

# 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**

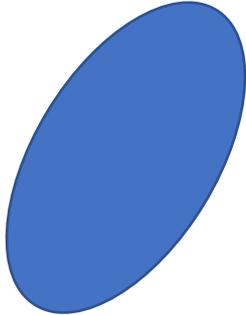
- Termodinamicamente instáveis
- não se misturam facilmente com o solvente
- ex: espumas, emulsões e dispersões
- Hidrofóbicos (se o solvente for água)

# 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*

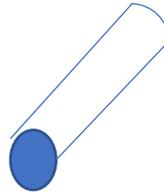


**proteínas**



*esféricas*

*Bastões/ tubos*



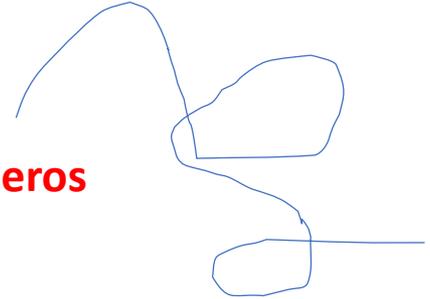
*Discos*



**Óxido de ferro (III)**

*Novelo-ao-acaso*

**polímeros**

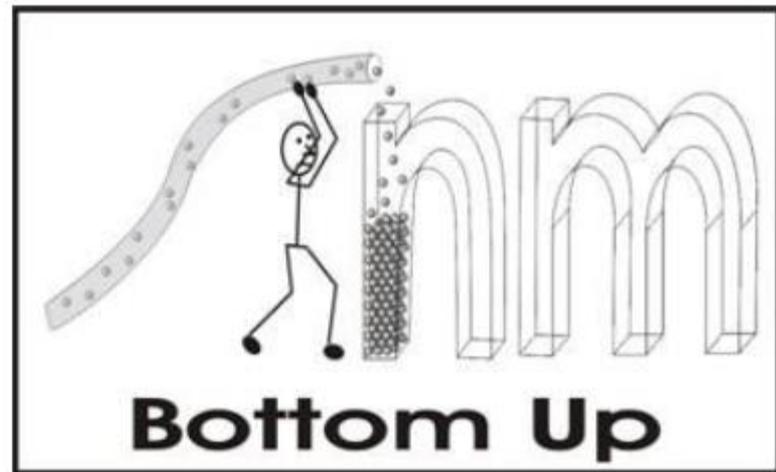


- Após a agregação, formas diferentes das partículas originais podem ser obtidas

*“top-down” Technique:*  
(Physical)



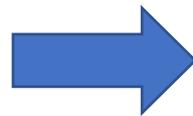
*“bottom-up” Technique:*  
(Chemical)



## Métodos de Dispersão

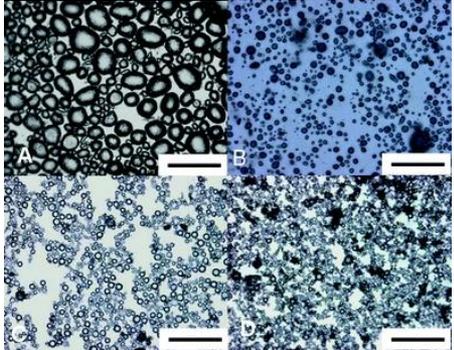
- desagregação em partículas cada vez menores até que atinja o tamanho coloidal

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

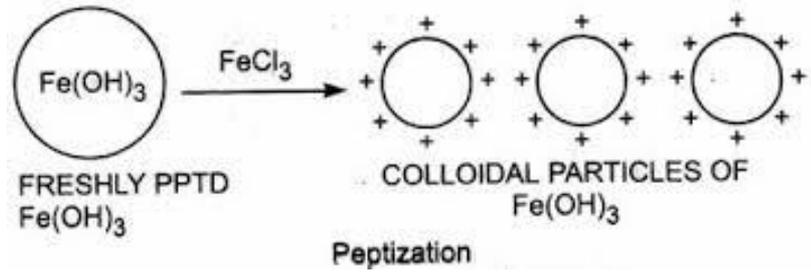


**Tendência a reagregação**

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

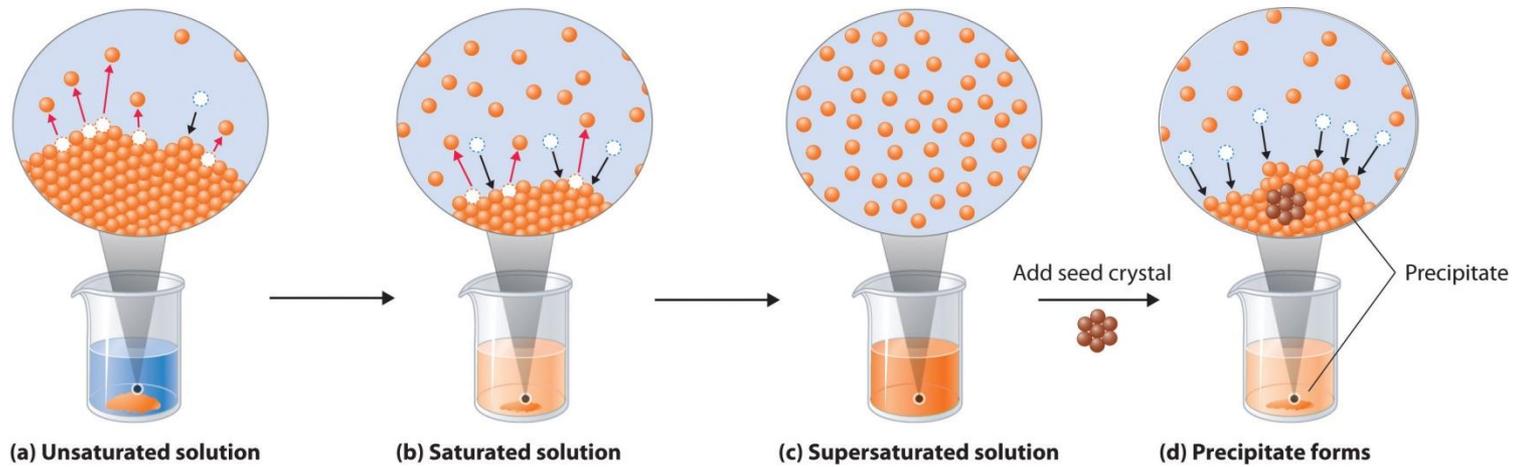


- **3) Peptização:** Em alguns casos as partículas maiores podem desintegrar-se mediante reagentes químicos



## Métodos de Agregação

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



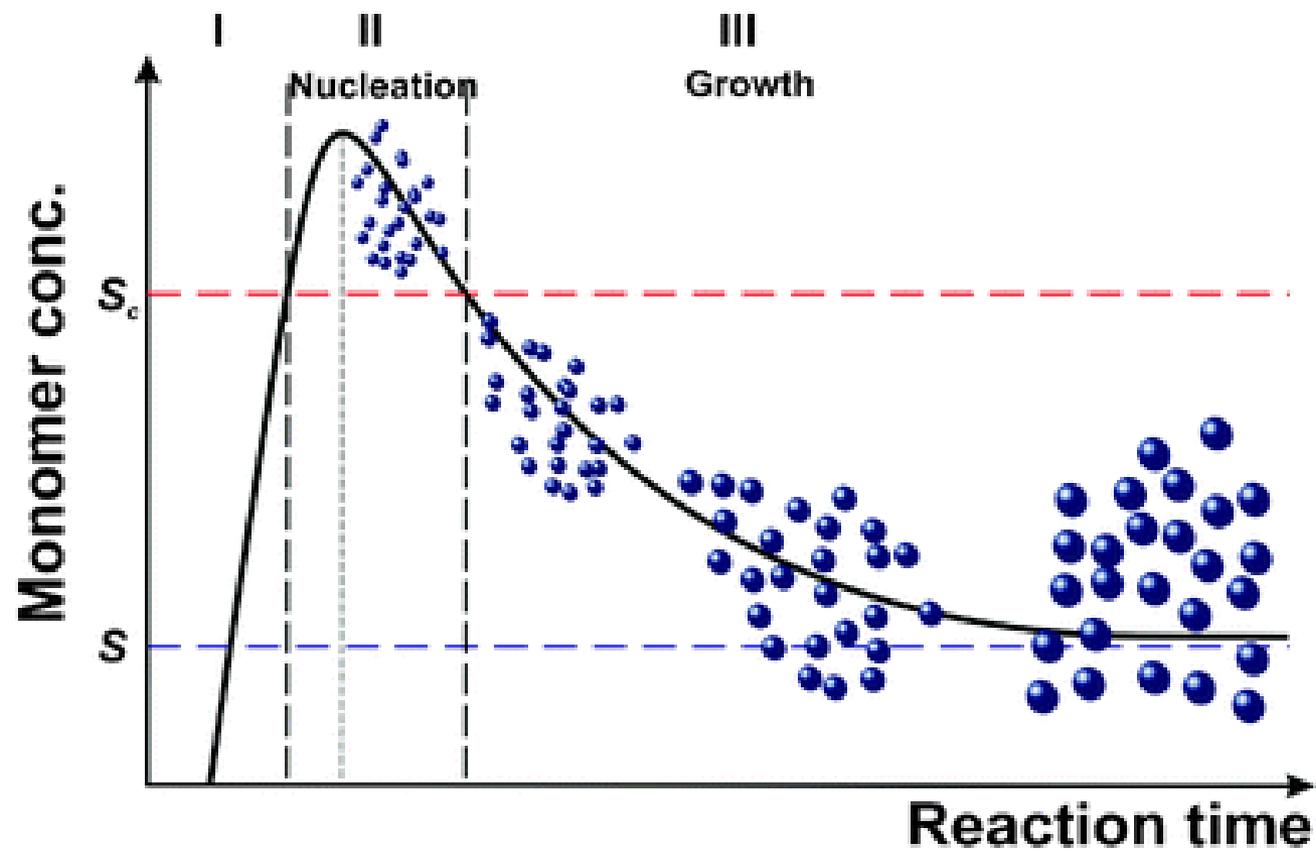
1) Remoção do solvente (troca de solvente)

1) *Remotion or solvent exchange*

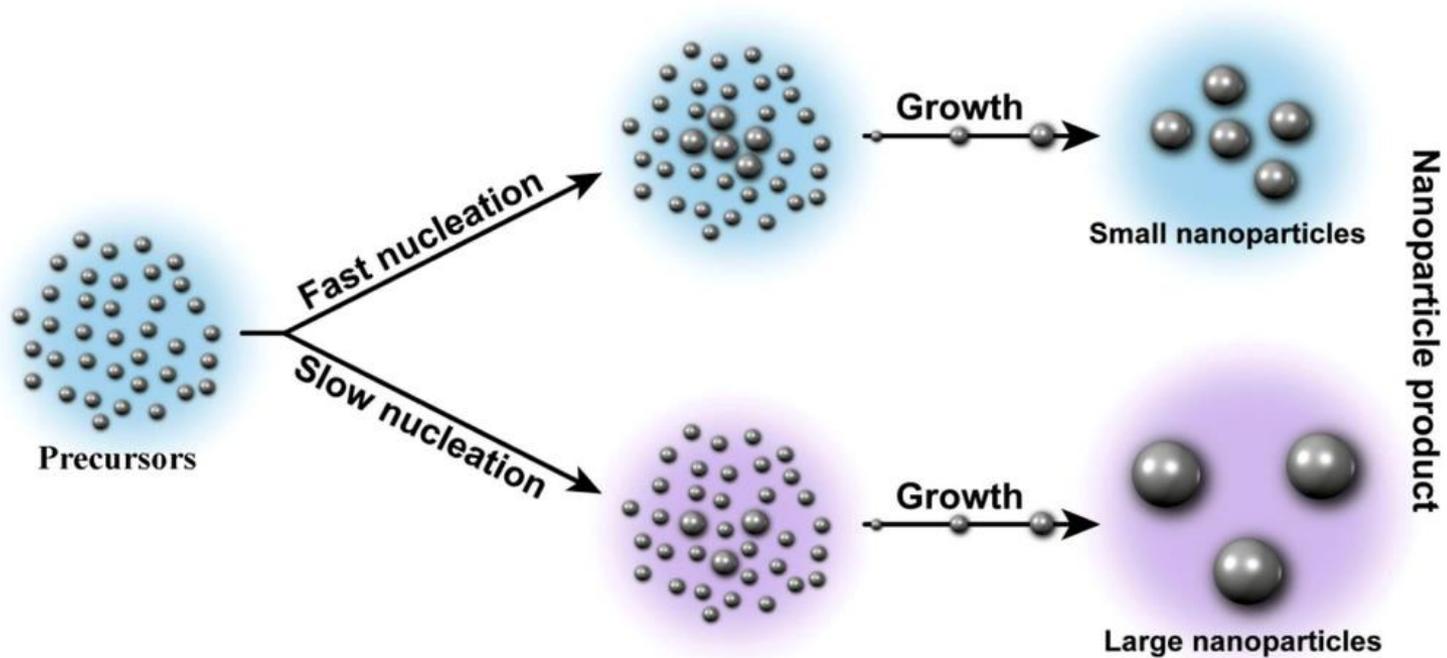
2) Resfriamento rápido

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



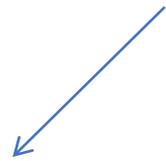
- nucleation rate higher than growth: elevated dispersion degree (smaller particles)*



- 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

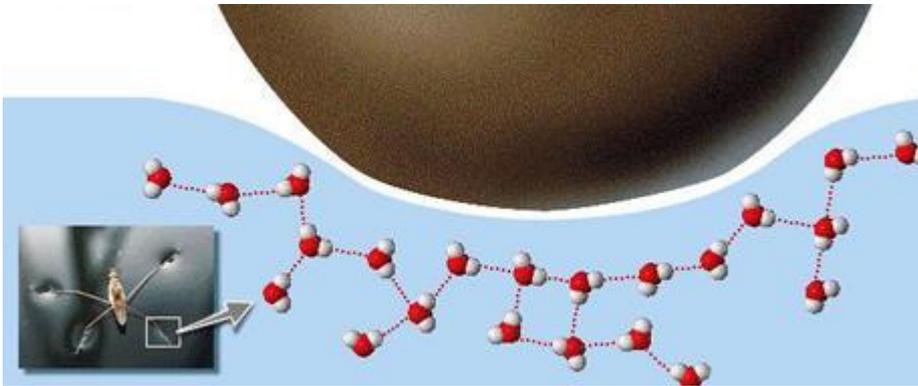
$$dG = \gamma dA + \text{outros termos}$$



- 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

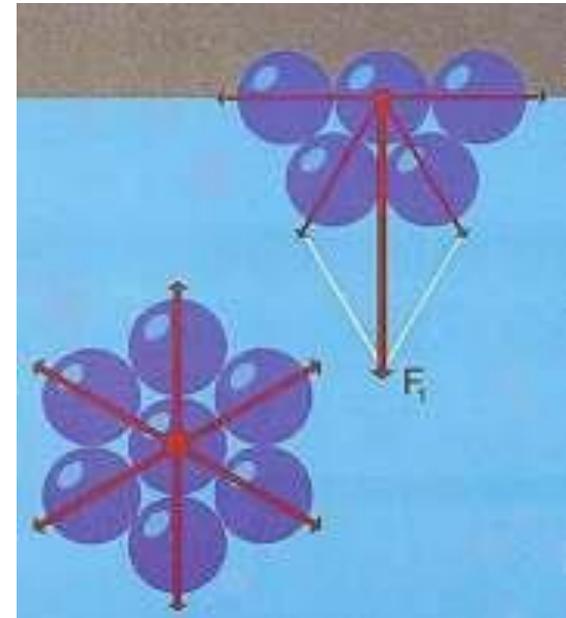
$$dw = \gamma dA$$

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

- 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:

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

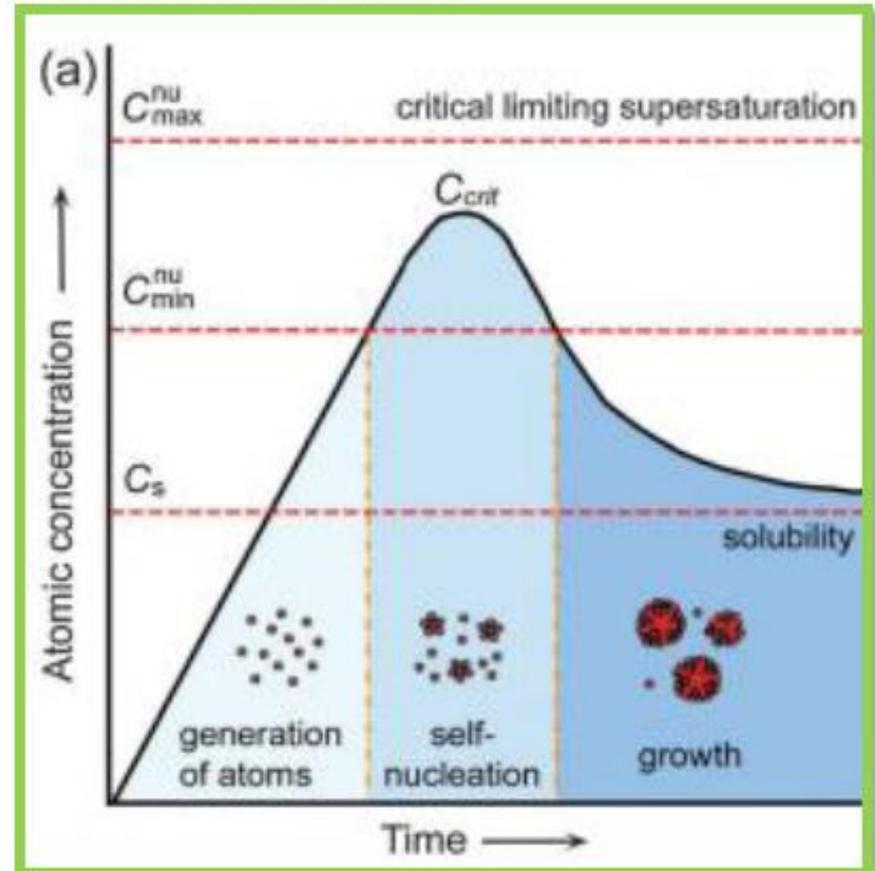
$$\Gamma = \frac{(a_{A\cdot})^{y+}(a_B)^x}{K_{sp}}$$

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  $C_{\text{sat}}$  and  $S$  more easier will be the solid formation.



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

# Thermodynamics of homogeneous nucleation

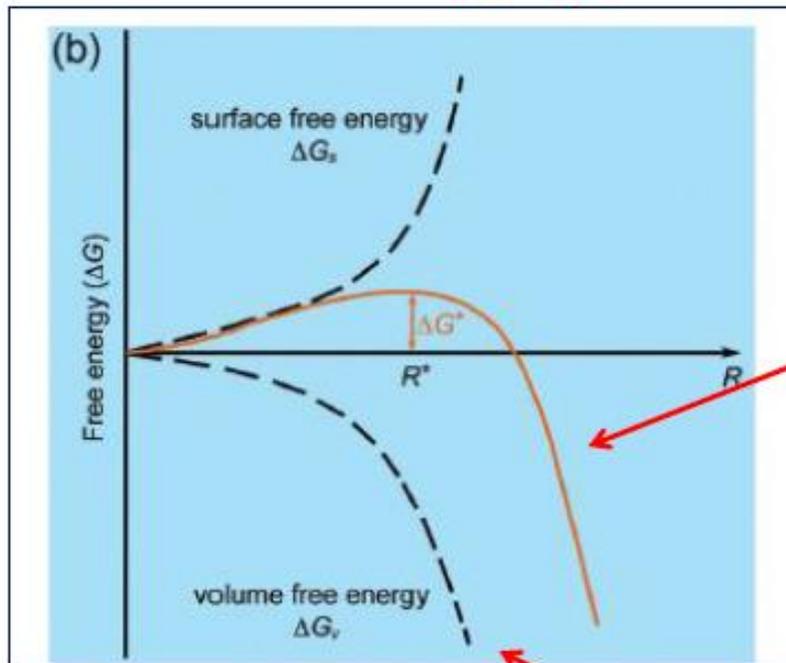
P and T cte

$$\Delta G = \gamma dA$$

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

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

$\gamma$  = surface tension

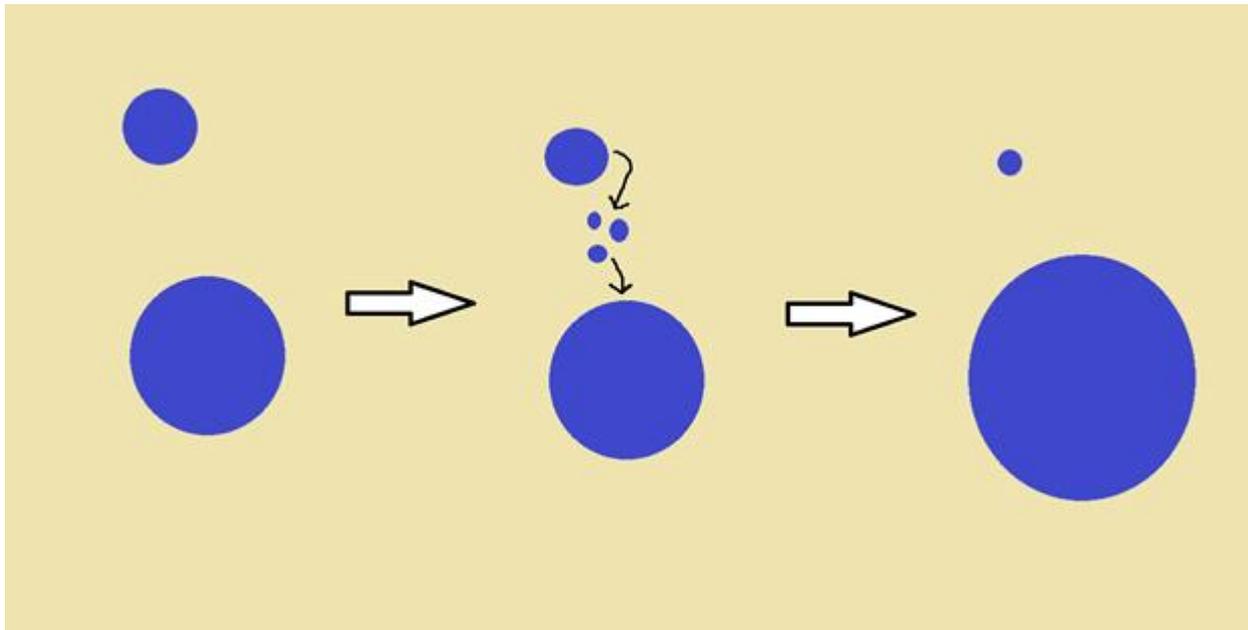


$$\Delta G_T = \text{Total Free Energy} \\ = \Delta G_S + \Delta G_V$$

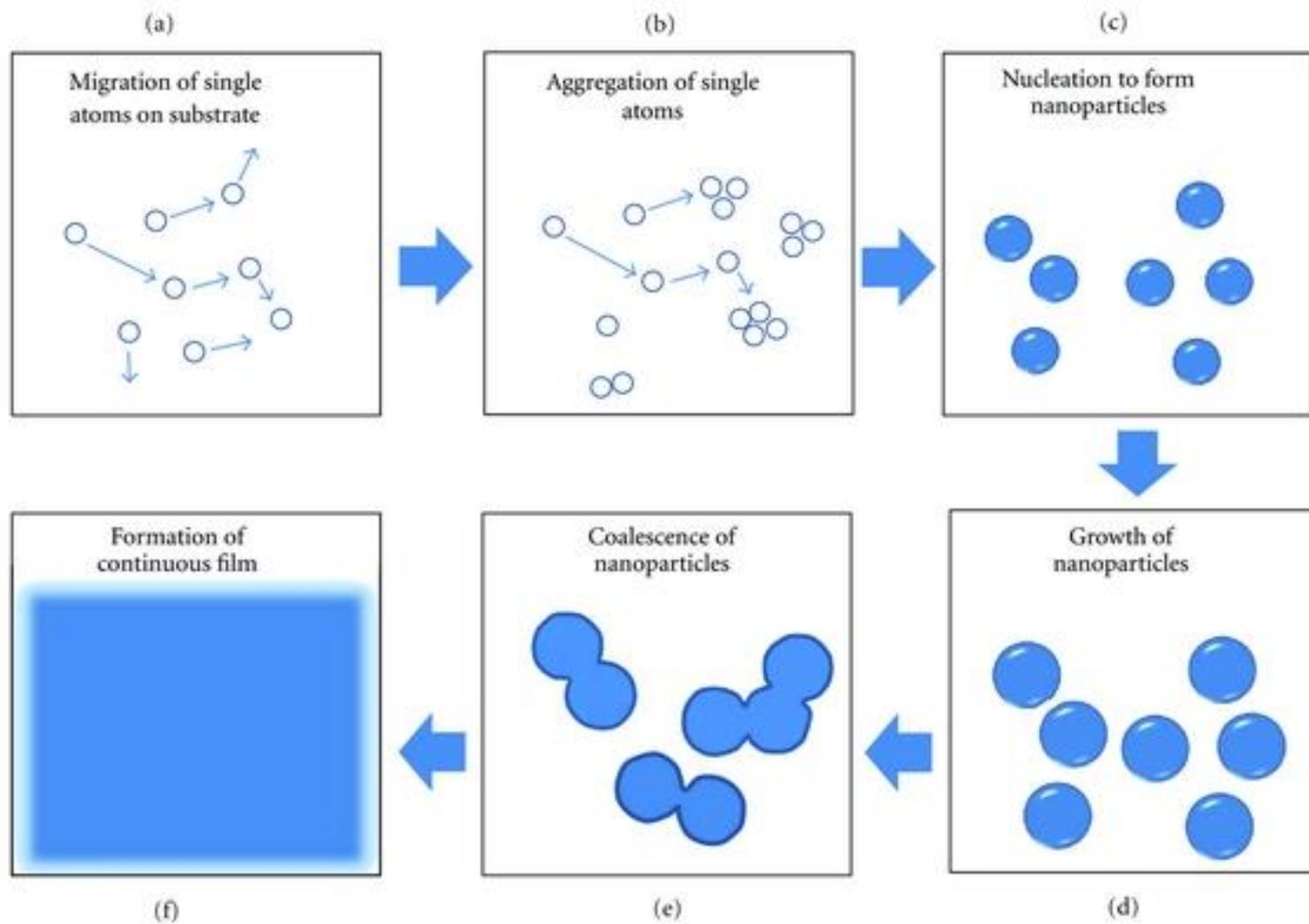
**Volume (Bulk) Free Energy** – stabilizes the nuclei (releases energy)

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

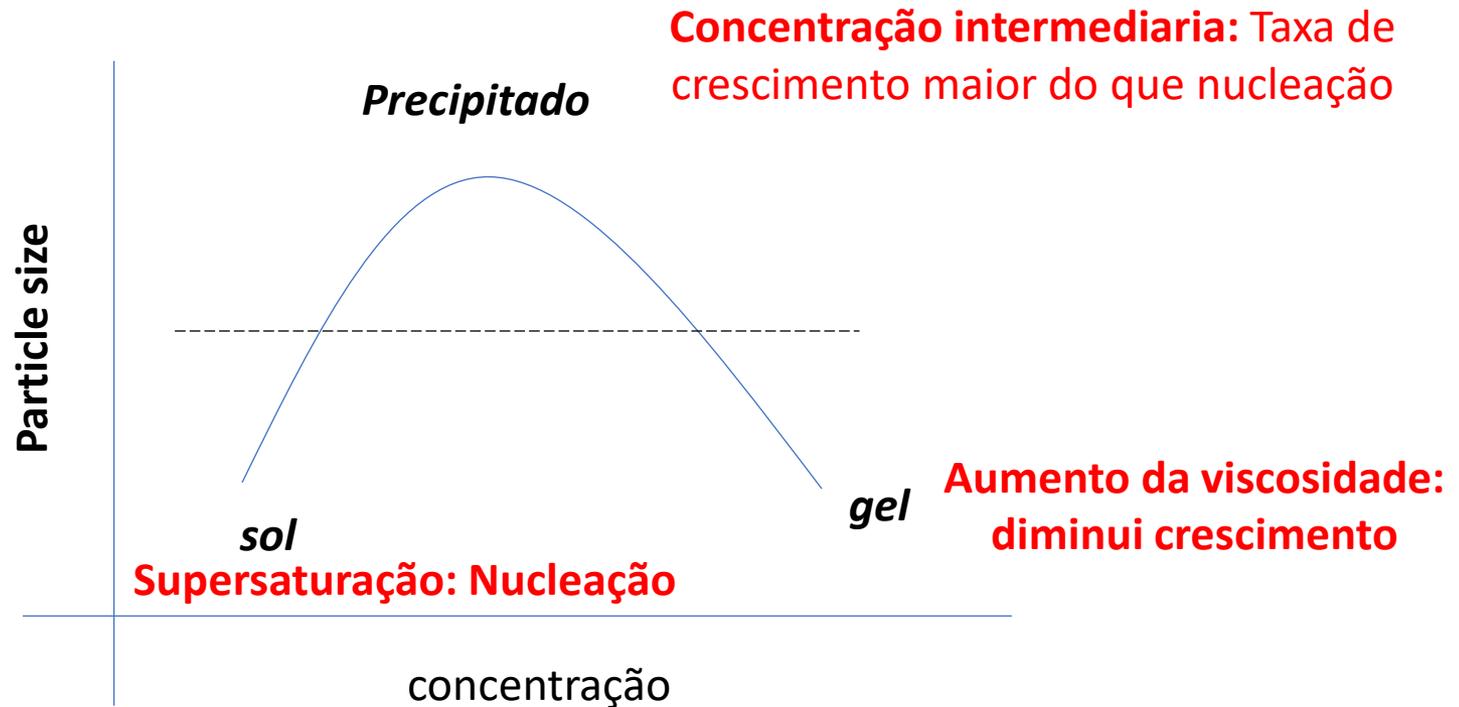
- Para materiais mais solúveis (ex:  $\text{CaCO}_3$ ) → tendência de redissolução de partículas menores e recristalização sobre as partículas maiores em tempos longos (Ostwald ripening)



- 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)*

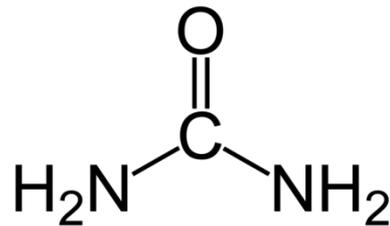


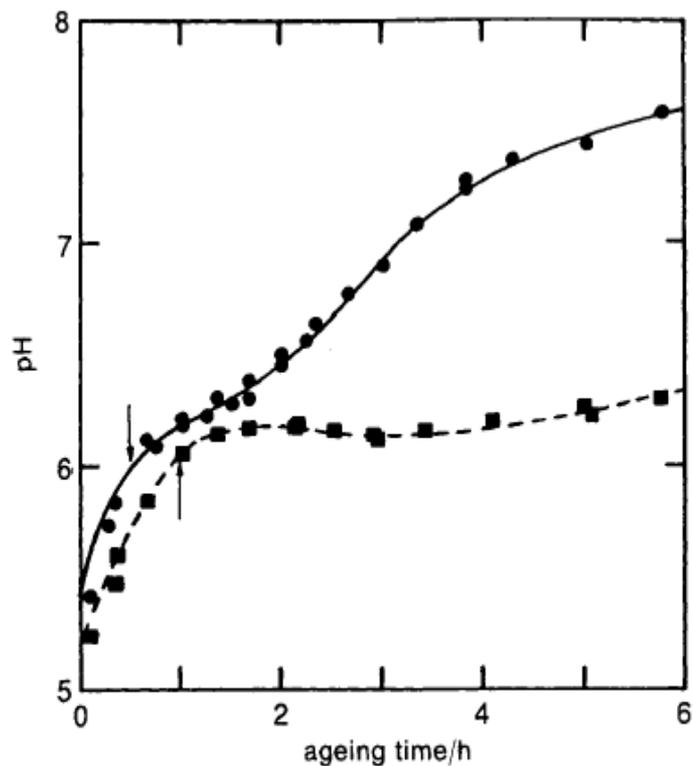
- Ex: Dependência da concentração de reagentes sobre o tamanho de partículas de  $\text{BaSO}_4$  formadas em sistema água/álcool (*concentration dependence*)



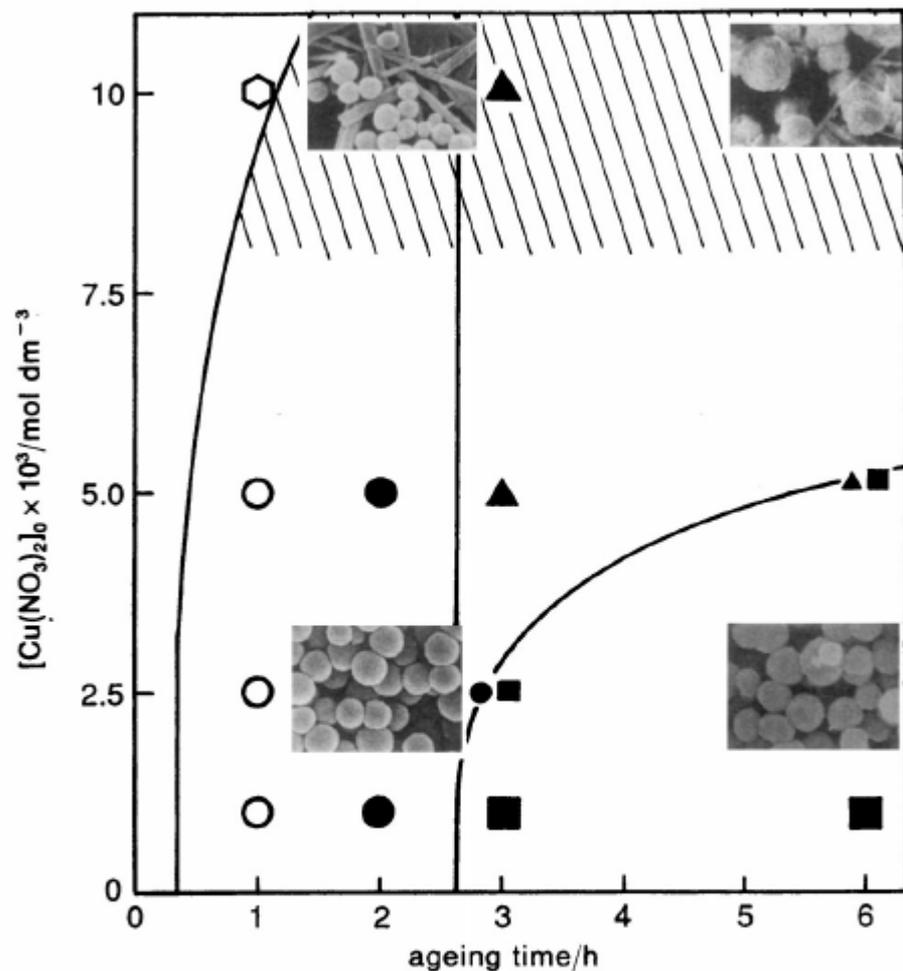
## Preparo de colóides *monodispersos*

- 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: (●)  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ ; (■)  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $T = 343 \text{ K}$ . The arrows indicate the onset of precipitation



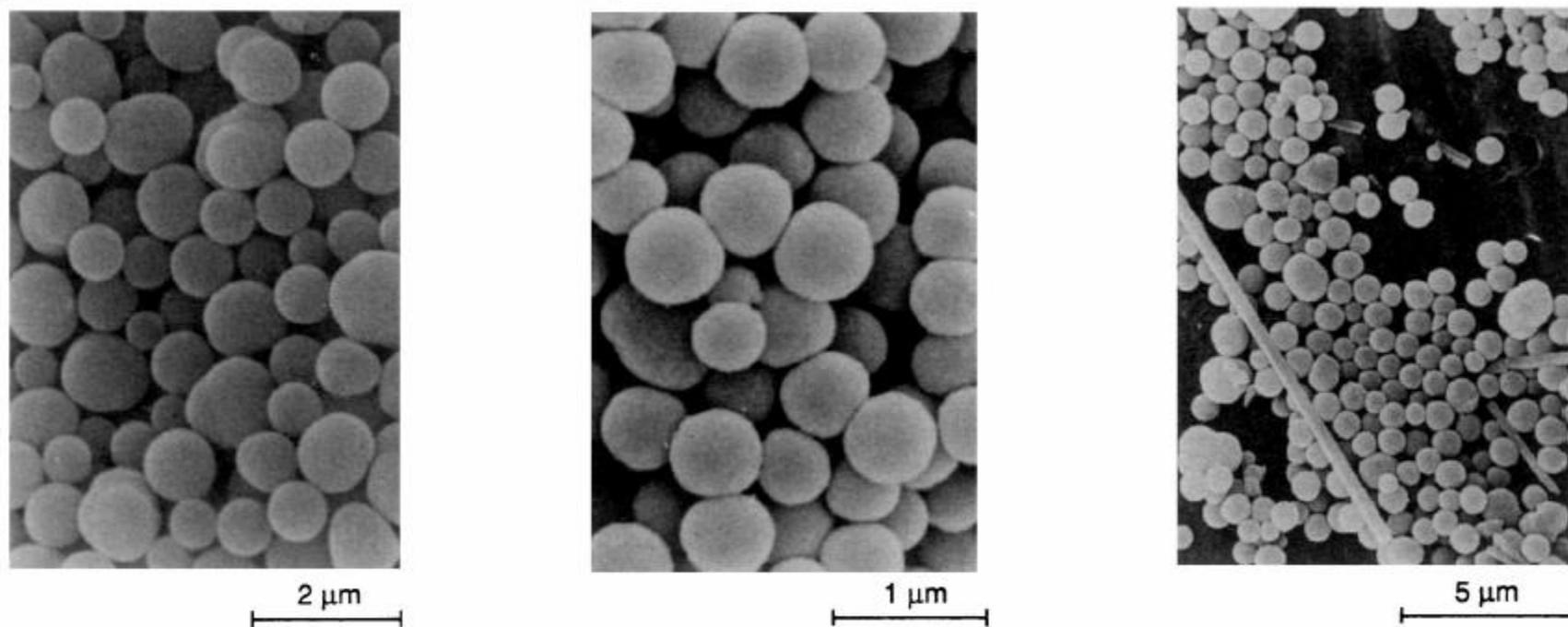
**Fig. 1** Solid phases formed after ageing copper nitrate solutions for different periods of time at  $353 \text{ K}$ ; all systems contained  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  urea. (○) No precipitation; (○) Tyndall effect; (●) amorphous  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; (■)  $\text{CuO}$ ; (▲)  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ; 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,<sup>a</sup> Alberto E. Regazzoni<sup>b</sup> and Miguel A. Blesa<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> *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*

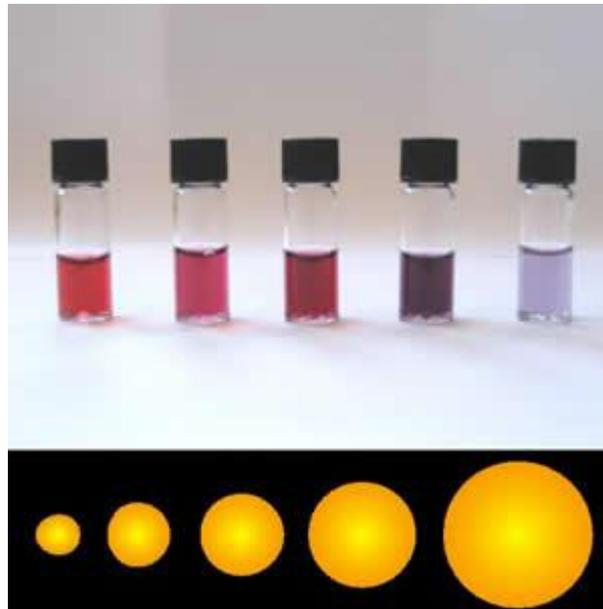
<sup>b</sup> *Departamento Química de Reactores, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250, 1429-Buenos Aires, Argentina*



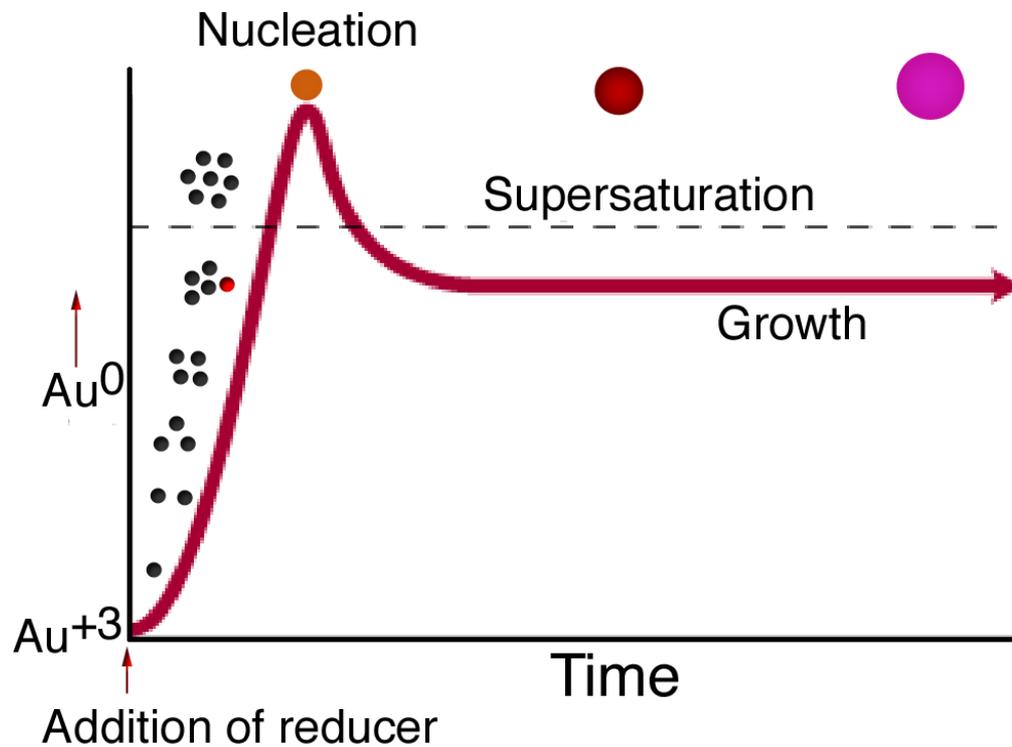
**Fig. 2** SEM pictures of amorphous  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  particles precipitated from solutions containing variable amounts of copper nitrate; (a)  $[\text{Cu}^{\text{II}}]_0 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ; (b)  $[\text{Cu}^{\text{II}}]_0 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ; (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

- $\sim 1$  nm (1906)- redução de  $\text{HAuCl}_4$  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  $\text{Au}^{+3}$ . Com a adição do redutor, temos a formação de átomos de  $\text{Au}^0$  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

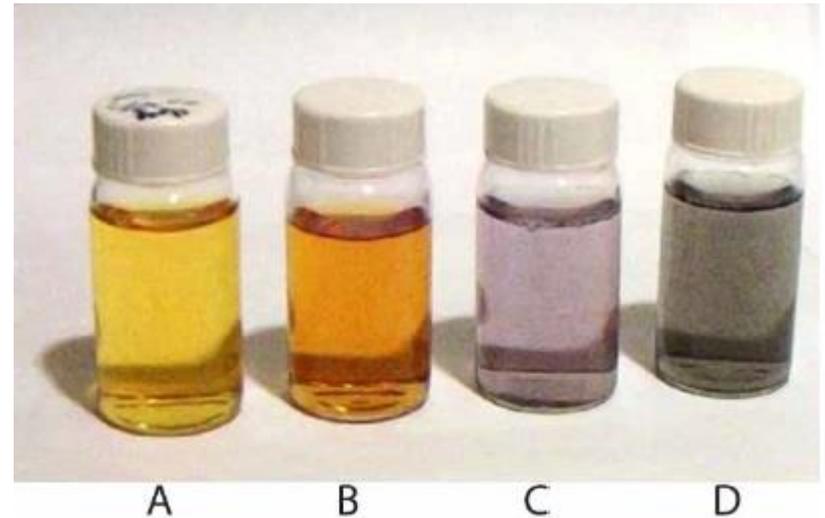
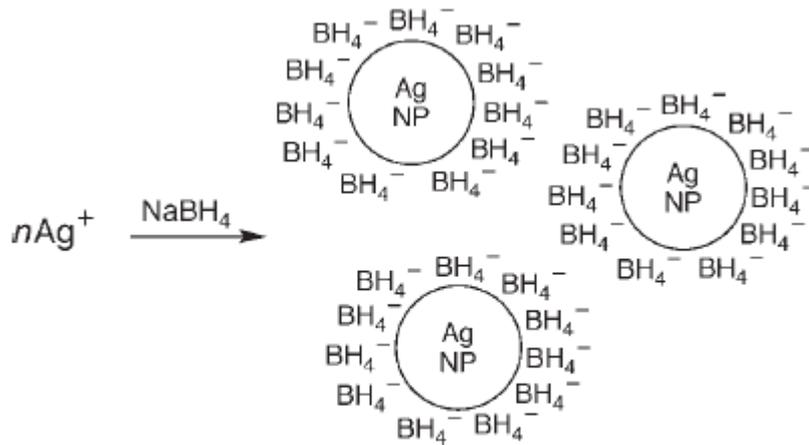
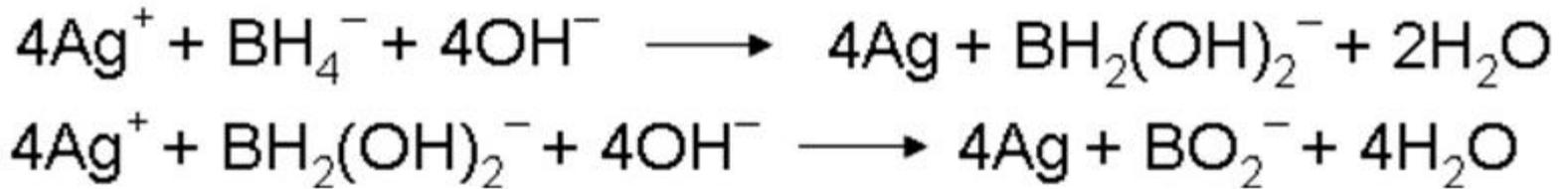


Figure 5. Repulsive forces separate Ag nanoparticles (NP) with adsorbed borohydride.