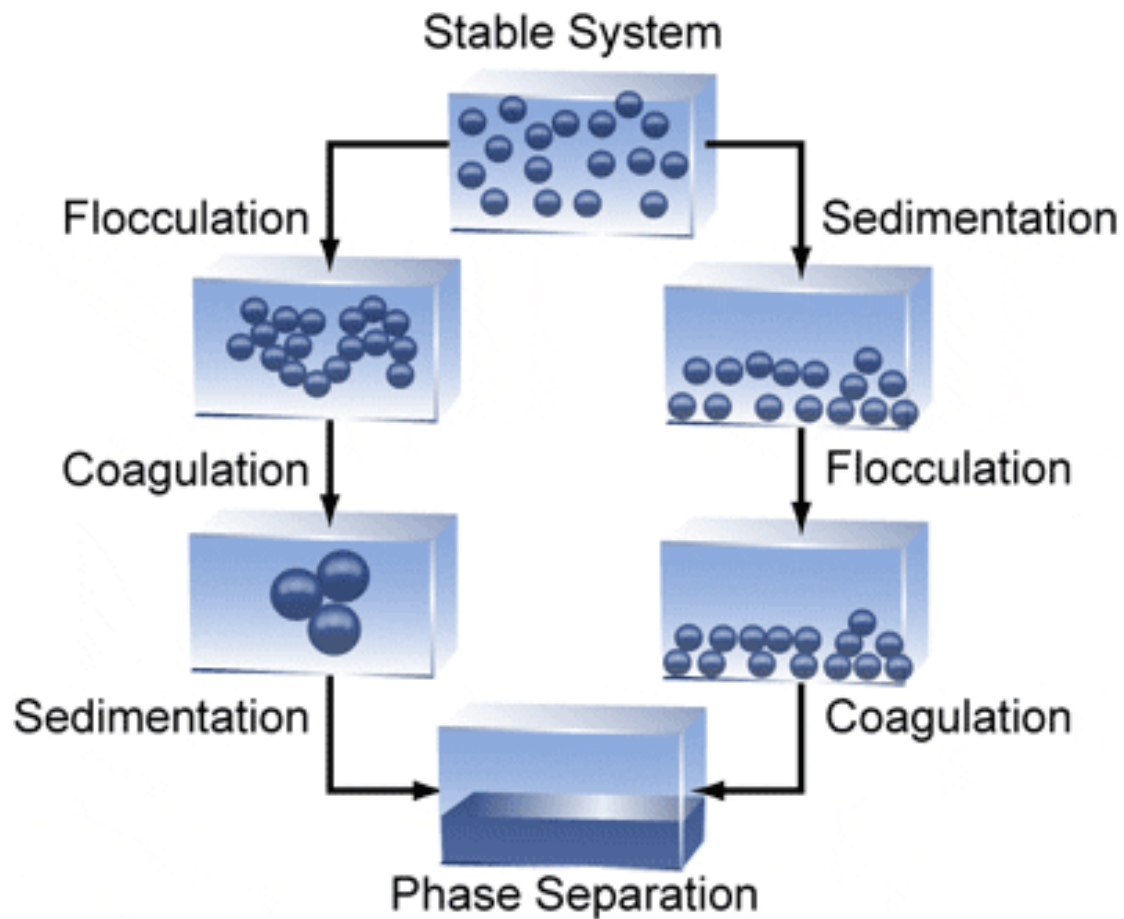




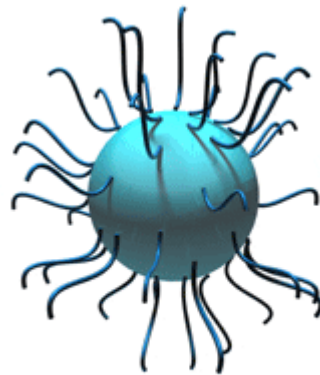
# Interfaces carregadas e estabilidade coloidal



- Balanço de forças atrativas e repulsivas entre as partículas
- Forças repulsivas agem a favor da estabilização
- Na ausência deste tipo de força algum mecanismo de instabilidade ocorrerá (floculação, agregação)

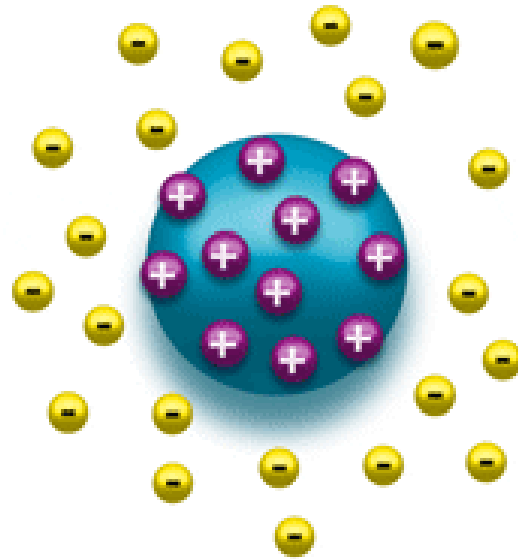
- Como a estabilidade pode ser atingida?
- **2 mecanismos fundamentais:**

**1. Repulsão estérica:** adição de polímero ao sistema que adsorve sobre as partículas prevenindo o contato. A espessura da camada polimérica é suficiente para manter as partículas separadas por repulsões estéricas entre as camadas poliméricas (**Tamanho de partícula**)



Steric stabilization

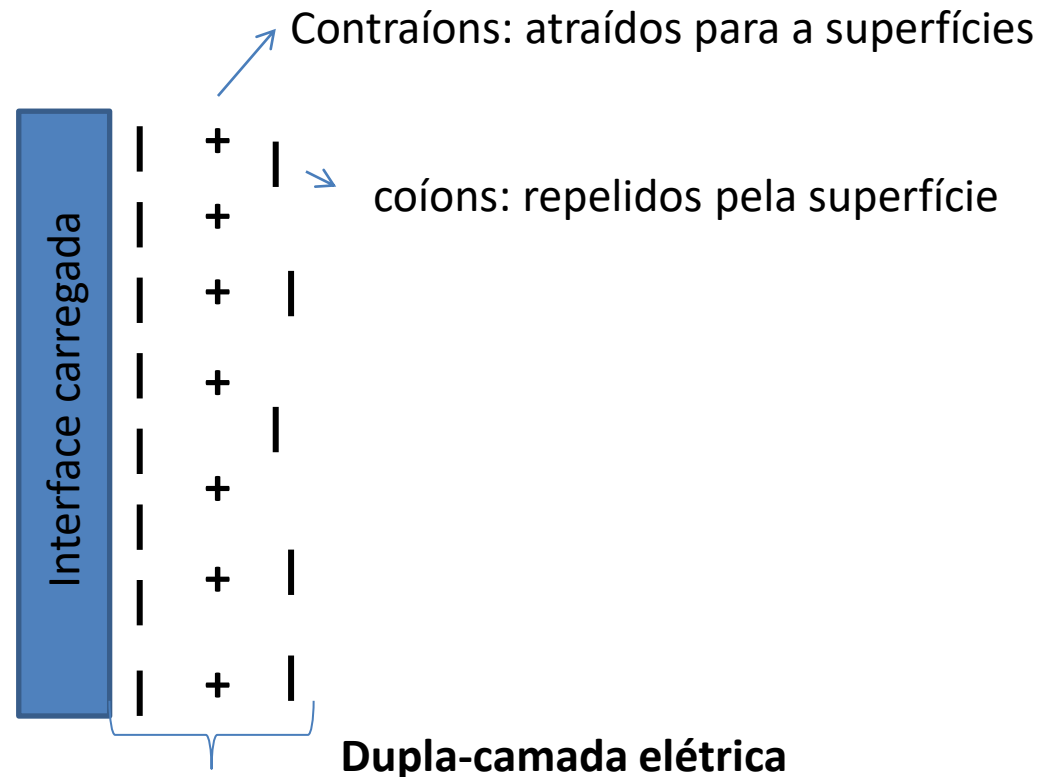
## 2. Estabilização por carga



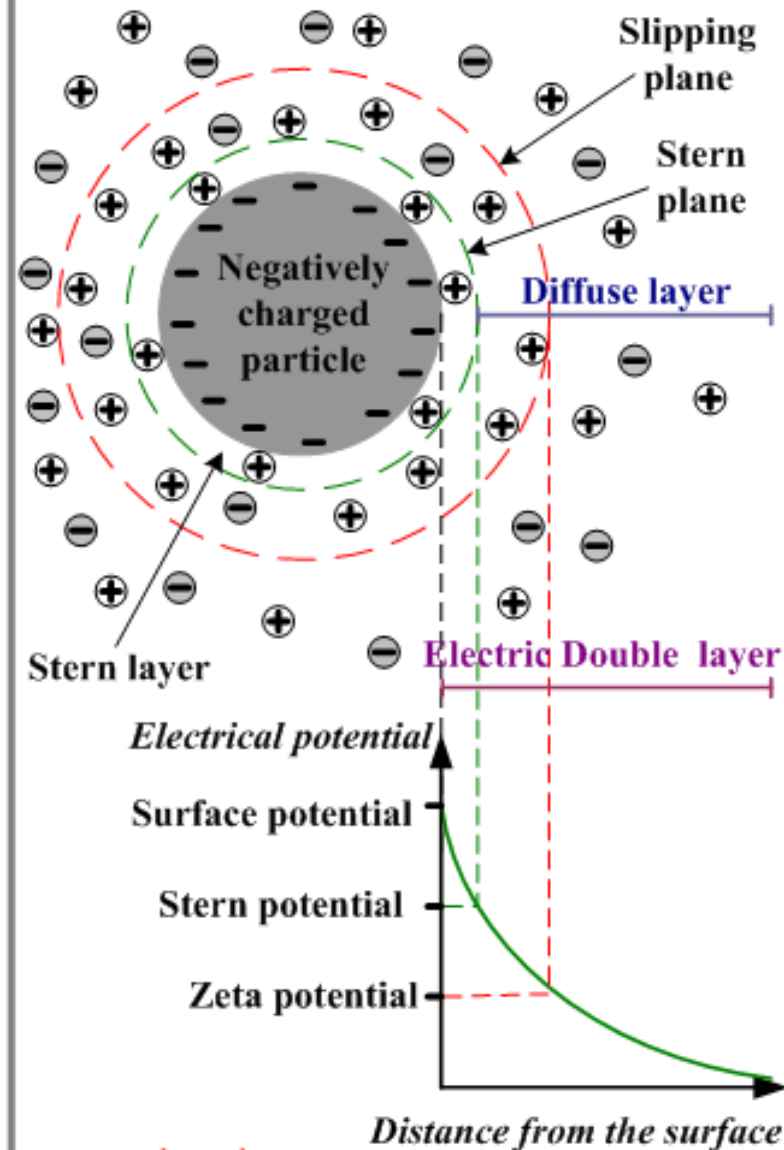
Electrostatic stabilization

# Adsorção em Interfaces carregadas

- Interfaces adquirem carga quando em contato com meio polar (aquoso)
- 3 possíveis mecanismos: ionização, adsorção e dissolução

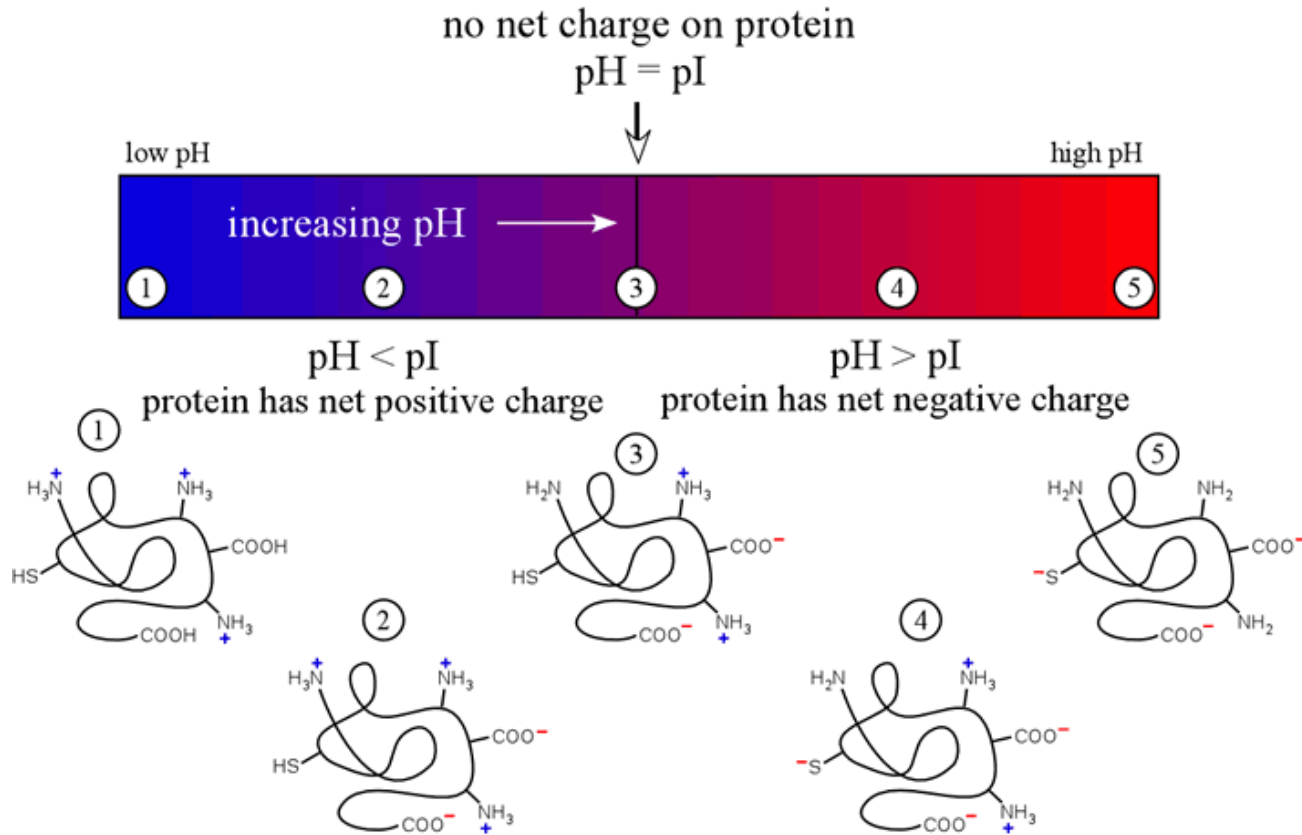


# Electric Double Layer



# Origem das cargas nas interfaces

## 1. Ionização- ex: proteínas



2. **Adsorção de íons:** carga pode ser adquirida pela adsorção desigual de íons de cargas opostas sobre a superfícies

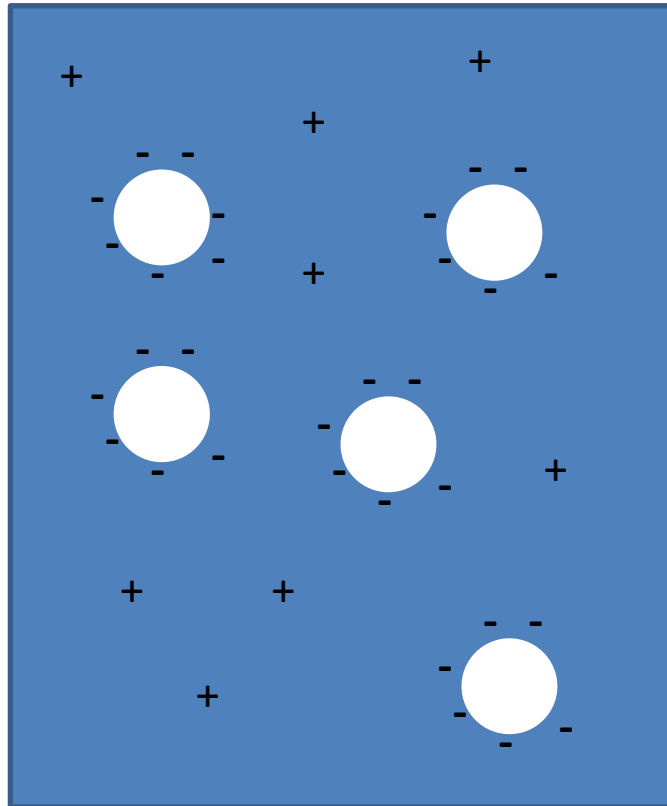
- Superfícies em meio aquoso adquirem (em geral) carga negativa:

A) cátions são mais hidratados → tendem a permanecer no interior do meio aquoso

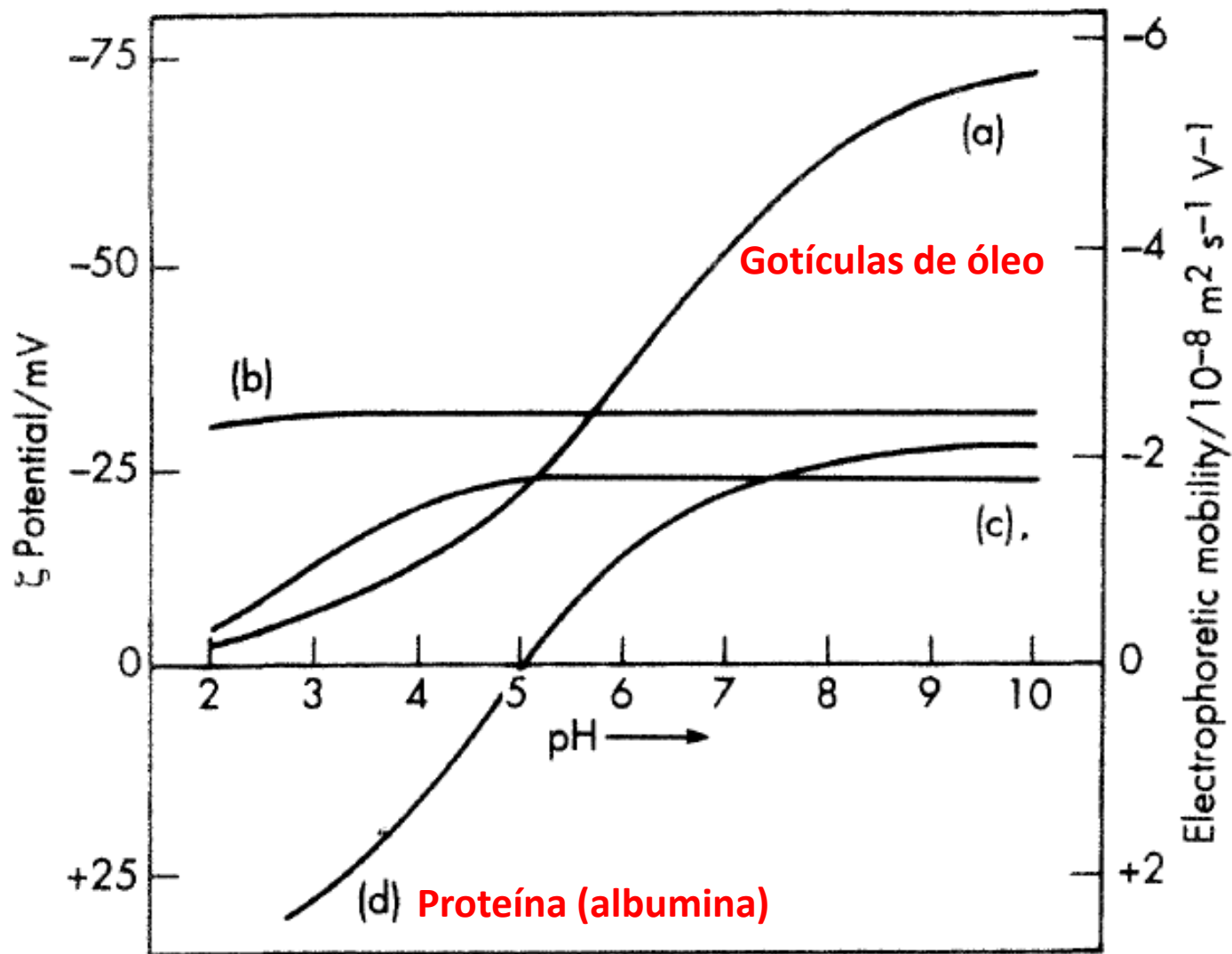
B) Ânions são menos hidratados (menores) e mais polarizáveis → tendem a se adsorver especificamente



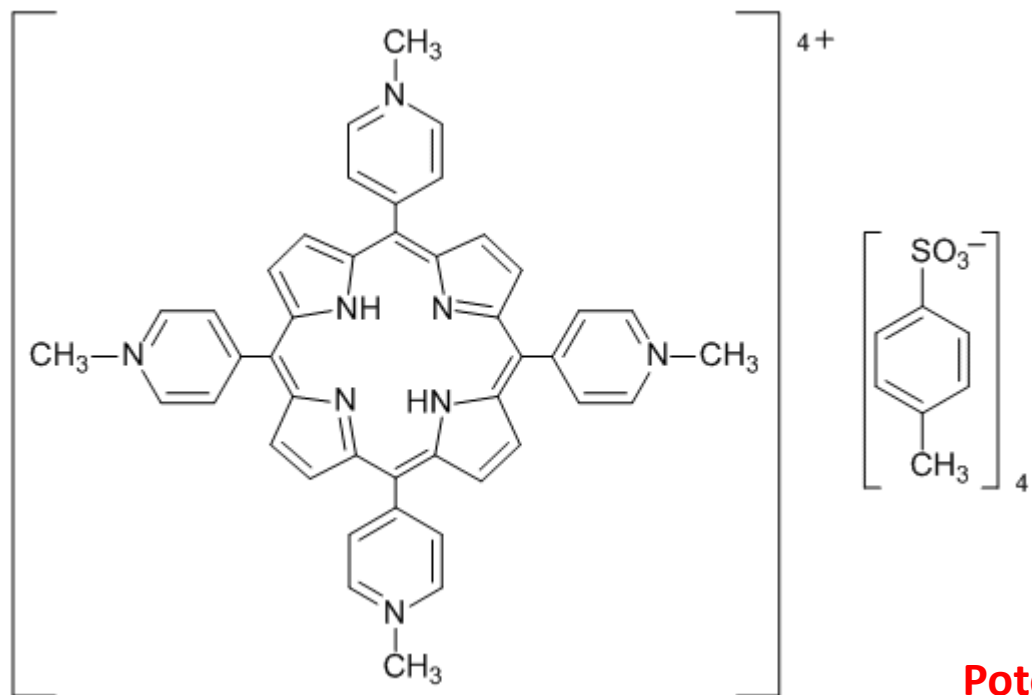
- Adsorção negativa de íons simples na interface: aumentam tensão superficial e interfacial
- em água pura íons  $\text{OH}^-$  adsorvem sobre partículas (ar ou óleo): carga negativa
- ex: solução aquosa de  $\text{NaCl}$ : íons  $\text{Cl}^-$  adsorvem preferencialmente sobre as partículas



**Partículas migram para o ânodo sobre a influência de um campo elétrico aplicado**



- A adsorção de contra-íons sobre superfícies altamente carregadas pode causar inversão de carga
- Ex: Porfirina TMPyP

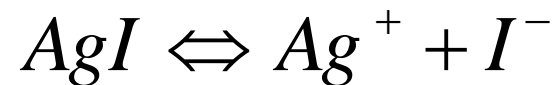


**Potencial zeta: -12 mV ??????**

- A adsorção de tensoativos deve determinar a carga superficial de partículas
- Superfícies hidratadas (proteínas polissacarídeos) adsorvem íons não tão prontamente quando superfícies hidrofóbicas (lipídeos)

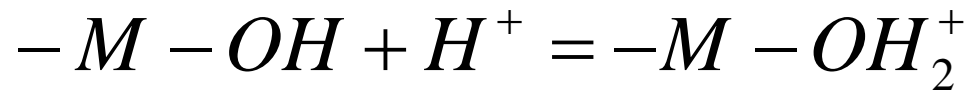
3. **Dissolução de íons:** substâncias iônicas podem adquirir carga pela dissolução desigual de íons de cargas opostas que as compõe

Ex: Partículas coloidais de AgI possuem carga negativa

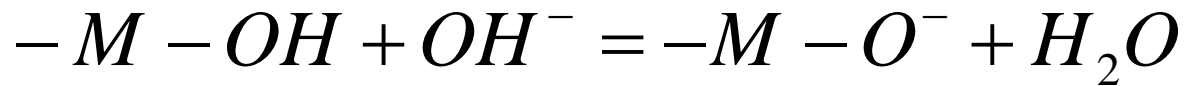


- Produto de solubilidade =  $10^{-16} M^2$
- ponto de carga zero não ocorre em  $pAg=8$ , mas sim em  $pAg=5,5$
- íons  $Ag^{+}$  menores e mais móveis  $\rightarrow$  mais fracamente ligados ao retículo cristalino

- Em óxidos metálicos:



**Carga positiva em pH baixo**

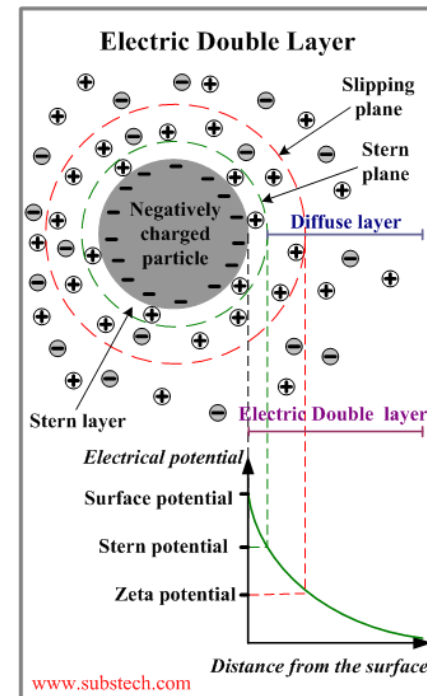
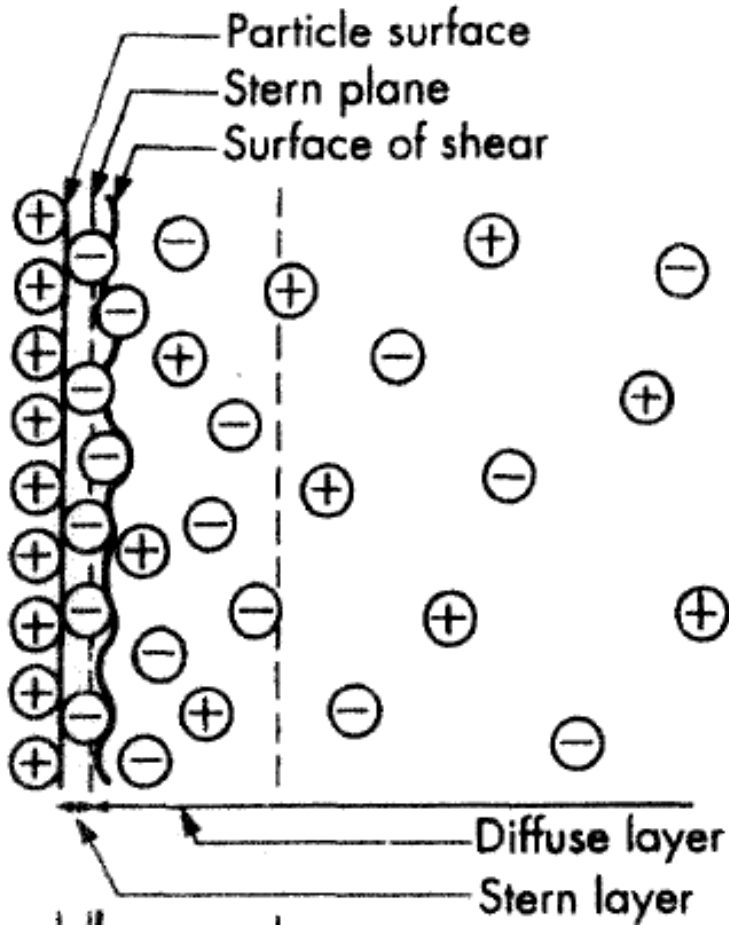


**Carga negativa em elevado**

# A camada difusa

Camada difusa → parte difusa da dupla-camada elétrica

- íons distribuídos de acordo com forças elétricas e movimento térmico



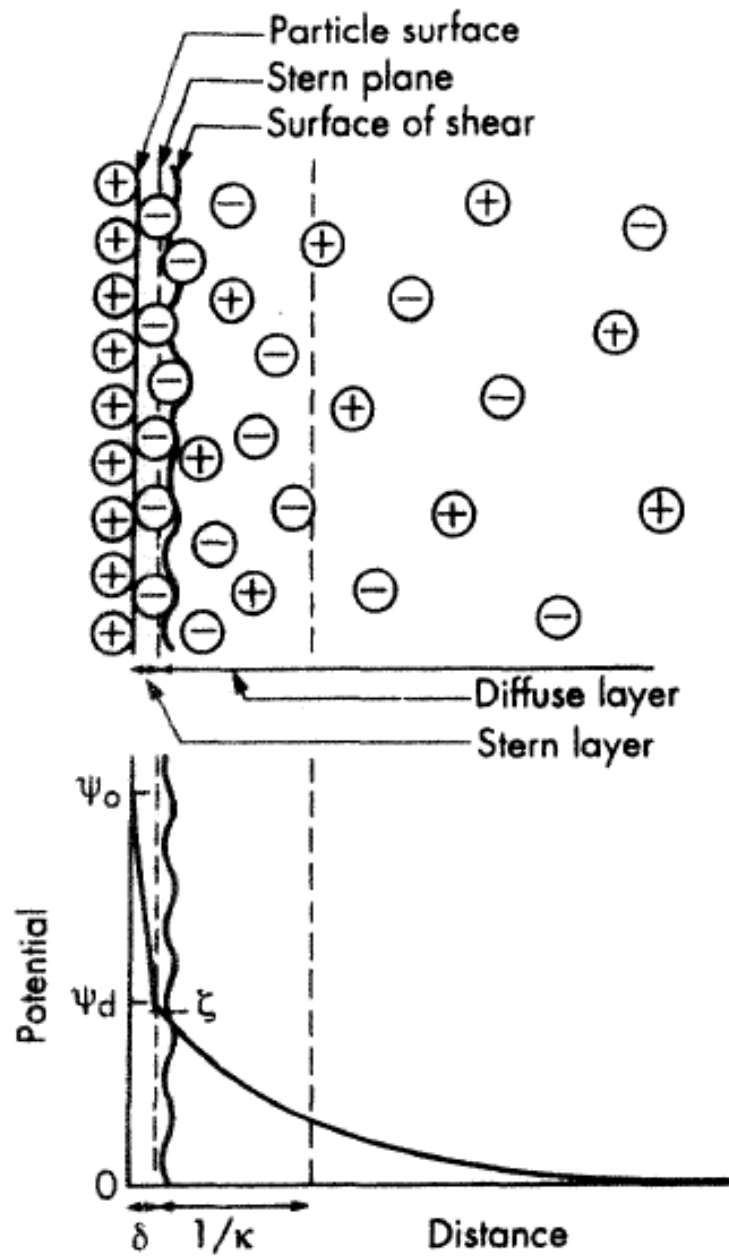
# Modelo de Gouy e Chapman

- Baseado no seguinte modelo:
  1. A superfície é plana com extensão infinita e uniformemente carregada
  2. Os íons na parte difusa da dupla-camada elétrica são cargas pontuais distribuídos de acordo com a distribuição de Boltzmann
  3. O solvente influencia a dupla-camada somente através de sua constante dielétrica, que deve possuir o mesmo valor em toda parte difusa
  4. Eletrólito simples de carga  $Z$



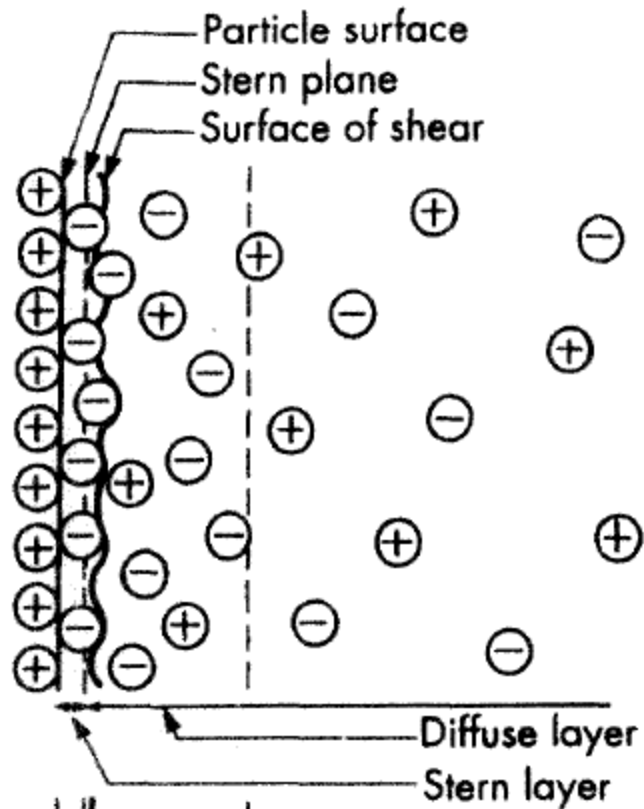
- **Sistemas coloidais → dupla-camada criada pela adsorção de íons determinantes de potencial**
- Adição de eletrólitos inertes aumentam  $\kappa$  e resultam em aumento da densidade superficial de carga
- $\kappa^{-1}$  → distância a partir da qual o potencial decai como uma exponencial em baixos potenciais (“espessura da dupla-camada difusa”)

$$\kappa = 0.329 \times 10^{10} \left( \frac{cz^2}{\text{mol.dm}^3} \right)^{1/2} \text{ m}^{-1} \quad \rightarrow \quad \text{Eletrólito simétrico (em carga) a 25°C}$$



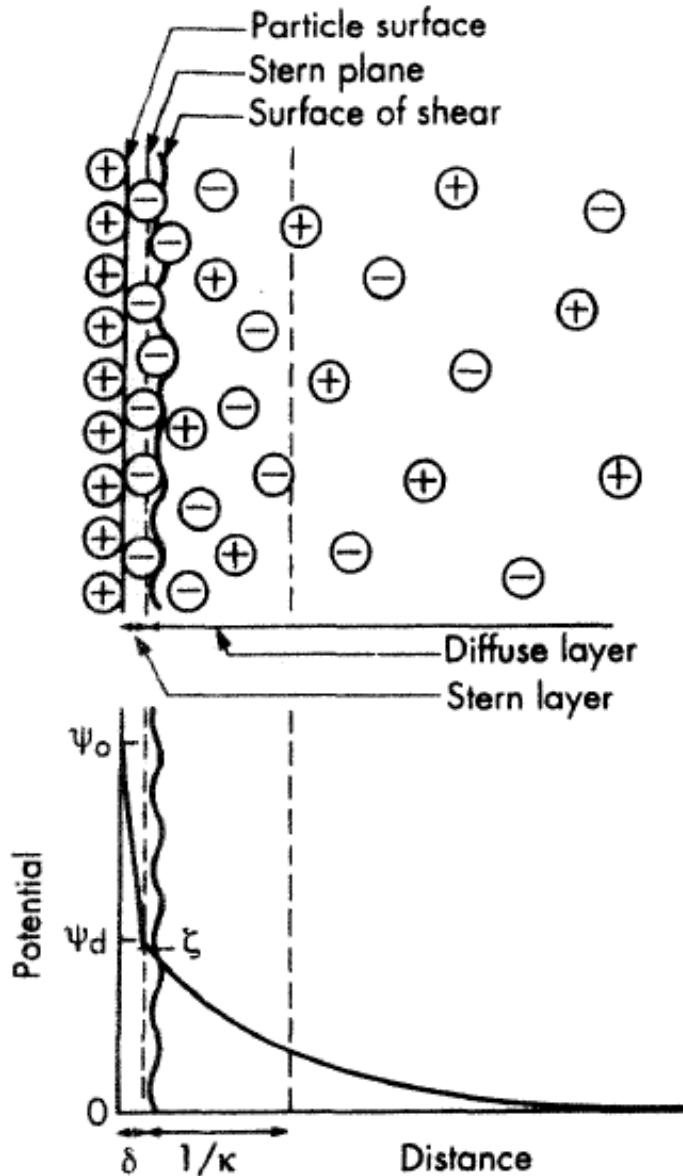
- Para um eletrólito 1:1 a espessura da dupla-camada elétrica ( $\kappa^{-1}$ ) é  $\sim 1 \text{ nm}$  para uma solução  $0,1 \text{ mol/L}$  e  $\sim 10 \text{ nm}$  para uma solução  $1 \text{ mmol/L}$
- Para eletrólitos não-simétricos a espessura da dupla-camada pode ser calculada tomando  $z$  como a carga do contra-íon

# A parte interna da dupla-camada



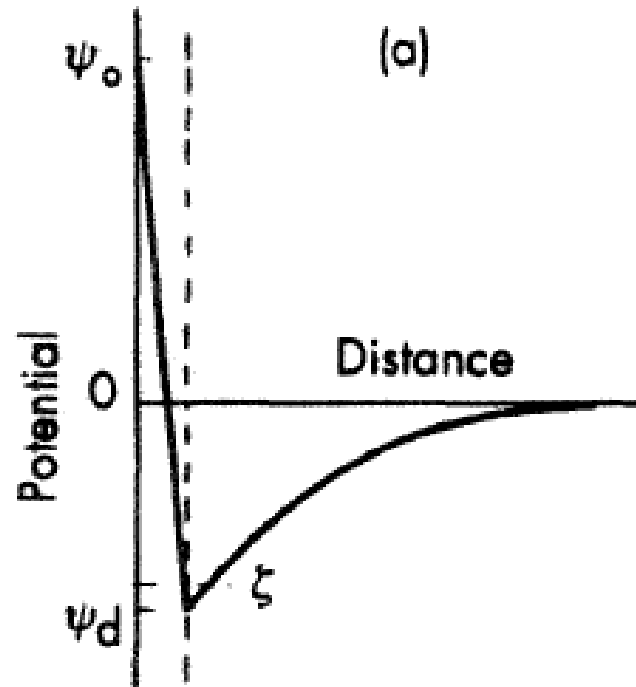
- Dupla-camada dividida em duas partes separadas pelo plano de Stern, localizado aproximadamente em distância correspondente ao raio iônico hidratado dos íons ligados à superfície

- Íons especificamente adsorvidos sobre a superfície → interações eletrostáticas e/ou van der Waals superam a agitação térmica
- Estão desidratados (na direção da superfície)
- O centro desses íons estão localizados na camada de Stern (entre a superfície e o plano de Stern)
- Íons fora desta camada formam a parte difusa da dupla-camada (tratada anteriormente) → decaimento exponencial de  $\psi$

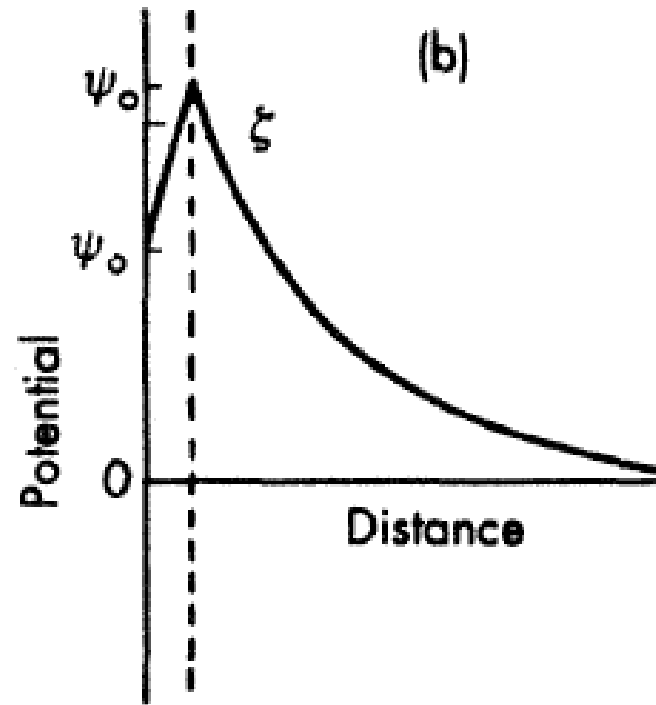


- $\psi_d$  é o potencial (na camada) de Stern
- O potencial  $\psi_0$  (na superfície) varia até  $\psi_d$  e decai a zero na camada difusa

- A adsorção de íons polivalentes ou íons superficialmente ativos (tensoativos iônicos) podem levar à inversão de carga na camada de Stern ( $\psi_0$  e  $\psi_d$  com sinais opostos)



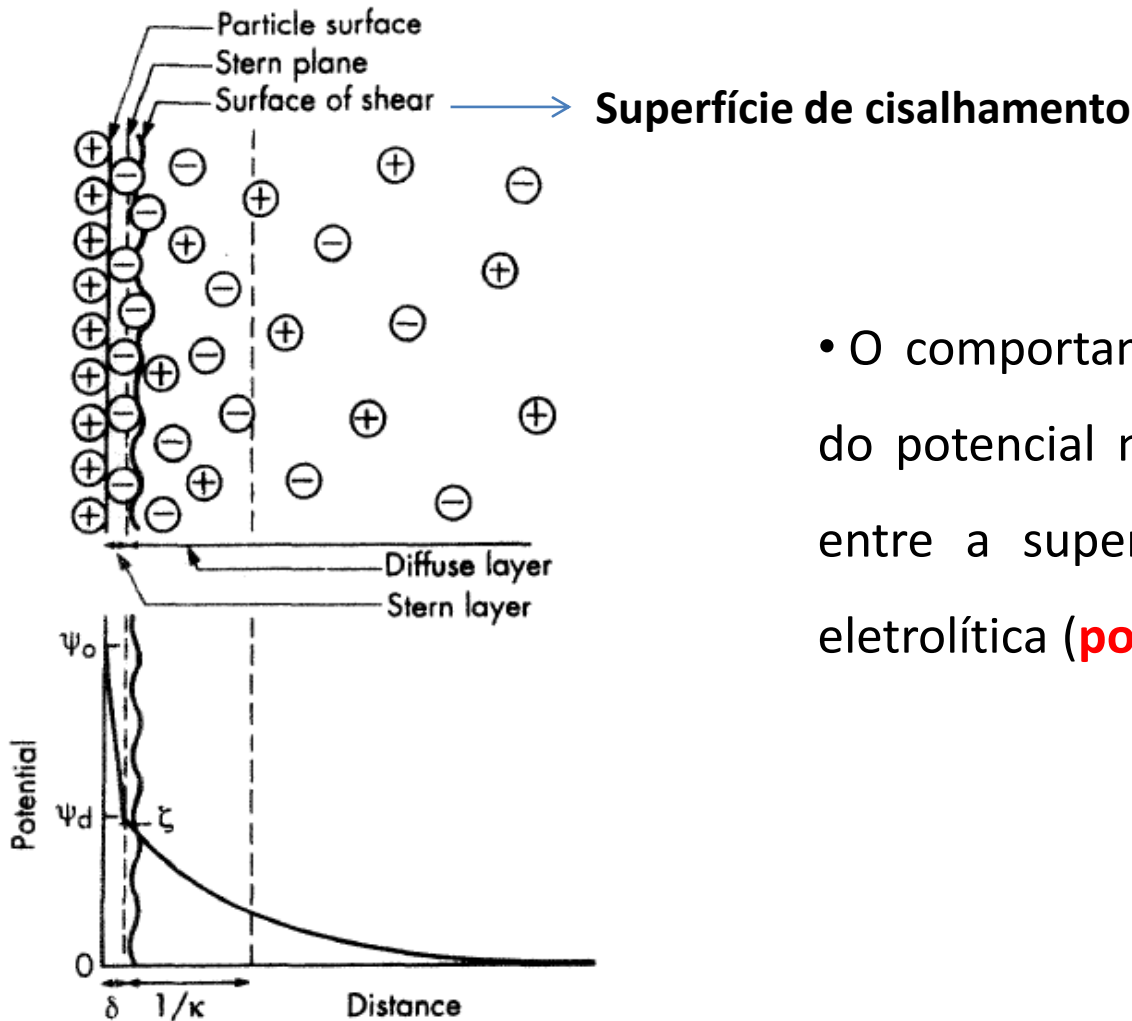
- Adsorção de co-íons tensoativos pode aumentar o valor de  $\psi_d$  com o mesmo sinal de  $\psi_0$





# Potencial de Stern e Potencial Eletrocinético (Zeta)

- $\psi_d \rightarrow$  pode ser estimado por medidas eletrocinéticas



- O comportamento eletrocinético depende do potencial na superfície de cisalhamento entre a superfície carregada e a solução eletrolítica (**potencial zeta-  $\zeta$** )

# Sóis liofóbicos

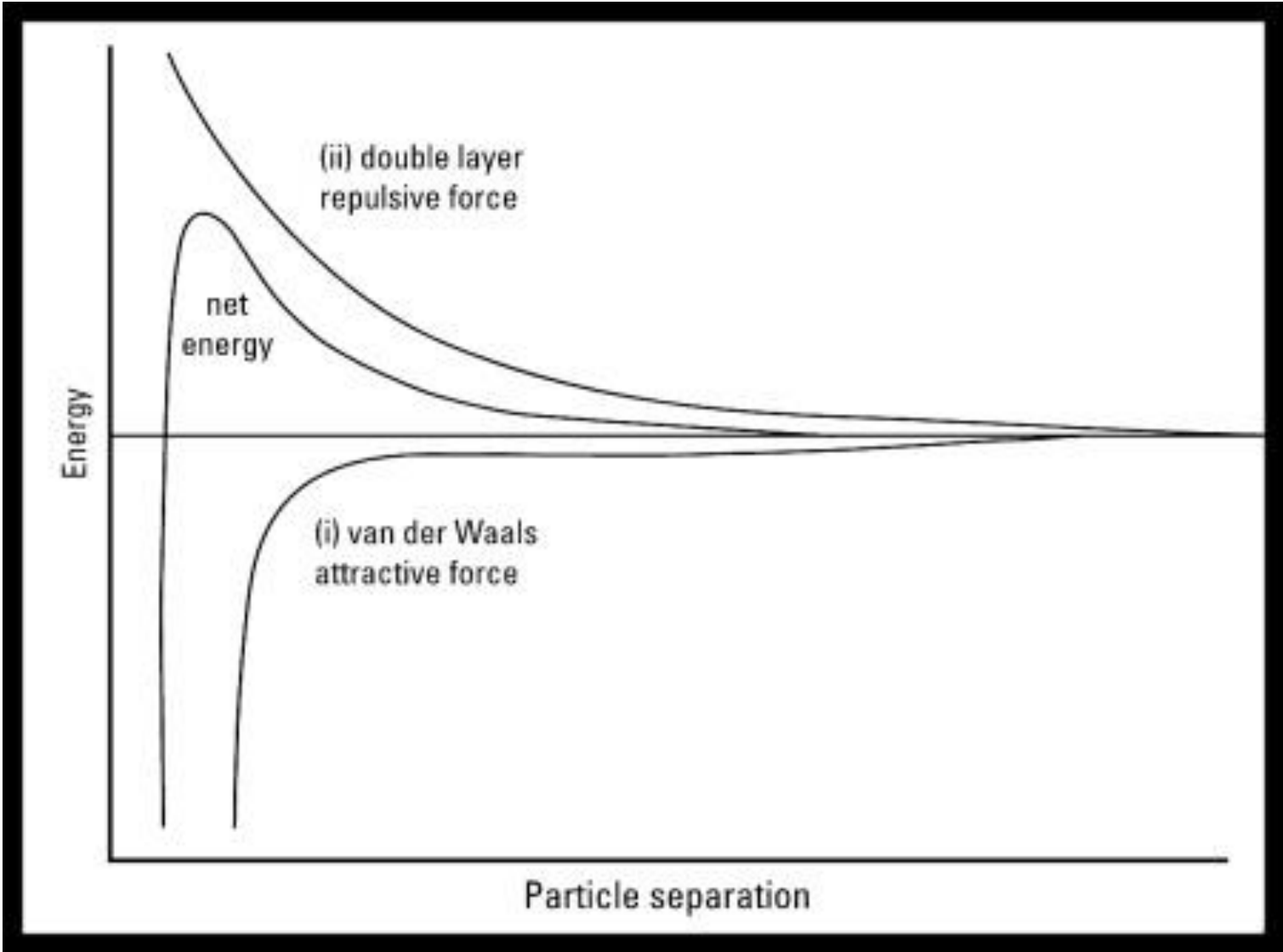
- Estabilizados por interações relacionadas à dupla-camada elétrica
- Sensíveis à coagulação devido à adição de eletrólitos em baixa concentração → compressão da parte difusa da dupla-camada ( $\kappa^{-1}$ ) e adsorção de íons específicos na camada de Stern
- O sol coagula quando as interações repulsivas das duplas camadas são reduzidas para permitir aproximação das partículas de forma que as forças de van der Waals predominem

# Teoria DLVO

- Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek → anos 40-  
teoria sobre estabilidade coloidal
- A teoria DLVO sugere que a estabilidade de uma partícula em uma dispersão é dependente a energia potencial de interação total ( $V_T$ ), que possui diferentes contribuições

$$V_T = V_A + V_R + V_S$$

van der Waals      Sobreposição da  
Dupla-camada elétrica      solvatação



- $V_S \rightarrow$  pequena contribuição em pequenas distâncias

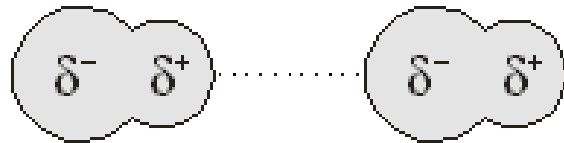
- $V_A:$  
$$V_A = \frac{-A}{12\pi R^2}$$

**Table 8.3** Values of Hamaker constants<sup>105</sup>

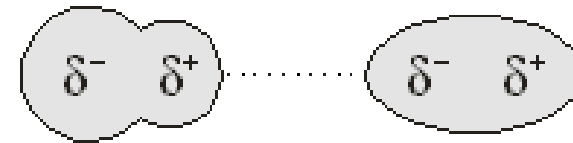
<i>Material</i>	<i>A</i> <sub>11</sub> ( <i>microscopic</i> )	<i>A</i> <sub>11</sub> ( <i>macroscopic</i> )
	10 <sup>-20</sup> J	10 <sup>-20</sup> J
Water	3.3– 6.4	3.0– 6.1
Ionic crystals	15.8–41.8	5.8–11.8
Metals	7.6–15.9	22.1
Silica	50	8.6
Quartz	11.0–18.6	8.0– 8.8
Hydrocarbons	4.6–10	6.3
Polystyrene	6.2–16.8	5.6– 6.4

# Forças de van der Waals entre partículas coloidais

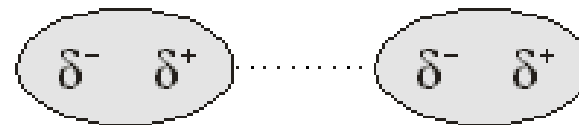
- Postulado para explicar o comportamento de gases não-ideais
- 3 tipos de atração intermolecular



dipolo permanente - dipolo permanente



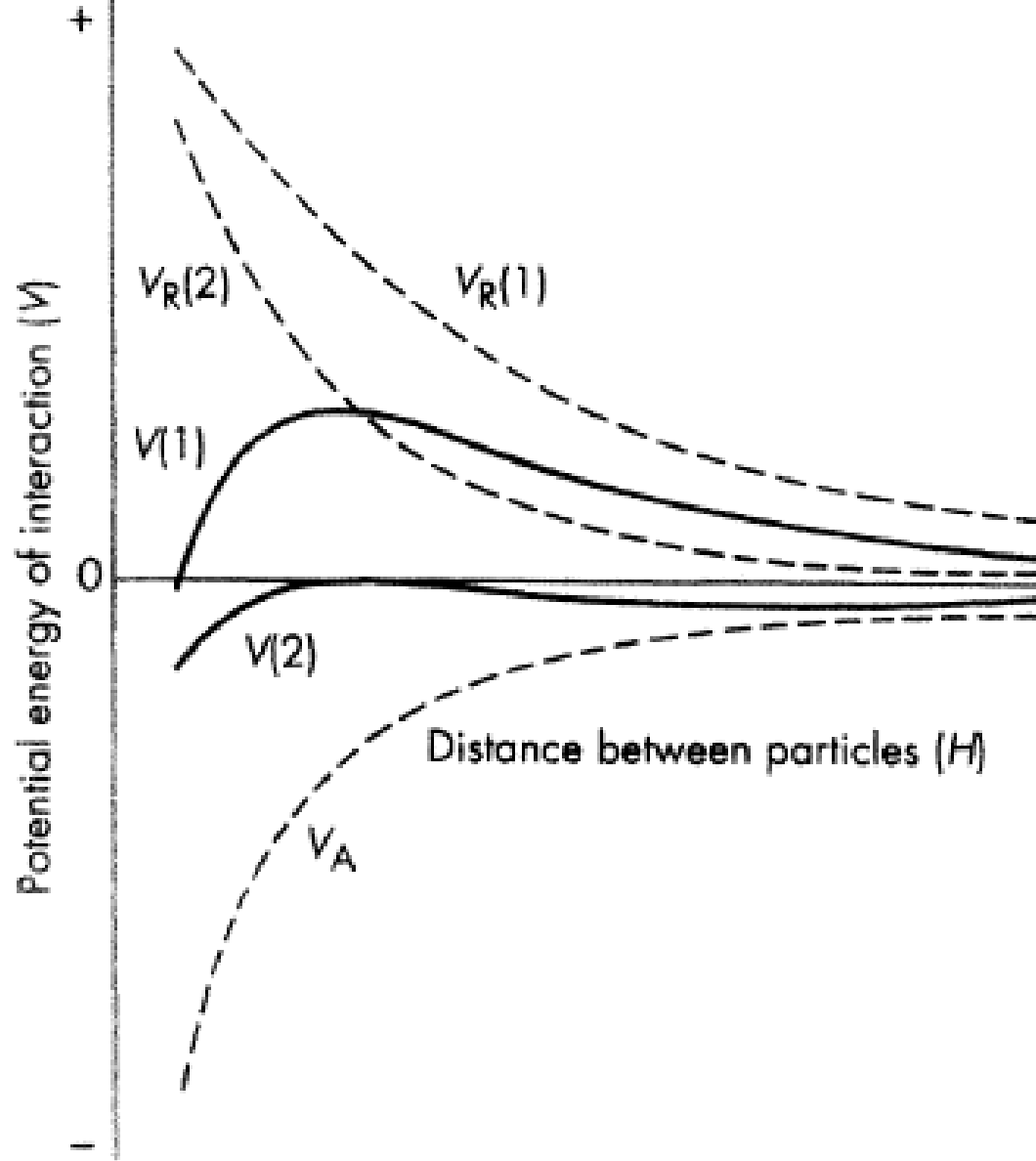
dipolo permanente - dipolo induzido



dipolo induzido - dipolo induzido

- O potencial repulsivo  $V_R$  é uma função mais complexa

$$V_R = 2\pi\epsilon a \zeta^2 e^{-\kappa R}$$

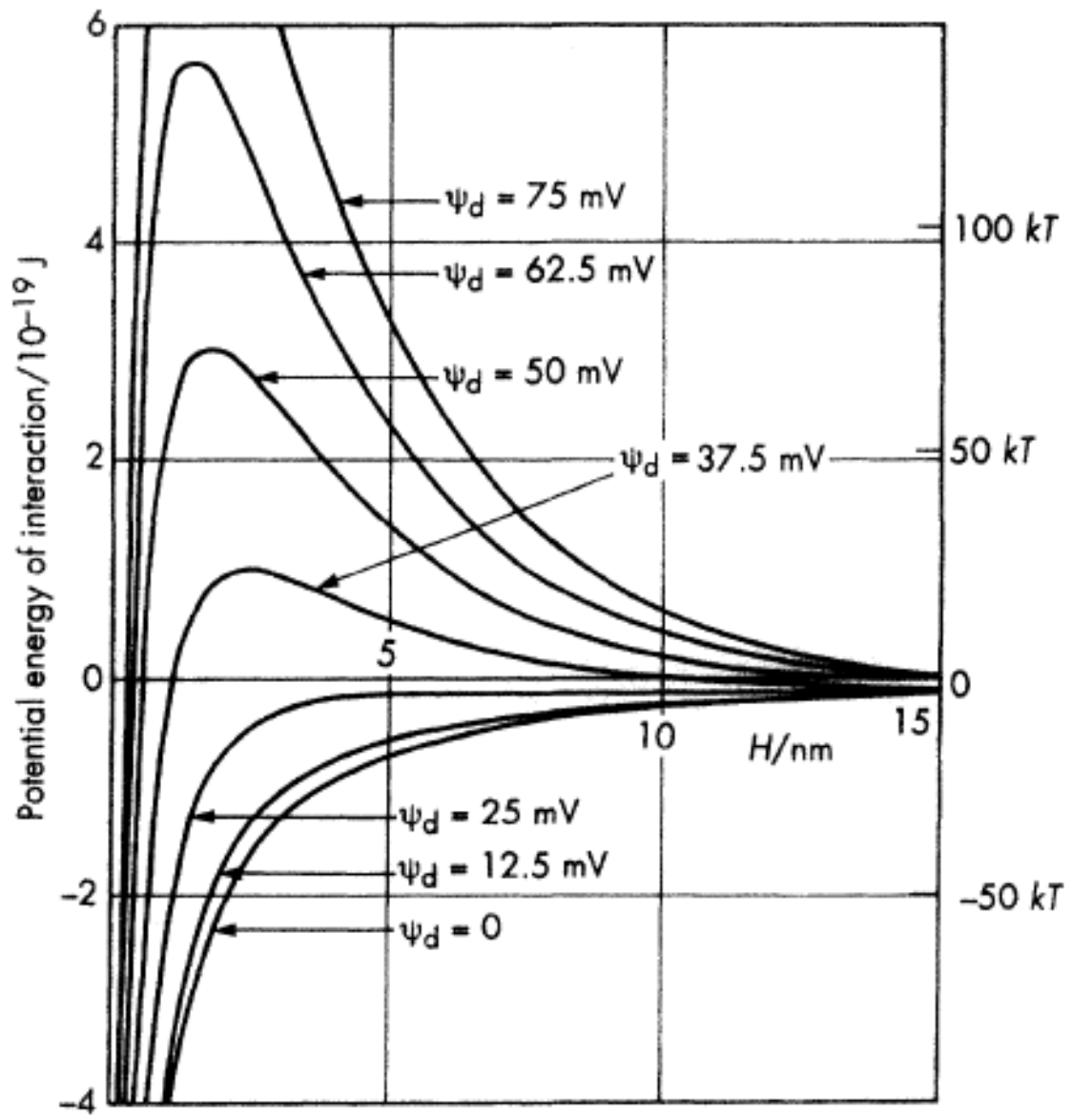


→ Máximo de energia potencial deve ser maior que  $kT$  para o sistema se mantenha estável



# Principais pontos da teoria DLVO

1. Uma barreira de energia resultante de forças repulsivas previne a aproximação de duas partículas e sua adesão
2. Se as partículas colidirem com energia suficiente para ultrapassar esta barreira, forças atrativas as colocarão em contato causando adesão irreversível
3. Portanto alta repulsão gera resistência à floculação e o sistema coloidal se mantém estável.
4. Se não existir repulsão então ocorrerá floculação ou coagulação



# Como as cargas podem ser medidas?

- **Potencial zeta ( $\zeta$ )**
- Determinado por meio de medida de mobilidade eletroforética das partículas
- Método clássico: Medida de velocidade de partículas em suspensão em microscópio (microeletroforese)
- Partículas com baixo potencial se movem lentamente
- Método limitado a partículas maiores
- **Como obter dados de velocidade?**

# Velocidade x mobilidade eletroforética

$$v = \mu_E E$$

$$E = \frac{Q}{4\pi\epsilon a^2}$$

Mobilidade: velocidade em unidades de campo elétrico (N.C<sup>-1</sup>) → **Medida direta!**


$$\frac{v}{E} = \mu_E = \frac{Q}{6\pi a \eta}$$

Q → carga efetiva  
η → viscosidade  
a → raio da partícula

Carga efetiva: considera a carga da dupla-camada elétrica

$\kappa a$  → Raio efetivo levando em conta o comprimento da dupla-camada (adimensional)

- A velocidade das partículas em um campo elétrico depende de:
- Magnitude do campo elétrico
- Constante dielétrica do líquido
- Viscosidade do líquido
- Potencial zeta

$$\mu_E = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} f(\kappa a)$$


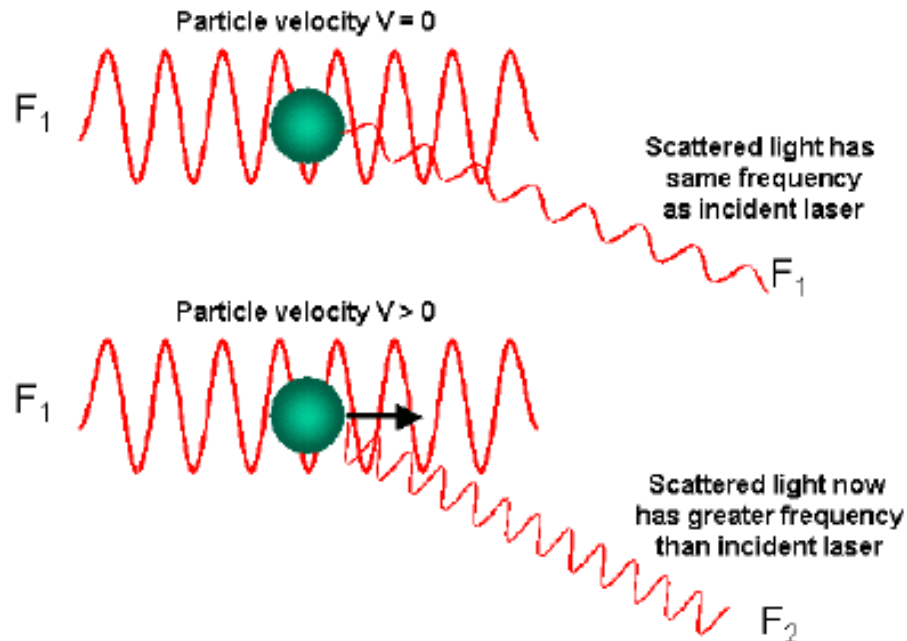
- Função de Henry: Depende do formato da partícula
- Possui valores entre 1,0 e 1,5 (meio aquoso- aproximação de Smoluchowski)
- **ka < 1,0** (f(ka) ~ 1): partícula é muito menor que o comprimento da dupla-camada (Força iônica ~ 0)
- **ka >> 1,0** (f(ka) ~ 1,5) meio aquoso com força iônica suficiente para comprimir a dupla-camada

$$\zeta = \frac{\eta}{2\varepsilon f(\kappa a)} \mu_E$$

$ka$	$f(ka)$
0	1.000
1	1.027
2	1.066
3	1.101
4	1.133
5	1.160
10	1.239
25	1.370
100	1.460
$\infty$	1.5

# Como medir a mobilidade?

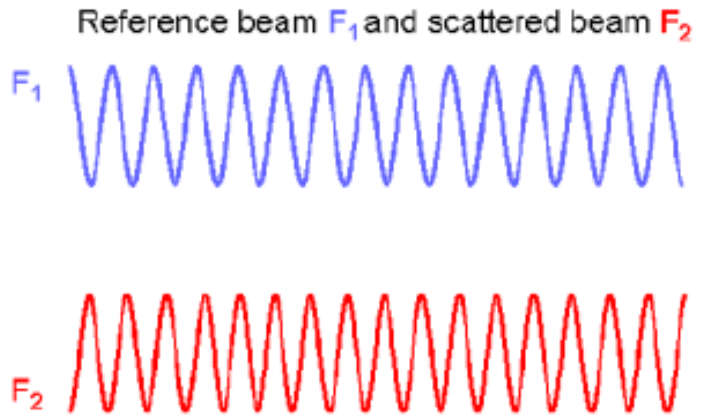
- Eletroforese por Laser Doppler
- Técnica de espalhamento de luz: a luz espalhada por uma partícula em movimento experimenta um deslocamento de frequência



Uso de 2 feixes de laser: um passa e outro não passa pela amostra (referência)



- Luz de alta-frequencia ( $10^4$  Hz): uso de interferômetros

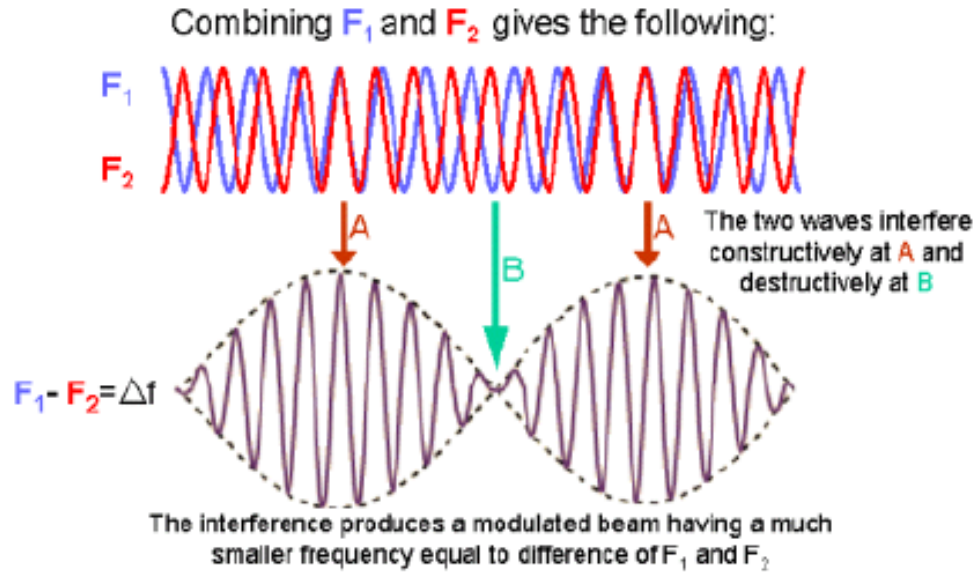


Funções de auto-correlação convertidas em espectro de frequencia: Transformada de Fourier

$$V = \phi / q$$



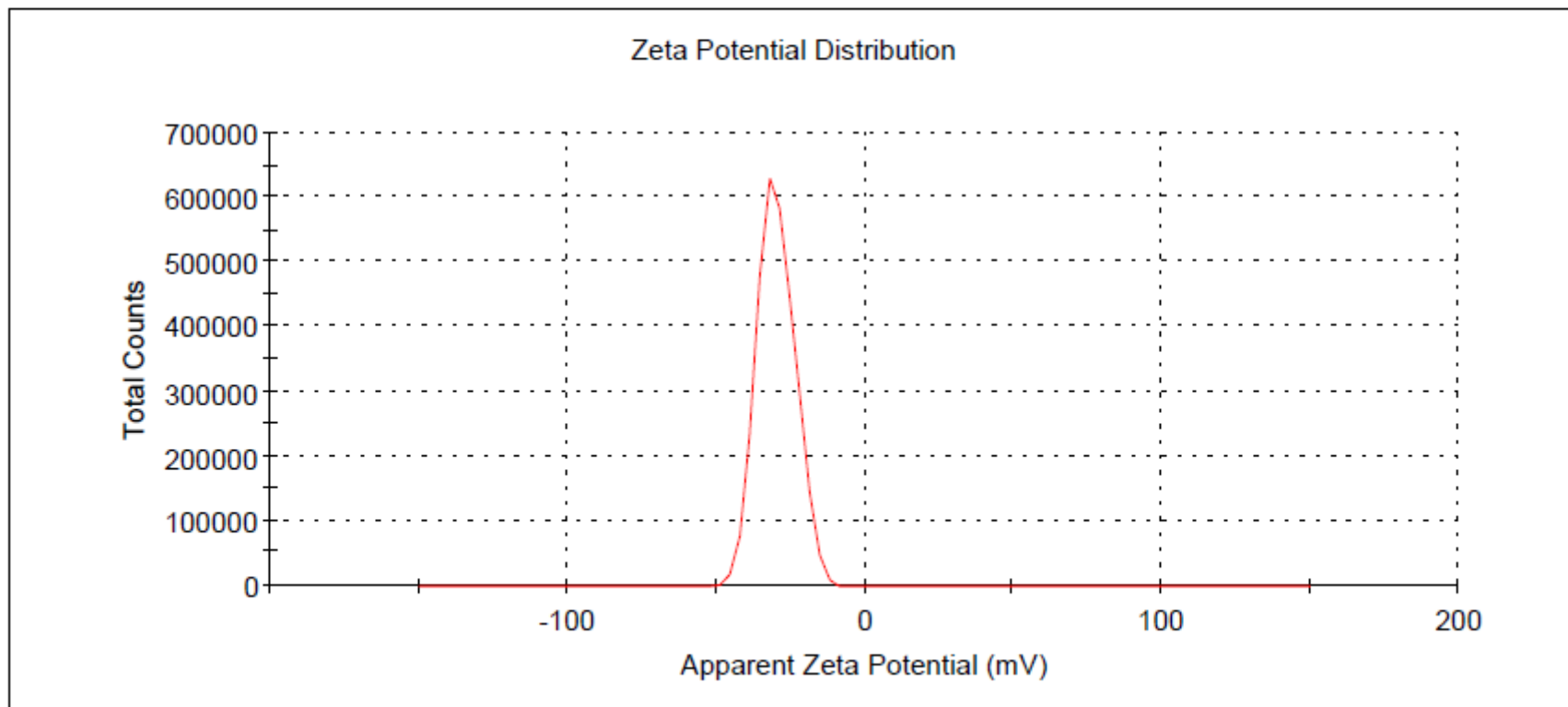
Deslocamento de fase por unidade de tempo



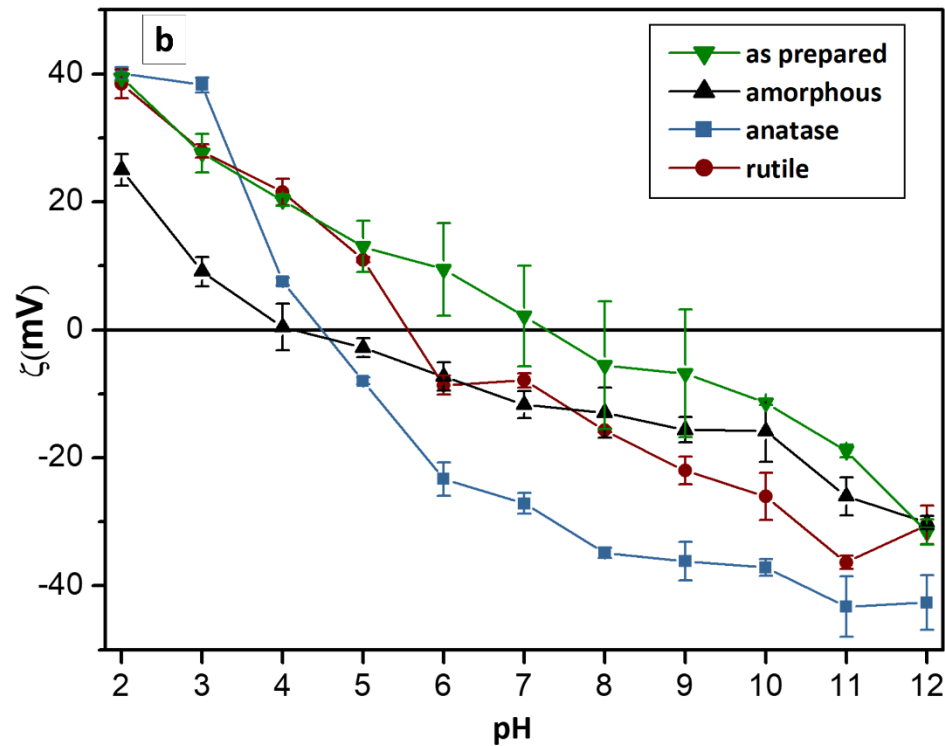
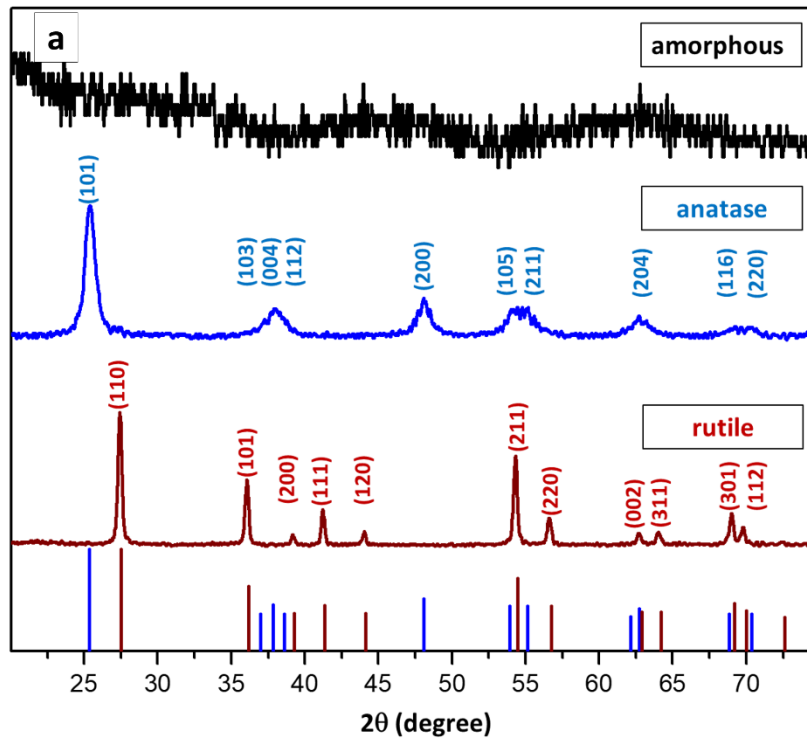
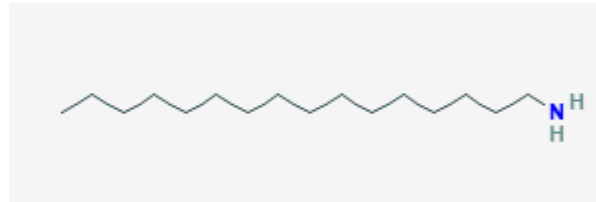
## Results

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
<b>Zeta Potential (mV): -29,9</b>	<b>Peak 1: -29,8</b>	100,0	6,18
<b>Zeta Deviation (mV): 5,95</b>	<b>Peak 2: 0,00</b>	0,0	0,00
<b>Conductivity (mS/cm): 0,00406</b>	<b>Peak 3: 0,00</b>	0,0	0,00

**Result quality** **Good**

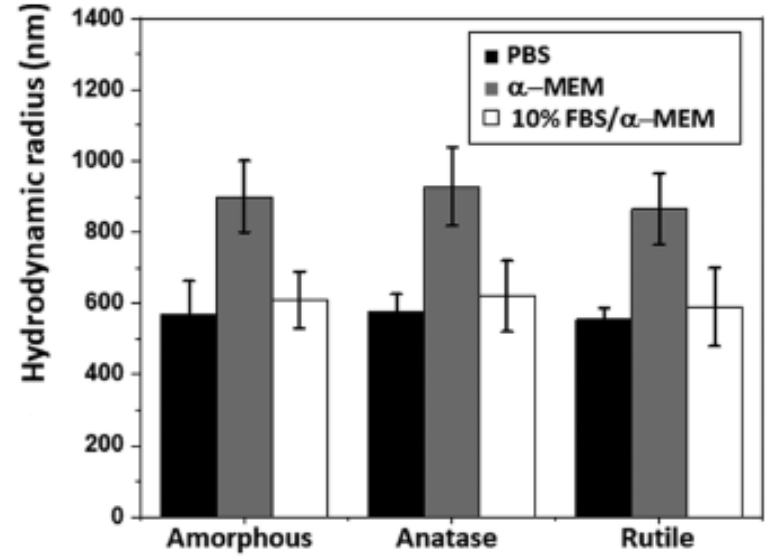
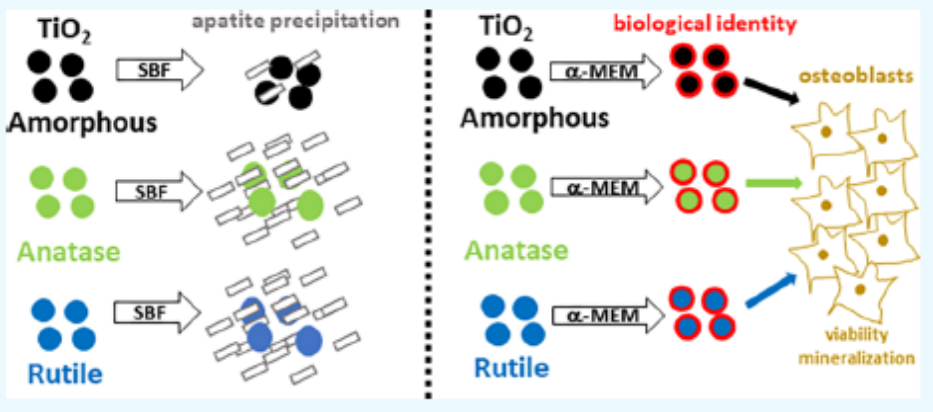


# TiO<sub>2</sub> + hexadecilamina

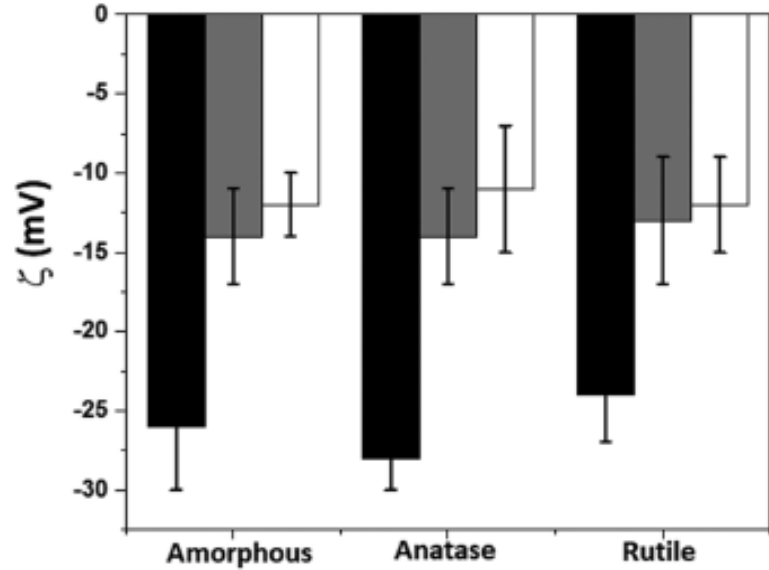


# Identidade biológica- adsorção de proteínas

**a**



**b**



Ramos et al. ACS Omega 2020, 5, 27, 16491–16501

- Adsorção de colágeno sobre  $\text{CaCO}_3$

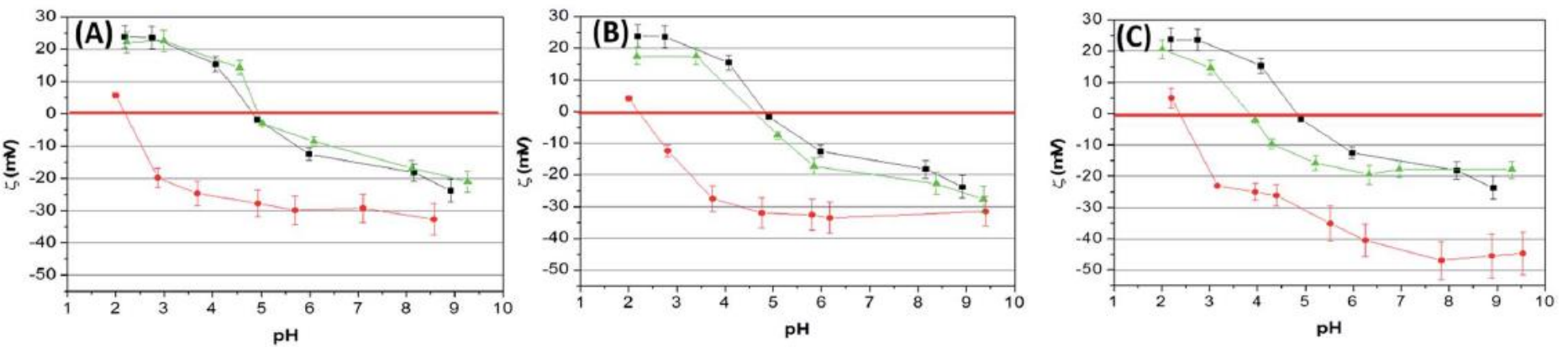


Fig. 3 Zeta potential *versus* pH curves of ●  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles (A) NT-100, (B) NT-200, and (C) NT-400, ▲ modified with collagen and ■ collagen.

- Caracterização de filmes LbL

M.A.E. Cruz, A.P. Ramos / *Surface & Coat.*

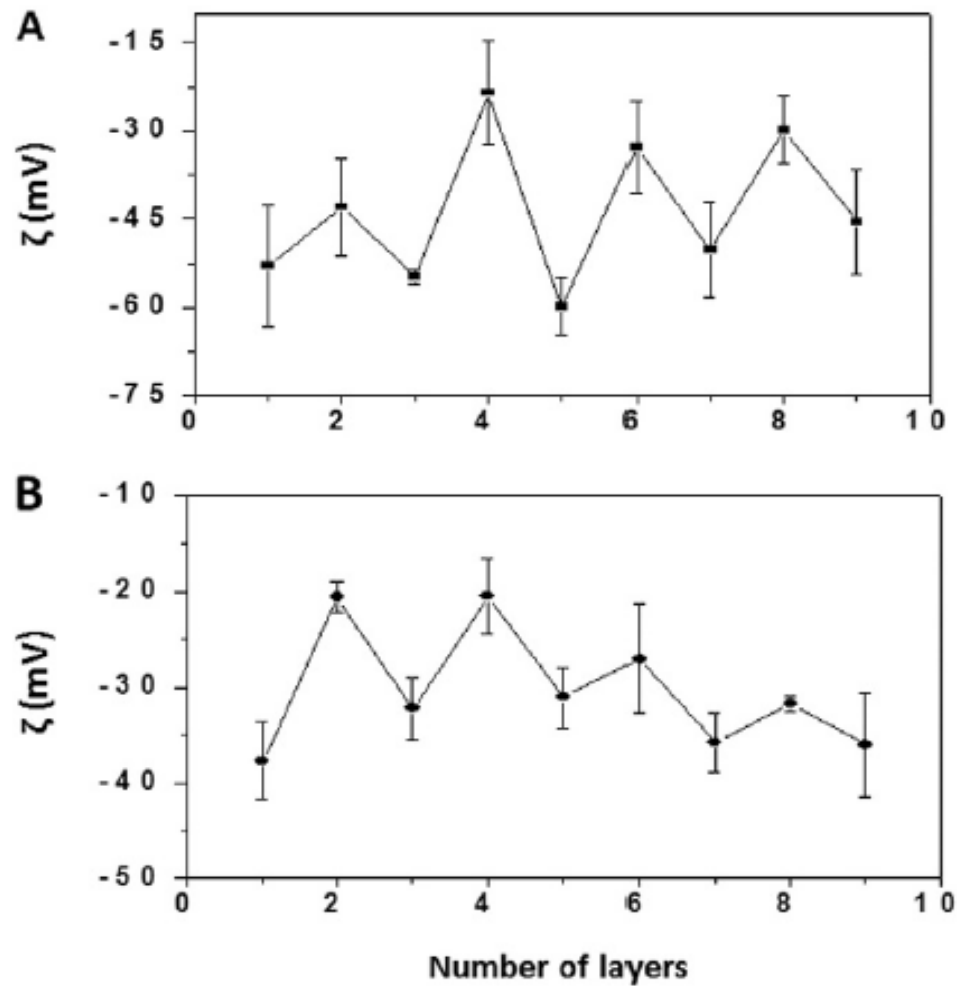


Fig. 4. Surface  $\zeta$ -potential measured layer by layer in the film deposited in the absence (■) and presence (◆) of  $\text{Ca}^{2+}$  ions in the PAA layers. The LbL films were deposited on Si supports by using PAA dissolved in  $0.01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ ; the PAA layers were washed in  $0.01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  solution.