

Com relação às interações partícula/solvente

- São classificados como liófilicos e liofóbicos



Liofílicos

- Termodinamicamente estáveis
- facilmente miscíveis com o solvente
- ex: soluções de macromoléculas e polímeros e micelas
- Hidrofílicos (se o solvente for água)



Liofóbicos

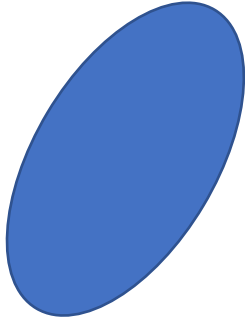
- Termodinamicamente instáveis
- não se misturam facilmente com o solvente
- ex: espumas, emulsões e dispersões
- Hidrofóbicos (se o solvente for água)

Preparação de Dispersões Coloidais

- Liofílicas: Mistura e agitação do material com disperso
- Liofóbicas: classificadas de acordo com a técnica de dispersão ou agregação

A forma das partículas

Elípticas- derivadas de esferas

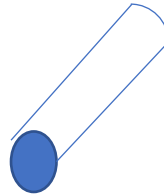


proteínas



esféricas

Bastões/ tubos



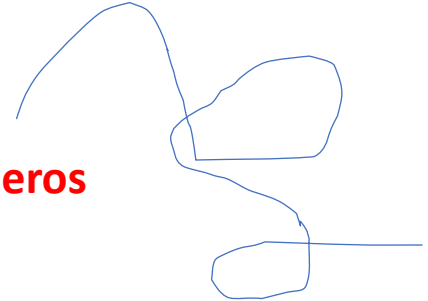
Discos



Óxido de ferro (III)

Novelo-ao-acaso

polímeros

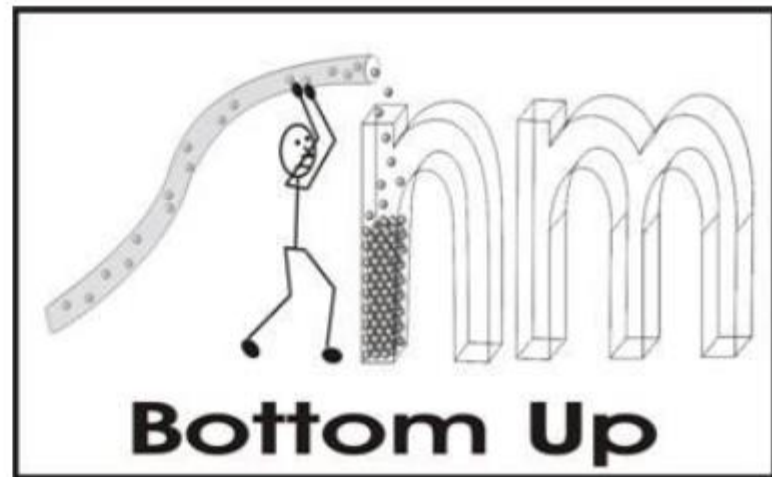


- Após a agregação, formas diferentes das partículas originais podem ser obtidas

“top-down” Technique:
(Physical)



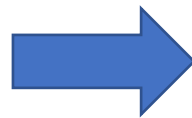
“bottom-up” Technique:
(Chemical)



Métodos de Dispersão

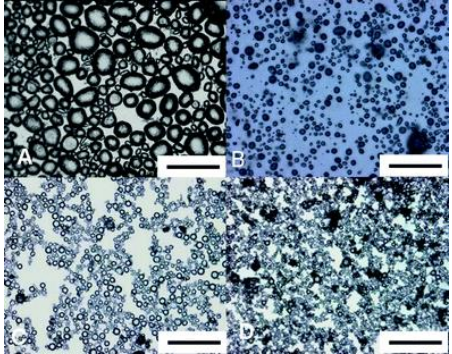
- desagregação em partículas cada vez menores até que atinja o tamanho coloidal

1) *moinhos coloidais- colloidal mill (usado na pulverização de pigmentos para tintas ou para moagem fina)*

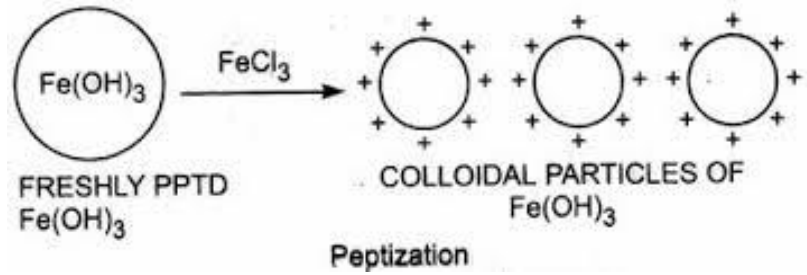


Tendência a reagregação

- **2) agitação mecânica:** usado na preparação de emulsões como maionese e espumas

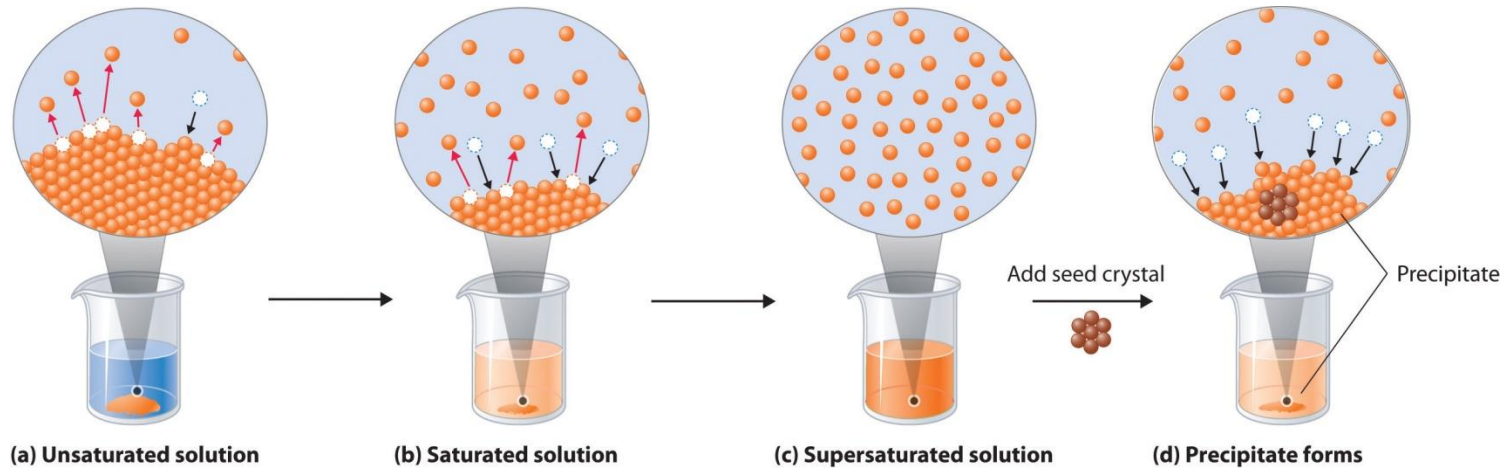


- **3) Peptização:** Em alguns casos as partículas maiores podem desintegrar-se mediante reagentes químicos



Métodos de Agregação

- 1) formação de neblina pelo agrupamento de moléculas de água – alta polidispersividade
- 2) Precipitação a partir de soluções supersaturadas



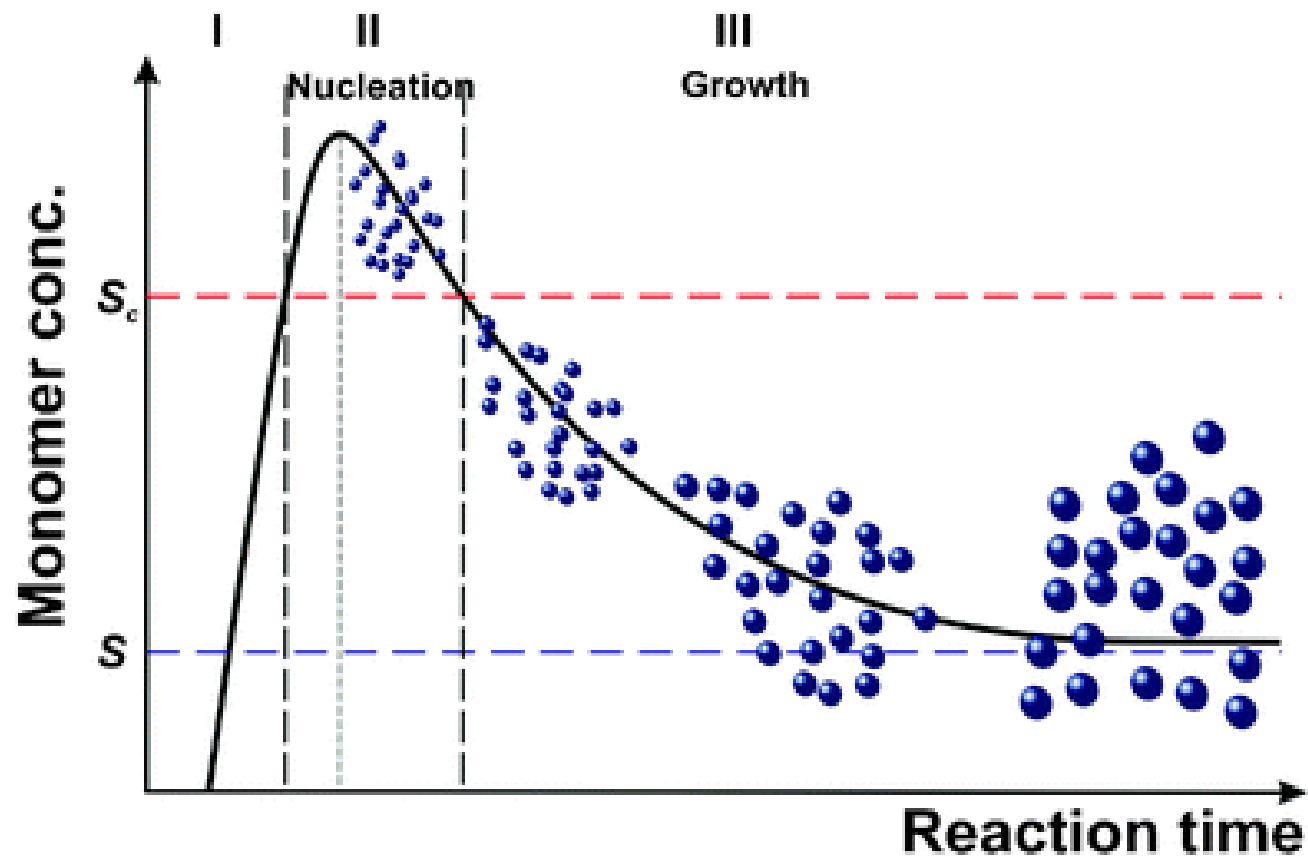
1) Remoção do solvente (troca de solvente)

1) *Remotion or solvent exchange*

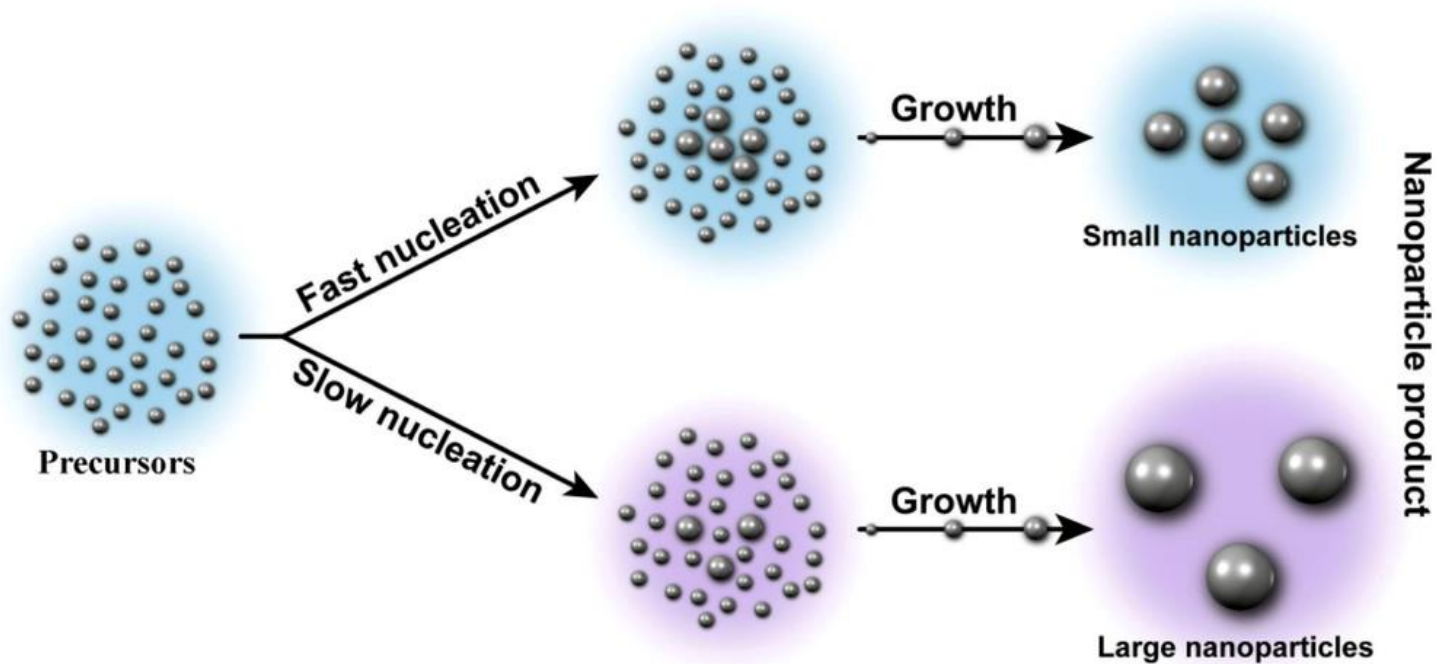
2) Resfriamento rápido

2) *Quick cooling*

- **Precipitação dividida em 2 etapas: (*precipitation in 2 steps*)**
 1. *Nucleação (Nucleation)*: formação de centros de cristalização
 2. *Crescimento (Growth)*
- A taxa relativa entre estes dois processos determina o tamanho das partículas formadas



- nucleation rate higher than growth: elevated dispersion degree (smaller particles)*



- A taxa de **nucleação** depende do grau de supersaturação que pode ser atingido antes que a separação de fases ocorra
- *Sóis mais facilmente preparados com substâncias de baixa solubilidade*

- Sistemas em equilíbrio: mínimo de energia livre de Gibbs
- Interface contribui para minimização em função da área da interface

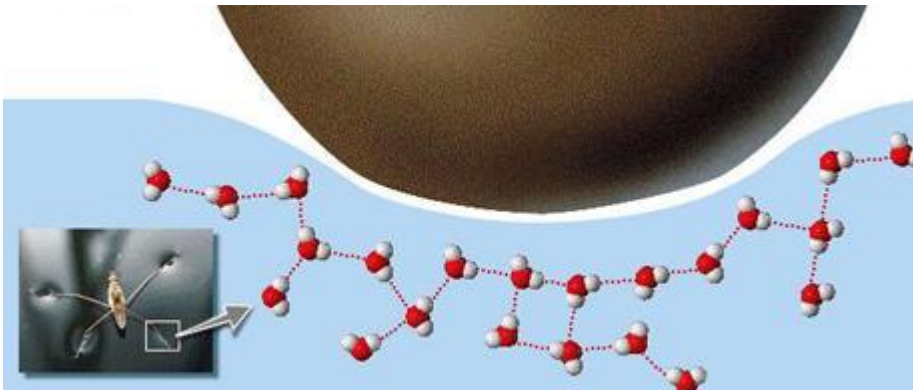
$$dG = \gamma dA + \text{outros termos}$$



- Tensão superficial: sempre positiva
- Para energia livre diminuir dA deve ser negativo
- Processos que diminuem o valor da tensão interfacial são energeticamente favoráveis

Tensão Superficial

- Explica uma variedade de fenômenos: capilaridade, gotas dos líquidos esféricas, espalhamento, formação de nanopartículas em solução



1. Trabalho necessário para aumentar a superfície/unidade de área

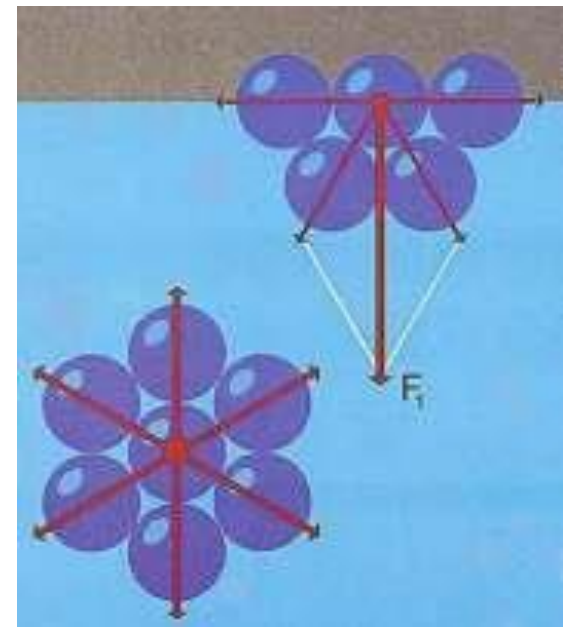
$$dw = \gamma dA$$

$$dG = \gamma dA + \text{outros termos}$$

- Energia diminui ($dG < 0$) se a área diminuir ($dA < 0$) → tendência de contração das superfícies

Porque as gotas são esféricas?

2. Resultado de forças intermoleculares



Dinâmico: 10^{-6} s

Formation of nanoparticles in colloidal systems



The equilibrium relationship between the product and its reactants is expressed as the solubility product constant:

$$K_{sp} = (a_A)^x(a_B)^y$$

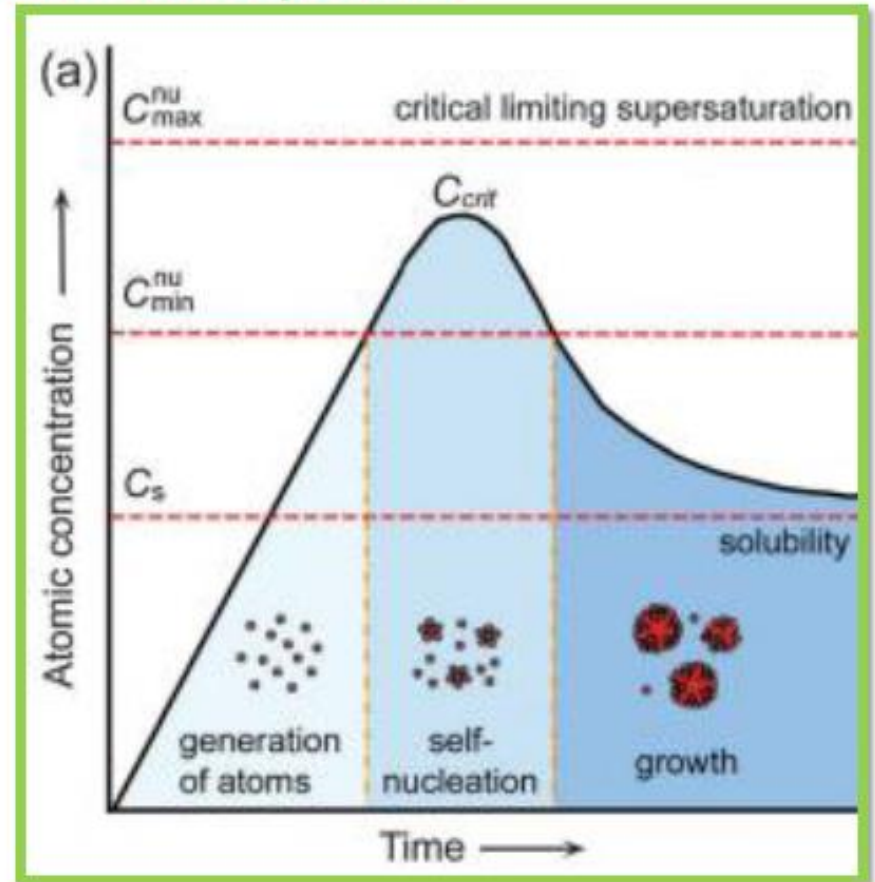
$$\Gamma = \frac{(a_{A\cdot})^{y+}(a_B)^x}{K_{sp}}$$

Grau de supersaturação

$$\Gamma = \frac{C_{\text{sat}}}{S}$$

Solute concentration
Concentration at the equilibrium

The degree of supersaturation can be regarded as the driving force to the nucleation process, and as much as the difference between C_{sat} and S more easier will be the solid formation.



(Yugang Sun, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 2497)

Thermodynamics of homogeneous nucleation

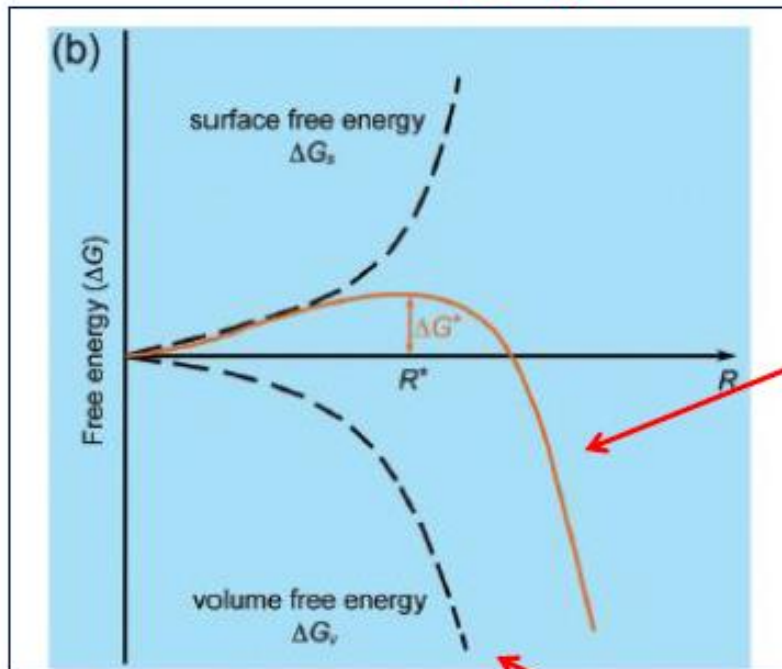
P and T cte

$$\Delta G = \gamma dA$$

Surface Free Energy- destabilizes the nuclei (it takes energy to make an interface)

$$\Delta G_S = 4\pi r^2 \gamma$$

γ = surface tension

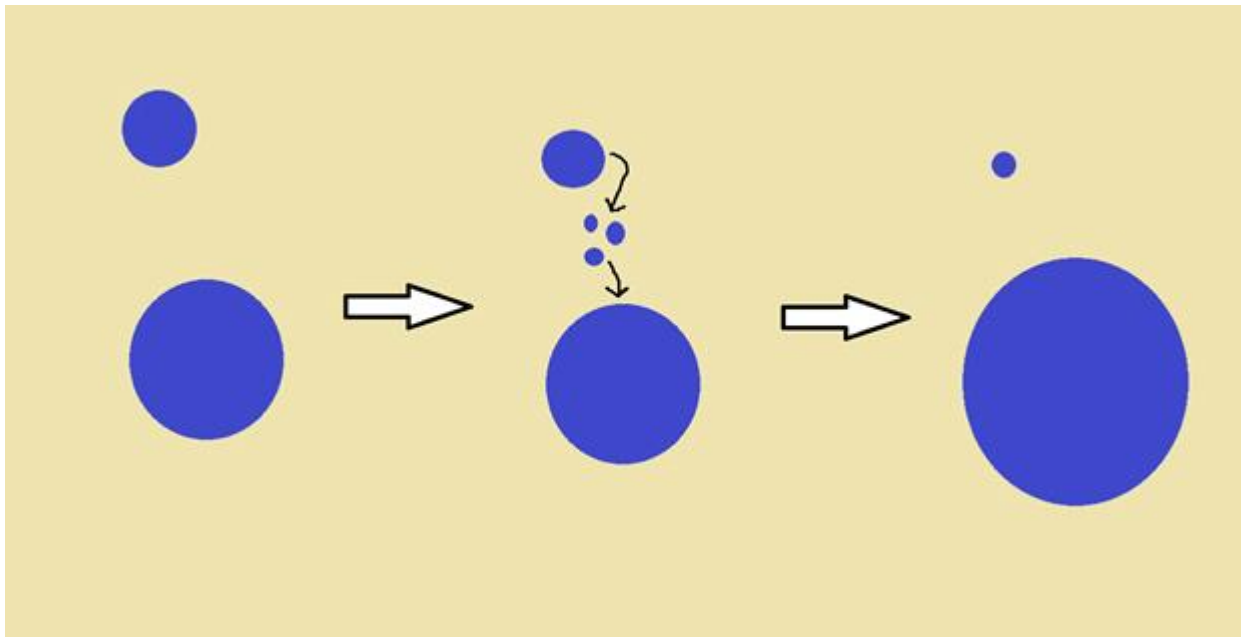


$$\Delta G_T = \text{Total Free Energy} \\ = \Delta G_S + \Delta G_V$$

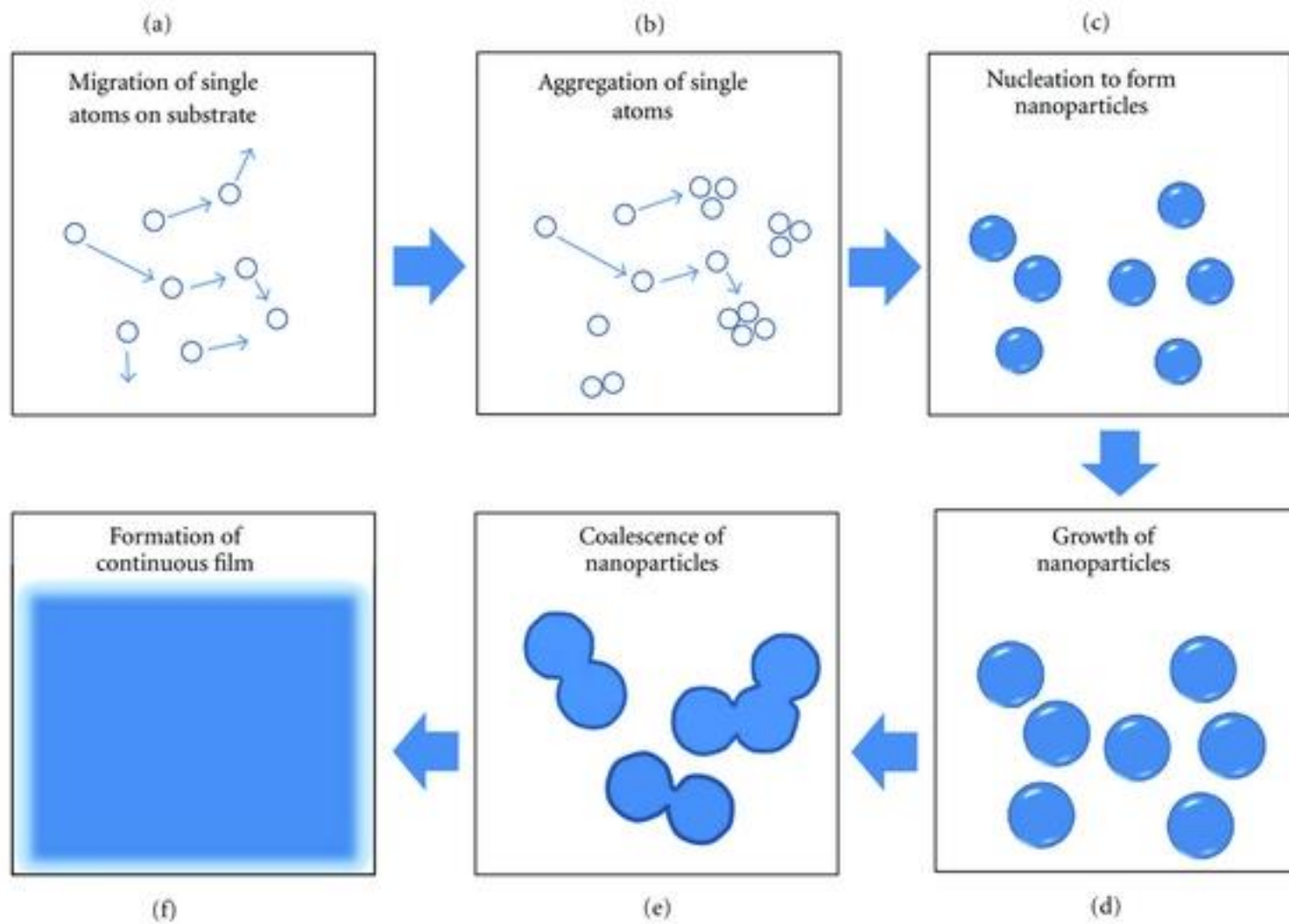
Volume (Bulk) Free Energy – stabilizes the nuclei (releases energy)

$$\Delta G_V = -kT/\Omega \ln(C/C_0)$$

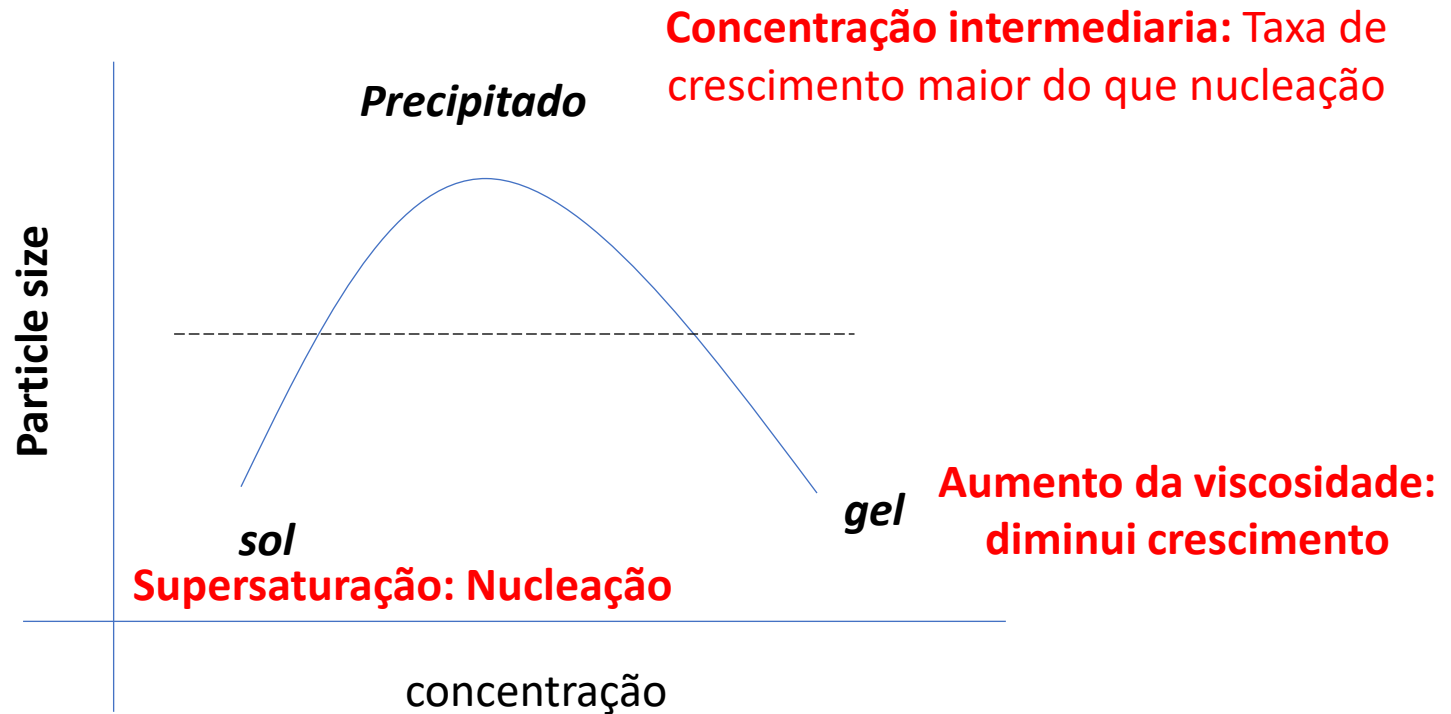
- Para materiais mais solúveis (ex: CaCO_3) → tendência de redissolução de partículas menores e recristalização sobre as partículas maiores em tempos longos (Ostwald ripening)



- A taxa de **crescimento** depende Quantidade de material disponível
(amount of available material)
- 1. Viscosidade do meio *(viscosity of the medium)*: controle da taxa de difusão do material para a superfície da partícula
- 2. Facilidade de orientação e incorporação na rede
(molecular/particles orientation)
- 3. Adsorção de impurezas: inibidores de *crescimento* *(impurity adsorption-stop growth)*
- 4. Agregação partícula-partícula *(particle-particle aggregation)*

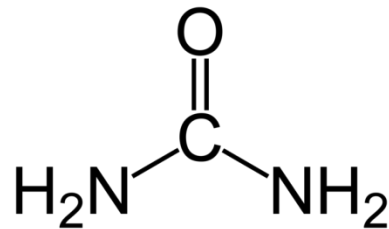


- Ex: Dependência da concentração de reagentes sobre o tamanho de partículas de BaSO_4 formadas em sistema água/álcool (*concentration dependence*)



Preparo de colóides *monodispersos*

- Precipitação lenta a partir de soluções pouco concentradas → reação ocorre lentamente formando produtos molecularmente dispersos
- Nucleação homogênea
- Ex: Precipitação controlada com uréia



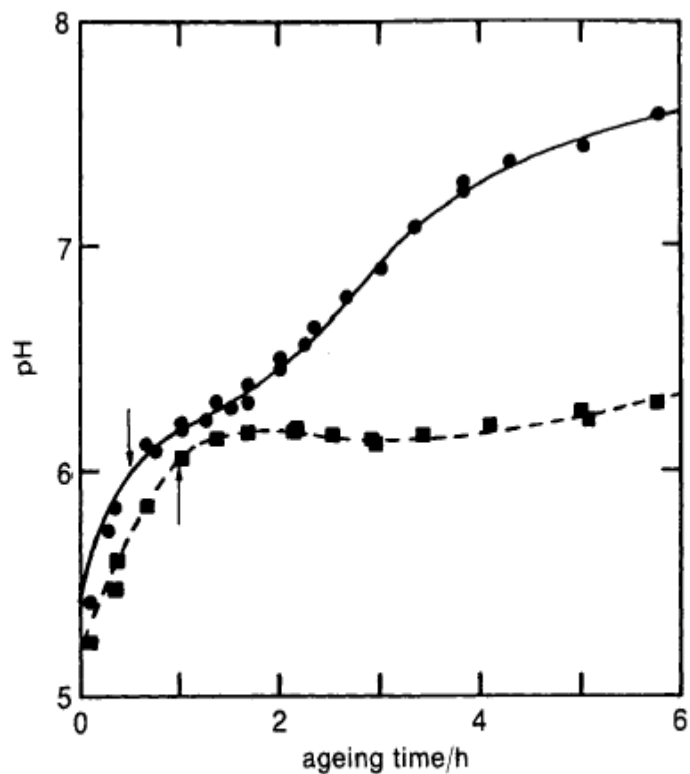


Fig. 4 Evolution of pH during the ageing of a $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ copper nitrate solution containing different amounts of urea: (●) 0.5 mol dm^{-3} ; (■) 0.1 mol dm^{-3} ; $T = 343 \text{ K}$. The arrows indicate the onset of precipitation

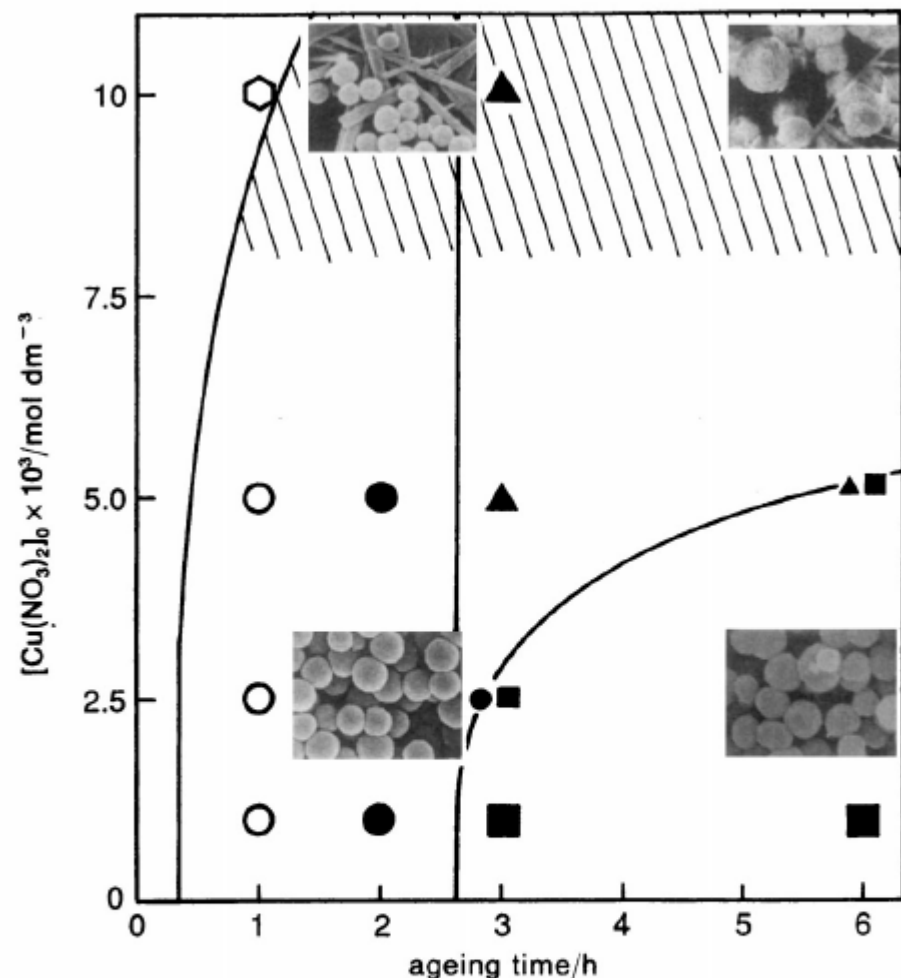


Fig. 1 Solid phases formed after ageing copper nitrate solutions for different periods of time at 353 K ; all systems contained 0.5 mol dm^{-3} urea. (○) No precipitation; (○) Tyndall effect; (●) amorphous $\text{Cu}(\text{OH})_2$; (■) CuO ; (▲) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; the shadowed area indicates the precipitation domain of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$; approximate precipitation boundaries are indicated by the heavy lines. Inserted SE micrographs illustrate the morphology of the solids

Precipitation of Copper(II) Hydrous Oxides and Copper(II) Basic Salts†

Roberto J. Candal,^a Alberto E. Regazzoni^b and Miguel A. Blesa^{a,b}

^a *Departamento Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón 2, 1427-Buenos Aires, Argentina*

^b *Departamento Química de Reactores, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250, 1429-Buenos Aires, Argentina*

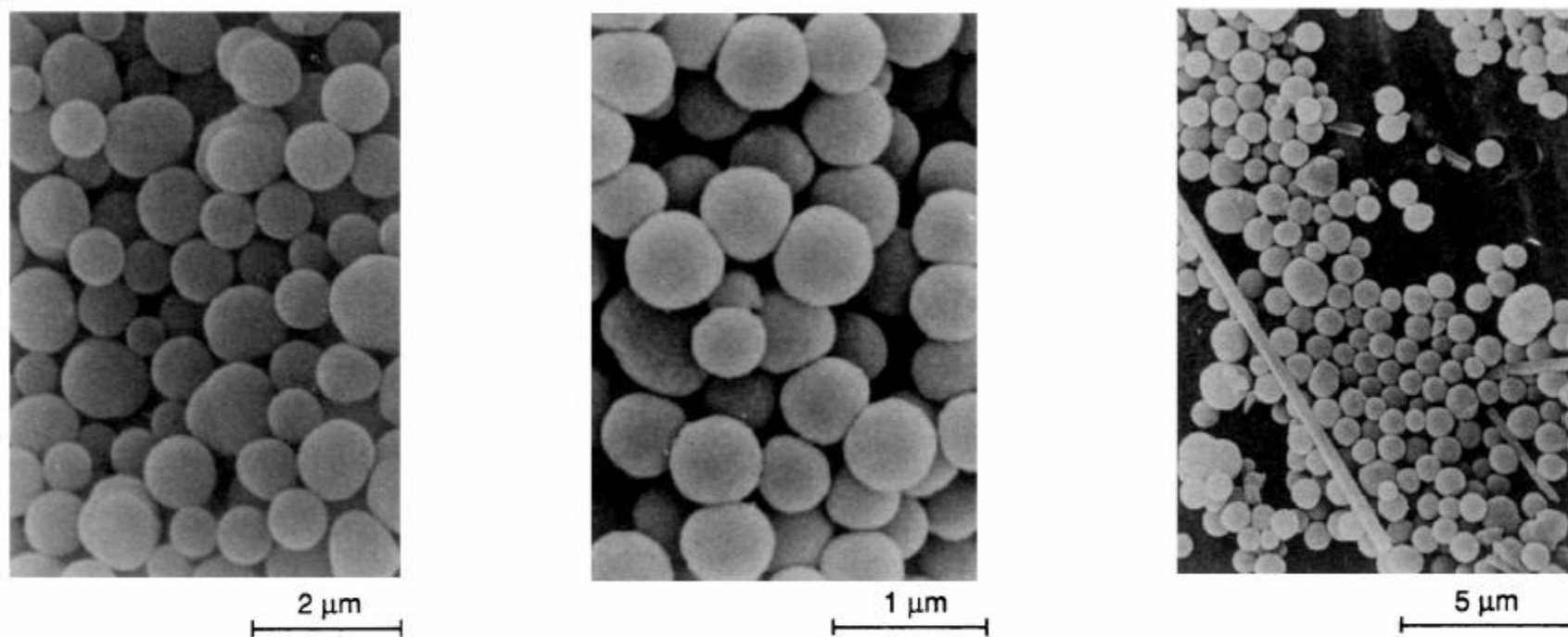
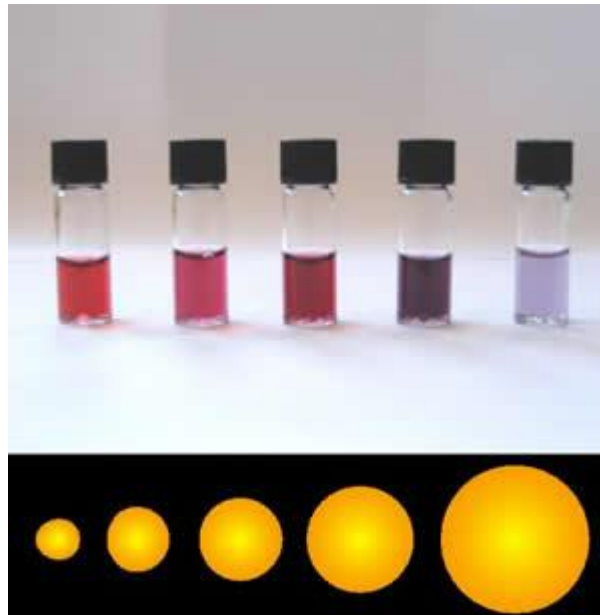


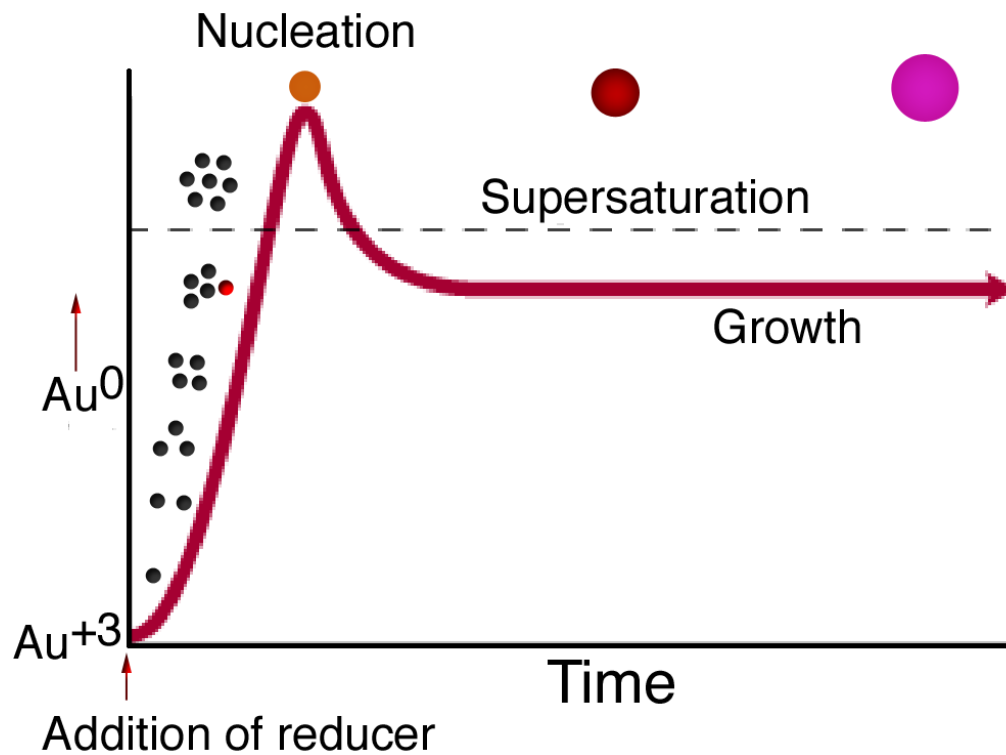
Fig. 2 SEM pictures of amorphous $\text{Cu}(\text{OH})_2$ particles precipitated from solutions containing variable amounts of copper nitrate; (a) $[\text{Cu}^{\text{II}}]_0 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; (b) $[\text{Cu}^{\text{II}}]_0 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; (c) $[\text{Cu}^{\text{II}}]_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. In all cases $[\text{urea}] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$; $T = 353 \text{ K}$; ageing time = 2 h

Dispersões monodispersas de Au

- ~ 1 nm (1906)- redução de HAuCl_4 com P (white phosphorus) em meio básico seguido da adição de formaldeído (Zsigmoundy: Nobel prize 1925)



Antes da adição do agente redutor, Au está em solução como Au^{+3} . Com a adição do redutor, temos a formação de átomos de Au^0 em solução. Sua concentração aumenta rapidamente até ultrapassar a saturação. Partículas são então formadas por um processo chamado nucleação. Os átomos de Au remanescentes se ligam ao núcleos e ocorre crescimento.



1. Why do more concentrated or stronger reducing agents tend to give smaller nanoparticles?
2. Why does rapid mixing of the reducing agent give more monodispersed particles?

Formação de nanopartículas de Ag

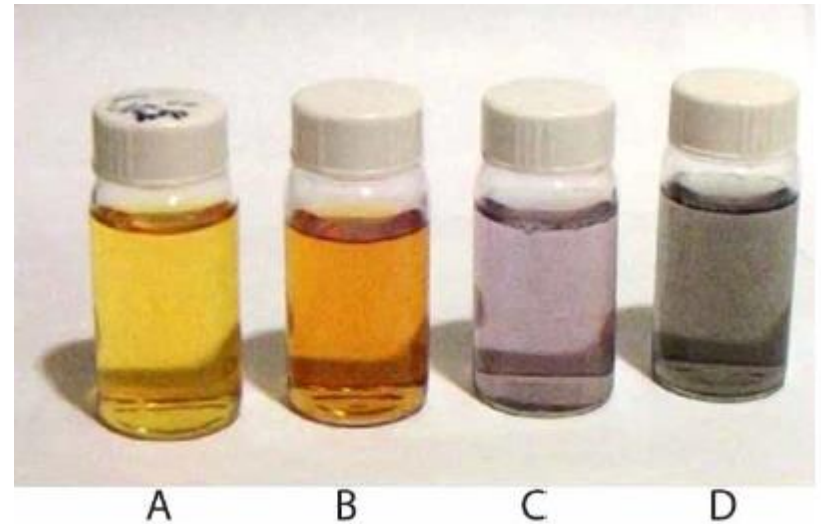
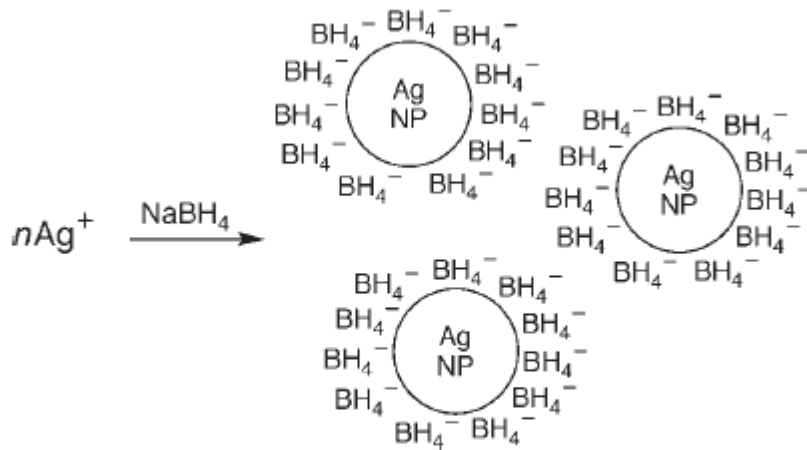
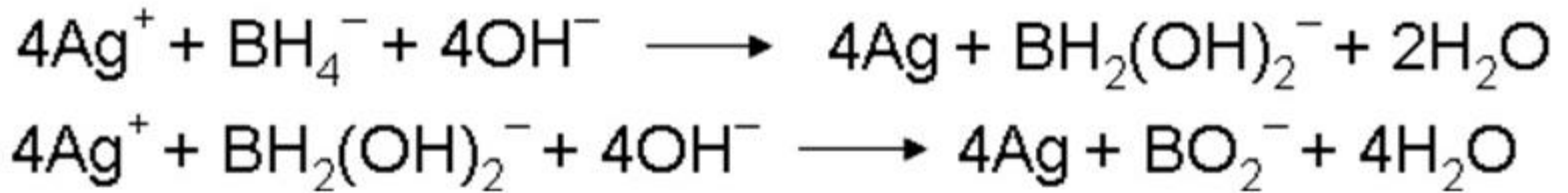


Figure 5. Repulsive forces separate Ag nanoparticles (NP) with adsorbed borohydride.