



Universidade de Brasília – UnB
Faculdade UnB Planaltina – FUP
Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais (PPG-CiMa)

**LÍQUIDOS MAGNÉTICOS FUNCIONALIZADOS CONCENTRADOS:
COMPRESSÃO OSMÓTICA E ESTRUTURAL LOCAL DO COLOIDE**

DYEGO COSTA ARAUJO

Orientadora: Prof^a. Dr^a Renata Aquino da Silva de Souza

Planaltina – DF

2015



Universidade de Brasília – UnB
Faculdade UnB Planaltina – FUP

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

APRESENTADA POR:

Dyego Costa Araujo

BANCA EXAMINADORA:

Dr ^a RENATA AQUINO DA SILVA DE SOUZA	FUP-UnB (ORIENTADORA)
Dr. GERALDO JOSÉ DA SILVA	IF-UnB (MEMBRO)
Dr. FRANCISCARLOS GOMES DA SILVA	IF-UnB (MEMBRO)
Dr. ALEX FABIANO CORTEZ CAMPOS	FUP-UnB (MEMBRO Suplente)

DEDICATÓRIA

“Aprender é a única coisa que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende”

Leonardo da Vinci



**Aos meus pais:
AURELINA AUZIRA e GERALDO LOBATO**

“Tenha coragem de seguir o seu próprio coração e a sua intuição eles, de alguma maneira, já sabem o que você realmente quer se tornar. Todo o resto é secundário.”

Steve Jobs

AGRADECIMENTOS

- Agradeço imensamente aos meus pais: **Geraldo Lobato** e **Aurelina Costa**, pelo amor e carinho incondicional, por me incentivarem e me apoiarem ao longo da minha vida e formação acadêmica. Meu pai por sua paciência, dedicação e valores; minha mãe por sua garra e espontaneidade. Vocês são a minha inspiração de coragem, força e determinação para vencer. Espero sempre poder retribuir o esforço e sacrifício que vocês fizeram por mim e pela família. E ao meu irmão, **Bruslly**, pelo carinho e a preocupação de sempre.
- À minha orientadora, **Renata Aquino**, por ter me convidado ainda no início da graduação a fazer parte da iniciação científica que me permitiu aprender e ver a ciência de outra forma, depois TCC e agora Mestrado. Obrigado pelo carinho, paciência, por compreender minhas limitações e desculpe pelas falhas, algumas maiores outras menores, ao longo desse período. Aqui deixo meus parabéns e admiração pelo ser humano que você é, pelo trabalho e dedicação ao GFC-UnB. Foi um prazer desenvolver estes projetos com você. Aprendi bastante e fico muito feliz em saber que você fez parte e contribuiu com esse aprendizado durante esses anos.
- À **Priscilla Coppola**, pela ajuda durante o desenvolvimento desse trabalho. Obrigado por sempre estar disposta a ajudar e por sempre me atender quando precisava tirar dúvidas ou daquele *help* no laboratório. Muito, muito obrigado! Você é uma pessoa iluminada.
- Ao **Franciscarlos**, pelo convívio e pela ajuda fornecida sempre que precisava. Você é uma pessoa ímpar. É um prazer tê-lo como membro da minha banca.
- Ao **Guilherme Gomide**, pela essencial ajuda nas medidas de SAXS, pela paciência, por me ajudar com os softwares, por compartilhar um pouco do seu conhecimento, principalmente, pelo tempo despendido para explicações e interpretação dos dados.
- Ao **Guilherme Bastos**, o qual dividi a bancada no laboratório, obrigado pela ajuda, discussões e pelo convívio.
- Ao prof. **Alex Fabiano** pela ajuda no laboratório com os equipamentos, pelas dicas e por sempre estar disposto a colaborar. Aprendi bastante com você durante a graduação e mestrado. Você é um dos melhores professores dos quais tive a oportunidade de aprender e me inspirar.

- Ao prof. **Geraldo** por ter aceito participar da banca de mestrado e por suas observações e sugestões para essa dissertação.
- Aos professores do Grupo de Fluidos Complexos (GFC): **Jérôme Depeyrot, Cleiton Rocha, Leonardo, Francisco Augusto Tourinho e Fábio** e aos demais estudantes do **GFC** pelos trabalhos realizados que com certeza, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento do meu.
- Aos meus amigos que caminham juntos comigo desde a graduação (CN) e aos amigos e colegas do mestrado (CiMa) em especial: **Gislaine Cláudio, Nayla, Amanda Andrade, Hingrid, Amanda Rafaela, Elves e Patrícia Moraes.**
- A **Deus** pelas oportunidades ofertadas e por permitir que eu cruzasse com essas pessoas durante essa etapa da minha vida.
- A **CAPES** pelo apoio financeiro.
- Aos demais professores da **Faculdade UnB Planaltina** e funcionários por todo auxílio desde a graduação até aqui.

“Que meus próximos passos me levem a bons lugares, que as mudanças de percurso me tragam aprendizados, que as pedras no caminho e meus erros sejam sempre para me tornar uma pessoa melhor”

Dyego Costa

RESUMO

Os Fluidos Magnéticos (FM) ou ferrofluidos (FF) são dispersões coloidais de nanopartículas dispersas em um líquido carreador. Este nanomaterial apresenta uma conjunção de propriedades líquidas e propriedades magnéticas, o que permite a esses materiais responderem a um o campo magnético podendo, assim, ser confinados, deslocados, deformados e controlados. O reflexo disso são as inúmeras aplicações para esses materiais, principalmente, nas áreas de tecnologia, ambientais e biomédicas.

O êxito na peptização do FM está intrinsecamente ligado a obtenção da estabilidade termodinâmica, sendo adquirida quando há a inserção de forças repulsivas contrabalanceando as interações atrativas do sistema. Os ferrofluidos estudos neste trabalho são compostos de nanopartículas funcionalizadas com tartarato. O tartarato é uma molécula do tipo polieletrólito que permite além da adsorção das moléculas a superfície da nanopartícula leva a formação de cargas elétricas. Portanto a estabilidade termodinâmica aqui é obtida pela formação de uma repulsão estérica proveniente das moléculas juntamente com as das cargas proveniente dos grupos carboxilatos (COO^-).

Quando ajustadas a um pH fisiológico ($\text{pH}= 7$) nosso coloide apresenta a formação de clusters proveniente das formações de ligações de hidrogênio que ocorre entre as moléculas de tartarato adsorvidas com o solvente e/ou as moléculas de tartarato livre.

Com o objetivo de analisar a estrutura local do coloide funcionalizado, as nossas amostra de FF tartaratado passaram por um processo de compressão osmótica, no qual foram utilizados um banho de polímero polietilenoglicol, PEG 35000, em diferentes concentrações 3%, 6% e 18%. Para cada amostra retirada do banho era realizado medidas para determinar as concentrações dos metais (Fe e Co) das amostras, as amostras que apresentavam alta viscosidade foi utilizada a Balança de Arquimedes para determinação da densidade. Medidas de Espalhamento de Raio X a Baixo Ângulo (SAXS) foram realizadas para todas as amostras concentradas. Para o PEG de 3% há formação de estrutura com um pico de correlação a $q=0,011\text{Å}^{-1}$, apresentando distância entre partícula de 57,1 nm.

ABSTRACT

The Magnetic Fluid (MF) or Ferrofluids (FF) are colloidal dispersions of nanoparticles dispersed in a liquid carrier. This nanomaterial presents a combination of liquid properties and magnetic properties, which enables these materials respond to a magnetic field and may thus be contained, displaced, deformed and controlled. The reflection of this are the numerous applications for these materials, particularly in the areas of technology, environmental and biomedical.

Successful in peptization of MF is inextricably linked to achieving thermodynamic stability being acquired when there is the inclusion of repulsive forces offsetting the attractive interactions of the system. The ferrofluids studies in this work are composed of functionalized nanoparticles with tartrate. The tartrate of type polyelectrolyte is a molecule that allows adsorption of the molecules beyond the surface of the nanoparticles leads to the formation of electrical charges. Therefore, the thermodynamic stability here is obtained by forming a steric repulsion derived from the molecules along with the loads from the carboxylate groups (COO⁻).

When adjusted to a physiological pH (pH = 7) Our colloid shows the formation of clusters coming from the formations of hydrogen bonding that occurs between tartrate molecules adsorbed with solvent and / or free tartrate molecules.

With the objective of analyze the local structure of the functionalized colloidal, our sample Ferrofluid with tartrate were submitted to an osmotic compression process, in which was used a polyethylene glycol polymer bath, PEG 35000, at different concentrations of 3%, 6% and 18%. For each sample taken bath was conducted measurements to determine the concentrations of metals (Fe and Co) of the samples. The samples with high viscosity was used to Archimedes balance to determine density. Scattering measurements of x-ray to Low angle (SAXS) were performed for all concentrated samples. For the PEG 3% for structure formation with a correlation peak $aq = 0,011\text{\AA}^{-1}$, with distance between 57.1 nm particle.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	1
-------------------------------	---

CAPÍTULO 01

FLUIDOS MAGNÉTICOS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL.

1-FLUIDOS MAGNÉTICOS	4
1.1-Breve Histórico	6
1.2-Tipos de Ferrofluidos e suas estabilidades	6
1.3-Aplicações	12
2-SÍNTESE DE NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS	14
2.1-Obtenção das nanopartículas	14
2.2-Tratamento químico de superfície	15
2.3-Peptização das nanopartículas	16
3-MODELO NÚCLEO-SUPERFÍCIE (CORE/SHELL) DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA	17
4-MODELO ESTRUTURAL	18
Referências	19

CAPÍTULO 02

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL

1-DIFRAÇÃO DE RAIOS X	23
1.1-Lei de Bragg	24
2-DICROMATOMETRIA	26
3-MEDIDAS DE DENSIDADE – DENSÍMETRO E BALANÇA DE ARQUIMEDES	28
3.1-Densímetro	29
3.2-Balança de Arquimedes	29
4-ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)	33
4.1-Lei de Beer-Lambert	36
Referências	36

CAPÍTULO 03

FLUIDOS MAGNÉTICOS FUNCIONALIZADOS E CONCENTRADOS

1- FLUIDOS MAGNÉTICOS BIOCOMPATÍVEIS.....	38
2- ESPECIAÇÃO DA PH-DEPENDÊNCIA DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA.....	40
3- COMPLEXAÇÃO DO TARTARATO À SUPERFÍCIE DA NANOPARTÍCULA	41
4- FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	44
5- CONTROLE DA CONCENTRAÇÃO POR COMPRESSÃO OSMÓTICA	44
5.1- Preparo das solução com polimeros	46
Referências	48

CAPÍTULO 04

ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO (SAXS) DE NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS CONCENTRADOS

1- INTRODUÇÃO AO SAXS.....	50
1.1-Princípio do espalhamento a baixo ângulo.....	51
1.2-Intensidade espalhada por uma solução diluída	52
1.3-Regime de Guinier (Pequenos valores de q) e limite de Porod	54
2- DISPERSÃO CONCENTRADA E FATOR DE ESTRUTURA	55
3- PREPARO DAS AMOSTRAS	56
4- TRATAMENTO DOS DADOS.....	56
5- RESULTADOS - MÉTODO BEAUCAGE	57
6- ANÁLISE DO FATOR DE ESTRUTURA DAS AMOSTRAS CONCENTRADAS.....	59
Referências	60

CONCLUSÃO.....	61
-----------------------	-----------

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Cálculo da densidade do FF sólido.....	32
Tabela 2.2- Dados referentes a densidades da água $\rho(\text{H}_2\text{O})$ e seus respectivos erros obtidas à partir da Balança de Arquimedes e para o Densímetro DMA 38 ANTON PAAR.	33
Tabela 3.1- - Fração volumétrica obtida para as amostras em diferentes banhos de compressão osmótica.	48
Tabelas 4.1- dados referentes as concentrações do PEG (ω), a quantidade de dias (para as de 3% e as 6%) ou horas (para as de 18%) concentrando no polímero e ϕ (%) obtidos para cada amostra coletada.	56

LISTA DE FIGURAS

Figura I- Tamanho e comparação de escalas.....	1
Figura 1.1-(a) Fluidos magnéticos contendo TBP (tri-n-butylphosphate) com capacidade de fluxo e comportamento superparamagnético ³ . (b) ilustram os diferentes efeitos de um ímã em um ferrofluido, no primeiro caso, (parte superior), o meio é de poucos centímetros de profundidade e desintegra o ferrofluido em uma série de picos. No segundo caso (parte inferior), o meio é de apenas alguns milímetros de profundidade, isso impede que os picos cresçam em verticalmente em relação ao plano e faz com que os picos se desenvolvam horizontalmente.	5
Figura 1.2- Interação entre os momentos magnéticos de duas partículas separadas por uma distância r	7
Figura 1.3- (a) Perfil do potencial DLVO para um par de partículas de maguemita de 20nm de diâmetro em função da distância (D) entre as superfícies das mesmas. (b) perfil para outros possíveis tipos de interações	9
Figura 1.4-(a) modelo simples de nanopartículas com dupla camada elétrica (EDL-MF) (b) e nanopartículas funcionalizadas (F-MF).	10
Figura 1.5 – Estrutura dos Fluidos Magnéticos Iônicos	11
Figura 1.6- Principais áreas de aplicação.....	12
Figura 1.7- Duas nanoestratégias contra câncer e outras doenças	13
Figura 1.8 – Esquema geral da síntese de um fluido magnético do tipo EDL-MF.....	14
Figura 1.9- Modelo núcleo superfície de composição química, no qual e representa a espessura da camada superficial D_c é o diâmetro do núcleo da ferrita estequiométrica, de modo que o diâmetro total da nanopartícula é igual a $D_c + 2e$. A imagem a direita mostra a nanopartícula em três dimensões - o Core (núcleo) e o Shell (camada superficial)	17
Figura 1.10 – representação da estrutura espinélio (a) Malha elementar do espinélio (b) representação dos interstícios tetraédricos (em amarelo) e octaédrico no centro (em azul)	18
Figura 2.1- onde d é a distância entre os planos atômicos paralelos. E $d \sin \theta$ é a diferença de caminho ótico.....	24
Figura 2.2 – (a) Densímetro de bancada (b) balança de Arquimedes	29
Figura 2.3- materiais utilizados na balança de Arquimedes.....	31
Figura 2.4- Passo a passo para cada medida na Balança de Arquimedes	32

Figura 2.5 –(a) Densidade em função da fração volumétrica (ϕ) para as medidas na balança de Arquimedes com seu respectivo ajuste linear (b) .	33
Figura 2.5- A forma esquemática simplificada da organização do AAS	34
Figura 2.6- Espectrômetro de absorção atômica do GFC-UnB	35
Figura 3.1- Possíveis aplicações biomédicas	38
Figura 3.2- Estrutura química do ácido tartárico	39
Figura 3.3– Processo de funcionalização das partículas. O grupo carboxilato age como base de Brønsted nos sítios metálicos da superfície da partícula	39
Figura 3.4 - Diagrama de especiação dos sítios superficiais. A n é a fração molar de cada sítio, em que n é o número de prótons dissociáveis.	40
Figura 3.5 - Representação esquemática da superfície da partícula de um EDL-MF em relação à (a) espécie α_2 , (b) espécie α_1 e (c) espécie α_0 .	41
Figura 3.6- Diagramas de especiação do tartarato (H_2L , HL^- , L^{2-}) e da superfície da partícula (MOH^{2+} , MOH , MO^-)	42
Figura 3.7- Representação esquemática ⁷ do modelo de estabilidade coloidal proposto na ausência de densidade de carga. As linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio e os sinais negativos a densidade de carga ao redor dos ligantes presos na superfície da partícula. (a) destaque dos fenômenos na superfície da nanopartícula (b) representação de uma nanopartícula.	43
Figura 3.8 – (a) etapa de diálise (b) esquema do processo de concentração do coloide.	45
Figura 3.9: Imagem de microscopia ótica da amostra após diálise, a esquerda sem campo e a direita com campo aplicado.	46
Figura 3.10 – (a) fim da primeira etapa- diálise (b) início da concentração do ferrofluido tartarado.	47
Figura 3.11- Ferrofluido após oito dia de concentração nos polímeros 6% e 3%	47
Figura 4.1- Aparelho de SAXS.	51
Figura 4.2- Esquema da montagem experimental para medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo.	51
Figura 4.3- Fator de forma para diferentes estruturas	54

Figura 4.4: Ajuste dos dados de SAXS para amostra diluída usando o modelo de Beaucage... **58**

Figura 4.5- fator de estrutura para as amostras concentradas no polímero..... **59**



Introdução Geral

A ideia de miniaturização de materiais impulsionou o surgimento do campo da nanotecnologia, ciência esta que lida com pequenas estruturas ou materiais de pequeno porte. A dimensão típica se estende por volta de algumas centenas de nanômetros. Um nanômetro (nm) é um bilionésimo de um metro, ou 10^{-9} metros¹, é, portanto, equivalente a aproximadamente ao comprimento de 10 átomos de hidrogênio ou 5 de silício colocados em linha. A figura 01 permite avaliar o quão pequeno é essa dimensão.

O importante a ser considerado é que esses materiais em escala nanométrica apresentam propriedades únicas, bem diferentes de materiais que estão em escala micrométrica ou em escala de grandes dimensões.

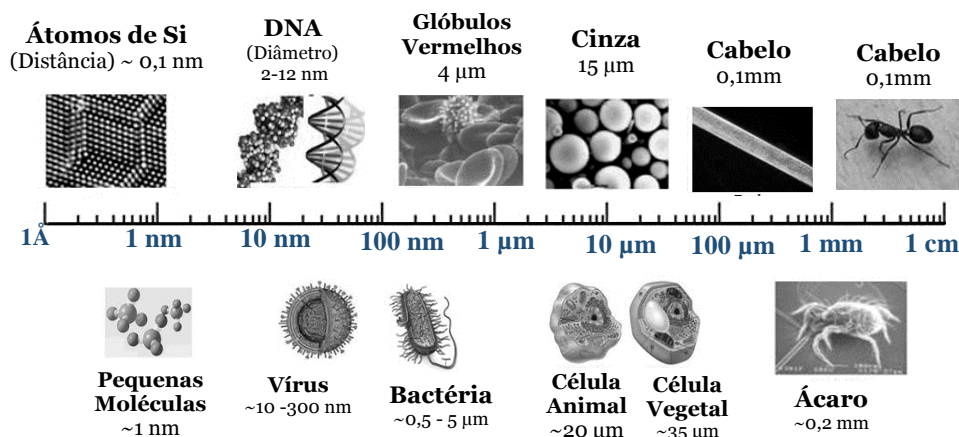


Figura I-Tamanho e comparação de escalas.

A nanociência tem provocado grandes avanços com suas intensas pesquisas com a manipulação de materiais na escala atômica e molecular. Aproximando-se da escala nanométrica, as propriedades de volume começam a dar lugar a interações moleculares e atômicas, muitas vezes levando a novos fenômenos.

A última década assistiu ao enorme crescimento dessa ciência com a compreensão e capacidade de caracterizar objetos com dimensões nano. Ressaltando que estes avanços recentes em nanociência agora mostram a grande promessa em um diversificado leque de empreendimentos tais como a aplicação de fármacos, eletrônicos e detecção óptica².

Esses estudos inflamam a nanotecnologia no design, produção e aplicação de novos e diversos nanomateriais. Com isso, a nanociência precisa permear diversas áreas

do conhecimento como a química, física, biologia, farmácia, engenharia e outras diversas ciências, essa interdisciplinaridade é essencial para o crescimento e sucesso do que é estudado e produzido hoje.

Os coloides são sistemas heterogêneos compostos de no mínimo duas fases³ uma fase dispersa (sólida, líquida ou gasosa) e um meio de dispersão (sólido, líquido ou gasoso), no qual pelo menos uma dessas fases estão dentro da escala nanométrica. As dispersões coloidais magnéticas são constituídas por partículas nanométricas dispersas em um líquido carreador.

O grande diferencial dos coloides magnéticos, também chamados ferrofluidos, em relação aos coloides convencionais são as suas propriedades magnéticas decorrentes do tipo de nanopartícula na dispersão. A conjugação, das propriedades líquidas com as propriedades magnéticas, permite que esses materiais respondam a um o campo magnético podendo, assim, ser confinados, deslocados, deformados e controlados.

Isso fornece aos ferrofluidos (FF) vários tipos de aplicações, pois o tamanho pequeno e a grande área superficial das nanopartículas criam capacidades exclusivas e vantajosas, possibilitando sua utilização na biomedicina como carreadores de fármacos ou medicamentos até células tumorais, além de aplicações tecnológicas, ambientais entre outras.

Diante disso, os nanocoloides magnéticos serão o alvo de estudo deste trabalho. Onde estaremos interessados na elaboração e caracterização da estrutura local de nanocoloides magnéticos funcionalizados em pH fisiológicos (pH=7). No capítulo 1 apresentaremos o processo de síntese, assim como sua caracterização química e estrutural. Inicialmente um breve histórico sobre os líquidos magnéticos e as possíveis aplicações para esses materiais. Abordaremos a estabilidade coloidal desses ferrofluidos que é imprescindível para o êxito da dispersão das nanopartículas em solução e impedir que a separação de fase ocorra.

No capítulo 02 serão apresentadas as técnicas para a caracterização das amostras estudadas neste trabalho, como: espectroscopia de absorção atômica e a difração de raio X. apresentamos inicialmente noções básicas relativas a cada técnica. Além dos métodos utilizados para determinação da densidade e a fração volumétrica em nanopartículas magnéticas que compõe as amostras sintetizadas.

No capítulo 03 será apresentada a metodologia para funcionalização do ferrofluido com tartarato, e a compressão osmótica deste FF em elevadas concentrações, utilizando

diferentes valores de pressão osmótica em função da concentração do polímero (PEG 3500). Por fim, no capítulo 04 utilizamos resultados de medidas de espalhamento de raios X em baixo ângulo para estudar as interações e a ordem local nos FF funcionalizados e concentrados.



Referências

- [1] G. CAO, Nanostructures&Nanomaterials. World Scientific Pub. 2004.
- [2] C. Fang, M. Zhang. 6258 J.Mater.Chem., 2009,19, 6258–6266.
- [3] J. GOODWIN. Colloidsand interfaces withsurfactants. John Wiley Professio.2004.



Capítulo 01

Fluidos Magnéticos: Síntese e Caracterização Química e Estrutural.

Sumário

1-FLUIDOS MAGNÉTICOS	4
1.1-Breve Histórico	6
1.2-Tipos de Ferrofluidos e suas estabilidades	6
1.3-Aplicações	12
2-SÍNTESE DE NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS	14
2.1-Obtenção das nanopartículas.....	14
2.2-Tratamento químico de superfície.....	15
2.3-Peptização das nanopartículas.....	16
3- MODELO NÚCLEO-SUPERFÍCIE (CORE/SHELL) DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA	17
4- MODELO ESTRUTURAL	18
Referências	19

1- FLUIDOS MAGNÉTICOS

A nanotecnologia tem atraído a curiosidade e interesse do homem há séculos. Atualmente há o interesse de inúmeros grupos de pesquisa em todo mundo, devido ao seu enorme potencial de aplicação nos mais variados setores industriais e ao reflexo que o impacto de seus resultados pode dar ao desenvolvimento tecnológico e econômico¹.

Neste cenário crescente uma classe muito interessante de nanomateriais tem ganhando importante destaque: os Fluidos Magnéticos (FM), comumente chamados de Ferrofluidos (FF) , figura 1.1.

Os Fluidos Magnéticos são dispersões coloidais de nanopartículas dispersas em um líquido carreador² que pode ser água ou um solvente orgânico, esse meio varia de acordo com a aplicação deste ferrofluido. Para que ocorra a estabilidade coloidal é imprescindível que haja estabilização dessas nanopartículas no meio, sedo preciso vencer a aglomeração

decorrente das forças de interações atrativas. Essa estabilização, bem como a variação de aspectos de composição como, por exemplo, o tamanho e o material das partículas magnéticas serão abordadas neste capítulo.

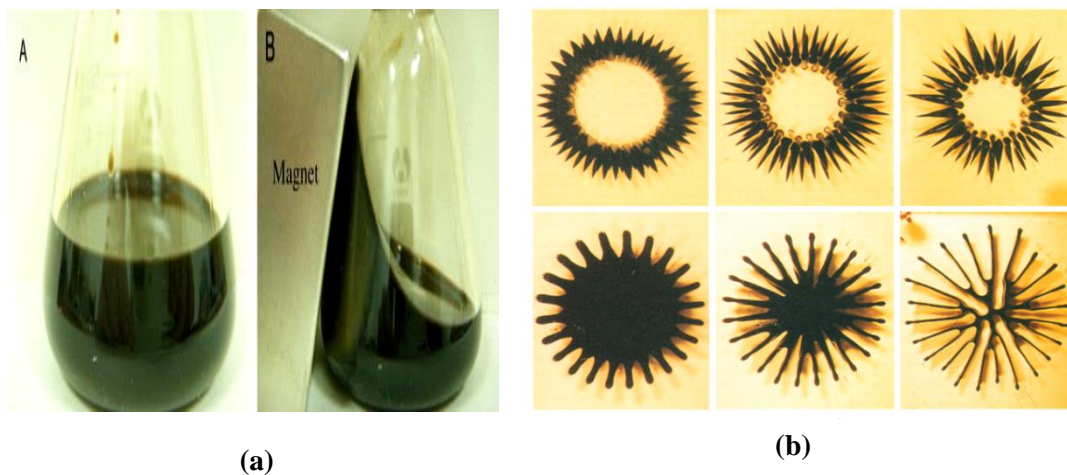


Figura 1.1-(a) Fluidos magnéticos contendo TBP (tri-n-butyl phosphate) com capacidade de fluxo e comportamento superparamagnético³. (b) Ilustram os diferentes efeitos de um ímã em um ferrofluido, no primeiro caso, (parte superior), o meio é de poucos centímetros de profundidade e desintegra o ferrofluido em uma série de picos. No segundo caso (parte inferior), o meio é de apenas alguns milímetros de profundidade, isso impede que os picos cresçam verticalmente em relação ao plano e faz com que os picos se desenvolvam horizontalmente⁴

Devido às propriedades líquidas e magnéticas deste fluido, esses materiais respondem a presença de um campo magnético, podendo ser deslocados confinados e controlados, figura 1.1 (a) e (b). A possibilidade de se exercer uma força externamente controlável em um líquido, obviamente, abre uma ampla gama de possibilidades de aplicações como a descritas no tópico 1.3.

1.1- Breve Histórico

Apesar de parecer ser algo recente, a tentativa de se obter líquidos magnéticos vem desde o século XVIII. Sendo um de seus precursores, Wilson⁵, fazia moagem de barra de ferro para a obtenção de micropartículas de ferro as quais eram dispersas em água, obviamente esse sistema não era nem um pouco estável devido ao tamanho das partículas e oxidação do ferro. Ainda utilizando a técnica de moagem, Bitter⁶ e Elmore⁷, na década de 1930, tentaram preparar um ferrofluido aquoso à base de partículas de magnetita. Entretanto, esse material ainda não era estável com o tempo, devido ao tamanho ainda muito grande dos grãos.

Por volta década de 1960, Rosensweig⁸ desenvolveu, pela NASA, um método do tipo *top down*, que consistia na moagem de magnetita, em larga escala até a escala nanométrica na presença de surfactantes e a sua posterior solubilização em um meio apolar. Isso se deu principalmente devido ao avanço da tecnologia dos processos de obtenção das partículas, apesar de se obter partículas em escala nanométrica este método era muito lento e dispendioso, além de não produzir fluidos magnéticos estáveis por um longo período.

Em 1980, Massart⁹ propôs outro método de síntese de fluidos magnéticos, método do tipo *bottom-up*, que ao invés de se partir de um material maciço para se chegar a escala pretendida (processo mecânico) é proveniente de uma síntese química, no qual as nanopartículas são quimicamente sintetizadas e dispersas em um meio aquoso.

Neste caso, as superfícies das mesmas são ricas em sítios metálicos hidratados capazes de trocar prótons com a dispersão, podendo gerar uma densidade de carga negativa, segundo o pH do meio. As cargas geradas introduzem forças de caráter repulsivo devido formação de uma dupla camada elétrica entre as partículas evitando que ocorra agregação. Estes fluidos magnéticos recebem o nome de Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF).¹⁰

1.2- Tipos de Ferrofluidos e Suas Estabilidades

Devido ao resultado do movimento Browniano são frequentes os choques entre partículas de um coloide, o que pode levar à agregação destas nanopartículas dispersas no líquido¹². As nanopartículas são propensas a agregação devido à grande relação superfície/volume resultando em uma alta reatividade, logo há uma tendência dessas

nanopartículas fundirem-se umas as outros decorrentes de sua energia superfície, interações de longo alcance e atração de van der Waals.

Quando duas partículas estão muito próximas uma da outra as interações de Van der Waals tornam-se tão intensas, a ponto de originar a floculação ou coagulação das nanopartículas, assim como, a interação dipolar magnética (E_{dm}) que também é atrativa.

A equação¹³ 1.1 refere-se a interações atrativas de Van der Waals para duas partículas esféricas idêntica, sendo A constante de Hamaker da ordem de 10^{-19} N.m e x pode se expresso como $(2d/D)$ d é a menor distância entre as nanopartículas e D é o diâmetro da nanopartícula.

$$U_{vdw} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{x^2-4} + \frac{2}{x^2} + \ln \frac{x^2-4}{x^2} \right] \quad (1.1)$$

Se considerarmos duas partículas esféricas idênticas, possuindo momentos magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separada por uma distância r, o potencial de interação dipolar magnético dividido pela energia de agitação térmica $k_B T$ tem a seguinte forma¹⁴:

$$\frac{U_{mag}(r, \theta_1, \theta_2, \varphi)}{K_B T} = -X(2\cos\theta_2 - \text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 \cos\varphi) \quad (1.2)$$

Em que $X(r) = \frac{1}{K_B T} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$ é um parâmetro adimensional que caracteriza a intensidade do acoplamento magnético e μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo. As direções dos dois dipolos são definidas a partir da figura 1.2: θ_1 é o ângulo entre $\vec{\mu}_1$ e r enquanto φ é o ângulo azimutal entre os momentos magnéticos. A uma dada distância entre os dipolos, o potencial normalizado $U_{mag}/k_B T$ é orientacional e varia entre $-2X$ e $+2X$, quando os mesmos estão rotacionando. A máxima atração, $U_{mag} = -2Xk_B T$, ocorre quando os dipolos estão alinhados nos mesmos sentido e direção, o que pode ser obtido por aplicação de um campo magnético externo.

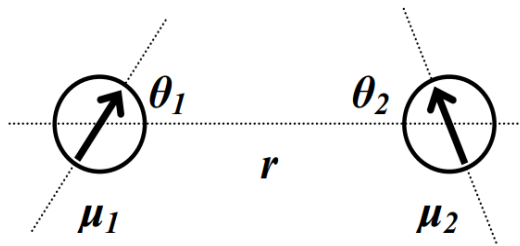


Figura 1.2- Interação entre os momentos magnéticos de duas partículas separadas por uma distância r.

No caso de um acoplamento magnético fraco ($X \ll 1$), característicos de sistemas diluídos, ou seja, nos quais a distância entre os dipolos é grande, a energia térmica torna-se preponderante sobre a energia de interação dipolar, de modo que os dipolos podem girar livremente. A energia de interação magnética pode ser, então, calculada a partir do teorema da distribuição de potencial¹⁵ que considera uma média dos ângulos de orientação dos dipolos. O potencial decai com r^6 e pode ser escrito como¹⁶:

$$\frac{U_{\text{mag}}}{K_B T} = \frac{X^2}{3} = \left[\frac{1}{3} \frac{(K_B T)^2 \mu_0^2 (\mu_1 \mu_2)^2}{16 \pi^2 r^6} \right] \quad (1.3)$$

Para dois dipolos idênticos cujos momentos são $\mu = m_s V$ (sendo m_s a magnetização de saturação e V o volume da partícula, considerada esférica), reescreve-se a 1.3 como:

$$\frac{U_{\text{mag}}}{K_B T} = \frac{\gamma_0^2}{48 \pi^2} \quad (1.4)$$

; cujo parâmetro γ_0 representa o termo de acoplamento magnético, igual a $4 \pi X$.

No caso oposto, ou seja, para um forte acoplamento magnético ($X \gg 1$), relativo a momentos de grande magnitude separados por pequenas distâncias, o potencial normalizado decai com r^3 e resume-se a¹⁶

$$\frac{U_{\text{mag}}}{K_B T} = -2X = \frac{\gamma_0}{2\pi} \quad (1.5)$$

A fim de impedir que esses fenômenos ocorram e promover a estabilidade coloidal para o ferrofluido, podem ser utilizados: a criação de uma dupla camada elétrica, figura 1.4 (a), ou a geração de uma repulsão estérica - figura 1.4 (b). No primeiro caso, portanto, temos o fluido magnético com dupla camada elétrica (EDL-MF) e no segundo teremos os Fluidos Magnéticos Surfactados (S-MF).

Os **Fluidos Magnéticos com Dupla Camada Elétrica** (EDL-MF) é um tipo de coloide composto de nanocristais semicondutores dispersos em solução aquosa de baixo ou de alto pH^{17,18}. A densidade superficial de carga elétrica na nanopartícula em suspensão é estabelecida a partir de um equilíbrio do tipo ácido-base. Em pH baixo (sistema ácido), surge uma densidade de cargas positivas devido à transferência de prótons do meio para a superfície da nanopartícula. Logo, uma densidade de cargas negativas na superfície da nanopartícula é obtida para solução com valores de pH altos (sistemas alcalinos), que resulta da transferência de prótons da superfície da nanopartícula para o meio aquoso, deixando, pois, átomos de oxigênio carregados negativamente na superfície da nanopartícula¹⁹.

A repulsão entre as nanopartículas decorre da formação da dupla camada elétrica, que de forma simplificada expomos em duas partes: a parte interna composta por íons adsorvidos e outra região difusa na qual se distribuem os contra-íons em excesso e os co-íons.¹²

A energia associada à repulsão eletrostática entre duas esferas idênticas com densidade superficial, ρ em um solvente iônico de constante dielétrica ϵ e a força iônica $F_k = \sum_i n_i Z_i^2 \pi r^2 e m$ em que n_i é a concentração de íons de carga Z_i dispersos no solvente, é dada por:

$$U_e = \frac{\pi \rho^2 D^2}{4 \epsilon r} \exp\left(\frac{-r}{\lambda_{BK}}\right) \quad (1.6)$$

Onde $\lambda_{BK} = 2 \times 10^3 N_A e^2 \frac{f_K}{\epsilon K_B T}$, N_A é o número de Avogadro, e é a carga elementar, T é a temperatura absoluta, K_B é a constante de Boltzmann e R é a distância centro a centro entre as duas partículas interagentes.

O balanço energético entre as forças atrativas Van der Waals e repulsiva do tipo eletrostática é representado pela Figura 1.3 (a), superposição do potencial DLVO^{20,21,22}, descrita pela teoria DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) utilizada empregada na caracterização e na compreensão da estabilidade de coloides carregados convencionais.

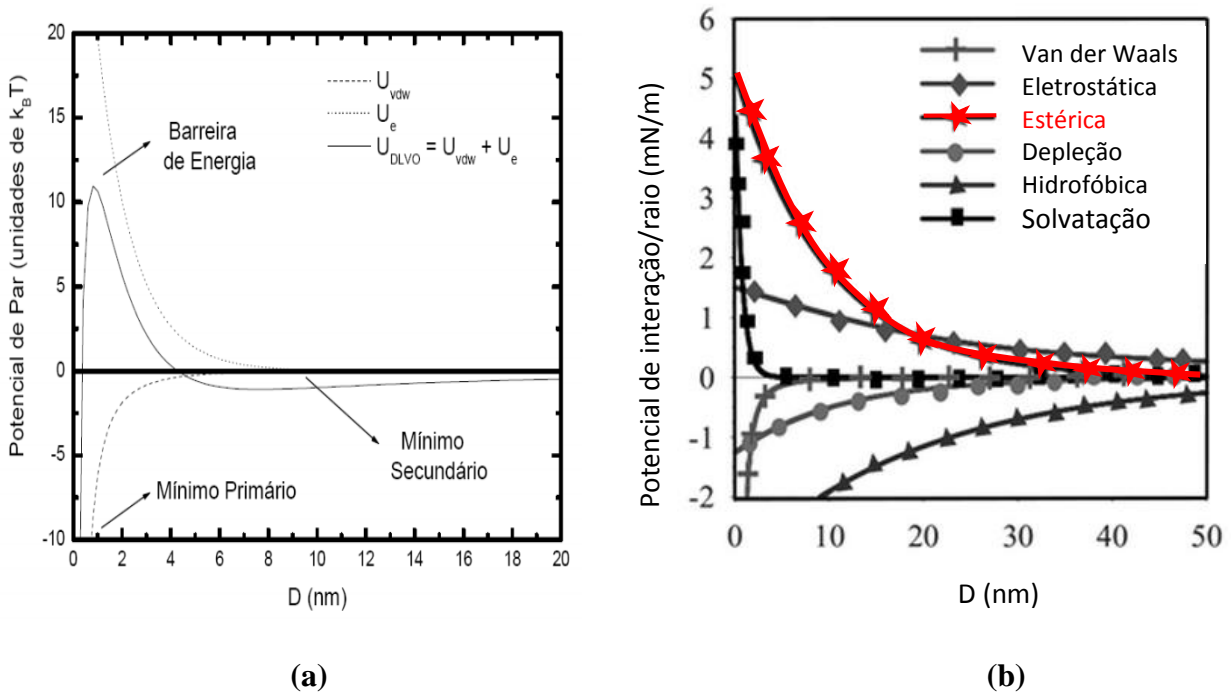


Figura 1.3- (a) Perfil do potencial DLVO para um par de partículas de maguemita de 20 nm de diâmetro em função da distância (D) entre as superfícies das mesmas²³. (b) perfil para outros possíveis tipos de interações²⁴.

A existência de uma barreira de potencial suficientemente alta é necessária para a obtenção de sois estáveis. De fato, desde que a altura da barreira se torne da ordem de alguns $k_B T$, as flutuações térmicas são suficientes para vencer a barreira e desestabilizar o coloide que coalesce no mínimo primário (figura 1.3 (a)). Essa altura depende de vários parâmetros: no que concerne a interação eletrostática, é o pH que fixa o valor do potencial de superfície e a força iônica que controla a “blindagem” deste potencial, mais ainda é necessário levar em conta as interações atrativas que dependem dentre outros do tamanho e do material.

Nos ferrofluidos do tipo EDL-MF usuais, o pH é fixado entre 2 e 2,5 a força iônica é inferior a 10^{-2} . Essas condições garantem uma altura de barreira máxima²⁵, as superfícies das partículas sendo saturadas em carga e a blindagem suficientemente pequena para garantir uma repulsão eficaz.

A teoria DLVO clássica considera somente as forças de Van de Waals e forças eletrostáticas, como para os ferrofluidos funcionalizados a repulsão se dá principalmente pela repulsão estérica, neste caso a abordagem agora é feita pela teoria X-DLVO esta pode envolver outros componentes na energia total de interação entre as partículas, além das forças estruturais, no qual o perfil é apresentado na Figura 1.3 (b).

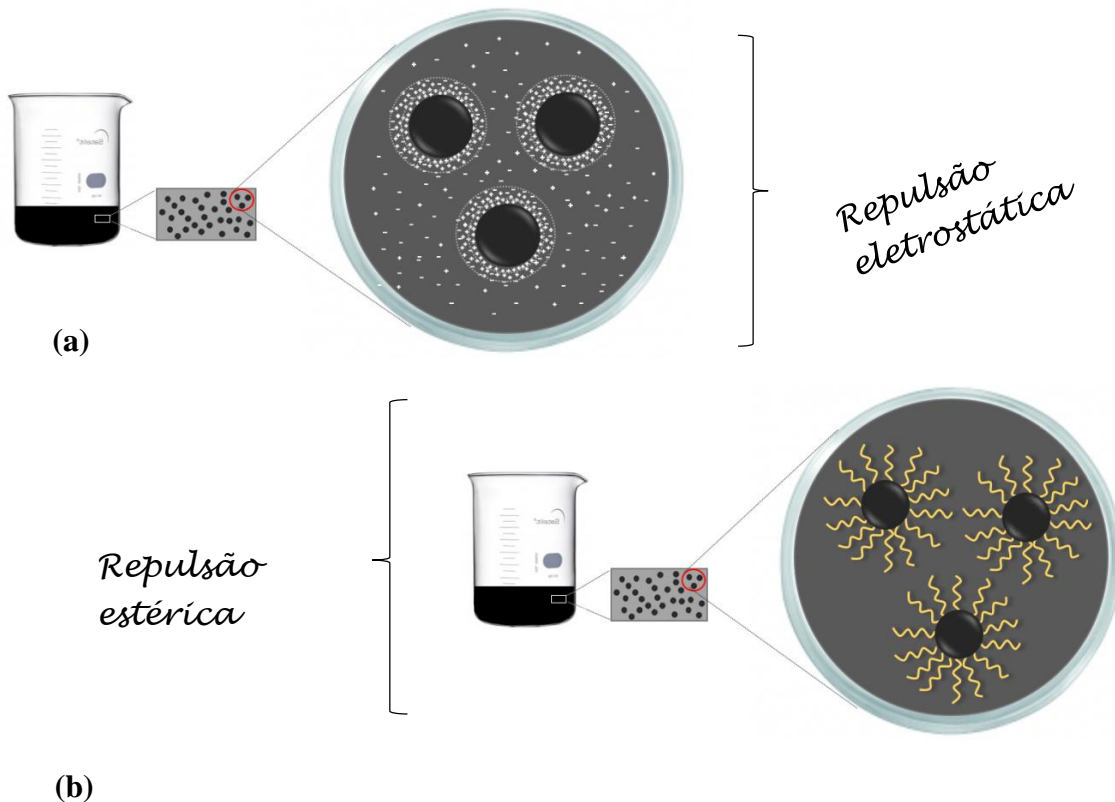


Figura 1.4-(a) modelo simples de nanopartículas com dupla camada elétrica (EDL-MF) (b) e nanopartículas funcionalizadas (F-MF).

Os **Fluidos Magnéticos Surfactados** apresentam nanopartículas recobertas por uma camada molecular chamada surfactante, o termo surfactado vem do inglês surfactant, originado das palavras Surface Active Agente (Agente Ativo de Superfície)²⁶. Apresentado geralmente terminações do tipo polar – carboxila, hidroxila ou amina. A repulsão fica a cargo da repulsão existente entre as moléculas quimioadsorvidas.

A energia de repulsão estérica por unidade de área entre duas partículas esféricas idênticas é dada por ^{8,13} :

$$\frac{Er}{K_B T} = \frac{\pi D^2 \xi}{2} \left[2 - \frac{l+2}{t} \right] \ln \left(\frac{1+t}{1+l/2} \right) - \frac{l}{t} \quad (1.7)$$

Onde $l=2X/D$, onde X é a menor distância entre as nanopartículas e D é o diâmetro da nanopartícula, ξ representa a concentração de moléculas adsorvidas por nm^2 , $t = 2v/D$, onde v é a espessura da camada protetora (iônica e/ou molecular), D é o diâmetro da partícula, K_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta do sistema.

Além desses dos FMs citados acima, ainda existe mais um tipo de ferrofluido os **Fluidos Magnéticos Híbridos (FMH)**. Esse FM apresenta ao mesmo tempo a estrutura surfactada e a repulsão eletrostática, ou seja, nessas nanopartículas há presença de moléculas quimioadsorvidas sobre a superfície da nanopartícula, essas mesmas moléculas apresentam grupos ionizáveis, figura 1.5.

Os Fluidos Magnéticos Biocompatíveis, que serão discutidos no tópico 1 do capítulo 03, podem ser caracterizados como espécies de FMH. Normalmente Fluidos Magnéticos Biocompatíveis utilizam água com o meio carreador²⁷, portanto os grupos ionizáveis estarão dispersos e em contato com esse meio.

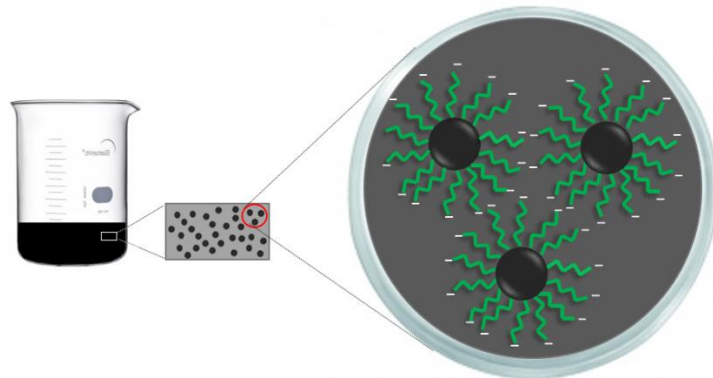


Figura 1.5 – Estrutura dos Fluidos Magnéticos Iônicos

A estabilidade desse coloide magnético, decorre da presença de cargas na superfície da nanopartícula, dando surgimento às repulsões elétricas do tipo Coulombiana mais a repulsão estérica promovem o aumento da estabilidade coloidal^{28,29}

É importante ressaltar que as dimensões³⁰ das partículas, tem papel fundamental na estabilização para todos esses ferrofluidos, pois elas devem ser suficientemente pequenas de modo que a precipitação, devido às forças gravitacionais não ocorra.

1.3–Aplicações

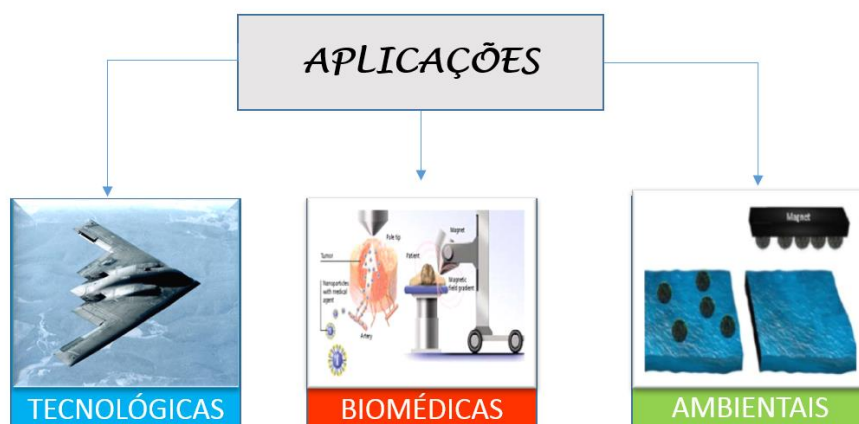


Figura 1.6- Principais áreas de aplicação.

As propriedades magnéticas intrínsecas aos ferrofluidos permitem um vasto campo de aplicação. Permeando a biomedicina, áreas tecnológicas e aplicações ambientais.

As aplicações de FMs vão desde a aeronáutica em pintura anti-radar³¹, pois essas nanopartículas absorvem na região do micro-ondas, na informática³² em selos magnéticos de discos rígidos e impressores com tinta magnética.

Na robótica inclui a utilização em inclinômetros para braços de robô, além de aplicações em equipamentos industriais clássicos como transformadores, juntas magnéticas e alto falantes³³, neste último o FM desempenha a função de conduzir o calor para longe da bobina, por imersão da bobina em ferrofluido, o calor é conduzido para fora da bobina muito mais rápido, melhorando a eficiência e reduzindo a probabilidade de falha do alto-falante.

Outra utilização desses fluidos magnéticos está presente em aplicações ambientais, servindo para remover metais³⁴ ou outros contaminantes tóxicos decorrentes de poluições em meios aquáticos.

No campo biomédico há a utilização em diagnóstico de tumores por imagem de ressonância magnética (MRI)³⁵. Além disso, há um grande número de pesquisas voltadas para aplicação do nanomagnetismo na medicina. A ideia é adsorver fármacos nas nanopartículas que podem ser levados até as células cancerígenas, elas seriam agregadas a um pacote que contém um fármaco e uma capa polimérica biodegradável. O campo magnético serviria para carregá-los até as células doentes, às quais entregariam o remédio com menor chance de erro, lado direito da figura 1.7.

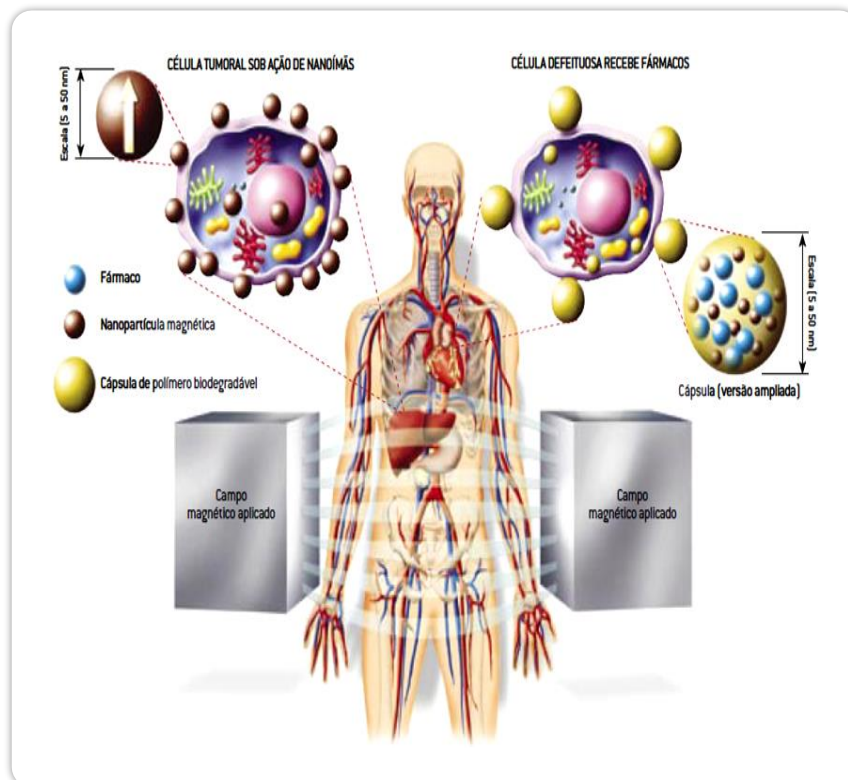


Figura 1.7- Duas nanoestratégias contra câncer e outras doenças³⁶

Outro constante estudo diz respeito ao tratamento localizado de alguns tipos de câncer por hipertermia³⁷ no qual essas nanopartículas são carregadas pelo corpo com o auxílio de um campo magnético até as células cancerígenas promovendo um aumento da temperatura local devido à interação de um campo magnético alternado com os momentos magnéticos das nanopartículas (figura 1.7 - canto superior esquerdo). Há ainda trabalhos que propõem a incorporação de metais de terra rara, Sm e Y, nessas nanopartículas com a perspectiva de uma possível nanoradioterapia^{38,39}

2- SÍNTESE DE NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS

Neste tópico será apresentado as três principais etapas da síntese de um nanocoloide magnético, figura 1.8:

- Obtenção de nanopartículas (etapa 1).
- Acidificação (etapa 2a).
- Tratamento de superfície (etapa 2b).
- E finalmente a peptização das nanopartículas de ferritas de cobalto (etapa 3) em uma solução coloidal estável,

A síntese é uma fase que requer extrema atenção, pois é nela que se determinará morfologia, tamanho, polidispersão e outras características das nanopartículas que serão discutidas abaixo.

2.1- Obtenção das nanopartículas

A síntese realizada no laboratório do grupo de Fluido Complexos da Universidade de Brasília (GFC-UnB) baseia-se na técnica *bottomup*, a partir da policondensação química obtida pela coprecipitação de cátions de metais divalentes ($M^{+2} = Mn^{+2}$, Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2}) e de Fe^{+3} em meio alcalino.

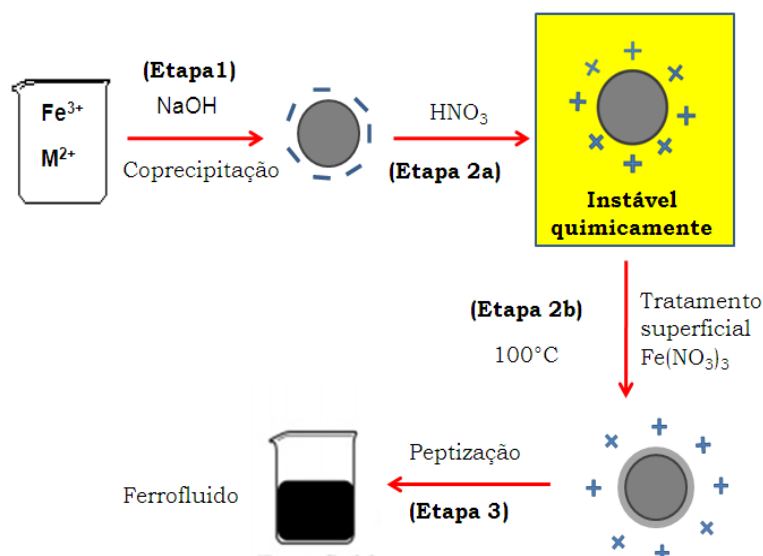
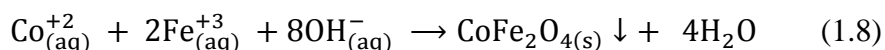


Figura 1.8 – Esquema geral da síntese de um fluido magnético do tipo EDL-MF.

Podendo, portanto, obter ferritas de manganês⁴⁰, níquel⁴¹, cobre⁴¹ e zinco⁴¹. As nanopartículas estudadas neste trabalho ($CoFe_2O_4$) foram obtidas em meio hidrotérmico

usando como base Hidróxido de amônio. O pH inicial da mistura precisa ser controlado para evitar a hidrólise do metal à medida que a mistura é aquecida. Ainda, a concentração inicial da mistura deve atender a estequiometria da ferrita.



Esta é uma reação geral da síntese, ela não demonstra as etapas intermediárias complexas de policondensação inorgânica. Pois nesse momento é que ocorre dois processos importantes para o crescimento dessas ferritas e sua polidispersão: a nucleação e o crescimento cristalino⁴². A nucleação é iniciada logo após a supersaturação das espécies iniciais e cessa quando as concentrações destas espécies tornam-se bastante pequena, quando o crescimento cristalino vem a ser o fenômeno predominante: os precursores condensam-se em torno dos germes existentes.

Esses dois processos podem ocorrer simultaneamente. Se a nucleação for predominante em detrimento do crescimento cristalino, torna-se preferencial a formação de partículas pequenas. Já a formação de partículas maiores se dará se o crescimento cristalino for predominante⁴². Isso está intrinsecamente relacionado a velocidade de adição dos reagentes, pois tem um papel importante na influência do tamanho da partícula. Se a adição é rápida, instantânea, ocorrerá a formação de vários núcleos ao mesmo tempo, com isso há a formação de partículas pequenas. Em contrapartida, se a velocidade de adição dos reagentes for lenta, ocorre primeiramente a formação de núcleos e como a segunda adição será feita em um tempo posterior, ocorrerá o crescimento cristalino sobre esses primeiros núcleos formados, tendo-se assim a formação de partículas maiores.

O pH da síntese também influenciará diretamente no tamanho da partícula. Em pH mais elevado ocorre o favorecimento do crescimento cristalino. Em pH mais baixo, ou seja, na utilização de bases mais fracas ocorre o favorecimento da nucleação e a formação de partículas menores.

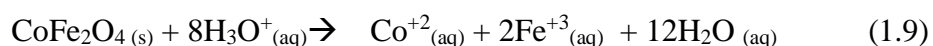
2.2 - Tratamento químico de superfície

No fim da etapa 1, as nanopartículas são obtidas na forma de um precipitado. Para elaborar dispersões em água é preciso explorar sua carga de superfície, pois se os contra íons são apropriados e a força iônica suficientemente baixa, as repulsões eletrostáticas permitem a obtenção de soluções estáveis.

Após o término da etapa 01 existe uma alta força iônica presente no meio da dispersão, isso decorre dos coíons e contraíons dissociados pelos reagentes da síntese. A dupla camada elétrica é fortemente comprimida, assim ocorre a desestabilização do coloide, pois esses íons tendem a se aproximarem a ponto das forças de Van der Waals serem dominantes em relação à repulsão levando à formação de coágulos. Ainda, a presença de um excesso de íons polarizantes (como os cátions de sódio Na^+) impossibilita a peptização das partículas, devido à possibilidade de adsorção²⁵.

O próximo passo é remover o excesso de coíons e contraíons do meio, extraído todo sobrenadante, logo após é feita a lavagem das partículas com água. Em seguida, o sistema é acidificado com ácido nítrico (HNO_3) 2 mol/L e deixado em repouso por 12 horas, em média (etapa 2a). Esse procedimento promove a dissolução de alguns produtos secundários que são formados durante o processo de síntese, cuja composição estequiométrica é diferente daquela das ferritas⁴³.

Após a etapa 2a, nossas partículas de cobalto sintetizadas não podem ser dispersas em meio ácido, pois são termodinamicamente instáveis, isto é, degradam-se espontaneamente com o tempo. Essa dissolução das nanopartículas é favorecida em pHs baixos, representado para as ferritas de cobalto pela equação 1.9.



As taxas de dissolução das partículas em meio ácido variam dependendo principalmente do tamanho das mesmas, do pH do meio e da natureza da partícula sintetizada, reflexo das estabilidades termodinâmicas de cada ferrita⁴⁴.

A prevenção do ataque ácido às nanopartículas é alcançada na etapa 2b por meio de um método empírico, no qual a dispersão coloidal magnética é fervida a 100°C na presença de uma solução de nitrato férrico, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, por aproximadamente 15 minutos⁴⁰.

2.3 -Peptização das nanopartículas

Após a etapa 2b, a força iônica ainda é muito alta para permitir a peptização das partículas. Para que esse nanocoloide seja estável, as partículas são agitadas dentro de uma mistura água/acetona, decantadas em uma placa magnética e remove-se o sobrenadante, esse procedimento é repetido várias vezes até que a força iônica seja suficientemente pequena para permitir a dispersão das nanopartículas, tendo finalmente um nanocoloide magnético estável.

3- MODELO NÚCLEO-SUPERFÍCIE (CORE/SHELL) DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A abordagem apresentada a seguir considera a nanopartícula (ver Figura 1.9) como sendo formada por um núcleo de composição química relativa a uma ferrita estequiométrica (CoFe_2O_4), envolvido por uma camada superficial rica em ferro de composição química média $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

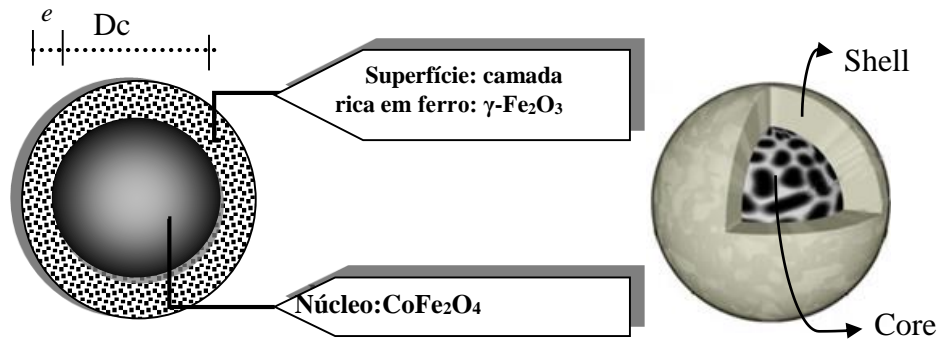


Figura 1.9- Modelo núcleo superfície de composição química, no qual e representa a espessura da camada superficial D_c é o diâmetro do núcleo da ferrita estequiométrica, de modo que o diâmetro total da nanopartícula é igual a $D_c + 2e$. A imagem a direita²⁰ mostra a nanopartícula em três dimensões - o Core (núcleo) e o Shell (camada superficial).

De posse dessa informação podemos determinar a concentração desse ferrofluido, vale ressaltar que a concentração do ferrofluido é expressa em função de sua fração volumétrica (ϕ), que é a razão entre o volume das nanopartículas e o volume da dispersão.

Devido a não homogeneidade na superfície da partícula, a fração volumétrica de nanopartículas magnéticas é dada pela equação 1:

$$\phi_p = \phi_c + \phi_s \quad (1.10)$$

Sendo:

$$\phi_c = [M^{2+}]V_M^C \quad (1.11)$$

$$\phi_s = \left(\frac{[Fe^{3+}] - 2[M^{2+}]}{2} \right) V_M^S \quad (1.12)$$

Sendo ϕ_c a fração volumétrica de núcleo, proporcional à concentração de metal divalente $[M^{2+}]$ e ϕ_s a fração volumétrica de camada superficial, proporcional à concentração de ferro fora do núcleo de ferrita. Os coeficientes de proporcionalidade V_M^C e V_M^S são os volumes molares do material do núcleo e da superfície respectivamente.

No caso da camada superficial, propomos um material de composição química média $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, de densidade média igual a 5 g/cm^3 (massa molar equivalente $M_M^S \sim 160 \text{ g/mol}$ e volume molar $V_M^S \sim 32 \text{ cm}^3/\text{mol}$, correspondente à maguemita). A partir das dosagens químicas dos íons metálicos, é possível obter a proporção relativa de núcleo de ferrita e de camada superficial de óxido de ferro bem como a espessura desta, deduzida utilizando o valor médio de tamanho cristalino.

4- MODELO ESTRUTURAL

Essas ferritas de cobalto, CoFe_2O_4 , apresentam estrutura cristalina interna do tipo espinélio⁴⁶, figura 1.10. Esse arranjo é formado por um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica, geralmente representados pela letra A e 32 interstícios de simetria octaédrica, representados pela letra B parcialmente preenchidos. Esses sítios são parcialmente ocupados: 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos por cátions metálicos.⁴⁴

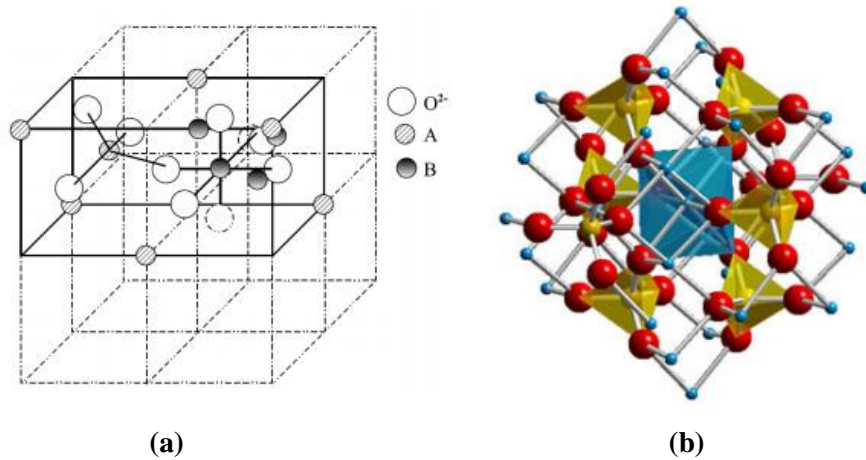
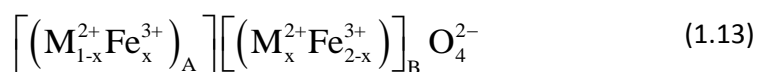


Figura 1.10 – representação da estrutura espinélio (a) Malha elementar do espinélio (b) representação dos interstícios tetraédricos (em amarelo) e octaédrico no centro (em azul)⁴⁸.

A fórmula química da ferrita descrita acima não é suficiente para explicar de forma completa os constituintes de um espinélio, assim com a distribuição em seus interstícios, por isso utiliza-se sua estrutura cristalográfica:



O espinélio pode se apresentar na configuração do tipo normal/direto, inverso e misto. Quando existem somente os íons divalentes M^{2+} , nos sítios tetraédricos, e íons Fe^{3+} , nos sítios octaédricos ($x = 0$), o espinélio é chamado de normal ou direto e sua

fórmula pode ser representada por $(M^{2+})_A(Fe_2^{3+})_BO_4$. No caso dos íons Fe^{3+} ocuparem os sítios A, bem como metade dos sítios B e os íons divalentes a outra metade dos sítios B ($x = 1$), o espinélio é classificado como inverso, podendo ser representado por $(Fe^{3+})_A(Fe_2^{3+}M^{2+})_BO_4$. Sendo assim, as estruturas normal e inversa representam os casos extremos, existem ainda estruturas onde a distribuição catiônica é intermediária e chamadas de ferritas mistas.



Referências

- [1] N. Durán, L.H.C. Mattoso and P.C. Morais, Nanotecnologia – introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber, 2006. 208p.
- [2] R. Rosensweig, “Ferrohydrodynamics”. Cambridge Univ. Press, Cambridge (1997)
- [3] Q. Wang, Y. Guan, X. Ren, M. Yang and X. Liu. Removal of flow concentration Cr(VI) from aqueous solution by magnetic-fluids fixed bed using the high gradient magnetic separation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 374 (2012) 325–330.
- [4] J.C. Bacri, R. Perzynski and D. Salin, *Magnetic liquids*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Volume 12, Issue 2, 1988, Pg 76–83.
- [5] Wolhfarth, E. P.; *Ferromagnetic Materials*, Vol III, North-Holland Publishing Company: Amsterdam, 1982.
- [6] Bitter, F.; *Phys. Rev.* 1932, 41, 507.
- [7] Elmore, W. C.; *Phys. Rev.* 1938, 54, 309.
- [8] Rosensweig, R.; *Ferrohydrodynamics*, Cambridge Univ. Press: Cambridge, 1985
- [9] Massart, R.; *IEEE Trans. on Magn.* 1981, 17, 1247
- [10] Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; *Braz. J. Phys.* 1998, 28, 413
- [12] SHAW, D.J. *Introdução à Química dos Colóides e de Superfície*. Edgard Blücher, 1975.
- [13] C. Scherer; A. M. Figueiredo. *Braz. J. Phys.* vol.35 no.3a São Paulo Sept. 2005.
- [14] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, (Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1972).
- [15] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. “*Statistical Physics*”. Pergamon, Oxford (1980).
- [16] C. Menager, L. Belloni, V. Cabuil, M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki and Th. Zemb, *Langmuir* 12, 3516 (1996).
- [17] Effects of nanocrystal shape on the surface charge density of ionic colloidal nanoparticles

- [18] J.-C. BACRI, R. PERZYNSKI, D. SALIN J.; CABUIL R. Massart, 36 Journal of Magnetism and Magnetic Materials 62. 36-46. 1986.
- [19] MASSART, R.; ROGER, J.; CABUIL, V. New Trends in Chemistry of Magnetic Colloids: Polar and Non Polar Magnetic Fluids, Emulsions, Capsules and Vesicles. Braz. J. Phys. v. 25, n. 2, p. 135-141. jun. 1995
- [20] Chaikin, P. M.; Pincus, P.; Alexander, S.; Hone, D.; J. Colloid Interface Sci. 1982, 89, 555-38
- [21] Hone, D.; Alexander, S.; Chaikin, P. M.; Pincus, P.; J. Chem. Phys. 1983, 79, 1474. 39
- [22] Robbins, M. O.; Kremer, K.; Grest, G. S.; J. Chem. Phys. 1988, 88, 3286.
- [23] A.F.C. Campos. Teses de doutorado. UnB. 2005.
- [24] A.F.C. Campos. Notas de aulas. Fundamentos de Ciência Coloidal e de Superfícies. 2012.
- [25] Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L. ; Depeyrot, J.; Eur. Phys. J. E. 2001, 6, 29.
- [26] HUNTER, R. J. Introduction to Modern Colloid Science, Oxford University Press, New York, 1994.
- [27] T. Thuy, S. Maenosono, N. T. K. Thanh. Magnetic Nanoparticles: From Fabrication to Clinical Applications. Cap 4. 2012
- [28] T. Pedro, M. del P. Morales, S. V. Verdaguer, T. G. Carreno. J. Phys. D: Appl. Phys. 36(2003) R182-R197
- [29] Langer, R. "New methods of drug delivery", Science; 249: 1527-1533, 1990
- [30] Berkovski, B.; Bashtovoy, V. Magnetic Fluids and Applications Handbook. New York: Begell House, 1996.
- [31] FAPESP. Investigação de Propriedades Ópticas e Mecânicas de Cristais Líquidos, Revista FAPESP, 2001. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2001/11/01/hemodialise-com-precisao/>>. Acessado em 2013.
- [32] S. Odenbach, Ferrofluids: magnetically controllable fluids and their applications, Springer: Berlin, 2003
- [33] LIQUIDS RESEARCH "Suppliers of Ferrofluids for Research and Industry" Ferrofluids for Loudspeaker Applications, Disponível em http://liquidsresearch.co.uk/en/GB/document_download-58.aspx. Acessado em 2014.
- [34] A.F.C. Camosa, M.A. Ferreirab, E.P. Marinhob, F.A. Tourinhob. Physics Procedia Volume 9, Pag 45-48. 2010.

- [35] P. VanHecke, G. Marchal, E. Decropand A.L. Baert, Experimental study of the pharmacokinetics and dose response of ferrite particles used as contrast agent in MRI of the normal liver of the rabbit. *Invest. Radiol.* 24: 397-399 (1989).
- [36] M. Knobel, G. F. Goya. Ferramentas Magnéticas na Escala do Átomo - Pesquisadores brasileiros manipulam ímãs nanoscópicos e exploram dispositivos para medicina, engenharia e proteção ambiental. *Revista Cientific American Brasil.* 58-66 pg. 2004.
- [37] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling and R. Felix. Magnetic fluid hyperthermia: Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mat.* 1999, 201, 413.
- [38] R. Aquino, J.A. Gomes, F.A. Tourinho, E. Dubois, R. Perzynski, G.J. da Silva and J. Depeyrot, S. and Y radiolabeled magnetic fluids: magnetic and magneto-optical characterization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 289 (2005) 431-43.
- [39] J. Depeyrot, E.C. Sousa, R. Aquino, F. A. Tourinho, E. Dubois, J.C. Bacri and R. Perzynski, Rare earth doped maghemite EDL-MF: a perspective for nanoradiotherapy? *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 252 (2002) 375-377.
- [40] Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart, R.; Perzynski, R.; *Progr. Colloid Polym. Sci.* 1989, 79, 128.
- [41] Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; da Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; *J. Phys. Chem. B.* 2001, 105, 1168.
- [42] D.A. Skoog, F.J. Holler e West. *Fundamentos de química analítica.* Thomson pioneira. 2005. .
- [43] Aquino, R.; *Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 1998.*
- [44] Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *The Iron Oxides – Structure, Properties Reactions, Occurrence and Uses,* John Wiley & Sons: New York, 1996.
- [45] M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. Silva and M. C. F. L. Lara, New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures *J. Phys. Chem. B.* 2001, 105, 1168.
- [46] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction,* Oxford University Press: New York, 1997.
- [47] D.F. Shriver, P.W. Atkins and C.H. Langford, *Inorganic Chemistry,* 2^a ed. Oxford University Press: London, 1995.

[48] Estrutura do espinélio. <<http://www.e-agps.info/angelus/cap18/espinelio.htm>> Visitado janeiro de 2015.

[49] C. R. Vetland Z. J. Zhang. J. AM. CHEM. SOC. 2003,nº 125, 9828-9



Capítulo 02

Técnicas de Caracterização Química e Estrutural

Sumário

1-Difração de Raio X	23
1.1-Lei de Bragg.....	24
2- DICROMATOMETRIA	26
3- MEDIDAS DE DENSIDADE – DENSÍMETRO E BALANÇA DE ARQUIMEDES	28
3.1-Densímetro.....	29
3.2-Balança de Arquimedes.....	29
4-ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)	33
4.1-Lei de Beer-Lambert	36
Referências	36

1-Difração de Raio X

De uma maneira geral, pode-se afirmar que todas as propriedades de um sólido cristalino decorrem da sua estrutura cristalina. A técnica mais comum para a determinação destas estruturas é a difração de raios X. Esta é fundamental no estudo da matéria condensada pois, permite a investigação do arranjo ordenado dos sólidos (simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares, defeitos estruturais, etc.). O fenômeno de difração de raios X resulta da organização espacial periódica dos cristais, onde as distâncias entre os átomos são da ordem do comprimento de onda da radiação X.

A difração de raio x também fornece um meio conveniente e prático para identificação qualitativa de compostos cristalinos, a técnica de raio X usando o método pó, é único, porque somente esse método analítico é capaz de fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre os compostos presentes em uma amostra sólida¹.

Os métodos de raio X de pó estão baseados no fato de que o padrão de difração é único para cada substância cristalina. Assim, se o padrão produzido da amostra conhecida é exatamente igual ao da amostra desconhecida, podemos atribuir essa identidade química à amostra desconhecida.

1.1-Lei de Bragg

A figura 2.1 esquematiza alguns planos reticulares de uma mesma família $\{hkl\}$ com espaçamento interplanar d_{hkl} . Consideremos também que cada nó da rede comporta somente um átomo. Os feixes incidentes formam um ângulo θ com os planos que agem como espelhos refletindo uma pequena parte da radiação incidente.

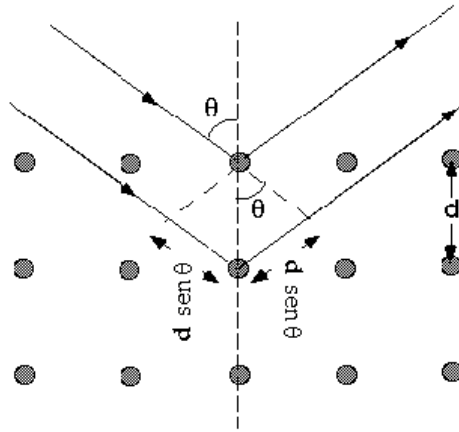


Figura 2.1- onde d é a distância entre os planos atômicos paralelos. E $2d\text{sen}\theta$ é a diferença de caminho ótico.

Obtêm-se raios difratados somente quando os raios refletidos pelos planos paralelos interferem de modo aditivo. A diferença de caminho ótico entre os feixes difratados por átomos de dois planos reticulares adjacentes é dada pela lei de Bragg², equação 2.1:

$$2 d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

No qual n é um inteiro caracterizando a ordem da difração.

A existência de feixe difratado, só em certas direções privilegiadas do espaço, é uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina e a bem conhecida lei de Bragg relaciona o ângulo de difração com a distância interplanar de uma família de planos reticulares $\{hkl\}$.

Uma primeira análise da difração de raio X consiste em calcular as distâncias inter-reticulares através da lei de Bragg, equação 2.1, avaliar a intensidade relativa dos picos de difração e comparar seus valores àqueles das fichas ASTM (American Society for Testing Materials). Esse método permite a indexação dos picos característicos associados às famílias de plano (hkl) da estrutura cristalina.

Para estruturas de simetria cúbica como é o caso das ferritas do tipo espinélio, a distância inter-reticular está relacionada de maneira simples com os índices de Miller,

$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$, equação que permite deduzir, uma vez o difratograma indexado, o parâmetro de malha cúbico e ainda comparar seu valor aos valores de referência dados pelas fichas ASTM.

A equação 2.2 conhecida com lei de Scherrer³, relaciona a dimensão dos nanocristais com a largura do feixe difratado, portanto a partir disso é possível deduzir o tamanho médio das nanopartículas.

$$d_{RX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.2)$$

Onde K é o fator de correção ($0,7 \leq K \leq 1,7$) que depende da forma da partícula, no caso de nanopartículas aproximadamente esféricas, o valor usado da constante⁴ é 0,9. O parâmetro β é a largura a meia altura do pico de Bragg (em radianos) que leva em consideração as contribuições do material e a largura instrumental⁵.

O espectro de difração de raios X para a amostra estudada neste trabalho apresentado na figura 2.2, o padrão foi obtido utilizando-se a radiação Ka do Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). As linhas indexadas são características de estrutura cúbica do tipo espinélio, onde as posições dos picos e as intensidades relativas estão em bom acordo com o ASTM card nº 22-1086 para a ferrita de Cobalto. Ainda, utilizando a fórmula de Scherrer (equação 2.2), levando em consideração a largura e meia altura do pico de maior intensidade, foi possível determinar o tamanho cristalino das nanopartícula $d_{RX} = 5.7 \text{ nm}$.

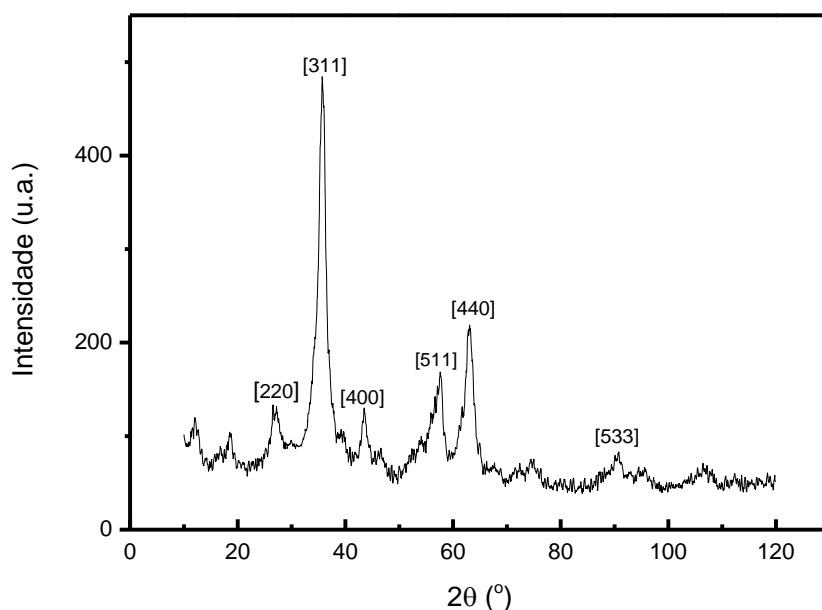


Figura 2.2: Espectro de difração de raios X para a amostra estudada neste trabalho.

2- Dicromatometria

A dicromatometria tem por base o emprego da solução padrão de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) para a determinação de substâncias presentes na forma reduzida na amostra a ser analisada.

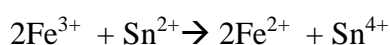
O dicromato de potássio não é um agente oxidante tão poderoso quanto o permanganato de potássio ($KMnO_4$), mas tem muitas vantagens sobre este reagente. Pode ser obtido puro, é estável até seu ponto de fusão e, por isso, é um padrão primário excelente. Pode-se preparar solução de concentração exatamente conhecida pela pesagem do sal seco e puro e dissolução no volume apropriado de água. Além disso, as soluções aquosas são indefinidamente estáveis, se forem adequadamente protegidas contra evaporação. O dicromato de potássio só é usado em solução ácida e se reduz rapidamente, na temperatura ambiente, ao sal de cromo III verde⁶. As soluções padrão de $K_2Cr_2O_7$ têm a grande vantagem de ser indefinidamente estáveis e não oxidar o HCl. Mais do que isso, o reagente de grau padrão primário é barato e está facilmente disponível comercialmente⁷, além disso, nenhuma precaução especial é necessária na estocagem desses titulante.

A dicromatometria é muito utilizada para determinar o teor de ferro de uma determinada amostra. Esse método se baseia na titulação do ferro, previamente reduzido pelo cloreto de estanho II a ferro II, com solução padrão de dicromato de potássio. O dicromato é utilizado em meio ácido pois este é um forte oxidante quando o meio apresenta pHs baixos.

Para dosar a concentração de ferro da amostra foram preparados inicialmente: dicromato de potássio 0,02 M, solução de cloreto de estanho 0,4 M, uma solução de cloreto de mercúrio saturada e o indicador difenilamina.

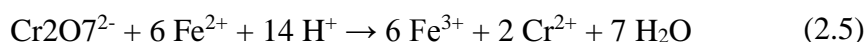
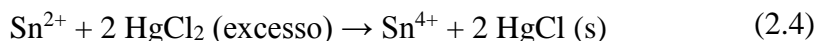
Inicialmente 100 μ L da amostra são pipetados e dissolvidos em 10 mL de ácido clorídrico o objetivo é dissolver todo ferro da amostra e também de oxidar esse ferro, deixando-o na forma Fe^{3+} .

O próximo passo é adicionar o cloreto de estanho gota a gota, o estanho tem a função de reduzir o ferro a Fe^{2+} :



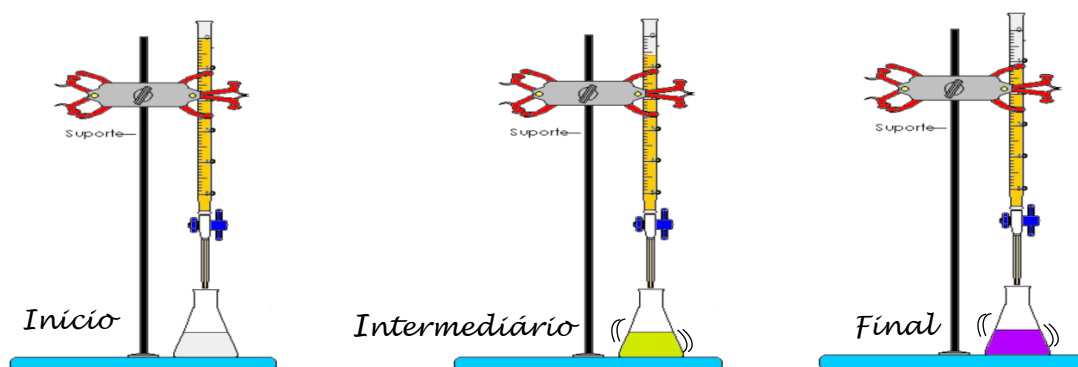
Sendo completamente reduzido quando ocorre o total desaparecimento da cor amarelada. Depois disso, o sistema é resfriado em um banho de gelo.

O excesso de Sn^{2+} é retirado após a adição rápida de solução de 10mL HgCl_2 em excesso. Esse passo é imprescindível para determinação, pois o cloreto estanho II é um forte redutor e se ficasse em solução consumiria o dicromato, levando a erros na determinação do teor de ferro da nossa amostra. O HgCl_2 é reduzido a Hg^+ se estiver a uma temperatura abaixo de 5°C , este procedimento ocorre nestas condições também para evitar a formação de mercúrio metálico.



Na sequência são adicionados 5mL de H_3PO_4 e 2ml de H_2SO_4 e 8 gotas do indicador difenilamina. Na titulação de ferro (II) em presença de ácido clorídrico ou sulfúrico, a difenilamina e seus derivados não dão um ponto final nítido e a mudança de coloração, que ocorre prematuramente em virtude de oxidação parcial do indicador antes da completa oxidação do ferro (II). Entretanto, a adição de ácido fosfórico assegura uma nítida mudança de coloração no ponto de equivalência; o ácido fosfórico forma um complexo com o íon ferro (III) baixando assim o potencial do sistema ferro III /ferro II.

Por fim, o ferro na forma Fe^{2+} é titulado com solução de dicromato de potássio, sendo adicionada gota a gota, que oxida o ferro novamente a Fe^{3+} .



Início: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$ (Incolor)

Durante: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 6 \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + 2 \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ (levemente Verde)

PE: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ (levemente Verde) (2.6)

Após PE: A coloração passa do verde para o violeta devida a completa oxidação do Fe^{2+}

De acordo com a equação 2.5 podemos dizer que a concentração de ferro (Fe^{3+}) é seis vezes a concentração de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) o que nos permite montar a equação 2.7 para a concentração de ferro (C_{Fe}) em mol/L:

$$C_{Fe} = \frac{6 \cdot [Cr_2O_7^{2-}] \cdot V_m}{V_a} \quad (2.7)$$

Sendo $[Cr_2O_7^{2-}]$ a concentração de do dicromato (para nossa análise foi de 0,02 mol/L), V_m é o volume utilizado de dicromato para titular e V_a é o volume da amostra de ferrofluido pipetado. Quando a amostra não está mais no estado líquido seu volume é expresso pela razão da densidade do FF (ρ_a) e (ver tópico 3.2) e sua massa (m_a) em gramas:

$$C_{Fe} = \frac{6 \cdot [Cr_2O_7^{2-}] \cdot V_m \cdot \rho_a}{m_a} \quad (2.8)$$

Para determinar a concentração de cobalto da amostra nos utilizamos a técnica de espectroscopia de absorção atômica (AAS), mas para que essa técnica seja utilizada é necessário realizar diluições da amostra compatíveis com absorvância do aparelho tanto para o ferro como para cobalto. Por isso a dicromatometria é realizada a fim de se ter uma ideia do valor da concentração de ferro para que as diluições sejam realizadas de forma otimizada.

3- MEDIDAS DE DENSIDADE –DENSÍMETRO E BALANÇA DE ARQUIMEDES

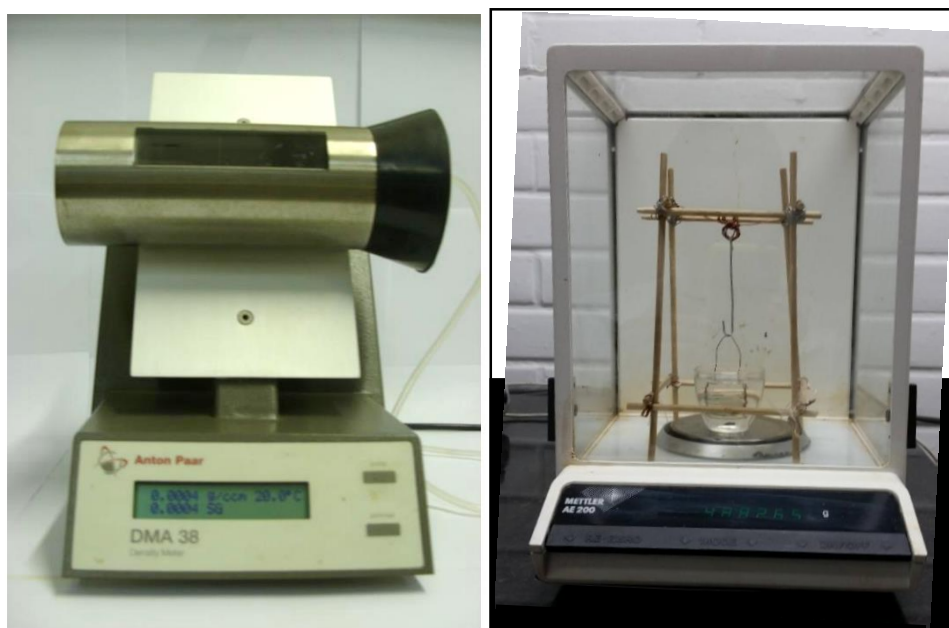
A densidade (ρ) é uma propriedade intensiva⁸, sendo utilizada para caracterizar substâncias. É definida como a quantidade de massa em uma unidade de volume de substância⁹ ($\rho = m/v$).

A densidade de sólidos e líquidos, segundo o Sistema Internacional de Unidades é expressa em quilograma por metro cúbico (kg/m^3). Entretanto, é comumente expressa em unidades de grama por centímetro cúbico (g/cm^3) ou gramas por mililitro (g/mL)¹⁰. A densidade absoluta é uma propriedade específica, isto é, cada substância pura tem uma densidade própria, que a identifica e a diferencia das outras substâncias. A densidade relativa de um material é a relação entre a sua densidade e a densidade absoluta de uma substância estabelecida como padrão. No cálculo da densidade relativa de sólidos e líquidos, o padrão usualmente escolhido é a densidade absoluta da água, que é igual a $1,000 g/cm^3$ a $4,0^\circ C$.

3.1-Densímetro

Para as medidas de densidades das amostras líquidas utilizamos o densímetro um aparelho que permite a medida direta da densidade dos líquidos. Neste trabalho foi utilizado um densímetro digital de bancada DMA 38 ANTON PAAR (figura 2.3a)

Sendo um equipamento de simples manuseio, primeiramente a injeção da amostra é feita por uma seringa na célula de medição de densidade (um tubo em forma de U), com termômetro de Platina, oferecendo assim extrema precisão nas medidas de temperatura e densidade. Após o registro da densidade a amostra pode ser removida puxando o embolo da própria seringa ou utilizando a opção *pump* do densímetro.



(a)

(b)

Figura 2.3 – (a) Densímetro de bancada (b) balança de Arquimedes

A limpeza da célula de medição é realizada com uma solução de ácido clorídrico pouco concentrada, depois uma aplicação de água, acetona e ar. Esse procedimento pode ser repetido algumas vezes até a limpeza completa do tubo.

3.2- Balança de Arquimedes

Devido a concentração das amostras durante 14 dias algumas amostras apresentavam-se mais viscosas o que impossibilitava a utilização do densímetro de bancada. Para obtermos a densidade para essas amostras foi utilizado o princípio de Arquimedes. Esse princípio estabelece “Todo corpo completa ou parcialmente

mergulhado em um fluido experimenta uma força de flutuação ($E =$ empuxo) para cima, cujo valor é igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo¹¹. O Princípio de Arquimedes torna possível a determinação indireta do volume de uma amostra suspensa em um líquido de densidade conhecida.

Podemos estabelecer a seguinte relação matemática para o empuxo (E):

$$E = M_L g \quad (2.9)$$

Sendo g a gravidade e M_L a massa do líquido deslocado, este também pode ser escrito da seguinte forma: $M_L = \rho_L V$. Substituindo na equação 2.9 temos:

$$E = \rho_L V g \quad (2.10)$$

Sendo $\rho_L =$ densidade do líquido e $V =$ volume deslocado

Para o corpo submerso podemos expressar seu volume em função de sua massa m_s e densidade ρ_s e volume:

$$V = m_s / \rho_s \quad (2.11)$$

Substituindo a equação 2.11 na equação 2.10:

$$E = \rho_l \frac{m_s}{\rho_s} g \quad (2.12)$$

Lembrando que $E = M_L g$, temos:

$$M_L g = \rho_l \frac{m_s}{\rho_s} g \quad (2.13)$$

Reorganizando a equação 2.13 em função de ρ_s :

$$\rho_s = \rho_l \frac{m_s}{m_l} \quad (2.14)$$

Para determinar a densidade das amostras era necessário a escolha de um líquido adequado, devendo ter uma densidade inferior à da amostra, se não a amostra sólida flutuaria o que impossibilitaria a medida de sua massa. Além disso, evaporação do líquido deve ser a mais baixa possível, pois caso contrário parte do líquido evaporaria durante a medida inviabilizando as medidas. O líquido escolhido foi o dodecano, figura 2.4, que apresenta densidade de $0,75 \text{g/cm}^3$ a temperatura ambiente, além de apresentar baixa evaporação.

A figura 2.4 (b) mostra os materiais utilizados durante as pesagens, uma atenção deve ser dada para a escolha do fio de suspensão, pois ele introduz um erro pelo volume que se desloca durante a medida da massa aparente da amostra, medida m_3 . Este erro dependerá do volume da amostra, do diâmetro do fio de suspensão e do diâmetro do recipiente exterior.

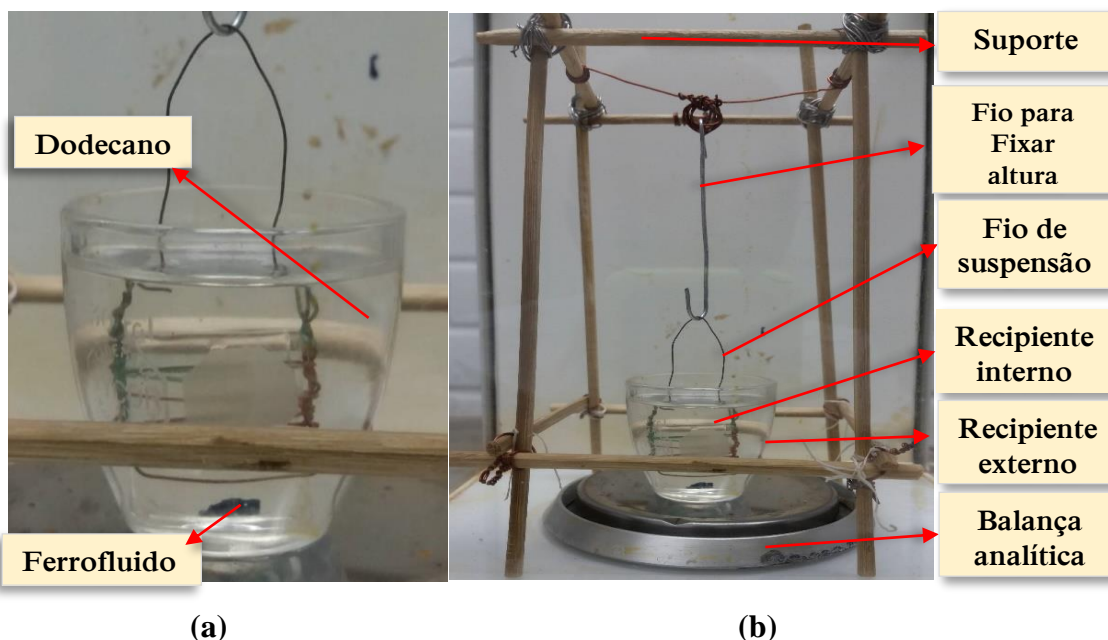


Figura 2.4- materiais utilizados na balança de Arquimedes

Foram realizadas 4 médias sucessivas (figura 2.5) com no mínimo três repetições:

- A primeira medida refere-se a pesagem do recipiente externo com dodecano mais o recipiente interno, fornecendo, portanto, a massa (M_1).
- A próxima medida a ser realizada é feita com o mesmo citado acima, porém dessa vez o recipiente interno ficará suspenso, fornecendo uma massa (M_2).
- Na terceira medida o sistema anterior (M_2) será mantido e agora com auxílio de uma “pinça”, evitando que ela encoste no recipiente interno e no dodecano, coloca-se a amostra dentro do recipiente interno, determinando a massa (M_3).
- Por fim, leva-se o recipiente interno com a amostra, até o fundo do recipiente externo obtendo a massa (M_4).

Apesar do dodecano apresentar uma baixa evaporação, ela ainda existe e pode levar a alterações e erro na medida, por isso, é importante que as quatro pesagens em um tempo relativamente curto.

A determinação da densidade do sólido pode ser obtida segundo a equação 2.12: $\rho_s = \rho_l(m_s/m_l)$ ou estabelecendo a relação massa volume da amostra (ver tabela 2.1). Lembrando que a massa do sólido (m_s) refere-se a massa da amostra (m_a) e a massa do líquido (m_l) refere-se a ($M_3 - M_2$) massas obtidas durante as medidas realizadas na Balança de Arquimedes como descritas nas etapas acima.

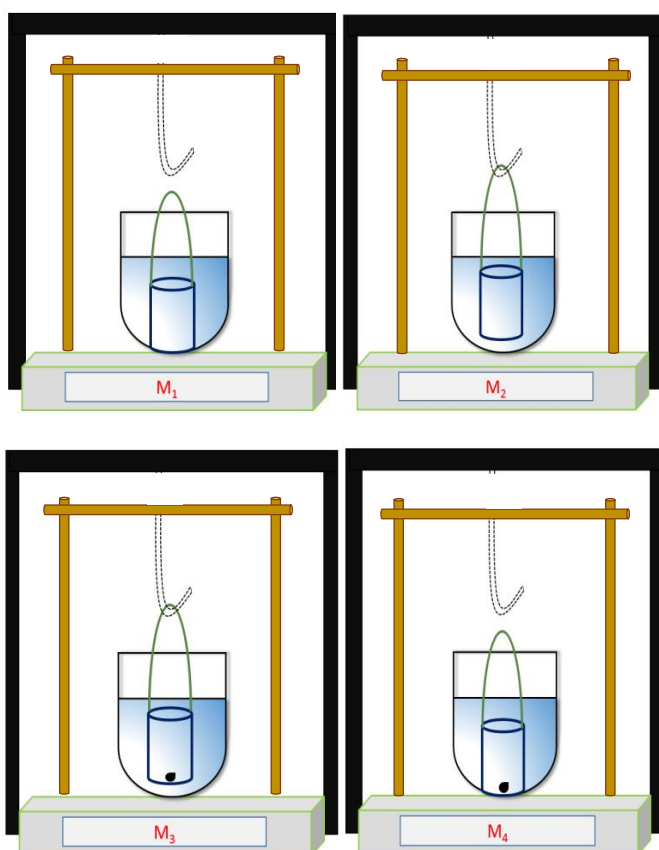


Figura 2.5- Passo a passo para cada medida.

Outros cuidados devem ser tomados durante as medidas como, por exemplo, manter o prato da balança livre de sujeira ou líquidos que possam interferir nas medidas. A balança analítica é muito sensível as vibrações a sua volta, por isso, utiliza-la em um ambiente devidamente isolado, evitar se apoiar ou fazer anotações próximo a balança. Como a temperatura influencia diretamente na densidade deve-se então assegurar a estabilidade da temperatura do laboratório e da medida.

Contudo existe um erro associado a essas medidas, um trabalho¹² recentemente desenvolvido no GFC-UnB determinou esse erro, no qual inicialmente foram realizadas 10 medidas na Balança de Arquimedes para água tipo II (ver tabela 2.2).

Densidade (ρ_a) foi determinada da seguinte forma	
ρ_a (densidade da amostra)	$\rho_a = M_a/V_a$
M_a (Massa da amostra)	$M_a = M_4 - M_1$
V_a (Volume da amostra)	$V_a = \frac{M_3 - M_2}{\rho_{dodec}^*}$

Tabela 2.1: cálculo da densidade do FF sólido

* ρ_{dodec} = densidade do dodecano

	Balança de Arquimedes	Densímetro digital DMA 38 ANTON PAAR
ρ (H ₂ O)g/cm ³	0,9671 (g/cm ³)	0,9973 (g/cm ³)
Desvio Padrão	0,0244	0,00007
Erro Percentual	2,52	0,01

Tabela 2.2- Dados referentes a densidades da água ρ (H₂O) e seus respectivos erros obtidas à partir da Balança de Arquimedes e para o Densímetro DMA 38 ANTON PAAR.

Fornecendo um erro percentual de 2,5 %. O densímetro é um aparelho que fornece medidas mais precisas, enquanto a Balança de Arquimedes é mais suscetível a erros aleatórios e de manipulação, que podem gerar erros maiores.

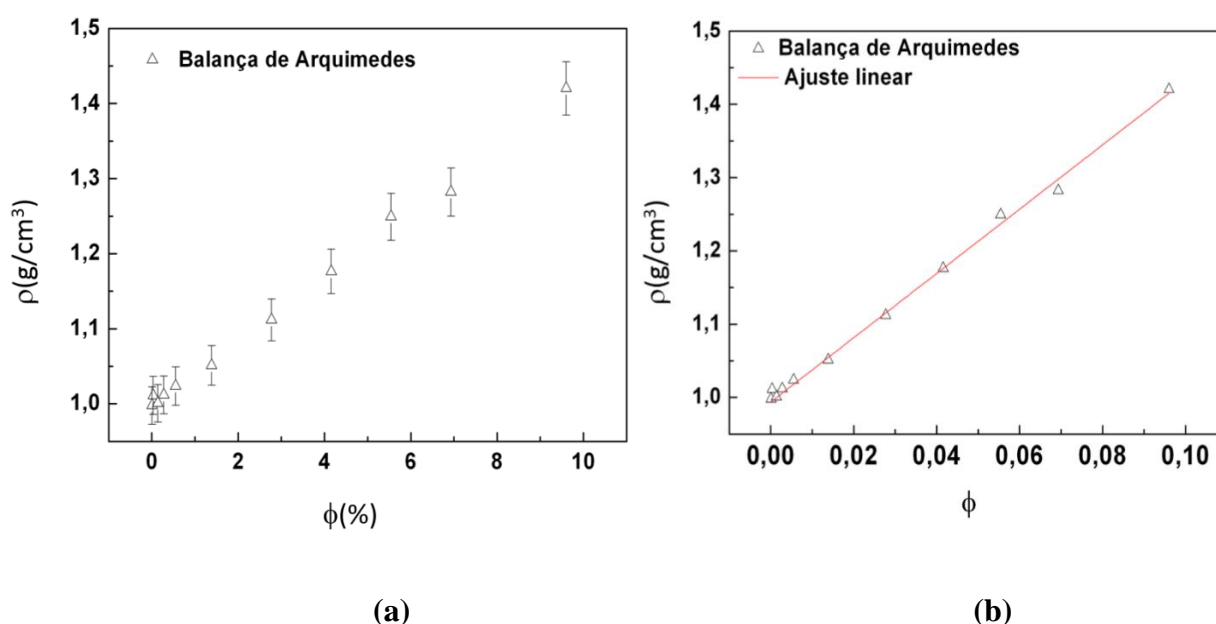


Figura 2.5– (a) Densidade em função da fração volumétrica (ϕ) para as medidas na balança de Arquimedes com seu respectivo ajuste linear (b)¹².

Adotando o densímetro como padrão o erro pode variar até 3%. A figura 2.5 (a) e (b) mostram medias feitas na balança de Arquimedes para amostra com concentração de 0,007% a 9,6 %¹².

4- Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica espectro analítica para determinações quantitativas de elementos baseada na absorção da radiação por átomos livres no estado gasoso¹². As medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica fabricado pela Thermo Scientific - SOLAAR S Series, figura 2.6, equipado com

lâmpadas para determinação de ferro e cobalto. Arquitetura básica do equipamento está representada na figura abaixo.

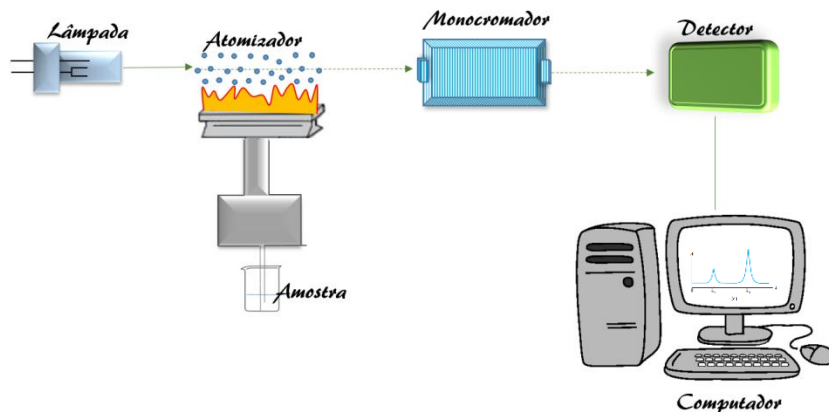


Figura 2.6- A forma esquemática simplificada da organização do AAS.

A lâmpada de cátodo oco é a fonte de luz amplamente utilizados em espectrometria de absorção atômica. Esta consiste em um ânodo de tungstênio e de um cátodo cilíndrico selado em um tubo de vidro, contendo um gás inerte, como o argônio, a pressões de 1 a 5 torr⁷. O cátodo é fabricado com o metal do analito ou serve de suporte para um recobrimento desse metal. A lâmpada de cátodo oco é estável e confiável, tem uma longa vida útil e é a fonte padrão em Espectrometria de Absorção Atômica.

Os átomos absorvem luz de comprimentos de onda muito específicos, em absorção atômica, por isso, as fontes devem produzir um espectro de emissão composto por linhas estreitas do elemento de interesse e que não emitam radiação de fundo. Essas fontes de linhas conferem alta especificidade à técnica de absorção atômica.

Para que a análise seja realizada é necessário atomizar a amostra (converter a amostra em átomos e íons em fase gasosa). Nesse trabalho as amostras inseridas no atomizador estavam na forma de solução, mas essa técnica também é possível inserir gases e sólidos. Os principais tipos de atomizador é o de plasma e o de chama, sendo o último o utilizado em nosso equipamento (figura 2.7).

A radiação de uma fonte de linhas é focada no vapor atômico. A radiação atenuada da fonte entra em um monocromador, este é de extrema importância, pois em uma medida de absorção atômica é necessário discriminar entre a radiação das lâmpadas de cátodo oco e a radiação proveniente do atomizador. A maior parte dessa última é eliminada pelo monocromador responsável por isolar totalmente a linha espectral desejada, evitando que outras linhas alcancem o detector.

Essa radiação então prossegue até o detector (fotomultiplicador) sendo sua função a de medir a intensidade da radiação da luz que incide sobre este, por fim sendo enviado a um dispositivo de leitura do medidor, digital ou analógica, a um registrador gráfico ou através de um sistema de processamento de dados de computador.

Inicialmente antes das medidas serem realizadas foram preparadas as soluções, oriundas da diluição das 16 amostras de FF investigadas. A concentração de ferro para cada uma já havia sido obtida por dicromatometria. As diluições partiram desses valores até uma concentração de aproximadamente 2,5 ppm.

Os padrões de ferro (Fe) e cobalto (Co) são preparados anteriormente para que seja construída uma curva de calibração, obtendo-se aqui os valores de absorbância para esses padrões. Cada um com 5 pontos: (1,0 – 2,0 - 3,0 – 4,0 – 5,0 ppm) para o Fe e (0,5 - 1,0 – 1,5 – 2,0 – 2,5 ppm) para o Co. Esses são pontos dentro da faixa de absorbância e respeitam a relação estequiométrica ferro-cobalto (2:1) das ferritas. A partir desses pontos é montada as curvas analíticas.



Figura 2.7- Espectrômetro de absorção atômica do GFC-UnB.

A primeira série de medidas é realizada assim que a curva de calibração para o ferro é plotada. Na absorção atômica a amostra diluída é sugada para o centro da chama em uma temperatura no intervalo de 2000 K a 3000 K . Isso ocorre pois há atomizador de chama que contém um nebulizador o qual converte a solução da amostra em uma nevoa ou aerossol que é então introduzido a um queimador.¹³

As fontes de emissão de linhas, como o próprio nome sugere, consistem em lâmpadas especialmente desenvolvidas para emitir apenas radiação com pequena largura (alguns picômetros), específica para cada elemento, o que torna a técnica altamente seletiva¹⁴. A radiação atenuada da fonte entra então em um monocromador, o qual isola

a linha de interesse. Depois, a potência radiante da fonte, atenuada pela absorção, é medida pelo tubo fotomultiplicador (TFM). O sinal é então processado e dirigido para um sistema computacional para fornecer a saída.

4.1-Lei de Beer-Lambert

A absorção que ocorre nesse sistema segue a lei de Beer, descrita abaixo:

$$I_1 = I_0 e^{-abc} \quad (2.15)$$

I_1 = intensidade da solução de luz após absorção

I_0 = intensidade da luz que incide sobre uma solução antes de absorção

a = coeficiente de absorção

b = caminho óptico

c = concentração da solução

A razão entre a intensidade transmitida (I) e a intensidade inicial (I_0) da radiação é definida como transmitância ($T = I/I_0$) que é a fração da radiação incidente transmitida pela solução. A Absorbância (A) de uma solução está relacionada com a transmitância de forma logarítmica¹⁵, como mostrado na Equação 2.15. Observe que quando a absorbância de uma solução aumenta, a transmitância diminui.

$$A = \log (I_0/I) = abc \quad (2.16)$$

De acordo com a lei de Beer, a absorbância é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente c e ao caminho óptico b do meio absorvente, como expresso pela equação 2.16. Sendo a é a constante de proporcionalidade também conhecida como absortividade.



Referências

- [1] D.A. Skoog, F.J. Holler e T. A. Nieman. Princípios de análise instrumental, 5ª edição.2002.
- [2]C.Hammond. X-Ray Diraction, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies. Oxford University Press, New York, USA.
- [3] L. E. Alexander H. P. Klug. X Ray Diraction procedures. J. Wiley, 1981
- [4] H. P. Klug e L. E. Alexander. X-ray Difrraction Procedures. J. Wiely& Sons Inc.. New York USA, (1962)

- [5] B. D. Cullity., Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, London, 284 (1978).
- [6] A. I. VOGEL. Química analítica qualitativa. Mestre Jou.1981.
- [7] D.A. Skoog, F.J. Holler e West. Fundamentos de química analítica. Thomson pioneira.2005.
- [8] P. Atkins, J. Loreta. Princípios De Química - Questionando A Vida Moderna e o Meio Ambiente - 5ª Ed. Bookman. 2011.
- [9] T. BROWN,Jr. LEMAY, B. BURSTEN. Química: a ciência central. 9 ed. Prentice-Hall, 2005.
- [10] J. B. Russel. Química Geral, 2ª ed., vol.1. Pearson Makron Books, 1994.
- [11]] R.A. Serway e W. Jewett Jr, Princípios de Física - Mecânica Clássica (Ed. Cengage Learning, São Paulo, 2009).
- [12] G. B. Pinheiro. Dissertação de mestrado. UnB, 2015.
- [13] B. Welz and M. Speling, Wiley-VCH. Atomic Absorption Spectrometry, Weinheim, Germany, 1999.
- [14] D. C. HARRIS. Análise química quantitativa. Livros técnicos e científicos editora S. A., ed. 6ª, Rio de Janeiro, p.397-504, 2005.
- [15] D. L. G. BORGES, A. J. CURTIUS, B. W. Heitmann. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. Revista Analytica. Nº18. Agosto/Setembro 2005.
- [16] J. MENDHAM, R. C. DENNEY, J. D. BARNES, M. J. K. THOMAS. Vogel – Análise Química Quantitativa, 6ª Edição, Editora LTC, 2002



Capítulo 03

Fluidos Magnéticos Funcionalizados e Concentrados

Sumário

1-FLUIDOS MAGNÉTICOS BIOCOMPATÍVEIS	38
2-ESPECIAÇÃO DA PH-DEPENDÊNCIA DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA	40
3- COMPLEXAÇÃO DO TARTARATO À SUPERFÍCIE DA NANOPARTÍCULA	41
4- FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	44
5- CONTROLE DA CONCENTRAÇÃO POR COMPRESSÃO OSMÓTICA	44
Preparo das solução com polimeros	46
Referências	48

1- Fluidos Magnéticos Biocompatíveis

Quando os ferrofluidos são incorporados em meio biológico com condições fisiológicas estáveis (pH neutro e salinidade adequada) são denominados de Ferrofluidos Biocompatíveis. A peculiaridade de suas nanopartículas magnéticas está no fato delas estarem recobertas com uma camada molecular biocompatível para prevenir a formação de grandes agregados e biodegeneração¹ quando expostas aos sistemas biológicos.

As nanopartículas magnéticas precisam ser estáveis. Para aplicações *in vivo*, os revestimentos das partículas influenciam fortemente a longevidade destas no inserido. Quando inseridas na circulação sanguínea as nanopartículas magnéticas são submetidas a opsonização², para que isso não aconteça há necessidade do revestimento adequado das nanopartículas magnéticas.

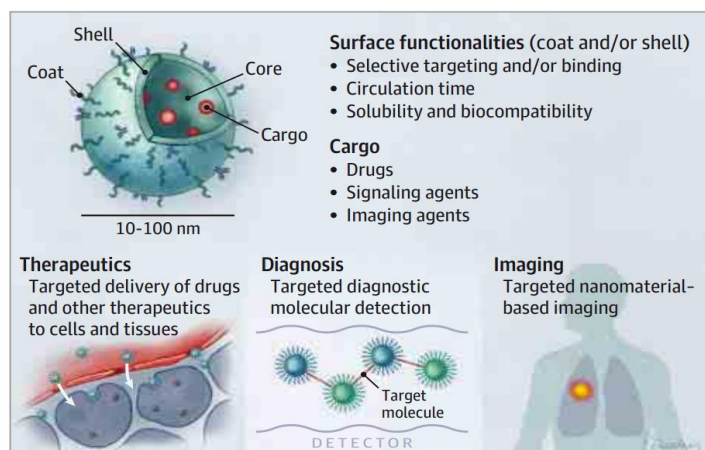


Figura 3.1- Possíveis aplicações biomédicas

O principal uso de materiais magnéticos biocompatíveis aplicados a meios biológicos incide principalmente em três áreas distintas da medicina: terapêutica, diagnóstico e imagem³ e o potencial em cada uma destas áreas é enorme.

O Fluido Magnético EDL-MF é considerado precursor para a produção dos fluidos magnéticos biocompatíveis, pois este é preparado para promover a quimiossorção de moléculas selecionadas às superfícies de partículas desse EDL-MF ácido convencional. Em seguida, essas partículas, revestidas de biomoléculas, são colocadas em suspensão no pH adequado ao meio em que serão utilizadas⁴. O uso de maghemita ou outro tipo de partículas origina-se de sua biocompatibilidade, não toxicidade, biodegradabilidade, grande área de superfície, dimensões baixas de partículas e propriedades magnéticas adequadas.

As partículas de cobalto estudadas neste trabalho foram funcionalizadas com moléculas de tartarato. Esse ligante (moléculas de tartarato – figura 1.2) possui dois grupos carboxilatos em suas extremidades sendo que um deles, referente à primeira constante de dissociação que será o grupo ligante à superfície da partícula e a outra extremidade fornecerá a carga necessária para manutenção da estabilidade do ferrofluido.^{4,5}

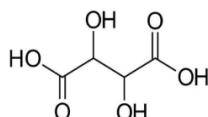


Figura 3.2- Estrutura química do ácido tartárico

A figura abaixo demonstra esse processo ligante-partícula. Para simplificar, trataremos o tartarato ligado a partícula ($\text{OOC}[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]\text{COO}^-$) como (L^-). Tendo, portanto, a equação simplificada abaixo:

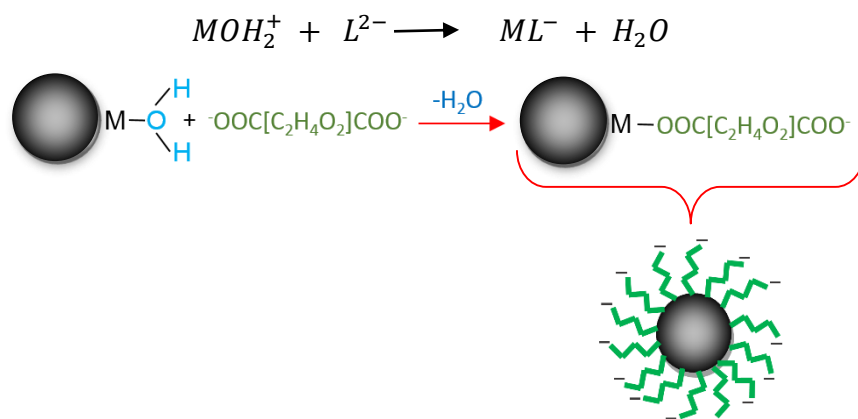


Figura 3.3– Processo de funcionalização das partículas. O grupo carboxilato age como base de Brönsted nos sítios metálicos da superfície da partícula.

A escolha do ligante é de extrema importância, pois esse ligante será responsável pela estabilização desse ferrofluido. Para o ferrofluido funcionalizado, neste trabalho, a manutenção de seu estado coloidal é feita graças as forças de repulsão eletrostática e estérica proporcionada pelas moléculas de tartarato (figura 1.5). O pH da dispersão é o principal responsável por gerar e manter o nanocoloide funcionalizado neste estado como será discutido no tópico 3.

2- ESPECIAÇÃO DA PH-DEPENDÊNCIA DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA

A figura 1.4 apresenta um diagrama⁵ que fornece a descrição quantitativa da superfície das nanopartículas, ilustrando os domínios de protonação dos sítios superficiais.

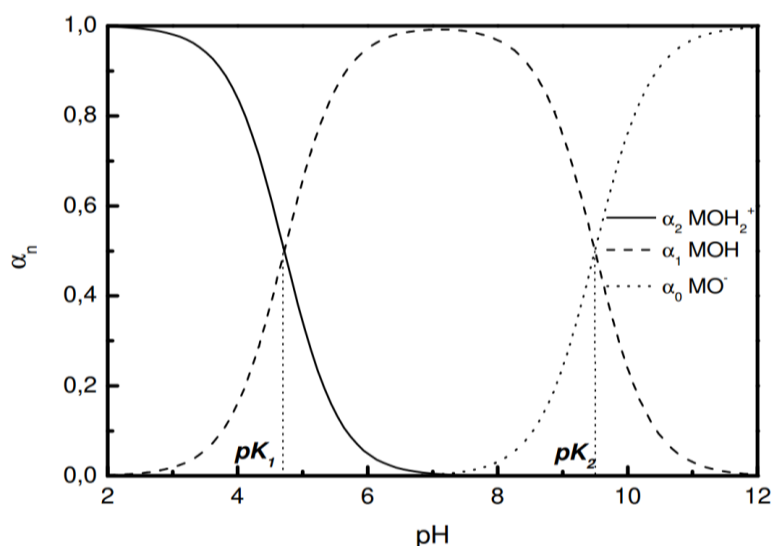


Figura 3.4 - Diagrama de especificação dos sítios superficiais, α_n é a fração molar de cada sítio, em que n é o número de prótons dissociáveis.

Em pH's extremos a superfície da partícula está saturada em carga. Nas faixas de pH próximas aos valores de pK 's, evidencia-se a coexistência de sítios carregados e neutros. Já na região de neutralidade, a fração molar dos sítios superficiais carregados decresce rapidamente, de forma que a partícula apresenta carga total nula⁵. A superfície pode apresentar uma densidade de carga globalmente nula, uma das situações é a do ponto de carga nula (PCN) ou a de ponto isoelétrico (PI), no primeiro temos concentração de sítios superficiais é praticamente nula, já no segundo as concentrações de sítios positivos e negativos apresentam-se em quantidades iguais.

A superfície das nanopartículas pode ser então representada pela figura 1.5, onde os modos de quimiossorção da água⁶ são representados de acordo com o diagrama de especiação apresentado.

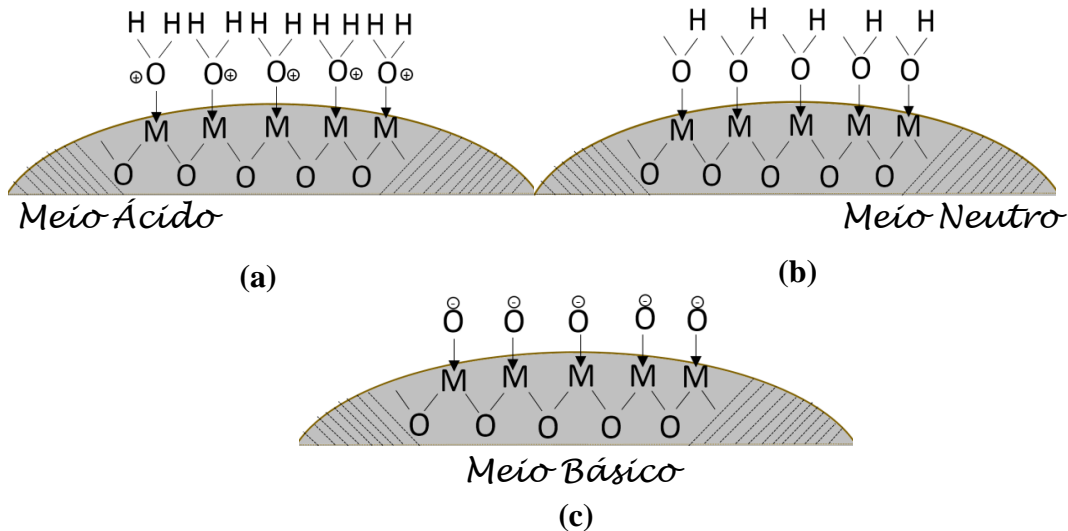


Figura 3.5 - Representação esquemática da superfície da partícula de um EDL-MF em relação à (a) espécie α_2 , (b) espécie α_1 e (c) espécie α_0 .

A figura 3.5 representa esquematicamente a dependência da carga superficial com o pH da dispersão. Em (a) o meio é fortemente ácido (os sítios superficiais encontram-se predominantemente protonados), em (b) o meio é neutro (maior parte dos sítios são anfóteros) e por fim tem-se (c), no qual o meio é fortemente básico (os sítios encontram-se predominantemente desprotonados). Essa densidade superficial de carga também reflete a estabilidade do sistema coloidal, nas regiões (a) e (c) representam os meios nos quais o ferrofluido é um coloide estável, ao contrário de (a) que apresenta densidade superficial de carga tendendo a zero e isso leva a coagulação das nanopartículas.

3- COMPLEXAÇÃO DO TARTARATO À SUPERFÍCIE DA NANOPARTÍCULA

Tendo como base o diagrama de especiação dos sítios superficiais, figura 1.6, para o EDL-MF, foi plotado em sobreposição a esse um diagrama de especiação para o tartarato⁷, figura 3.6, seguindo a mesma metodologia proposta em trabalhos anteriores^{8,43}.

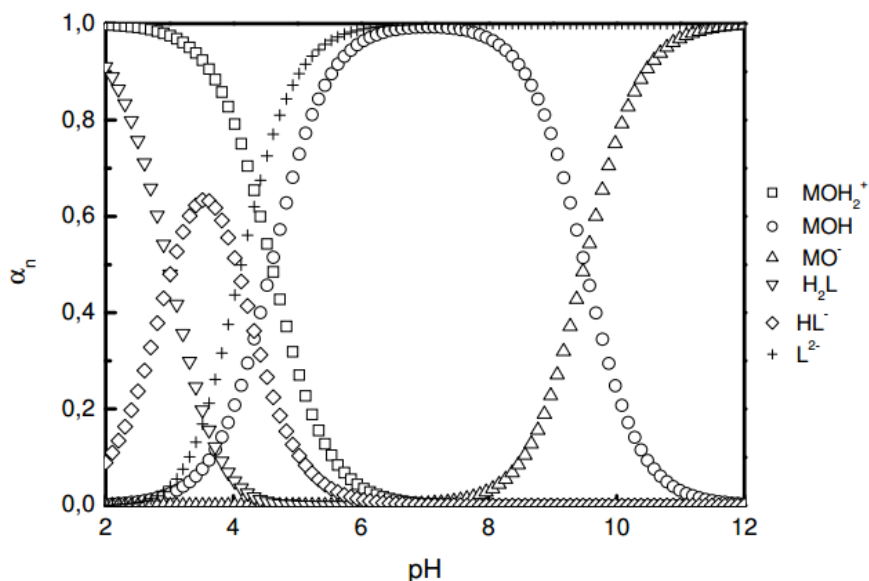


Figura 3.6- Diagramas de especificação do tartarato (H₂L, HL⁻, L²⁻) e da superfície da partícula (MOH²⁺, MOH, MO⁻)⁸.

A partir da sobreposição dos diagramas do tartarato e da superfície do EDL-MF são feitas análises referentes as cargas das duas espécies em meio básico, ácido e neutro. Em meio alcalino tanto o tartarato como a superfície do EDL-MF estão negativamente carregados L²⁻ e MO⁻ respectivamente. Já em meio ácido, as duas espécies do tartarato, HL⁻ e H₂L, relacionadas à ionização dos grupos carboxila, estão presentes.

Ao observa os diagramas o pH ideal para promover a funcionalização é entorno de 3, que é o mesmo do EDL-MF ácido após a etapa de peptização, (figura 1.8 - vide cap.01), o que o torna ideal para ser utilizado como precursor para obtenção do ferrofluido funcionalizado, pois por volta do pH 3 temos a máxima concentração dos sítios MOH²⁺, além de HL⁻ começar a alcançar sua concentração máxima, favorecendo a complexação.

Recentemente, um estudo determinou a dependência da densidade superficial de carga em função do pH para Fluidos Magnéticos funcionalizados com tartarato⁹. Verificase experimentalmente que o fluido é estável em pH > 7, entretanto a análise da saturação da superfície só aparece em pH acima de 10,5. Na faixa de pH próxima ao valor do pK, evidencia-se a coexistência de sítios carregados negativamente e neutros. Já na região de neutralidade, a fração molar dos sítios superficiais carregados decresce abruptamente, de forma que a partícula apresenta carga total nula. Entretanto, do ponto de vista das repulsões entre partículas, seria impossível conceber sóis estáveis nesta região levando-se em contosamente a interação eletrostática, que neste caso não existe.

O modelo de estabilização, então, foi explicado com base na formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas dos ligantes em torno das partículas, de maneira a formar uma estrutura do tipo semi-rígida, responsável por um impedimento estérico entre as partículas. Assim, podemos estimar que as ligações de hidrogênio podem ocorrer entre: i) solvente polar (H_2O) e ligantes presos à superfície das nanopartículas; ii) entre os grupos hidroxila ($-OH$) dos ligantes presos à superfície das nanopartículas; iii) entre íons tartaratos livres na partícula e ligantes presos à superfície das nanopartículas. Assim na referenciá⁷ foi apresentado, para os fluidos funcionalizados com tartarato, o esquema de estabilidade a baixo:

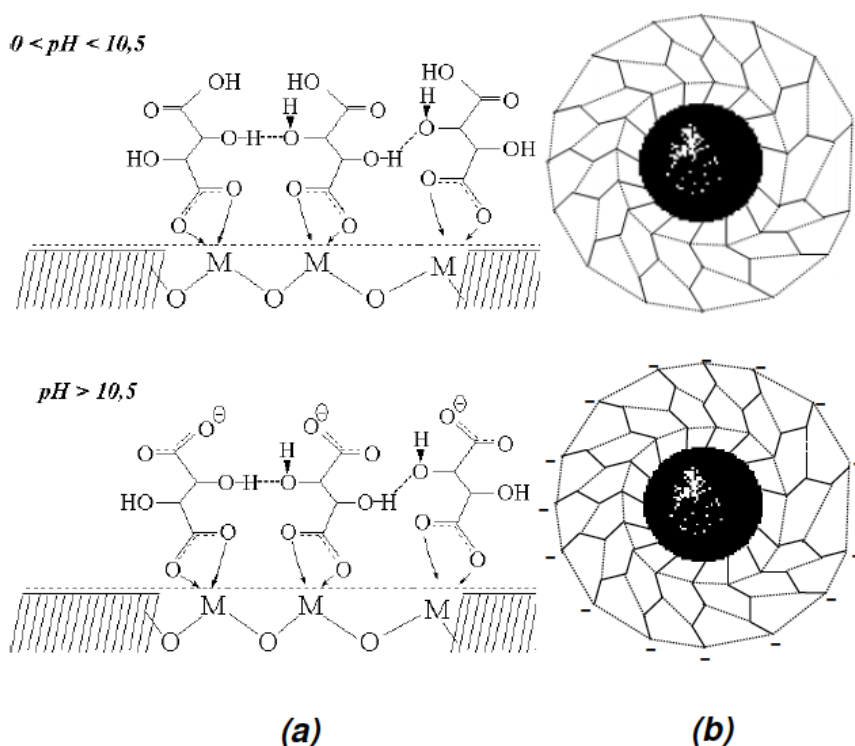


Figura 3.7- Representação esquemática⁷ do modelo de estabilidade coloidal proposto na ausência de densidade de carga. As linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio e os sinais negativos a densidade de carga ao redor dos ligantes presos na superfície da partícula. (a) destaque dos fenômenos na superfície da nanopartícula (b) representação de uma nanopartícula.

4- FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

A partir do nosso EDL-MF (precursor) foi iniciado a etapa de funcionalização das nanopartículas de cobalto com moléculas de tartarato.

Utilizou-se:

- 30 mL do EDL-MF.
- 70 mL de água destilada
- Mais 15 g de ácido tartárico

Uma solução de ácido tartárico 0,12 mol/L foi preparada em 10 mL e misturada aos 30 mL de Ferrofluido. Essa solução foi levada à fervura durante trinta minutos. Após fervura adicionou-se 100 mL de acetona a solução e agitou-se por aproximadamente dez minutos e deixando a mesma decantar sobre um imã. Essa acetona é removida, novamente adiciona-se acetona e agita-se por 10 minutos retirando o excesso no final.

Após essa etapa o pH do sobrenadante é medido, precisamos de um pH maior que 4 para que não haja precipitação das partículas. Como o pH ainda estava baixo acionou-se gotas de NaOH 2M até a elevação do pH a aproximadamente 7, deixando o FM agora funcionalizado dentro da faixa de estabilidade para o tartarato¹⁰. Por fim, adicionou-se éter em um volume igual a metade do volume de ferrofluido utilizado (15 mL), após a agitação e decantação o excesso é removido. 10 mL de água são adicionados até a consistência de uma pasta agitar e aquecer por aproximadamente 50°C até que a acetona evapore verifique o pH e caso necessário ajuste para pH = 7.

5- CONTROLE DA CONCENTRAÇÃO POR COMPRESSÃO OSMÓTICA

Após obter o ferrofluido funcionalizado com sucesso, a próxima etapa foi a concentração desse FF, mas antes foi realizada uma dialise em ácido tartárico a fim de impor a força iônica escolhida.

A diálise é o processo de separação através do qual moléculas menores (pequenos íons e de solvente) atravessam uma membrana semipermeável¹¹, também chamada aqui neste trabalho de saco de diálise, enquanto as moléculas maiores ou partículas coloidais são retidas pela mesma membrana.

Para a diálise realizada neste trabalho, foram utilizados sacos de diálise de celulose regenerada, INLAB, com Cut-off de peso molecular de 12.000 -16.000 Daltons que implica em poros de 25 \AA . Antes de iniciar a diálise do Fluido Magnético Tartarado, este foi diluído a uma concentração de 0,334%, após a diluição foram preenchidos 21 sacos de diálise com aproximadamente 20 mL deste Ferrofluido, cada saco foi amarrado com uma linha para que se evitasse o vazamento. Por fim eles foram colocados em uma solução de ácido tartárico também a $1,16 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ e $\text{pH} = 7$, figura 3.8, deixando-os por 5 dias.

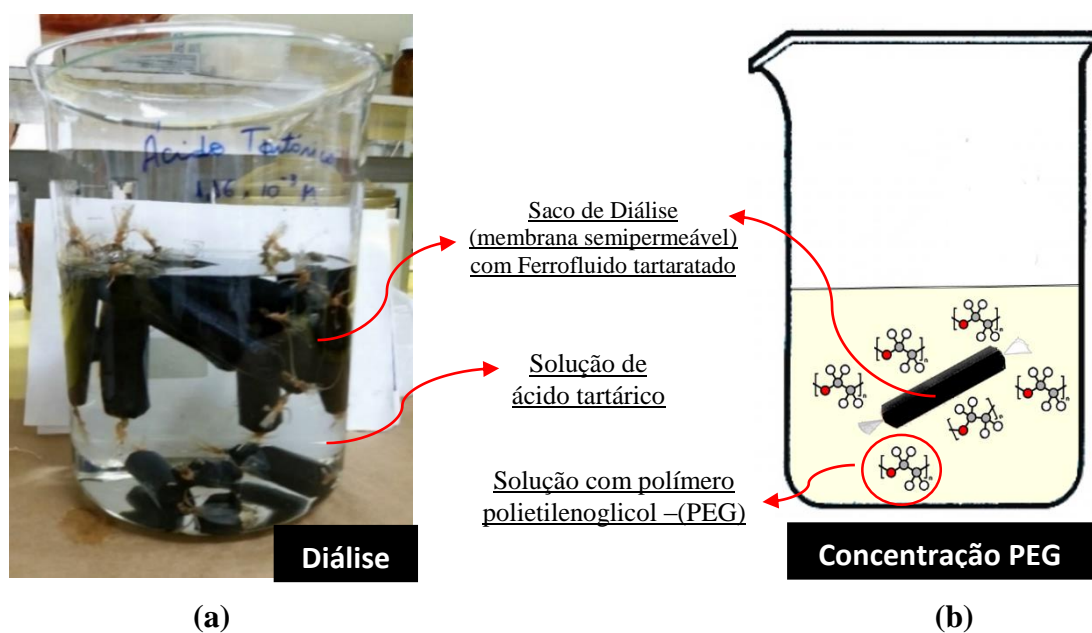


Figura 3.8 – (a) etapa de diálise (b) esquema do processo de concentração do coloide.

Após esta etapa, as amostras foram analisadas em microscópio óptico, visando avaliar a homogeneidade da dispersão e a presença de outras fases coloidais. As medidas de microscopia óptica foram realizadas utilizando um microscópio da marca Zeiss modelo Axiostar plus com lente de aumento de 100x com auxílio do óleo de imersão. Para isso, uma gota de material da amostra é depositada em cavidade confeccionada, utilizando uma folha de papel parafilme®, que se encontra entre a lâmina e a lamínula. As imagens obtidas sem e com campo magnético externo são apresentadas na figura 3.9, verificamos um aspecto monofásico sem presença de gotas concentradas ou separação de fase.

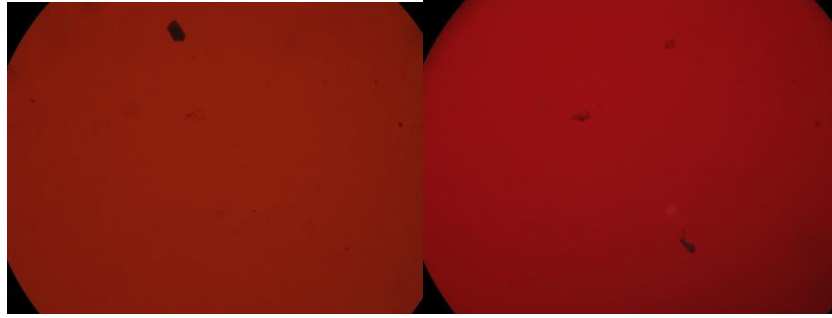


Figura 3.9: Imagem de microscopia ótica da amostra após diálise, a esquerda sem campo e a direita com campo aplicado.

5.1- Preparo das solução com polímeros

Para concentrar o ferrofluido ao final da diálise foram preparadas três soluções de polietileno glicol (PEG) de massa molar de 35000g/mol. As concentrações das soluções de polímero utilizadas foram de 3%, 6% e 18%, figura 3.10, sendo que em cada reservatório, com força iônica controlada pela adição de tratarato de sódio a $1,16 \times 10^{-3}$ mol/L e pH ajustado para 7, foram adicionados sete saquinhos de diálise.

A técnica da compressão osmótica permite assim preparar dispersões coloidais com pressão osmótica e força iônica controladas. A consequência do balanço entre estas interações determina o estado da dispersão coloidal. Essa técnica desenvolvida por Parsegian^{12,13,14}, permite impor a uma dispersão coloidal o potencial químico da solução, e, portanto a pressão osmótica. Neste processo adiciona-se o reservatório um polímero compressor neutro cuja pressão osmótica $\Pi_{\text{polímero}}$ é independente do pH e da força iônica. Este polímero irá, portanto fixar a pressão osmótica da solução e no equilíbrio tem-se $\Pi_{\text{polímero}} = \Pi_{\text{colóide}}$. A pressão osmótica do polímero segue a seguinte lei semi-empírica da variação da pressão osmótica em função da fração em massa em solução aquosa:

$$\text{Log}\Pi = 3,326 + 1,198 \omega^{0,343}$$

sendo Π a pressão osmótica em dinas/cm² e ω a fração em massa de polímero em % em solução.

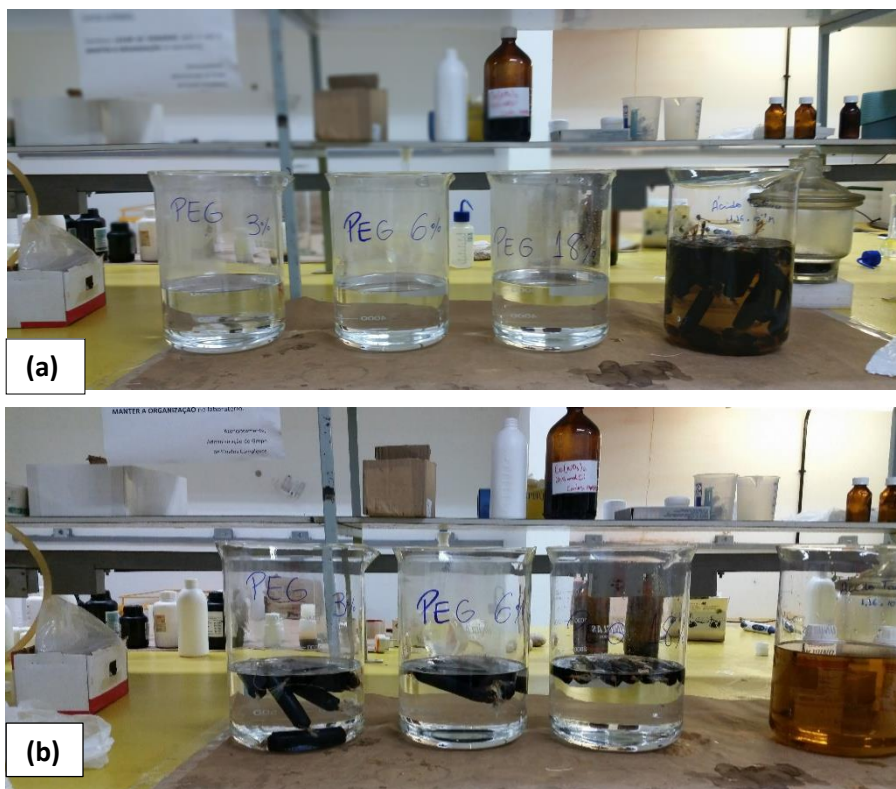


Figura 3.10 – (a) fim da primeira etapa- diálise (b) início da concentração do ferrofluido tartarato.



Figura 3.11- Ferrofluido após oito dia de concentração nos polímeros 6% e 3%

A cada dois dias eram retirados um dos saquinhos de cada reservatório, para que fossem feitas análises da concentração de ferro e densidade. Durante os dois primeiros dias houve completa concentração dos coloides que estavam presentes na solução PEG18%, que foram prontamente recolhidos e guardados e o experimento seguiu curso com as outras duas concentrações.

Após a remoção do material concentrado foram realizadas medidas de dicromatometria para determinar a concentração de ferro e posteriormente foram realizadas diluições para que fossem feitas dosagens tanto do ferro quando do cobalto de cada amostra por espectroscopia de absorção atômica.

Inicialmente as amostras eram pipetas em 100 μ L tanto para realizar a dicromatometria quanto a absorção atômica, como as amostras concentravam ao longo do experimento adquirindo um aspecto pastoso não era possível que houvesse a pipetagem da amostra. Sendo assim, as medidas de densidade dessas amostras utilizado a Balança de Arquimedes foram fundamentais para expressar o volume em razão da massa e da densidade. De posse desses dados foi obtido o ϕ de cada amostra por meio da equação 1.10(tabela 3.1).

	PEG 18%	PEG 6%	PEG 3%
Dias	ϕ	ϕ	ϕ
0	0,334	0,334	0,334
01	10,5	----	----
02	----	1,56	0,425
04	----	11,1	0,428
06	----	6,11	0,547
08	----	6,86	0,688
10	----	6,5	7,59
12	----	8,72	6,02
14	----	6,61	6,07

Tabela 3.1- Fração volumétrica obtida para as amostras em diferentes banhos de compressão osmótica.

Como era esperado verificamos uma compressão mais eficiente em função da concentração do polímero. Em todos os casos verificamos uma compressão até frações volumétricas de aproximadamente 10%. Ainda, verifica-se que após quinze dias os valores da fração volumétrica tendem a um valor constante, indicando que o equilíbrio do sistema é atingido. No próximo capítulo investigaremos a estrutura local dos fluidos magnéticos concentrados, procurando evidenciar a importância da taxa de compressão na obtenção de sistemas estáveis.



Referências

-
- [1] L.F. Gamarra; G.E.S. Brito; D.M. Escriba; S.M. Carneiro; E. Amaro Jr.; W.M. Pontuschka Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 25 n. 3, 149-153, 2006.
- [2] C. Fang. M. Zhang. J. Mater. Chem., 2009, 19, 6258–6266. 2009.
- [3] R. Langer, R. Weissleder. Nanotechnology. Scientificdiscoveryandthe future of medicine. January 13, 2015 Volume 313, Number 2.
- [4] Aquino, R.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 1998.

- [5] M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. Silva and M. C. F. L. J. Phys. Chem. B. 2001, 105, 1168.
- [6] F.A. Tourinho, A.F.C. Campos, R. Aquino, M.C.F.L. Lara, G. J. da Silva. Brazilian Journal of Physics, vol. 32, no. 2B, June, 2002
- [7] M.A. FERREIRA. Tese de Mestrado. 2008.
- [8] A. F. C Campos, F. A. Tourinho, T. A. P. Cotta, J. Depeyrot, European Cells and Materials 2002, nº3, 151.
- [9] A.F.C. Camosa, M.A. Ferreirab, E.P. Marinhob, F.A. Tourinhob. Physics Procedia Volume 9, Pag 45–48. 2010.
- [10] N. FAUCONNIER. These de Doctorat de l'Universite Paris 6. 1996.
- [11] Miguel Jafelicci Junior Laudemir Carlos Varanda O mundo dos colóides QUÍMICA NOVA NA ESCOLA O Mundo dos Colóides Nº 9, MAIO 1999.
- [12] LeNeveu, D. M.; Rand, R. P.; Parsegian, V. A.; Nature. 1976, 259, 601.
- [13] LeNeveu, D. M.; Rand, R. P.; Parsegian, V. A.; Gingell, D.; Biophys. J. 1977, 18, 209.
- [14] Parsegian, V. A.; Fuller, N.; Rand, R. P.; Proc. Nat. Acad. Sci. 1979, 76(6), 2750



Capítulo 04

Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS) de Nanocoloides Magnéticos Concentrados

Sumário

1- INTRODUÇÃO AO SAXS	50
1.1- Princípio do espalhamento a baixo ângulo.....	51
1.2-Intensidade espalhada por uma solução diluída	52
1.3- Regime de Guinier (Pequenos valores de q) e limite de Porod.....	54
2- DISPERSÃO CONCENTRADA E FATOR DE ESTRUTURA	55
3- PREPARO DAS AMOSTRAS	56
4- TRATAMENTO DOS DADOS	56
5- RESULTADOS - MÉTODO BEAUCAGE	57
6- ANÁLISE DO FATOR DE ESTRUTURA DAS AMOSTRAS CONCENTRADAS	59
Referências	60

1- INTRODUÇÃO AO SAXS

Uma das técnicas de caracterização utilizada neste trabalho foi Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS) que é um método analítico para determinar a estrutura dos sistemas particulados em termos de tamanhos médios ou formas. No qual a medida se limita ao intervalo angular de pequenos ângulos¹ frequentemente entre 0.1° a 10°.

Esse método é bastante preciso, não destrutivo e geralmente requer apenas o mínimo de preparação da amostra. Permitindo uma ampla área de aplicação que incluem materiais biológicos, polímeros, coloides, produtos químicos, nanocompósitos, metais, alimentos e produtos farmacêuticos. Fornece importantes informações sobre heterogeneidade na densidade eletrônica de materiais quando o tamanho desses domínios está compreendido em um intervalo de 0,5 a 50 nanômetros.

As medidas de SAXS (SmallAngle X-Ray Scattering) foram realizadas no próprio GFC-UnB. Os experimentos foram realizados utilizando o equipamento Xenus 2.0 da Xenocs, semelhante ao mostrado na figura 4.1.



Figura 4.1- Aparelho de SAXS.

1.1- Princípio do espalhamento a baixo ângulo

O princípio do espalhamento a baixo ângulo, figura 02, parte de um feixe de raios-X monocromático de comprimento de onda (λ) e intensidade I_0 que incide sobre uma determinada amostra e a intensidade espalhada² é medida em função do ângulo de espalhamento 2θ , baixo ângulo, ou de $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$ gerando as curvas de intensidade de espalhamento $I(q)$ por transmissão.

A direção do feixe incidente é caracterizada por um vetor, chamado vetor de onda \vec{K}_0 , tal que $|\vec{K}_0| = 2\pi/\lambda$. A direção do feixe espalhado é determinada pelo vetor \vec{K} . Portanto o ângulo de espalhamento é o ângulo entre \vec{K}_0 e vetor \vec{K} . Assumindo que a interação do feixe com a matéria é de natureza elástica, sem transferência de energia, pode-se afirmar que \vec{K} tem o mesmo módulo de \vec{K}_0 .

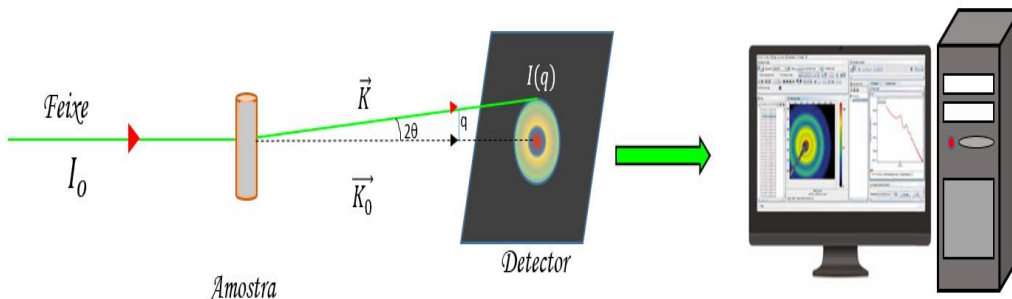


Figura 4.2-Figura 4.2- Esquema da montagem experimental para medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo.

A intensidade de raios-X espalhada por uma determinada amostra em função de q é dada pela Equação³ (12)

$$I_s = I_0 A_s \Delta\Omega \varepsilon T e \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right) + Bg \quad (4.1)$$

Sendo, I_s a intensidade medida durante um experimento. I_0 corresponde ao fluxo incidente, A_s é a área iluminada pelo feixe, $\Delta\Omega$ ângulo sólido definido pelo tamanho do pixel do detector, ε é a eficiência do detector, T transmitância, a espessura da amostra é demonstrada como e , Bg é o ruído (background) e $d\Sigma/d\Omega$ é o espalhamento diferencial da seção transversal (em cm^{-1}). $d\Sigma/d\Omega$ contém informações sobre a estrutura e a interações no sistema. Sendo assim, um passo essencial para se chegar a um entendimento quantitativo das intensidades medidas é a normalização dos dados experimentais para $d\Sigma/d\Omega$:

$$I(q) = \frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{I_s}{I_0 A_s \Delta\Omega \varepsilon T e} \quad (4.2)$$

Sendo designado daqui pra frente como $I(q)$.

1.2- Intensidade espalhada por uma solução diluída

Em uma solução diluída temos o caso mais simples do espalhamento de um sistema de partículas, podendo, portanto, considerar que não há correlações entre as partículas. Desta forma, o sinal contém somente informações intrapartícula e a intensidade espalhada é a soma das intensidades de cada objeto dentro do sistema e pode-se então, obter informações importantes sobre a forma e o tamanho das partículas. Assim as interações interpartículas podem ser desprezadas e $I(q)$ depende principalmente da forma e tamanho das partículas⁴:

$$I(q) = N |F(q)|^2 \quad (4.3)$$

$F(q)$ é a soma das amplitudes de espalhamento dos centros dispersão individuais de uma partícula. $F(q)$ é dado pela transformada de Fourier da distribuição de densidade eletrônica, definida como $\rho = \frac{n_e d_m N_a}{M_w} r_e$ onde n_e é o número de elétrons em uma molécula, N_a é o número de Avogadro d_m é a densidade da molécula, M_w é a massa molar e r_e é o raio clássico do elétron ($2,818 \times 10^{-15} \text{m}$)⁴.

Para as medidas de SAXS, a densidade eletrônica pode ser aproximada como uma função contínua e assim, a amplitude de espalhamento de uma partícula é definida como⁴:

$$F(q) = \int \rho_p(r) e^{iqr} dV_p \quad (4.4)$$

Sendo V_p o volume da partícula. Quando as unidades de dispersão são inseridas em um meio (por exemplo, solvente), a densidade relativa comprimento de espalhamento, ou a densidade de comprimento de contraste ($\Delta\rho = \rho - \rho_M$) é o parâmetro importante que determina o poder de espalhamento⁴.

$$F(q) = \int (\rho(r) - \rho_M) e^{iqr} dV_p \quad (4.5)$$

Para o espalhamento a baixo ângulo, há duas restrições importantes: o sistema é estatisticamente isotrópico e não existe correlação de longo alcance. Isto significa que não há correlação entre dois pontos muito separados. Como consequência, tem-se que a distribuição no espaço recíproco depende somente do módulo da distância r . O fator de fase deve ser substituído pela fórmula fundamental de Debye: ^{5,6}

$$e^{iqr} = \frac{\text{sen}(qr)}{qr} \quad (4.6)$$

A transformada de Fourier reduz para a forma unidimensional:

$$F(q) = \int_0^\infty \Delta\rho(r) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} r^2 dr \quad (4.7)$$

Os sistemas diluídos são considerados não interagente, ou seja, $S(q) = 1$, quando o sistema analisado é composto por um maior número de partículas teremos agora contribuição tanto de $P(q)$ quanto $S(q)$, sendo o primeiro o fator de forma (característico da geometria dos objetos) e o segundo denominado fator estrutura (proveniente de interações entre partículas). Portanto em sistemas concentrados há maior quantidade de partículas espalhadoras consequentemente esse sistema começa a apresentar interação entre as partículas. Para um sistema monodisperso com N partículas, a intensidade espalhada pode ser expressa pela equação 4.9:

$$I(q) = N.P(q).S(q) \quad (4.9)$$

Portanto o fator de forma, proveniente das partículas, é característico de suas estruturas. A inclinação do fator de forma em ângulos pequenos é determinado primeiramente pelo tamanho global e a inclinação final em ângulos grandes carrega a informação de superfície. Para partículas esféricas a inclinação da curva é da ordem de q^{-4} como é possível verificar na figura⁷ adaptada 4.3.

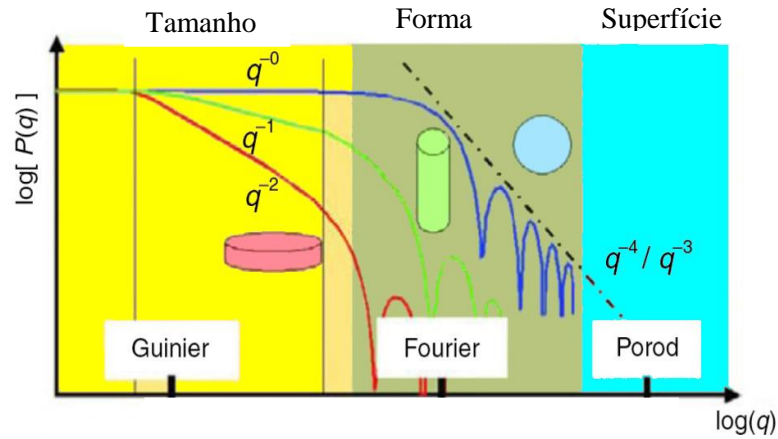


Figura 4.3- Fator de forma para diferentes estruturas⁷.

1.3- Regime de Guinier (Pequenos valores de q) e limite de Porod

Na região de valores de q pequenos, podemos expandir a função seno em uma série de potências de tal maneira que a intensidade pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 R_g^2\right) \quad (4.10)$$

Essa expressão é válida somente se $qR_g < 1$, onde R_g é um parâmetro geométrico característico da partícula que independe de qualquer suposição a respeito de sua forma. Este parâmetro, chamado de raio de giro, é por definição, a raiz quadrada da média dos quadrados das distâncias de cada núcleo da partícula ao seu centro de massa eletrônico.

O R_g pode ser obtido plotando um fazendo-se um gráfico de $\ln I(q) \times q^2$ que é uma reta, onde sua inclinação (a) é dada pela expressão abaixo:

$$a = -\frac{R_g^2}{3}; \quad \text{logo } R_g = \sqrt{|3a|} \quad (4.11)$$

O limite de Porod consiste na análise a região da curva de espalhamento onde os valores de q são muito maiores que o inverso do tamanho médio das partículas espalhadoras. Logo nesta região, a intensidade espalhada contém apenas informações sobre as características da interface. Nesse sentido, se a interface é bem definida, a intensidade pode ser escrita como a equação 4.12, sendo R_p o raio de Porod:

$$I(q) = \Delta\rho^2 \phi \frac{2\pi}{q^4} \frac{3}{R_p} \quad (4.12)$$

2. DISPERSÃO CONCENTRADA E FATOR DE ESTRUTURA

Em dispersões concentradas, a intensidade espalhadora dependerá da estrutura das nanopartículas na amostra. Assim, o fator de estrutura $S(q)$ expressa a estrutura do coloide, ou seja, a distribuição espacial dos centros de massa das nanopartículas, cada uma submetida às interações mútuas com outras. No entanto, determinamos experimentalmente o fator de estrutura $S(q)$ pela razão entre a intensidade da curva de espalhamento da amostra mais concentrada pela mais diluída, sendo representado por:

$$S(q) = \frac{I(q, \phi_2)/\phi_2}{I(q, \phi_1)/\phi_1} \quad (4.13)$$

onde ϕ é a fração volumétrica em partículas.

O fator de estrutura $S(q)$ nos permite identificar a natureza do sistema estudado, ou seja, para valores de $S(q = 0)$ determinamos se o sistema apresenta interação atrativa ou repulsiva entre as partículas.

Em sistemas com interação repulsiva dispondo da Lei de Bragg: $\text{sen}\theta = \frac{\lambda}{2d}$ e a equação de espalhamento como: $\text{sen}\theta = \frac{q\lambda}{4\pi}$ igualando essas duas equações é possível determinar a distância média de separação entre as partículas, a partir da seguinte relação:

$$r_{max} = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (4.14)$$

onde q_{max} é o vetor de onda que representa o valor máximo. Ainda, a distância até o primeiro vizinho pode ser calculada por:

$$r_{viz} = \left(\frac{V_p}{\phi}\right)^{1/3} \quad (4.15)$$

sendo V_p o volume da partícula e ϕ a fração volumétrica.

2- PREPARO DAS AMOSTRAS

A amostra de ferrofluido tartarado que passou pelo processo de diálise durante 5 dias (ver capítulo 03), foi novamente concentrada em solução de PEG 35000: 3%, 6% e 18%. O primeiro passo foi diluir essa amostra tartarada até uma concentração (ϕ) de 0,1% fixando-o como nosso ponto de partida para as concentrações no polímero.

O processo e montagem do experimento para concentrar as amostras foi o mesmo descrito no capítulo 03. As quantidades de dias para cada amostra estão disponibilizadas na tabela 4.1. Levando em consideração que durante a primeira vez que foi realizado a concentração em PEG18% houve completa concentração da amostra em apenas 1 dia, desta vez optamos para esse PEG retirarmos alíquotas da amostra por hora (ver tabela 4.1).

ω	DIAS	ϕ	ω	DIAS	ϕ	ω	Horas	ϕ
3 %	01	0,39	6 %	01	0,59	18 %	02	0,21
3 %	02	0,56	6 %	02	0,90	18 %	04	0,26
3 %	04	0,62	6 %	04	1,52	18 %	08	0,34
3 %	07	0,7	6 %	09	*	18 %	11	0,63
3 %	15	2,25	6 %	16	*	18 %	22	5,0
						18 %	31	*
*Não foi possível a determinação do ϕ								

Tabelas 4.1- dados referentes as concentrações do PEG (ω), a quantidade de dias (para as de 3% e as 6%) ou horas (para as de 18%) concentrando no polímero e ϕ (%) obtidos para cada amostra coletada.

4-TRATAMENTO DOS DADOS

Quando estamos realizando as medidas de SAXS para as amostras, principalmente nas diluídas, é importante ter em mente que o espalhamento da radiação não é só proveniente das partículas, mas também de outras matrizes como o solvente e até mesmo o porta-amostra. Diante disso, é importante que se obtenha a dispersão das partículas por si só, portanto devemos subtrair a contribuição do espalhamento das outras matrizes tanto do solvente como do porta-amostra.

Para isso foram realizadas medidas com o solvente, que nesse caso em uma solução de ácido tartárico no mesmo porta amostra em que as alíquotas de ferrofluido

eram inseridas, para garantir que estamos removendo a interferência tanto do dispersante (solvente) como o do porta-amostra (capilar de kapton).

Para simplificar a equação 4.2, chamamos os parâmetros instrumentais ($I_0, A_s, \Delta\Omega, \varepsilon$) a partir de agora de α . Após as normalizações em função do tempo, transmissão, espessura e concentração, a intensidade $I(q)$ foi determinada a partir da equação abaixo:

$$I(q) = \frac{\frac{I_A}{T_A t} - \frac{I_S}{T_S t}}{\phi e \alpha} \quad (4.16)$$

Sendo I_A (intensidade proveniente da amostra) e I_S (intensidade proveniente do solvente) sendo t o tempo da medida, que teve duração de 20 minutos, a espessura (e) do porta-amostra (1mm), α tem valor fixado em 460 e ϕ é a concentração da amostra (ver tabela 4.1).

T_S e T_A são a transmitância amostra e solvente respectivamente e I_B é o background, I_A^t e I_B^t são as intensidades transmitidas. Dividir a intensidade experimental por T (para cada amostra) garante que todas as medidas estarão normalizadas em função da mesma intensidade (I_0). T_S e T_A determinados pela equação 4.18:

$$T_S = \frac{I_A^t - I_B}{I_0 - I_B} \quad T_A = \frac{I_B^t - I_B}{I_0 - I_B} \quad (4.17)$$

A primeira medida realizada foi para a amostra que apresentava $\phi=0,1\%$, ou seja, diluída o suficiente para que se tenha um regime não interagente. A curva obtida foi então ajustada com a equação global de espalhamento proposta por Beaucage⁸ que permite uma análise de toda a curva como será descrita na próxima sessão.

O fator de estrutura $S(q)$ para as demais amostras será determinado pela equação 3.12. É importante ressaltar que aqui ($I(q, \phi_1)/\phi_1$) utilizaremos como fator de forma a equação global de espalhamento, que será descrita na seção seguinte.

5 - Resultados - Método Beaucage

Como temos um sistema polidisperso podemos considerar que o conjunto de espalhamento para as nossas amostras consiste em uma função de distribuição soma das contribuições ponderadas de cada objeto para a obtenção da intensidade de espalhamento.^{9,10,11,12,13,14} Nesse contexto, privilegiamos uma análise proposta por G. Beaucage, que utiliza uma função global de espalhamento originando uma equação

unificada que descreve ambos os regimes de Guinier (pequenos valores de q) e de lei de potência.

Nesta abordagem a função global de espalhamento é descrita como:

$$I(q) = G \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) + B \frac{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{q R_g}{\sqrt{6}}\right)\right]^{3n}}{q^n} \quad (4.18)$$

Onde $\operatorname{erf}(x)$ é a função erro, G é o pré-fator de Guinier, proporcional a concentração de objetos espalhadores e ao quadrado do volume, B é um pré-fator específico do tipo de lei de potência. Em geral, o valor do expoente n é compreendido entre 3 e 4 no caso de superfícies fractais, inferior a 3 para massas fractais e superior a 4 no caso de interfaces difusas.

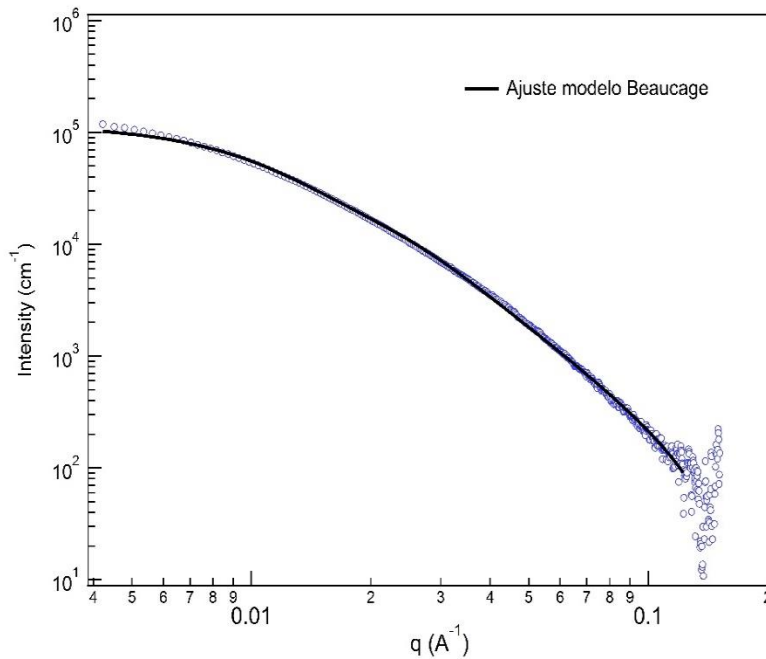


Figura 4.4: Ajuste dos dados de SAXS para amostra diluída usando o modelo de Beaucage.

A figura 4.4 apresenta o ajuste utilizando a função global de espalhamento (4.18), para um fluido magnético funcionalizado com tartarato a $\text{pH} = 7,0$ e em concentração diluída $\phi = 0,1\%$. Este ajuste é obtido com um R_g de $158,25 \text{ \AA}$ e um expoente $n = 2,7$. O expoente de Porod encontrado é compatível com partículas de superfícies ásperas (fractal) ou estruturas fractais de massa devido a formação de clusters. De fato, este resultado corrobora o modelo de estabilização com base na formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas dos ligantes em torno das partículas, de maneira a formar

uma estrutura do tipo semi-rígida, responsável por um impedimento estérico entre as partículas. Por outro lado, se considerarmos o R_g como um análogo do raio hidrodinâmico, neste caso o valor de $R_g = 158,25 \text{ \AA}$ corresponderá a um $d_h = 31 \text{ nm}$. Este valor é bastante superior ao tamanho de raio X, mas compatível com outros valores encontrados para ferrita de níquel com diâmetro cristalino de 4,9 nm por birrefringência dinâmica pulsada.¹⁵

6- ANÁLISE DO FATOR DE ESTRUTURA DAS AMOSTRAS CONCENTRADAS.

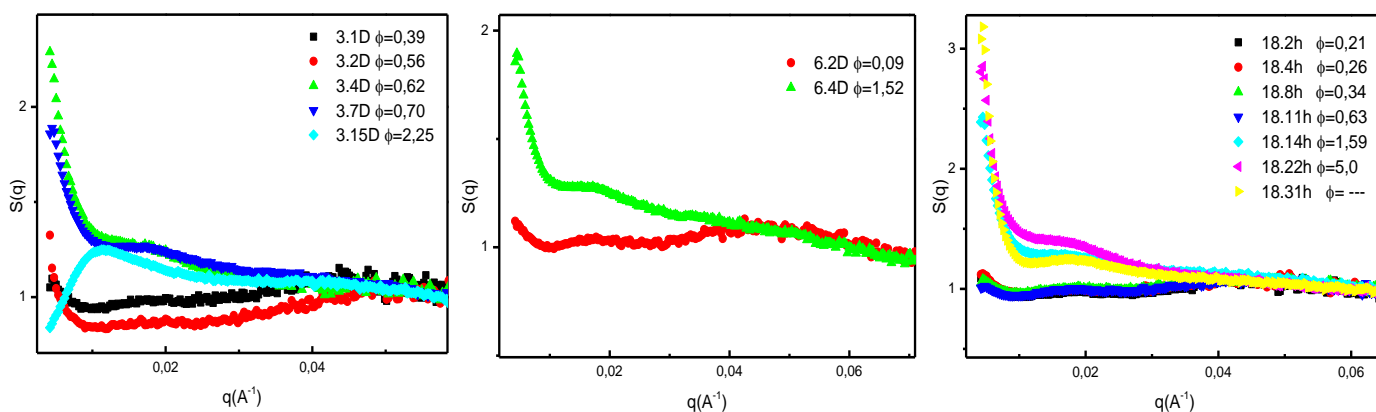


Figura 4.5- fator de estrutura para as amostras concentradas no polímero.

Na figura 4.5 apresentamos os fatores de estrutura obtidos para as amostras da tabela 4.1, os quais foram obtidos dividindo o $I(q)$ de cada amostra pela equação global de espalhamento, assumido aqui como o nosso fator de forma. Praticamente todas as curvas tem aspectos semelhantes, com características de regime atrativo, pois a medida que $q \rightarrow 0$, o valor de $S(q)$ é positivo. O caso a amostra 3.15D é a única exceção, pois esta que apresenta $S(q) < 1$ quando $q \rightarrow 0$, característico de um regime repulsivo.

Com respeito ao efeito da taxa de compressão na estrutura da dispersão, temos que as amostra comprimidas com PEG 18% e 6% levaram a regimes globalmente atrativos, mantendo o estado inicial do coloide. Este comportamento pode ser entendido como um efeito de compressão muito rápida, onde o sistema não dispõe de tempo para encontrar uma configuração de mais estável. Por outro lado, a compressão usando PEG 3%, em sua maior concentração temos um regime repulsivo com a formação de um pico

de correlação a $q = 0,011\text{\AA}^{-1}$, que pode ser relacionado com a distância média do primeiro vizinho através da expressão $d = 2\pi/q$. No caso da amostra 3.15D essa distancia é de 57,1 nm valor compatível com o raio de giro encontrado para a amostra diluída.

Referências

- [1] A. Guinier, G. Fournet. Small-angle scattering of x-rays, new York, 1955.
- [2] Brian R. Pauw. How to do a perfect SAXS measurement. April 6, 2011
- [3] On the absolute calibration of bench-top small-angle X-ray scattering instruments: a comparison of different standard methods
- [4] Redouane Borsal, Robert Pecora. Soft Matter Characterization. 2008 Springer Science+Business Media, LLC.
- [5] P. Debye. Ann. Physik, 46, 809, (1915).
- [6] Paula, F.L.O.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2009.
- [7] H. Schnablegger, Y. Singh. Guide to SAXS: Getting acquainted with the principles. Anton Paar. 2011.
- [8] G. Beaucage, J. Appl. Cryst, 28, 717-728, (1995)
- [9] J. Bolze, B et al, Langmuir, 18, 8364-8369, (2002).
- [10] G. Damaschun, J. Moller, H. Porschell, G. Sommer, Monatsch. Chem, 100, 1701 -1714, (1969).
- [11] H. Haubold, T. Vad, N. Waldofner, H. bonnermann, J. Appl. Cryst, 36, 617-620, (2003).
- [12] R. Kranold et al, J. Appl. Cryst, 36, 410-414, (2003).
- [13] M. Mulato, D. tygel, I. Chambouleyron, J. Appl. Cryst, 31, 149-153, (1998).
- [14] M. Mulato, I. Chambouleyron, J. Appl. Cryst, 29, 29-36, (1996).
- [15] E. C. Sousa. Tese de doutorado. UnB, 2007.



Conclusão e Perspectivas

Neste trabalho apresentamos o processo de síntese e caracterização físico-química e estrutural de nanocoloides magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de cobalto funcionalizadas com tartarato. A estrutura espinélio das partículas foi confirmada por difração de raios-X e o diâmetro cristalino encontrado é igual a 5,7 nm. A metodologia de funcionalização com moléculas de tartarato foi discutida, e os EDL-MF precursores foram então estabilizados em pH = 7. Neste caso, o modelo de estabilização é conseguido com base na formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas dos ligantes em torno das partículas.

Os fluidos magnéticos tartarados foram então dialisados, para controle de força iônica e pH, e em seguida submetidos a stress osmótico visando obter fluidos concentrados. Como era esperado verificamos uma compressão mais eficiente em função da concentração do polímero. Em todos os casos verificamos uma compressão até frações volumétricas de aproximadamente 10%. Ainda, verifica-se que após quinze dias os valores da fração volumétrica tendem a um valor constante, indicando que o equilíbrio do sistema é atingido.

Por fim, as amostras concentradas foram então estudadas por espalhamento de raios X em baixo ângulo, visando avaliar o estado da dispersão coloidal. A amostra diluída foi ajustada utilizando a função global de espalhamento. O expoente de Porod encontrado $n = 2,7$ indica uma massa fractal, provavelmente relacionada a partículas de superfícies rugosas ou estruturas fractais de massa devido a formação de clusters. Este resultado corrobora o modelo de estabilização via ligações de hidrogênio numa estrutura do tipo semi-rígida, responsável por um impedimento estérico entre as partículas. O raio de giro $R_g = 158,25 \text{ \AA}$ corresponderá a um $d_h = 31 \text{ nm}$, valor compatível com outros valores encontrados para ferritas com diâmetro cristalino parecido. Os fatores de estrutura obtidos para as amostras indicam que quase todas as curvas tem características de regime atrativo, pois a medida que $q \rightarrow 0$, o valor de $S(q)$ é positivo. O caso a amostra 3.15D é a única exceção, pois esta que apresenta $S(q) < 1$ quando $q \rightarrow 0$, característico de um regime repulsivo.

Nossos resultados indicam que o processo de compressão osmótica, visando obter sistemas estruturados e/ou cristais coloidais, devem ser aplicados utilizando

concentrações mais baixas de polímero e tempos maiores de compressão. Ainda, uma alternativa pode ser o uso de diferentes banhos sucessivos de concentração crescente. Ambos as metodologias citadas acima, podem ser mais eficazes que as utilizadas até este momento, sendo esta uma perspectiva futura para este trabalho e para a busca de um cristal coloidal.