



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE UnB - PLANALTINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

MARCELO RUBENS BRAGA DE ALMEIDA

**ESTUDO TERMODINÂMICO DO PROCESSO DE CARREGAMENTO
ELÉTRICO DA INTERFACE SUPERFÍCIE-DISPERSÃO EM
NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS À BASE DE NANOPARTÍCULAS CORE-
SHELL DO TIPO $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos

**PLANALTINA
2018**



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UnB- PLANALTINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

MARCELO RUBENS BRAGA DE ALMEIDA

**ESTUDO TERMODINÂMICO DO PROCESSO DE CARREGAMENTO
ELÉTRICO DA INTERFACE SUPERFÍCIE-DISPERSÃO EM
NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS À BASE DE NANOPARTÍCULAS CORE-
SHELL DO TIPO $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos

PLANALTINA

2018

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A447e

ALMEIDA, MARCELO RUBENS BRAGA
ESTUDO TERMODINÂMICO DO PROCESSO DE CARREGAMENTO ELÉTRICO
DA INTERFACE SUPERFÍCIE-DISPERSÃO EM NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS
À BASE DE NANOPARTÍCULAS CORE-SHELL DO TIPO CoFe_2O_4 @ Fe_2O_3 / MARCELO RUBENS BRAGA ALMEIDA; orientador ALEX
FABIANO CORTEZ CAMPOS. -- Brasília, 2018.
83 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de Materiais)
-- Universidade de Brasília, 2018.

1. COLOIDES MAGNÉTICOS. 2. ESTABILIDADE COLOIDAL. 3.
POTENCIAL ZETA. 4. ESTUDO TERMODINÂMICO. I. CAMPOS, ALEX
FABIANO CORTEZ, orient. II. Título.

**Estudo Termodinâmico do Processo de Carregamento Elétrico da Interface Superfície-
Dispersão em Nanocoloides Magnéticos à Base de Nanopartículas *Core-Shell* do Tipo
CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃**

Dissertação apresentada à Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em 18 de Julho de 2018.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos
Faculdade UnB- Planaltina
Orientador

Prof. Dr. Geraldo José da Silva
Instituto de Física - UnB
Membro

Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira
Instituto de Física - USP
Membro

PLANALTINA

2018

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me conceder saúde e disposição para alcançar e concretizar mais essa etapa tão almejada.

À minha mãe Fátima Maria Braga e ao meu pai Alfredo Rubens de Almeida, por todo amor, carinho, apoio, incentivo e contribuição dada em tudo que eu necessitei em minha vida.

À minha companheira Fabiana Narciso, por todo o seu amor, incentivo, apoio, paciência e compreensão durante todos os momentos juntos, inclusive nas etapas do mestrado, sempre me motivando e auxiliando mesmo nos momentos mais difíceis. Amo-te!

Às minhas irmãs, Thereza Raquel e Elisa Helena, ao meu cunhado Alexandre Corrêa e aos meus afilhados, Júlio César e Nathália Corrêa, por todo o carinho e incentivo que me proporcionaram durante esta etapa.

Aos meus grandes amigos de infância, Leandro Azevedo e Renato Silva, pelo excelente convívio, incentivo e motivação dada em mais essa jornada.

Ao meu orientador Alex Fabiano Cortez Campos por todos os ensinamentos e conselhos transmitidos, pelo amparo concedido de maneira tão dedicada, sempre disposto a ajudar e contribuir com o seu conhecimento. Sem o seu suporte esse trabalho não seria possível. Sinto-me privilegiado em tê-lo não somente como orientador, mas também como um grande amigo. Muito obrigado!

Aos professores, José Geraldo da Silva do Instituto de Física da UnB, Elisabeth Andreoli de Oliveira do Instituto de Física da USP e Franciscarlos Gomes da Silva da Faculdade UnB Planaltina, por terem aceitado participar da minha banca.

Aos professores e colegas do PPG-CIMA que contribuíram direta ou indiretamente na minha formação.

Aos colegas do Laboratório 3NANO e aos professores Franciscarlos e Jérôme pela gentileza em se dispor a sanar dúvidas.

Ao Aristides, funcionário da secretaria do PPG-CIMA, pelo empenho e auxílio na resolução de problemas burocráticos pertinentes.

Aos órgãos de fomento, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e Fundo de Apoio à Pesquisa do DF - FAP-DF, por terem financiado minha pesquisa.

RESUMO

Coloides magnéticos são materiais líquidos à temperatura ambiente e possuem propriedades magnéticas interessantes e amplas aplicações biomédicas, ambientais e tecnológicas. A estabilidade coloidal desses materiais deve ser monitorada para evitar fenômenos de aglomeração, o que é feito por um balanço complexo de forças atrativas de *van der Waals*, interações magnéticas dipolares e interações eletrostáticas repulsivas. As interações repulsivas podem ser ajustadas através da carga superficial das nanopartículas, que é gerada a partir de reações de protonação e desprotonação dos grupos de superfície. Assim, tanto a densidade de carga superficial quanto o potencial zeta são parâmetros imprescindíveis para a determinação da estabilidade coloidal dos ferrofluidos. Não obstante o controle desses parâmetros por meio de variações de pH e/ou força iônica do meio, a temperatura também é um fator essencial que permite, não somente monitorar a estabilidade coloidal, como também compreender o comportamento termofílico/termofóbico desses materiais. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é investigar a termodinâmica do processo de carregamento elétrico da interface superfície-dispersão de nanopartículas *core-shell* do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O coloide foi sintetizado através do método de coprecipitação hidrotermal em meio alcalino. A caracterização estrutural e morfológica das nanopartículas foi realizada por difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão e as propriedades magnéticas foram investigadas por medidas de magnetização à temperatura ambiente. A densidade superficial de carga das nanopartículas em diferentes temperaturas foi determinada utilizando titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas. O tamanho hidrodinâmico e a mobilidade eletroforética das nanopartículas foram determinadas por espalhamento dinâmico de luz e eletroforese por efeito doppler com *Laser*, respectivamente. Os valores do potencial zeta foram calculados utilizando a equação de *Henry* para quatro temperaturas distintas. Os parâmetros termodinâmicos do processo de desprotonação-protonação dos sítios superficiais foram calculados através do formalismo *Bérubé e De Bruyn*. Os resultados revelaram que o processo de desprotonação é endotérmico, espontâneo e ocorre com aumento de desordem na interface nanopartículas/dispersão. Esse comportamento justifica a redução significativa do potencial zeta e do valor de saturação da densidade de carga superficial com o aumento da temperatura. Finalmente, os resultados obtidos fornecem informações valiosas para compreender o comportamento termofílico de ferrofluidos aquosos estabilizados em meio ácido.

PALAVRAS-CHAVE: Coloides Magnéticos; Estabilidade Coloidal; Potencial Zeta; Densidade de Carga Superficial; Parâmetros Termodinâmicos.

ABSTRACT

Magnetic colloids are liquid materials at room temperature and have interesting magnetic properties and ample biomedical, environmental and technological applications. The colloidal stability of these materials should be monitored to avoid agglomeration phenomena. The monitoring is done by a complex balance of attractive van der Waals forces, dipole magnetic interactions and repulsive electrostatic interactions. The repulsive interactions can be adjusted through the surface charge of the nanoparticles, which is generated from protonation and deprotonation reactions of the surface groups. Thus, both the surface charge density and the zeta potential are essential parameters for determining the colloidal stability of the ferrofluids. Despite the control of these parameters by means of variations of pH and/or medium ionic strength, the temperature is also an essential factor that allows not only to monitor the colloidal stability but also to understand the thermophilic/thermophobic behavior of these materials. In this context, the objective of this paper is to investigate the thermodynamics of the electrical loading process of the surface-dispersion interface of core-shell nanoparticles of the type $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The colloid was synthesized through the hydrothermal coprecipitation method in alkaline medium. The structural and morphological characterization of the nanoparticles was performed by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The magnetic properties were investigated by magnetization measurements at room temperature. The surface charge density of the nanoparticles at different temperatures was determined using simultaneous potentiometric and conductometric titrations. The hydrodynamic size and electrophoretic mobility of the nanoparticles were determined by dynamic scattering of light and Doppler electrophoresis with Laser, respectively. The zeta potential values were calculated using the Henry equation for four different temperatures. The thermodynamic parameters of the deprotonation-protonation process of the superficial sites were calculated through the formalism Bérubé and De Bruyn. The results revealed that the deprotonation process is endothermic, spontaneous and occurs increasing disorder at the nanoparticle/dispersion interface. This behavior justifies the significant reduction of the zeta potential and the saturation value of the surface charge density with increasing temperature. Finally, the results obtained provide valuable information to understand the thermophilic behavior of acid-stabilized aqueous ferrofluids.

KEYWORDS: Magnetic Colloids; Colloidal Stability; Zeta Potential; Surface Charge Density; Thermodynamic Parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Curva típica da densidade de carga superficial em função do pH.	25
Figura 2: Representação esquemática da estrutura de dupla camada elétrica.	29
Figura 3: Perfis de potencial de interação de par de EDL-MF em função do pH. Adaptado de (CAMPOS; MARINHO, 2009).	33
Figura 4: Fluxograma das etapas desenvolvidas.	39
Figura 5: Processo de síntese do EDL-MF investigado nesse trabalho.	43
Figura 6: Fotografias das etapas de síntese das nanopartículas: (a) soluções de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 , HCl , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e HNO_3 ; (b) adição das soluções $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 e HCl à base (NaOH); (c) sistema com as nanopartículas formadas sendo decantadas magneticamente; (d) banho das nanopartículas com HNO_3 e a retirada do sobrenadante; (e) tratamento químico superficial com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; (f) lavagem das partículas com água/acetona – peptização; (g) e (h) ferrofluido formado.	44
Figura 7: Caminhos dos raios difratados através dos planos cristalográficos de uma amostra.	45
Figura 8: Equipamento de absorção atômica Thermo Scientific S Series.	49
Figura 9: Etapas da dosagem química das amostras: (a) amostras do ferrofluido após a adição de HCl , (b) amostra diluída em triplicata numa razão de 1:100.000.	50
Figura 10: Esquema do sistema experimental DLS.	52
Figura 11: Etapas da determinação do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas: (a) equipamento Malvern Zetasizer Nano - SZ90; (b) ferrofluido diluído para 0.01% de ϕ ; (c) ferrofluido diluído dentro da cubeta pronto para ser analisado no equipamento.	53
Figura 12: Esquema geral da titulação pelo Método Potenciométrico- Condutimétrico (MPC).	56
Figura 13: Esquema do funcionamento da eletroforese. (Figura adaptada. Fonte: (MALVERN INSTRUMENTS, 2004).	57
Figura 14: Etapas da determinação da eletroforese das nanopartículas: (a) equipamento Malvern Zetasizer Nano - SZ90; (b) cubeta modelo DTS-1070; (c) cubeta DTS-1070 preenchida com ferrofluido diluído pronto para ser analisado no equipamento.	58
Figura 15: Difratograma de raios X da amostra WCo-1.	59

Figura 16: Imagem obtida por TEM da amostra WCo-1.	60
Figura 17: Histograma de distribuição de tamanhos das nanopartículas, ajustados com a função de distribuição log-normal.	61
Figura 18: Distribuição do diâmetro médio hidrodinâmico do coloide.	62
Figura 19: Curva de magnetização em função do campo magnético externo aplicado.	63
Figura 20: Curva de magnetização em função do campo magnético externo aplicado em temperatura ambiente e ajustada linearmente (amostra do tipo pó).	64
Figura 21: Curvas de titulação do coloide através do MPC à 25°C (a), 35°C (b) e 40°C (c).	66
Figura 22: Dependência da densidade de carga superficial com pH.	68
Figura 23: Ajuste linear da curva de $[1/2 \text{ pKw} - \text{PCN}]$ com o inverso da temperatura, para a determinação dos parâmetros termodinâmicos do processo de protonação-desprotonação dos sítios superficiais das nanopartículas.	69
Figura 24: Esquema da quebra/formação de ligações no processo de desprotonação dos sítios superficiais. O calor necessário para desprotonar os sítios superficiais. O calor necessário para desprotonar os sítios superficiais ($\Delta H_{(\text{quebra})}$) é superior ao calor liberado para formar a ligação H–O no íon hidrônio ($\Delta H_{(\text{formação})}$).	71
Figura 25: Dependência do potencial zeta com a temperatura.	72
Figura 26: Variação percentual da mobilidade eletroforética, viscosidade e constante dielétrica do meio, em função da temperatura.	73
Figura 27: Comparação da dependência do potencial zeta e da densidade superficial de carga das nanopartículas com a temperatura.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados da caracterização química das amostras investigadas.	61
Tabela 2: Valores de diâmetros médios das nanopartículas obtidos através de diferentes métodos de caracterização.	63
Tabela 3: Valor da saturação da densidade de carga superficial (σ_0^{sat}), concentração total dos sítios superficiais (C_T), e valor do ponto de carga nula determinados para cada temperatura.	67
Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir do formalismo de Berube e De Bruyn (BERUBE; DEBRUYN, 1968).	70

LISTA DE SÍMBOLOS

A : constante de *Hamaker* ($A = 10^{-19}$ J; nanopartículas de ferrita)

a : parâmetro da rede cristalina

AAS: espectroscopia de absorção atômica

A_T : área total das nanopartículas

B : coeficiente adimensional

C_T : concentração total dos sítios superficiais

D : diâmetro médio das partículas; coeficiente de difusão

D_0 : coeficiente de difusão máximo

DLS: espalhamento dinâmico de luz (*Dynamic Light Scattering*)

D_{RX} : diâmetro médio das nanopartículas determinado por difratometria de raios X

d : distância interplanar

d_0 : diâmetro característico das partículas

d_H : diâmetro hidrodinâmico das partículas

D_L^{-1} : inverso do comprimento de *Debye*

DLVO: *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*

EDL-MF: fluido magnético de dupla camada elétrica (*Electrical Double Layer – Magnetic Fluids*)

ELS: espelhamento de luz eletroforético (*Electrophoretic Light Scattering*)

e : espessura da camada superficial; carga elementar ($1,6 \times 10^{-19}$ C)

F : constante de *Faraday* (96485,33 C.mol⁻¹)

$f(\kappa r)$: função de *Henry*

H : módulo do campo magnético

I : força iônica da dispersão; intensidade que as partículas recebem a radiação

\vec{J}_M : fluxo de massa de soluto

hkl : índices de *Miller*

K : constante associada à forma geométrica da partícula

k_B : constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹ mol⁻¹)

K_c : constante de equilíbrio termodinâmica

K_w : produto iônico da água

LDV: *Laser Doppler Velocimetry*

M: magnetização
MPC: método potenciométrico- condutimétrico
M_s: magnetização de saturação
n: número inteiro que representa a ordem/índice de difração
N_A: constante de Avogadro ($N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
 n_{core} ; n_{shell} : número de íons metálicos por malha do núcleo e da superfície
PCN: ponto de carga nula
PE₁: primeiro ponto de equivalência
PE₂: segundo ponto de equivalência
PE₃: terceiro ponto de equivalência
 pK_1 ; pK_2 : cologaritmo das constantes de equilíbrio do processo de protonação/desprotonação dos sítios superficiais das nanopartículas
R: constante universal dos gases ($R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); distância entre as partículas
r: raio da partícula
s: largura característica da polidispersão
s (d_0): polidispersão da distribuição média do diâmetro característico da nanopartícula
s (d_H): polidispersão da distribuição média do diâmetro hidrodinâmico da dispersão coloidal
S_T: Coeficiente de *Soret*.
T: temperatura
U_{ele}: potencial de interação elétrica repulsiva
U_{mag}: potencial dipolar magnético.
U_{vdw}: potencial atrativo do tipo *van der Waals*.
V: volume molar; volume da dispersão; volume da solução
WCo-1: coloide magnético sintetizado com hidróxido de sódio
β: largura a meia altura do pico de difração mais intenso
ε₀: constante dielétrica no vácuo
ε_r: constante dielétrica do solvente
κ⁻¹: comprimento de Debye
κ_d: coeficiente de interação termodinâmica
ΔG°: variação da energia livre de Gibbs padrão
Δ_{dp}G: variação da energia livre de Gibbs (desprotonação-protonação)
ΔH°: variação da entalpia padrão

$\Delta_{dp}H$: variação da entalpia (desprotonação-protonação)
 ΔS° : variação da entropia padrão
 $\Delta_{dp}S$: variação da entropia (desprotonação-protonação)
 $\vec{\nabla}T$: gradiente de temperatura
 θ : ângulo de difração (Bragg); ângulo de dispersão
 δ : diferença de potencial entre a superfície e solução no ponto de carga nula
 γ : acoplamento magnético
 λ : comprimento de onda
 η : viscosidade
 μ : potencial químico
 μ_e : mobilidade eletroforética
 σ_0 : densidade de carga superficial
 σ_0^{sat} : valor de saturação da densidade de carga superficial
 ψ_0 : potencial elétrico de superfície
 χ : susceptibilidade magnética
 ζ : potencial zeta
 ϕ : fração volumétrica da partícula
 ϕ_{core} ; ϕ_{shell} : fração volumétrica do núcleo e da superfície, respectivamente

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xii
INTRODUÇÃO	17
OBJETIVOS	21
CAPÍTULO 1- REVISÃO DA LITERATURA	22
1.1 COLOIDES MAGNÉTICOS	22
1.2 CARGA ESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS <i>CORE-SHELL</i> UTILIZADAS NA ELABORAÇÃO COLOIDES MAGNÉTICOS	24
1.2.1 Ponto de Carga Nula.....	26
1.3 POTENCIAL ZETA	27
1.4 ESTABILIDADE COLOIDAL.....	31
1.5 ESTUDO TERMODINÂMICO.....	34
1.6 EFEITO <i>SORET</i> EM COLOIDES MAGNÉTICOS.....	36
CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
2.1 REAGENTES E SOLUÇÕES	40
2.2 SÍNTESE DA AMOSTRA DE EDL-MF INVESTIGADA	41
2.2.1 Processo de coprecipitação	41
2.2.2 Tratamento químico de superfície	42
2.2.3 Peptização das nanopartículas em meio aquoso	43
2.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	44
2.3.1 Difração de Raios X	44
2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM	46
2.3.3 Determinação da fração volumétrica (ϕ) – Modelo <i>Core-Shell</i>	48
2.3.4 Dosagens Químicas	49
2.3.5 Determinação do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas	51
2.3.6 Caracterização Magnética	54
2.4 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA SUPERFICIAL	55
2.4.1 Determinação do Ponto de Carga Nula	56

2.5 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ZETA	57
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
3.1 Caracterizações Físico-Químicas.....	59
3.2 Resultados da Determinação da Densidade de Carga Superficial	65
3.2.1 Análise da dependência da densidade de carga superficial com pH	67
3.3 Resultados do Estudo Termodinâmico	69
3.4 Análise da dependência do Potencial Zeta com a Temperatura	72
CONCLUSÃO E FUTURAS PROPOSTAS.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

INTRODUÇÃO

A ciência de materiais e a nanociência proporcionaram um grande avanço em diversas áreas do conhecimento, além de terem ganho bastante atenção nos últimos anos pelo estudo da relação entre a estrutura dos materiais e suas propriedades elétricas, mecânicas, ópticas, magnéticas e térmicas, bem como seu comportamento em nível macroscópico. A estrutura dos materiais está associada à forma e ao arranjo nos quais as moléculas, átomos ou íons estão distribuídas internamente. Muitas das propriedades dos nanomateriais dependem do tamanho e da forma das nanopartículas que os compõem, bem como da constante dielétrica do meio circundante e da distância entre partículas (GABER et al., 2013), além da concentração do material em dispersão (BÖNNEMANN et al., 2003).

Os nanomateriais ou materiais nanoestruturados apresentam composição atômica em escala nanométrica (nm), correspondente a um bilionésimo de metro 10^{-9} m (WILLIAM D. CALLISTER, 2009). Diferenciam-se dos demais materiais por possuírem propriedades físicas (relacionadas às características mecânica, elétrica, térmica, magnética e ótica) e químicas (como efeito de superfície, geometria e reatividade química) distintas e particulares quando comparado com materiais em escala macroscópica (denominados na literatura como *bulk*) (WILLIAM D. CALLISTER, 2009) (RAY, 2010). As pesquisas em nanotecnologia estão em crescente procura, pois apresentam uma gama de aplicações altamente diversificadas como: o diagnóstico e tratamento de câncer (SCHROEDER et al., 2012), catálise de reações químicas (ASTRUC; LU; ARANZAES, 2005), aplicações ambientais (LISJAK; MERTELJ, 2018) (TOMBÁČZ et al., 2015), cosméticos (MASHINCHIAN et al., 2017), componentes eletrônicos (MOTA, 2018) e fluidos magnéticos (IMRAN et al., 2018).

As dispersões coloidais possuem aparência homogênea a olho nu, entretanto a distinção entre as fases pode ser evidenciada com a utilização de equipamento especializado, ou no caso de ocorrer uma desestabilização que propicie a separação das fases. Os coloides fazem parte de nosso cotidiano e interagimos com eles com muita frequência, por exemplo, quando ingerimos alguns alimentos como a gelatina e a maionese, ou quando entramos em contato com espuma e fumaça.

Com o estudo das dispersões coloidais surgiram os fluidos magnéticos, também conhecidos como ferrofluidos ou coloides magnéticos. Sua obtenção foi possível por meio de uma dispersão coloidal de partículas magnéticas dispersas em um meio carreador (ZHANG et al., 2017). Apesar de serem compostos por nanopartículas magnéticas, eles são materiais líquidos à temperatura ambiente.

Solomon S. Papell (PAPELL, 1965) foi o primeiro a desenvolver os ferrofluidos, utilizando o método *top-down*, que consistia em moer magnetita (Fe_3O_4) em um moinho na presença de um propelente e um agente de moagem até tamanhos pequenos o suficiente para a formação de uma suspensão coloidal.

A amostra estudada no presente trabalho foi produzida no laboratório de Fluidos Complexos, da Universidade de Brasília, pelo método *bottom-up*, que consiste na elaboração das nanopartículas a partir de reações químicas de policondensação inorgânica, cuja metodologia já foi detalhadamente descrita por (TOURINHO; FRANCK; MASSART, 1990) (SOUSA et al., 2001). A amostra investigada foi sintetizada à base de nanopartículas magnéticas do tipo *core-shell*, com o *core* constituído por ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) obtido por co-precipitação hidrotermal em meio alcalino. O *shell* de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foi desenvolvido através de uma etapa de tratamento químico superficial com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. O produto final é uma dispersão em meio aquoso de pH ácido regulado pela adição de ácido nítrico (HNO_3). Parâmetros como a velocidade de agitação, taxa de adição dos reagentes, pH determinado pela base utilizada, tempo e temperatura de preparação permitem regular características como o tamanho médio das nanopartículas (AQUINO et al., 2002).

Ferrofluidos são considerados coloides do tipo *Sol*. Esse tipo de suspensão é descrita por uma fase sólida (nanopartículas magnéticas) dispersa em uma fase líquida, que pode ser formada por solventes polares (água, DMSO) ou apolares. A estabilidade coloidal é um requisito fundamental para eficácia das aplicações dos coloides magnéticos, por isso é imprescindível o seu monitoramento a fim de evitar fenômenos de aglomeração (CAMPOS; MARINHO, 2009). O movimento browniano advindo da agitação térmica é um importante mecanismo responsável por manter as partículas suspensas e dispersas na fase fluida. Entretanto, esse mecanismo é limitado pelo tamanho da partícula, pois quanto maior a dimensão da partícula mais intensa será a atração gravitacional, favorecendo assim a precipitação. Outros fatores que levam o sistema ao desequilíbrio podendo proporcionar

aglomeração são as forças atrativas de *van der Waals* e a interação dipolar magnética. Contudo, elas podem ser contrabalanceadas por interações eletrostáticas repulsivas, que podem ser ajustadas através da carga superficial das nanopartículas (σ) gerada a partir de reações de protonação e desprotonação dos grupos de superfície, possibilitando que o coloide permaneça em um estado consideravelmente estável por um longo período de tempo.

Com isso, tanto a densidade de carga superficial quanto o potencial zeta são parâmetros indispensáveis para a determinação da estabilidade coloidal dos ferrofluidos (RETAMAL MARÍN; BABICK; HILLEMANN, 2017). O potencial zeta é uma medida da magnitude da repulsão ou atração eletrostática entre as partículas, fornecendo valiosas informações sobre a estabilidade coloidal, estrutura e propriedades da dupla camada elétrica (LIU; NAIDU; MING, 2013). Quanto maior o potencial zeta e a densidade de carga superficial, mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação (LIANG et al., 2017).

Além do controle desses parâmetros por meio da variação do pH, força iônica do meio, natureza dos íons e adição de surfactantes promovendo um balanço de interações possibilitando a suspensão coloidal, outro fator essencial no monitoramento da estabilidade coloidal e na compreensão do comportamento termofílico/termofóbico do ferrofluido é a temperatura (RODRIGUEZ-SANTIAGO; FEDKIN; LVOV, 2012).

A temperatura altera parâmetros muito importantes no coloide magnético, como a viscosidade, a mobilidade eletroforética, além de deslocar o equilíbrio de reações de protonação e desprotonação de sítios superficiais, alterando assim a densidade de carga superficial e o potencial zeta das nanopartículas magnéticas. Através da presença de um gradiente de temperatura é gerado uma distribuição não homogênea de seus componentes, fenômeno conhecido como efeito *Soret* (NING; DHONT; WIEGAND, 2008). Nesse efeito é observado uma migração relativa dos seus constituintes, uns em relação aos outros. Dependendo das espécies e das condições físico-químicas, esta migração parcial ocorre em direção a regiões quentes ou frias. Caso as partículas do soluto apresentem comportamento termofóbico, elas migrarão de uma região quente para uma fria, entretanto se apresentarem comportamento termofílico, se moverão de uma região fria para uma quente.

Nesse contexto, o presente trabalho propõe um estudo detalhado dos parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo de carregamento elétrico da interface superfície-dispersão, analisando e monitorando a estabilidade coloidal, com a variação da temperatura, através do potencial zeta e da densidade de carga superficial das nanopartículas *core-shell* do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dispersas no sistema coloidal. Para reportar esse estudo, a dissertação está subdividida em quatro seções principais, como descrito a seguir.

No Capítulo 1 é apresentado um breve histórico sobre a estrutura, composição e aplicação dos coloides magnéticos, bem como a influência da temperatura na estabilidade coloidal, além de serem mostrados os parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo de carregamento elétrico das nanopartículas.

No capítulo 2 são apresentados os materiais e métodos empregados na síntese e na caracterização físico-química do coloide estudado, além de todos os processos realizados para a caracterização e experimentos para investigar a estabilidade coloidal e os parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo de carregamento elétrico das nanopartículas.

No Capítulo 3 são exibidos os resultados dos estudos realizados além da discussão das metodologias envolvidas.

Por fim serão apresentadas as conclusões deste trabalho e futuras propostas.

OBJETIVOS

Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é realizar o estudo termodinâmico envolvido no processo de carregamento elétrico da interface superfície-dispersão de nanopartículas *core-shell* do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, definindo o comportamento da estabilidade coloidal com a variação da temperatura.

Objetivos específicos

- ✿ Sintetizar o coloide magnético à base de nanopartículas *core-shell* do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;
- ✿ Caracterizar o coloide magnético elaborado, analisando sua estrutura com relação ao diâmetro médio, cristalino e hidrodinâmico;
- ✿ Analisar o comportamento magnético das nanopartículas;
- ✿ Determinar a densidade de carga superficial em temperaturas distintas;
- ✿ Determinar o ponto de carga nula (PCN) em temperaturas distintas;
- ✿ Determinar os parâmetros termodinâmicos como a variação da entalpia ($\Delta_{dp}H$), variação de entropia ($\Delta_{dp}S$) e a variação da energia livre de Gibbs ($\Delta_{dp}G$), envolvidos no processo de carregamento elétrico das nanopartículas.
- ✿ Calcular o potencial zeta do ferrofluido em temperaturas distintas;
- ✿ Investigar a influência da temperatura tanto no potencial zeta quanto na densidade de carga superficial e no PCN do EDL-MF.

CAPÍTULO 1- REVISÃO DA LITERATURA

1.1 COLOIDES MAGNÉTICOS

Ferrofluidos ou coloides magnéticos são materiais líquidos à temperatura ambiente. Suas estruturas são constituídas por nanopartículas de tamanhos médios, em escala nanométrica, e que possuem características e propriedades químicas e físicas. No geral, os ferrofluidos são compostos por uma solução coloidal que envolve a dispersão homogênea de nanopartículas de uma fase (soluto) em uma segunda fase, tipicamente líquida, (solvente) (ZHANG et al., 2017). Esse tipo de sistema vem ganhando cada vez mais destaque e importância no ramo da nanotecnologia, principalmente no grupo de nanomateriais magnéticos, pois é um precursor que permite sintetizar diversas nanoestruturas, cuja forma e arranjos internos podem ser controlados por um gradiente externo de campo magnético (CHEN; BAKUZIS; LUO, 2006). Quando ao ferrofluido é aplicado um campo magnético externo, cada nanopartícula que o compõem experimenta uma força na direção do gradiente magnético, força da qual é em seguida transmitida ao volume da fase líquida associada. Essa resposta magnética de um ferrofluido se dá devido ao acoplamento de partículas magnéticas individuais com um volume substancial do líquido transportador circundante (KAISER; MISKOLCZY, 1970).

As propriedades dos materiais em escala de nível nano, são diferentes quando comparados ao mesmo tipo de material que apresentam tamanho em escala superior, das quais podem estar relacionadas à combinação de uma grande proporção de átomos de superfície de alta energia em relação ao sólido a granel e à escala nanométrica. Esses efeitos de tamanho quântico são muito importantes para os pesquisadores devido às suas propriedades únicas e por apresentam interessantes perspectivas na tecnologia atual e em aplicações futuras, das quais incluem uma variedade de áreas, incluindo química, física, ciência material e ciência biomédica (SCHMIDT, 2007) (KUMAR; AHUJA, 2012).

Por apresentarem propriedades magnéticas, os coloides magnéticos são fluidos inteligentes de grande interesse de pesquisa, com ampla aplicação no campo da biomedicina e da engenharia (AL MAHROUQI; VINOGRADOV; JACKSON, 2016) (SAVITHA; BHATTACHARYA,

2017). Por serem constituídos de nanopartículas magnéticas com tamanhos médios controláveis, que variam de alguns nanômetros até dezenas de nanômetros, os colóides magnéticos oferecem possibilidades interessantes para a biomedicina, pois suas dimensões podem ser menores ou até mesmo comparáveis às de células, vírus e proteínas. No tecido humano essas características combinadas a ação à distância de um campo, permitem aplicações envolvendo o transporte e até mesmo a imobilização de entidades biológicas magneticamente marcadas (PANKHURST et al., 2003).

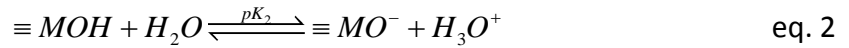
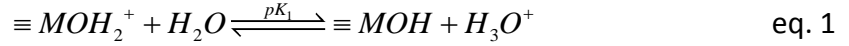
No campo da engenharia, as nanopartículas magnéticas, principalmente as baseadas em metais como o ferro, cobalto e níquel, progressivamente são empregadas no desenvolvimento da tecnologia moderna. Esses materiais podem ser facilmente encontrados em diversos dispositivos, como motores, sensores e até mesmo em discos rígidos (COLOMBO et al., 2012). No que se refere às aplicações industriais, os ferrofluidos já foram incorporados em uma série de procedimentos, como em resfriadores de transformadores e de alto-falantes, na recuperação de resíduos perigosos e em agentes de amortecimento (SAVITHA; BHATTACHARYA, 2017). No ramo ambiental, suas aplicações estão inseridas na remoção de poluentes de águas poluídas e no tratamento e na mitigação da toxicidade (SAMUEL C.N. TANG, 2013).

Muitas das propriedades das nanopartículas dependem do seu tamanho e forma, bem como da constante dielétrica do meio circundante e da distância entre partículas (GABER et al., 2013) e da concentração do material magnético em dispersão (BÖNNEMANN et al., 2003). O entendimento da natureza das nanopartículas e dos materiais que a compõem auxilia no reconhecimento das propriedades químicas, elétricas, ópticas e magnéticas dos fluidos magnéticos (MARTÍNEZ-PEDRERO et al., 2007).

Devido ao enorme potencial de aplicações, a utilização de colóides magnéticos têm impulsionado um rápido crescimento da nanotecnologia e o desenvolvimento de novos materiais para uso avançado, e vem atraindo crescentemente a atenção considerável de pesquisadores em disciplinas científicas (GHOSH et al., 2011).

1.2 CARGA ESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS CORE-SHELL UTILIZADAS NA ELABORAÇÃO COLOIDES MAGNÉTICOS

A densidade de carga superficial das nanopartículas (σ_0) é originada por meio de reações de protonação/desprotonação dos sítios superficiais, de acordo com os equilíbrios:



onde $\equiv MOH_2^+$, $\equiv MOH$ e $\equiv MO^-$ são os sítios superficiais, M representa o metal presente na superfície e pK_1 e pK_2 são os cologaritmos das constantes termodinâmicas dos equilíbrios (CAMPOS et al., 2001) (CAMPOS et al., 2013) (CAMPOS et al., 2017).

Considerando esses equilíbrios de troca de prótons, a densidade superficial de carga pode ser escrita como:

$$\sigma_0 = \frac{FV}{A_T} \times ([\equiv MOH_2^+] - [\equiv MO^-]) \quad , \quad \text{eq. 3}$$

em que $[MOH_2^+]$ e $[\equiv MO^-]$ são as concentrações de sítios superficiais carregados, F é a constante de Faraday; V o volume da dispersão e A_T a área total da superfície das nanopartículas.

A densidade de carga pode ser expressa em função das frações molares dos sítios carregados, assumindo a concentração total dos sítios superficiais (C_T),

$$\sigma_0 = \frac{FV}{A_T} (\alpha_2 - \alpha_0) C_T \quad , \quad \text{eq. 4}$$

em que: $\alpha_2 = \frac{[\equiv MO_2^+]}{C_T}$ e $\alpha_0 = \frac{[\equiv MO^-]}{C_T}$. eq. 5 e 6

O denominador das equações para determinação de α_2 pode ser escrito analogamente ao tratamento matemático empregado para o processo de dissociação de um ácido diprótico

$$C_T = 10^{-2pH} + 10^{-(pH+pK_1)} + 10^{-(pK_1+pK_2)} \quad . \quad \text{eq. 7}$$

Desta maneira, substituindo as equações 5 e 6 na equação 4, obtém-se uma equação geral que relaciona os pKs e o pH com a densidade superficial de carga (Figura 1).

$$\sigma_0 = \frac{FV}{A_T} \times \left(\frac{10^{-2pH} - 10^{-(pK_1+pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH+pK_1)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}} \right) C_T. \quad \text{eq. 8}$$

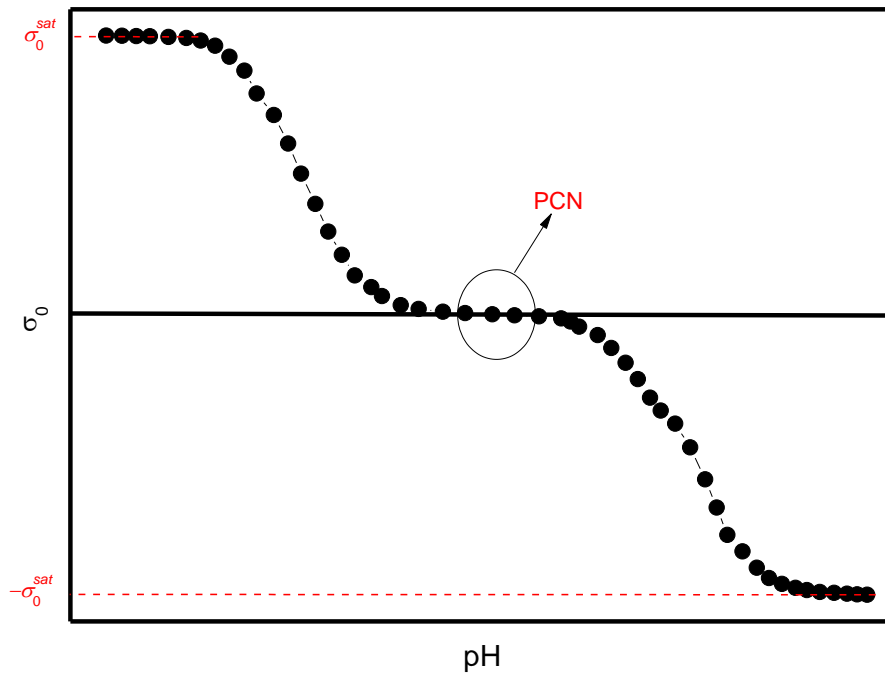


Figura 1: Curva típica da densidade de carga superficial em função do pH .

De acordo com a pH -dependência da densidade de carga superficial para nanopartículas *core-shell* empregadas na elaboração de coloides magnéticos, em regiões de pH próximas à neutralidade, a densidade de carga tende a zero, o que facilita os efeitos de aglomeração. Porém para $pH \leq 3$ e/ou $pH \geq 11$, o valor de saturação da densidade superficial de carga (σ_0^{sat}) das nanopartículas é alcançado indicando sua estabilidade, em condições convenientes de força iônica, e pode ser calculado a partir da equação 9:

$$\sigma_0^{sat} = \frac{FV}{A_T} C_T. \quad \text{eq. 9}$$

A densidade superficial de carga efetiva (σ_e) é consequência da acumulação de contra-íons próximos à superfície das nanopartículas (*ion condensation*). Esses íons, localizados antes do plano de cisalhamento na dupla camada elétrica, reduzem substancialmente a carga estrutural das nanopartículas, pois produzem um efeito de blindagem (*screening effect*). Em geral, a carga efetiva apresenta módulo menor que a carga estrutural e é ela que caracteriza a repulsão eletrostática entre partículas (JIMÉNEZ-ÁNGELES, 2012).

1.2.1 Ponto de Carga Nula

Nos coloides magnéticos, o balanço das cargas elétricas na dupla camada pode ser negativo, positivo ou nulo. Para que a superfície possua uma densidade de carga globalmente nula, uma das seguintes situações deve ocorrer: ou a concentração de sítios superficiais carregados tende à zero, o que caracteriza o ponto de carga nula (PCN); ou as concentrações dos sítios positivamente e negativamente carregados são iguais, originando um ponto isoelétrico (PIE). A diferença entre a presença de um PCN e de um PIE está associada à fração de sítios superficiais dissociados quando a carga da partícula é nula (BLESA et al., 2000). Todavia, se não há íons de adsorção específica, o potencial zeta varia com o pH de maneira análoga à carga de superfície, consequentemente o PIE=PCN (LYKLEMA, 1984).

O ponto de carga nula é um parâmetro chave que explica o comportamento de sólidos em suspensões aquosas onde os óxidos/hidróxidos metálicos desenvolvem cargas elétricas (IRSHAD et al., 2014). Este é um dos mais importantes parâmetros utilizados para descrever superfícies de carga variável. Quando a totalidade dos sítios está na forma de $\equiv MOH$ o pH do meio corresponde ao ponto de carga nula. Em pH próximo ao PCN a densidade de carga tende a zero. Com isso, as partículas se aglomeram pois não há mais a repulsão eletrostática, ocasionando a desestabilização do sistema coloidal.

Quando o pH do coloide é menor que o PCN (pH ácido) os sítios superficiais estão protonados ($\equiv MOH_2^+$) ou seja, a superfície estará com uma rede de cargas positivas. Entretanto, quando o pH do coloide é maior do que o valor do PCN (pH básico) os sítios superficiais estão desprotonados ($\equiv MO^-$) ou seja, a superfície do coloide possuirá uma rede de cargas negativas.

O PCN é um importante parâmetro utilizado em diversas aplicações (HOFFMANN et al., 1995) (SPIEKER; REGALBUTO, 2001). Geralmente ele varia em escala de pH de 1-12. No entanto, na literatura não há valor fixo de PCN à nenhum sistema (KOSMULSKI, 1997).

1.3 POTENCIAL ZETA

Quando uma densidade de carga superficial é estabelecida em uma superfície sólida imersa em uma solução aquosa iônica, haverá uma força eletrostática entre a superfície e as espécies carregadas próximas de forma a influenciar a distribuição de espécies positivas e negativas conforme o sinal da carga superficial. No entanto, existem também o movimento Browniano e as forças entrópicas, que tendem a homogeneizar a distribuição das espécies em solução. Em solução, existem os íons que estão carregados com cargas de mesmo sinal que a superfície, denominados co-íons, e os que possuem carga oposta chamados de contra-íons. Embora a neutralidade seja mantida no sistema, a distribuição de cargas de íons não é homogênea próxima da superfície. A distribuição de ambos os íons é controlada, através da combinação de forças atuantes no sistema, como a força eletrostática, a força de entropia ou de dispersão e pelo movimento Browniano (MASSART, 1981).

A concentração de íons de carga oposta (contra-íons) é maior próximo da superfície e diminui à medida que a distância aumenta. Entretanto, a concentração dos íons de mesma carga varia de forma oposta àquela. Tal distribuição não homogênea de íons na proximidade do sólido leva a formação de uma estrutura de dupla camada. Em sistemas coloidais, a estrutura de carga superficial de sólidos é bem descrita pela teoria de dupla camada elétrica (DELGADO et al., 2007). A dupla camada consiste em duas regiões, o plano de *Stern*, localizado a uma distância da superfície idêntica ao raio do íon hidratado e o plano *Gouy*, também chamada de dupla camada difusa (SHAW, 1992). Os dois planos são separados por um outro plano, denominado plano de *Helmholtz*. Entre a superfície sólida e o plano de *Helmholtz* está o plano de *Stern*, onde o potencial elétrico cai linearmente através da camada fortemente ligada de íons e o plano. Para além do plano de *Helmholtz* até que os contra-íons atinjam a concentração do seio da solução está localizado o plano de *Gouy*. Nesta camada, os contra-íons difundem-se livremente e o potencial elétrico não diminui de forma linear. O potencial elétrico cai com a distância aproximadamente como a expressão:

$$E \propto e^{-\kappa(h-H)}, \quad \text{eq. 10}$$

em que $h \geq H$, que é a espessura do plano de Stern e $1/\kappa$ é o fator de blindagem ou comprimento de Debye-Huckel, que é usado para descrever a espessura da dupla camada elétrica. O comprimento de Debye-Huckel (κ^{-1}) é dado pela equação 11:

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2N_A e^2 I}\right)}, \quad \text{eq. 11}$$

em que N_A corresponde à constante de Avogadro, e ao valor da carga e I à força iônica da dispersão.

Em teoria, a camada difusa de Gouy iria terminar num ponto em que o potencial elétrico atinge zero, o que seria o caso apenas quando a distância a partir da superfície é infinita. No entanto, na prática, a espessura da dupla camada é tipicamente de cerca de 10nm ou maior (SHAW, 1992).

Embora a discussão acima tenha sido focada sobre uma superfície plana e sólida em uma solução de eletrólito, os conceitos são aplicáveis às superfícies curvas, assumindo-se que elas são uniformes e as cargas superficiais uniformemente distribuídas. Para uma superfície curva e lisa, a densidade de carga de superfície é constante, de modo que, o potencial elétrico na solução circundante pode ser descrito utilizando as expressões do potencial elétrico e do comprimento de Debye-Huckel. Tais premissas são certamente válidas para partículas esféricas, quando as partículas são dispersas numa solução de eletrólito e a distância entre as duas partículas são suficientemente grandes para que a distribuição de carga na superfície da partícula não seja influenciada por outras partículas. As interações entre as partículas estão diretamente associadas à carga superficial e o potencial elétrico adjacente à interface. A repulsão eletrostática entre duas nanopartículas surge a partir das cargas superficiais elétricas que são atenuados para um ponto distante das duplas camadas. Quando duas partículas são afastadas, não haverá sobreposição de duas duplas camadas elétricas e a repulsão entre as

duas partículas é zero. No entanto, quando duas partículas se aproximam uma da outra, as duas duplas camadas se sobrepõem, surgindo uma força repulsiva (SHAW, 1992).

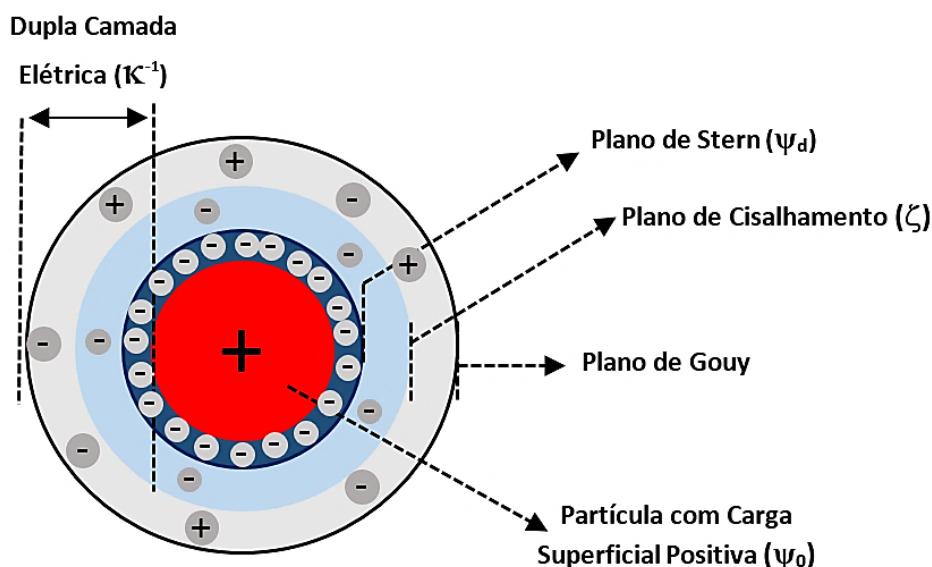


Figura 2: Representação esquemática da estrutura de dupla camada elétrica.

O comportamento eletrocinético depende do potencial no plano de cisalhamento (observe a Figura 2). Nessa região, a viscosidade varia rapidamente, entre a superfície carregada e a solução de eletrólito (SHAW, 1992). Esse potencial é chamado de potencial zeta (ζ) ou potencial eletrocinético. O potencial zeta caracteriza a magnitude da repulsão ou atração eletrostática entre as partículas, sendo um dos parâmetros fundamentais que afetam a estabilidade coloidal. Além disso, fornece valiosas informações sobre a estrutura e propriedades da dupla camada elétrica (LIU; NAIDU; MING, 2013).

O potencial zeta é definido no plano de cisalhamento, cuja localização exata é de difícil avaliação, pois além dos íons situados no plano de *Stern*, provavelmente certa quantidade de solvente será também ligada à superfície carregada, participando assim da unidade eletrocinética (LIU; NAIDU; MING, 2013). Com isso, é admissível supor que o plano de cisalhamento se situe um pouco mais afastado da superfície quando comparado ao plano de *Stern*. Além disso, também é razoável supor que o potencial zeta será um pouco menor, em magnitude, que o potencial de *Stern* (ψ_d). Em experimentos que visam comprovar a teoria da

dupla camada, é usual considerar idênticos os planos ψ_d e ζ , e a grande maioria das evidências experimentais sugerem que o erro introduzido é pequeno.

Estudos de eletroforese de partículas mostram-se úteis na investigação de modelos para sistemas reais e situações práticas, que envolvem estabilidade de coloides. Para tirar conclusões sobre a interação repulsiva das partículas, muitos pesquisadores se restringem às medidas de potencial zeta, que confirmam a presença de cargas superficiais a partir da existência da dupla camada elétrica (WANG et al., 2013).

O valor do potencial zeta é calculado relacionando a mobilidade eletroforética através da equação de *Henry*:

$$\mu_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} f(\kappa r), \quad \text{eq. 12}$$

em que μ_e corresponde à mobilidade eletroforética obtida pelo *zetasizer*, ε_0 à constante dielétrica no vácuo, ε_r à constante dielétrica do meio, ζ ao potencial zeta, η à viscosidade do fluido, o $f(\kappa r)$ à função de *Henry*, κ ao inverso do comprimento de *Debye* e r ao raio da partícula.

Após a determinação do comprimento de *Debye* (equação 11), pode-se calcular o valor da função de *Henry* através da equação 13 (DESHIIKAN; PAPADOPOULOS, 1998):

$$f(\kappa r) = 1 + \frac{1}{2} \left[1 + \frac{2,5}{\kappa r (1 + 2e^{-\kappa r})} \right]^{-3}. \quad \text{eq. 13}$$

Há na literatura, duas equações que relacionam o tamanho da partícula (r) com a espessura da dupla camada elétrica (κ), são elas: aproximação de *Debye-Huckel*, quando o valor do κr é pequeno (valor menor do que 0,1), e aproximação de *Smoluchowski* para κr grande (valor maior do que 100). Com a utilização da aproximação de *Debye-Huckel*, subtemde-se que o resultado de $f(\kappa r)$ é igual a 1, enquanto que na utilização da aproximação de *Smoluchowski*, subtemde-se que o resultado de $f(\kappa r)$ é igual a 1,5 (SHAW, 1992).

1.4 ESTABILIDADE COLOIDAL

A estabilidade coloidal pode ser definida como a capacidade que partículas coloidais possuem de permanecerem em suspensão na forma de espécies isoladas, ou seja, separadas individualmente. A estabilidade coloidal é um requisito fundamental para eficácia das aplicações dos coloides magnéticos, por isso é imprescindível o seu monitoramento a fim de evitar fenômenos de aglomeração (CAMPOS; MARINHO, 2009). Nos fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF), essa estabilidade decorre de um complexo balanço de interações atrativas do tipo *van der Waals* e dipolar magnética e de interações eletrostáticas repulsivas.

A desestabilização física no coloide é causada principalmente pela aglomeração de partículas. Esse fenômeno pode ser impedido por altas cargas superficiais ou altos potenciais zeta. Em relação a grupos funcionais, esse controle da estabilidade decorre de fenômenos de adsorção ou dessorção de modificações químicas de superfície (XU, 2008).

Para esses materiais, o modelo DLVO estendido (X-DLVO) (CAMPOS; MARINHO, 2009) é comumente empregado para interpretar a estabilidade de todo o sistema. Nesse modelo são consideradas as interações atrativas de *van der Waals* (U_{vdw}) e repulsiva eletrostática (U_{ele}), além de uma expressão de energia que contabiliza as interações dipolares magnéticas (U_{mag}). Assim, pode-se interpretar a estabilidade coloidal por meio de um potencial de interação de par $U_{X-DLVO} = U_{vdw} + U_{ele} + U_{mag}$.

As interações atrativas entre partículas em fase condensada são norteadas pelas formalizações de *London* para átomos interagentes no vácuo. Essas interações dependem fundamentalmente de seus tamanhos, da distância entre si e da natureza do material componente. Com isso, o potencial de *van der Waals* é expresso pela equação 14: (CAMPOS; MARINHO, 2009)

$$\frac{U_{vdw}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left(\frac{2r^2}{D^2 + 4rD} + \frac{2r^2}{(D+2r)^2} + \ln \frac{D^2 + 4rD}{(D+2r)^2} \right), \quad \text{eq. 14}$$

em que k_B corresponde à constante de *Boltzmann*, T à temperatura absoluta, D à distância entre superfícies, r ao raio da nanopartícula e A à magnitude da constante de *Hamaker*.

A contribuição da interação dipolar magnética (U_{mag}) pode ser calculada considerando a aproximação de campo médio no caso de dispersões, de acordo com a equação 15:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma^2}{48\pi^2}, \quad \text{eq. 15}$$

em que γ é o acoplamento magnético dependente da distância entre as partículas e do momento magnético individual.

Por fim, a energia de interação repulsiva eletrostática (U_{ele}) pode ser calculada a partir da equação 16:

$$\frac{U_{ele}}{k_B T} = -\frac{64k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_r \pi r^2}{e^2} \tanh^2 \left(\frac{e\psi_0}{4k_B T} \right) \frac{\exp(-\kappa D)}{(D+2r)}, \quad \text{eq. 16}$$

em que ε_0 corresponde à permissividade elétrica no vácuo, ε_r à constante dielétrica do solvente, (e) à carga elementar, ψ_0 ao potencial elétrico da superfície e κ o inverso do comprimento de *Debye*.

Para se definir o potencial de superfície (ψ_0), expandimos a equação de *Poisson-Boltzmann* até termos cúbicos, obtendo a equação 17:

$$\psi_0 = \frac{k_B T}{2\sqrt{Be}} \arcsin h \left(\frac{\sigma_0 e R 2\sqrt{B}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T (1 + \kappa R)} \right), \quad \text{eq. 17}$$

em que o coeficiente adimensional B é dependente da taxa de blindagem (κR) produzido pela dupla camada elétrica difusa e σ_0 corresponde à densidade superficial de carga.

Como a estabilidade coloidal é definida pelo balanço complexo de interações, já estipuladas individualmente, sendo possível obter-se um gráfico (Figura 3) do potencial de par, que representa resultados do balanço entre interações atrativas e repulsivas para diversos pHs no caso de EDL-MF.

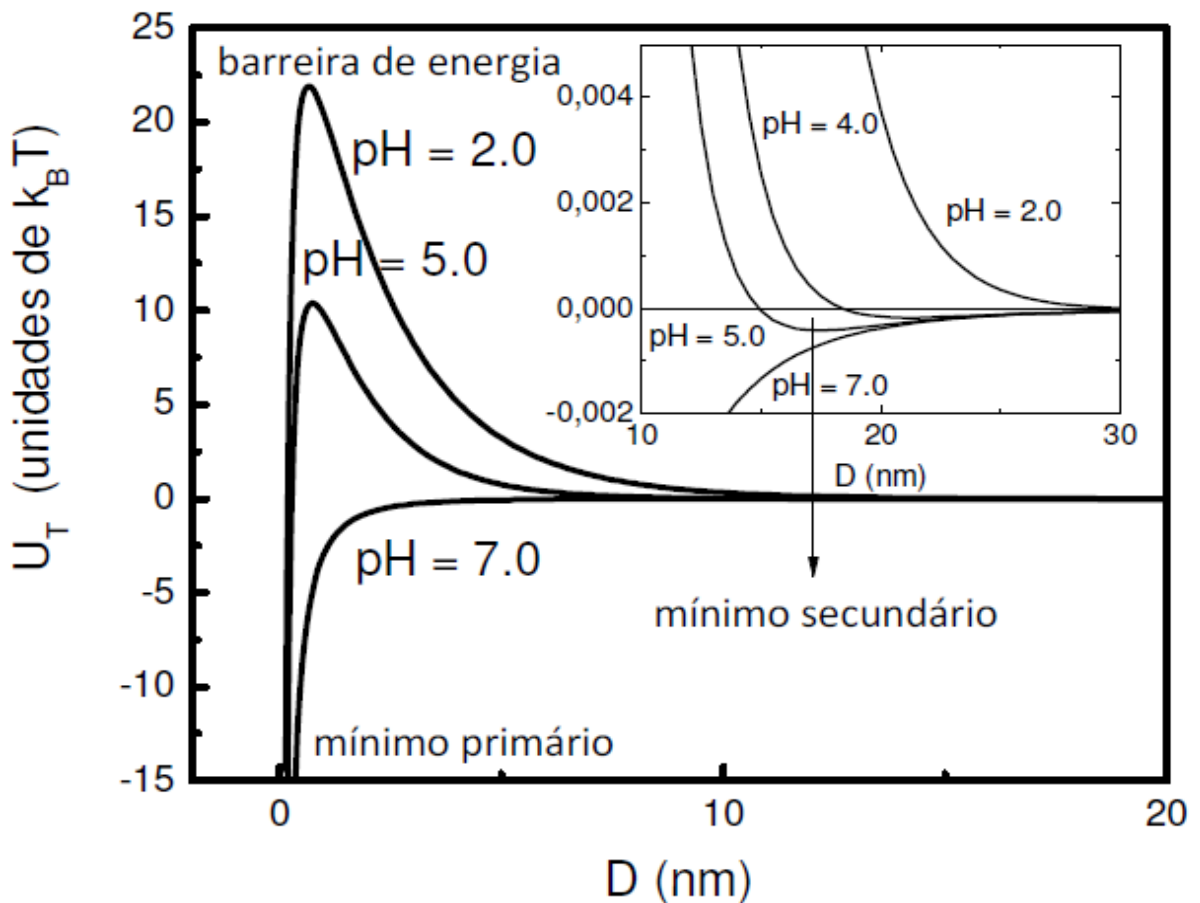
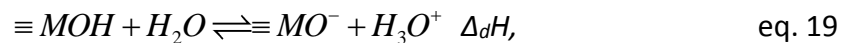
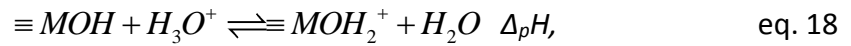


Figura 3: Perfis de potencial de interação de par de EDL-MF em função do pH. Adaptado de (CAMPOS; MARINHO, 2009).

O potencial de par, obtido em unidades de $k_B T$ em função da distância interpartícula (D), mostram a presença de dois mínimos: o primário, associado a fenômenos de aglomeração irreversíveis (coagulação) e o secundário, relacionado a fenômenos de aglomeração leves e reversíveis (floculação). O mínimo primário é antecedido por uma barreira de energia pH-dependente que impede a coagulação das nanopartículas. Por esses fatores é que a carga superficial é o principal fator responsável pela estabilidade coloidal, pois é o maior atuante na repulsão entre as partículas.

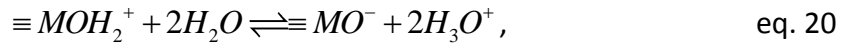
1.5 ESTUDO TERMODINÂMICO

De acordo com os modelos de 2-pK e de complexação de superfície (YATES, D.E., S. LEVINE, 1973), o carregamento de uma interface de óxido metálico ocorre devido à protonação (p) e desprotonação (d) de grupos de superfície anfotéricos neutros ($\equiv\text{MOH}$), de acordo com os equilíbrios.



em que $\Delta_p H$ e $\Delta_d H$ são as variações de entalpias das reações de superfície correspondentes.

Escrevendo-se o processo de desprotonação em duas etapas:



pode-se calcular, com base na Lei de Hess, a variação de entalpia global:

$$\Delta_{dp} H = \Delta_d H - \Delta_p H. \quad \text{eq. 21}$$

Em reações que se processam na superfície de uma partícula, a variação de entalpia apresenta duas contribuições: a padrão ($\Delta_r H^0$), correspondente à reação química em si, e a eletrostática ($\Delta_r H_{el}$), devido ao efeito do potencial elétrico da superfície. Dessa forma, pode-se escrever:

$$\Delta_r H = \Delta_r H^0 + \Delta_r H_{el}. \quad \text{eq. 22}$$

A mesma abordagem pode ser aplicada à variação de entropia e à variação de energia livre de Gibbs:

$$\Delta_r S = \Delta_r S^0 + \Delta_r S_{el}, \quad \text{eq. 23}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + \Delta_r G_{el}. \quad \text{eq. 24}$$

No ponto de carga nula, o potencial elétrico da superfície é nulo, pois a concentração de sítios superficiais carregados é zero, de modo que a contribuição eletrostática pode ser desprezada.

Berube e De Bruyn introduziram a dependência do ponto de carga nula com a temperatura absoluta como um método de determinação da entalpia do processo de carregamento. (BERUBE; DEBRUYN, 1968). Eles observaram que aumentando a temperatura, o pH correspondente ao PCN diminuía. Se a afinidade relativa dos íons de hidrogênio e hidroxila pela superfície do material estudado por eles (rutilo) fosse independente da temperatura, seria de se esperar uma relação constante na concentração desses íons. O deslocamento observado do PCN com a temperatura, sugere uma diminuição na afinidade relativa dos dois íons determinantes de potencial para a superfície do óxido.

O significado termodinâmico do efeito da temperatura observado, pode ser avaliado aplicando a abordagem dos parâmetros contidos na equação 25, delineada ao sistema de dupla camada elétrica no PCN.

$$\Delta G^* \equiv \Delta G_{H^+}^0 - \Delta G_{OH^-}^0 = RT \ln \left(\frac{a_{H^+}}{a_{OH^-}} \right)_{PCN}, \quad \text{eq. 25}$$

em que ΔG^* corresponde à variação da energia livre de *Gibbs* e o respectivos ΔG^0 e a correspondem à diferença na energia livre padrão da transferência de íons H^+ e OH^- da solução para a região interfacial no ponto de carga nula e a atividades dos íons, respectivamente.

Sendo assim, definimos ΔG^0 para os íons H^+ e OH^- da solução através da equação 26.

$$\begin{aligned} \Delta G_{H^+}^0 &= [\mu_{H^+}^0(\text{superfície}) - \mu_{H^+}^0(\text{solução})] + F\delta \\ \Delta G_{OH^-}^0 &= [\mu_{OH^-}^0(\text{superfície}) - \mu_{OH^-}^0(\text{solução})] - F\delta' \end{aligned} \quad \text{eq. 26}$$

em que μ corresponde ao potencial químico e δ à diferença de potencial entre a superfície e a solução no ponto de carga nula, devido à adsorção orientada de moléculas de solvente e outros efeitos de polarização. Também assume-se a atividade unitária dos íons determinantes de potencial na superfície.

A dependência de ΔG^* com a temperatura pode ser obtida a partir da forma integrada da equação de *Gibbs-Helmholtz*. Supondo que a diferença nos aquecimentos diferenciais padrão de transferência ($\Delta H^* = \Delta H_{H^+}^0 - \Delta H_{OH^-}^0$) é um parâmetro independente da temperatura, temos a aplicação de uma equação bastante conhecida na termodinâmica (equação 27):

$$\Delta G^*(T) = \Delta H^+ - (T\Delta S^*). \quad \text{eq. 27}$$

Combinando as equações 25 e 27 e introduzindo a relação entre PCN e pK_w , encontramos a equação 28 que descreve a dependência do PCN com a temperatura.

$$4,6R \left[\frac{1}{2} pK_w - PCN \right] = \frac{\Delta H^*}{T} - \Delta S^*, \quad \text{eq. 28}$$

em que R corresponde à constante universal dos gases e pK_w ao cologaritmo do produto iônico da água.

Dessa forma, as variações de entalpia e de entropia do processo de protonação-desprotonação podem ser respectivamente determinadas por meio do coeficientes angular e linear da curva de $4,6R \left[\frac{1}{2} pK_w - PCN \right]$ em função de $\frac{1}{T}$.

De acordo com Berube e De Bruyn, a equação 28 é aplicável a todos os sistemas de óxidos e a análise termodinâmica também pode ser estendida a sistemas diferentes de óxidos (BERUBE; DEBRUYN, 1968).

1.6 EFEITO *SORET* EM COLOIDES MAGNÉTICOS

O efeito *Soret*, também chamado de Ludwig – Soret, Termodifusão e Termoforese (BURELBACH et al., 2017), é o fenômeno que ocorre quando a presença de um gradiente de temperatura gera um determinado nível de concentração em uma dispersão contendo partículas ou moléculas (BACRI et al., 1995).

O fenômeno da termodifusão é um tópico de grande interesse no campo da pesquisa em fluidos complexos, pois quando uma dispersão é submetida a um gradiente de temperatura, ocorre uma distribuição não homogênea de seus componentes, fenômeno conhecido como efeito *Soret* (NING; DHONT; WIEGAND, 2008). Esse efeito foi primeiramente observado em solução aquosa de sulfato de sódio em 1850, sendo descoberto o efeito por *Carl Ludwig*. Entretanto, as investigações mais rigorosas desse efeito foram realizadas por

Charles Soret. Mesmo após vários anos dessa descoberta, o entendimento aprofundado do ponto de vista microscópico para líquidos ainda é limitado.

Os avanços nas investigações do efeito da termodifusão têm sido realizado em gases, fluidos simples e eletrólitos a partir de 1960 (FLOW et al., 1962). Entretanto, somente mais tarde têm sido realizado em sistemas complexos como polímeros (WIEGAND, 2004) e em dispersões coloidais magnéticas (BACRI et al., 1995).

Analisando fisicamente, quando um sistema contendo várias espécies em seu meio é submetido a um gradiente de temperatura, o sistema é perturbado, e então é observado uma migração relativa dos seus constituintes, uns em relação aos outros. Dependendo das espécies e das condições físico-químicas, esta migração parcial ocorre em direção a regiões quentes ou frias. A separação dos constituintes produzidos pelo gradiente de temperatura é somente parcial porque a difusão de massa ordinária (Lei de *Fick*) tende a se opor ao gradiente de concentração.

O efeito *Soret* é puramente difusivo e induzido pela anisotropia de forças intermoleculares no sistema sob ação de um gradiente de temperatura aplicado. Para um dado gradiente de temperatura $\vec{\nabla}T$, o fluxo de massa de soluto \vec{J}_M , pode ser descrito pela expressão (NING; DHONT; WIEGAND, 2008) (DUHR; ARDUINI; BRAUN, 2004):

$$\vec{J}_M = -D_M(\vec{\nabla}\phi + S_T\phi\vec{\nabla}T), \quad \text{eq. 29}$$

em que D_M corresponde ao coeficiente de difusão translacional, $\vec{\nabla}\phi$ ao gradiente de concentração do soluto (fração volumétrica), S_T ao coeficiente de *Soret* e ϕ à fração volumétrica do soluto.

O coeficiente de *Soret* é definido como sendo a razão entre os coeficientes de termodifusão e de difusão translacional ($S_T=D_T/D$) e quantifica a força e direção da termoforese coloidal (BURELBACH et al., 2017). Com isso, quando $S_T > 0$, as partículas do soluto apresentam comportamento termofóbico, ou seja, migram de uma região quente para uma fria e quando $S_T < 0$, as partículas do soluto apresentam comportamento termofílico, movendo-se de uma região fria para uma quente.

Através da aplicação do efeito *Soret*, Sehnem et al (SEHNEM et al., 2014) estudaram o comportamento em coloides magnéticos aquosos estabilizados em meio ácido. A amostra foi exposta a um gradiente de temperatura iluminada através de um feixe gaussiano. Implicou-se em um gradiente de temperatura negativo do centro da amostra para as bordas, e um gradiente na distância de equilíbrio no sentido de que a distância entre as partículas foi menor na parte mais quente da amostra e maior nas partes mais frias. Observou-se então que o sinal negativo do coeficiente de *Soret*, corresponde ao comportamento termofílico das partículas. Os referidos autores mostraram que em ferrofluidos ácidos, o coeficiente de *Soret* (S_T) aumenta com o diâmetro da partícula. Seus resultados revelam que a carga superficial diminui à medida em que a temperatura aumenta, alterando a interação eletrostática entre as nanopartículas. Como consequência, as partículas aproximam-se umas das outras em regiões mais quentes quando o feixe gaussiano ilumina a amostra.

Wiegand (WIEGAND, 2004) propõe que em soluções complexas, com interações e cargas específicas, existem muitos mecanismos que contribuem para o coeficiente *Soret*, entre as variáveis, estão: a massa e diâmetro da partícula, momento da inércia, interação com o solvente, dupla camada iônica e a interação entre as partículas.

CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos utilizados e as etapas adotadas neste trabalho são apresentados de acordo com a sequência dos processos mostrados no fluxograma a seguir (Figura 4):

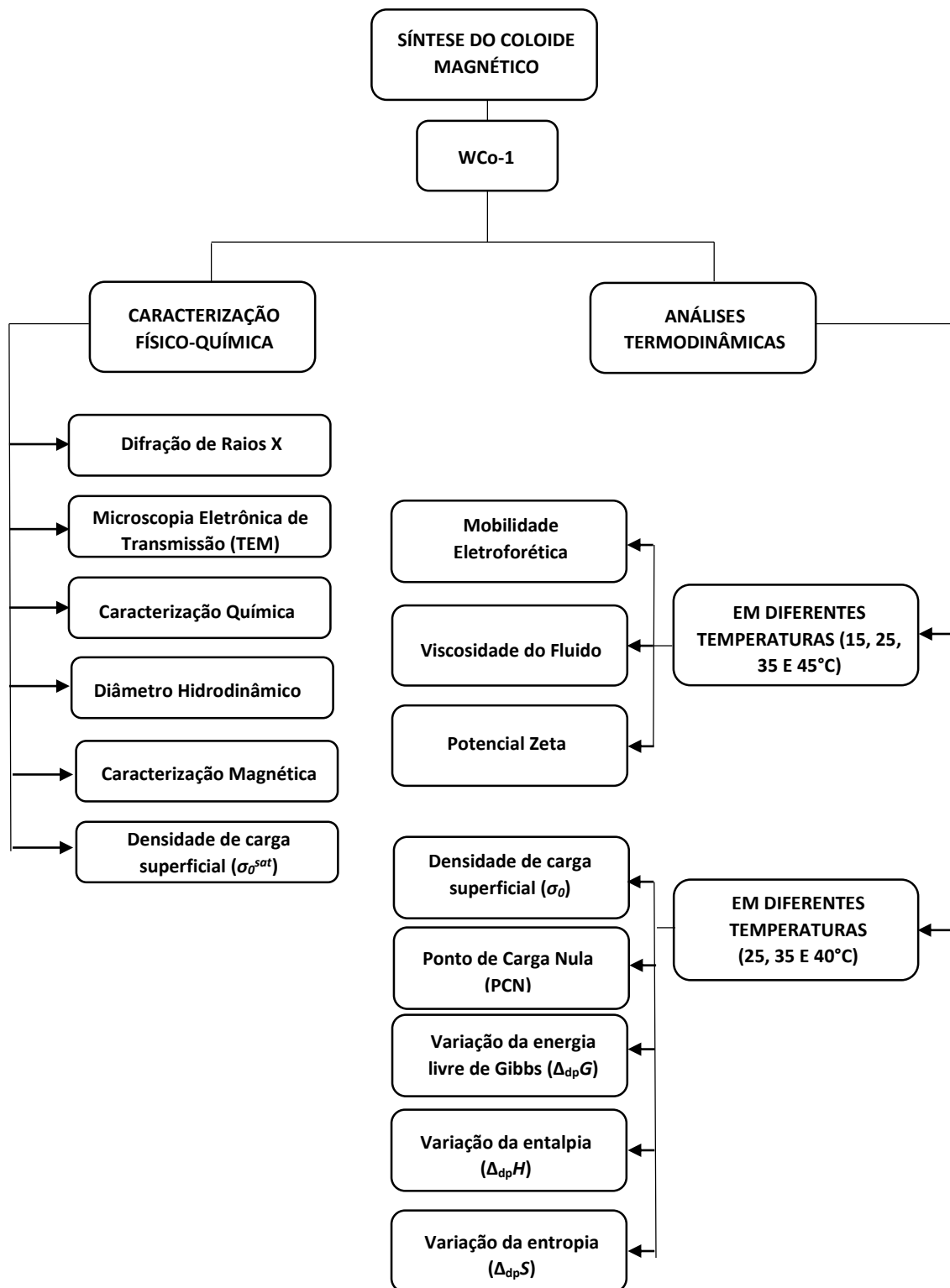


Figura 4: Fluxograma das etapas desenvolvidas.

2.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Síntese

- ☀ Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol L⁻¹
- ☀ Solução de cloreto de ferro (III) (FeCl₃ · 6H₂O) 0,5 mol L⁻¹
- ☀ Solução de nitrato de cobalto (II) (Co(NO₃)₂ · 6H₂O) 0,5 mol L⁻¹
- ☀ Solução de ácido clorídrico (HCl) 2 mol L⁻¹
- ☀ Solução de ácido nítrico (HNO₃) 2 mol L⁻¹
- ☀ Solução de nitrato de ferro (III) (Fe(NO₃)₃) 0,5 mol L⁻¹
- ☀ Acetona P.A ((CH₃)₂CO)

As soluções foram feitas com água do Tipo 1 (obtida da purificadora Elga Modelo Option - 7BP)

Dosagens químicas

- ☀ Ácido clorídrico (HCl) 37% P.A.
- ☀ Solução de ácido nítrico (HNO₃) 2%

Diâmetro Hidrodinâmico

- ☀ Solução de ácido nítrico (HNO₃) pH = 2
- ☀ Coloide Magnético diluído para $\phi = 1 \times 10^{-3}$

Titulação

- ☀ Solução de ácido nítrico (HNO₃) pH = 2
- ☀ Solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,09955 mol L⁻¹

Soluções feitas com água do Tipo 2 (obtida do Sistema de Osmose Reversa da marca Quimis)

Potencial Zeta - Eletroforese

- ☀ Solução de ácido nítrico (HNO₃) pH = 2
- ☀ Coloide Magnético diluído para $\phi = 5 \times 10^{-4}$

Soluções feitas com água do Tipo 2 (obtida do Sistema de Osmose Reversa da marca Quimis)

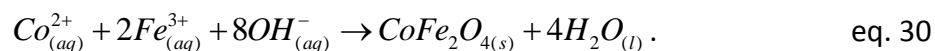
2.2 SÍNTESE DA AMOSTRA DE EDL-MF INVESTIGADA

A amostra de coloide magnético foi elaborada por meio do método de coprecipitação hidrotermal em meio alcalino (NaOH).

No processo da síntese, foi preparada uma solução de NaOH 2 mol.L⁻¹ em um béquer de 4 L. O béquer contendo a solução alcalina foi colocado numa placa aquecedora, da marca QUIMIS, com agitador magnético, onde permaneceu até entrar em ebulição. Após a ebulição da solução alcalina, o sistema foi submetido à agitação mecânica, e a este foi adicionado, a uma taxa constante, a mistura de: 333 mL de FeCl₃ 6 H₂O 0,5 mol.L⁻¹ e 167 mL de Co(NO₃)₂ 6 H₂O 0,5 mol.L⁻¹ (proporção de 2:1), e 167 mL de HCl 2 mol.L⁻¹, mantendo-se o sistema reacional por 30 minutos. O pH inicial da mistura de metais deve ser ácido, para auxiliar na dissolução dos metais, e evitar a formação de hidróxidos de ferro. (AQUINO et al., 2002).

2.2.1 Processo de coprecipitação

É na primeira etapa da síntese que ocorre o processo de coprecipitação hidrotermal, uma reação de policondensação que pode ser generalizada através da equação:



Durante a formação das nanopartículas, ocorrem os fenômenos de nucleação (formação de vários núcleos cristalinos) e crescimento cristalino (aumento do tamanho dos cristais) que dependem de vários parâmetros como:

- ✱ Natureza e a concentração da base utilizada: as bases mais fortes favorecem o crescimento cristalino, gerando partículas com diâmetro médio maior. Bases mais fracas favorecem o processo de nucleação, resultando em partículas com tamanho médio menor (AQUINO et al., 2002).
- ✱ Taxa de agitação mecânica: taxa de agitação com frequência maior favorece a nucleação, gerando partículas menores, já com taxa de agitação de menor frequência é favorecido o crescimento cristalino resultando em partículas de maiores dimensões.

- ✿ Forma como os reagentes são adicionados à base: taxa de adição com velocidade maior favorece a nucleação, gerando partículas menores, já com taxa de adição com velocidade menor é favorecido o crescimento cristalino resultando em partículas de maiores dimensões. (SOUSA M.H. et al., 2001).

A nucleação inicia-se logo após a saturação das espécies químicas em meio básico terminando quando suas concentrações tornam-se insignificantes. Em contrapartida, a partir desse ponto, o crescimento cristalino torna-se a etapa predominante.

Nessa síntese, foi utilizada uma base forte, favorecendo o crescimento cristalino. A taxa de agitação mecânica foi intermediária. A adição dos reagentes à base foi rápida favorecendo o processo de nucleação. Após o processo da coprecipitação, as nanopartículas foram decantadas magneticamente. Foi retirado o sobrenadante com o auxílio de uma bomba de vácuo. Em seguida foi realizado um banho com o ácido nítrico (HNO_3) 2 mol.L^{-1} , adicionado até cobrir as nanopartículas em repouso sobre o ímã, permanecendo assim por 12 horas. A função do ácido é consumir o excesso de reagentes que não formaram partículas, consumir partículas muito pequenas e neutralizar o excesso de base. Após o banho com o ácido, as partículas adquirem carga superficial positiva.

2.2.2 Tratamento químico de superfície

As nanopartículas de ferrita de cobalto são termodinamicamente instáveis em pH baixo, por isso sofrem dissolução nessas condições. Sendo assim, após o banho de ácido é realizado um tratamento químico superficial, o qual promove a formação de uma camada de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que protege as nanopartículas da dissolução em meio ácido. Também evita e minimiza a aglomeração das partículas impedindo a alteração de suas propriedades (MOURDIKOU DIS; LIZ-MARZA, 2013).

Para ser realizado esse procedimento, as nanopartículas ficaram totalmente cobertas por uma solução de nitrato de ferro (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, e todo o sistema permaneceu sob fervura durante 15 minutos. Em seguida o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e foi retirado o sobrenadante com o auxílio de uma bomba de vácuo.

2.2.3 Peptização das nanopartículas em meio aquoso

Após o tratamento químico superficial, o meio da síntese apresenta uma elevada força iônica necessitando passar por diversas lavagens com acetona, sempre retirando o sobrenadante com auxílio da decantação magnética do sistema, com o propósito de reduzir essa elevada força iônica. O uso da acetona é eficiente para essa finalidade pois ela possui propriedade hidrofílica, retirando a água do meio e removendo o excesso de contra-íons dos reagentes, garantindo então a redução da força iônica (CAMPOS et al., 2013). Após esse ajuste, foi realizada a etapa final do processo de síntese, a peptização, que é responsável pela formação do ferrofluido, gerando um coloide estável com pH próximo a 2.

As Figuras 5 e 6 ilustram as etapas do processo da síntese do coloide.

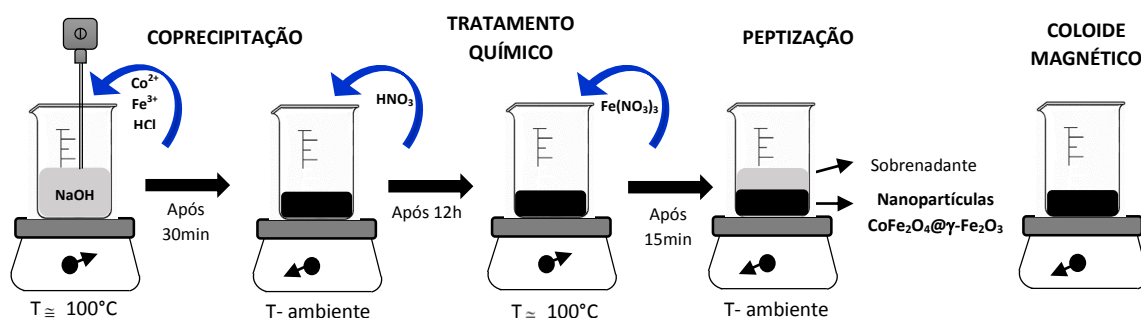


Figura 5: Processo de síntese do EDL-MF investigado nesse trabalho.

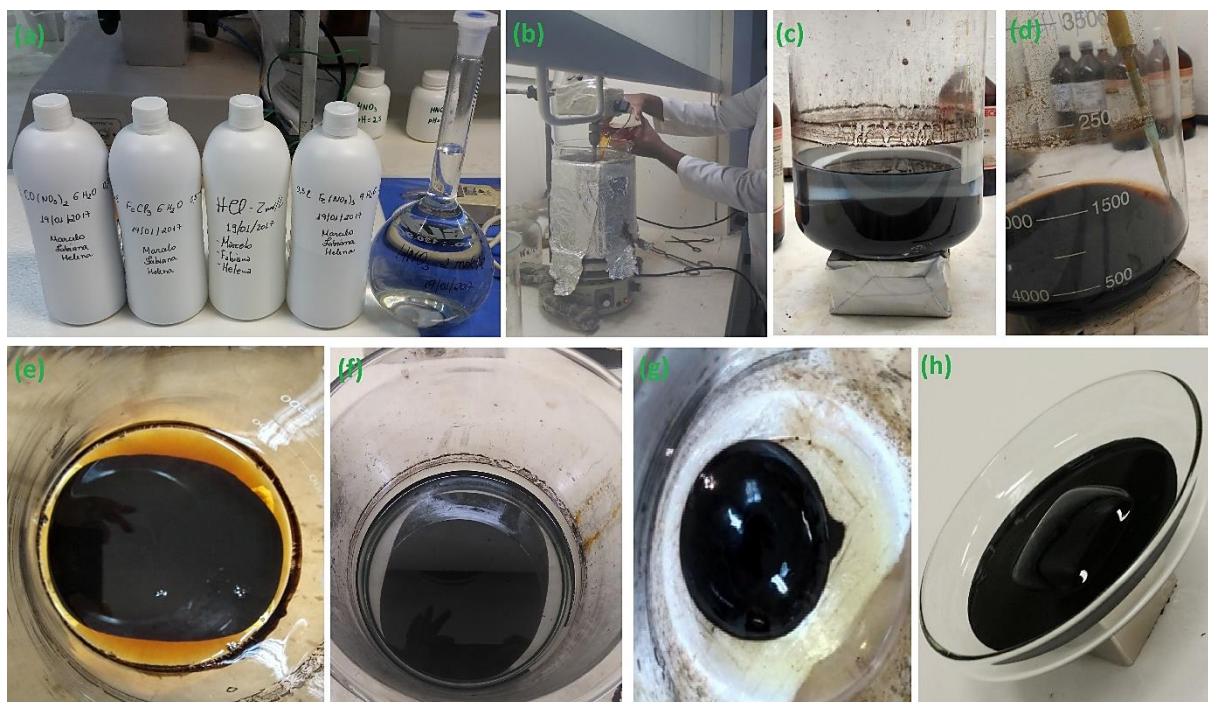


Figura 6: Fotografias das etapas de síntese das nanopartículas: (a) soluções de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 , HCl , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e HNO_3 ; (b) adição das soluções $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 e HCl à base (NaOH); (c) sistema com as nanopartículas formadas sendo decantadas magneticamente; (d) banho das nanopartículas com HNO_3 e a retirada do sobrenadante; (e) tratamento químico superficial com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; (f) lavagem das partículas com água/acetona – peptização; (g) e (h) ferrofluido formado.

2.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

2.3.1 Difração de Raios X

Para a realização da caracterização microestrutural das nanopartículas, foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX). Esta é uma técnica analítica que permite a determinação da estrutura dos sólidos através de sua interação com a radiação eletromagnética, gerando padrões de difração característicos para cada tipo de estrutura. (SEKU et al., 2018)

O DRX funciona por meio de um processo de espalhamento no qual os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem alteração no comprimento de onda. Um feixe difratado é produzido por tal dispersão somente quando certas condições geométricas são satisfeitas, o que pode ser expresso através da equação de *Bragg* (BALYAN, 2014).

O padrão de difração resultante de um cristal, que compreende tanto as posições como as intensidades dos efeitos de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não apenas para sua rápida identificação, mas também para a elucidação completa de sua estrutura. A análise das posições do efeito de difração leva imediatamente a um conhecimento do tamanho, forma e orientação da célula (NEHER; KLEIN; KUHS, 2018).

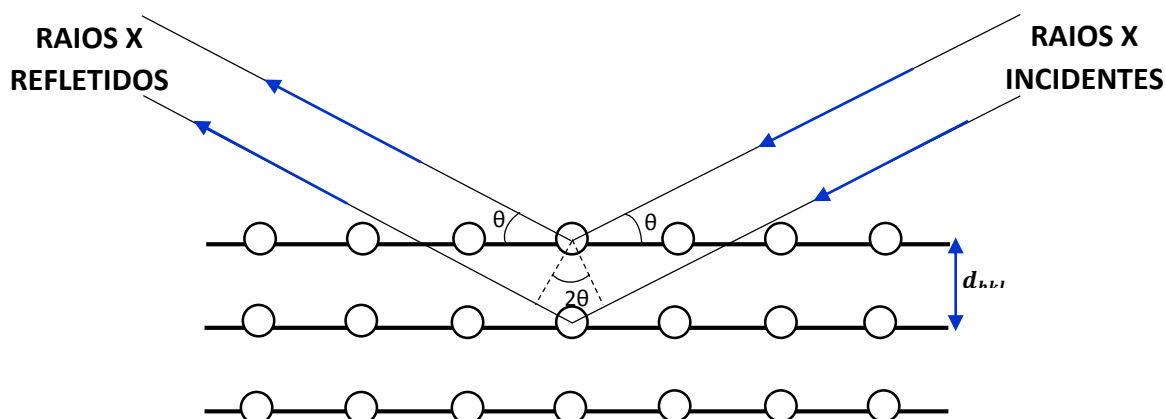


Figura 7: Caminhos dos raios difratados através dos planos cristalográficos de uma amostra.

As interferências construtivas das ondas difratadas pelos planos cristalinos são descritas através da lei de *Bragg* (equação 31), a qual estabelece a relação entre o ângulo de incidência “ θ ” com as distâncias interplanares d_{hkl} , dos planos reticulares (hkl), e o comprimento de onda λ utilizado.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen}\theta, \quad \text{eq. 31}$$

em que n representa a ordem de difração expressa em números inteiros e o $\text{sen}\theta$ é expresso em radianos.

Através do produto “ $2d_{hkl}\text{sen}\theta$ ” obtém-se um valor correspondente à diferença do caminho óptico. Após emitido um feixe de raios X, ele é difratado e poderá ser observado uma formação de picos (máximos de intensidade que correspondem a interferência construtivas com os planos cristalográficos). Quando a diferença entre os caminhos óticos forem da mesma grandeza ao do comprimento de onda incidente, ocorrerá interferências construtivas e destrutivas entre as ondas eletromagnéticas. Esses picos, de alta intensidade, que

representam superposição construtiva dos planos cristalográficos permitem a indexação dos índices de *Miller* (*hkl*), em estrutura cúbica com valor médio de aresta correspondente a 0,832 nm. As distâncias interplanares (*d*) possuem uma dependência com os índices *hkl* e pode ser expressa através da equação 32:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad \text{eq. 32}$$

em que *a* é o parâmetro da rede cristalina oriundo do comprimento da aresta da célula unitária.

Para a realização do cálculo do diâmetro médio das nanopartículas foi aplicada a equação de *Scherrer* (equação 33). Esta equação relaciona fatores como a largura do pico a meia altura, formato da nanopartícula e o comprimento de onda utilizado. Determinando assim, o diâmetro médio das nanopartículas (NEHER; KLEIN; KUHS, 2018).

$$D_{rx} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad \text{eq. 33}$$

em que o D_{rx} corresponde ao diâmetro médio das nanopartículas, *K* à constante associada à forma geométrica da partícula (aproximadamente esférica = 0,94), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente, $\beta(\theta)$ é a largura a meia altura do pico de difração mais intenso e θ corresponde ao ângulo de difração.

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão é um método que utiliza elétrons acelerados por uma diferença de potencial dentro de um tubo com baixa pressão. O grau de ampliação de imagem, por meio desta técnica, é da ordem de 1000 a 300.000 vezes.

Os elétrons possuem comportamento de onda/partícula e são direcionados ao encontro da amostra por uma série de lentes magnéticas que possibilitam a criação de um feixe concentrado e paralelo. Ao incidirem sobre a superfície de uma amostra, o feixe de onda

de matéria sofre difração. O conjunto de lentes magnéticas posicionadas entre o componente emissor e a amostra cria a condição necessária para penetração da radiação corpuscular sobre uma pequena área, e a onda de matéria emergente é novamente filtrada por um diafragma que bloqueia o excesso do feixe difratado. Novas lentes são utilizadas após a passagem do feixe pela amostra para ampliar a imagem das franjas de interferência. Os padrões das figuras pontuais ou figuras contendo círculos concêntricos determinam a forma estrutural estudada.

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão permite o estudo de materiais com defeitos estruturais, fases internas, defeitos de empilhamento, rupturas em ligas metálicas e, até mesmo, visualização das distâncias interplanares em materiais nanoestruturados (SEKU et al., 2018).

Com isso, a TEM é um método fundamental para a caracterização de nanomateriais, pois além de fornecer informações relacionadas ao formato das nanopartículas, esse método também permite a observação da polidispersão do tamanho destas. Através disso, obtém-se o diâmetro médio das nanopartículas de EDL-MF.

As micrografias de TEM foram obtidas através do microscópio JEOL JEM-2100 (200 kV), no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. Com o auxílio do *software Image-J*, a distribuição em tamanho para as amostras foi deduzida calculando-se o perímetro a partir da contagem de aproximadamente 500 nanopartículas, tomadas em diferentes micrografias. Esta distribuição em tamanho pode ser representada no formato de um histograma, no qual, a função que melhor se ajusta a ele, é a função do tipo log-normal, dada pela equação 34:

$$P_{(D)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} \exp \left[-\frac{1}{2s^2} \left(\ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right], \quad \text{eq. 34}$$

em que d_0 é o diâmetro característico ($\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$) e s é a largura característica da polidispersão.

O diâmetro mais provável para a distribuição é dado por $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$, enquanto o diâmetro médio é dado por $\langle d_{TEM} \rangle = d_0 \exp(0,5(-s^2))$ e, finalmente, o diâmetro característico está relacionado com o diâmetro de raios x e é dado por $d_{RX} = d_0 \exp(2,5s^2)$. (TRONC; BONNIN, 1985).

2.3.3 Determinação da fração volumétrica (ϕ) – Modelo *Core-Shell*

Uma das fases da síntese do coloide é o tratamento químico superficial, no qual é produzida uma camada de maghemita que torna as partículas resistentes a meios ácidos. Com isso, as partículas não são mais homogêneas, em termos de composição, e podem ser modelizadas pelo modelo *core-shell* (GOMES et al., 2008), no qual a nanopartícula é composta por um núcleo de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), recoberto por uma camada superficial de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

A concentração do fluido magnético de dupla camada elétrica (EDL-MF), pode ser expressa pela fração volumétrica (ϕ), que correlaciona o volume das partículas com o volume dos coloides. Para a determinação da fração volumétrica da partícula foi realizado um somatório das frações volumétricas do núcleo com a da superfície.

$$\phi_{particula} = \phi_{core} + \phi_{shell} . \quad \text{eq. 35}$$

A fração volumétrica é definida como o produto entre a concentração do material com seu respectivo volume molar (V) tabelado (equações 36 e 37), e são proporcionais ao teor do metal divalente [Co^{2+}] no caso do núcleo e o teor de ferro [Fe^{3+}] na superfície da nanopartícula.

$$\phi_{core} = [\text{Co}^{2+}] \cdot V_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} , \quad \text{eq. 36}$$

$$\phi_{shell} = \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}] - 2[\text{Co}^{2+}]}{2} \cdot V_{\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3} \right) . \quad \text{eq. 37}$$

Com o resultado das frações volumétricas do núcleo e da superfície, foi possível também calcular a espessura da camada superficial (e) das nanopartículas, de acordo com (GOMES et al., 2008):

$$e = r \left\{ 1 - \left[\left(\frac{1}{\phi_{core} / \phi_{particula}} - 1 \right) \frac{n_{core}}{n_{shell}} + 1 \right]^{1/3} \right\}, \quad \text{eq. 38}$$

em que r é o raio da partícula, n_{core} é o número de íons metálicos por malha do núcleo da partícula ($\text{CoFe}_2\text{O}_4 = n_{core} = 24$) e n_{shell} é o número de íons metálicos por malha da superfície da partícula ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = n_{shell} = 21,3$).

2.3.4 Dosagens Químicas

As análises químicas foram realizadas objetivando a determinação das concentrações de ferro e cobalto. Para realização desta análise foi utilizado o método da espectroscopia de absorção atômica (AAS). Esta técnica permite obter a concentração de cada metal em uma amostra líquida diluída. Com isso, é possível avaliar a proporção de cada metal divalente e por fim calcular a fração volumétrica de partículas.

Para realizar a dosagem da amostra, foi utilizado o espectrômetro *Thermo Scientific S Series* (Figura 8), com chama de ar/acetileno e fluxo mantido em $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

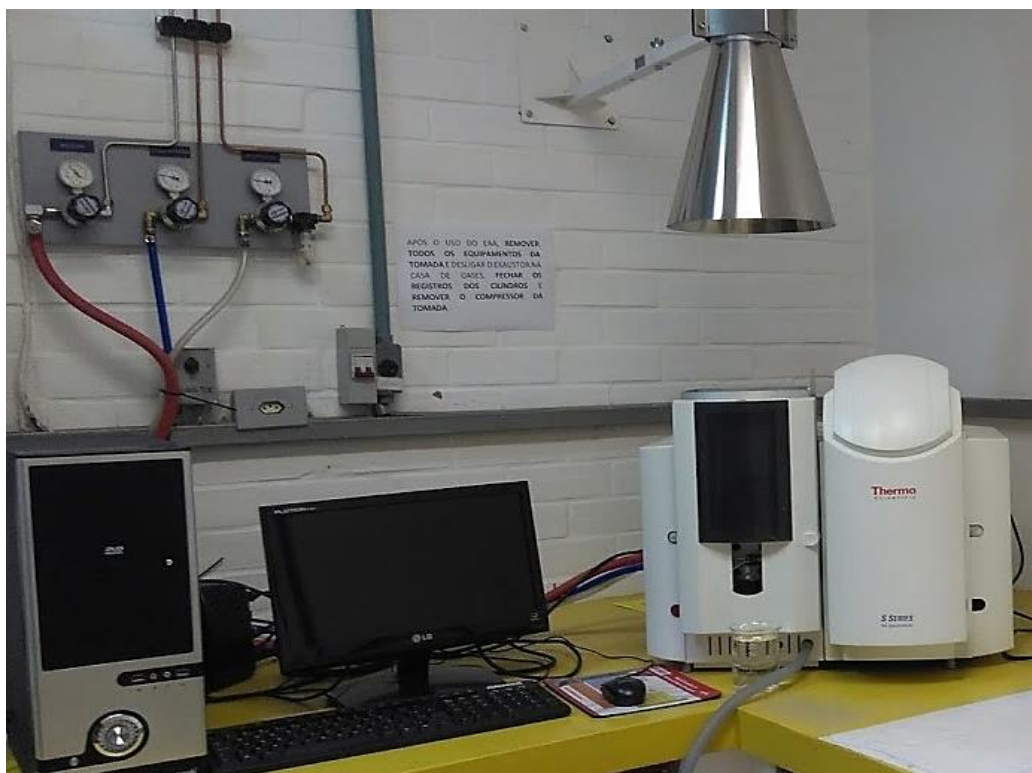


Figura 8: Equipamento de absorção atômica *Thermo Scientific S Series*.

Primeiramente foi pipetado 0,1 mL do ferrofluido em um béquer e acrescentado 100 μ L de ácido clorídrico (HCl) concentrado. Essa etapa é realizada para a abertura da amostra, pois não é possível analisar o coloide magnético concentrado, por isso há sua dissolução. O sistema foi submetido à fervura, e em seguida resfriado à temperatura ambiente. A amostra foi diluída em um balão volumétrico de 100 mL, com o seu volume completado com uma solução HNO₃ 2%. Essa diluição ocorreu em triplicata, numa razão total de 1:100.000, pipetando-se 0,5 mL da amostra e completando com HNO₃ 2% em um balão volumétrico de 50 mL.

Para a determinação da concentração de ferro, o comprimento de onda foi selecionado em 372 nm e a altura do queimador em 6,2 mm. Já para a dosagem de cobalto, esses parâmetros foram ajustados em 240,7 nm e 7,8 mm respectivamente. As soluções-padrão para as curvas de calibração foram obtidas a partir da diluição de padrões comerciais Merck® de 1000 mg L⁻¹.



Figura 9: Etapas da dosagem química das amostras: (a) amostras do ferrofluido após a adição de HCl, (b) amostra diluída em triplicata numa razão de 1:100.000.

2.3.5 Determinação do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas

Para a determinação do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas, foi utilizado o método de espalhamento dinâmico de luz (DLS) (Figura 10) por meio do equipamento Malvern ZetaSizer nano-ZS90, produzido pela *Malvern Instruments*. Neste equipamento, só é possível realizar medidas com o detector a 90° do feixe incidente. Ele utiliza um *Laser* HeNe, de potência 4 mW e $\lambda_0 = 633$ nm.

Quando uma dispersão coloidal é iluminada por uma fonte de luz, como um *Laser*, ela irá espalhar luz em todas as direções. A técnica DLS consiste na análise das flutuações de intensidade da luz espalhada em um determinado ângulo. Essa análise fornece informações sobre o movimento Browniano, movimento aleatório das partículas devido à colisão com as moléculas do líquido que as rodeiam (PAZIK et al., 2015).

O experimento utiliza radiação eletromagnética com frequências na faixa do espectro visível, o que implica a dispersão de fótons com comprimentos de onda (λ) maiores que as nanopartículas estudadas, fenômeno conhecido como dispersão.

Na dispersão de *Rayleigh*, os sistemas de partículas recebem radiação e espalham isotropicamente, com intensidade dada pela equação 39 (COX; DEWEERD; LINDEN, 2002):

$$I = \frac{I_0}{2R^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{d}{2} \right)^6 (1 + \cos^2 \theta), \quad \text{eq. 39}$$

em que I representa a intensidade que as partículas recebem a radiação, R à distância entre partículas, θ é o ângulo de dispersão, n o índice de refração e d o diâmetro da partícula.

Dessa forma, a secção de choque diferencial ($d\sigma/d\omega$) do espalhamento é dada pela equação 39:

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{2\pi^5}{3} \frac{d^6}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2. \quad \text{eq. 40}$$

A equação 39 mostra que a intensidade que as partículas recebem a radiação aumenta quando o comprimento de onda diminui, por esse motivo utiliza-se a faixa do vermelho (maior λ pertencente ao espectro visível). A equação 40 diz respeito a dependência com termo d^6 , que implica em uma diferença na ordem de espalhamento, na casa de 1 milhão de vezes maior para partícula de 50 nm que para uma de 5 nm (COX; DEWEERD; LINDEN, 2002).

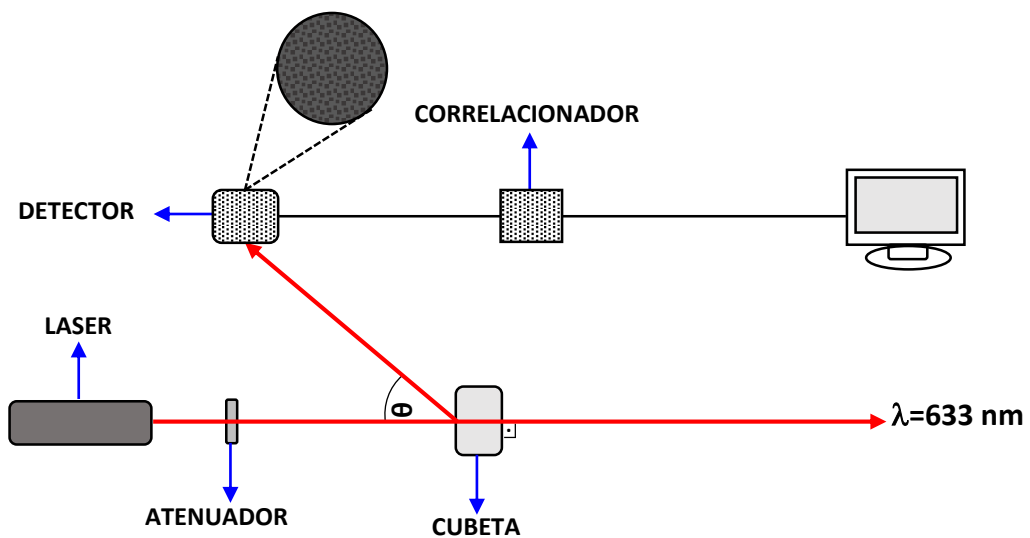


Figura 10: Esquema do sistema experimental DLS.

No caso do ferrofluido analisado, a estrutura que circunda a partícula é formada por uma “nuvem” superficial de íons do meio, com isso, o d_H acaba sendo fortemente dependente da concentração deles. Sendo assim, a força iônica afeta a velocidade de difusão das partículas por meio da mudança de espessura da dupla camada elétrica, κ^{-1} (comprimento de *Debye*). Uma baixa concentração de íons resulta em uma larga camada elétrica difusa em torno da partícula, reduzindo a velocidade de difusão e resultando em um largo diâmetro hidrodinâmico.

Como as nanopartículas são medidas em suspensão, a ação do movimento Browniano irá modificar suas posições e conseqüentemente gerar flutuações na interferência.

A relação entre o tamanho efetivo ou hidrodinâmico (d_H) de uma partícula e a sua velocidade no fluido devido ao movimento Browniano é dada pela equação de *Stokes-Einstein* (equação 41):

$$d_H = \frac{K_B T}{3\pi\eta D}, \quad \text{eq. 41}$$

em que K_B corresponde à constante de *Boltzmann*, T é a temperatura, η é a viscosidade e o D corresponde ao coeficiente de difusão.

O coeficiente de difusão pode ser alterado através do coeficiente de interação termodinâmica (κ_d), por isso se faz necessário um ajuste. (Equação 42):

$$D = D_0(1 + \kappa_d \phi), \quad \text{eq. 42}$$

em que D_0 corresponde ao coeficiente de difusão máximo, ou seja, à diluição infinita.

Para a análise do material, as medidas foram realizadas à temperatura constante (298,15 K) e o ferrofluido foi diluído à uma fração volumétrica de 0,01% e pH = 2 (constante), com o objetivo de reduzir os efeitos de interação interpartículas. Devido à essa significativa diluição do ferrofluido, pode-se assumir, de acordo com a equação anterior, que $D \approx D_0$.

Para o diâmetro efetivo, considera-se o diâmetro médio cristalino da partícula somado à camada de hidratação e de contra-íons até o plano de cisalhamento, que difundem junto com a partícula (ZABLOTSKY; BLUMS; HERRMANN, 2017).

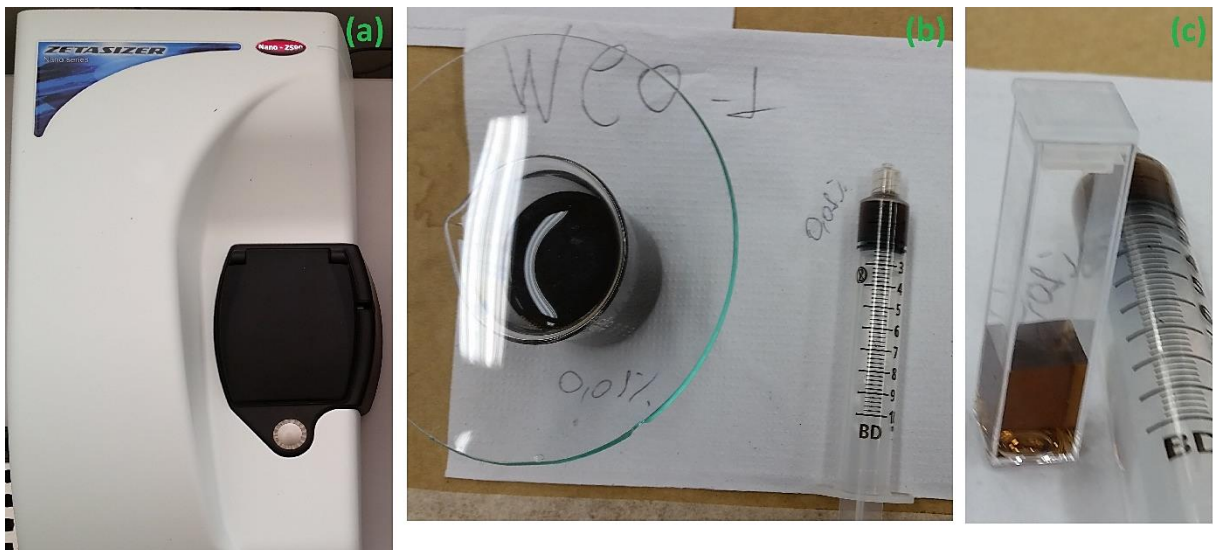


Figura 11: Etapas da determinação do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas: (a) equipamento Malvern Zetasizer Nano - SZ90; (b) ferrofluido diluído para 0.01% de ϕ ; (c) ferrofluido diluído dentro da cubeta pronto para ser analisado no equipamento.

2.3.6 Caracterização Magnética

Para estudar o comportamento magnético da amostra investigada nesse trabalho foram realizadas medidas de magnetização à temperatura ambiente objetivando-se obter os valores da magnetização de saturação e da susceptibilidade magnética. Essas medidas foram realizadas utilizando-se um magnetômetro do tipo PPMS (*Physical Property Measurement System*) da Quantum Design funcionando em modo de magnetômetro de amostra vibrante (VSM – *Vibrating Sample Magnetometer*) instalado no Grupo de Fluidos Complexos – GFC, localizado na Universidade de Brasília. Para a obtenção da magnetização de saturação foi realizada uma primeira curva de magnetização (curva virgem), em 300K, com módulo do campo magnético variando de 0 a 9 T, em amostra do tipo pó.

A magnetização de saturação (M_s) é definida como o valor máximo de magnetização alcançado por um determinado material quando a ele é aplicado um campo magnético suficientemente alto (LU; ZHENG; JIANG, 2007). Para se obter esse parâmetro, o material é submetido a um determinado campo magnético monitorado, observando-se o quanto magnetizado o material está. Com o aumento da intensidade do campo magnético aplicado o material vai ficando mais magnético até um determinado limite, ponto de saturação, em que a magnetização do material torna-se constante mesmo que um maior campo magnético seja aplicado.

A susceptibilidade magnética (χ) mostra a capacidade das partículas se magnetizarem na presença de um campo magnético externo pequeno. A susceptibilidade magnética inicial foi obtida a partir de medidas de magnetização em baixo campo até 250 Oe, pois até esse intervalo a magnetização é linearmente dependente do campo magnético aplicado. A susceptibilidade magnética pode ser calculada a partir de dados obtidos do ajuste linear de M (H) por meio da equação 43:

$$\chi = \frac{M}{H}, \quad \text{eq. 43}$$

em que M corresponde à magnetização e H ao módulo do campo magnético externo aplicado.

2.4 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA SUPERFICIAL

A determinação da densidade de carga superficial é um parâmetro muito importante, principalmente em se tratando de coloides magnéticos. Como já visto anteriormente, a estabilidade coloidal ocorre em um balanço complexo de forças atrativas de *van der Waals* e interações magnéticas dipolares “contra” interações eletrostáticas que são repulsivas. As interações eletrostáticas são ajustadas e definidas exatamente através da carga superficial das nanopartículas (σ_0). Por isso a importância de determiná-las.

A utilização da técnica de titulação potenciométrica, simplesmente pela modificação do pH, típicas de titulação utilizada para EDL-MF, não apresentam inflexões nítidas, o que impossibilita a determinação dos pontos de equivalência e conseqüentemente as constantes de equilíbrio envolvidas. Por isso, a técnica utilizada para determinar o valor da densidade de carga superficial foi pelo Método Potenciométrico-Conduítmétrico (MPC). Esse método utiliza titulações potenciométricas e conduítmétricas simultâneas além de tratamentos matemáticos bem como o modelo de 2-pK descritos pelos equilíbrios químicos (CAMPOS et al., 2001).

As titulações foram realizadas em 3 temperaturas distintas: 25, 35 e 40°C. A temperatura foi alterada com a utilização da placa aquecedora, da marca Ika, monitorada através da utilização de um termômetro inserido na solução.

Foram utilizados, para cada temperatura, um total de 40 mL de dispersão aquosa do ferrofluido em meio ácido (pH = 2,0) com $\phi = 1\%$. A titulação ocorreu sempre sob agitação magnética constante e a temperatura mantida de acordo com o objetivo. A solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,09955 mol.L⁻¹, titulante foi adicionada ao sistema com o auxílio de uma bureta eletrônica da marca *Hirschmann* modelo *Solarus*. As leituras foram realizadas utilizando sensores de condutividade (conduítmetro de bancada modelo *LSDDS-W-Logen Scientific*) e de pH (pHmetro modelo Q400AS *Quimis*). A figura 12 mostra o esquema geral da titulação.



Figura 12: Esquema geral da titulação pelo Método Potenciométrico- Condutimétrico (MPC). Dentro do frasco de vidro temos: 40mL da dispersão; eletrodo de pH; eletrodo de condutividade; 2 termômetros (pH e k); bastão magnético para agitação.

2.4.1 Determinação do Ponto de Carga Nula

As constantes termodinâmicas ($pK = -\log K$) relativas ao equilíbrio entre a superfície das partículas e o seio da solução podem ser obtidas de acordo com a reação de *Hendersen-Hasselbach* (equação 44 e 45), escrita de acordo com os seguintes equilíbrios:

$$pH = pK_1 + \log \frac{[MOH]}{[MOH_2^+]}, \quad \text{eq. 44}$$

$$pH = pK_2 + \log \frac{[MO^-]}{[MOH]}. \quad \text{eq. 45}$$

Logo, quando $[MOH]$ for igual a $[MOH_2^+]$ ou $[MO^-]$ for igual a $[MOH]$, o pH é igual ao pK.

O PCN é determinado por meio da média aritmética das constantes termodinâmicas (pK_1 e pK_2). Foram obtidos os valores médios das constantes termodinâmicas referentes aos processos de carregamento elétrico da superfície em 3 temperaturas distintas (25, 35 e 40°C).

2.5 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ZETA

Para realizar o cálculo do potencial zeta, primeiramente foi realizado o experimento para obter o valor da mobilidade eletroforética (μ_e) através do método da eletroforese. Com esse objetivo, foi utilizado o método de espalhamento de luz eletroforético (ELS) ou Eletroforese por efeito Doppler com Laser através do equipamento Malvern ZetaSizer nano-ZS90, produzido pela *Malvern Instruments*.

O ELS é uma técnica utilizada para medir a mobilidade eletroforética das partículas em dispersão ou de moléculas em solução. Essa mobilidade é frequentemente convertida em potencial zeta para possibilitar a comparação de materiais em diferentes condições experimentais. O princípio físico fundamental desta técnica é o da eletroforese por efeito doppler: os eletrodos da cubeta geram um campo elétrico na dispersão coloidal que promove o movimento das nanopartículas e íons de acordo com o sinal de suas cargas (Figura 13(a)). Um feixe de laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$) incide na dispersão e a luz espalhada num ângulo de 17° é coletada no detector (Figura 13 (b)). Devido ao movimento eletroforético das partículas, a frequência da luz espalhada é diferente da frequência do feixe incidente devido ao efeito *Doppler*. A partir dessa diferença na frequência de luz, é possível calcular a velocidade da partícula, e conseqüentemente a sua mobilidade eletroforética. A velocidade em que as partículas se orientam após aplicado o campo elétrico é medida através da técnica patenteada pela *Malvern* de interferometrização a laser, chamada de espalhamento de luz com análise de fases (M3 PALS).

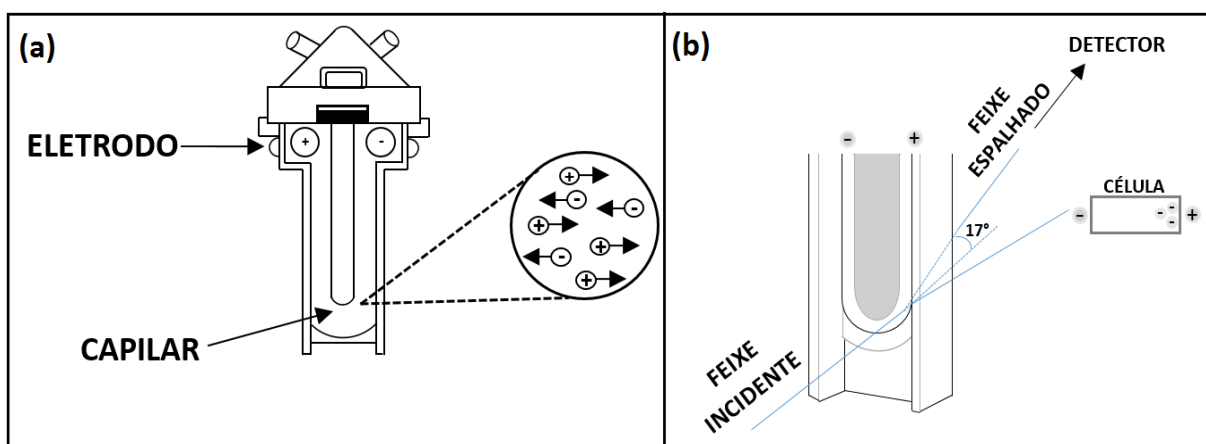


Figura 13: Esquema do funcionamento da eletroforese. (Figura adaptada. Fonte: (MALVERN INSTRUMENTS, 2004).

Com isso, para a realização das análises correspondentes, o ferrofluido foi diluído, com a utilização de HNO_3 pH = 2, à uma proporção de 0,005% da fração volumétrica (ϕ). Após a diluição, a amostra foi colocada, com o auxílio de uma seringa de 10 mL, dentro das cubetas correspondentes para tal análise (Figura 14) para então ser colocada no interior do equipamento para a realização das medidas.

Os experimentos foram realizados em 4 temperaturas distintas (15, 25, 35 e 45°C). As leituras do equipamento foram alteradas manualmente para obter dados mais concisos. Para tal, a cada leitura da mobilidade eletroforética, foram realizadas 200 medições da velocidade para então se obter uma medida média de μ_e . Ao todo, foram realizadas 5 leituras deste parâmetro para cada temperatura determinada. Após a obtenção da mobilidade eletroforética, foi possível calcular o valor do potencial zeta utilizando-se a equação de *Henry* (equação 12). Para cada temperatura foi determinado o valor do parâmetro $f(\kappa r)$, de acordo com a força iônica do meio e com o tamanho médio das nanopartículas.

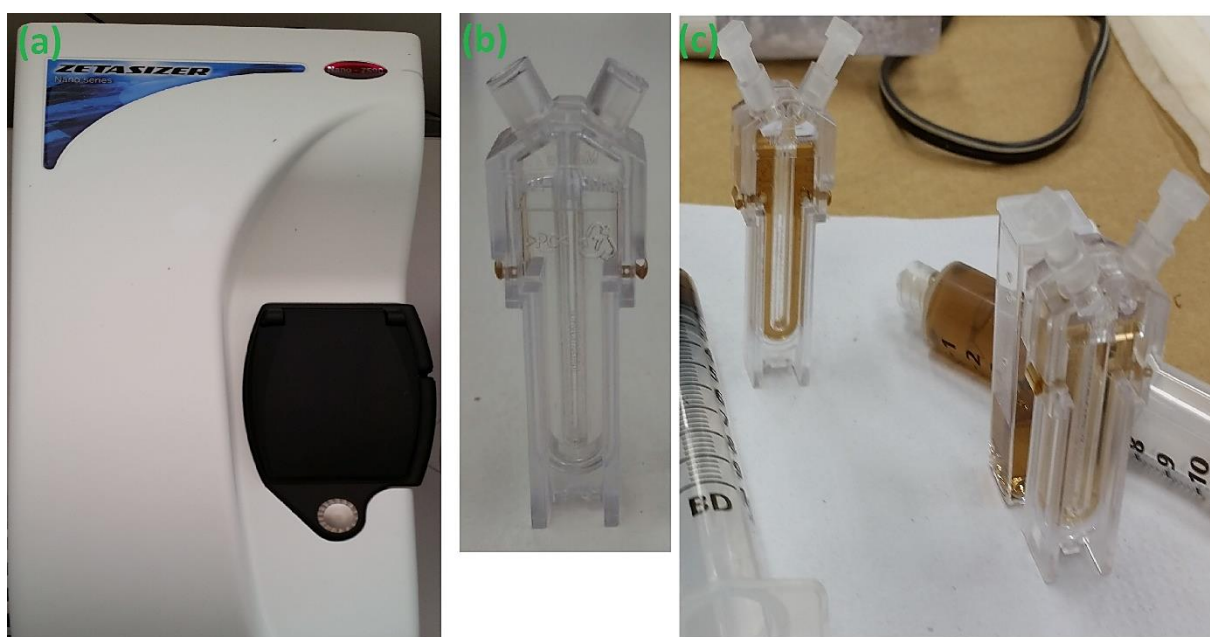


Figura 14: Etapas da determinação da eletroforese das nanopartículas: (a) equipamento Malvern Zetasizer Nano - SZ90; (b) cubeta modelo DTS-1070; (c) cubeta DTS-1070 preenchida com ferrofluido diluído pronto para ser analisado no equipamento.

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterizações Físico-Químicas

Os padrões dos difratogramas foram obtidos no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, como mostra a Figura 15. Os picos de alta intensidade representam as interferências construtivas nos planos cristalográficos e os seus respectivos índices de *Miller*. Os valores dos parâmetros de difração confirmam a estrutura espinélio das nanopartículas, uma vez que o valor médio da aresta da amostra corresponde a 0,832 nm, em excelente acordo com o valor do padrão da *American Society for Testing Materials (ASTM)* de 0,833 nm para uma estrutura cúbica.

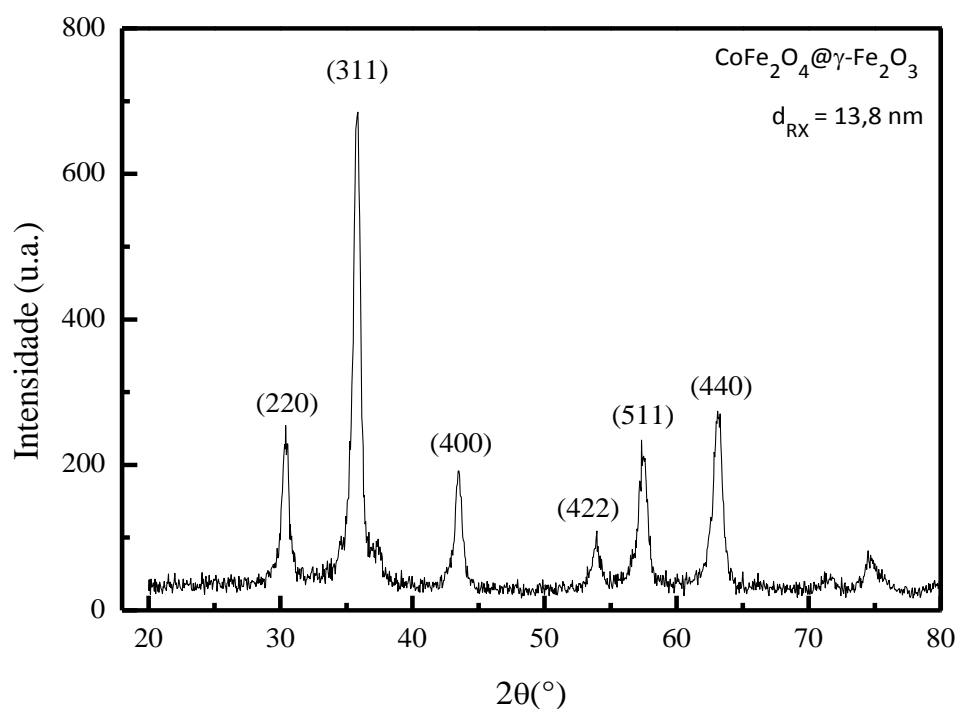


Figura 15: Difratograma de raios X da amostra WCo-1.

Os tamanhos médios das nanopartículas foram obtidos através da equação de *Scherrer* (equação 33), por meio da análise da largura a meia altura do pico de maior intensidade (311). O diâmetro médio obtido para a amostra foi de 13,8 nm, tamanho este que está de acordo com a caracterização realizada para amostras semelhantes utilizando os mesmos procedimentos por outros autores. (SEKU et al., 2018).

A morfologia e a polidispersão de tamanho das nanopartículas foram determinadas utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) (Figura 16).

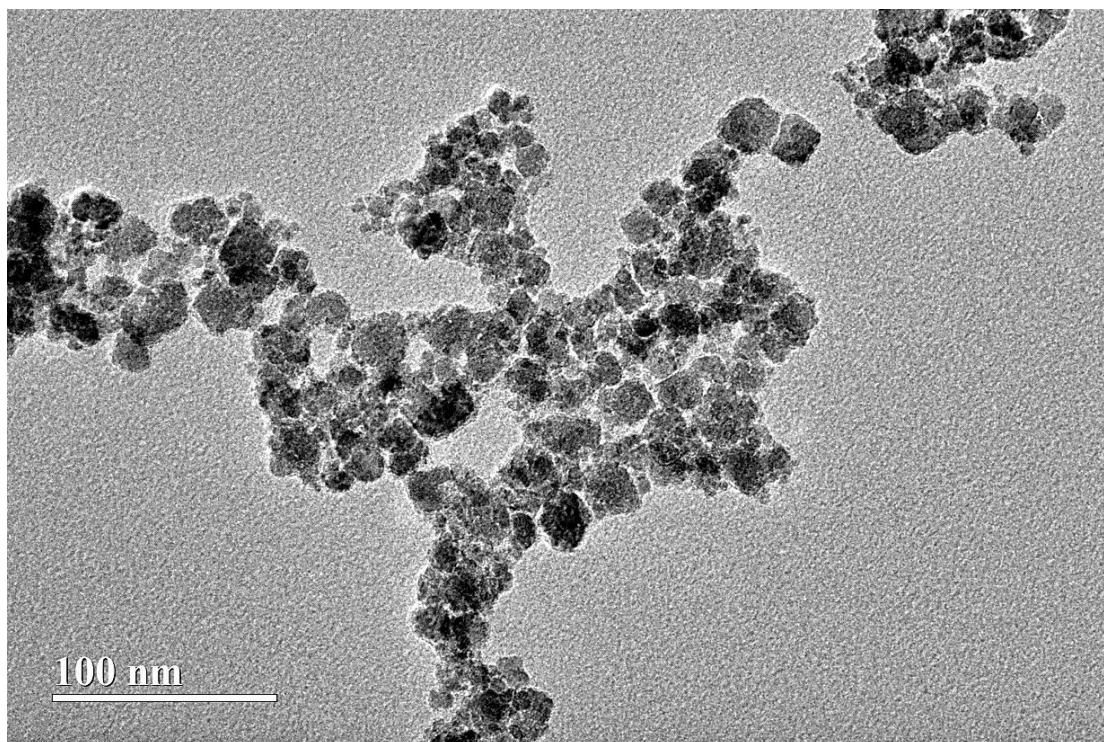


Figura 16: Imagem obtida por TEM da amostra WCo-1.

A imagem gerada pela TEM indica que as nanopartículas possuem geometria aproximadamente esférica e apresentam certa polidispersão em tamanho.

A Figura 17 mostra o histograma de distribuição de tamanhos, a partir da contagem de aproximadamente 500 partículas, que foi ajustado pela função de distribuição tipo log-normal.

Os resultados do ajuste revelam que a amostra apresenta uma polidispersão $s = 0,30$ e um tamanho característico de $d_0 = 13,1$ nm, (equação 34).

Nota-se uma pequena diferença dos valores de tamanho médio das nanopartículas quando comparadas as técnicas DRX e TEM, sendo observado um valor menor no caso da técnica TEM, como já verificado por outros autores (AQUINO et al., 2002).

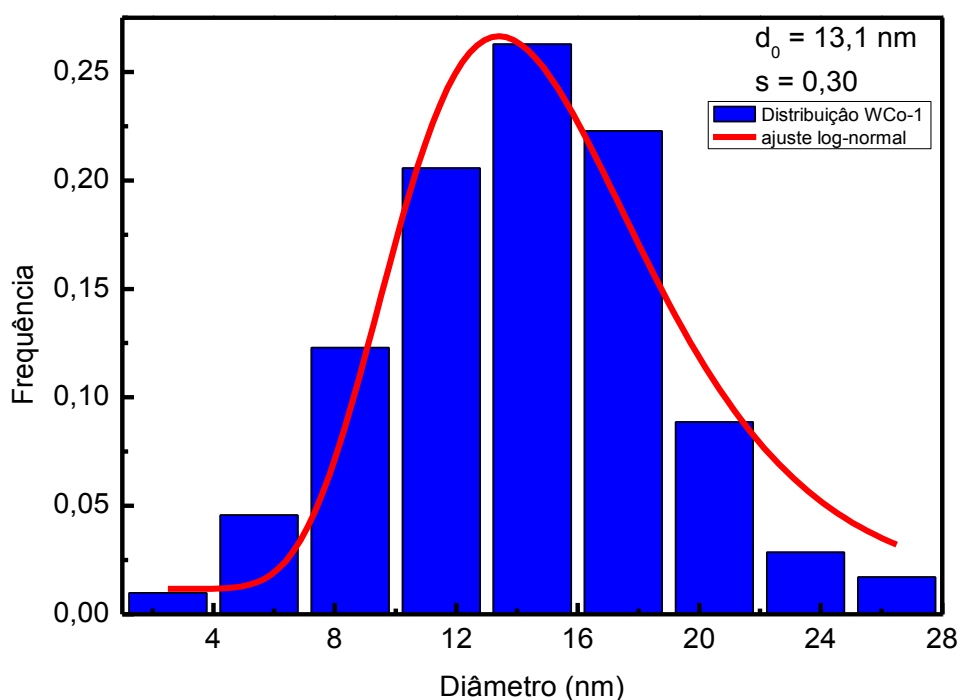


Figura 17: Histograma de distribuição de tamanhos das nanopartículas, ajustados com a função de distribuição log-normal.

Foi possível, a partir das dosagens químicas, obter os resultados da fração volumétrica, da composição química das dispersões aquosas dos coloides e a determinação da espessura da camada superficial de maghemita. Esses resultados estão relacionados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados da caracterização química das amostras investigadas.

$[\text{Fe}^{3+}]$ (mg.L ⁻¹)	$[\text{Co}^{2+}]$ (mg.L ⁻¹)	ϕ (%)	ϕ_{core} (%)	ϕ_{shell} (%)	e (nm)	ϕ_{shell}/ϕ
5,085	1,826	10,21	7,95	2,26	0,61	0,22

A relação ϕ_{shell}/ϕ encontrada está em bom acordo com resultados da literatura (CAMPOS et al., 2013). Além disso, foi calculada a espessura da camada de maghemita, por meio da equação 38, cujo valor é igual a 0,61 nm, o que corresponde a 75% da aresta da malha elementar da estrutura espinélio.

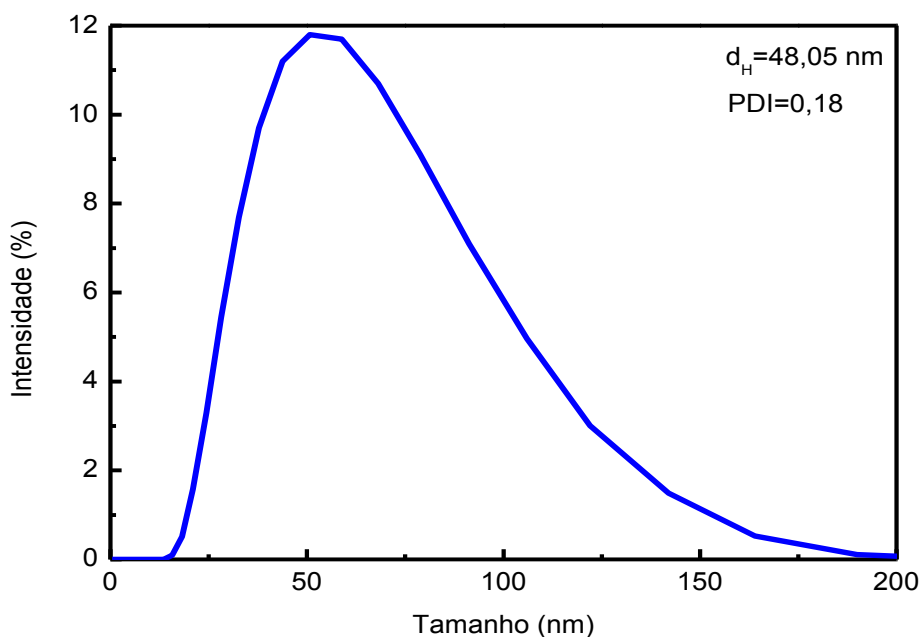


Figura 18: Distribuição do diâmetro médio hidrodinâmico do coloide.

A Figura 18 mostra a curva de distribuição do diâmetro médio hidrodinâmico do coloide magnético obtido pela técnica de DLS. O diâmetro médio encontrado d_H foi da ordem de 48,05 nm, o que está em bom acordo com valores referenciados na literatura para materiais semelhantes e recentemente publicados. Zablotsky et al, realizaram um estudo de comparação de diâmetro de nanopartículas de ouro em distribuição coloidal, utilizando os mesmos métodos utilizados nesse trabalho, (DRX, TEM, DLS) e obtiveram resultados para suas amostras de: tamanho cristalino 11,9 nm e diâmetro hidrodinâmico na ordem de 50,1 nm (ZABLOTSKY; BLUMS; HERRMANN, 2017). Pazik et al, realizou o mesmo estudo comparativo de diâmetros das nanopartículas, entretanto utilizando como amostras de estudo a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), ferrita de níquel (NiFe_2O_4) e uma estrutura mista de $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, obtendo resultados muito próximos ao encontrado nesse trabalho. Os resultados encontrados por eles para a ferrita mista de cobalto e níquel foram de: diâmetro cristalino de 11,4 nm e diâmetro hidrodinâmico na ordem de 54 nm (PAZIK et al., 2015).

A Tabela 2 apresenta os valores de diâmetro médio das nanopartículas, obtidos pelos métodos de DRX (d_{RX}), TEM (d_0), além da polidispersão (d_0 e d_H) e o diâmetro médio hidrodinâmico (d_H) do coloide.

Tabela 2: Valores de diâmetros médios das nanopartículas obtidos através de diferentes métodos de caracterização.

d_{RX} (nm)	d_0 (nm)	$s(d_0)$	d_H (nm)	$s(d_H)$
13,8	13,1	0,30	48,05	0,18

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, nota-se que o diâmetro hidrodinâmico apresentou valor muito mais elevado comparado aos diâmetros obtidos pelas técnicas de DRX e TEM. Isso se deve ao fato do d_H associar o tamanho cristalino das partículas com os contra-íons e as camadas de hidratação, sendo contabilizado como um só objeto (LETZEL et al., 2018). Além disso, de acordo com as condições do experimento, o valor de (κr) é da ordem de 2, o que significa que o comprimento da dupla camada elétrica corresponde à metade do raio cristalino médio das nanopartículas. Portanto, pode-se inferir que o valor do diâmetro hidrodinâmico determinado está superestimado, provavelmente pela presença de pequenos agregados na dispersão coloidal.

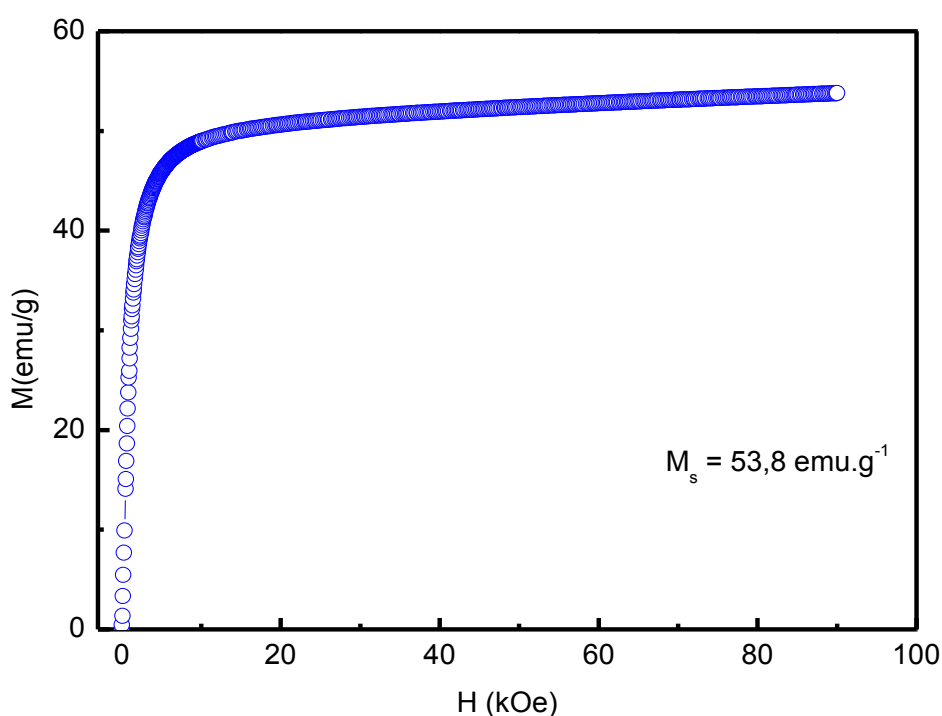


Figura 19: Curva de magnetização em função do campo magnético externo aplicado.

A curva de magnetização da amostra investigada em função do campo magnético é apresentada na Figura 19, na qual é plotada a magnetização em função do campo magnético aplicado, de 0 a 90 kOe, medida a 300 K. Observa-se que a campo zero, a magnetização M é nula, além de ser uma função crescente ao campo magnético aplicado e não apresenta histerese nesse intervalo de campo magnético investigado. O valor da magnetização de saturação foi obtido através de uma análise simplificada do valor da magnetização máxima em 90 kOe, resultando na magnetização de aproximadamente 54 emu/g. Esse comportamento é típico de materiais superparamagnéticos, confirmando a existência de um núcleo magnético e a rotação do momento associado na presença de um campo magnético.

De forma genérica, os ferrofluidos compostos por nanopartículas à base de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), apresentam magnetização de saturação relativamente maior quando comparadas com outras ferritas (RAJENDRAN et al., 2001).

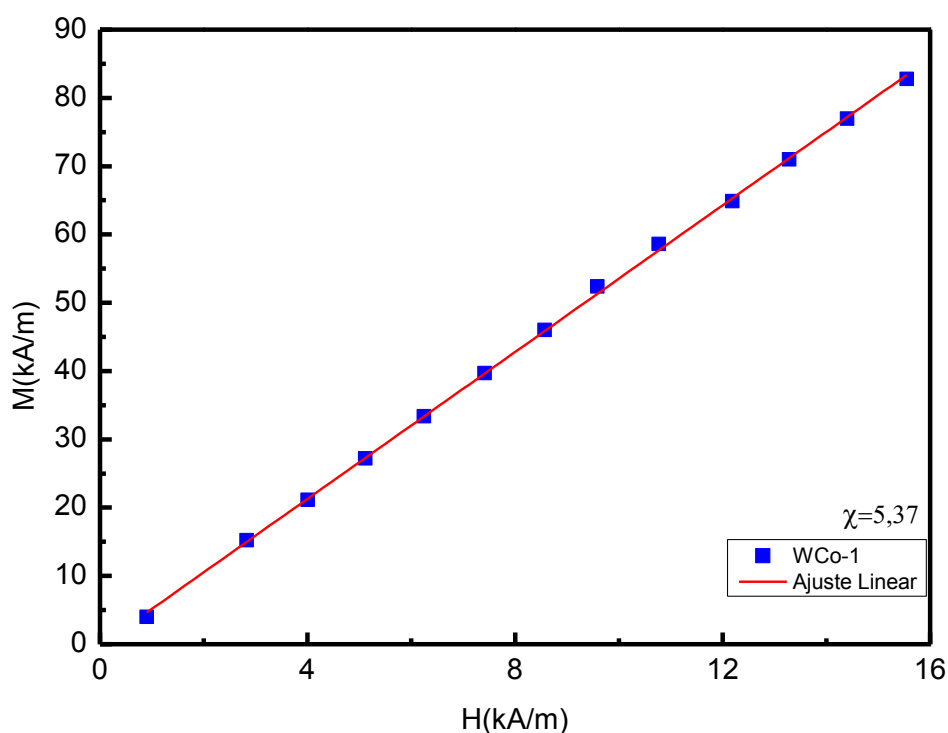


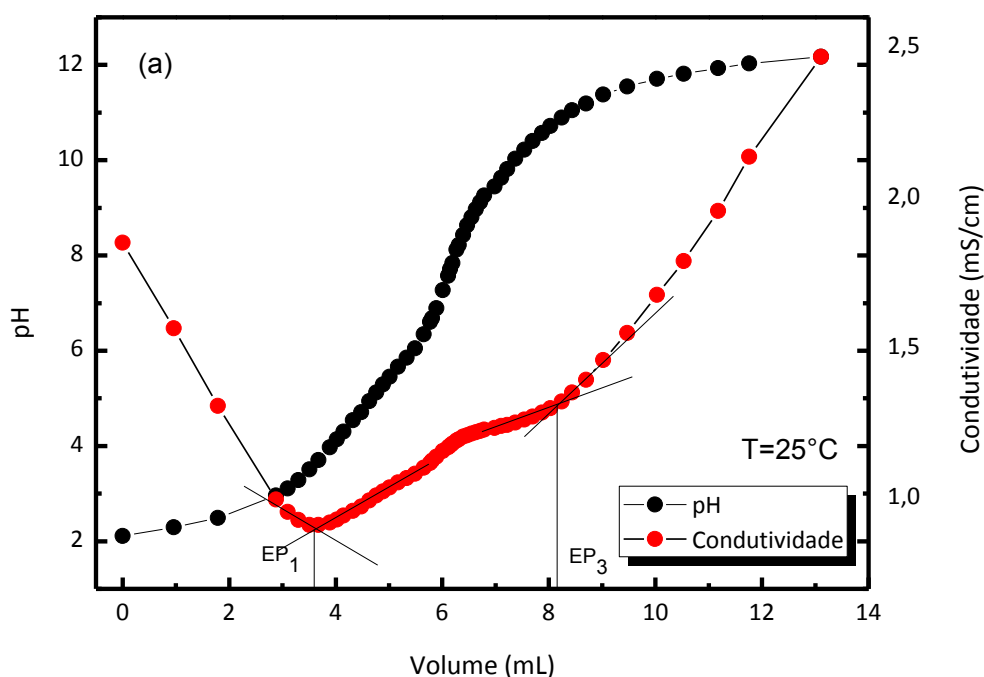
Figura 20: Curva de magnetização em função do campo magnético externo aplicado em temperatura ambiente e ajustada linearmente (amostra do tipo pó).

Os ferrofluidos, a temperatura ambiente e na ausência de um campo magnético externo, têm suas nanopartículas descrevendo movimento *browniano*. Com isso, os seus momentos magnéticos estão orientados de maneira aleatória, o que torna a magnetização global do ferrofluidos nula. Essa orientação muda quando um campo magnético é aplicado, pois essas nanopartículas tendem a se orientar na mesma direção do campo, resultando em uma magnetização diferente de zero. Nota-se então, que o comportamento da magnetização é reversível e o fluido apresenta sempre um paramagnetismo gigante (superparamagnetismo) (HUMBE et al., 2018).

O valor experimental da susceptibilidade magnética das nanopartículas foi determinado a partir do valor do coeficiente angular obtido de um ajuste linear em baixo campo da curva de magnetização em função do campo magnético aplicado (Figura 20). De acordo com a equação 43, a susceptibilidade inicial foi então determinada resultando no valor de 5,37.

3.2 Resultados da Determinação da Densidade de Carga Superficial

A Figura 21 exibe as curvas de titulação potenciométrica-conduzimétrica da amostra investigada para 3 temperaturas distintas.



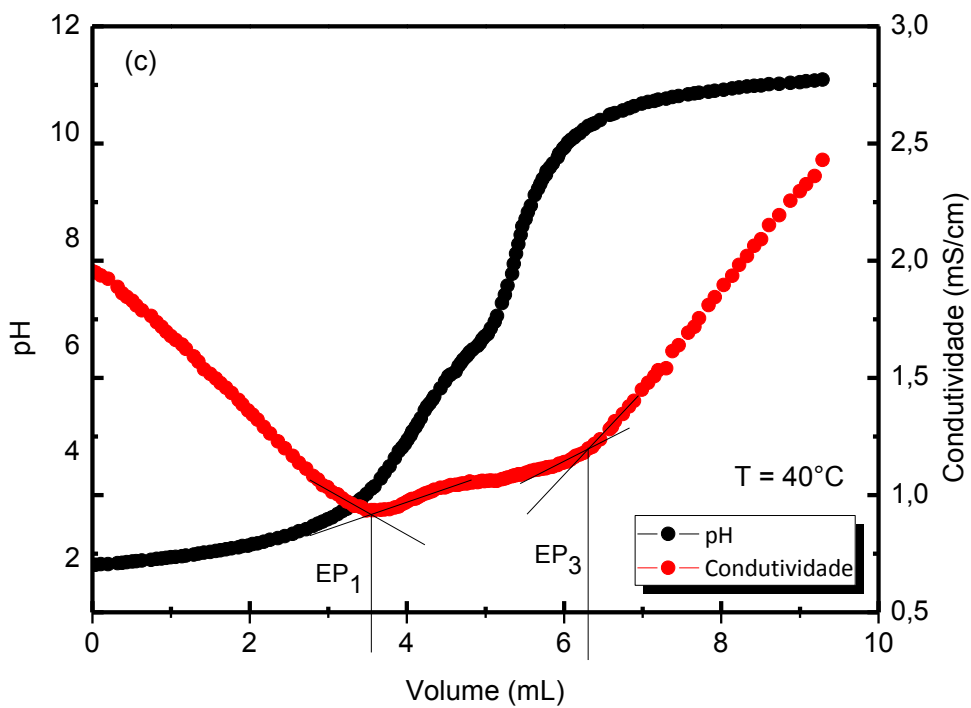
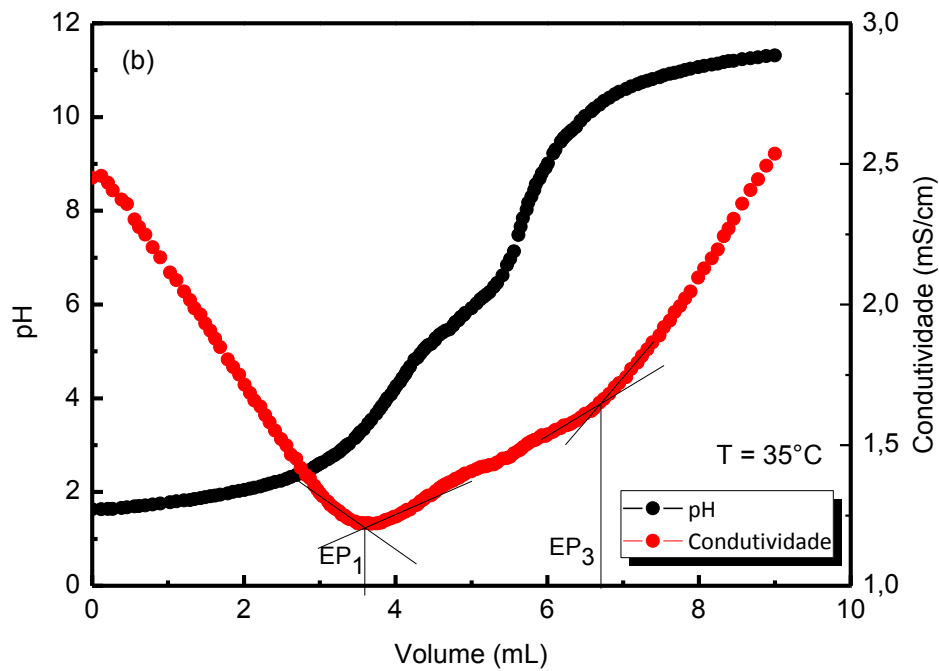


Figura 21: Curvas de titulação do coloide através do MPC à 25°C (a), 35°C (b) e 40°C (c).

As curvas potenciométricas e condutimétricas simultâneas podem ser divididas em três regiões principais, as quais são delimitadas por pontos de equivalência (EP₁, EP₂ e EP₃), determinados através da técnica de extrapolação das porções lineares (CAMPOS et al., 2017). A primeira região do gráfico EP₁ mostra uma diminuição brusca na condutividade à medida em que é adicionado o titulante (NaOH). Isso se deve à neutralização dos íons livres H₃O⁺, provenientes do ácido forte utilizado no processo de peptização das nanopartículas. Então, a referida região EP₁ corresponde à neutralização do ácido forte no seio da dispersão. A segunda região onde se localiza o EP₂, está relacionada à titulação dos prótons dos sítios ≡MOH₂⁺ e ≡MOH da superfície das nanopartículas. O EP₂ corresponde à semissoma de EP₁ e EP₃, uma vez que o volume para se neutralizar os sítios ≡MOH₂⁺ e ≡MOH é o mesmo. A terceira região EP₃ refere-se ao excesso de reagente alcalino adicionado no curso da titulação, o que faz com que ocorra um aumento abrupto da condutividade elétrica do meio.

Após a determinação dos pontos de equivalência, a concentração total dos sítios superficiais (C_T) foi calculada utilizando a equação de balanço de massas, possibilitando também determinar o valor de saturação da densidade de carga superficial (σ₀^{sat}) através da equação 9. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Valor da saturação da densidade de carga superficial (σ₀^{sat}), concentração total dos sítios superficiais (C_T), e valor do ponto de carga nula determinados para cada temperatura.

Temperatura (°C)	C _T (mol.L ⁻¹)	σ ₀ ^{sat} (C m ⁻²)	pK ₁	pK ₂	PCN
25	6,67 x 10 ⁻³	0,32 ± 0,01	4,86	9,16	7,01
35	3,86 x 10 ⁻³	0,17 ± 0,01	4,84	9,02	6,93
40	3,48 x 10 ⁻³	0,15 ± 0,01	4,83	8,95	6,88

3.2.1 Análise da dependência da densidade de carga superficial com pH

A Figura 22 mostra a variação da densidade de carga superficial em função do pH para três temperaturas distintas. Como se pode verificar, independentemente da temperatura, o perfil das curvas é o mesmo: a carga superficial está saturada para pH ≤ 3,0 e pH ≥ 11,0, enquanto na região de pH neutralidade a carga tende a ser nula.

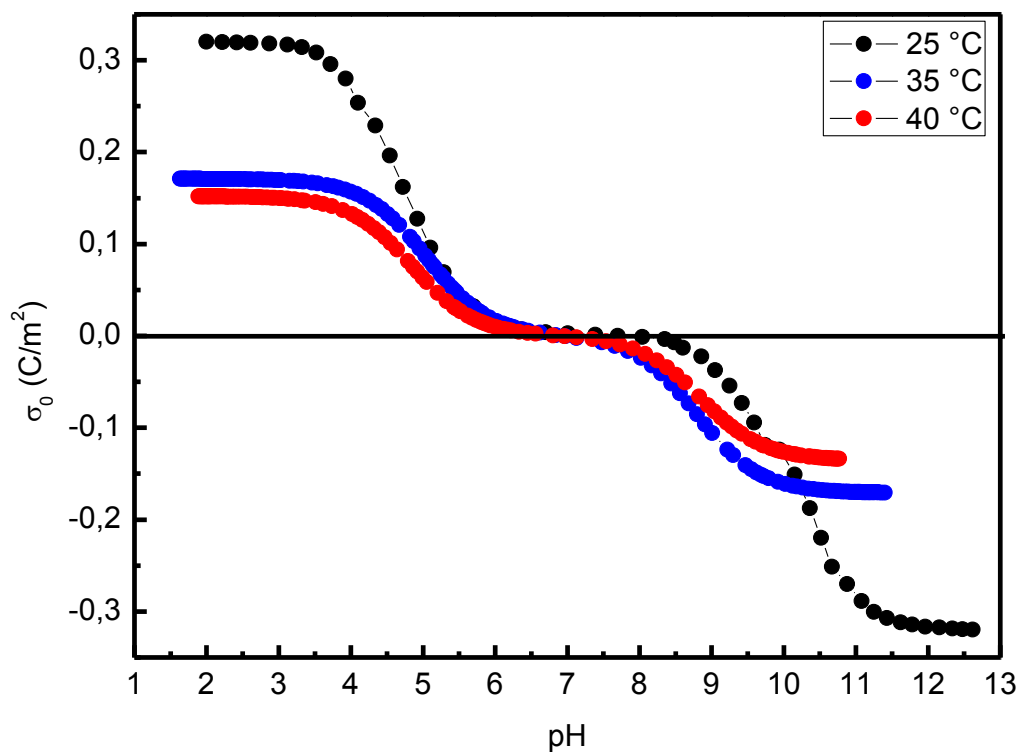


Figura 22: Dependência da densidade de carga superficial com pH.

Como se pode verificar nos resultados expressos na Tabela 3, houve uma importante redução no valor da saturação da densidade de carga superficial com o aumento da temperatura. Também é possível notar um comportamento similar em relação ao ponto de PCN, que também sofre diminuição, porém de maneira mais discreta. Esses resultados serão explicados a partir da análise termodinâmica, que será discutida na próxima seção. O comportamento da carga superficial e do PCN evidenciado também foi verificado no caso de coloides aquosos à base de partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (IRSHAD et al., 2014) e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MUSTAFA et al., 1998).

3.3 Resultados do Estudo Termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados a partir dos dados do ajuste linear das curvas de $[1/2 pK_w - PCN]$ em função de $1/T$ (Figura 23), de acordo com o formalismo de *Berube e De Bruyn* (BERUBE; DEBRUYN, 1968).

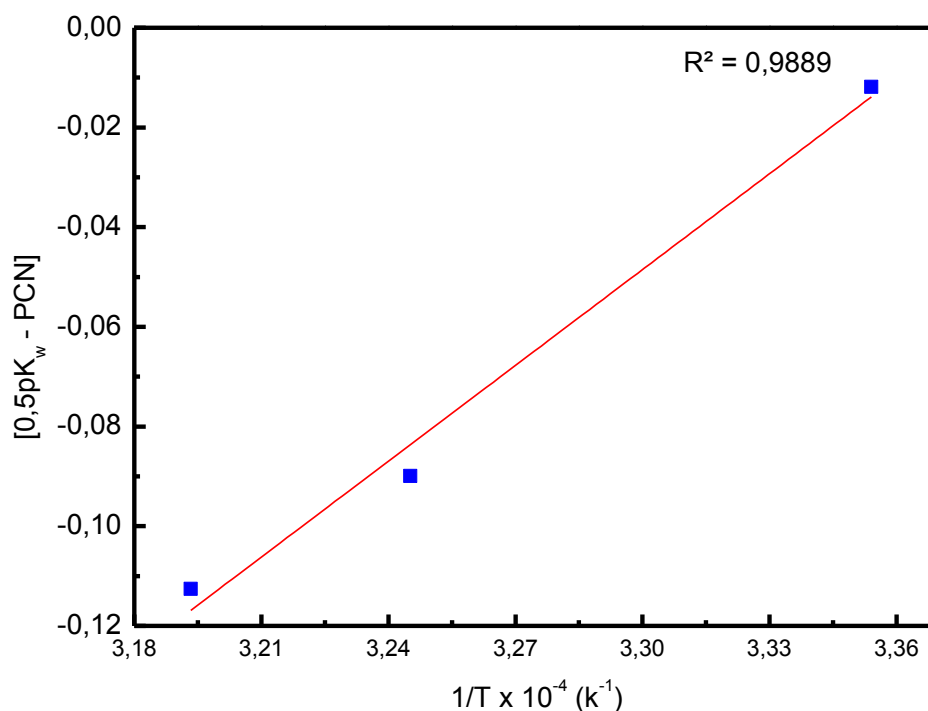


Figura 23: Ajuste linear da curva de $[1/2 pK_w - PCN]$ com o inverso da temperatura, para a determinação dos parâmetros termodinâmicos do processo de protonação-desprotonação dos sítios superficiais das nanopartículas.

A partir da inclinação e do coeficiente angular da curva ajustada, respectivamente, foi possível obter os valores da variação de entalpia ($\Delta_{dp}H$) e de entropia ($\Delta_{dp}S$) do processo de desprotonação-protonação. Dessa forma, foi calculada a variação de energia livre do processo ($\Delta_{dp}G$) com o auxílio da equação 27. Esses resultados, juntamente com os valores do cologaritmo da constante de autoionização da água (pK_w) em função da temperatura são apresentados na Tabela 4:

Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir do formalismo *de Berube e De Bruyn* (BERUBE; DEBRUYN, 1968).

T (K)	PCN	pK_w	$\Delta_{dp}H$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{dp}S$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta_{dp}G$ (kJ mol ⁻¹)
298,15	7,01	13,99			-39,1
308,15	6,93	13,68	24,51	213,4	-41,2
313,15	6,88	13,54			-42,3

Os valores positivos relacionados à variação de entalpia revelam que o processo de desprotonação dos sítios superficiais (equação 20) é de natureza endotérmica. Esse resultado indica que a elevação da temperatura provoca deslocamento dos equilíbrios da equação 20 para direita, o que explica a redução dos valores de pK e, conseqüentemente, do PCN. Esse comportamento também pode ser explicado com auxílio da equação de *van't Hoff* (equação 46):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad \text{eq. 46}$$

ou seja, como $\Delta_{dp}H > 0$ isso implica que $d \ln K / dT > 0$, isto é, K aumenta com a elevação de T . Como $pK = -\log K$, conclui-se que, nessas condições, os valores de pK 's decrescem com o aumento da temperatura, da mesma forma que PCN, uma vez que $PCN = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$, como verificado nos resultados listados na tabela (MUSTAFA et al., 1998) (BLESA et al., 1984) (STUMM; MORGAN, 1981).

A redução dos valores dos pK s com o aumento da temperatura permite se explicar o comportamento das curvas σ_0 x pH na região próxima ao PCN. Com a elevação da temperatura, diminui-se o número de sítios $\equiv MOH_2^+$ e aumenta-se o número de sítios $\equiv MO^-$ o que é compatível com a redução de σ_0 com o aumento da temperatura para $pH < PCN$ e aumento de $|\sigma_0|$ com o aumento da temperatura para $pH > PCN$ (Figura 22).

O resultado da variação de entalpia do processo também fornece informações importantes sobre o mecanismo de desprotonação-protonação na interface superfície-solução. Por ser uma variação positiva, infere-se que o calor consumido na quebra da ligação H–O dos grupos superficiais excede o calor liberado na formação da ligação H–O no íon hidrônio, como mostra esquematicamente a Figura 24.

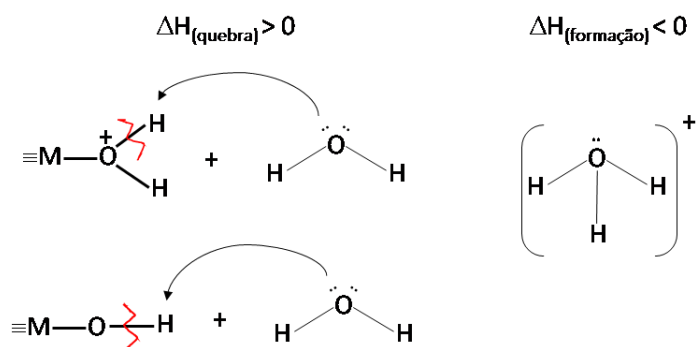


Figura 24: Esquema da quebra/formação de ligações no processo de desprotonação dos sítios superficiais. O calor necessário para desprotonar os sítios superficiais. O calor necessário para desprotonar os sítios superficiais ($\Delta H_{\text{(quebra)}}$) é superior ao calor liberado para formar a ligação H–O no íon hidrônio ($\Delta H_{\text{(formação)}}$).

A Tabela 4 também mostra que o processo de desprotonação (equação 20) ocorre com aumento de entropia na interface superfície-dispersão. Esse resultado pode ser entendido como uma entropia translacional extra ganha pelos íons H^+ após o processo de desprotonação. Com efeito, na forma de íon hidrônio, os íons H^+ adquirem uma mobilidade muito maior, devido ao movimento browniano mais intenso, comparado à mobilidade quando se encontram na superfície da partícula.

Os valores negativos de $\Delta_{dp}G$ indicam que o processo de desprotonação dos sítios superficiais (equação 20) das nanopartículas na interface superfície/dispersão é de natureza espontânea. Ainda, os resultados da tabela mostram que com o aumento da temperatura a variação de energia livre do sistema tornou-se mais negativa, corroborando o fato de a desprotonação dos sítios superficiais ser favorecida em mais altas temperaturas (AWWAD; FARHAN, 2012).

3.4 Análise da dependência do Potencial Zeta com a Temperatura

O potencial zeta das nanopartículas foi calculado em pH = 2,0 por meio da equação de Henry (equação 12) a partir dos experimentos de ELS e seu comportamento em função da temperatura é mostrado na Figura 25. De acordo com as condições dos experimentos e com o valor do diâmetro médio das nanopartículas, o parâmetro $f(\kappa r)$ da função de Henry foi calculado para cada temperatura (equação 13), obtendo-se um valor aproximado de 1,07.

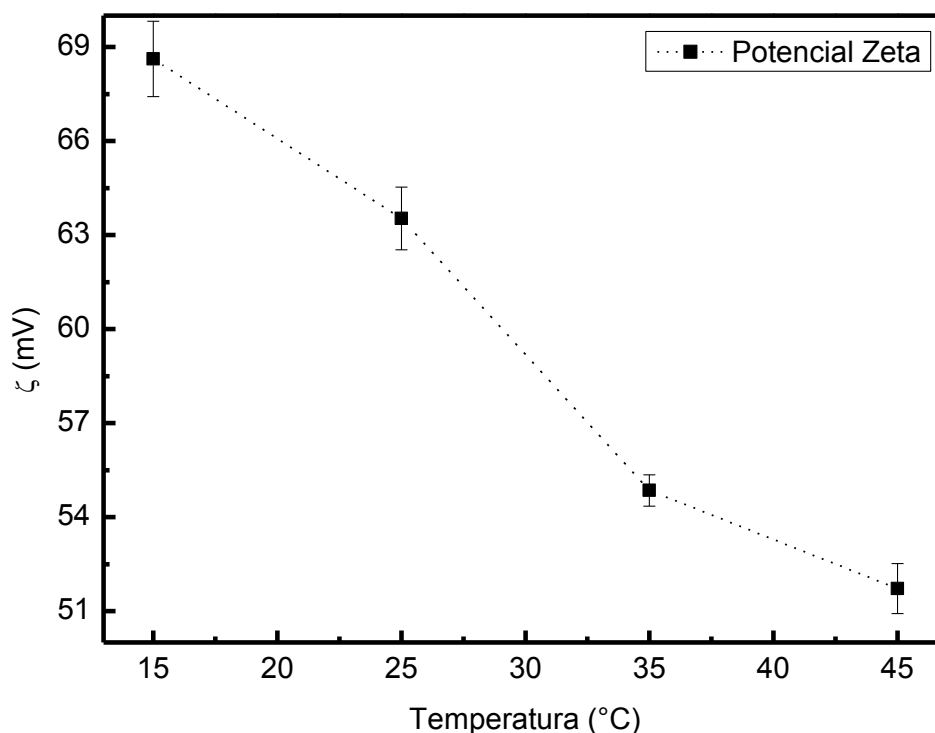


Figura 25: Dependência do potencial zeta com a temperatura.

Observa-se que o potencial zeta diminui significativamente com o aumento da temperatura, em bom acordo com a literatura no caso de sistema similares Suganthi e Rajan (SUGANTHI; RAJAN, 2012) utilizando nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) analisaram o comportamento do potencial zeta com alteração na temperatura utilizando o mesmo equipamento e técnica utilizados nesse trabalho e obtiveram resultados semelhantes aos apresentados neste trabalho. Além desses autores, outros reportam o mesmo

comportamento (RETAMAL MARÍN; BABICK; HILLEMANN, 2017); (RODRIGUEZ-SANTIAGO; FEDKIN; LVOV, 2012) e (DAS, 2017). Apesar de a dependência do potencial zeta com a temperatura ser uma questão de grande importância, sobretudo na estabilidade coloidal, muito pouco se tem relatado sobre o assunto na literatura.

Para investigar esse comportamento é necessário analisar quantitativamente os parâmetros que interferem no potencial zeta. Há duas contribuições principais: a eletroforética, de acordo com os parâmetros da equação de *Henry*, e a eletrostática, associada à concentração de sítios superficiais carregados em função da temperatura.

Objetivando-se avaliar a contribuição dos parâmetros eletroforéticos no valor do potencial zeta das partículas, foi plotada a variação da viscosidade, da mobilidade eletroforética e da constante dielétrica do meio, individualmente, em função da temperatura, com base na equação de *Henry* (Figura 26).

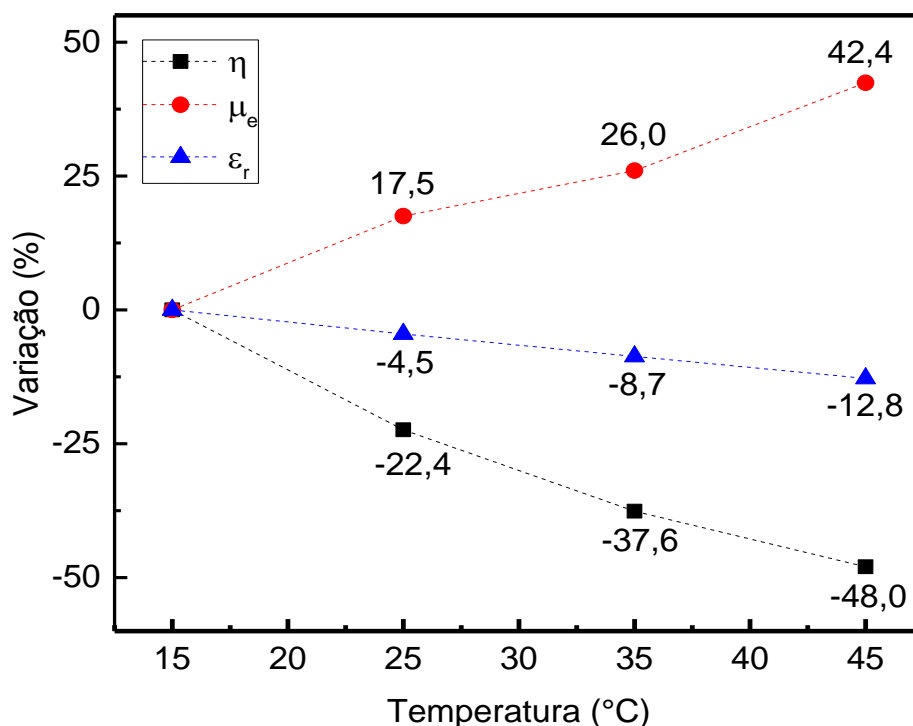


Figura 26: Variação percentual da mobilidade eletroforética, viscosidade e constante dielétrica do meio, em função da temperatura.

Como se pode observar, com relação aos parâmetros eletroforéticos, a viscosidade, a constante dielétrica do meio e a mobilidade eletroforética sofrem variações com a mudança na temperatura (RODRIGUEZ-SANTIAGO; FEDKIN; LVOV, 2012). Mais especificamente, a mobilidade eletroforética aumenta com a temperatura, pois quanto maior a temperatura, maior a agitação das partículas ocasionando maior velocidade de deslocamento (HSU et al., 2012). Com relação à permissividade do meio, esta diminui suavemente com o aumento de temperatura (VENDITTI; XUAN; LI, 2006). Finalmente, a viscosidade do meio líquido diminui fortemente com a elevação de temperatura como consequência da diminuição da intensidade das forças intermoleculares no solvente.

Relacionando os parâmetros eletroforéticos, através da equação de *Henry* (equação 12) é possível verificar que o seu produto $\frac{\mu\eta}{\epsilon_r}$ decai com o aumento da temperatura, mesmo que isoladamente o valor da mobilidade aumente com esse parâmetro. Portanto, infere-se que a contribuição eletroforética no comportamento do potencial zeta observado é resultante majoritariamente de um efeito de redução drástica de arrasto viscoso devido ao aumento da temperatura (CARLSON; KAWATRA, 2013).

Para se avaliar a contribuição do efeito eletrostático no valor do potencial zeta das nanopartículas, plotou-se o valor de densidade superficial de carga, em pH = 2,0, e o potencial zeta em função da temperatura (Figura 27). Como se pode verificar, o decréscimo do potencial zeta é acompanhando da redução da densidade superficial de carga na região de pH analisada. Infere-se, portanto, que o efeito de desprotonação dos sítios superficiais das nanopartículas para pH < PCN com o aumento da temperatura implica forte redução no valor do potencial elétrico superficial e, portanto, no valor do potencial zeta.

Em síntese, o comportamento do potencial zeta das nanopartículas (pH = 2,0) em função da temperatura resulta de dois efeitos combinados:

- Efeito eletroforético: dominado pela viscosidade do meio, cuja redução com a elevação da temperatura contribui para a diminuição do potencial zeta; e
- Efeito eletrostático: relacionado à concentração de sítios superficiais carregados, cuja redução com a elevação da temperatura contribui para a diminuição do potencial zeta.

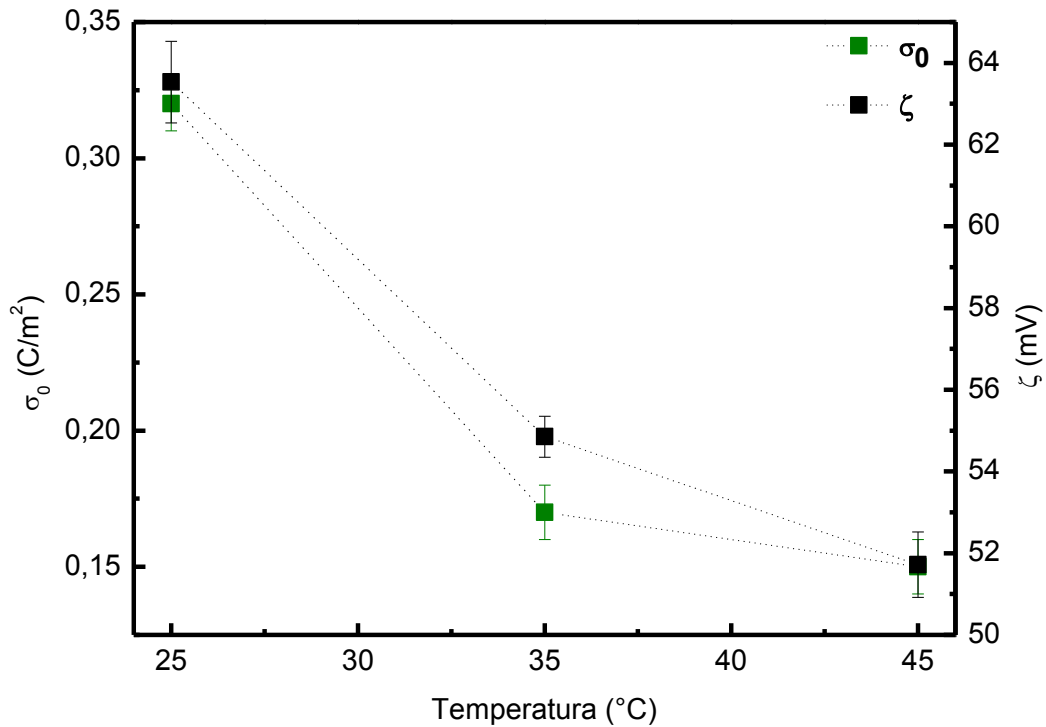


Figura 27: Comparação da dependência do potencial zeta e da densidade superficial de carga das nanopartículas com a temperatura.

Os resultados da dependência do potencial zeta e da carga superficial das nanopartículas com a temperatura corroboram o comportamento termofílico do efeito de *Soret* de ferroluidos estabilizados em meio ácido (SEHNEM et al., 2014). De fato, como verificado neste trabalho, em pH baixo, os valores da densidade de carga superficial e o potencial zeta das partículas decrescem com a elevação da temperatura, resultando na diminuição da magnitude da energia de interação repulsiva e, portanto, afetando o balanço de interações entre as nanopartículas. Dessa forma, em um experimento típico de termodifusão em pH ácido, a distância média entre partículas é menor nas regiões mais quentes. Em decorrência, estabelece-se um gradiente negativo de concentração, logo uma maior fração de nanopartículas encontra-se nessas regiões quentes, o que caracteriza o comportamento termofílico.

CONCLUSÃO E FUTURAS PROPOSTAS

O coloide magnético à base de nanopartículas *core-shell* do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ obtido pelo método de coprecipitação hidrotermal em meio alcalino foi sintetizado com sucesso. As nanopartículas que compõe o ferrofluido foram caracterizadas estrutural e morfológicamente através da difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão apresentando tamanho médio e característico de 13,8 nm e 13,1 nm, respectivamente, além de uma polidispersão na ordem de 0,3. Através do espalhamento dinâmico de luz à temperatura ambiente, foi determinado o tamanho hidrodinâmico da dispersão coloidal que resultou em 48,05 nm com uma polidispersão na ordem de 0,18. As propriedades magnéticas foram investigadas por medidas de magnetização à temperatura ambiente, sendo possível observar um comportamento típico de materiais superparamagnéticos. Os valores de magnetização de saturação e susceptibilidade magnética determinados para as nanopartículas foram 54 emu/g e 5,37, respectivamente.

Utilizando titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas, foi determinado o valor da saturação da carga superficial das nanopartículas em três temperaturas diferentes, que sofreu importante diminuição com o aumento da temperatura. Também foi possível notar um comportamento similar em relação ao ponto de carga nula, que também sofreu diminuição, porém de maneira mais discreta. Os estudos realizados indicam que a elevação da temperatura provoca deslocamento dos equilíbrios químicos que originam a densidade de carga superficial, resultando na desprotonação dos sítios superficiais em pH baixo.

Os valores do potencial zeta foram calculados, para quatro temperaturas distintas, em pH = 2,0, utilizando a equação de *Henry*, a partir de medidas de Eletroforese por efeito Doppler com Laser. Observou-se que o valor absoluto do potencial zeta diminuiu significativamente com o aumento da temperatura. Esse fato se deve há duas contribuições principais: uma eletrostática, que está associada à diminuição da concentração de sítios superficiais carregados em função da temperatura nessa região de pH e outra eletroforética, associada à parâmetros da equação de *Henry* (viscosidade, constante dielétrica elétrica do meio e a mobilidade eletroforética). Observou-se, em relação à contribuição eletroforética, que a mobilidade eletroforética aumenta com a variação da temperatura, enquanto à

constante dielétrica do meio diminui suavemente e a viscosidade do meio líquido diminui fortemente. Como resultado desses efeitos combinados, concluiu-se que a contribuição eletroforética no comportamento do potencial zeta resultou majoritariamente de um efeito de redução drástica de arrasto viscoso devido ao aumento da temperatura.

Os parâmetros termodinâmicos do processo de desprotonação-protonação dos sítios superficiais foram calculados através do formalismo *Bérubé e De Bruyn*. Os resultados revelaram que o processo de desprotonação é endotérmico, espontâneo e ocorre com aumento de desordem na interface nanopartículas/dispersão. Esse comportamento justifica não somente a redução significativa do potencial zeta, mas também a redução (aumento) da carga superficial para $\text{pH} < \text{PCN}$ ($\text{pH} > \text{PCN}$) com o aumento da temperatura. Finalmente, os resultados obtidos fornecem informações valiosas para compreender o comportamento termofílico de ferrofluidos estabilizados em meio ácido.

Como uma futura proposta, seria importante realizar um estudo semelhante a este, com ferrofluidos estabilizados em meio básico para observar o seu comportamento termodinâmico no processo de desprotonação-protonação dos sítios superficiais nessa região, além de analisar um possível comportamento termofóbico das nanopartículas. Também seria relevante um estudo comparativo em relação ao tamanho médio das nanopartículas, para se verificar a influência do diâmetro no comportamento termodinâmico do processo de desprotonação-protonação dos sítios superficiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL MAHROUQI, D.; VINOGRADOV, J.; JACKSON, M. D. Temperature dependence of the zeta potential in intact natural carbonates. **Geophysical Research Letters**, v. 43, n. 22, p. 11,578-11,587, 2016.
- AQUINO, R. et al. Size control of MnFe₂O₄ nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 252, p. 23–25, 2002.
- ASTRUC, D.; LU, F.; ARANZAES, J. R. Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 48, p. 7852–7872, 2005.
- AWWAD, A. M.; FARHAN, A. M. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamics of Biosorption of Lead (II) Copper (II) and Cadmium (II) Ions from Aqueous Solutions onto Olive Leaves Powder. **American Journal of Chemistry**, v. 2, n. 4, p. 238–244, 2012.
- BACRI, J. C. et al. Forced rayleigh experiment in a magnetic fluid. **Physical Review Letters**, v. 74, n. 25, p. 5032–5035, 1995.
- BALYAN, M. K. X-ray Bragg diffraction with allowance for the second derivatives of amplitudes in dynamical diffraction equations. **Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences)**, v. 49, n. 4, p. 180–187, 2014.
- BERUBE, Y. G.; DEBRUYN, P. L. Adsorption at Rutile-Solution Interface .I. Thermodynamic and Experimental Study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 27, n. 2, p. 305-, 1968.
- BLESA, M. A. et al. The influence of temperature on the interface magnetite-aqueous electrolyte solution. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 101, n. 2, p. 410–418, 1984.
- BLESA, M. A. et al. The interaction of metal oxide surfaces with complexing agents dissolved in water. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 31–63, 2000.
- BÖNNEMANN, H. et al. A size-selective synthesis of air stable colloidal magnetic cobalt nanoparticles. **Inorganica Chimica Acta**, v. 350, p. 617–624, 2003.
- BURELBACH, J. et al. Colloidal motion under the action of a thermophoretic force. **Journal of Chemical Physics**, v. 147, n. 9, 2017.
- CAMPOS, A. F. et al. Surface Charge Density Determination in Water Based Magnetic Colloids : v. 20, n. 6, p. 1729–1734, 2017.
- CAMPOS, A. F. C. et al. Nanoparticles superficial density of charge in electric double-layered

magnetic fluid: A conductimetric and potentiometric approach. **European Physical Journal E**, v. 6, n. 1, p. 29–35, 2001.

CAMPOS, A. F. C. et al. Influence of the spatial confinement at nanoscale on the structural surface charging in magnetic nanocolloids. **European Physical Journal E**, v. 36, n. 4, 2013.

CAMPOS, A.; MARINHO, E. X-DLVO Interactions between nanocolloidal magnetic particles: the quantitative interpretation of the pH-dependent phase diagram of EDL-MF. **Brazilian Journal of Physics**, v. 39, n. 1A, p. 230–235, 2009.

CARLSON, J. J.; KAWATRA, S. K. Factors affecting zeta potential of iron oxides. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 34, n. 5, p. 269–303, 2013.

CHEN, K.; BAKUZIS, A. F.; LUO, W. Improving surfactant grafting in magnetic colloids. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 18, p. 6379–6382, 2006.

COLOMBO, M. et al. Biological applications of magnetic nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 11, p. 4306, 2012.

COX, A. J.; DEWEERD, A. J.; LINDEN, J. An experiment to measure Mie and Rayleigh total scattering cross sections. **American Journal of Physics**, v. 70, n. 6, p. 620–625, 2002.

DAS, P. K. Effect of temperature on zeta potential of functionalized gold nanorod. **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 21, n. 5, p. 1–10, 2017.

DELGADO, A. V. et al. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, n. 2, p. 194–224, 2007.

DESHIIKAN, S. R.; PAPADOPOULOS, K. D. Modified Booth equation for the calculation of zeta potential. **Colloid & Polymer Science**, v. 276, p. 117–124, 1998.

DUHR, S.; ARDUINI, S.; BRAUN, D. Thermophoresis of DNA determined by microfluidic fluorescence. **European Physical Journal E**, v. 15, n. 3, p. 277–286, 2004.

FLOW, H. et al. Diffusion and Heat Flow in Liquids. v. 5, p. 793–794, 1962.

GABER, M. et al. Cu(II) complexes of monobasic bi- or tridentate (NO, NNO) azo dye ligands: Synthesis, characterization, and interaction with Cu-nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, v. 1032, p. 185–194, 2013.

GHOSH, S. et al. Colloidal stability of magnetic iron oxide nanoparticles: Influence of natural organic matter and synthetic polyelectrolytes. **Langmuir**, v. 27, n. 13, p. 8036–8043, 2011.

GOMES, J. D. A. et al. Synthesis of Core - Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids : Chemical and Magnetic Analysis. p. 6220–6227, 2008.

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995.

HSU, J. P. et al. Importance of temperature effect on the electrophoretic behavior of charge-regulated particles. **Langmuir**, v. 28, n. 1, p. 1013–1019, 2012.

HUMBE, A. V. et al. Rietveld refinement, morphology and superparamagnetism of nanocrystalline $\text{Ni}_{0.70-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.30}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite. **Ceramics International**, v. 44, n. 5, p. 5466–5472, 2018.

IMRAN, M. et al. Ferrofluid synthesis using oleic acid coated Fe_3O_4 nanoparticles dispersed in mineral oil for heat transfer applications Ferro fluid synthesis using oleic acid coated Fe_3O_4 nanoparticles dispersed in mineral oil for heat transfer applications. 2018.

IRSHAD, M. et al. **Effect of Temperature and Electrolyte Concentration on the Surface Charge Properties of $\text{Fe}(\text{OH})_3$** , 2014.

JIMÉNEZ-ÁNGELES, F. Effects of mixed discrete surface charges on the electrical double layer. **Physical Review E**, v. 86, n. 2, p. 21601, 2012.

KAISER, R.; MISKOLCZY, G. Some Applications of Ferrofluid Magnetic Colloids. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 6, n. 3, p. 694–698, 1970.

KOSMULSKI, M. Attempt To Determine Pristine Points of Zero Charge of Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , and HfO_2 . **Langmuir**, v. 13, n. 23, p. 6315–6320, 1997.

KUMAR, A.; AHUJA, M. Carboxymethyl gum kondagogu: Synthesis, characterization and evaluation as mucoadhesive polymer. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 637–643, 2012.

LETZEL, A. et al. Primary particle diameter differentiation and bimodality identification by five analytical methods using gold nanoparticle size distributions synthesized by pulsed laser ablation in liquids. **Applied Surface Science**, v. 435, p. 743–751, 2018.

LIANG, L. et al. Heterocoagulation of alumina and quartz studied by zeta potential distribution and particle size distribution measurements. **Powder Technology**, v. 309, p. 1–12, 2017.

LISJAK, D.; MERTELJ, A. Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications. **Progress in Materials Science**, v. 95, p. 286–328, 2018.

LIU, Y.; NAIDU, R.; MING, H. Surface electrochemical properties of red mud (bauxite residue): Zeta potential and surface charge density. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 394, n. 1, p. 451–457, 2013.

LU, H. M.; ZHENG, W. T.; JIANG, Q. Saturation magnetization of ferromagnetic and ferrimagnetic nanocrystals at room temperature. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40,

n. 2, p. 320–325, 2007.

LYKLEMA, J. Points of zero charge in the presence of specific adsorption. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 99, n. 1, p. 109–117, 1984.

MALVERN INSTRUMENTS. Zetasizer Nano Series User Manual. **Department of Biochemistry Biophysics Facility , University of Chambridge**, n. 2, p. 207, 2004.

MARTÍNEZ-PEDRERO, F. et al. Structure and stability of aggregates formed by electrical double-layered magnetic particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 306, n. 1–3 SPEC. ISS., p. 158–165, 2007.

MASHINCHIAN, O. et al. Nanocosmetics: bebefitis and risks. **BioImpacts**, v. 4, n. 3, p. 149–166, 2017.

MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 17, n. 2, p. 1247–1248, 1981.

MOTA, J. A. Mechanics of the scrolling and folding of graphene. **Physiological measurement**, n. February 2016, p. 0–39, 2018.

MOURDIKLOUDIS, S.; LIZ-MARZA, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. 2013.

MUSTAFA, S. et al. Temperature effect on the surface charge properties of γ -Al₂O₃. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 204, n. 2, p. 284–293, 1998.

NEHER, S. H.; KLEIN, H.; KUHS, W. F. Determination of crystal size distributions in alumina ceramics by a novel X-ray diffraction procedure. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 3, p. 1381–1392, 2018.

NING, H.; DHONT, J. K. G.; WIEGAND, S. Thermal-diffusive behavior of a dilute solution of charged colloids. **Langmuir**, v. 24, n. 6, p. 2426–2432, 2008.

PANKHURST, Q. et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, p. 1–16, 2003.

PAPELL, S. . Low Viscosity Magnetic Fluid Obtained By the Colloidal Suspension Of Magnetic Particles. p. 9–12, 1965.

PAZIK, R. et al. Synthesis, Structural Features, Cytotoxicity, and Magnetic Properties of Colloidal Ferrite Spinel Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄(0.1 ≤ x ≤ 0.9) Nanoparticles. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, n. 28, p. 4750–4760, 2015.

RAJENDRAN, M. et al. Magnetic properties of nanocrystalline CoFe₂O₄ powders prepared at room temperature: Variation with crystallite size. **Journal of Magnetism and Magnetic**

Materials, v. 232, n. 1–2, p. 71–83, 2001.

RAY, P. C. Size and Shape Dependent Second Order Nonlinear Optical Properties of Nanomaterials and Their Application in Biological and Chemical Sensing. **Chem. Rev.**, v. 110, p. 5332–5365, 2010.

RETAMAL MARÍN, R. R.; BABICK, F.; HILLEMANN, L. Zeta potential measurements for non-spherical colloidal particles – Practical issues of characterisation of interfacial properties of nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 532, n. April, p. 516–521, 2017.

RODRIGUEZ-SANTIAGO, V.; FEDKIN, M. V.; LVOV, S. N. Protonation enthalpies of metal oxides from high temperature electrophoresis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 371, n. 1, p. 136–143, 2012.

SAMUEL C.N. TANG, I. M. C. LO. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. **Water Research**, v. 7, n. 8, p. 2613–2632, 2013.

SAVITHA, S.; BHATTACHARYA, S. Synthesis and Characterization of Magnetic Colloids. **Macromolecular Symposia**, v. 376, n. 1, p. 3–7, 2017.

SCHMIDT, A. M. Thermoresponsive magnetic colloids. **Colloid and Polymer Science**, v. 285, n. 9, p. 953–966, 2007.

SCHROEDER, A. et al. Treating metastatic cancer with nanotechnology. **Nature Reviews Cancer**, v. 12, n. 1, p. 39–50, 2012.

SEHNEM, A. L. et al. Thermodiffusion in positively charged magnetic colloids: Influence of the particle diameter. **Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 89, n. 3, p. 1–7, 2014.

SEKU, K. et al. Hydrothermal synthesis of Copper nanoparticles, characterization and their biological applications. **International Journal of Nano Dimension**, v. 9, n. 1, p. 7–14, 2018.

SHAW, D. J. **Introduction to colloid and surface chemistry**. ELSEVIER S ed. EUA: [s.n.].

SOUSA, M. H. et al. New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 6, p. 1168–1175, 2001.

SPIEKER, W. A.; REGALBUTO, J. R. A fundamental model of platinum impregnation onto alumina. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 11, p. 3491–3504, 2001.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. *Aquatic Chemistry*. v. 2, p. 599–684, 1981.

SUGANTHI, K. S.; RAJAN, K. S. Temperature induced changes in ZnO-water nanofluid: Zeta

potential, size distribution and viscosity profiles. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 55, n. 25–26, p. 7969–7980, 2012.

TOMBÁČZ, E. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: Recent trends in design and synthesis of magnetoresponsive nanosystems. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 468, n. 3, p. 442–453, 2015.

TOURINHO, F. A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 7, p. 3249–3254, 1990.

TRONC, E.; BONNIN, D. Magnetic coupling among spinel iron oxide microparticles by Mössbauer spectroscopy. **Journal de Physique Lettres**, v. 46, n. 10, p. 437–443, 1985.

VENDITTI, R.; XUAN, X.; LI, D. Experimental characterization of the temperature dependence of zeta potential and its effect on electroosmotic flow velocity in microchannels. **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 2, n. 6, p. 493–499, 2006.

WANG, N. et al. Influence of metal oxide nanoparticles concentration on their zeta potential. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 407, p. 22–28, 2013.

WIEGAND, S. Thermal diffusion in liquid mixtures and polymer solutions. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 16, n. 10, 2004.

WILLIAM D. CALLISTER, D. G. R. *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*. p. 910, 2009.

XU, R. Progress in nanoparticles characterization: Sizing and zeta potential measurement. **Particuology**, v. 6, n. 2, p. 112–115, 2008.

YATES, D.E., S. LEVINE, T. W. H. Site-binding Model of the Electrical Double Layer at the Oxide / Water Interface. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 70, p. 1807–1818, 1973.

ZABLOTSKY, D.; BLUMS, E.; HERRMANN, H. J. Self-assembly and rheology of dipolar colloids in simple shear - studied by multi-particle collision dynamics. **Soft Matter**, v. 13, p. 6474–6489, 2017.

ZHANG, H. et al. Stable colloids in molten inorganic salts. **Nature**, v. 542, n. 7641, p. 328–331, 2017.