



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA

**"CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE
COLÓIDES MAGNÉTICOS VISANDO A
APLICAÇÕES NANOTECNOLÓGICAS
NANOBIOTECNOLÓGICAS"**

MARCELO DE ATAÍDE FERREIRA

BRASÍLIA – DF
2008



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ANALÍTICA

APRESENTADA POR:
MARCELO DE ATAÍDE FERREIRA

**"CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE
COLÓIDES MAGNÉTICOS VISANDO A
APLICAÇÕES NANOTECNOLÓGICAS
NANOBIOTECNOLÓGICAS"**

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. FRANCISCO AUGUSTO TOURINHO (ORIENTADOR – IQ – UnB)

PROF. DR. ALEX FABIANO CORTEZ CAMPOS (MEMBRO – FUP – UnB)

PROF. DR. TAÍS AUGUSTO PITTA COTTA (MEMBRO – IQ – UnB)

PROF. DR. JÉRÔME DEPEYROT (MEMBRO – IF – UnB)

"É um paradoxo a Terra se mover ao redor do Sol e a água ser constituída por dois gases altamente inflamáveis. A verdade científica é sempre um paradoxo, se julgada pela experiência cotidiana que se agarra à aparência efêmera das coisas."

Karl Marx (1818-1883)

À minha mãe, Maria Espíndula de Ataíde.

Uma homenagem por uma vida de luta e superação

"O pessimista se queixa do vento, o otimista espera que ele mude, o realista ajusta as velas."

William George Ward (1812-1882) Teólogo inglês

AGRADECIMENTOS

A vida passa e, por muitas vezes, não paramos para perceber os caminhos traçados por nós mesmos. Para uns, mais tortuosos, para outros, menos. Mas impossível seria sermos o que somos sem a ajuda das pessoas ao nosso redor. São vinte e cinco anos de idade, muitas passaram pela minha vida e agradeço a todas que direta ou indiretamente contribuíram para o ser humano que sou hoje. Contudo, agradecimentos especiais àqueles que contribuíram de maneira direta na construção dessa dissertação serão destacados:

- Primeiramente, ao meu orientador, professor Francisco Augusto Tourinho. Agradeço por me acolher e me integrar no grupo de pesquisa do Laboratório de Fluidos Complexos, além de me ensinar o que é um verdadeiro grupo de pesquisa. Foram apenas dois anos de convivência, mas tenho certeza que a parceria deverá continuar. Cumpro essa etapa de minha vida satisfeito por sua dedicação, surpreendido por sua empolgação pela pesquisa e agradecido pelo respeito às minhas limitações. Lembro ainda da compreensão diante às minhas dificuldades quando soube me orientar pelos melhores caminhos. Tenha certeza que todos seus ensinamentos contribuíram em meu crescimento.
- Ao professor Jérôme Depeyrot, do Instituto de Física da Universidade de Brasília. Agradeço também por me aceitar no GFC-UnB. Muito obrigado por sua dedicação nas discussões dos meus resultados e pelas soluções inteligentes dadas a eles.
- À professora Renata Aquino, uma mãe para os alunos deste grupo. Sempre muito acolhedora, passando conforto e calma nos momentos difíceis da minha jornada. Muito obrigado por me atender em todos os momentos, aos sábados, domingos, de noite ou de dia, em casa ou no trabalho. Lembro-me muito lisonjeado de toda a ajuda que me prestou na escrita de projetos, relatórios, resumos, seminários e desta dissertação. Quanta contribuição também nas discussões dos resultados, na resolução dos Raios X das amostras, das curvas de titulação..... enfim, sinceros agradecimentos por toda a ajuda prestada.

- Ao meu colega e amigo Eptácio Pinto Marinho, doutorando deste grupo de pesquisa. Só nós sabemos o quanto contribuiu diretamente na construção deste trabalho. Alfabetizou-me perante as novas técnicas que encontrei nessa pesquisa e me introduziu no “mundo nano”, sistemas completamente diferentes à química de solução ensinada na graduação. Agradeço profundamente por me auxiliar em todos os experimentos, na confecção e discussão dos resultados, na escrita de resumos de congresso e painéis.
- Aos colegas de laboratório que me auxiliaram na obtenção dos Raios X *Síncrotron*, Juliano e Fábio. Muito obrigado pela confecção desses resultados e pela indexação dos picos.
- A todos os colegas do GFC-UnB que já deram sua contribuição e que ainda continuam conosco. O trabalho de cada um ajudou e facilitou a construção dos meus.
- À professora Taís A. Pitta Cotta. Você é a responsável pela minha entrada neste grupo e, conseqüentemente, pela conclusão deste trabalho. Aconselhou-me e me confortou quando tive receio em entrar nessa nova vertente de pesquisa. Agradeço também em aceitar o convite para integrar minha banca examinadora.
- Ao professor Alex F. C. Campos pelas perspectivas deixadas em sua tese de doutorado que me motivaram para realizar meu trabalho, pela ajuda na discussão das complicadas equações e por me auxiliar na utilização dos *softwares*. Obrigado por aceitar o convite para integrar minha banca examinadora.
- Ao amigo Felipe, por agüentar os momentos estressantes, pela ajuda nos gráficos, revisão de texto, referências... por tudo. Obrigado por sua amizade e compreensão.
- A todos os amigos da graduação: Lucas (valeu pela revisão!), Atta, Dani, Carlos (18ão), Denio (Pitizinho), Marcelo (Bolha) que me incentivaram neste trabalho.
- À minha mãe e irmãos, que vivem comigo. Só nós sabemos os momentos difíceis que passamos que agravam a convivência diária.
- A CAPES, CNPQ e FINATEC pelo apoio financeiro.

RESUMO

Fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF) são dispersões coloidais estáveis de nanopartículas de ferrita do tipo espinélio dispersas em água. A estabilidade termodinâmica é adquirida pela introdução de forças repulsivas eletrostáticas entre as partículas ao balanço de forças atrativas dipolar magnética e de *van der Waals*, com o intuito de se evitarem fenômenos de aglomeração.

Recentemente, o Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília (GFC–UnB) evidenciou, através de titulações condutimétricas e potenciométricas simultâneas, que as partículas de EDL-MF se comportam como um sistema ácido/básico diprótico (*Two-pK Model*) em meio aquoso, demonstrando três tipos de sítios superficiais. Os sítios carregados positivamente são encontrados em meio ácido e os carregados negativamente em meio básico, ocorrendo estabilidade apenas nas faixas: $3,5 \leq \text{pH} \leq 10,5$. Esse estudo foi viável graças a determinação da densidade de carga superficial (DCS) das partículas e da determinação das constantes termodinâmicas para esses sistemas, ambos obtidos experimentalmente a partir das análises das curvas simultâneas.

Visando tampão fisiológico, faz-se necessário colóides magnéticos estáveis em meio fisiológico. Para isso, fluidos magnéticos funcionalizados (F-MF) são produzidos a partir de EDL-MF convencionais através da quimiossorção dos ligantes apropriados nos sítios ácidos das partículas. Neste trabalho serão utilizadas dispersões coloidais de nanopartículas de ferrita de cobalto funcionalizadas com íons tartarato com o objetivo principal de aplicar as titulações condutimétricas e potenciométricas simultâneas na resolução do sistema ácido/base monoprótico (*One pK Model*). O alvo desse trabalho é descrever, quantitativamente, a pH dependência da DCS para os F-MF e comparar esses resultados às novas medidas realizadas para os EDL-MF, além de compreender quantitativamente as observações empíricas em termos de estabilidade já publicadas na literatura. Para tal, serão apresentados toda a metodologia descrita para os dois sistemas trabalhados, gráficos de pH dependência com a DCS, além de diagramas de especiação que revelam a existência ou coexistência das espécies estáveis em dispersão em determinada faixa de pH.

ABSTRACT

Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF) are stable colloidal dispersions of spinel ferrite type nanoparticles in water medium. The thermodynamic stability is achieved by balancing the van der Waals and magnetic dipolar attractions with the introduction of repulsive electrostatic interactions between particles in order to avoid the agglomeration phenomena.

Recently, the Complex Fluids Group from University of Brasilia (GFC-UnB) proved by simultaneous potentiometric and conductimetric titrations, that EDL-MF particles behave like a diprotic acid/base system (Two-pK Model) in water medium, showing three types of surface sites. The positively charged sites are found in acid medium and the negatively charged in alkaline medium, occurring stability only in the following pH ranges: $3.5 \leq \text{pH} \leq 10.5$. This study was feasible due to the determination of the particles' surface charge density (SCD) and also the determination of those systems' thermodynamic constants, both experimentally obtained through the simultaneous analysis of the curves.

For physiologic buffering, it is necessary the synthesis of magnetic colloids that are stable in physiological medium. For this reason, functionalized magnetic fluids (F-MF) are produced from conventional EDL-MF through the chemoadsorption of appropriate ligands in the particles' acidic sites. In this work will be used colloidal dispersions of cobalt ferrite nanoparticles with tartrate-functionalized ions to implement the simultaneous potentiometric and conductimetric titrations in the monoprotic acid / base (One pK Model) system resolution. This work main goal is to describe, quantitatively, the pH dependency of SCD for the F-MF and compare these results to the new measures taken for the EDL-MF in order to, quantitatively, understand the empirical observations in terms of stability that were already published in the literature. To do this, will be presented the described methodology for the two used systems, pH dependency plots with the SCD, as well as speciation diagrams that reveal the existence or coexistence of stable species in dispersion within a certain range of pH.

SUMÁRIO GERAL

Agradecimentos	iv
Resumo	vi
Abstract	vii
Sumário Geral	viii
Lista de Tabelas	xii
Lista de Figuras	xiii

INTRODUÇÃO GERAL.....18

CAPÍTULO 1 – FLUIDOS MAGNÉTICOS: ASPECTOS GERAIS.....24

1.Introdução	26
2.Histórico	27
3.Propriedades Cristalinas: estrutura do tipo espinélio	30
4.Propriedades Magnéticas de Ferrofluidos	32
4.1.Comportamento Magnético das Nanopartículas.	32
4.2.Paramagnetismo Gigante de Langevin.	33
5.Aplicações de Fluidos Magnéticos	34
6.Conclusão	37
7.Referências Bibliográficas	37

CAPÍTULO 2 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS....40

1.Introdução	42
2.Processos de Obtenção de Ferrofluidos	42
2.1. Esquema geral de síntese de EDL-MF	42
2.1.1.Obtenção das nanopartículas – a coprecipitação alcalina	43
2.1.2.Condicionamento químico da superfície	45
2.1.3.Peptização das nanopartículas	47
2.2. Esquema geral de síntese de B-MF	48
2.3. Esquema geral de síntese de F-MF	49
3.Métodos de Caracterização das Amostras Sintetizadas	52

3.1. Caracterização da Composição Química	52
3.1.1. Dosagem Química por Espectrometria de Absorção Atômica	52
3.1.2. Determinação da Fração Volumétrica em Material Magnético (ϕ) pelo Modelo Núcleo – Superfície (Core – Shell).....	56
3.2. Caracterização Estrutural	58
3.2.1. Difração de Raios - X.....	58
3.2.2. Determinação do Diâmetro Médio das Nanopartículas.....	59
3.3. Caracterização Morfológica e Distribuição em Tamanho	60
4. Conclusão	62
5. Referências Bibliográficas	63

CAPÍTULO 3 – DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA DE FERROFLUIDOS DO TIPO CoFe_2O_465

1. Introdução	67
2. Estratégias para Estabilização de Colóides Magnéticos	68
3. Geração de carga em EDL-MF	71
3.1. Comportamento Ácido – Base da Superfície das Nanopartículas.....	72
3.2. Dependência teórica da densidade superficial de carga com o pH – Two pK model.	73
4. Método de Caracterização do Comportamento Ácido-Base do Sistema Coloidal Magnético.....	75
4.1. Métodos Eletroquímicos Adotados.....	75
4.1.1. Potenciometria	75
4.1.2. Condutimetria	78
4.2. Aplicação das Titulações de Potenciométricas e Condutimétricas Simultâneas aos EDL-MF	79
4.2.1. Parâmetros Experimentais	81
4.2.2. Análise das Curvas Potenciométricas e Condutimétricas Simultâneas..	83
4.2.3. Análise Quantitativa: Determinação da Densidade Superficial De Carga ..	86
4.2.4. Especificação da pH-Dependência da Densidade Superficial de Carga....	87
5. Abordagem Teórica do Mecanismo de Complexação do Tartarato à Superfície da Nanopartícula na Elaboração de F-MF	92

6.Conclusão	94
7.Referências Bibliográficas	94

CAPÍTULO 4 – TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS E CONDUTIMÉTRICAS APLICADAS À SISTEMAS COLOIDAIS MAGNÉTICOS PRECURSORES BIOCAMPATÍVEIS.....98

1.Introdução	100
2.Aplicações dos fluidos magnéticos em Biomedicina	101
2.1.Triagem celular	101
2.2.Agentes de contraste em imagem de ressonância magnética nuclear (NMRI)...	102
2.3.Entrega seletiva de quimioterápicos	103
2.4.Hipertermia.....	104
2.5.Nanoradioterapia.....	105
3.Geração de carga em partículas do tipo F-MF	105
3.1.Comportamento Ácido-Base da Superfície das Nanopartículas	106
3.2.Descrição Teórica da Dependência da Densidade Superficial de Carga com o pH – One pK Model.....	106
4.Estudos de estabilidade de F-MF.....	108
5.Aplicação das Titulações Condutimétricas e Potenciométricas Simultâneas aos F-MF	110
5.1.Medidas de Potenciometria e Condutimetria Simultâneas.....	110
5.2.Análise Qualitativa das Curvas Simultâneas.....	111
5.3.Análise Quantitativa das Curvas Simultâneas.....	113
5.3.1.Determinação da Concentração Total de Espécies Superficiais: $\equiv ML^-$	113
5.3.2.Estudo potenciométrico das constantes termodinâmicas para as espécies envolvidas	115
6.Análise Quantitativa da Estabilidade Coloidal	120
6.1.Determinação da densidade de carga	120
6.2.Caracterização Quantitativa da pH-Dependência da Densidade Superficial de Carga	121
6.3.Modelo de estabilidade coloidal para o F-MF funcionalizado com tartarato..	124

7. Conclusão	126
8. Referências Bibliográficas	127
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	131
APÊNDICES	135
Apêndice A.....	136
1. Efeito da Polidispersão em Tamanho no Cálculo da Área Total das Nanopartículas.	136
2. Cálculo do Número de Partículas (N_p).....	136
3. Referência Bibliográfica	137
Apêndice B – Resultados Experimentais	138
1. Condições e Resultados Experimentais.....	138
2. Curvas de Titulação Potenciométrica-Conduítmétrica.....	139
3. Caracterização Quantitativa da pH-Dependência da Densidade de Carga Superficial	142
4. Curvas potenciométricas e conduítmétricas simultâneas para 5 misturas de TMAOH e tartarato de sódio de concentração variada.	148
Apêndice C – Encarte Colorido	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Resultados das dosagens químicas efetuadas e valores das frações volumétricas dos sóis estoque para todas as amostras investigadas calculadas levando-se em consideração o modelo núcleo-superfície.....	56
Tabela 3.1	Valores de condutividade molar específica para alguns íons a 20 °C.....	78
Tabela 4.1	Equilíbrios químicos envolvidos.....	117
Tabela 4.2	Valores de $pK's$ 1 e 2 determinados para o íon tartarato.....	119
Tabela 4.3	Resultados experimentais.....	120
Tabela B.1	Resultados experimentais para todas as determinações realizadas	138
Tabela B.2	Condições Experimentais	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Observações macroscópicas de fenômenos de instabilidade de pico para dois ferrofluido sob a ação de forte campo magnético aplicado.....	26
Figura 1.2	Padrões em forma de labirinto, retirados da referência 2, formados por uma gota de fluido magnético confinada em célula de Hele-Shaw em presença de campo perpendicular.....	27
Figura 1.3	(a) Fluido magnético surfactado. (b) Fluido magnético com dupla camada elétrica (EDL-MF).....	28
Figura 1.4	Comparação entre os métodos de síntese top-down e bottom-up quanto as vias de obtenção físicas e químicas dos FM.....	29
Figura 1.5	(a) Malha elementar do espinélio (b) Representação dos interstícios tetraédricos (em amarelo) e octaédrico no centro (em azul).....	31
Figura 1.6	Ordenamento ferrimagnético de uma partícula de ferrita.....	32
Figura 1.7	Representação esquemática de emprego de ferrofluidos como selo magnético.....	35
Figura 1.8	Representação esquemática da vetorização magneticamente controlada de um B – MF.....	36
Figura 2.1	Diagrama esquemático de elaboração de ferrofluido ácido do tipo EDL-MF.....	43
Figura 2.2	Esboço do potencial de interação de par em amostra de EDL-MF em diferentes pH's. O alto valor da altura da barreira de energia garante a estabilidade das partículas em meio ácido.....	48
Figura 2.3	Anticorpo ligado diretamente à superfície da partícula.....	49
Figura 2.4	Os anticorpos podem ser ligados a partículas magnéticas através de moléculas ponte como os aminoácidos.....	49
Figura 2.5	Processo de funcionalização das partículas. O grupo carboxilato age como base de Brönsted nos sítios metálicos da superfície da partícula.....	50
Figura 2.6	Isotermas de adsorção de tartarato em relação (a) concentração (b) pH.....	51
Figura 2.7	Representação de duas partículas funcionalizadas com moléculas	

	de tartarato na superfície.....	52
Figura 2.8	Funcionamento esquemático de um aparelho de AAS.....	54
Figura 2.9	Curva de adição-padrão de Co para a amostra de F-MF. A equação da curva encontrada ($y = 0,0469x + 0,0099$) define a concentração de cobalto quando o parâmetro y for igual a zero.....	55
Figura 2.10	Espectrômetro de Absorção Atômica, Buck Scientific 200A.....	55
Figura 2.11	Modelo “núcleo-superfície” de composição química: e é a espessura da camada superficial rica em ferro, D_C é o diâmetro do núcleo de ferrita estequiométrica e D_{RX} é o diâmetro total da partícula.....	57
Figura 2.12	Difratograma de raios X Síncrotron das nanopartículas da amostra de EDL-MF. As linhas características da estrutura espinélio são indexadas.....	59
Figura 2.13	Microfotografia de partículas de ferrita de cobalto obtida por meio de microscopia de transmissão eletrônica.....	61
Figura 2.14	Histograma de polidispersão em tamanho e ajuste empregando a função de distribuição log-normal.....	61
Figura 3.1	Competição entre a força gravitacional e a agitação térmica de uma partícula coloidal.....	68
Figura 3.2	Interação entre os momentos magnéticos de duas partículas separadas por uma distância r.....	70
Figura 3.3	Eletrodo conjugado para pH.....	76
Figura 3.4	Primeira curva de titulação potenciométrica direta publicada envolvendo EDL-MF. Como se pode notar, a curva não exhibe pontos de inflexão definidos impedindo a determinação gráfica do ponto de equivalência.....	80
Figura 3.5	Equipamentos utilizados na medida do pH da dispersão coloidal magnética, (a) pHmetro, (b) eletrodo de vidro de dupla junção.....	82
Figura 3.6	Equipamentos utilizados nas medidas condutividade da dispersão coloidal magnética, (a) condutímetro, (b) célula condutimétrica.....	82
Figura 3.7	Bureta eletrônica empregada no processo de titulação.....	83
Figura 3.8	Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas efetuadas à amostra de EDL-MF (a). Foram utilizados 40 mL da dispersão coloidal magnética com $\phi = 0,99\%$ e solução de	

	hidróxido de sódio 0,1 mol L ⁻¹ como titulante. As regiões 1, 2 e 3 correspondem respectivamente à titulação do ácido forte do seio da dispersão, à titulação dos sítios superficiais da partícula ($\equiv \text{MOH}_2^+$ e $\equiv \text{MOH}$) e ao excesso de NaOH adicionado. Os pontos de equivalência são calculados pela técnica de extrapolação das porções lineares da curva condutimétrica.....	84
Figura 3.9	Diagrama de especiação dos sítios superficiais. α_n é a fração molar de cada sítio, em que n é o número de prótons dissociáveis. Na região de neutralidade a partícula apresenta carga globalmente nula ($\text{pK}_1 = 4,6$ e $\text{pK}_2 = 9,5$).....	87
Figura 3.10	Dependência da fração de sítios ionizados na situação de carga nula em função da diferença de pK's. Quanto maior ΔpK , maior a tendência de a partícula apresentar ponto de carga nula. Por outro lado, se ΔpK é pequeno a partícula apresenta ponto isoelétrico.....	89
Figura 3.11	Dependência da densidade superficial de cargas σ_0 em função do pH para a amostra de EDL-MF (a). A região A remete à fase sol quando a superfície das partículas está saturada e o EDL-MF é termodinamicamente estável. A região B corresponde a fase gel tixotrópico e a região C ao coagulado. Todos os dados desconsideram o efeito da força iônica.....	90
Figura 3.12	Evidências qualitativas das transições de fase observadas na elaboração do diagrama de fase pH-dependente. Região A: fase sol. Região B comparação entre as fases sol (região A) e gel tixotrópica (direita – pH = 4,5). Note que a fase sol escoou devido à inclinação do tubo de ensaio, ao contrário da fase gel, de maior viscosidade. Região C: transição líquido-sólido (pH = 7,0). É claramente visível uma separação macroscópica com uma fase aquosa sobrenadante.....	91
Figura 3.13	Diagramas de especiação do tartarato (H_2L , HL^- , L^{2-}) e da superfície da partícula (MOH_2^+ , MOH , MO^-) sobrepostos.....	92
Figura 4.1	Microfotografias de varredura eletrônica de partículas ligadas às membranas celulares. (a) partículas de óxido de ferro cobertas com transferrina e (b) partículas de óxido de ferro cobertas com	

	albumina.....	104
Figura 4.2	Faixa de pH-dependência com a estabilidade das nanopartículas. Sóis estáveis são obtidos a partir de pH 4. Abaixo desse valor, ocorre coagulação das nanopartículas.....	108
Figura 4.3	efeito da adição de tartarato à dispersão para uma amostra de $\gamma\text{Fe}_3\text{O}_4$, onde R% é a fração concentração de ligante fixado pela concentração de ferro.....	109
Figura 4.4	Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas efetuadas à amostra F-MF (b) alcalinizada até pH 12,1 pela adição de hidróxido de tetrametilamônio. Foram utilizados 40 mL da dispersão coloidal magnética com $\phi = 1,09\%$ e solução de ácido clorídrico $0,1025 \text{ mol L}^{-1}$ como titulante. Os pontos de equivalência são calculados pela técnica de extrapolação das porções lineares da curva condutimétrica.....	111
Figura 4.5	(a): Curvas de titulação condutimétrica efetuadas para os brancos das amostras F-MF. Foram utilizados 40 mL de cinco soluções alcalinizadas até pH 12,1 pela adição de hidróxido de tetrametilamônio. O titulante empregado foi uma solução de ácido clorídrico $0,0883 \text{ mol L}^{-1}$. EP ₁ corresponde às regiões usadas para a construção da curva de calibração. (b): curva de calibração construída a partir da quantidade de matéria de tartarato de sódio e dos valores de condutividade encontrados nas cinco curvas condutimétricas no ponto EP ₁	114
Figura 4.6	Curvas de titulação potenciométrica para ferrofluido funcionalizado e duas soluções de tartarato de sódio de concentrações conhecidas. Em destaque na curva a brusca variação do pH na titulação dos sais e o suave decréscimo na titulação do sistema polifuncional F-MF e tartarato livre no seio da dispersão.....	115
Figura 4.7	Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas efetuadas à amostra F-MF (b) alcalinizada até pH 12,1 pela adição de hidróxido de tetrametilamônio. Foram utilizados 40 mL da dispersão coloidal magnética com $\phi = 1,09\%$ e solução de ácido clorídrico $0,1025 \text{ mol L}^{-1}$ como titulante.....	116
Figura 4.8	Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas da mistura de tartarato de sódio $0,05 \text{ mol/L}$ e hidróxido de	

	tetrametilamônio (TAMOH). As regiões 1, 2 e 3 correspondem à titulação da base forte (TAMOH), à titulação do tartarato de sódio e ao excesso de ácido forte, respectivamente.....	118
Figura 4.9	Forma de quimiossorção dos ligantes na superfície da nanopartícula. M corresponde ao íon Fe^{3+} da camada superficial da nanopartícula que sofrerá quimiossorção dos ligantes formando um F-MF.....	121
Figura 4.10	Dependência da densidade superficial de cargas σ_0 em função do pH.....	122
Figura 4.11	Diagrama de especiação dos sítios superficiais. α_n é a fração molar de cada sítio, em que n é o número de prótons dissociáveis. A partícula apresenta carga globalmente nula na região de pH menor que 7 ($pK = 9,49 \pm 0,47$).....	123
Figura 4.12	(a) Modelo de condicionamento químico das partículas via ligações de Hidrogênio; (b) molécula de ácido glicólico (um grupo hidroxila) capaz de realizar as ligações de H; (c) molécula de ácido tartárico (dois grupos hidroxila) capaz de realizar as ligações de H.....	124
Figura 4.13	Representação esquemática do modelo de estabilidade coloidal proposto para o F-MF estudado com e na ausência de densidade de carga. As linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio e os sinais negativos a densidade de carga ao redor dos ligantes presos na superfície da partícula. (a) destaque dos fenômenos na superfície da nanopartícula (b) representação de uma nanopartícula.....	126

INTRODUÇÃO GERAL

Colóides são misturas heterogêneas formadas por pelo menos duas fases. Uma delas, denominada fase dispersa, deve se encontrar finamente dividida, podendo ser sólido, líquido ou gás, que deverá estar misturada com a fase contínua, denominada meio de dispersão, que também pode se apresentar em um dos três estados físicos da matéria. A ciência dos colóides está relacionada com o estudo dos sistemas nos quais a fase dispersa apresenta uma dimensão no intervalo de 1 a 1000 nanômetros. Soluções de macromoléculas são misturas homogêneas e também são consideradas colóides porque a dimensão das macromoléculas está no intervalo de tamanho coloidal e, como tal, apresentam as propriedades características dos colóides.¹

Colóides de atenção especial na ciência hoje são aqueles cuja escala de tamanho do diâmetro médio da fase dispersa se encontra entre 10 e 100 nm, os chamados nanocolóides. Quando essa fase é formada por partículas magnéticas temos os ferrofluidos (FF), designados na literatura comumente como Fluidos Magnéticos (FM) ou *Magnetic Fluids* (MF), que são dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas em um líquido carreador. Graças à conjugação original de propriedades líquidas e magnéticas, esses materiais respondem a um parâmetro externo extremamente potente, o campo magnético, podendo assim ser confinados, deslocados, deformados e controlados. Essa é a grande peculiaridade dos ferrofluidos em relação aos fluidos comuns. Algumas das modernas e fascinantes aplicações tecnológicas desses fluidos (juntas para ultra alto vácuo², utilização em sistemas amortecedores “inteligentes”², dispositivos acústicos³ de uso doméstico) serão discutidas no primeiro capítulo, assim como as recentes aplicações em Biomedicina referentes, por exemplo, ao diagnóstico e tratamento de câncer, que ainda receberão maior destaque no capítulo 4. As propriedades estruturais e magnéticas das nanopartículas, necessárias a este estudo, serão discutidas neste primeiro capítulo.

A tecnologia de preparação de fluidos magnéticos encontra-se em um nível bastante avançado, graças ao enorme esforço que se tem empenhado na pesquisa relativa ao controle e aperfeiçoamento dos métodos de síntese. É durante a preparação que se determinam as propriedades estruturais e morfológicas. Alterando e combinando alguns parâmetros no curso da síntese, é possível obter nanopartículas de ferrita de tamanhos médios variados entre 3 e 15 nm, que podem

ser adequadas a uma gama de aplicações. As estratégias de elaboração das nanopartículas de ferritas de cobalto serão discutidas no segundo capítulo, assim como os métodos de estabilização adotados com a finalidade de obtenção de fluidos magnéticos do tipo EDL-MF (*Electric Double-Layered Magnetic Fluids*). Estes FM servirão de base para a síntese química dos fluidos magnéticos funcionalizados com moléculas de tartarato de sódio (F-MF: *Functionalized Magnetic Fluids*) que servirão de precursores biocompatíveis, neste estudo, para os biofluidos magnéticos (B-MF: *Bio-Magnetic Fluids*). O processo que envolve a quimiossorção de moléculas de tartarato na superfície das nanopartículas será descrito ainda no capítulo 2.

Certamente a propriedade mais importante para aplicação de FF refere-se à garantia da estabilidade coloidal. O balanço de forças repulsivas e atrativas conclui que o parâmetro a ser determinado e analisado analiticamente em fluidos magnéticos do tipo dupla camada elétrica (EDL-MF) é a densidade de carga superficial (DCS, σ_0), fundamental para monitorar a estabilidade coloidal⁴, induzir transições de fase^{5,6,7} e controlar propriedades estáticas e dinâmicas^{8,9} do sistema. Nesse sentido, para EDL-MF, o Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília (GFC-UnB)^{10,11,12} atuou na proposição de um método que revelasse quantitativamente o que já era observado qualitativamente: a ocorrência de sóis estáveis, em fluidos desse tipo, apenas em pH's extremamente ácidos ou alcalinos. Curvas publicadas^{11,12} de dependência da densidade superficial de carga com o pH (ver Fig. 1) foram plotadas de acordo com reações de hidrólise^{12,11,13} (Eq. 1 e 2) que assumem a superfície das nanopartículas como um sistema ácido/básico diprótico, (*Two-pK Model*¹⁴). A estabilidade das dispersões coloidais, então, será completamente dependente com o pH, e será adquirida quando a superfície das nanopartículas se encontrarem positivamente carregadas (meio ácido) e negativamente carregadas (meio alcalino).



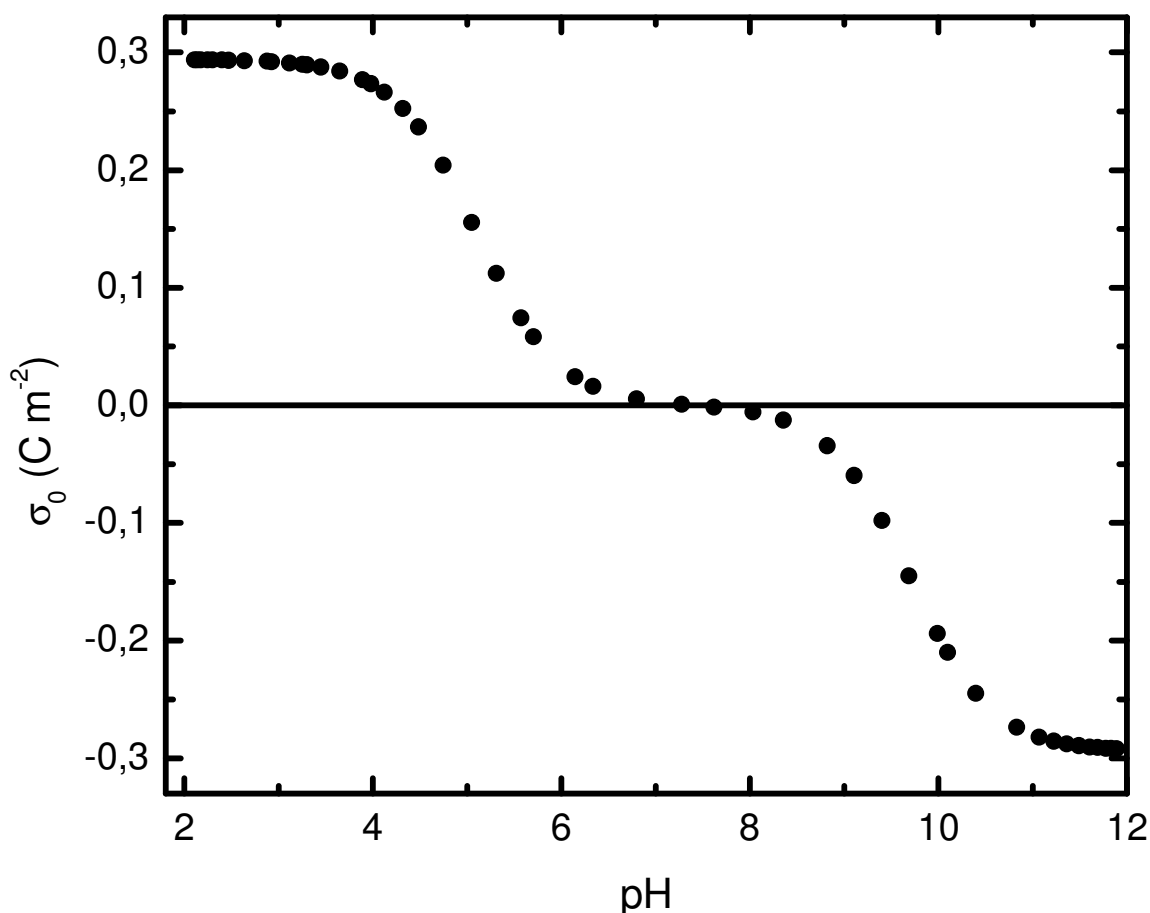
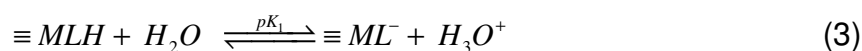


Figura 1 – pH-dependência da densidade superficial de carga. Quando $pH \leq 3,0$ e/ou $pH \geq 11$, a superfície está saturada em carga e o colóide magnético mantém-se termodinamicamente estável (em condição de baixa força iônica).

Este trabalho visa estender o estudo da DCS através da determinação quantitativa de σ_0 de ferrofluidos de ferrita de cobalto funcionalizadas com moléculas de tartarato F-MF, os precursores biocompatíveis. Sabe-se empiricamente^{15,16} que esses sóis só são estabilizados em faixas de pH entre 4 e 12. Salienta-se que, nesse novo modelo, a geração de carga na superfície das nanopartículas emana dos grupos carboxilatos não ligantes (ver Eq. 3) das moléculas de tartarato quimiossorvidas na superfície.



Um novo desafio é lançado neste trabalho, com o **objetivo principal de determinar a densidade superficial de carga de nanocolóides do tipo F-MF e estudar o comportamento da superfície das nanopartículas e suas implicações na estabilidade coloidal**. Para tal, no terceiro capítulo, um estudo da DCS para os EDL-MF foi realizado de acordo com os trabalhos de Campos e colaboradores^{10,11,12} afim de validar a metodologia a ser aplicada para os fluidos em estudo. Os EDL-MF estudados foram amostras precursoras na síntese dos respectivos F-MF onde, no capítulo 4, apresentamos os resultados experimentais para o último bem como a discussão final e devidas considerações em termos da comparação dos valores obtidos para os dois tipos de colóides magnéticos.

1. Referências Bibliográficas

- [1] Junior, M. J.; Varanda, L. C.; *Química Nova na Escola* **1999**, 9, 9.
- [2] Li, Z.; Schreiber, A.; Zinsstag, J.; *US Patent 6857635 (CA 10274179)*.
- [3] www.ferrotec.com, acessado em novembro de 2008.
- [4] Russel, W. B.; Saville, D. A.; Schowalter, W. R.; *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press: Nova Iorque, 1989.
- [5] Robbins, M. O.; Kremer, K.; Grest, G. S.; *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 3286.
- [6] Monovoukas, Y.; Gast, A. P.; *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 128, 533.
- [7] Yamanaka, J.; Yoshida, H.; Koga, T.; Ise, N.; Hashimoto, T.; *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 5808.
- [8] P. N. Pusey, *Liquids, Freezing and Glass Transition* (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- [9] Nägele, G.; *Phys. Rep.* **1996**, 272, 215.
- [10] Campos, A. F. C.; *Tese de doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2005.
- [11] Campos, A. F. C.; Tourinho, F.A.; da Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; Depeyrot, J.; *Eur. Phys. J. E.* **2001**, 6, 29.
- [12] Tourinho, F. A.; Campos, A. F. C.; Aquino, R.; Lara, M. C. F. L.; da Silva, G. J.; Depeyrot, J.; *Braz. J. Phys.* **2002**, 32, 501.
- [13] Campos, A.F.C.; Tourinho, F.A.; Aquino, R.; Depeyrot, J.; *J. Magn. Magn. Mat.* **2007**, 310, 2847.

- [14] Zuyi, T.; Wenming, D.; *J. Colloid Inter. Sci.* **1998**, 208, 248.
- [15] Fauconnier, N.; *Tese de Doutorado*, Universidade Paris VI, França, 1996.
- [16] Fauconnier, N.; Bee, A.; Roger, J.; Pons, J. N.; *Prog. Colloid. Polym. Sci.* **1996**, 100, 212.

CAPÍTULO 1

FLUIDOS MAGNÉTICOS: ASPECTOS GERAIS

SUMÁRIO

1.Introdução	26
2.Histórico	27
3.Propriedades Cristalinas: estrutura do tipo espinélio	30
4.Propriedades Magnéticas de Ferrofluidos	32
4.1.Comportamento Magnético das Nanopartículas.	32
4.2.Paramagnetismo Gigante de Langevin.	33
5.Aplicações de Fluidos Magnéticos	34
6.Conclusão	37
7.Referências Bibliográficas	37

1. Introdução

Fluidos Magnéticos (FM), ou ferrofluidos, são dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas em um líquido carreador (portador). Graças à conjugação original de propriedades líquidas e magnéticas, esses materiais respondem a um parâmetro externo extremamente potente, o campo magnético, podendo assim ser confinados, deslocados, deformados e controlados. Essa é a grande peculiaridade dos ferrofluidos em relação aos fluidos comuns.

Do ponto de vista fundamental, a ferrohodinâmica, por exemplo, estuda o acoplamento entre os graus de liberdade hidrodinâmicos e magnéticos, que em certas condições, dá origem a fenômenos macroscópicos espetaculares. Uma gota de FM, quando submetida a um campo magnético rotatório, pode exibir formas fascinantes como: estrelas do mar, panquecas, serpentes, "vibriões" e anéis¹. Observa-se ainda, macroscopicamente, fenômenos de instabilidade na presença de campo externo, tais como as instabilidades de pico apresentadas na figura 1.1^{*}.

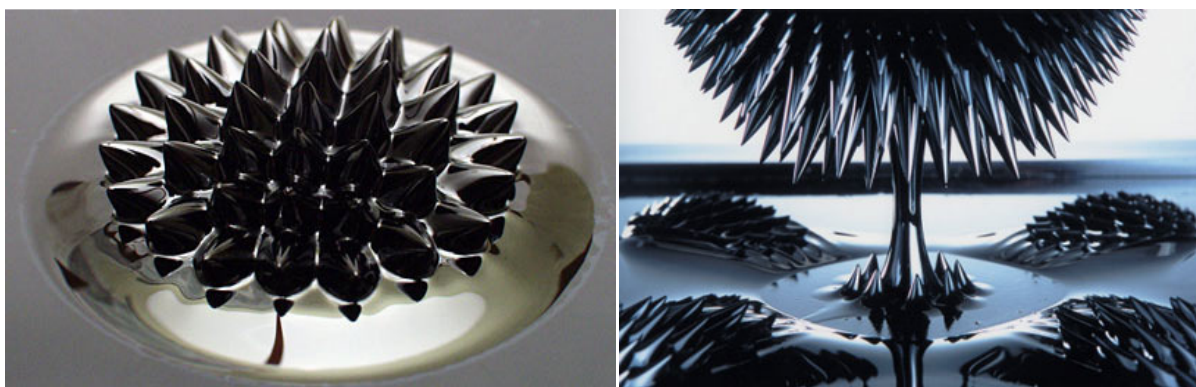


Figura 1.1 – Observações macroscópicas de fenômenos de instabilidade de pico para dois ferrofluidos sob a ação de forte campo magnético aplicado.

A aplicação de um campo externo perpendicular a uma fina camada de FM confinada em uma célula de *Hele-Shaw*², provoca um intrincado padrão de instabilidade (em forma de labirinto) na interface de dois líquidos³.

^{*} No apêndice C se encontram as imagens coloridas dessa dissertação.



Figura 1.2 – Padrões em forma de labirinto, retirados da referência 2, formados por uma gota de fluido magnético confinada em célula de Hele-Shaw em presença de campo perpendicular.

Neste capítulo apresentamos os aspectos gerais relacionados aos fluidos magnéticos. Inicialmente apresentamos o histórico do desenvolvimento e elaboração desta classe de materiais, em seguida são discutidas de modo sucinto as propriedades cristalinas das nanopartículas de ferrita que compõe os ferrofluidos. Ainda, são apresentados os processos de relaxação do momento magnético, associado às nanopartículas monodomínio, que garantem aos Ferrofluidos um comportamento paramagnético gigante de *Langevin* a temperatura ambiente. Por fim são ilustradas algumas das aplicações tecnológicas e principalmente biomédicas destes materiais

2. Histórico

A primeira obtenção de fluidos magnéticos é datada de 1779 e atribuída a *Wilson*⁴. Tratava-se de partículas micrométricas de ferro, obtidas por moagem prolongada de blocos sólidos de ferro, dispersadas por mistura direta em água. Entretanto, esse procedimento rudimentar não permitia a elaboração de um colóide estável, por um lado em razão da dimensão dos grãos (estabilidade coloidal) e por outro lado devido à oxidação do ferro (estabilidade química). A partir de 1930, utilizando o mesmo método de moagem, *Bitter*⁵ e *Elmore*⁶ tentaram preparar um

ferrofluido aquoso a base de partículas de magnetita. Novamente, esse material não era estável com o tempo principalmente em razão do tamanho dos grãos, ainda muito grande. A evolução histórica de fabricação mostra que a produção de ferrofluidos estáveis só foi alcançada algumas décadas depois graças principalmente ao progresso tecnológico dos processos de obtenção das partículas, de tamanhos nanométricos, e a utilização de novos procedimentos de peptização.

Na década de 60, *Rosensweig*³ desenvolve, pela NASA, um primeiro método chamado de *top-down*. O método consiste na moagem do material magnético maciço, principalmente magnetita (Fe_3O_4), por um determinado tempo (alguns dias) na presença de surfactantes e de um solvente compatível até dimensões coloidais⁷. O objetivo era possibilitar o transporte de combustíveis na ausência de gravidade⁸. As grandes limitações dessa metodologia são: a obtenção de partículas com alta polidispersão em tamanho, demanda de vários dias de moagem o que acarreta em altos custos, além da obtenção de nanopartículas a partir de óxidos magnéticos maciços pré-existentes.

Na década de 70, com a introdução do método químico para obtenção das partículas⁹, o processo de produção de fluidos magnéticos se tornou mais barato e rápido. No entanto, ainda se tratavam de fluidos magnéticos surfactados (S-MF) obtidos em meio apolar ou polar (dupla surfactação), na mesma linha dos FM obtidos a partir do método *top-down*. Esse tipo de ferrofluido (figura 1.3 a) se baseia na presença de surfactantes adsorvidos na superfície das partículas, introduzindo uma repulsão do tipo estérica para contrabalançar as atrações interpartículas. Esses compostos são a base dos chamados biofluidos magnéticos que possuem aplicações biomédicas e que receberão destaque no capítulo 4.

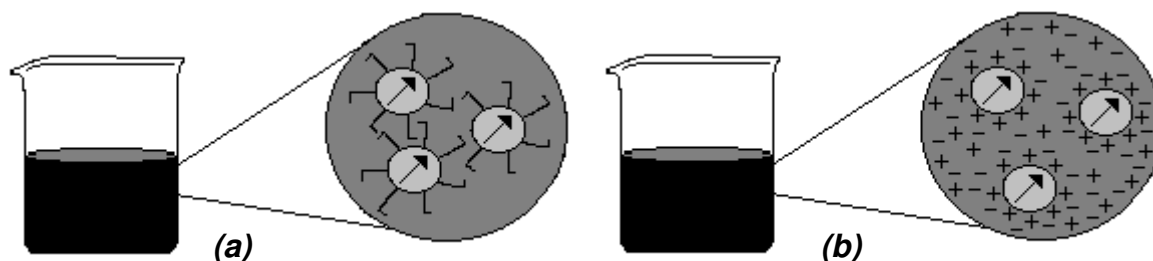


Figura 2.3 – (a) Fluido magnético surfactado. (b) Fluido magnético com dupla camada elétrica (EDL-MF).

No final desta década, foi proposto¹⁰ um método sintético de estabilização em meio aquoso que utiliza a criação de uma densidade de carga ajustável na superfície das nanopartículas e a conseqüente formação de uma dupla camada elétrica (*Electric Double Layered Magnetic Fluids*¹¹, EDL-MF), chamado de método *bottom-up*. Inicialmente, à base de partículas de magnetita sintética, esses fluidos tinham um tempo de estabilidade limitado devido à oxidação da magnetita em maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Entretanto, um processo de oxidação forçado efetuado antes que as partículas fossem peptizadas permitiu a obtenção de sois estáveis¹².

A nova metodologia de síntese mostra-se mais rápida, barata e versátil que o anterior (*top-down*), pois uma grande quantidade de parâmetros podem ser variados durante a síntese a fim de controlar as propriedades físico-químicas das partículas obtidas e, conseqüentemente da solução coloidal. Consegue-se, a partir dessa metodologia, diâmetros menores das partículas¹³ bem como um controle da polidispersão.

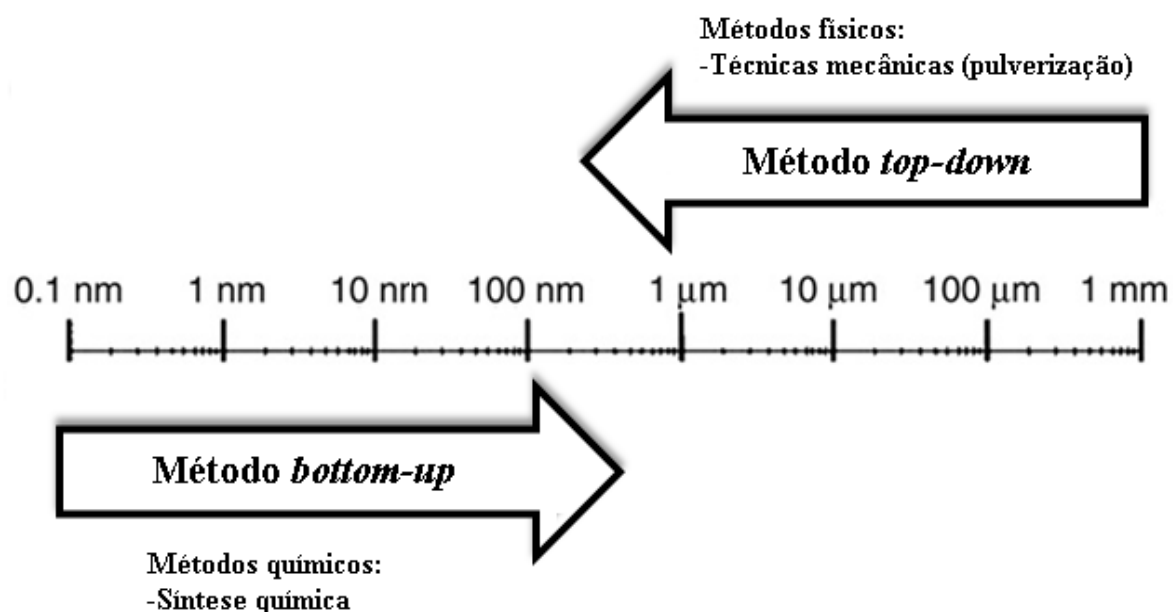


Figura 1.4 – Comparação entre os métodos de síntese *top-down* e *bottom-up* quanto às vias de obtenção físicas e químicas dos FM¹³.

Desde o final da década de 80, o aprimoramento da síntese química¹⁴, resultou, em um primeiro momento, na elaboração de ferrofluidos a base de nanopartículas de ferrita de manganês e de cobalto¹⁵. Desta forma, foram quimicamente sintetizados ferrofluidos ultra-estáveis (tempo de estabilidade de anos,

mesmo na presença de campo) e altamente concentrados onde a fração molar em volume de material magnético (ϕ) pode atingir valores em torno de 30%. Novos EDL-MF¹⁶ a base nanopartículas de ferrita de zinco (ZnFe_2O_4), de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) e de ferrita de cobre (CuFe_2O_4) foram elaborados, completando o ciclo de preparação de ferrofluidos a base de nanopartículas de ferritas do período do ferro.

As vantagens da utilização destas partículas na elaboração de FM são: a magnetização cerca de duas vezes maior do que a das partículas metálicas, e a versatilidade de seu processo de síntese o qual possibilita o controle da composição química, diâmetro e polidispersão das mesmas (fatores essenciais para aplicações específicas).¹⁷ A possibilidade de utilização destes materiais é ampliada para aplicações específicas devido a diversidade de propriedades magnéticas e magneto-ópticas decorrentes da modificação na composição das partículas. Ainda, em razão da sua reatividade química elevada, as partículas podem ser peptizadas em diferentes meios polares graças à repulsão eletrostática, em solventes apolares com a ajuda de tensoativos, mas também em meios biológicos após quimiossorção de moléculas funcionalizadas.¹⁸

3. Propriedades Cristalinas: estrutura do tipo espinélio

Todas as partículas magnéticas constituindo os FM estudados nesse trabalho são à base de ferrita de cobalto, compostas por átomos de ferro trivalente (Fe^{3+}) e de cobalto divalente Co^{2+} . A estrutura cristalina das ferritas é do tipo espinélio¹⁹, inicialmente descrita no caso do mineral MgAl_2O_4 , no qual os íons alumínio (Al^{3+}) ocupam os sítios octaédricos e os íons magnésio (Mg^{2+}) os sítios tetraédricos de uma estrutura de simetria cúbica do tipo face centrada (fcc). Nas ferritas de cobalto os íons Fe^{3+} e Co^{2+} assumem o lugar do Al^{3+} e do Mg^{2+} , respectivamente. Esta estrutura se caracteriza pelo empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, criando 64 interstícios de simetria tetraédrica designados pela letra A e 32 interstícios de simetria octaédrica designados pela letra B (Fig. 1.5). Os íons cobalto divalentes e os íons ferro trivalentes ocupam estes interstícios na seguinte proporção: apenas 1/8 dos interstícios tetraédricos e 1/2 dos octaédricos são preenchidos²⁰.

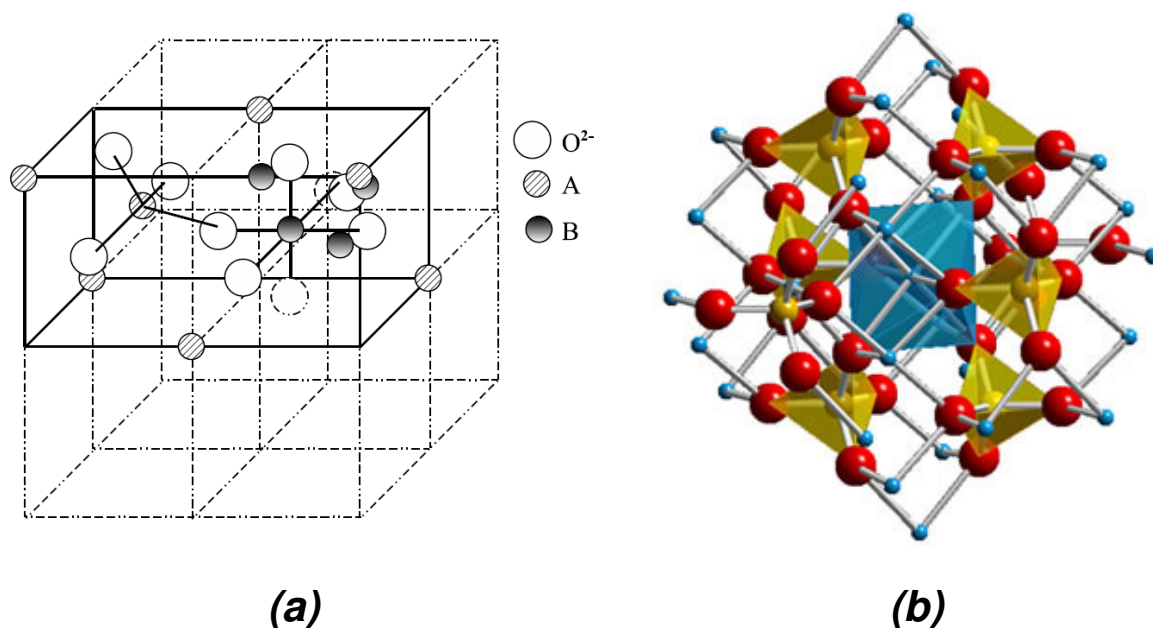


Figura 1.5 – (a) Malha elementar do espinélio. (b) Representação[†] dos interstícios tetraédricos (em amarelo) e octaédrico no centro (em azul)²¹.

Dependendo do tipo de íons que ocupam os interstícios classifica-se o espinélio como direto, inverso ou misto. Na estrutura direta, os íons metálicos divalentes M^{2+} ocupam os interstícios tetraédricos, e os íons Fe^{3+} ocupam os interstícios octaédricos. Num espinélio inverso, os íons M^{2+} ocupam uma parte dos interstícios octaédricos, os íons Fe^{3+} a outra parte e também os interstícios tetraédricos. No caso de um espinélio misto, temos uma ocupação intermediária dos interstícios entre a estrutura direta e inversa. A melhor fórmula cristalográfica que contém essas informações pode ser escrita na forma $\left[(M_{1-x}^{2+} Fe_x^{3+}) \right]_A \left[(Fe_{2-x}^{3+} M_x^{2+}) \right]_B O_4^{2-}$. No caso das ferritas de cobalto, o espinélio é classificado como inverso e a fórmula cristalográfica que melhor representa as nanopartículas em estudo é $\left[(Fe^{3+}) \right]_A \left[(Fe^{3+} Co^{2+}) \right]_B O_4^{2-}$, onde os sítios tetraédricos ocupados estão preenchidos pelos íons ferro trivalentes e a metade dos sítios octaédricos, por ambos os íons.

Entre as diferentes ferritas, o tamanho da malha elementar cúbica, a existência ou não de lacunas, assim como o tamanho do íon divalente permitem diferenciar as partículas magnéticas. A maguemita, por exemplo, possui lacunas, notadas Δ , e situadas nas cavidades octaédricas.

[†] No apêndice C se encontram as imagens coloridas dessa dissertação.

4. Propriedades Magnéticas de Ferrofluidos

As propriedades magnéticas dos fluidos magnéticos lhos são conferidas pelas partículas magnéticas dispersas no líquido. Para explicar o comportamento magnético de um FM em presença de um campo, é primeiramente necessário entender as características magnéticas individuais das nanopartículas de ferrita.

4.1. Comportamento Magnético das Nanopartículas.

As propriedades magnéticas das partículas dependem da sua estrutura cristalina e provêm da presença no cristal de íons metálicos com elétrons livres. Nestes compostos, a repartição dos diferentes íons (por exemplo, Fe^{3+} e Co^{2+} para a ferrita de cobalto) leva a obtenção de propriedades magnéticas do tipo cooperativas.

As partículas de ferrita de cobalto que compõe os fluidos magnéticos deste trabalho possuem estrutura cristalina do tipo espinélio, onde os íons que ocupam os sítios tetraédricos (A), assim como os que ocupam os sítios octaédricos (B), formam separadamente uma sub-rede ferromagnética de spins. As interações de troca entre as duas sub-redes favorecem o alinhamento antiparalelos de spins que formam um conjunto antiferromagnético. Entretanto, devido à diferença entre o número de sítios A e B, o ordenamento magnético resultante é ferrimagnético (ver Fig. 1.6).

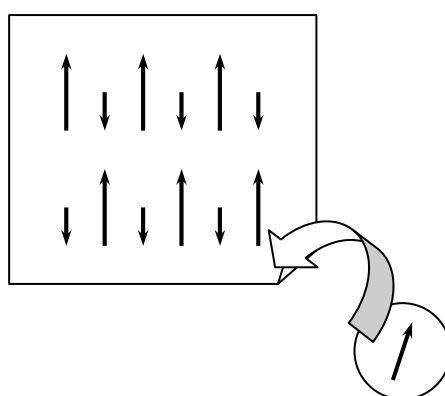


Figura 1.6 – Ordenamento ferrimagnético de uma partícula de ferrita.

Devido as suas dimensões serem inferiores à parede de $Block^{22}$, as partículas de um FM são monodomínios magnéticos e a cada partícula associa-se um

momento magnético da ordem de $10^4 \mu_B$. Esse momento também pode ser expresso em função da magnetização à saturação m_S do material maciço e do volume V da partícula segundo a relação $\mu = m_S V$. No interior de um monodomínio magnético (partícula) isolado, o momento magnético está orientado, segundo a direção definida pelo eixo de fácil magnetização do cristal. Esta direção é determinada pela existência de uma barreira de energia de anisotropia E_a . A energia de anisotropia é dada por $E_a = KV$, onde V é o volume da partícula e K é a constante de anisotropia do material. O mecanismo de rotação do momento magnético é um processo termicamente ativado com um tempo característico $\tau_N = \tau_0 \exp(KV/k_B T)$, onde τ_0 é o tempo de relaxação de spin. Se $KV \gg k_B T$, o momento está bloqueado na direção de fácil magnetização e o material é classificado de dipolo rígido. Se $KV \ll k_B T$, o momento pode flutuar no interior da partícula e o material é classificado de dipolo não rígido.

4.2. Paramagnetismo Gigante de Langevin.

Quando dispersos num líquido portador, as nanopartículas magnéticas possuem graus suplementares de liberdade associados à rotação mecânica, assim conduzindo a um segundo mecanismo de rotação do momento magnético: a rotação *Browniana*. Este processo é caracterizado por um tempo de relaxação τ_B , dado pela equação²³: $\tau_B = 3\eta V_H / k_B T$ onde η é a viscosidade do líquido portador à temperatura T e V_H é o volume hidrodinâmico da partícula. O tempo de rotação da partícula na água é da ordem de 10^{-6} s.

Em presença de um campo externo, os momentos magnéticos das nanopartículas tendem a orientar-se na direção do campo. No caso de um fluido magnético quando $E_a/k_B T \gg 1$ a rotação mecânica da partícula leva junto o momento magnético e o processo de relaxação associado é do tipo *Browniano*. Por outro lado quando $E_a/k_B T \approx 1$, a rotação do momento magnético é independente do movimento mecânico da partícula e este é o mecanismo de relaxação de *Néel*. Esses dois mecanismos de relaxação podem ser concomitantes em um fluido magnético. O processo predominante corresponde àquele associado ao tempo de

relaxação mais curto. Por outro lado, as partículas menores relaxam por um processo de *Néel* enquanto as maiores relaxam por rotação mecânica (relaxação *Browniana*), ou seja, o processo de relaxação depende do tamanho das nanopartículas. Pode ser calculado o diâmetro limite D_S (diâmetro de *Shillomis*)²⁴ a baixo do qual, a relaxação é do tipo *Néel*. Para partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e CoFe_2O_4 este diâmetro é de 5,9 nm e 1,7 nm, respectivamente. Como consequência, a resposta de um fluido magnético a um campo aplicado é sempre paramagnética, com uma curva de magnetização sem remanência do tipo *Langevin*. Como o momento magnético das partículas $\mu = m_S \cdot V$, onde m_S é a magnetização de saturação e V o volume da partícula, é tipicamente da ordem de 10^4 magnétons de *Bohr* (μ_B), este paramagnetismo é chamado de gigante. É importante salientar que esta descrição, no entanto, considera que cada partícula de um FM tem um núcleo homogêneo que forma um monodomínio magnético perfeito ao qual é associado um momento magnético.

5. Aplicações de Fluidos Magnéticos

A variedade de tipos de fluidos magnéticos é uma consequência das inúmeras aplicações para as quais estes materiais são desenvolvidos e adaptados. Os fluidos magnéticos são empregados, por exemplo, na fabricação de tintas de impressoras para impressão magnética²⁵. Retentores convencionais são também substituídos por selos e juntas magnéticas²⁶ (ver Figura 1.7[†]) que podem ser adaptados a lâmpadas, tubos de raios X, sistemas de robôs, *mixers*, discos rígidos de computador etc.. Estes dispositivos permitem, uma rotação dos componentes com um atrito mínimo em relação aos retentores tradicionais, sem perda de gases ou vácuo, além de aumentar a performance do sistema. Em geral o líquido portador é escolhido de forma a obter as propriedades requeridas para as aplicações. Como exemplo, os fluidos magnéticos convenientes para aplicações em juntas para ultra alto vácuo, devem tipicamente apresentar pressões de vapor²⁷ inferiores a 10^{-10} mbar – FM em hidrocarbonetos e 10^{-9} mbar – FM em perfluorpoliéter.

[†] No apêndice C se encontram as imagens coloridas dessa dissertação.

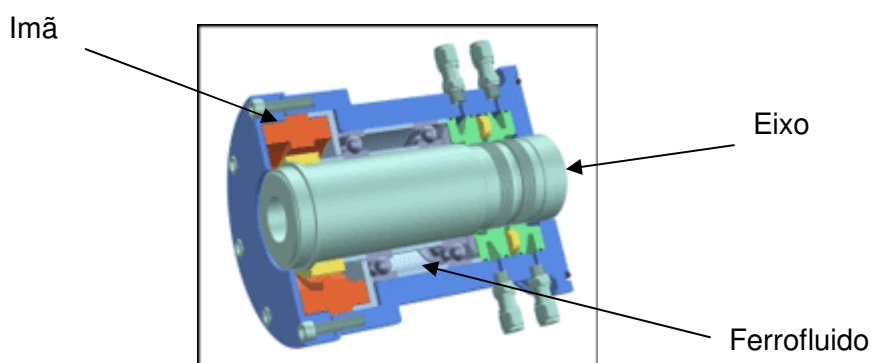


Figura 1.7 – Representação esquemática de emprego de ferrofluidos como selo magnético.

Por outro lado, a densidade “aparente” de um ferrofluido aumenta drasticamente sob ação de um campo magnético o que permite a sua utilização em sistemas amortecedores “inteligentes”, cujo regime de trabalho pode ser monitorado por controle do campo aplicado. Utilizando-se o mesmo princípio, freios e embreagens inteligentes podem também ser concebidos.

Atualmente, dispositivos acústicos²⁸ de uso doméstico como alto-falantes e *tweeters* contém ferrofluido (localizado entre as bobinas e o magneto permanente) utilizado para trocar o calor emitido por suas bobinas magnéticas, aumentando consideravelmente a performance em termos de resposta em frequência e, conseqüentemente, a qualidade do som gerado. Assim, a manutenção da temperatura do magneto, mesmo em regimes de alta potência, garante suas propriedades inicialmente projetadas.

Mais recentemente, têm-se empregado os ferrofluidos em máquinas e dispositivos eletrônicos, como alto-falantes, centrífugas e discos rígidos de computadores²⁹. Os fluidos magnéticos também encontram aplicações na área de tintas. Tintas magnéticas à base de ferritas de cobalto podem ser empregadas na impressão de cédulas, papel moeda e cheques bancários³⁰. Ainda, aviões invisíveis ao radar são também recobertos por uma pintura de fluido magnético.

Os ferrofluidos também encontram espaço junto às aplicações em dispositivos ópticos, como em sistemas de modulação da intensidade luminosa e/ou detecção de campos magnéticos³¹. Isto se deve às propriedades magneto-ópticas destes materiais, mais especificamente à birrefringência, exibidas em presença de um campo magnético externo aplicado.

Ainda mais recente e surpreendente, é o uso de fluidos magnéticos em biomedicina³², na vetorização magnética de drogas³³, em separação de células³⁴,

em diagnóstico de tumores por imagem de ressonância magnética (MRI)³⁵ e no tratamento localizado de alguns tipos câncer por hipertermia³⁶. Estes Fluidos Magnéticos Biocompatíveis B-MF representam um novo campo de aplicações para estes materiais: a Biomedicina. Em análises laboratoriais, a triagem de entidades biológicas pode ser otimizada com a utilização de fluidos magnéticos, permitindo maior rapidez e seletividade quando comparados com procedimentos usuais³⁷. Além disso, os ferrofluidos têm-se mostrado como ferramentas úteis em diagnóstico, como agentes de contraste em imagem de ressonância magnética³⁵. Nanopartículas magnéticas biofuncionalizadas, especificamente ligadas à um grupo de células alvo, modificam a taxa de relaxação dos prótons presentes nos tecidos, ocasionando um contraste negativo. Em termos práticos, isso é verificado pelo escurecimento da imagem nas regiões marcadas com o contraste magnético, melhorando assim a resolução desta técnica de diagnóstico.

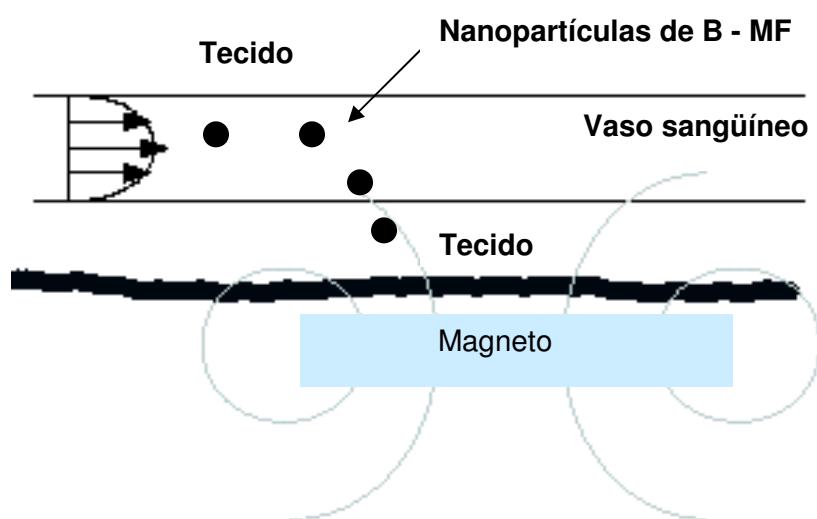


Figura 1.8 – Representação[§] esquemática da vetorização magneticamente controlada de um B – MF³⁸.

Finalmente, estes fluidos também constituem uma possível nova classe de fármacos para tratamentos oncológicos³⁹. A administração clássica dos quimioterápicos acarreta diversos efeitos colaterais indesejados, uma vez que a sua distribuição sistêmica e baixa seletividade ocasionam a mortandade de células saudáveis. A vetorização magneticamente controlada de agentes quimioterápicos (fig.

[§] No apêndice C se encontram as imagens coloridas dessa dissertação.

1.8) permite a minimização destes efeitos colaterais, bem como o aumento da eficiência do tratamento em função do emprego de doses reduzidas. Ainda no campo de aplicações biomédicas, foi recentemente proposto o uso de nanopartículas radiomarcadas^{40,41} visando a sua utilização para melhorar a resposta em técnicas de diagnóstico de MRI e cintilografia e também na radioterapia localizada.

6. Conclusão

Neste capítulo foram apresentados os aspectos gerais relacionados as propriedades gerais de Fluidos Magnéticos. Ainda, foram discutidas as principais características cristalográficas e magnéticas das ferritas, sob a forma de material maciço (“*bulk material*”). As partículas de ferrita que formam os FM são de dimensões nanométricas, neste sentido mostramos que a diminuição em tamanho ressalta as questões de ordem magnética, principalmente pela indução de um comportamento paramagnético gigante de *Langevin* a temperatura ambiente.

As diversas aplicações encontradas para os Ferrofluidos foram apresentadas, com destaque para as aplicações tecnológicas que fazem uso da conjunção original das propriedades magnéticas das nanopartículas e da fluidez do líquido portador. Por fim, as aplicações destes materiais em aplicações biomédicas foram discutidas; neste caso as aplicações estão intimamente ligadas à funcionalização das nanopartículas visando à estabilidade em meio biológico. Neste contexto, se insere o interesse do presente trabalho em estudar a síntese e a estabilidade coloidal de Fluidos Magnéticos funcionalizados com tartarato.

7. Referências Bibliográficas

- [1] Bacri, J. C.; Perzynski, R.; Shliomis, M. I.; Burde, G. I.; *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 2128.
- [2] Thomson, E. A.; News Office 2003, extraído de <http://web.mit.edu/newsoffice/2003/ferrofluid-0205.html>, acessado em novembro de 2008.

- [3] Rosensweig, R. E.; *Ferrohydrodynamics*. Dover Publications Inc.: New York, 1997.
- [4] Woltharth. E. P.; *Ferromagnetic Materials, Volume III*, North-Holland Publishing Company: Amsterdam, 1982.
- [5] Bitter, F.; *Phys. Rev.* **1932**, 41, 507.
- [6] Elmore, W. C.; *Phys. Rev.* **1938**, 54, 309.
- [7] Papell, S.; *US Patent 3215572*, 1965.
- [8] Kaiser, R.; Rosensweig, R. E.; *NASA Report 1969*, NASA CR-1407.
- [9] Khlafalla, S. E.; Reimers, G. W.; *US Patent 3764540*, 1973.
- [10] Massart, R.; *IEEE Trans. Magnetics.* **1981**, MAG-17 (2), 1247.
- [11] Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; da Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; *Braz J Phys* **1998**, 28 (4), 413.
- [12] Cabuil, V.; *Tese de Doutorado*, Université Paris VI, França, 1987.
- [13] Ju-Nam, Y.; Lead, J. R.; *Sci. Tot. Environ.* **2008**, 400, 396.
- [14] Tourinho, F. A.; *Tese de Doutorado de Estado*, Université Paris VI, França, 1988.
- [15] Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart, R.; Perzynski, R.; *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1989**, 79, 128.
- [16] Sousa, M. H.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 1998.
- [17] Aquino, R.; *Tese de doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2003.
- [18] Sousa, M. H. ; *Tese de Doutorado, Université Paris VI - Universidade de Brasília, França – Brasil*, 2003.
- [19] Pascal, P.; *Nouveau traité de Chimie Minerale, tome XVII, premier fascicule*, Masson Et Cie Éditeurs: Paris, 1967.
- [20] Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H.; *Inorganic Chemistry. 2ª ed*, Oxford University Press: London, 1995.
- [21] <http://e-agps.info/angelus/cap18/espinelio.htm>, acessado em novembro de 2008.
- [22] Kittel, C.; *Introducion a lá física del estado sólido*, 2ª edição, Ed. Reverté S.A: Espanha, 1975.
- [23] Bacri, J. C.; Perzynski, R.; Salin, D.; Servais, J.; *J. Physique* **1987**, 48, 1385.
- [24] Shiliomis, M. I.; *Sov. Phys. Usp.* **1974**, 112, 153.
- [25] Ziolo, R. F.; *US Pat. 05322756 (7)*.
- [26] Ferrofluidics Corporation; Personal communication.

- [27] www.liquidsresearch.com acessado em novembro de 2008.
- [28] www.ferrotec.com, acessado em novembro de 2008
- [29] Popplewell, J.; Charles, S.; *New. Sci.* **1980**, 87, 332.
- [30] Charles, S. W.; Chandrashekar, R.; O'Grady, K.; Walker, M.; *J. Appl. Phys* **1998**, 64, 2.
- [31] Bacri, J. C.; Perzynski, R.; Salin, D.; *La Recherche* **1987**, 118, 1149.
- [32] Massart, R.; Roger, J.; Cabuil, V.; *Braz. J. of Phys.* **1995**, 25(2), 135.
- [33] Gallo, J. M.; Häfeli, U.; *Cancer Res.* **1997**, 57, 3063.
- [34] Nune, L.; Buchholz, B. A.; Kaminski, M.; Aase, S. B.; Brown, N. R.; Vandegriff, G. F.; *Sep. Sci. Tech.* **1996**, 31, 1393.
- [35] P. Van Hecke, P.; Marchal, G.; Decrop, E.; Baert, A. L.; *Invest. Radiol.* **1989**, 24, 397.
- [36] Jordan, A.; Scholz, R.; Wust, P.; Fähling, H.; Felix, R.; *J. Magn. Magn. Mat.* **1999**, 201, 413.
- [37] Safarík, I.; Safaríkova, M.; *Monatsh. Chem.* **2002**, 133, 737.
- [38] Pankurst, Q. A.; Connolly, J.; Jones, S. K.; Dobson, J.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, R-167.
- [39] Häfeli, U.; Zborowski, M.; in *Proceedings of the 3rd International Conference on Scientific and Clinical Application of Magnetic Carriers*, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, 225.
- [40] Häfeli, U.; Pauer, G.; Failing, S.; Tapolsky, G.; *J. Magn. Magn. Mater* **2001**, 225, 73.
- [41] Häfeli, U.; *Radiolabeled Magnetic Microcapsules for Magnetically Targeted Radionuclide Therapy*, *MML Series*, Citus Ltda: Londres, 2000.

CAPÍTULO 2

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS

SUMÁRIO

1.Introdução	42
2.Processos de Obtenção de Ferrofluidos	42
2.1. Esquema geral de síntese de EDL-MF	42
2.1.1.Obtenção das nanopartículas – a coprecipitação alcalina	43
2.1.2.Condicionamento químico da superfície	45
2.1.3.Peptização das nanopartículas	47
2.2. Esquema geral de síntese de B-MF	48
2.3. Esquema geral de síntese de F-MF.....	49
3.Métodos de Caracterização das Amostras Sintetizadas	52
3.1. Caracterização da Composição Química.....	52
3.1.1.Dosagem Química por Espectrometria de Absorção Atômica	52
3.1.2.Determinação da Fração Volumétrica em Material Magnético (ϕ) pelo Modelo Núcleo – Superfície (Core – Shell).....	56
3.2. Caracterização Estrutural	58
3.2.1.Difração de Raios - X.....	58
3.2.2.Determinação do Diâmetro Médio das Nanopartículas.....	59
3.3. Caracterização Morfológica e Distribuição em Tamanho.....	60
4.Conclusão	62
5.Referências Bibliográficas	63

1. Introdução

O capítulo anterior trouxe à luz algumas aplicações de fluidos magnéticos do tipo EDL-MF cujas propriedades físicas e físico-químicas podem ser controladas em nível experimental de forma versátil, implementando-se substanciais modificações nas propriedades gerais dos sistemas como: estabilidade coloidal¹, reologia², ferrohidrodinâmica, magnetização e características magneto-ópticas.

No que tange às aplicações biomédicas, os EDL-MF mostram-se como ótimos precursores no desenvolvimento de carreadores magnéticos devido às possibilidades de modelagem. Nesse sentido, objetivando-se prevenir fenômenos de aglomeração das partículas em meio biológico (pH neutro, salinidade 0,9% e temperatura adequada³), pode-se funcionalizar a superfície das partículas de EDL-MF pela quimiossorção de agentes complexantes ou quelantes⁴ (*crosslinking agents* ou ligantes – ponte) por meio de equilíbrios do tipo ácido-base de *Lewis*.

Neste segundo capítulo, apresentamos os resultados experimentais e as estratégias usadas nesta dissertação para a elaboração de fluidos do tipo EDL-MF e precursores biocompatíveis (F-MF). As caracterizações do sistema coloidal (modelo *core-shell*, dosagem química) e estrutural das nanopartículas (difração de raios X, microscopia eletrônica) empregadas no estudo serão abordadas num segundo momento.

2. Processos de Obtenção de Ferrofluidos

2.1. Esquema geral de síntese de EDL-MF

O processo de elaboração de um ferrofluido compreende três fases (vide figura 2.1), a saber: a obtenção das nanopartículas (etapa 1), o tratamento químico da superfície (etapa 2) e a peptização no meio portador (etapa 3).

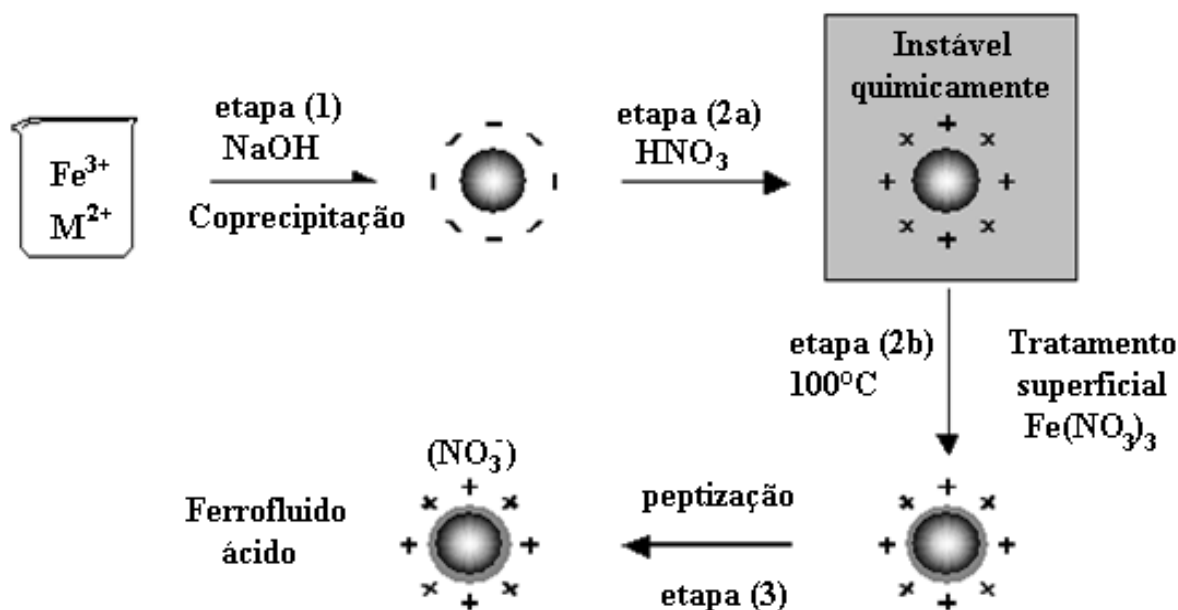
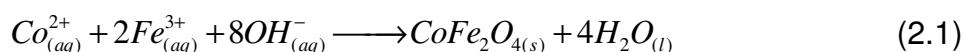


Figura 2.1 – Diagrama esquemático de elaboração de ferrofluido ácido do tipo EDL-MF.

2.1.1. Obtenção das nanopartículas – a coprecipitação alcalina

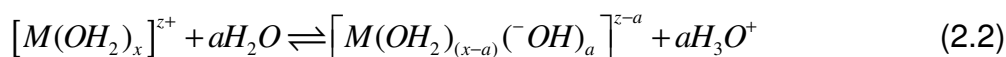
As nanopartículas de ferritas de cobalto, CoFe_2O_4 , foram sintetizadas a partir do método *bottom-up* descrito anteriormente a partir da policondensação química obtida pela coprecipitação de uma mistura de sais de Co^{2+} e de Fe^{3+} em meio alcalino. O balanço global da coprecipitação é o seguinte:



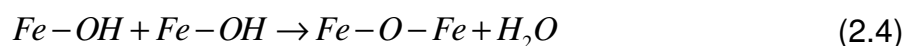
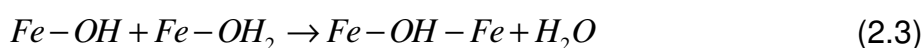
O processo descrito pode ser estendido à preparação de vários tipos de ferritas como as de manganês⁵, níquel⁶, cobre⁶ e zinco⁶ de vários diâmetros. Contudo neste trabalho foram elaboradas apenas ferritas de cobalto para servirem de precursoras às partículas funcionalizadas em estudo. Dessa maneira, consideraremos para as discussões dessa dissertação, $\text{Co}^{2+} = \text{M}^{2+}$, em que M^{2+} é um dos metais divalentes discutidos.

A equação 2.1 traduz um balanço global do processo de síntese da nanopartícula e, portanto, não revela a ocorrência de etapas intermediárias complexas de policondensação inorgânica. Durante essas etapas, que ainda não

estão muito bem estabelecidas na literatura, é que se pode controlar o diâmetro final da partícula. Quando metais do tipo *d-block* são disseminados em água, formam-se aquocomplexos ou aquocátions que sofrem um processo de hidrólise pH-dependente. A reação geral pode ser representada por⁷:



O aumento do pH da dispersão acelera a desprotonação dos aquocomplexos que sofrem polimerização com posterior precipitação. As polimerizações ocorrem por meio da formação de pontes do tipo hidroxila, principalmente duplas⁸, entre os aquocomplexos durante as etapas intermediárias dos equilíbrios ácido-base envolvidos na hidrólise. Devido a uma dificuldade de isolamento, poucas espécies intermediárias do processo de coordenação têm sido caracterizadas. Especificamente para o íon Fe^{3+} são conhecidos dois monômeros e um dímero⁹. Este último surge como resultado da formação de pontes hidroxila entre os cátions metálicos. Os dímeros originados podem levar a uma seqüência de reações de condensação conhecidas como olações e oxolações que acarretam geração de sistemas complexos via pontes⁸ hidroxilo e oxo, respectivamente representadas pelas equações:



O mecanismo de formação das ferritas passa por um processo de dissolução-cristalização de íons a partir de um precipitado amorfo ou mal estruturado, que é constituído de hidróxidos do metal divalente ($M(OH)_2$) e de oxi-hidróxidos de Fe^{3+} ($FeOOH$)¹⁰. Estes últimos conduzem a espécies polinucleares mistas intermediárias que funcionam como germes para o modelo do cristal. Por meio de reações de olação, esses germes originam cadeias e planos cuja associação é promovida pela oxolação das espécies férricas em excesso na dispersão. Em função de parâmetros estéricos e da energia de estabilização do campo cristalino, os cátions metálicos organizam-se nos sítios de uma estrutura tipo espinélio. Nas ferritas, mesmo que os cátions metálicos que participam da formação do cristal sejam de elementos

químicos diferentes, a policondensação é alcançada numa mesma estrutura, pois os cátions são de natureza química semelhante diferindo principalmente no estado de oxidação.

Após as sucessivas reações de coprecipitação e decorrentes polimerizações, originam-se precipitados particulados, óxidos cristalinos dos metais, que servem como centros iniciais de formação das partículas. Nesse momento, as taxas relativas dos processos de nucleação e crescimento cristalino são fundamentais para determinar as características morfológicas e a distribuição em tamanho das partículas. A nucleação ocorre quando se dispersam os reagentes precipitantes no líquido carreador e os mesmos atingem a supersaturação: formam-se germes cristalinos até que a concentração desses reagentes torna-se escassa. Após esse passo, o crescimento cristalino dá-se então a partir dos centros iniciais até a formação final das partículas. Por um lado, se a nucleação é o fenômeno preponderante, formam-se vários centros iniciais de cristalização resultando em precipitados de partículas de menor diâmetro. Por outro lado, se o crescimento cristalino é privilegiado, as colisões entre as espécies dispersas e a superfície dos núcleos iniciais promove o crescimento do material originando-se partículas de maiores tamanhos.

É importante ressaltar que os mecanismos de nucleação e crescimento cristalino podem ocorrer simultaneamente de forma que o monitoramento dessas etapas, por ajuste do pH meio, controle da temperatura, agitação da dispersão e velocidade de adição dos reagentes, dentre outros, determinam o tamanho da nanopartícula.

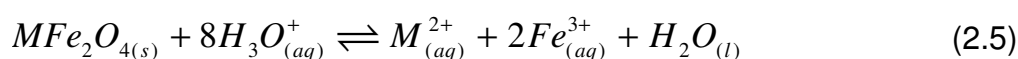
2.1.2. Condicionamento químico da superfície

No fim da etapa 1, as nanopartículas de um EDL-MF são obtidas na forma de um precipitado. Em decorrência do processo de preparação, essas são formadas em meio fortemente alcalino e se encontram carregadas negativamente, sendo as cargas, então, contrabalanceadas por íons Na^+ . Para elaborar dispersões em água é preciso explorar sua carga de superfície, pois se os contra-íons são apropriados e a força iônica suficientemente baixa, as repulsões eletrostáticas permitem a obtenção de soluções estáveis. A carga das nanopartículas é negativa em meio básico e

positiva em meio ácido. Entretanto, nesse estágio, sua estabilização ainda não é possível.

A alta força iônica presente no seio da dispersão, resultado dos co-íons e contra-íons dissociados pelos reagentes da síntese, comprime fortemente a dupla camada elétrica levando à formação de coágulos. Ainda, a presença de um excesso de íons polarizantes (como os cátions de sódio Na^+) impossibilita a peptização das partículas, devido à possibilidade de adsorção¹. Nesse sentido, torna-se necessário remover o excesso de co-íons e contra-íons do meio. Esse processo é realizado pela lavagem das partículas com água, reduzindo-se ao máximo o volume de sobrenadante. Em seguida, o sistema é acidificado com ácido nítrico (HNO_3) 2 mol/L e deixado em repouso por 12 horas, em média (etapa 2a, Fig. 2.1). Esse procedimento empírico promove a dissolução de alguns produtos secundários que são formados durante o processo de síntese, cuja composição estequiométrica é diferente daquela das ferritas¹¹. Concluído esse repouso, novamente as partículas são lavadas com água para se retirar o excesso de ácido adicionado.

Após essa etapa, as partículas são positivamente carregadas, mas não podem ser dispersas em meio ácido pois são termodinamicamente instáveis, isto é, degradam-se espontaneamente com o tempo. Esta evolução dá-se por um processo de dissolução das nanopartículas, favorecido em pH's baixos, que pode ser representado genericamente pela equação:



As taxas de dissolução das partículas em meio ácido variam dependendo principalmente do tamanho das mesmas, do pH do meio e da natureza da partícula sintetizada, reflexo das estabilidades termodinâmicas de cada ferrita¹².

A prevenção do ataque ácido as nanopartículas é alcançada na etapa 2b (Fig. 2.1) por meio de um método empírico no qual a dispersão coloidal magnética é fervida a 100 °C na presença de uma solução de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), por aproximadamente 15 minutos^{13,6}. Nesse processo há formação de uma camada de recobrimento, rica em ferro, de composição química média do tipo $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_4$ que confere alta estabilidade às partículas frente ao ataque ácido¹⁴. A camada superficial rica em ferro e o núcleo de CoFe_2O_4 são a base do modelo núcleo-superfície

conhecido na literatura como *core-shell*, que será discutido na seção 3.2 desse capítulo.

2.1.3. Peptização das nanopartículas

Após a etapa 2b, a força iônica é muito grande para permitir a peptização das partículas. Para obtermos soluções coloidais estáveis, é preciso realizar sucessivas lavagens para diminuir a força iônica: as partículas são agitadas dentro de uma mistura água/acetona, em seguida decantadas sobre uma placa magnética antes da aspiração do sobrenadante. Após vários tratamentos desse tipo, a força iônica é suficientemente pequena para permitir a dispersão dos nanogrãos dentro de uma solução de pH aproximadamente 2 (etapa 3, Fig. 2.1).

As partículas assim colocadas em solução são caracterizadas por sua carga superficial, a qual, por meio das repulsões eletrostáticas, controla a estabilidade coloidal dos ferrofluidos, prevenindo a aglomeração das mesmas. Nesse sentido, a estabilidade coloidal de um EDL-MF pode ser explicada pela superposição do potencial DLVO, que leva em consideração as interações atrativa de *van der Waals* e repulsiva do tipo eletrostática, ao termo de interação dipolar magnético. Esse balanço energético é interpretado por meio de um potencial de interação de par entre partículas U_T , cujo perfil (Fig. 2.2) permite compreender, de forma geral, o diagrama de fase dos EDL-MF. Esse potencial de par apresenta ao menos dois mínimos, um primário e outro secundário, e uma barreira de energia. Dependendo da altura dessa barreira e da profundidade do mínimo secundário, em função das diversas condições de pH, força iônica, temperatura e campo magnético, que são monitoráveis, podem-se induzir transições de fase do tipo “gás-líquido”, líquido-líquido ou fluido-sólido¹⁵.

Nos capítulos 3 e 4 serão discutidos os mecanismos de criação da densidade superficial de carga em que a carga das partículas é decorrência das propriedades ácido-base de *Brønsted* de suas superfícies, que interagem com o seio da dispersão por meio de equilíbrios termodinâmicos envolvendo transferência de prótons. Dessa forma, a formação da dupla camada elétrica é pH-dependente, e, portanto, o controle do mesmo revela-se um fundamental parâmetro de monitoramento do componente de energia repulsiva entre as partículas.

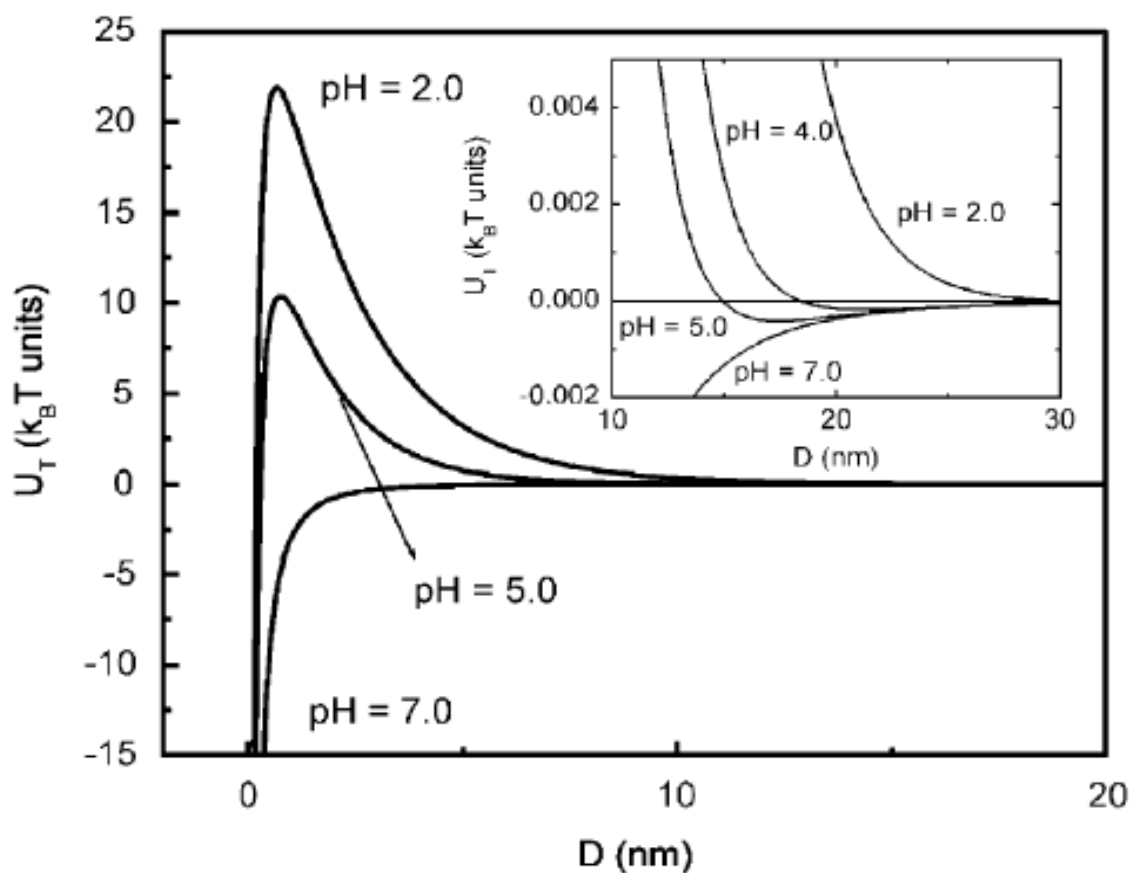


Figura 2.2 – Esboço do potencial de interação de par em amostra de EDL-MF em diferentes pH's. O alto valor da altura da barreira de energia garante a estabilidade das partículas em meio ácido¹⁵.

2.2. Esquema geral de síntese de B-MF

As partículas dos fluidos magnéticos biocompatíveis são preparadas a partir da quimiossorção de moléculas escolhidas às superfícies de partículas de um EDL-MF ácido convencional, que é chamado de precursor. Em seguida, essas partículas, revestidas de biomoléculas, são colocadas em suspensão no pH adequado ao meio em que serão utilizadas. A funcionalização da partícula é garantida pelos sítios metálicos superficiais que tendem a formar ligações covalentes coordenadas com grupos doadores de elétrons do ligante – ponte¹⁶. Estes agentes complexantes comportam-se como ácidos de *Brønsted* polifuncionais, que ionizam diversas espécies em meio aquoso, cujas quantidades variam drasticamente com o pH.

Proteínas e anticorpos podem ser quimiossorvidos diretamente na partícula magnética ou serem quimiossorvidas através de moléculas-ponte como os aminoácidos. Essas duas situações são esquematizadas pelas figuras 2.3 e fig. 2.4, respectivamente:

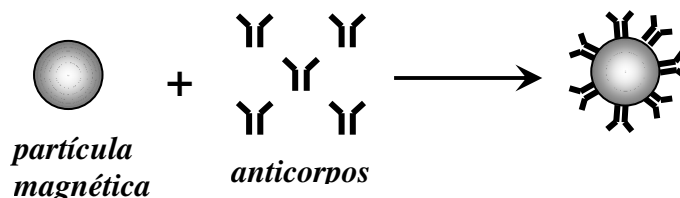


Figura 2.3: Anticorpo ligado diretamente à superfície da partícula

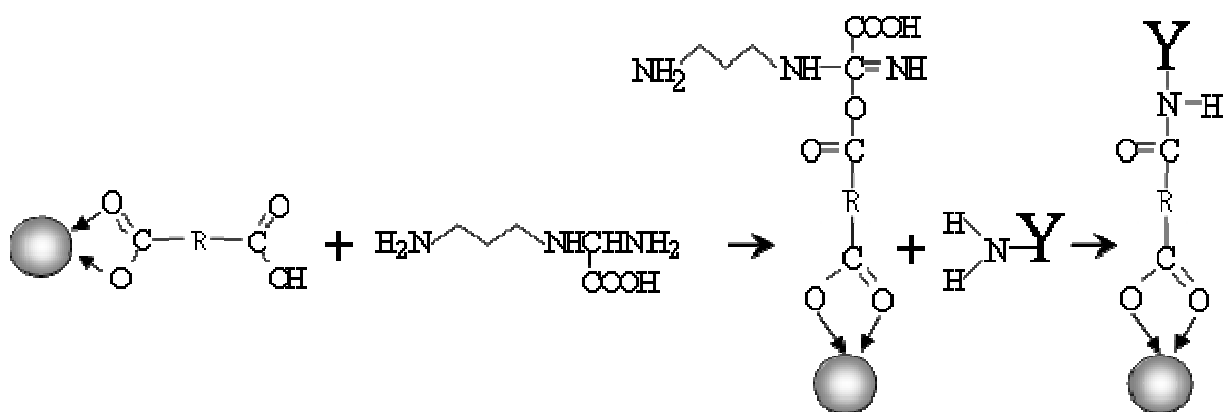


Figura 2.4: Os anticorpos podem ser ligados a partículas magnéticas através de moléculas ponte como os aminoácidos¹⁷.

Diversas aplicações desses carreadores magnéticos em Biomedicina, tais como: separação magnética, agentes de contraste em imagem de ressonância magnética nuclear, tratamento oncológico via a entrega seletiva de agentes quimioterápicos, hipertermia e nanoradioterapia serão discutidas no último capítulo desta dissertação.

2.3. Esquema geral de síntese de F-MF

Os fluidos magnéticos funcionalizados (F-MF) são preparados como simuladores de B-MF para o estudo do comportamento ácido-base dessas partículas. Os *crosslinking agents* escolhidos geralmente são moléculas mais simples que anticorpos ou proteínas para facilitar a criação de um modelo de

estabilidade para esses compostos. Devem possuir funções químicas capazes de quimiossorver os metais superficiais das partículas de ferrita, por exemplo a função carboxilato¹⁷ (COO^-), via reação ácido-base de *Lewis*. Os sítios metálicos superficiais tendem a formar ligações covalentes coordenadas com grupos doadores de elétrons do ligante – ponte. Estes agentes comportam-se como bases de *Brönsted*, que ionizam diversas espécies em meio aquoso, cujas quantidades variam drasticamente com o pH.

A simples adsorção de moléculas às superfícies das partículas não é suficiente para a preparação do fluido. As moléculas adsorvidas devem ser do tipo polieletrólitos¹⁸, ou seja, devem possuir mais de um grupo funcional, encarregados de fornecer cargas elétricas, através de equilíbrios químicos, na maioria dos casos do tipo ácido-base de *Brönsted*, a fim de peptizar as partículas em um meio escolhido. O modelo de peptização para polieletrólitos baseia-se principalmente na repulsão eletrostática entre as partículas, proveniente da densidade de cargas elétricas gerada pelo polieletrólito na superfície das partículas.

Considerando nossa investigação para as moléculas de tartarato, o ligante possui dois grupos carboxilatos em suas extremidades sendo que um deles, referente à primeira constante de dissociação, será o grupo ligante à superfície da partícula e a outra extremidade fornecerá a carga necessária para manutenção da estabilidade do fluidos^{19,20}.

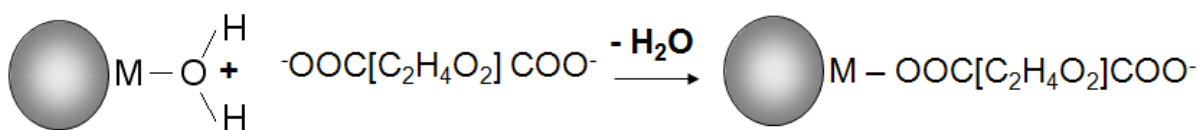
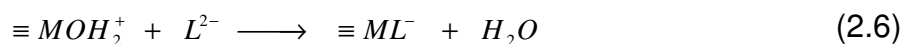


Figura 2.5 – Processo de funcionalização das partículas. O grupo carboxilato age como base de *Brönsted* nos sítios metálicos da superfície da partícula.

A figura 2.5 pode ser simplificada através do mecanismo representado na equação 2.6, onde o ligante (L^{2-}) em nosso caso são as moléculas de tartarato ($^-OOC[C_2H_4O_2]COO^-$) demonstradas na figura.



Duas isotermas de adsorção publicadas na literatura^{16,18} dos ligantes tartarato à superfície de nanopartículas de maguemita foram preliminarmente estudadas para montagem do protocolo ideal de síntese dos F-MF. A primeira diz respeito à porcentagem de tartarato fixado na superfície das nanopartículas em relação à quantidade de tartarato introduzido na dispersão coloidal (Fig 2.6 (a)) e a segunda relaciona à porcentagem de ligante adsorvido em relação ao pH. (Fig 2.6 (b)).

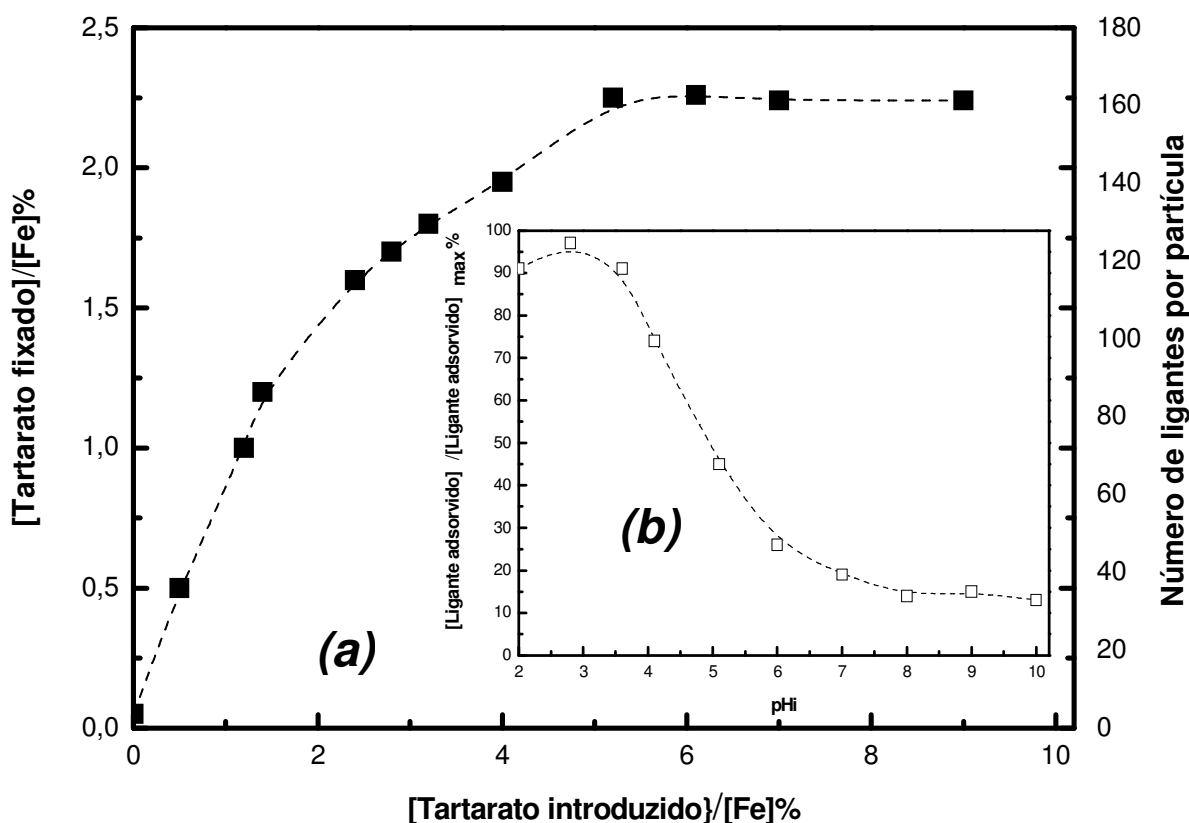


Figura 2.6 – Isotermas de adsorção de tartarato em relação (a) concentração (b) pH.

A figura 2.6 (a) revela que há um máximo de concentração de ligante adsorvido na superfície da partícula cujo valor chega a uma saturação* e a figura 2.6 (b) infere que o pH ideal para a adição dos ligantes à dispersão coloidal é o característico dos EDL-MF precursores na síntese (seção 2.1), entre 2 e 3.

A superfície da partícula passa a ser carregada, nesse novo modelo, pelas extremidades das moléculas ligantes à superfície. Assim como verificado para os EDL-MF, espera-se que o modelo de peptização para as nanopartículas se baseia,

* No capítulo 3, apresentamos curvas de especiação sobrepostos do ligante e do EDL-MF baseados nos resultados experimentais dessa dissertação a fim de prever o melhor pH de quimissorção dos ligantes.

principalmente, na repulsão eletrostática entre elas, proveniente da densidade de cargas elétricas gerada pelos eletrólitos dos ligantes na superfície das mesmas.

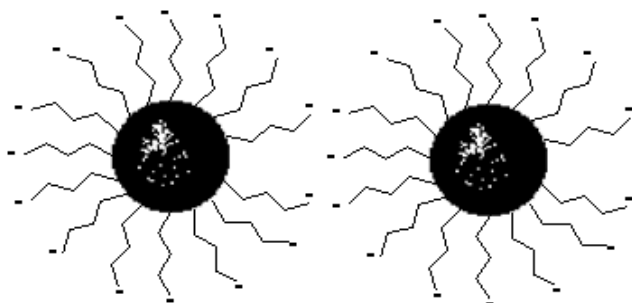


Figura 2.7 – Representação de duas partículas funcionalizadas com moléculas de tartarato na superfície.

3. Métodos de Caracterização das Amostras Sintetizadas

Ao final das etapas de elaboração, é fundamental efetuar a caracterização do material em termos de sua composição química, estrutural e morfológica. Salienta-se que essas peculiaridades influenciam decisivamente nas propriedades da dispersão coloidal discutidas na introdução do capítulo. Para tal, empregam-se dosagens químicas bem como medidas de rendimento em material magnético para checar a composição química das partículas. As características relacionadas à estrutura cristalina, forma, diâmetro e à polidispersão das mesmas são determinadas pelas técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica que serão tratadas nessa seção.

3.1. Caracterização da Composição Química

3.1.1. Dosagem Química por Espectrometria de Absorção Atômica

Por não se tratarem de uma dispersão coloidal, para os ferrofluidos expressamos a concentração do sol magnético em função de sua fração volumétrica ϕ , em que se relaciona o volume das nanopartículas e o volume da dispersão. Essa razão depende sensivelmente das frações molares dos cátions metálicos, que podem ser determinadas por análises químicas como a Dicromatometria, Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Acoplamento Induzido (AES-

ICP) e Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). Para esse trabalho a técnica empregada foi a AAS pela disponibilidade do aparelho no IQ/UnB.

O método se baseia na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas, não-excitadas, em estado gasoso. No caso, as espécies que serão determinadas são os átomos de Fe e Co. As amostras estudadas são previamente preparadas de acordo com o protocolo a seguir:

- 100µl das amostras são digeridas à quente com 10 mL de HCl concentrado (37%) por aproximadamente 10 minutos de fervura.
- Após resfriamento, é preparada uma solução-estoque levando o preparado anterior a um balão de 250 mL e completando-o.
- Da solução-estoque, são feitas cinco pipetagens de 500µl em cinco balões de 50 mL de capacidade.
- A esses balões, são adicionados incrementos de solução-padrão de ferro e cobalto, buscando uma região de linearidade da absorbância em função da concentração²¹.
- Os cinco balões são levados ao equipamento onde serão realizadas as medidas de absorbância.

Para se determinar os elementos é necessário levar os analitos, por meio de chamas a altas temperaturas (Fig. 2.8 (f)), a condição de uma dispersão atômica gasosa através da qual se faz passar, então, o feixe de radiação de uma fonte apropriada. A fonte é uma lâmpada de catodo oco (Fig. 2.8 (e)) que emite radiação na região do comprimento de onda na qual a espécie química absorve. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas raias características devidas a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos. A maioria dessas transições corresponde a comprimentos de ondas nas regiões ultravioleta e visível. A diferença entre a radiação emitida pela lâmpada e a que chega ao registrador nos dá o valor da absorbância da amostra estudada que é proporcional a quantidade do analito ali presente.

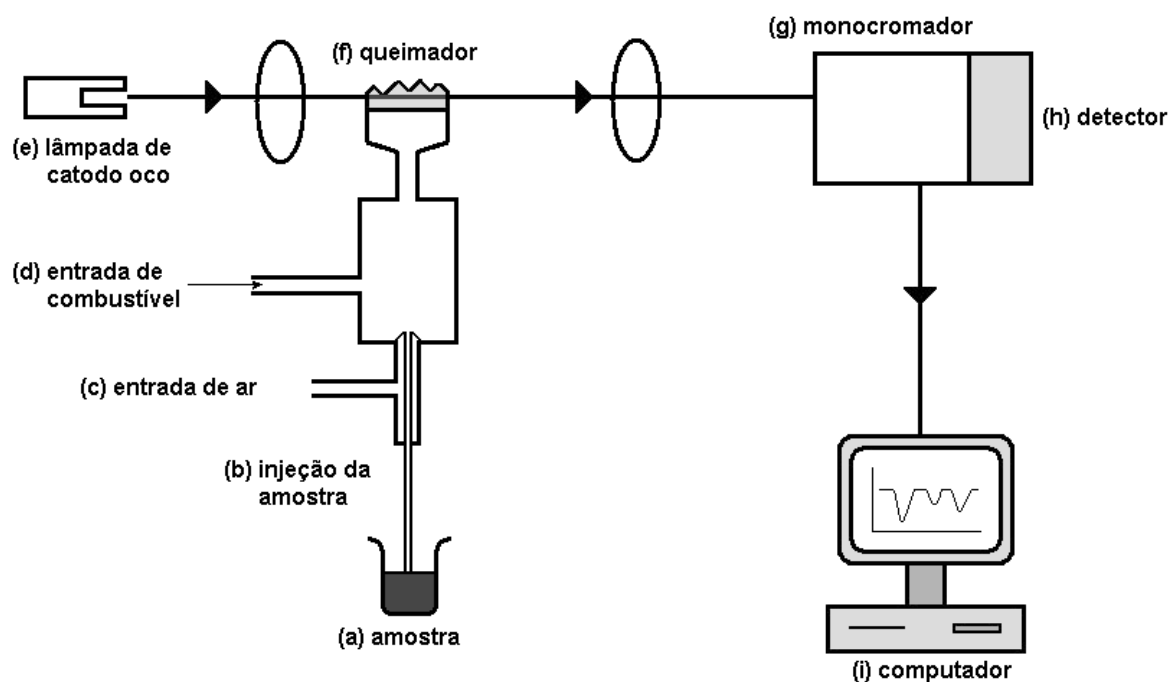


Figura 2.8 – Funcionamento esquemático de um aparelho de AAS.

Na absorção atômica, a chama cumpre, assim, a função de atomizadora enquanto a radiação advinda da lâmpada é quem excita os metais do analito. A absorção se processa a custa de transições eletrônicas do estado fundamental a um estado energético mais alto. Sendo a energia quantizada, a absorção atômica dos feixes energéticos é uma medida da população de átomos do analito (presente na chama) e, portanto, proporcional a sua concentração. Dessa maneira a absorbância é dada pela Lei de *Beer-Lambert*²²:

$$A = \epsilon bc \quad (2.7)$$

em que ϵ é a absorvidade molar, b é o comprimento da chama e c a concentração do analito. No geral, é construída uma curva de calibração a partir de soluções-padrão dos analitos e determina-se sua concentração através da equação da reta obtida experimentalmente. Outro procedimento conhecido como adição-padrão²³ minimiza os erros aleatórios e foi adotado para determinar Fe e Co nas amostras desta dissertação. Neste método, incrementos de padrões de Fe e Co são adicionados junto às amostras e a partir da equação da reta (ver Fig. 2.9), determina-se as respectivas concentrações dos analitos.

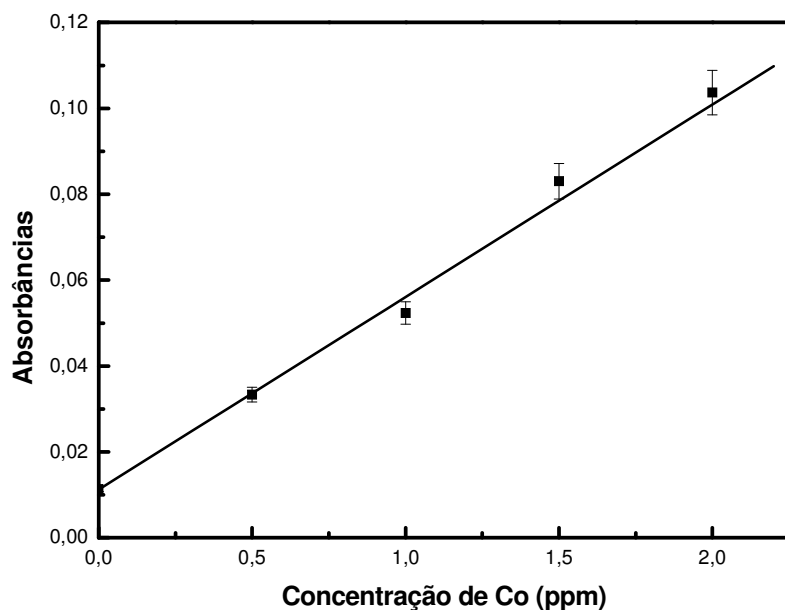


Figura 2.9 – Curva de adição-padrão de Co para a amostra de F-MF. A equação da curva encontrada ($y = 0,0469x + 0,0099$) define a concentração de cobalto quando o parâmetro y for igual a zero.

O experimento foi conduzido com espectrômetro de absorção atômica²³ da *Buck Scientific*, modelo 200A, com lâmpada de cátodo oco apropriadas para ferro e cobalto. A chama foi obtida pela mistura ar/acetileno (fig. 2.8 (c/d)) que chega a temperaturas entre 2100 – 2400 °C, adequadas para análise de nossos analitos.



Figura 2.10 – Espectrômetro de Absorção Atômica, *Buck Scientific 200A*[†].

[†] No apêndice C se encontram as imagens coloridas dessa dissertação.

3.1.2. Determinação da Fração Volumétrica em Material Magnético (ϕ) pelo Modelo Núcleo – Superfície (Core – Shell)

Um estudo preliminar²⁴ revelou que a etapa de síntese referente ao tratamento hidrotérmico da superfície com nitrato férrico acarreta num enriquecimento em ferro na composição química do material, que está correlacionado à formação da camada superficial de recobrimento rica em ferro para a prevenção do ataque ácido às partículas. Dessa forma, a composição estequiométrica das nanopartículas é sensivelmente modificada. Como se pode verificar (Tab. 2.1), a fração molar de Fe ($\alpha(\text{Fe})$) aumenta substancialmente com a redução do tamanho da partícula. Isto pode ser entendido levando-se em conta que, à medida que o diâmetro diminui, a razão superfície / volume para a partícula aumenta drasticamente. Conseqüentemente, para nanopartículas menores o enriquecimento superficial em ferro é destacado. A tabela 2.1 apresenta alguns dados referentes aos sóis magnéticos ácidos estáveis investigados.

Tabela 2.1 – Resultados das dosagens químicas efetuadas e valores das frações volumétricas dos sóis estoque para todas as amostras investigadas calculadas levando-se em consideração o modelo núcleo-superfície²⁴.

<i>Amostra</i>	<i>Ferrita</i>	d_{RX} (nm)	[M]	[Fe]	$\alpha(\text{Fe})^r$	ϕ (%)
<i>Co1</i>	<i>CoFe₂O₄</i>	4,5	0,18	1,76	0,91	3,0
<i>Co2</i>	<i>CoFe₂O₄</i>	5,9	0,30	2,64	0,90	4,5
<i>Co3</i>	<i>CoFe₂O₄</i>	7,5	0,63	1,55	0,71	3,2
<i>Co4</i>	<i>CoFe₂O₄</i>	8,8	1,34	3,23	0,71	6,7
<i>Co5</i>	<i>CoFe₂O₄</i>	11,6	1,24	3,22	0,72	6,6

Em função dessa não homogeneidade em sua composição química e buscando-se determinar a fração volumétrica de nossas amostras, utilizamos o modelo núcleo-superfície²⁴ (*core-shell*). Essa abordagem considera a nanopartícula como sendo formada por um núcleo de composição relativa à ferrita utilizada na síntese (CoFe₂O₄), recoberto por uma camada superficial rica em ferro, cuja composição química média (FeFe₂O₃) reflete a substituição dos cátions divalentes

na superfície dos nanogrãos, no nosso caso cátions Co^{2+} , por íons de Fe^{2+} . (vide Fig. 2.11)

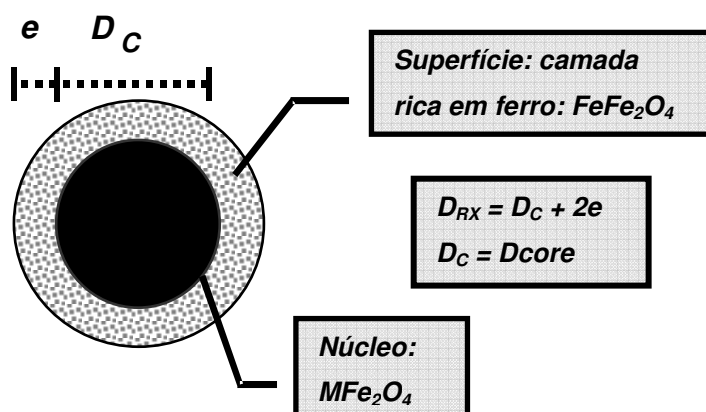


Figura 2.11 – Modelo “núcleo-superfície” de composição química: e é a espessura da camada superficial rica em ferro, D_C é o diâmetro do núcleo de ferrita estequiométrica e D_{RX} é o diâmetro total da partícula.

A fração volumétrica do colóide magnético ϕ é exprimida como uma soma das frações volumétricas relativas ao núcleo e à camada superficial:

$$\phi_{\text{partícula}} = \phi_{\text{núcleo}} + \phi_{\text{superfície}} \quad (2.8)$$

De acordo com a composição de cada fase que compõe a partícula, segundo o modelo, ϕ pode ser expresso em função da concentração molar dos íons metálicos ($[\text{Co}]$ e $[\text{Fe}]$) e do volume molar (V_m) do material de cada fase, cujos valores são tabelados²⁵:

$$\phi = [\text{Co}] V_m^{\text{núcleo}} + \frac{[\text{Fe}] - 2[\text{Co}]}{2} V_m^{\text{superfície}} \quad (2.9)$$

em que $[\text{Co}]$ e $\frac{[\text{Fe}] - 2[\text{Co}]}{2}$ correspondem estequiometricamente às concentrações do núcleo e da superfície, respectivamente, medidas de acordo com a seção 3.1.1 deste capítulo.

Os coeficientes de proporcionalidade são os volumes molares $V_M^{\text{núcleo}}$ e $V_M^{\text{Superfície}}$, associados a cada material. Considera-se para o núcleo o volume molar correspondente a uma partícula de ferrita de cobalto (CoFe_2O_3) na ordem de $43,53 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}$. No caso da camada superficial, propomos um material de

composição química média FeFe_2O_4 , de densidade aproximada igual a 5 g/cm^3 (massa molar $M_M^{\text{Superfície}} = 160 \text{ g/mol}$ e volume molar $V_M^{\text{Superfície}} = 32,00 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}$) que corresponde a maguemita²⁶.

Os valores de fração volumétrica encontrados para as amostras estudadas (dispersões coloidais estoque) foram de $\phi = 3,3 \%$ para o EDL-MF e $\phi = 4,8\%$ para o F-MF.

3.2. Caracterização Estrutural

3.2.1. Difração de Raios - X

Generalizando, pode-se afirmar que todas as propriedades de um sólido cristalino advêm da sua estrutura cristalina. A técnica usual para a determinação destas estruturas é a difração de raios-X. Esta é fundamental no estudo da matéria condensada por permitir a investigação do arranjo ordenado dos sólidos (simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares, defeitos estruturais, etc.)¹⁹. O fenômeno de difração de raios-X resulta da organização espacial periódica dos cristais, onde as distâncias entre os átomos são da ordem do comprimento de onda da radiação X.

A relação entre o ângulo de difração, o comprimento de onda da radiação X λ e as distâncias interplanares da estrutura d_{hkl} são dadas pela lei de *Bragg*²⁷:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (2.10)$$

em que n é a ordem da interferência. As distâncias interplanares, calculadas pela expressão anterior, e a intensidade relativa dos picos de difração são comparados aos valores ASTM (*American Society for Testing Materials*) para a ferrita de cobalto²⁸. Essa comparação permite a indexação dos picos característicos, associados às famílias de planos reticulares (hkl) da estrutura cristalina. Para estruturas de simetria cúbica, como o caso das ferritas do tipo espinélio, a distância inter-reticular está relacionada de maneira simples com os índices de *Miller*,

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

3.2.2. Determinação do Diâmetro Médio das Nanopartículas

Os experimentos foram realizados utilizando uma fonte de luz *Síncrotron* no LNLS* (Campinas-SP) devido a alta intensidade da radiação X emitida e, conseqüentemente, a produção de difratogramas com alta resolução. Os experimentos foram conduzidos a partir dos pós das amostras de EDL-MF e F-MF, obtidos após a evaporação do solvente. A figura 2.12 exibe o espectro de difração de raios X para as nanopartículas da amostra de EDL-MF.

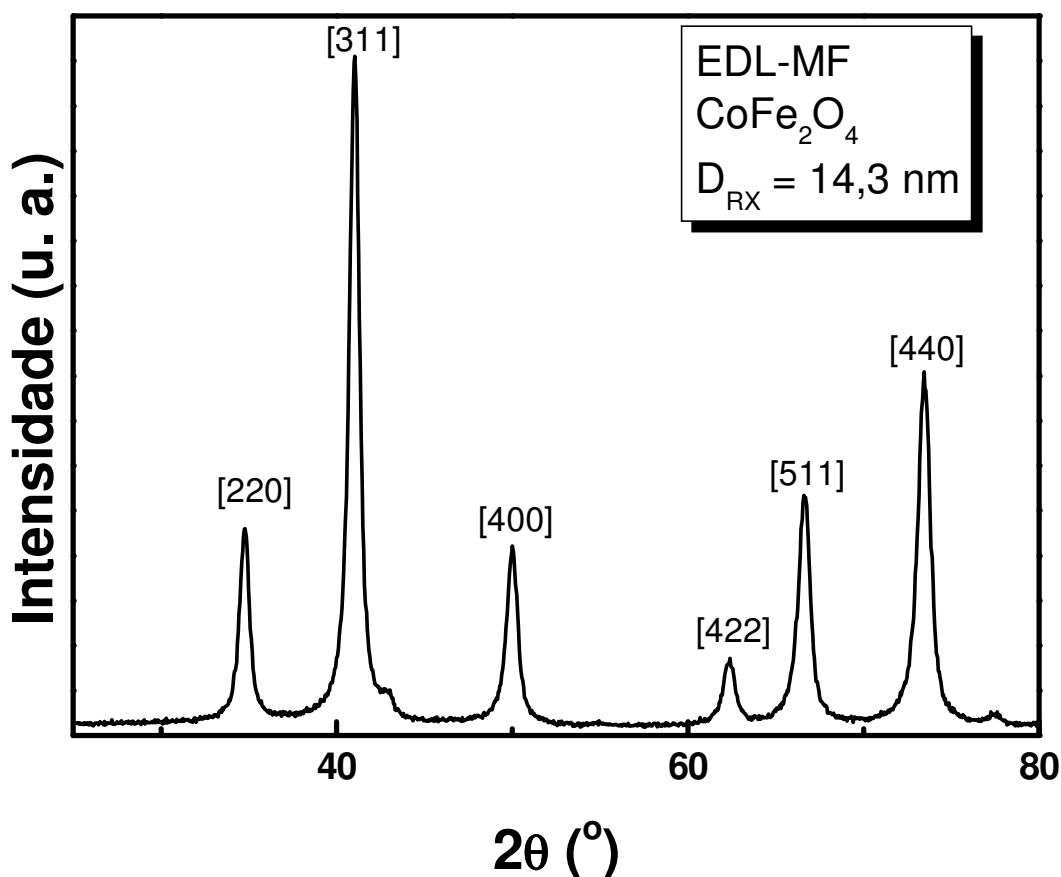


Figura 2.12 – Difratograma de raios X Síncrotron das nanopartículas da amostra de EDL-MF. As linhas características da estrutura espinélio são indexadas.

* LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

As linhas indexadas são características de estrutura cúbica do tipo espinélio. Por outro lado, o alargamento das linhas de difração é essencialmente devido ao tamanho nanométrico das partículas. Portanto, utilizando a fórmula de Scherrer²⁷ que relaciona a dimensão de nanocristais com a largura do feixe difratado, é possível calcular o tamanho médio das nanopartículas:

$$D_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.11)$$

em que β é a largura a meia altura do pico de difração e k é igual a $0,9^{29}$. Os diâmetros obtidos experimentalmente para as nanopartículas de EDL-MF e F-MF estudadas foram $D_{RX} = 14,3 \pm 0,143$ nm.

3.3. Caracterização Morfológica e Distribuição em Tamanho

Os colóides magnéticos apresentam polidispersão em tamanho, independentemente da rota de elaboração. Mostramos anteriormente que o tamanho das nanopartículas pode ser obtido a partir dos espectros de raios X. Entretanto, esse método fornece um tamanho médio e nenhuma informação sobre a polidispersão em tamanho. De sorte a determinar as populações relativas de diâmetros e a polidispersão em tamanho associada, a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) complementa a difração de raios X e permite a visualização dos nanogrãos, bem como proceder às determinações supramencionadas.

Medidas de TEM, que permitem a visualização de imagens diretas das nanopartículas, foram efetuadas para a amostra. A figura 2.13 ilustra uma microfotografia característica para a amostra de EDL-MF à base de ferrita de cobalto, obtida empregando-se um microscópio de transmissão JEOL 100 CX2 da Universidade *Pierre et Marie Curie* (Paris, França). A obtenção da distribuição em tamanho é feita a partir do cálculo do diâmetro de 500 partículas aproximadamente, tomando diversos clichês.

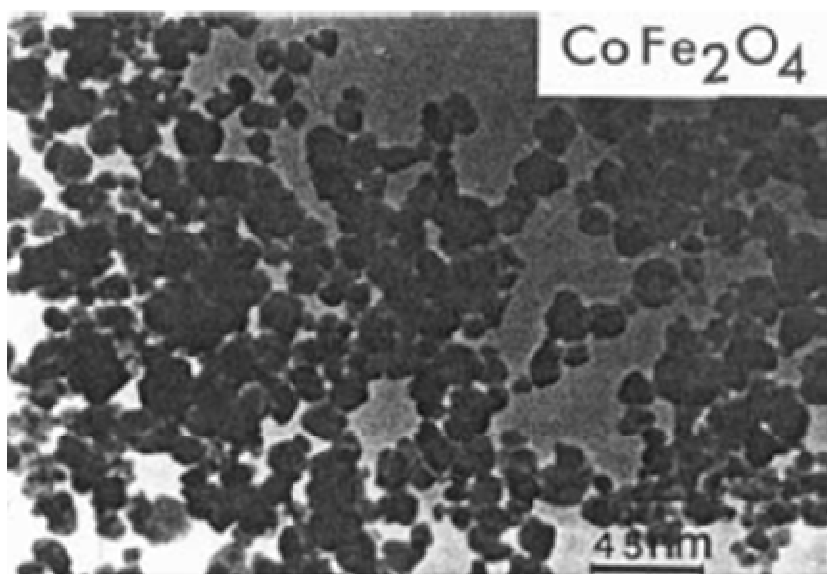


Figura 2.13 – Microfotografia de partículas de ferrita de cobalto obtida por meio de microscopia de transmissão eletrônica.

A micrografia indica que as nanopartículas são aproximadamente esféricas e, de fato, apresentam certa polidispersão em tamanho. A dedução da distribuição em tamanho para as amostras foi feita calculando-se o perímetro de aproximadamente 500 nanopartículas, tomadas em diferentes micrografias. Esse processamento é feito com o auxílio de um “software” de análise semi-automática de imagens.

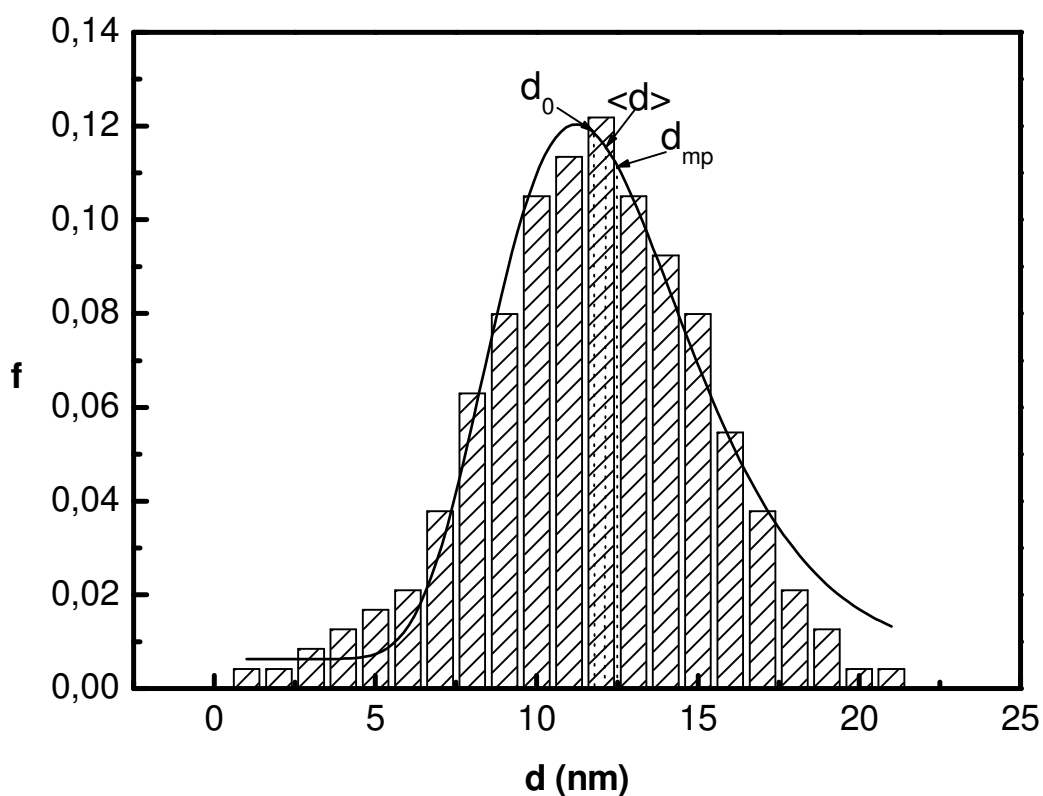


Figura 2.14 – Histograma de polidispersão em tamanho e ajuste empregando a função de distribuição log-normal.

A figura 2.14 apresenta o histograma de tamanho correspondente às partículas da micrografia da figura 2.13. A função que melhor ajusta o histograma é uma distribuição do tipo log-normal, obtendo-se um diâmetro característico D_0 a partir do qual é possível então obter o diâmetro médio

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sD} \exp \left[-\frac{1}{2s^2} \left(\ln \frac{D}{D_0} \right)^2 \right] \quad (2.12)$$

em que D_0 é o diâmetro característico ($\ln D_0 = \langle \ln D \rangle$) e s é a largura característica da polidispersão relacionada à distribuição. É possível também obter o diâmetro mais provável para a distribuição, dado por $D_{mp} = D_0 \exp(-s^2)$ e também o diâmetro médio, $\langle D \rangle = D_0 \exp(-s^2/2)$.

A polidispersão pode ser também relacionada ao D_{RX} por $D_{RX} = D_0 \exp(2,5s^2)$, constituindo este último uma estimativa para o valor de D a ser obtido por meio de medidas de difração de raios X. Os parâmetros supramencionados apresentam os seguintes valores para a amostra: $D_0 = 11,8$ nm; $D_{MP} = 12,5$ nm; $\langle D \rangle = 12,1$ nm; $s = 0,24$ e $D_{RX} = 14,3$ nm.

4. Conclusão

Neste capítulo procuramos apresentar os nossos resultados experimentais com relação às técnicas usadas para a síntese de partículas magnéticas, em tamanhos nanométricos, destinadas à elaboração de fluidos magnéticos do tipo EDL à base de nanopartículas de ferrita de cobalto. A elaboração de um EDL-MF depende da qualidade das partículas sintetizadas (estrutura cristalina, polidispersão), do estado da superfície das nanopartículas como também das condições físico-químicas da solução, que condicionam uma repulsão eletrostática eficaz.

A elaboração de fluidos dos tipos B-MF e F-MF foram apresentadas em termos da dependência de uma síntese coloidal de ponta realizada para os EDL-MF. Neste trabalho de dissertação as partículas foram funcionalizadas em meio ácido com tartarato onde posteriormente foram controlados o pH e força iônica do meio.

Os resultados das investigações de estabilidade coloidal em termos da densidade de carga superficial serão abordados nos capítulos 3 e 4.

As principais técnicas de caracterização da composição química, estrutural e morfológica das ferritas utilizadas nesse estudo foram também discutidas. Sintetizamos nanopartículas de ferritas do tipo espinélio e as dispersamos em meio ácido graças a uma estratégia “núcleo-superfície” de composição química. Essa tática foi empregada pela não estabilidade química das nanopartículas em meio ácido. Entretanto, o método utilizado para proteger as partículas da dissolução induz um enriquecimento com ferro da superfície dessas, dificultando o acesso às propriedades individuais. Um modelo que leva em conta um núcleo de ferrita estequiométrica envolvido por uma camada superficial de óxido de ferro, de composição média Fe_3O_4 , permite avaliar de forma satisfatória a fração volumétrica em material magnético.

5. Referências Bibliográficas

- [1] Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; da Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; Depeyrot, J.; *Eur. Phys. J. E* **2001**, 6, 29.
- [2] Hong, R. Y.; Pan, T. T.; Han, Y. P.; Li, H. Z.; Ding, J.; Han, S.; *J. Magn. Magn. Mat.* **2007**, 310, 37.
- [3] Elaissari, A.; Fessi H.; *Braz. J. Phys.*, em impressão.
- [4] Trimaille, T.; Pichot, C.; Elaissari, A.; Fessi, H.; Briançon, S.; Delair, T.; *Colloid. Polym. Sci.* **2003**, 281, 1184.
- [5] Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart, R.; Perzynski, R.; *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1989**, 79, 128.
- [6] Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; da Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 1168.
- [7] Aquino, R.; Tourinho, F. A.; Itri, R.; Lara, M. C. F. L.; Depeyrot, J.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, 252, 23.
- [8] Cotton, F. A.; Wilkinson G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience: New York, 1982.
- [9] Ohlweiler, O. A.; *Química Analítica Quantitativa Vol. 2*, Livros técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, 1976.

- [10] Jolivet, J. P.; *De La Solution à L'Óxide*, CNRS Éditions: Paris, 1994.
- [11] Aquino, R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 1998.
- [12] Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *The Iron Oxides – Structure, Properties Reactions, Ocurrence and Uses*, Wiley-VCH: Weinheim, 1996.
- [13] Tourinho, F. A.; Thèse de Doctorat D'Etat ès Sciences Physiques, Universidade Paris VI, França, 1988.
- [14] Gomes, J. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
- [15] Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; da Silva, G. J.; Depeyrot, J.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 289, 171.
- [16] Fauconnier, N.; Bee, A.; Roger, J.; Pons, J. N.; *J. Molecular Liquids* **1999**, 83, 233.
- [17] Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Franck, R.; Cabuil, V.; Massart, R.; *J. Chem. Research.* **1987**, 126, 1209.
- [18] Fauconnier, N.; Thèse de Doctorat, Universidade Paris VI, França, 1996.
- [19] Aquino, R.; *Tese de doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2003.
- [20] Blesa, M. A.; Weisz, A. D.; Morando, P. J.; Salfity, J. A.; Magaz, G. E.; Regazzoni, A. E.; *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 196, 31.
- [21] Fifiield, F.W.; Kealey, D.; *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, 5th Edition, Blackwell Science Ltd: Reino Unido, 2000.
- [22] Harvey, D.; *Modern analytical chemistry*, McGraw-Hill Higher Education: Ohio, 2000.
- [23] Skoog, D.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Fundamentos de Química Analítica*, Ed. Thomson: São Paulo, 2006.
- [24] Sousa, M. H.; *Tese de Doutorado*, Universidade Paris VI, França, 2003.
- [25] Cornell, R. M.; *Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization*, VCH – Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1991.
- [26] Gomes, J. A.; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Aquino, R.; Silva, G. J.; Depeyrot, J.; Dubois, E.; Perszynski, R.; *J. Phys. Chem.*, submetido.
- [27] Hammond, C; *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press: New York, 1997.
- [28] ASTM card: 22-1086.
- [29] Klug, H. P.; Alexander. L. E.; *X-ray Diffraction Procedures*, J. Wiley & Sons Inc.: New York, 1962.

CAPÍTULO 3

DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA DE FERROFLUIDOS DO TIPO CoFe_2O_4

SUMÁRIO

1.Introdução	67
2.Estratégias para Estabilização de Colóides Magnéticos	68
3.Geração de carga em EDL-MF	71
3.1.Comportamento Ácido – Base da Superfície das Nanopartículas.....	72
3.2.Dependência teórica da densidade superficial de carga com o pH – Two pK model.	73
4.Método de Caracterização do Comportamento Ácido-Base do Sistema Coloidal Magnético.....	75
4.1.Métodos Eletroquímicos Adotados.....	75
4.1.1. Potenciometria	75
4.1.2. Condutimetria	78
4.2.Aplicação das Titulações de Potenciométricas e Condutimétricas Simultâneas aos EDL-MF	79
4.2.1. Parâmetros Experimentais	81
4.2.2. Análise das Curvas Potenciométricas e Condutimétricas Simultâneas..	83
4.2.3. Análise Quantitativa: Determinação da Densidade Superficial De Carga ..	86
4.2.4. Especificação da pH-Dependência da Densidade Superficial de Carga....	87
5.Abordagem Teórica do Mecanismo de Complexação do Tartarato à Superfície da Nanopartícula na Elaboração de F-MF	92
6.Conclusão	94
7.Referências Bibliográficas	94

1. Introdução

A investigação da densidade de carga das partículas é um tema fundamental na ciência dos colóides para a compreensão da estabilidade coloidal¹, indução de transições de fase^{2,3,4} e controle das propriedades estáticas e dinâmicas^{5,6} do sistema. As primeiras e poucas publicações^{7,8,9} que abordavam o assunto envolviam os métodos usuais de determinação da carga estrutural em partículas de óxidos em meio aquoso, baseados em titulações potenciométricas indiretas do tipo ácido-base^{10,11} em várias situações de força iônica. Recentemente e de maneira inédita, para colóides convencionais carregados, muito esforço foi empregado pelo Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília (GFC – UnB)^{12,13,14} no que tange aos procedimentos experimentais e teóricos para se avaliar a densidade superficial de carga das partículas.

Nesse contexto, o terceiro capítulo trata dos processos de geração de carga superficial em colóides convencionais a partir do carregamento das nanopartículas que compõem os EDL-MF, bem como da estratégia de determinação da densidade superficial de carga das mesmas pelo método descrito por Campos e colaboradores^{12,13,14} baseado em medidas potenciométricas e condutimétricas simultâneas. Apresentamos, ainda, a análise das curvas de titulação efetuadas simultaneamente em EDF-MF, realizadas nesse trabalho, à base de nanopartículas de ferrita de cobalto. A concentração total de sítios na superfície das partículas assim como as constantes termodinâmicas dos equilíbrios envolvidos (K_1 e K_2), calculadas a partir das análises realizadas das curvas simultâneas, são experimentalmente determinadas. Através de um tratamento matemático exato, apresentamos diagramas de especiação para a superfície das nanopartículas que caracterizam a pH-dependência da densidade superficial de carga e, ainda, a sobreposição das mesmas com as curvas de especiação do tartarato a fim de investigar o melhor pH de quimiossorção deste ligante.

2. Estratégias para Estabilização de Colóides Magnéticos

A dispersão das partículas nanométricas em um solvente permite a formação de uma mistura macroscopicamente homogênea ainda que microscopicamente bifásica – a dispersão coloidal¹⁵ aqui chamada de ferrofluido em razão das propriedades magnéticas das nanopartículas. Os parâmetros que influenciam a estabilidade da dispersão são: a dimensão e a morfologia das nanopartículas; o estado químico da sua superfície; e as interações partícula-partícula e partícula-solvente. Dessa maneira, entender esses princípios é fundamental para a elaboração dos fluidos magnéticos.

Uma particularidade comum a este tipo de dispersão é a grande relação superfície/volume dos grãos que implica uma grande interface entre a fase dispersa e o meio de dispersão. Nesta interface podem-se produzir diversos fenômenos, dos quais as reações do tipo ácido-base ou a adsorção de espécies químicas (íons, moléculas, polímeros). Os fenômenos que se produzem na interface são determinantes para estabilidade da dispersão coloidal uma vez que elas controlam as repulsões entre as nanopartículas. Nos ferrofluidos, como em outras suspensões coloidais, a estabilidade depende das energias atrativas (desestabilizantes) e repulsivas (estabilizantes). Em primeiro lugar, para evitar coagulação do colóide o tamanho das partículas deve ser tal que a energia de agitação *Browniana* seja superior a energia gravitacional (Fig. 3.1).

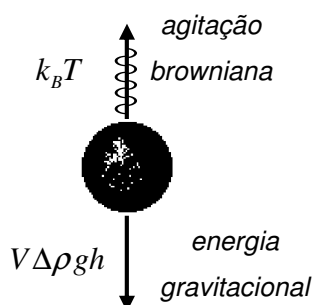


Figura 3.1 – Competição entre a força gravitacional e a agitação térmica de uma partícula coloidal.

Se $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre o material magnético e o líquido carreador, h é a altura do grão de volume V no campo gravitacional de aceleração g , se supõem partículas esféricas $\left(V = \frac{\pi d^3}{6} \right)$, pode-se deduzir o diâmetro máximo que

as partículas magnéticas devem ter para não coagularem sob a ação de um campo gravitacional: $d_{\max} < \left(\frac{6k_B T}{\pi \Delta \rho g h} \right)^{\frac{1}{3}}$. No caso dos líquidos magnéticos, dada a elevada

densidade da partícula, seria necessário um diâmetro em torno de 10 a 15nm para contra balancear o efeito gravitacional pela agitação térmica¹⁶.

Por outro lado, as nanopartículas são submetidas, como em todas as dispersões coloidais, às interações de *van der Waals*, sempre atrativas entre duas partículas de mesma natureza. A energia de interação de *van der Waals* entre duas partículas esféricas idênticas de diâmetro d e onde a distância centro a centro é r , normalizada pela energia de agitação térmica $k_B T$, é dada pela relação¹⁵:

$$\frac{U_{vW}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left[\frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right] \quad (3.1)$$

em que $\alpha = \frac{2r}{d}$ e A é a constante de *Hamaker*, da ordem de 10^{-19} J para as ferritas do tipo espinélio utilizadas na elaboração dos FM estudados neste trabalho¹⁷.

No caso dos ferrofluidos, contrariamente às dispersões coloidais convencionais, existem interações dipolares magnéticas uma vez que cada partícula pode ser considerada como um pequeno dipolo permanente portando um momento magnético $\mu = m_S V$, em que m_S é a magnetização de saturação da nanopartícula. Estas interações dipolares magnéticas apresentam a particularidade de serem de longa distância e dependentes da orientação respectiva dos momentos.

Se considerarmos duas partículas esféricas idênticas, portando os dipolos μ_1 e μ_2 separadas por uma distância r (ver Fig. 3.2), o potencial de interação dipolar magnético normalizado pela energia de agitação térmica $k_B T$ será dado por¹⁸:

$$\frac{U_{Mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma}{4\pi} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi) \quad (3.2)$$

sendo φ o ângulo azimutal entre os momentos magnéticos, $\gamma = \frac{\mu_0}{k_B T} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$ o parâmetro que caracteriza o acoplamento magnético e μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

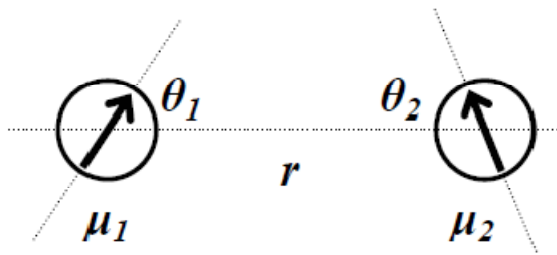


Figura 3.2 – Interação entre os momentos magnéticos de duas partículas separadas por uma distância r .

Calculando-se a média global da interação dipolar em todas as direções no espaço, encontram-se as expressões seguintes, nos casos limites de acoplamento magnético¹⁹:

$$\frac{U_{Mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma^2}{48\pi^2} \quad \text{para um acoplamento magnético fraco } (\gamma/4\pi \ll 1),$$

$$\frac{U_{Mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma}{2\pi} \quad \text{para um acoplamento magnético forte } (\gamma/4\pi \gg 1).$$

Estas interações são em média atrativas e fortemente dependentes do tamanho das nanopartículas, caso o parâmetro γ varie com μ^2 , ou seja, d^6 .

Para obter uma dispersão coloidal estável, é necessário contrabalancear as atrações que acabamos de descrever, adicionando um componente repulsivo. Os colóides magnéticos utilizados neste trabalho são estabilizados pela introdução de uma repulsão eletrostática que resulta da densidade superficial de carga elétrica presente nas nanopartículas. Assim, os nanogrãos portadores de cargas são considerados como macro-íons e a natureza da força repulsiva eletrostática depende da distribuição de cargas em torno das partículas. Para calcular o potencial, é necessário resolver a equação de *Poisson-Boltzmann* que é linearizada para simplificar, conduzindo para objetos de tamanho finito, a expressão²⁰:

$$\frac{U_{Elec}}{k_B T} = \frac{\sigma^2 \pi d^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T \kappa^2 r} \exp \kappa(d-r) \quad (3.3)$$

em que r é a distância centro a centro entre as partículas, σ_0 é a densidade superficial de carga da partícula, $\epsilon_0 \epsilon_r$ a permissividade dielétrica do solvente e κ^{-1} é o

comprimento de *Debye*, ou seja, a espessura da dupla camada difusa. Este

comprimento é dado por $\kappa^{-1} = \left(\frac{e^2 \sum_i c_i z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \right)^{-\frac{1}{2}}$, sendo c_i o número de íons i (pontuais)

de cargas z_i por unidade de volume.

Nos ferrofluidos do tipo EDL, as atrações dependem do material constituinte das partículas ao passo que as repulsões dependem, das condições físico-químicas do meio da dispersão: o pH modifica a carga superficial influenciando o equilíbrio ácido-base existente entre a superfície e a solução, a força iônica é importante para a natureza e a disposição da dupla camada elétrica em torno da partícula. O controle destes dois parâmetros permite uma repulsão eficaz para contrabalancear as forças atrativas e se evitarem fenômenos de aglomeração reversíveis (floculação) e irreversíveis (coagulação)²¹. Sendo assim, a próxima seção que trata da geração de carga entre as nanopartículas nos fluidos do tipo EDL-MF se baseia nos fenômenos de estabilidade coloidal descritos.

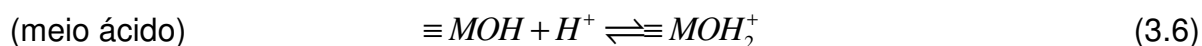
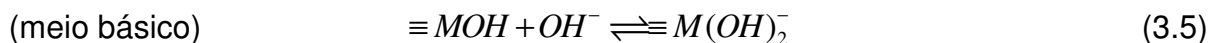
3. Geração de carga em EDL-MF

Em sistemas de partículas de óxidos metálicos em meio aquoso, a superfície da partícula se comporta como um ácido diprótico de *Brønsted*. Assume-se que os sítios superficiais ocupados por cátions de metais de transição M podem sofrer reações de *aquation*²², um processo de quimiossorção por moléculas de água via pontes de hidrogênio:



Nesse processo, o metal da superfície rouba densidade eletrônica dos átomos de oxigênio das moléculas de água quimiossorvidas, alterando a acidez do sistema, cujos grupos superficiais $\equiv MOH_2^+$ podem sofrer ionização originando grupos hidroxil superficiais $\equiv MOH$. Dessa forma²³, dependendo do pH da dispersão, o formalismo associado à origem da densidade superficial de carga relaciona-se a fenômenos de

adsorção e dessorção superficial das espécies H^+ e OH^- de acordo com os equilíbrios de adsorção^{13,24,25,26}:



Verifica-se que a superfície das partículas fica positivamente carregada em meio ácido e negativamente carregada em meio básico. Sóis estáveis são observados experimentalmente apenas em meios ácidos ou básicos. Em regiões próximas a neutralidade ou nas imediações do ponto de carga nula* ou do ponto isoelétrico†, podem ocorrer fenômenos de aglomeração das nanopartículas na dispersão coloidal, o que corrobora com o modelo apresentado pelos equilíbrios 3.5 e 3.6.

3.1. Comportamento Ácido – Base da Superfície das Nanopartículas

As observações empíricas tratadas no item anterior revelam a pH-dependência da densidade superficial de carga. Dessa forma, diferentemente do formalismo de quimiossorção freqüentemente aplicado a partículas de óxidos em meio aquoso, pode-se assumir que as seguintes reações de hidrólise^{13,14,27}:



são responsáveis pela geração da carga superficial das nanopartículas na dispersão coloidal. Nesse modelo, referido na literatura como *Two-pK Model*²⁸, a superfície comporta-se como um ácido fraco diprótico de *Brönsted*, em que pK_1 e pK_2 são as constantes termodinâmicas relativas aos equilíbrios 3.7 e 3.8 e dependem da natureza da superfície das partículas ($pK = -\log K$). Nesse sentido, a superfície da

* PCN corresponde ao pH no qual a concentração de sítios superficiais carregados é praticamente nula.

† PIE refere-se ao pH no qual a concentração de sítios superficiais positivos e negativos é igual.

partícula é formada por três tipos de sítios, cuja maioria é composta por $\equiv MOH_2^+$ em meio fortemente ácido, um anfotérico $\equiv MOH$ em região de neutralidade e outro $\equiv MO^-$ em meio fortemente básico. Dessa forma, a superfície está positivamente carregada em $pH < pH_{PCN}$ (meio ácido) e negativamente carregada em $pH > pH_{PCN}$ (meio alcalino).

3.2. Dependência teórica da densidade superficial de carga com o pH – Two pK model

De acordo com os equilíbrios 3.7 e 3.8, o modelo adotado (*Two-pK*) considera que a superfície da partícula se comporta como um ácido fraco diprótico, sofrendo as reações de ionização demonstradas. A concentração de cada espécie é pH-dependente e pode ser expressa a partir de suas frações molares individuais α_2 , α_1 e α_0 e da concentração molar total C_T das espécies:

$$[\equiv MOH_2^+] = \alpha_2 C_T, [\equiv MOH] = \alpha_1 C_T, [\equiv MO^-] = \alpha_0 C_T \quad (3.9)$$

O denominador em todas as expressões para os valores de fração molar (α_2) é dado por²⁹:

$$10^{-2pH} + 10^{-[pH+pK_1]} + 10^{-[pK_1+pK_2]} \quad (3.10)$$

As constantes de equilíbrio são obtidas de acordo com a equação de *Henderson-Hasselbalch*²¹, que pode se escrita para o caso do equilíbrio geral:

$$pH = pK_n + \log \frac{[\equiv MO^-]}{[\equiv MOH]} \quad (3.11)$$

Dessa forma, quando $[\equiv MOH] = [\equiv MO^-]$, o pH torna-se igual ao pK . De acordo com os equilíbrios 3.7 e 3.8, pode-se expressar a densidade superficial de

carga das nanopartículas de um EDL-MF (σ_0) em termos das concentrações dos sítios superficiais carregados:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} V \left([\equiv MOH_2^+] - [\equiv MO^-] \right) \quad (3.12)$$

em que F é a constante de *Faraday*, V é o volume da dispersão coloidal e A é a área total da superfície de todas as nanopartículas na dispersão que é calculada considerando-se a contribuição ponderada de todas as nanopartículas devido à polidispersão em tamanho*. Assumindo-se C_T como a concentração total dos sítios superficiais da nanopartícula e α_n a fração molar de cada um, a equação anterior torna-se:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} V (\alpha_2 - \alpha_0) C_T. \quad (3.13)$$

Quando $\alpha_2 = 1$ e $\alpha_0 = 0$ ou vice-versa, a densidade de carga atinge um valor de saturação (σ_0^{SAT}), que é positivo em meio ácido e negativo em meio básico. Usando-se a relação entre o pH e a concentração de íon hidrônio ($[H_3O^+] = 10^{-pH}$), pode-se obter a dependência da densidade superficial de carga com o pH^{12,13,14}:

$$\sigma_0(pH) = \frac{F}{A} V \left(\frac{10^{-2pH} - 10^{-(pK_1 + pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH + pK_1)} + 10^{-(pK_1 + pK_2)}} \right) C_T \quad (3.14)$$

Efetuada-se medidas potenciométricas e condutimétricas simultâneas às amostras de EDL-MF, determinamos a concentração total e as frações molares dos sítios superficiais da partícula. Dessa forma, expressamos o valor de saturação da densidade superficial de carga. A partir da equação de *Henderson-Hasselbalch* e das curvas de titulação, calculamos as constantes termodinâmicas relativas aos equilíbrios de transferência de prótons e caracterizamos quantitativamente a pH-dependência da densidade superficial de carga das partículas usando a equação 3.14.

* No apêndice A estão descritos os métodos de determinação do número de nanopartículas magnéticas dispersas e a influência da polidispersão em tamanho no cálculo da área superficial total das partículas.

4. Método de Caracterização do Comportamento Ácido-Base do Sistema Coloidal Magnético

4.1. Métodos Eletroquímicos Adotados

4.1.1. Potenciometria

A potenciometria é uma técnica analítica clássica utilizada desde o início do século XX³⁰. No Brasil, com o advento da eletroquímica, a partir da década de setenta a potenciometria teve seu impulso como técnica de análise³¹. A técnica se baseia num fenômeno de interface que ocorre entre o eletrodo e a solução, ou seja, é um método que não envolve passagem de corrente, sendo a medida realizada a partir de um potencial desenvolvido na célula eletroquímica. Nessa interface há geração de uma força eletromotriz (f.e.m. ou E) entre uma célula eletroquímica que contém um eletrodo de trabalho (ou eletrodo indicador) e um eletrodo de referência cujo potencial é conhecido. Os eletrodos associam-se por meio de uma ponte salina ou por uma membrana semipermeável, e a f.e.m. da célula resulta do módulo da diferença entre os potenciais dos eletrodos. O potencial de junção líquida, gerado na interface das suas soluções usadas e dos eletrodos, deve ser considerado³²:

$$E = E_{(trabalho)} - E_{(referência)} + E_{(junção)} \quad (3.15)$$

Os eletrodos de referência em geral empregados são os de Ag/AgCl e de calomelano saturado. Estes são sistemas convencionais conhecidos e consolidados. As pesquisas em potenciometria voltadas para eletrodos são em sua maioria para a sofisticação dos eletrodos de trabalho. Eletrodos de membrana, metálicos e de transistores de efeito de campo seletivo a íons são os três tipos mais comumente encontrados³³. Os eletrodos de membrana de vidro são íons-seletivos (píon) ao próton (pH) que são largamente encontrados em laboratórios químicos pela sua praticidade nas medidas de pH.

A determinação potenciométrica do pH usado neste trabalho é baseada na medida da diferença de potencial entre uma célula constituída por um eletrodo de

vidro sensível e um eletrodo de referência Ag/AgCl ($E^0 = 0,199 \text{ V vs ENH}$ – Eletrodo Normal de Hidrogênio):

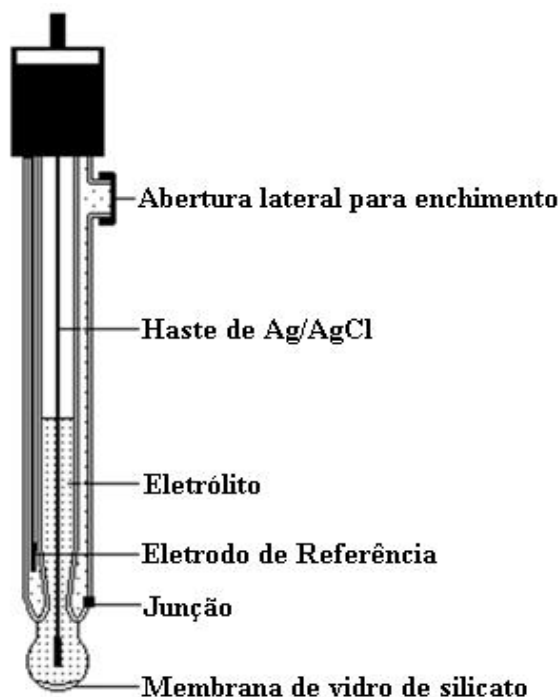
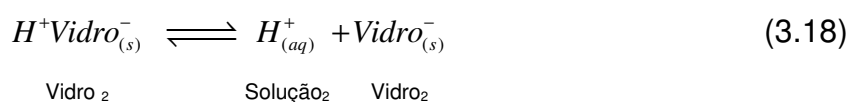
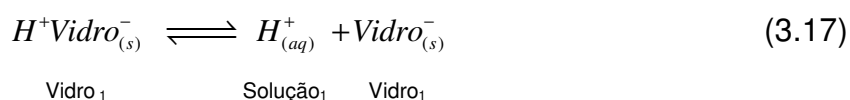


Figura 3.3 – Eletrodo conjugado para pH³⁴.

A figura 3.3 mostra um eletrodo conjugado para pH. O potencial elétrico decorre de um complexo processo na interface da membrana vítrea: duas soluções, com diferentes concentrações, interpostas por uma membrana de vidro geram uma tendência de difusão de prótons do lado mais concentrado para o mais diluído, o que estabelece uma diferença de potencial através da membrana. O desequilíbrio gerado na superfície externa do vidro é transmitido para a superfície interna onde novamente sofre o mesmo processo anterior, acusando a diferença de potencial entre as soluções de referência e do analito que se queira medir²¹:



A diferença de potencial pode ser medida com o auxílio dos eletrodos de referência comentados anteriormente. Trata-se de uma função da relação das atividades do íon hidrogênio (a_1 e a_2) nas duas dispersões. Sendo um processo determinado termodinamicamente, esse potencial depende da pressão e da temperatura. A 298 K e 1 atm, o potencial da membrana pode ser calculado pelo formalismo de *Nernst*³⁵:

$$E = K + 0,0592 \log \left(\frac{a_1}{a_2} \right) \quad (3.19)$$

em que K é o potencial assimétrico característico para cada membrana, que é da ordem de alguns milivolts. As principais causas da existência do potencial assimétrico estão relacionadas às diferenças de tensão e composição química do material formador das faces da membrana. A medida direta do pH é obtida após a calibração do aparelho (pHmetro) em faixas ácidas e básica, por meio de soluções tampão padronizadas com pH's iguais a 4, 7 e 9.

As titulações potenciométricas são um ramo da análise química via úmida cuja montagem do aparato eletroquímico serve para medir as variações de E no curso de uma reação química entre uma espécie cuja concentração se deseja determinar (analito) e outra de concentração padronizada (solução titulante) que é sucessivamente adicionada ao meio reacional. A técnica é laboriosa por exigir do analista a coleta ponto a ponto dos resultados das medidas de pH com a adição de incrementos de titulante. Realizada manualmente há grande perda de tempo, mas atualmente há diversas montagens automatizadas que poupam o trabalho de rotina³⁶.

O objetivo é determinar o ponto de equivalência entre as espécies que representa a quantidade de titulante necessária para consumir a totalidade do analito. O ponto final da titulação é evidenciado por bruscas variações de potencial e pode ser geralmente determinado com precisão por duas formas: graficamente, por meio da(s) inflexão(ões) na curva de titulação, ou por métodos matemático-computacionais de ajuste dos pontos experimentais.

4.1.2. Condutimetria

A condutimetria é uma técnica eletroanalítica que se baseia na medida do inverso da resistência elétrica (condutância) de uma solução iônica. Isto pode ser feito com o auxílio de uma célula condutimétrica, que é um dispositivo formado por um par de eletrodos de platina firmemente fixados numa posição. A constante da célula (c) depende do arranjo experimental do condutímetro utilizado. Em geral, como é muito difícil medir com precisão a área dos eletrodos e o afastamento entre eles, faz-se necessária a calibração da célula com uma solução de condutividade conhecida.

Quando devidamente conectada ao aparelho medidor (condutímetro), o mesmo fornece à célula uma corrente alternada com frequência da ordem de 1000Hz que promove a migração das espécies eletrolíticas entre as placas. Então, como soluções eletrolíticas obedecem às leis de *Ohm*, pode-se determinar a condutância da dispersão por unidade de comprimento, que é conhecida como condutividade (κ). A determinação de κ de um meio eletrolítico é efetuada indiretamente medindo-se o inverso de sua resistência, chamada de condutância G (cuja unidade no SI é o *Siemens*, S).

A condutividade da dispersão depende sensivelmente da natureza dos eletrólitos envolvidos e resulta da contribuição de todas as espécies iônicas dissolvidas. As contribuições de cada eletrólito são dadas por meio da condutividade molar específica (λ), cujos valores são tabelados.

Tabela 3.1 – Valores de condutividade molar específica³⁷ para alguns íons a 20 °C.

Íon	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻	N(CH ₃) ₄ ⁺	Cl ⁻
$\lambda(\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$	349,8	198,6	50,1	71,4	43,6	76,3

Considerando a dispersão como um material homogêneo, sua resistência R pode ser calculada de acordo com a 2ª Lei de *Ohm*^{38,39}:

$$R = \rho \left(\frac{l}{A} \right) \quad (3.20)$$

onde ρ é a resistividade do meio, l é a distância entre as placas da célula condutimétrica e A é a área dessas placas. A condutividade é o inverso da resistividade e a constante da célula é igual à razão l/A . Desta forma, exprime-se κ como:

$$\kappa = G c \quad (3.21)$$

A constante da célula pode ser obtida para uma célula particular medindo-se automaticamente κ de uma solução padrão de condutividade conhecida, geralmente KCl 3 mol L⁻¹.

Numa titulação condutimétrica, a condutividade da dispersão é medida no curso de sucessivas adições de solução titulante padronizada. A variação da condutividade do sistema decorre dos diferentes valores das condutividades molares específicas das espécies consumidas e/ou geradas em função do volume de titulante adicionado. A curva de titulação condutimétrica apresenta inflexões devido às variações de condutividade, o que permite a determinação dos pontos de equivalência relativos aos processos de neutralização que ocorrem nos colóides magnéticos.

4.2. Aplicação das Titulações Potenciométricas e Condutimétricas Simultâneas aos EDL-MF

Os primeiros trabalhos^{40,41} dedicados à determinação da densidade superficial de carga em colóides magnéticos tentaram lançar mão da titulação potenciométrica direta, técnica amplamente usada em dosagens de soluções envolvendo sistemas ácido-base convencionais. O alvo era determinar as concentrações dos sítios superficiais carregados que são diretamente proporcionais à densidade superficial de carga das nanopartículas.

Na seção 3.2 deste capítulo, discutiu-se o modelo *Two-pK Model* em que a superfície comporta-se como um ácido fraco diprótico de *Brønsted* (equilíbrios 3.7 e 3.8). A titulação potenciométrica direta de sistemas como esses implica as seguintes situações:

- o sistema pode envolver uma mistura de ácidos forte e fraco⁴² ; e/ou
- o sistema pode envolver um ácido fraco poliprótico cuja diferença entre pK 's sucessivos é inferior a 4^{21,43}; ou
- o sistema pode envolver um ácido fraco poliprótico em que pelo menos um dos pK 's é superior a 8^{21,43}; ou
- o sistema pode envolver todas as hipóteses anteriormente propostas.

Para todos os casos relacionados às hipóteses acima descritas, a curva de titulação potenciométrica não exibe pontos de inflexão definidos, o que torna impossível resolver o sistema por meio de medidas de potenciometria isoladas. Não é surpresa que os primeiros trabalhos^{40,41} de determinação da densidade superficial de carga em EDL-MF baseados somente em medidas potenciométricas não tenham apresentado sucesso.

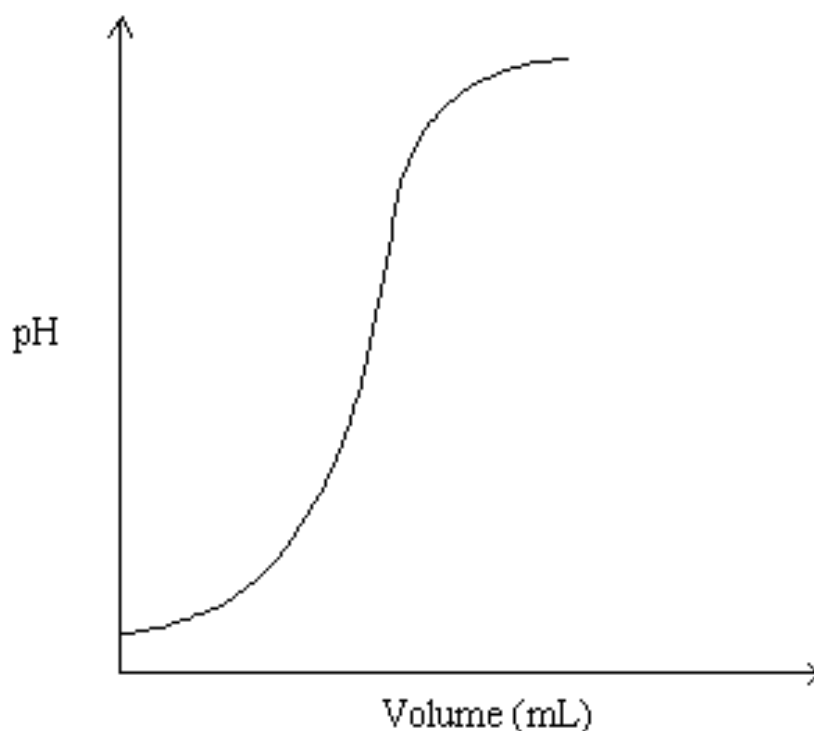


Figura 3.4 – Primeira curva de titulação potenciométrica direta publicada⁴¹ envolvendo EDL-MF. Como se pode notar, a curva não exibe pontos de inflexão definidos impedindo a determinação gráfica do ponto de equivalência.

A figura 3.4 mostra uma curva de titulação potenciométrica direta típica⁴¹ para um EDL-MF. Como se pode notar, as inflexões não são bem definidas, impossibilitando a determinação gráfica dos pontos de equivalência e, portanto, das constantes de equilíbrio envolvidas, pK_1 e pK_2 , bem como da concentração das espécies ácido-base ativas da dispersão.

Nessa perspectiva, o uso das duas técnicas simultaneamente, a potenciometria e a condutimetria, conseguiu resolver os inconvenientes descritos na determinação do ponto final da titulação potenciométrica. Campos e colaboradores^{12,13} demonstraram, de maneira inédita, que a titulação condutimétrica isolada permite determinar os pontos de equivalência e, portanto, a concentração das espécies ácido-base ativas do sistema coloidal magnético. Porém não fornece acesso às constantes de equilíbrio, uma vez que as mesmas são calculadas efetuando-se medidas potenciométricas de pH. O método proposto mostrou-se uma alternativa interessante no que tange à resolução de sistemas ácido-base complexos. Particularmente aos EDL-MF, constituiu-se em uma ferramenta original e promissora na determinação da concentração dos sítios superficiais carregados bem como na caracterização da interface superfície / dispersão.

As próximas seções dizem respeito à aplicação da metodologia descrita às amostras de EDL-MF, materiais precursores na síntese dos F-MF, bem como a análise dos resultados experimentais obtidos. No capítulo 4, apresentaremos, pela primeira vez na literatura, o emprego das técnicas condutimétricas e potenciométricas simultâneas na investigação da densidade de carga de nanopartículas magnéticas funcionalizadas com ligantes-ponte tartarato.

4.2.1. Parâmetros Experimentais

As medidas de potenciometria foram efetuadas por meio de um pHmetro *Metrohm*[®] 713 com precisão de 0,1 mV ou 0,001 unidade de pH (Fig. 3.5(a)). Utilizou-se um eletrodo de vidro de dupla junção *Metrohm*[®] (REF. 6.0222100) (Fig. 3.5(b)) que inclui uma ponte salina para evitar o contato direto da dispersão coloidal magnética com a membrana de vidro.



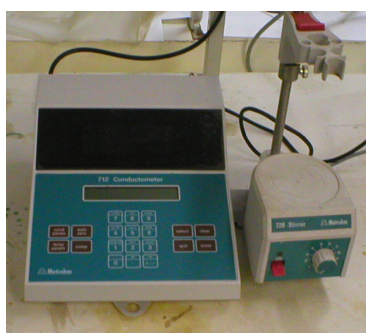
(a)



(b)

Figura 3.5[‡] – Equipamentos utilizados na medida do pH da dispersão coloidal magnética, (a) pHmetro, (b) eletrodo de vidro de dupla junção.

As medidas de condutimetria foram executadas a partir de um condutímetro *Metrohm*[®] 712 (Fig. 3.6(a)) com uma célula condutimétrica *Metrohm*[®] (REF. 6.0901.110) (Fig. 3.6(b)).



(a)



(b)

Figura 3.6 – Equipamentos utilizados nas medidas condutividade da dispersão coloidal magnética, (a) condutímetro, (b) célula condutimétrica.

Todas as titulações efetuadas neste trabalho empregaram uma bureta eletrônica *Metrohm*[®] 715 *Dosimat* com precisão de 0,001 mL (Fig. 3.7). Todas as medições tiveram a temperatura do meio corrigida a 25°C usando-se um compensador de temperatura *Metrohm*[®] *Pt-1000*.

[‡] No apêndice C se encontram as imagens coloridas dessa dissertação.



Figura 3.7 – Bureta eletrônica empregada no processo de titulação.

As soluções coloidais magnéticas precursoras foram elaboradas utilizando os métodos descritos no capítulo 2. Sintetizamos nanopartículas de ferrita de cobalto por coprecipitação hidrotérmica de uma mistura de soluções aquosas de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e FeCl_3 em meio alcalino. Em seguida as partículas foram peptizadas em meio ácido, controlando a força iônica do meio. Alíquotas de 40 mL foram simultaneamente tituladas por potenciometria e condutimetria com uma solução de NaOH. A fração volumétrica em nanomaterial Φ da amostra estudada foi de 0,99%, correspondendo a número de partículas igual a $2,58 \times 10^{17}$. O diâmetro das nanopartículas foi previamente determinado por difração de raios X *Síncrotron* ($d_{\text{RX}}=14,3$ nm), cuja descrição das técnicas se encontram no capítulo 2. De acordo com os procedimentos usuais em química analítica, as titulações foram feitas em triplicata e durante as medidas a solução ficou estável.

4.2.2. Análise das Curvas Potenciométricas e Condutimétricas Simultâneas

A figura 3.8 exibe uma das curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica obtidas simultaneamente para a amostra de EDL-MF[§]. De acordo com nosso modelo (*Two pK*), o perfil da curva condutimétrica indica que o sistema se comporta tipicamente como uma mistura de ácido forte e ácido fraco diprótico, o

[§] As demais curvas se encontram no apêndice B

seio a solução (H_3O^+) e a superfície da nanopartícula (sítios superficiais $\equiv\text{MOH}_2^+$ e $\equiv\text{MOH}$), respectivamente. A curva de titulação condutimétrica exhibe dois pontos de equivalência EP_1 e EP_3 bem definidos que podem ser obtidos através da técnica de extrapolação por segmentos lineares⁴⁴.

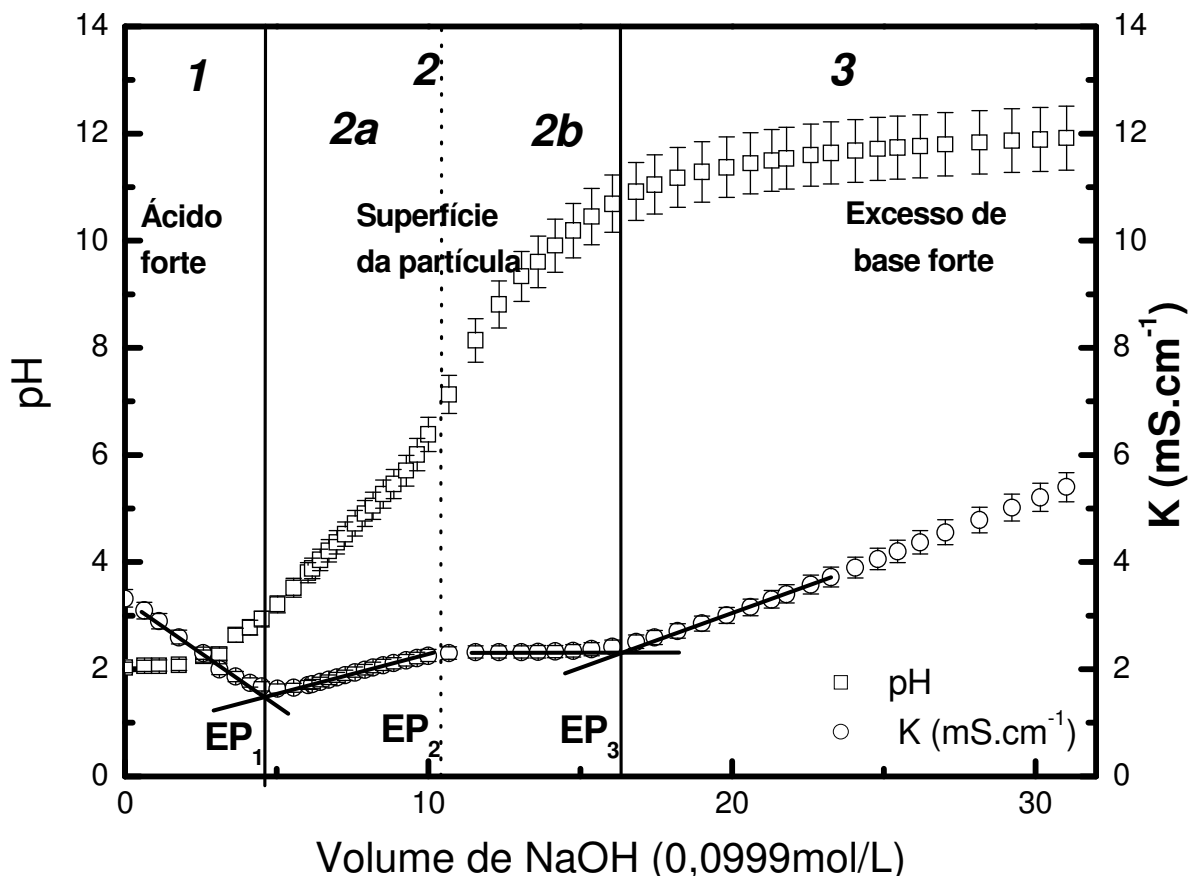


Figura 3.8 – Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas efetuadas à amostra de EDL-MF (a). Foram utilizados 40 mL da dispersão coloidal magnética com $\phi = 0,99\%$ e solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como titulante. As regiões 1, 2 e 3 correspondem respectivamente à titulação do ácido forte do seio da dispersão, à titulação dos sítios superficiais da partícula ($\equiv\text{MOH}_2^+$ e $\equiv\text{MOH}$) e ao excesso de NaOH adicionado. Os pontos de equivalência são calculados pela técnica de extrapolação das porções lineares da curva condutimétrica.⁴⁴

Há três regiões distintas definidas por esses pontos. Na região 1, com o aumento do volume de titulante, a condutividade decresce abruptamente devido a completa neutralização dos íons H_3O^+ livres (provenientes do ácido forte), adicionado durante o processo de peptização das nanopartículas, de alta

condutividade molar específica³⁷ ($\lambda = 350 \text{ S.cm}^2/\text{mol}$ a 20°C), que são substituídos por íons Na^+ cuja condutividade molar específica é menor ($\lambda = 50 \text{ S.cm}^2/\text{mol}$ a 20°C). A curva potenciométrica apresenta um comportamento mono-log, característico da titulação de um ácido forte.

A segunda região mostra a titulação de um ácido fraco diprótico, correspondente no nosso modelo à superfície da partícula. Até um volume de titulante de 10,5 mL (EP_2), o primeiro próton do ácido fraco constituído pela espécie $\equiv\text{MOH}_2^+$ está sendo neutralizado. Nessa mesma região, a contribuição dos prótons superficiais para a condutividade da solução é desprezível devido a massa das partículas. A condutividade aumenta fracamente uma vez que a concentração dos íons Na^+ também aumenta.

Nesse momento a superfície da partícula se torna anfotérica e neutra (sítios do tipo $\equiv\text{MOH}$). Na faixa de volume de titulante entre 10,5 mL e 16,4 mL (EP_3), o segundo próton da superfície é titulado. Contudo, é observado um decréscimo muito pequeno da condutividade que pode ser atribuído à adsorção de íons Na^+ na superfície da partícula, uma vez que essa é majoritariamente neutra. Em toda região 2, a curva potenciométrica mostra uma dependência logarítmica com o pH, dada pela equação de *Hendersen-Hasselbach*²¹, correspondendo à titulação do ácido fraco. Na região 3, a condutividade cresce fortemente devido ao excesso de base.

A taxa de crescimento da condutividade na terceira região é menor do que a taxa de crescimento observada na primeira região, uma vez que a condutividade molar específica do íon OH^- ($\lambda = 198 \text{ S.cm}^2/\text{mol}$) é menor do que a do íon H_3O^+ . A curva de titulação potenciométrica mostra simultaneamente uma dependência mono-log típica. De acordo com essa análise, três pontos de equivalência são realmente esperados, EP_1 relacionado à titulação do ácido forte (seio da solução), EP_2 correspondendo à titulação do sítio superficial ácido fraco $\equiv\text{MOH}_2^+$ e EP_3 relacionado com a titulação do sítio superficial anfotérico $\equiv\text{MOH}$.

Salienta-se que os dados de potenciometria – mostrados na figura 3.8 – isoladamente não permitem a determinação dos pontos de inflexão da curva. Fica evidente que trabalhos anteriores dedicados ao tema fundamentados apenas em medidas potenciométricas não obtiveram sucesso. O procedimento foi efetuado em triplicata para as amostras de EDL-MF baseadas em ferritas de cobalto a fim de uma reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados (vide apêndice B).

4.2.3. Análise Quantitativa: Determinação da Densidade Superficial De Carga

O segundo ponto de equivalência (EP₂), correspondente à titulação do sítio superficial $\equiv MOH_2^+$, não é muito pronunciado. Entretanto, uma vez que se trata de um ácido fraco diprótico, o volume de titulante deve ser o mesmo para titular cada próton (ver a estequiometria das reações de hidrólise 3.7 e 3.8) e EP₂ é a semi soma de EP₁ e EP₃. Uma vez determinados os valores de EP₁, EP₂ e EP₃, a concentração total de sítios superficiais C_T pode ser calculada utilizando a equação do balanço de massa. Por outro lado, as constantes termodinâmicas** relativas aos equilíbrios entre a superfície das partículas e o seio da solução podem ser obtidas de acordo com a reação de *Hendersen-Hasselbalch* escrita no caso dos equilíbrios 3.7 e 3.8:

$$pH = pK_1 + \log \frac{[MOH]}{[MOH_2^+]} \quad (3.22)$$

e

$$pH = pK_2 + \log \frac{[MO^-]}{[MOH]} \quad (3.23)$$

Portanto, quando $[MOH_2^+] = [MOH]$ ou $[MOH] = [MO^-]$ o pH é igual ao pK. Os valores médios (triplicata), obtidos a partir das curvas experimentais, são: $pK_1 = 4,6 \pm 0,2$ e $pK_2 = 9,5 \pm 0,1$, e $C_T = 0,015 \pm 0,001$. Conseqüentemente, o valor de saturação da densidade superficial encontrado foi de $0,35 \pm 0,07 \text{ C.m}^{-2}$, correspondendo a aproximadamente 1390 sítios por partícula^{††}.

Destaca-se que o erro absoluto é bastante superior ao erro aleatório apresentado, uma vez que está relacionado ao erro da técnica de difração de raios X na determinação do diâmetro das nanopartículas. Consideramos então um erro relativo de 10%, que é usualmente empregado, no tamanho das partículas (20% na área superficial total), para o cálculo do valor de saturação da densidade superficial

** uma vez que: $pK = -\log K$

†† Uma tabela com os resultados experimentais se encontra no apêndice B

de carga. O valor médio relatado na literatura^{12,13} está de acordo com os resultados aqui divulgados, dentro do erro relativo.

4.2.4. Especiação da pH-Dependência da Densidade Superficial de Carga

Por meio das equações 3.9 a 3.11 descritas na seção 3.2, podem-se calcular os pK 's bem como as frações molares dos sítios superficiais em função do pH (Fig. 3.9). Esse diagrama de especiação⁴⁵ fornece uma descrição quantitativa da superfície das nanopartículas, ilustrando os domínios de protonação dos sítios superficiais. Em pH's extremos ($pH \leq 3,5$ ou $pH \geq 10,5$) a superfície da partícula está saturada em carga. Nas faixas de pH próximas aos valores de pK 's, evidencia-se a coexistência de sítios carregados e neutros. Já na região de neutralidade, a fração molar dos sítios superficiais carregados decresce abruptamente, de forma que a partícula apresenta carga total nula.

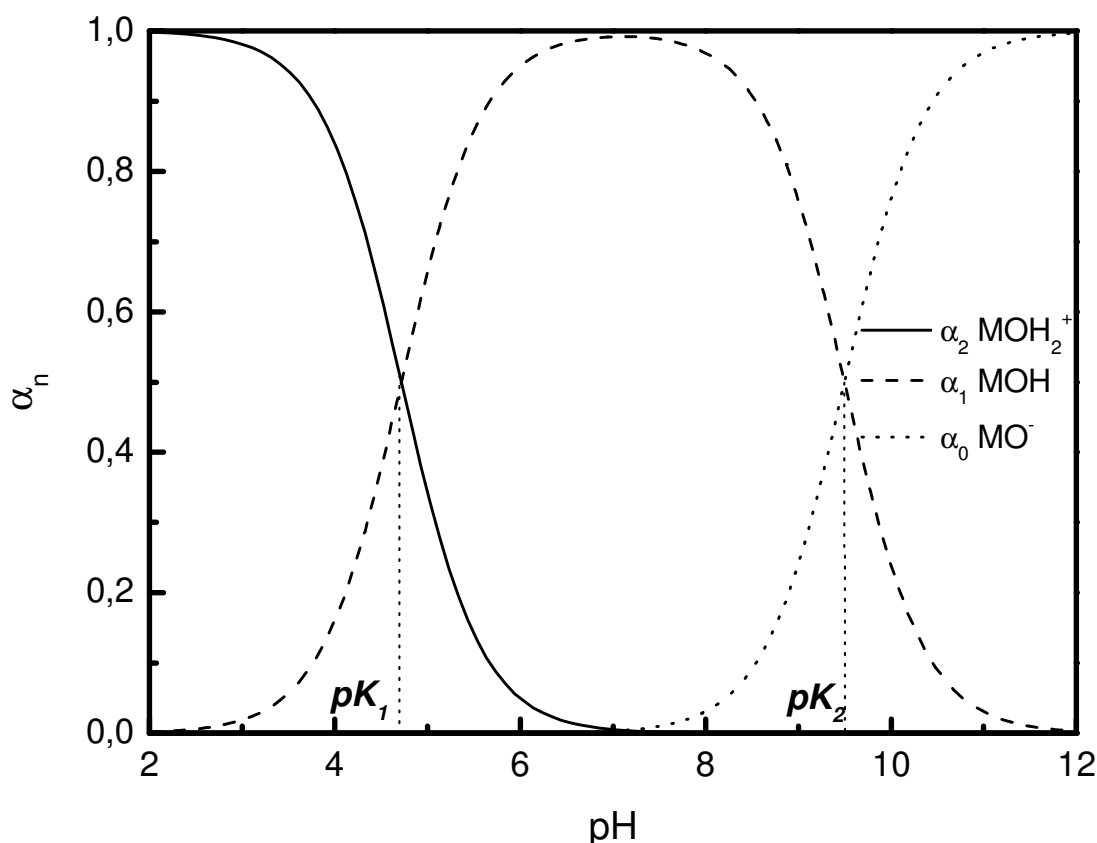


Figura 3.9 – Diagrama de especiação dos sítios superficiais. α_n é a fração molar de cada sítio, em que n é o número de prótons dissociáveis. Na região de neutralidade a partícula apresenta carga globalmente nula ($pK_1 = 4,6$ e $pK_2 = 9,5$).

A superfície das nanopartículas pode ser então representada pela figura 3.10, onde os modos de quimiossorção da água são representados de acordo com o diagrama de especiação construído.

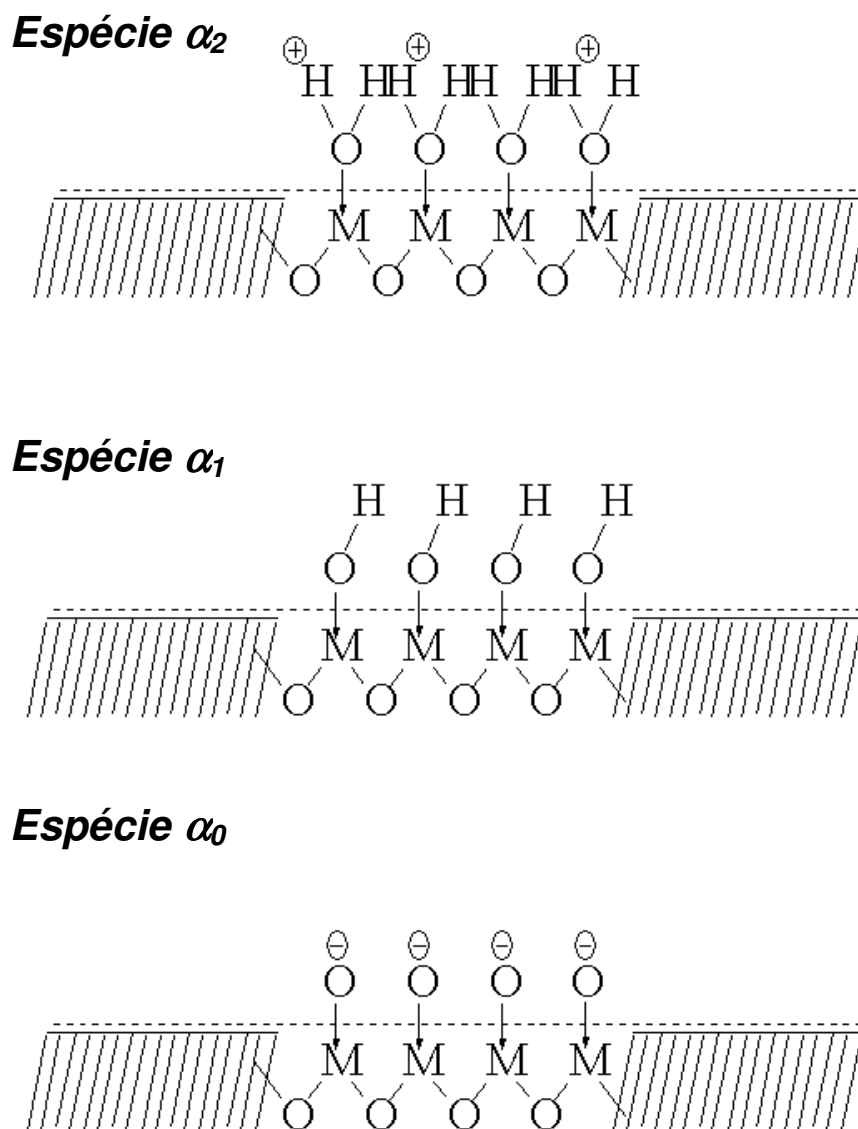


Figura 3.10 – Representação da superfície das nanopartículas de EDL-MF em relação às espécies α_2 , α_1 e α_0 .

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 um ponto de carga nula; ou as concentrações dos sítios positivamente e negativamente carregados são iguais,

originando um ponto isoelétrico. 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. Essa fração reflete a força ácido-base relativa das espécies $\equiv MOH_2^+$, $\equiv MOH$ e $\equiv MO^-$, e pode ser caracterizada pela diferença entre os pK 's:

$$\Delta pK = pK_2 - pK_1 = \log \frac{[\equiv MOH]^2}{[\equiv MOH_2^+][\equiv MO^-]} \quad (3.24)$$

- se ΔpK for grande ($\Delta pK > 4$), $[\equiv MOH] \gg [\equiv MOH_2^+] = [\equiv MO^-]$. Isto significa que o sítio $\equiv MOH_2^+$ comporta-se como um ácido muito mais forte que $\equiv MOH$, e o sítio $\equiv MO^-$ comporta-se como uma base muito mais forte que $\equiv MOH$. Dessa forma, na região de neutralidade a espécie majoritária é $\equiv MOH$, de modo que a fração de sítios ionizados tende a zero, o que conduz a um ponto de carga nula;
- se ΔpK é pequeno, os sítios $\equiv MOH_2^+$ e $\equiv MOH$ comportam-se como ácidos de força comparáveis. Da mesma forma, $\equiv MOH$ e $\equiv MO^-$ comportam-se como bases de força análoga. Sendo assim, a concentração dos sítios $\equiv MOH_2^+$ e $\equiv MO^-$ é significativa na anulação da carga da partícula, o que caracteriza um ponto isoelétrico.

Assumindo-se que α_c seja a fração de sítios superficiais positivamente e negativamente carregados quando a densidade superficial de carga da partícula é nula, pode-se reescrever a equação anterior como:

$$\Delta pK = 2 \log \left(\frac{1 - 2\alpha_c}{\alpha_c} \right) \quad (3.25)$$

A figura 3.11 mostra graficamente a dependência de α_c com ΔpK . Para partículas cujas superfícies podem ser modelizadas com dois pK 's, quanto maior ΔpK mais provável é a existência de um PCN e vice-versa.

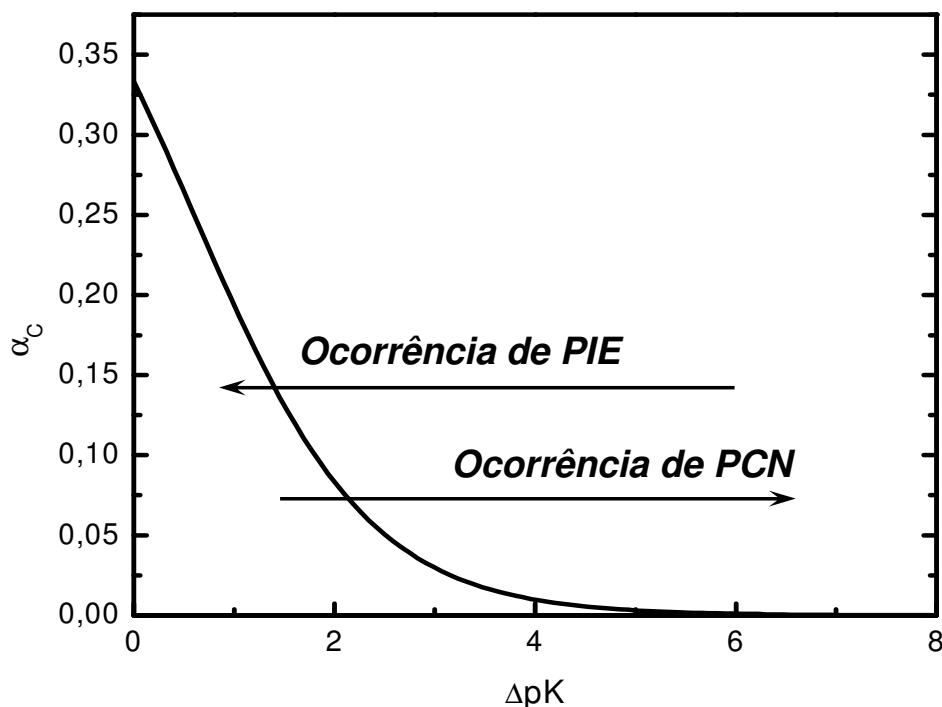


Figura 3.11 – Dependência da fração de sítios ionizados na situação de carga nula em função da diferença de pK 's. Quanto maior ΔpK , maior a tendência de a partícula apresentar ponto de carga nula. Por outro lado, se ΔpK é pequeno a partícula apresenta ponto isoelétrico (retirado da ref. 12).

No caso dos EDL-MF investigados, a diferença de pK 's é de aproximadamente 5, de modo que a nanopartícula magnética apresenta um ponto de carga nula na região de neutralidade.

A posição exata do PCN pode ser determinada por meio da equação de *Henderson-Hasselbalch* escrita no caso dos equilíbrios 3.7 e 3.8, de forma que o pH do ponto de carga nula é a semi-soma dos pK 's:

$$pH_{PCN} = \frac{pK_1 + pK_2}{2} \quad (3.26)$$

O valor médio encontrado para o ponto de carga nula para todas as amostras investigadas é $7,3 \pm 0,3$.

Na figura 3.12 caracterizamos quantitativamente a pH-dependência da densidade superficial de carga: plota-se σ_0 em função do pH, por meio da equação 3.14. Como se pode observar, próximo ao PCN a densidade de carga tende a zero

enquanto para $\text{pH} \leq 3,5$ e/ou $\text{pH} \geq 10,5$ é alcançado o valor de saturação (σ_0^{SAT}). Para as outras amostras* estudadas, o perfil da curva σ_0 versus pH é bastante semelhante, diferindo apenas no valor de saturação da densidade superficial de carga.

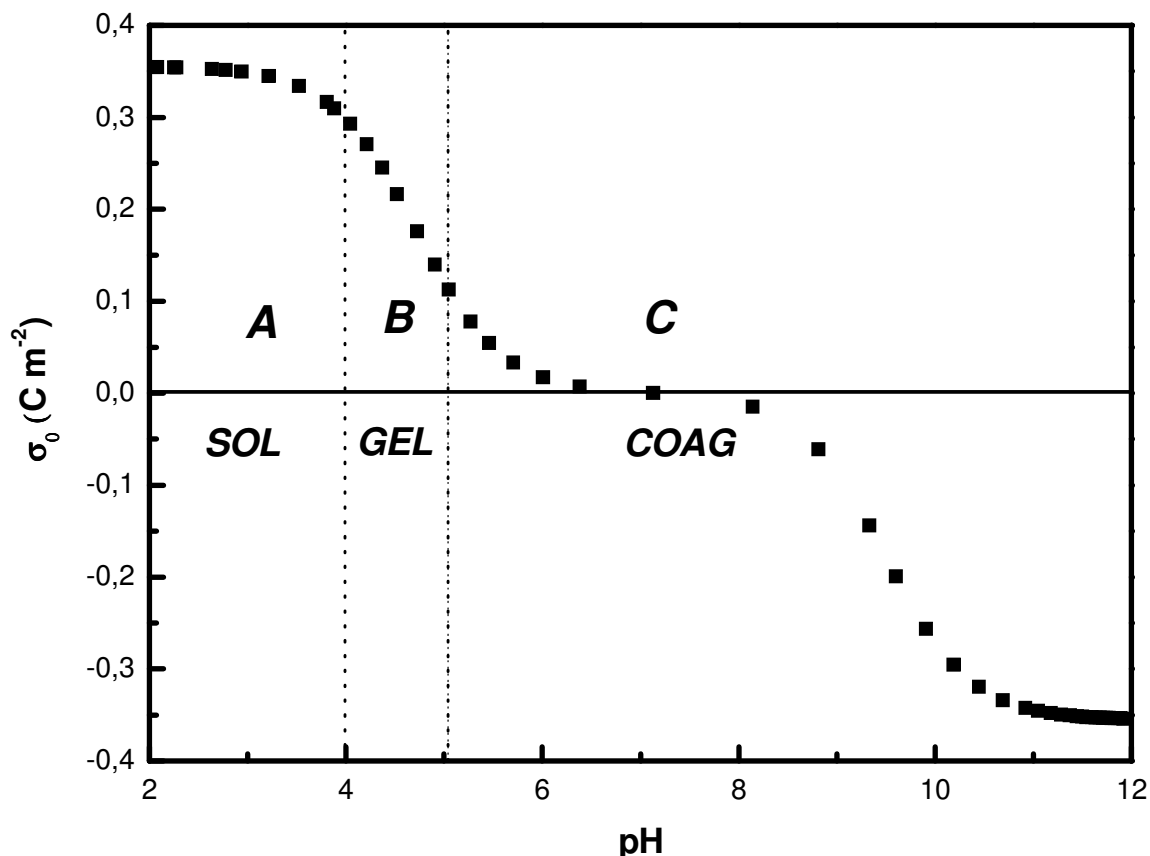


Fig. 3.12 – Dependência da densidade superficial de cargas σ_0 em função do pH para a amostra de EDL-MF (a). A região A remete à fase sol quando a superfície das partículas está saturada e o EDL-MF é termodinamicamente estável. A região B corresponde a fase gel tixotrópico e a região C ao coagulado. Todos os dados desconsideram o efeito da força iônica.

Estudos preliminares^{12,46} feitos a partir de observações experimentais qualitativas demonstraram que nas regiões de saturação da densidade de carga (região A) a fase sol é estável e a dispersão apresentou fácil escoamento. Já nas regiões B obteve-se uma transição de fase, na qual um gel tixotrópico pôde ser evidenciado. O ferrofluido não escoou quando o tubo de ensaio foi invertido ou

* O apêndice B apresenta as curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica, os diagramas de especiação e a pH-dependência da densidade superficial de carga para todas as amostras investigadas.

inclinado (Fig. 3.13 (Região B)). Sob sensível agitação, o sistema retornou à fase líquida. Entretanto, num curto intervalo de tempo (aproximadamente 1 min) a fase gel foi regenerada. Já quando o pH se encontrava na região C, a dispersão coloidal magnética coagulou rapidamente. Foi possível visualizar uma separação de fase macroscópica com uma aparente fase aquosa sobrenadante (Fig. 3.13 (Região C)).

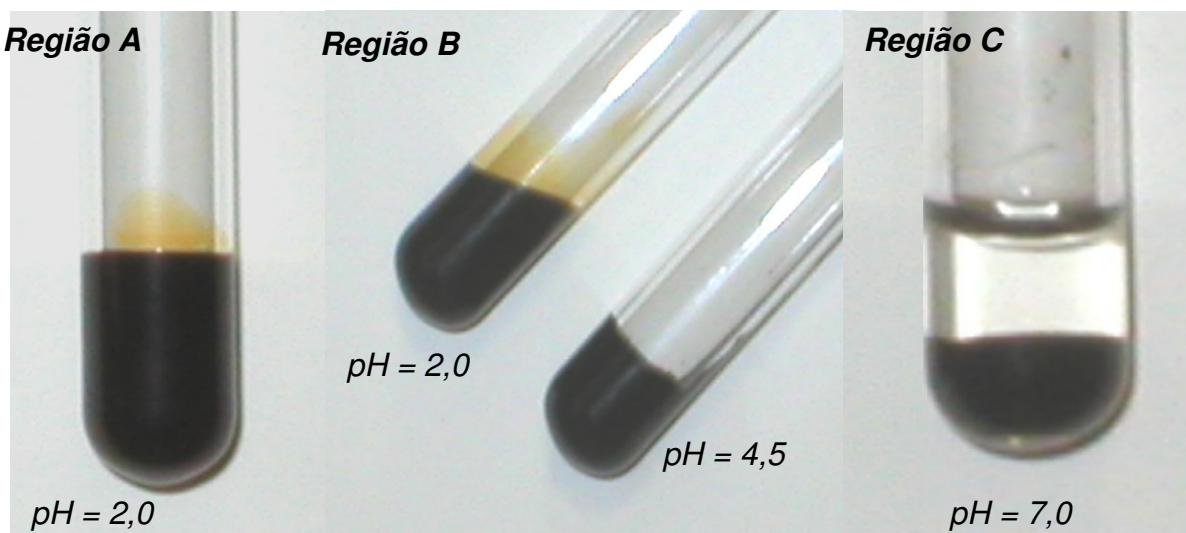


Figura 3.13 – Evidências qualitativas das transições de fase observadas na elaboração do diagrama de fase pH-dependente. Região A: fase sol. Região B comparação entre as fases sol (região A) e gel tixotrópico (direita – pH = 4,5). Note que a fase sol escoou devido à inclinação do tubo de ensaio, ao contrário da fase gel, de maior viscosidade. Região C: transição líquido- sólido (pH = 7,0). É claramente visível uma separação macroscópica com uma fase aquosa sobrenadante¹².

5. Abordagem Teórica do Mecanismo de Complexação do Tartarato à Superfície da Nanopartícula na Elaboração de F-MF

Sabe-se que grupos carboxila⁴⁷ formam complexos estáveis com vários íons metálicos em solução. Então, o processo de complexação do ligante à nanopartícula deve ser controlado pelo pH, que também monitora a densidade superficial de carga das partículas. Campos e colaboradores^{48,49} propuseram, utilizando o modelo da superfície da partícula como um ácido de *Brønsted*, investigar o processo de complexação do ligante ácido *meso*-2,3-dimercaptosuccínico (DMSA) à

nanopartícula por meio da sobreposição dos diagramas de especiação de ambos. Aplicando a mesma metodologia, apresentamos os diagramas de especiação sobrepostos do tartarato e das partículas estudadas.

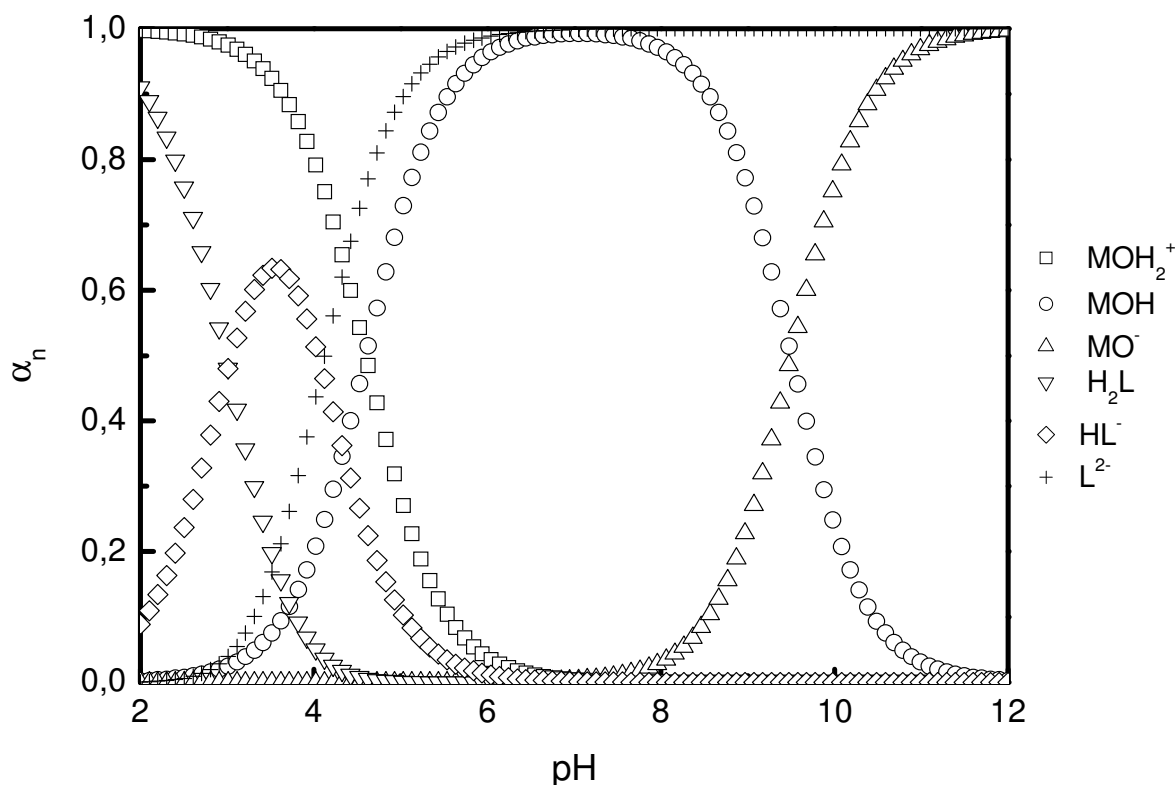


Figura 3.14 – Diagramas de especiação do tartarato (H_2L , HL^- , L^{2-}) e da superfície da partícula (MOH_2^+ , MOH , MO^-) sobrepostos.

De acordo com a figura, em meio alcalino, ambos (tartarato e superfície do EDL-MF) estão negativamente carregados, o que inviabiliza a complexação. Já em pH baixo, as duas espécies do tartarato, relacionadas à ionização dos grupos carboxila, coexistem. Portanto, a sobreposição dos diagramas de especiação permite concluir que o pH ótimo para funcionalizar a superfície da partícula com o ligante tartarato é em torno de 3,0. Na faixa de pH correspondente à máxima concentração dos sítios $\equiv MOH_2^+$ (até $pH \approx 3$), HL^- começa a alcançar sua concentração máxima. Uma vez que o tartarato é complexado à superfície, a estabilidade do sol magnético é obtida por meio da espécie $\equiv ML^-$, em que uma extremidade é ligada à superfície e a outra garante a carga da partícula.

Os resultados apresentados na figura 3.14 corroboram com o processo de síntese adotado, baseado nos resultados empíricos⁵⁰ descritos na literatura e

discutidos no capítulo 2 (vide Fig. 2.6). Aos fluidos magnéticos funcionalizados com ligantes tartaratos, adotados neste estudo como precursores biocompatíveis, serão estendidos os estudos analíticos descritos neste capítulo para os EDL-MF a fim da compreensão de sua estabilidade coloidal.

6. Conclusão

Os resultados experimentais apresentados neste capítulo comprovaram que medidas potenciométricas e condutimétricas simultâneas constituem uma ferramenta valiosa na caracterização quantitativa de sistemas ácido-base complexos, uma vez que se permitem determinar os pontos de equivalência nas curvas de titulação bem como as constantes de equilíbrio envolvidas a partir do modelo adotado, o *Two pK*. A partir de então, para as amostras utilizadas neste trabalho de dissertação, pôde-se determinar o valor para a densidade superficial de carga, determinante para o formalismo da estabilidade coloidal, bem como sua pH-dependência.

Macroscopicamente, verificou-se, por meio da figura 3.13, que sóis estáveis (para esse modelo de dispersão coloidal) só são obtidos em pH's extremamente ácidos ou alcalinos. Em regiões cada vez mais próximas da neutralidade, região de interesse para aplicações biomédicas por englobar o pH fisiológico, a estabilidade coloidal vai sendo prejudicada ocorrendo as transições de fase SOL → GEL → COAG. Parte do estudo apresentado neste capítulo servirá de base para um novo tipo de sistemas coloidais magnéticos, a base de nanopartículas funcionalizadas (F-MF), de interesse biomédico em que os modelos de estabilidade serão traçados no próximo capítulo.

7. Referências Bibliográficas

- [1] Russel, W. B.; Saville, D. A.; Schowalter, W. R.; *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge: London, 1989.
- [2] Robbins, M. O.; Kremer, K.; Grest G. S.; *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 3286.
- [3] Monovoukas, Y.; Gast, A. P.; *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 128, 533.

- [4] Yamanaka, J.; Yoshida, H.; Koga, T.; Ise, N.; Hashimoto, T.; *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 5808.
- [5] Pusey, P. N.; *Liquids, Freezing and Glass Transition*, North-Holland: Amsterdam, 1991.
- [6] Nägele, G.; *Phys. Rep.* **1996**, 272, 215.
- [7] Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart, R.; *J. Mater. Sci.* **1990**, 25, 3249.
- [8] Bacri, J. C.; Perzynski, R.; Salin, D.; Cabuil, V.; Massart, R.; *J. Magn. Magn Mater.* **1990**, 85, 27.
- [9] Bacri, J. C.; Perzynski, R.; Salin, D.; Cabuil, V.; Massart, R.; Pons, J. N.; Roger, J.; *Proc. of the Workshop on Biophysical Fields*, Les Houches 59, Springer-Verlag, 1996.
- [10] Hohl, H.; Stumm, W.; *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, 55, 281.
- [11] Lyklema, J.; *Pure Appl. Chem.* **1991**, 83, 83.
- [12] Campos, A. F. C.; *Tese de doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2005.
- [13] Campos, A. F. C.; Tourinho, F.A.; da Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; Depeyrot, J.; *Eur. Phys. J. E.* **2001**, 6, 29.
- [14] Tourinho, F. A.; Campos, A. F. C.; Aquino, R.; Lara, M. C. F. L.; da Silva, G. J.; Depeyrot, J.; *Braz. J. Phys.* **2002**, 32, 501.
- [15] Hunter, R.J.; “*Foundations of Colloid Science*”, vol 1, Oxford University Press: Oxford, 1999.
- [16] Rosensweig, R. E.; *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press: New York, 1985.
- [17] Sholten, P. C.; *Colloid Chemistry of Magnetic Fluids dans Thermomechanics of the Magnetic Fluids*, Hemisphere Publishing Corporation: Bristol, 1978.
- [18] Berkovsky, B. M.; Mendvedev, V. F.; Krakov, M. S.; *Magnetic Fluids – Engineering Applications*, Oxford Press: Oxford, 1993.
- [19] Dubois, E.; Cabuil, V.; Boué, F.; Perzynski, R.; *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 7147.
- [20] Israelachvili, J. N.; *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press: Londres, 1985.
- [21] Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press: Oxford, 1994.
- [22] Stumm, W.; *Chemistry of the Solid-Water Interface*, John Wiley & Sons: New York, 1992.
- [23] Kosmulski, M.; *Colloids Surfaces A* **1995**, 95, 81.

- [24] Blesa, M. A.; Weisz, A. D.; Morando, P. J.; Salfity, J. A.; Magaz, G. E.; Regazzoni, A. E.; *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 196, 31.
- [25] Davis, J. A.; James, R. O.; Lackie, J. O.; *J. of Colloid Interf. Sci.* **1978**, 63, 481.
- [26] Itri, R.; Depeyrot, J.; Tourinho, F. A.; Sousa, M. H.; *Eur. Phys. J. E* **2001**, 4, 201.
- [27] Campos, A.F.C.; Tourinho, F.A.; Aquino, R.; Depeyrot, J.; *J. Magn. Magn. Mat.* **2007**, 310, 2847.
- [28] Zuyi, T.; Wenming, D.; *J. Colloid Inter. Sci.* **1998**, 208, 248.
- [29] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing: Orlando, 1996.
- [30] Fernandes, J. C. B.; Kubota, L. T.; Neto, G. O.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 120.
- [31] Avaca, L. A.; Tokoro, R.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 25.
- [32] Skoog, D. *et al.*; *Fundamentos de Química Analítica*, Ed. Thomson: São Paulo, 2006.
- [33] Harvey, D.; *Modern analytical chemistry*, McGraw-Hill Higher Education, 2000.
- [34] Oliveira, R.; Fernandes, C.; *Estudo e determinação do "pH"*; disponível em: <http://www.dec.ufcg.edu.br/saneamento/ph.html>, acessado em Abril de 2008.
- [35] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Prentice-Hall: USA, 1996.
- [36] Fifield, F.W.; Kealey, D.; *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, 5th ed., Blackwell Science Ltd: Reino Unido, 2000
- [37] Dean, J. A. (Editor); *Lange's Handbook of Chemistry*, Mc-Graw-Hill Book Company: New York, 1973.
- [38] Willard, H.; Merritt, L.; Dean, J. A.; *Instrumental Methods of Analysis*, USA, 1974.
- [39] Ohweiler, O. A.; *Química Analítica Quantitativa*, Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1974.
- [40] Cabuil, V.; *Thèse de Doctorat*, Paris, 1987.
- [41] Tourinho, F. A.; *Thèse de Doctorat D'Etat ès Sciences Physiques*, Paris, 1988.
- [42] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holer, F. J.; *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing: Orlando, 1996.
- [43] Christian, G. D.; *Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, 1986.
- [44] Chromiak, E.; *Analyst* **1995**, 120, 149.
- [45] Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 5^a ed., LTC: Rio de Janeiro, 2001.

- [46] Hasmonay, E.; Bee, A.; Bacri, J. C.; Perzynski, R.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 6421.
- [47] Pribil, R.; *Applied Complexometry*, Ed. Pergamon: Oxford, 1982.
- [48] Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Cotta, T. A. P.; Depeyrot, J.; *European Cells and Materials* **2002**, 3, 151.
- [49] Campos, A. F. C.; Cotta, T. A. P.; Depeyrot, J.; Tourinho, F. A.; *Prog. Colloid Polymer Sci.* **2004**, 126.
- [50] Fauconnier, N.; Bee, A.; Roger, J.; Pons, J. N.; *J. Molecular Liquids* **1999**, 83, 233.

CAPÍTULO 4

**TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS E
CONDUTIMÉTRICAS APLICADAS À
SISTEMAS COLOIDAIS MAGNÉTICOS
PRECURSORES BIOCOMPATÍVEIS**

SUMÁRIO

1.Introdução	100
2.Aplicações dos fluidos magnéticos em Biomedicina	101
2.1.Triagem celular	101
2.2.Agentes de contraste em imagem de ressonância magnética nuclear (NMRI)...	102
2.3.Entrega seletiva de quimioterápicos	103
2.4.Hipertermia.....	104
2.5.Nanoradioterapia.....	105
3.Geração de carga em partículas do tipo F-MF	105
3.1.Comportamento Ácido-Base da Superfície das Nanopartículas	106
3.2.Descrição Teórica da Dependência da Densidade Superficial de Carga com o pH – One pK Model.....	106
4.Estudos de estabilidade de F-MF.....	108
5.Aplicação das Titulações Condutimétricas e Potenciométricas Simultâneas aos F-MF	110
5.1.Medidas de Potenciometria e Condutimetria Simultâneas.....	110
5.2.Análise Qualitativa das Curvas Simultâneas.....	111
5.3.Análise Quantitativa das Curvas Simultâneas.....	113
5.3.1.Determinação da Concentração Total de Espécies Superficiais: $\equiv ML^-$	113
5.3.2.Estudo potenciométrico das constantes termodinâmicas para as espécies envolvidas	115
6.Análise Quantitativa da Estabilidade Coloidal	120
6.1.Determinação da densidade de carga	120
6.2.Caracterização Quantitativa da pH-Dependência da Densidade Superficial de Carga	121
6.3.Modelo de estabilidade coloidal para o F-MF funcionalizado com tartarato..	124
7.Conclusão	126
8.Referências Bibliográficas	127

1. Introdução

A utilização de partículas magnéticas visando às aplicações biomédicas foi inicialmente proposta na década de 1960¹. Desde o início dos anos 80, a pesquisa em fluidos magnéticos biocompatíveis (B-MF)² vem se desenvolvendo paralelamente à pesquisa em EDL-MF. Estes são obtidos utilizando precursores do tipo EDL-MF e são constituídos de nanopartículas magnéticas revestidas de moléculas biológicas (proteínas, anticorpos) que possam ser reconhecidos pelas células, tecidos e órgãos do corpo humano.

A intrínseca penetrabilidade de gradientes de campos magnéticos em partes remotas do corpo humano, somada à possibilidade de manipulação de partículas magnéticas por meio da aplicação de um gradiente de campo magnético externo, ilustra a gama de possíveis empregos dos fluidos magnéticos em Biomedicina, desde a separação magnética de células especificamente ligadas às partículas magnéticas biocompatíveis, o transporte e “entrega” seletiva de drogas controlados magneticamente em um determinado alvo *in vivo* (*drug delivery*)³, até o crescimento controlado de tecidos *in vitro*^{4,5,6}.

As interações entre a entidade biológica e a partícula podem ser ajustadas por meio de recobrimento dos grãos com moléculas orgânicas biocompatíveis e peculiares, uma vez que a ligação efetor – receptor nas membranas celulares apresenta elevada especificidade⁷. O receptor é localizado na parte externa da membrana celular, enquanto o efector é ligado à superfície da nanopartícula magnética por meio de agentes quelantes não tóxicos, denominados ligantes – ponte (*crosslinking agents*)⁸.

A parte inicial deste capítulo justifica o estudo aqui apresentado por meio de algumas das principais aplicações⁹ desses carreadores magnéticos em Biomedicina, tais como: separação magnética, agentes de contraste em imagem de ressonância magnética nuclear, tratamento oncológico via a entrega seletiva de agentes quimioterápicos, hipertermia e nanoradioterapia.

Partículas funcionalizadas com moléculas orgânicas simples (F-MF), íons tartarato, são o modelo adotado nesta dissertação para o estudo de precursores biocompatíveis. Sabendo que vários parâmetros devem ser controlados nos B-MF a

fim de se alcançar a biocompatibilidade (pH, força iônica, estabilidade e toxicidade¹⁰), a segunda parte deste capítulo visa ao estudo analítico via eletroquímica da estabilidade coloidal em termos da densidade superficial de carga dos precursores biocompatíveis, os F-MF, bem como um encerramento da discussão fazendo-se uma comparação com os resultados discutidos no capítulo 3.

2. Aplicações dos fluidos magnéticos em Biomedicina

2.1. Triagem celular

Em estudos e análises biomédicas muitas vezes é interessante separar da matriz biológica uma entidade específica, como células ou material genético, por exemplo, de forma a obter-se amostras com conteúdo concentrado. Contudo, os processos usuais, como cromatografia e eletroforese, dentre outros, muitas vezes exigem diversas repetições do procedimento, o que não os torna interessantes do ponto de vista temporal e econômico. Assim, a separação magnética utilizando partículas magnéticas biofuncionalizadas mostrou ser uma alternativa atraente, uma vez que é um procedimento relativamente rápido e que apresenta sensibilidade e poder de concentração maior que as técnicas tradicionais, além de permitir a amostragem de células raramente obtidas por meio dos exames tradicionais.

Tal procedimento envolve duas etapas: (a) a ligação entre a entidade biológica a ser separada com a partícula devidamente encapsulada seguida de (b) separação desta da matriz biológica por meio da aplicação de campo magnético. Para proceder a primeira etapa, é necessário modificar quimicamente a superfície da nanopartícula, por meio do recobrimento com biomoléculas. Em partículas de óxido de ferro já existem estudos nos quais foram utilizadas moléculas como *dextran*, álcool polivinílico e fosfolipídeos^{11,12,13}, e outros agentes como ácido glutâmico e aspártico¹⁴. Contudo, dada a especificidade dos receptores localizados no lado exterior das membranas, torna-se imprescindível o recobrimento com agentes que atendam tal condição. Desta forma, partículas cobertas com agentes imuno-específicos já foram utilizadas para a separação de hemácias^{12,15}, células tumorais pulmonares¹⁶ e do trato urinário¹⁷, bactérias¹⁸ e vesículas de *Golgi*¹⁹.

A separação magnética pode ser feita de diversas formas. A mais simples é proceder a decantação magnética, na qual ao frasco contendo o material a ser separado é posto um ímã. Após a agregação do material magneticamente “marcado”, o sobrenadante é removido. Este procedimento é relativamente lento, mas pode ser acelerado produzindo-se regiões com altos gradientes de campo magnético em colunas de separação contendo uma matriz magnética. Enquanto o material biológico escoar pela coluna, as entidades ligadas às partículas magnéticas são capturadas. Após o descarte do material indesejado, as partículas são obtidas por meio da remoção do campo magnético aplicado. Outra maneira baseia-se na mobilidade magnetoforética de diversas espécies a serem separadas. A variação espacial do gradiente de campo magnético pode ser empregada para se obter frações contendo células e outros materiais biológicos, que em função do seu volume hidrodinâmico apresentam diferentes arrastes viscosos para compensar a mobilidade magnetoforética das partículas a eles agregadas. Desta forma, é possível então separar seletivamente também em função do tamanho da espécie que se deseja separar³.

Tais técnicas apresentam as vantagens supramencionadas. Contudo, as ressalvas em relação a sua aplicação se estendem a problemas como a adsorção do material magneticamente marcado na matriz da coluna de separação. Além disso, a escolha do tamanho das partículas utilizadas deve ser não apenas em função da sua mobilidade magnetoforética, mas deve-se também considerar a quantidade de material magnético que permanecerá ligado às entidades separadas e que podem vir a interferir em testes subseqüentes³.

2.2. Agentes de contraste em imagem de ressonância magnética nuclear (NMRI)

A obtenção de imagens de ressonância nuclear magnética em células marcadas com nanopartículas magnéticas envolve a contribuição de vários mecanismos complexos de relaxação do momento dos prótons presentes neste sistema²⁰. A presença dos momentos magnéticos associados às nanopartículas, especificamente ligadas a um tecido, altera a taxa com que os prótons aí presentes decaem do seu estado excitado. Isto ocasiona um contraste negativo, sendo

visualmente observado o escurecimento da imagem referente ao local onde as partículas estão ligadas. De forma a melhorar a resposta obtida em diagnósticos via IRMN e até mesmo a cintilografia (detecção de raios γ), tem sido proposto o uso de partículas magnéticas que contenham radionuclídeos γ emissores^{21,22}.

2.3. Entrega seletiva de quimioterápicos

Outra aplicação de B-MF é a entrega seletiva de drogas citotóxicas a tumores. Os tratamentos quimioterápicos convencionais apresentam a desvantagem de induzir diversos efeitos colaterais. A baixa seletividade dos fármacos utilizados, aliado ao emprego em doses elevadas aplicados via corrente sanguínea com a conseqüente distribuição sistêmica, ocasiona a mortandade de células sadias além daquelas tumorais, muitas vezes não permitindo a continuidade do tratamento. A possibilidade de um tratamento mais localizado, no próprio local da malignidade, além de evitar diversos efeitos colaterais, permite o uso continuado e pode ainda aumentar a eficiência do tratamento, com o emprego do agente quimioterápico em doses reduzidas.

O emprego de partículas magnéticas para tais fins foi inicialmente proposto por *Freeman* e colaboradores em 1960¹, no qual partículas finas de ferro poderiam ser guiadas e concentradas em um determinado tecido com o auxílio de um campo magnético externo. A partir desta proposta o estudo da viabilidade de utilizar partículas magnéticas para transportar e concentrar fármacos em tecidos que apresentam alguma malignidade visando seu tratamento tornou-se um campo de pesquisa muito atraente. Atualmente, nanopartículas magnéticas biofuncionalizadas podem ser administradas via corrente sanguínea e guiadas até o local da malignidade por meio da aplicação de um campo magnético. Próximo ao tecido, as partículas podem atingir as células doentes por meio de difusão tissular, e uma vez reconhecidas pelos receptores das membranas celulares, conforme exibido na fig. 4.1, as partículas podem ser fagocitadas, com o fármaco sendo liberado para atuar na célula.

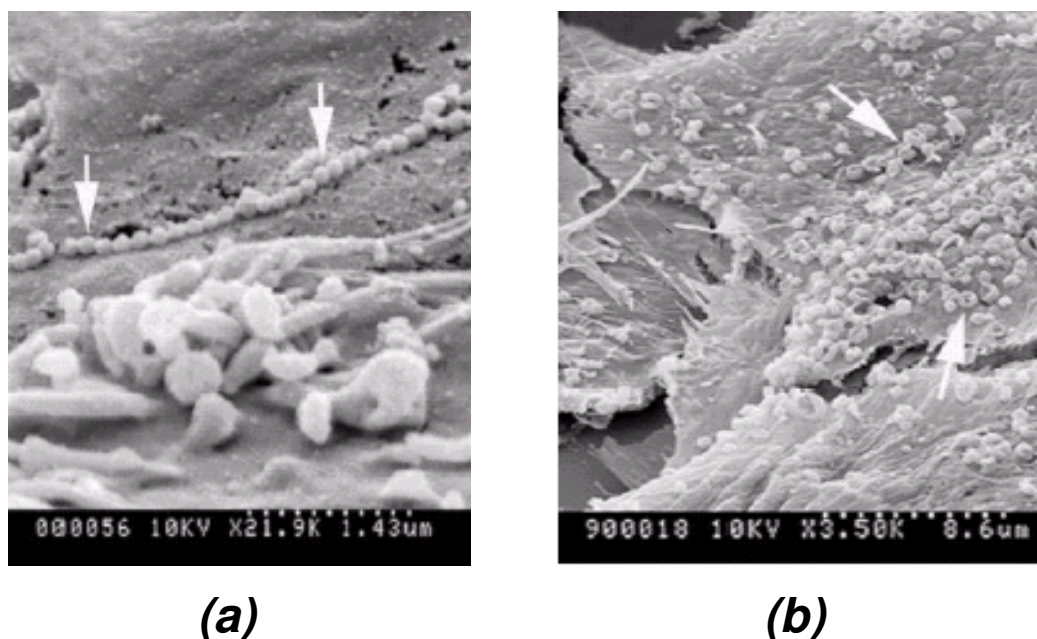


Figura 4.1 Microfotografias de varredura eletrônica de partículas ligadas às membranas celulares. (a) partículas de óxido de ferro cobertas com transferrina e (b) partículas de óxido de ferro cobertas com albumina. (extraído da ref. 23).

2.4. Hipertermia

A hipertermia consiste em um procedimento médico que pode ser também aplicado para tratamento localizado de tumores no tecido/órgão em que se desenvolve, no qual, por meio de um aumento local da temperatura induzido magneticamente, permite a sensibilização do tecido a outros tratamentos ou mesmo provocar a morte das células por via catabólica^{3,24}. Após a ligação das partículas nas membranas das células cancerosas, o aquecimento pode ser induzido via aplicação de um campo magnético alternado (H). Com a relaxação dos momentos magnéticos das partículas, somado ao atrito destas com o tecido, ocorrem perdas de energia transferida ao tecido sob a forma de calor. A faixa de temperaturas empregada é da ordem de 42 – 43°C, podendo ser utilizadas temperaturas de até 47°C. Para que um tumor seja destruído por meio de catabolismo é necessário que este aquecimento seja por no mínimo 30 min³. Contudo, ainda existem algumas limitações quanto à aplicabilidade da hipertermia a serem contornadas. Em primeiro lugar, respostas fisiológicas deletérias podem ser provocadas por campos com frequências (f) elevadas, ocasionando desde estimulação dos músculos esqueléticos, arritmia cardíaca até aquecimento não específico de tecidos sadios. Atualmente são

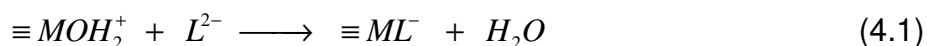
consideradas toleráveis freqüências na faixa de 0.5 – 1.2 MHz e campos³ de 0 – 15 kAm⁻¹, sendo considerável tolerável e seguro o produto²⁵ H.f = 4.85 x 10⁸ Am⁻¹s⁻¹. Além disso, é preciso levar em conta os mecanismos fisiológicos de resfriamento do tecido em resposta ao aquecimento localizado devido ao fluxo sanguíneo local e à perfusão tissular.

2.5. Nanoradioterapia

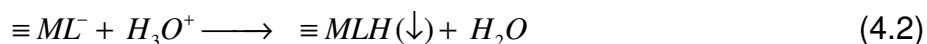
Uma outra perspectiva visando ao diagnóstico e tratamento oncológico *in vivo* consiste nos ferrofluidos β - emissores, constituídos de nanopartículas de maguemita dopadas com átomos de samário e ítrio, que podem ser guiados à zona tumoral por meio de um campo magnético externo²⁶. Estas partículas podem ser ativadas por meio do bombardeamento prévio empregando-se um feixe de nêutrons, seguida da sua administração ao paciente. Estes ferrofluidos constituem alternativa ao uso de quimioterápicos radiomarcados aos compostos organometálicos de ^{99m}Tc, ¹¹¹In e ⁵¹Cr, permitindo o tratamento radioterápico localizado, minimizando assim efeitos colaterais em função da sua distribuição sistêmica.

3. Geração de carga em partículas do tipo F-MF

A superfície da partícula em dispersões coloidais do tipo F-MF se encontra repleta de ligantes-ponte. No caso do íon tartarato, este possui um grupo carboxilato na extremidade voltada para o lado de fora da partícula que se comporta como uma base monofuncional de *Brönsted*. Assume-se que todos os sítios superficiais ocupados por cátions de metais de transição *M* são quimiorsovidos pelo ligante²⁷:

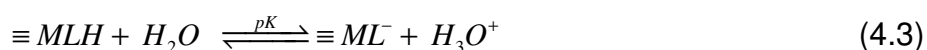


A superfície das partículas ficará negativamente carregada apenas quando os ligantes forem desprotonados. Em meio ácido, o grupo carboxilato será protonado e a superfície ficará desprovida de cargas, podendo ocorrer coagulação das nanopartículas na dispersão coloidal:



3.1. Comportamento Ácido-Base da Superfície das Nanopartículas

A partir do modelo de geração de carga superficial apresentado, a superfície da nanopartícula comporta-se como um sistema ácido-base monoprótico de Brønsted:



Nesse modelo, referido na literatura como *One-pK Model*²⁸, pK_1 é a única constante termodinâmica relativa ao equilíbrio e depende da natureza da superfície das partículas ($pK = -\log K$). A superfície então é formada por dois tipos de sítios superficiais. Espera-se que em meio alcalino, a espécie predominante no sistema seja $\equiv ML^-$ que carregada negativamente, confere densidade de carga às nanopartículas contribuindo ao modelo de estabilidade coloidal. Em meio ácido, os ligantes são protonados, gerando a espécie $\equiv MLH$ desprovida de carga, contribuindo para a desestabilização das nanopartículas.

3.2. Descrição Teórica da Dependência da Densidade Superficial de Carga com o pH – One pK Model

De acordo com o equilíbrio 4.3, o modelo adotado (*One-pK*) considera que a superfície da nanopartícula se comporta como um sistema ácido-base monoprótico. A concentração de cada espécie é pH-dependente e pode ser expressa a partir de suas frações molares individuais (α_1 , α_0) e da concentração molar total C_T das espécies:

$$[\equiv MLH] = \alpha_1 C_T, [\equiv ML^-] = \alpha_0 C_T \quad (4.4)$$

O denominador em todas as expressões para os valores de fração molar (α_n) é dado por²⁹:

$$10^{-pH} + 10^{-pK} \quad (4.5)$$

A constante de equilíbrio obtida, de acordo com a equação de *Henderson-Hasselbalch*³⁰, pode ser escrita para o caso do equilíbrio geral:

$$pH = pK + \log \frac{[\equiv ML^-]}{[\equiv MLH]} \quad (4.6)$$

Dessa forma, quando $[\equiv MLH] = [\equiv ML^-]$ o pH torna-se igual ao pK .

De acordo com o equilíbrio 4.3, a densidade superficial de carga das nanopartículas de um F-MF (σ_0) em termos das concentrações dos sítios superficiais carregados é expressa por:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} V ([\equiv ML^-]) \quad (4.7)$$

Na expressão 4.7, F é a constante de *Faraday*, V é o volume da dispersão e A é a área total da superfície de todas as nanopartículas em suspensão que é calculada considerando-se a contribuição ponderada de todas elas por causa da polidispersão em tamanho*. Assumindo-se C_T como a concentração total dos sítios superficiais da nanopartícula e α_0 a fração molar da espécie $\equiv ML^-$, a equação 4.7 torna-se:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} V (\alpha_0) C_T \quad (4.8)$$

* No apêndice A estão descritos os métodos de determinação do número de nanopartículas magnéticas dispersas e a influência da polidispersão em tamanho no cálculo da área superficial total das partículas.

Quando $\alpha_0 = 1$, a densidade de carga atinge um valor de saturação (σ_0^{SAT}). Usando-se a relação entre o pH e a concentração de íon hidrônio ($[H_3O^+] = 10^{-pH}$), pode-se obter a dependência da densidade superficial de carga com o pH:

$$\sigma_0(pH) = \frac{F}{A} V \left(\frac{10^{-pK}}{10^{-pH} + 10^{-pK}} \right) C_T \quad (4.9)$$

A expressão 4.9 mostra a pH-dependência da densidade de carga superficial para as nanopartículas funcionalizadas com tartarato. Com base na estratégia demonstrada no capítulo anterior para determinação da densidade de carga para os EDL-MF, utilizaremos as medidas potenciométricas e condutimétricas simultâneas para os F-MF a fim de determinar, de maneira inédita na literatura, sua densidade de carga superficial.

4. Estudos de estabilidade de F-MF

Como apresentado no processo de síntese, o íon tartarato possui dois grupos carboxilatos em suas extremidades sendo que um deles, referente à primeira constante de dissociação, irá quimiossorver a superfície da nanopartícula e a outra extremidade fornecerá a densidade de carga necessária para manutenção da estabilidade dos fluidos²⁶. Nesse processo, analogamente a um EDL-MF, estas cargas superficiais em cada carboxila não ligante, em princípio, devem gerar uma dupla camada elétrica ao redor da partícula. Estudos empíricos da pH-dependência^{31,32} com a estabilidade de F-MF complexados com tartarato de sódio revelam que sóis estáveis são obtidos numa larga faixa de pH, entre 4 e 11.

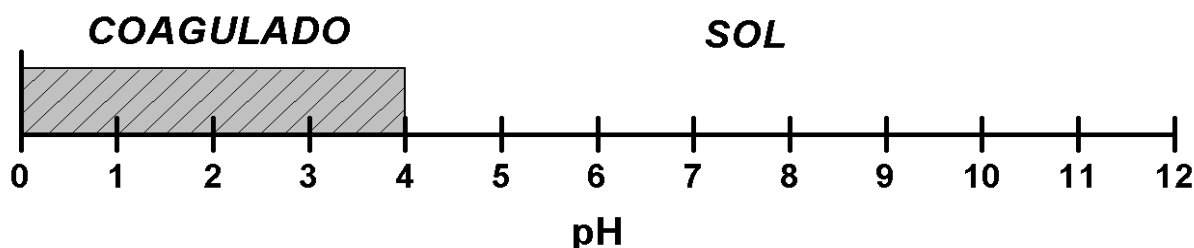


Figura 4.2 – Faixa de pH-dependência com a estabilidade das nanopartículas. Sóis estáveis são obtidos a partir de pH 4. Abaixo desse valor, ocorre coagulação das nanopartículas.

*Fauconnier*³² e colaboradores apresentam diagramas de fase da pH-dependência com a estabilidade coloidal (Fig. 4.3). Para R a partir de 4%, ou seja, quantidade de ligantes adicionados à dispersão coloidal suficiente para alcançar um valor de saturação dos sítios ácidos das superfícies das nanopartículas de EDL-MF, a estabilidade é adquirida a partir de pH 4, o que vai de acordo com o apresentado na figura 4.2. Para $R < 4\%$, ou seja, pouca quantidade de ligantes adicionados à dispersão coloidal, os sítios ácidos da superfície das nanopartículas não se encontram completamente quimiossorvidos e a estabilidade reflete ao modelo aplicado aos EDL-MF, como verificado no capítulo 3 desta dissertação. As dosagens de tartarato livre na dispersão coloidal foram feitas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)^{38,33} precipitando-se as partículas e fazendo-se a dosagem do sobrenadante.

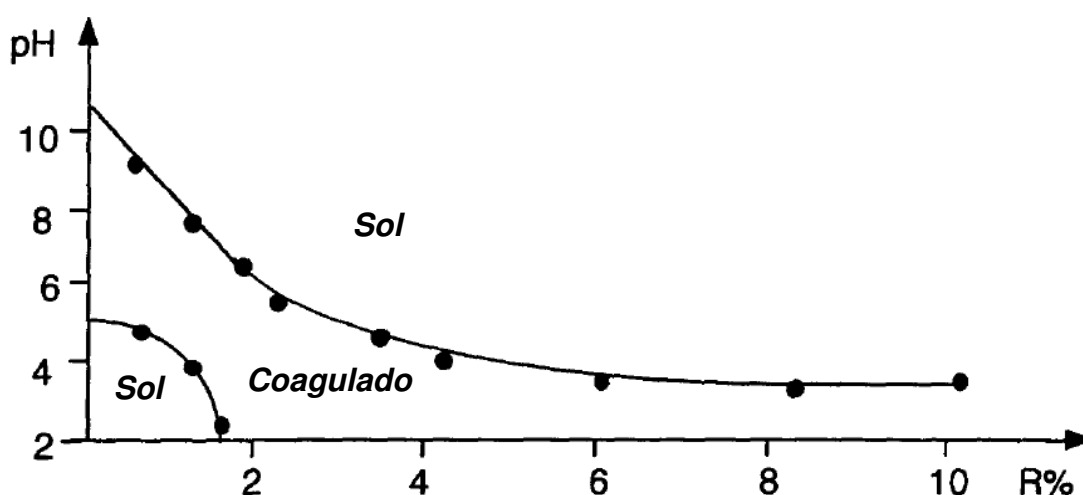


Figura 4.3 – efeito da adição de tartarato à dispersão para uma amostra de $\gamma\text{Fe}_3\text{O}_4$, onde R% é a fração concentração de ligante fixado pela concentração de ferro.

Ressalta-se que os estudos apresentados por meio das figuras 4.2 e 4.3 são empíricos. Sendo o valor de pH 4 aproximadamente igual ao pK_2 do íon tartarato livre (ver tabela 4.2), assumiu-se que a formação da espécie $\equiv ML^-$ ocorreria em valores de pH maiores que 4 e que a superfície na nanopartícula não afetaria a acidez/basicidade dos ligantes. Não foram realizadas medidas diretas do pK para a superfície da nanopartícula nos estudos apresentados cujas serão realizadas, pela primeira vez na literatura, neste trabalho de mestrado.

*Neveu*³⁴ e colaboradores repetiram o procedimento de dosagem para duas amostras a fim de determinar indiretamente a densidade de carga superficial dos F-

MF estudados. A concentração total de íons tartaratos foi medida inicialmente ($[T]_t$). As partículas foram coaguladas, num segundo momento, a partir do decréscimo do pH com a adição de ácido nítrico até pH 2 e o sobrenadante foi isolado. As análises dessa fração forneceram o valor para $[T]_s$, concentração de tartarato livre na dispersão. Analisando as partículas, valores para tartarato adsorvidos ($[T]_{ads}$) foram determinados e o método foi validado fazendo-se a soma $[T]_t = [T]_s + [T]_{ads}$. A partir da $[T]_{ads}$ e do número de sítios ácidos na superfície da partícula, um valor de 2,4 ligantes/nm² foi encontrado e a densidade de carga superficial estimada em 0,38 C.m⁻².

Os valores apresentados demonstram uma tentativa, via métodos indiretos, de determinação da densidade superficial de carga. Contudo, salienta-se a inexatidão dos métodos de dosagem além da estimativa final do valor de σ_0 . As próximas seções demonstram a metodologia adotada nesse trabalho a fim de determinar experimentalmente o valor da saturação da carga superficial na superfície de F-MF, bem como comparar os resultados obtidos aos resultados dos trabalhos apresentados nesta seção.

5. Aplicação das Titulações Condutimétricas e Potenciométricas Simultâneas aos F-MF

5.1. Medidas de Potenciometria e Condutimetria Simultâneas

As aparelhagens bem como os fundamentos da técnica estão descritas na seção 4 do capítulo 3. Alíquotas de 40 mL dos F-MF foram alcalinizadas pela adição de hidróxido de tetrametilamônio *Sigma-Aldrich*® P.A. (TMAOH) até pH 12,1. As amostras foram simultaneamente tituladas em triplicata por potenciometria e condutimetria com uma solução de HCl *Vetec*® P.A. 0,1025 mol/L. A fração volumétrica em nanomaterial (Φ) da amostra estudada foi de 1,09%, correspondendo a número de partículas igual a $2,84 \times 10^{17}$. O diâmetro das nanopartículas foi previamente determinado por difração de raios X *Síncrotron* ($d_{RX}=14,3$ nm). Como as amostras se encontravam em pH inicial = 7,3; sem elevar as amostras a um extremo de basicidade não conseguiríamos determinar o primeiro ponto da titulação condutimétrica, logo a necessidade da adição da base forte.

5.2. Análise Qualitativa das Curvas Simultâneas

A figura 4.4 exibe as curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica obtidas simultaneamente. Com base nas condições experimentais, a curva potenciométrica indica que o sistema se comporta tipicamente como uma mistura de base forte (TMAOH), base fraca bifuncional através dos tartaratos livres no seio a solução e base fraca monoprótica representada pela superfície das nanopartícula (sítio superficial $\equiv ML^-$). A curva de titulação condutimétrica exibe dois pontos de equivalência EP_1 e EP_2 bem definidos que podem ser obtidos através da técnica de extrapolação por segmentos lineares³⁵.

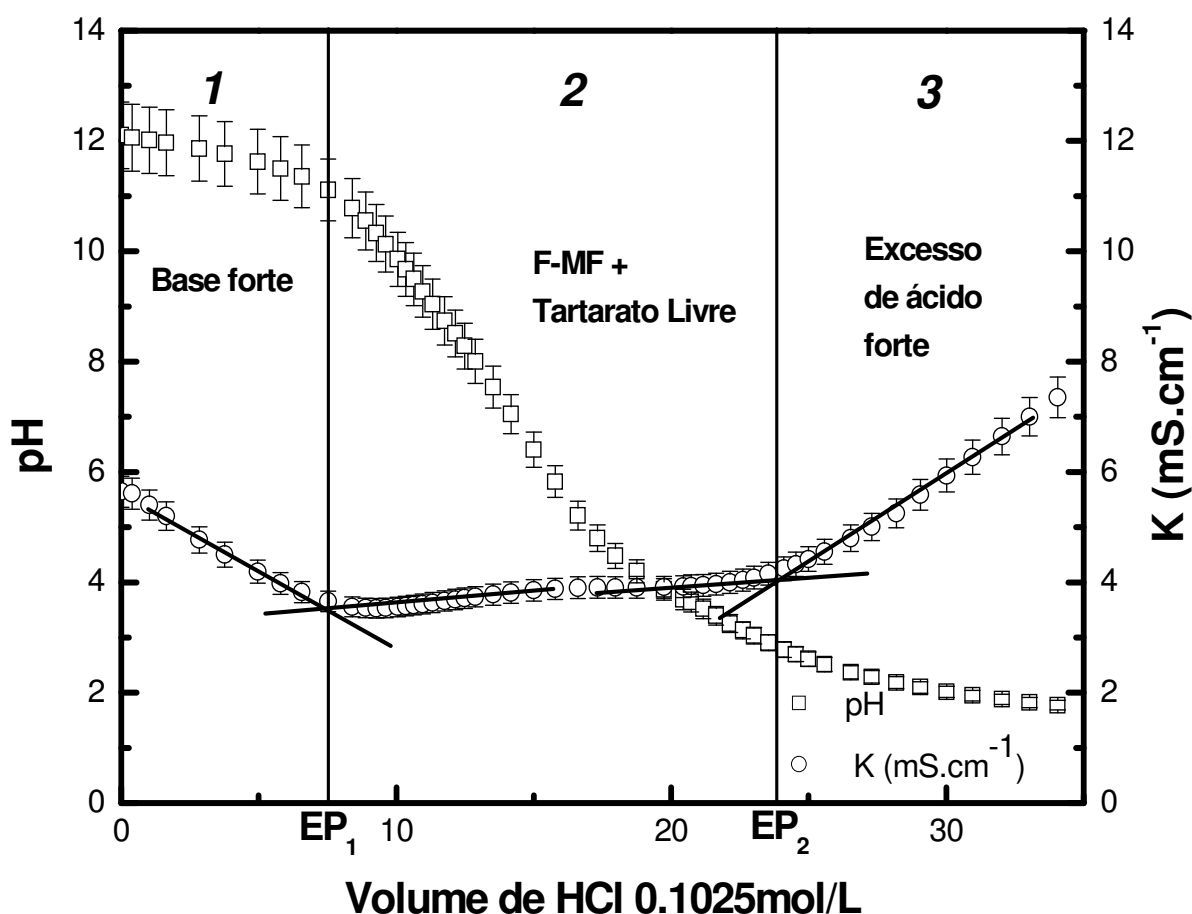


Figura 4.4 – Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas efetuadas à amostra F-MF (b) alcalinizada até pH 12,1 pela adição de hidróxido de tetrametilamônio. Foram utilizados 40 mL da dispersão coloidal magnética com $\phi = 1,09\%$ e solução de ácido clorídrico $0,1025 \text{ mol L}^{-1}$ como titulante. Os pontos de equivalência são calculados pela técnica de extrapolação das porções lineares da curva condutimétrica.³⁵

A análise desta curva é mais complexa que a apresentada para a curva do EDL-MF (seção 4, Cap.3), pois na região 2 há a titulação da superfície da partícula além de outro sistema fraco composto pelos ânions tartaratos livres no seio da solução. Para isso analisaremos as regiões três regiões em separado.

5.2.1. Região 1

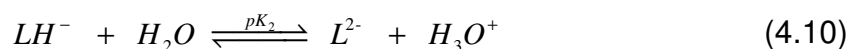
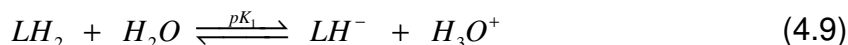
Com o aumento do volume de titulante, a condutividade decresce abruptamente devido à completa neutralização dos íons OH^- livres (provenientes da base forte adicionada, TMAOH) de alta condutividade molar específica³⁶ ($\lambda = 198 \text{ S.cm}^2/\text{mol}$ a 20°C), que são substituídos por íons cloreto (Cl^-) cuja condutividade molar específica é menor ($\lambda = 76,3 \text{ S.cm}^2/\text{mol}$ a 20°C). A curva potenciométrica apresenta nessa região um comportamento mono-log, característico da titulação de uma base forte.

5.2.2. Região 2

A curva condutimétrica na região intermediária não apresenta bruscas variações, como previsto para sistemas polifuncionais³⁷. A contribuição para a condutividade se deve a presença dos íons livres presentes no seio da dispersão: tartarato, Cl^- (adicionados com o titulante) e dos íons TMA^+ . Consideram-se os sítios superficiais das nanopartículas (de alta massa molar) desprezíveis para a condutividade da dispersão.

A mistura de sistemas polifuncionais fracos é composta por:

- Ânions tartaratos livres no seio da solução ($pK_1 = 3,04$; $pK_2 = 4,37$)²⁹ que sofrem as seguintes reações ácido-base:



- Partículas funcionalizadas com tartarato (pK desconhecido) que sofrem o equilíbrio:



Sendo a densidade superficial de carga diretamente proporcional à concentração de $\equiv ML^-$, faz-se necessário determinar o volume de titulante gasto para a titulação dessa espécie e conseqüentemente a quantidade usada para a titulação dos tartaratos livres. As técnicas utilizadas serão apresentadas na próxima seção.

5.2.3. Região 3

A condutividade cresce fortemente em vista da adição de excesso de ácido forte, cujos íons H_3O^+ possuem alta condutividade molar específica³⁸ ($\lambda = 350 \text{ S cm}^2/\text{mol}$ a 20°C).

5.3. *Análise Quantitativa das Curvas Simultâneas*

5.3.1. Determinação da Concentração Total de Espécies Superficiais



De acordo com a equação 4.7, a densidade de carga superficial é dependente da concentração total de espécies superficiais da dispersão coloidal. Utilizando a equação do balanço de massa, determina-se seu valor a partir do volume e concentração do ácido usado na titulação. A determinação dos volumes para os F-MF não é trivial; na região 2 da figura 4.4, são titulados, além da superfície das nanopartículas, os íons tartaratos livres em solução, como frisado na discussão da região 2 (seção 5.2.2).

Para distinguir os volumes usados para as espécies envolvidas, cinco titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas foram realizadas tomando-se os brancos do analito para esse fim (Fig. 4.5 (a)). Os brancos preparados consistiam em cinco soluções de tartarato de sódio de quantidade de matéria conhecidas. A fim de reproduzir as mesmas espécies condutoras em solução, procedeu-se o mesmo descrito na seção 4.1.

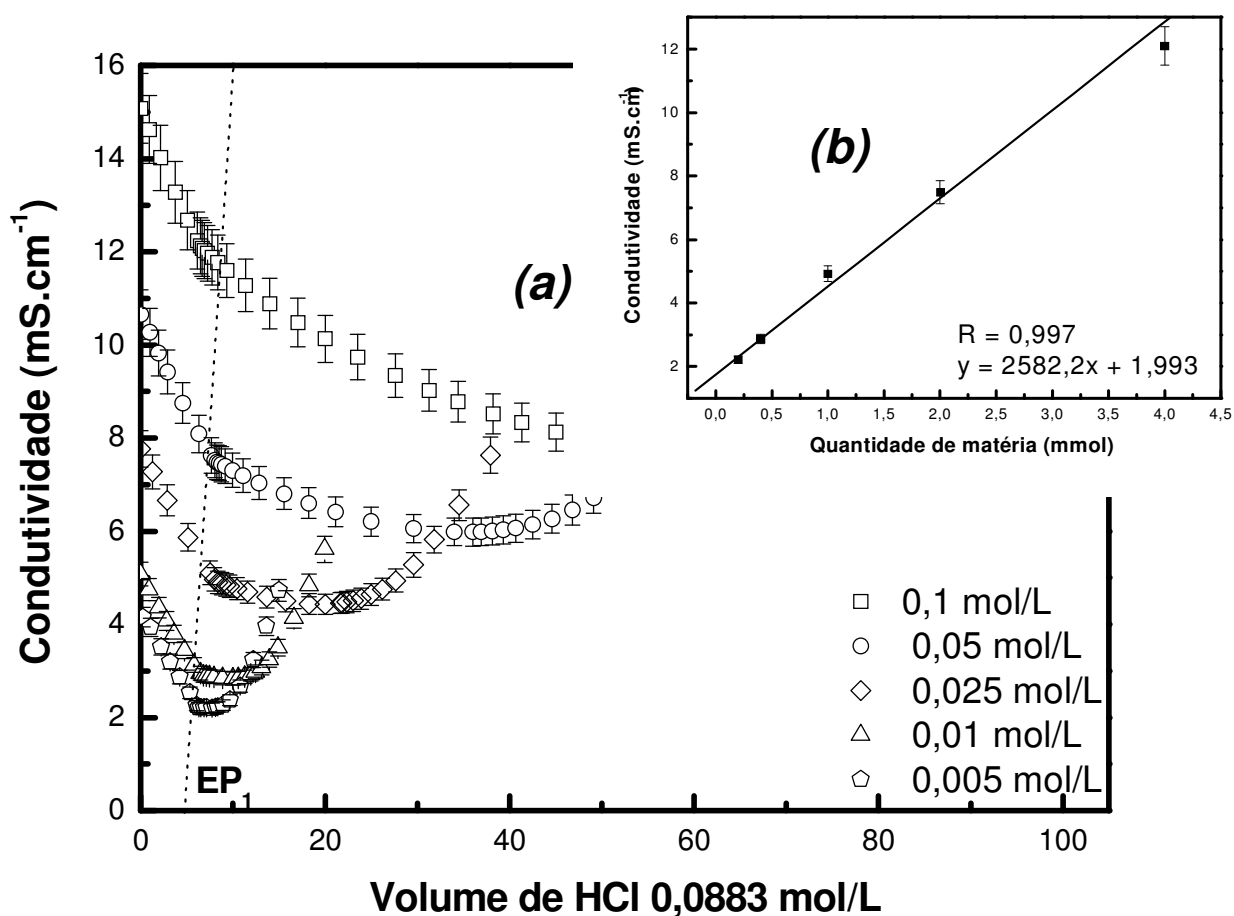


Figura 4.5 – (a): Curvas de titulação condutimétrica efetuadas para os brancos das amostras F-MF. Foram utilizados 40 mL de cinco soluções alcalinizadas até pH 12,1 pela adição de hidróxido de tetrametilamônio. O titulante empregado foi uma solução de ácido clorídrico 0,0883 mol L⁻¹. EP₁ corresponde às regiões usadas para a construção da curva de calibração. **(b):** curva de calibração construída a partir da quantidade de matéria de tartarato de sódio e dos valores de condutividade encontrados nas cinco curvas condutimétricas no ponto EP₁.

O objeto de interesse desses cinco experimentos é o valor da condutividade da solução nos pontos EP₁ das respectivas titulações dos brancos. Neste ponto, todo o excesso de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) foi consumido pelo ácido e se inicia, então, a titulação dos sistemas fracos; no caso dos brancos, apenas os íons tartaratos. O valor da condutividade nesse ponto é proporcional a espécie que se está variando, ou seja, a quantidade de tartarato em cada titulação. De posse desses cinco valores, uma curva de calibração foi construída (Fig. 4.5 (b)) e a partir da equação obtida pelo ajuste dos pontos experimentais por regressão

linear, determinou-se a concentração de tartarato livre no seio da dispersão coloidal e, conseqüentemente, a concentração total das espécies $\equiv ML^-$.

5.3.2. Estudo potenciométrico das constantes termodinâmicas para as espécies envolvidas

A próxima etapa do estudo seria distinguir, na segunda região da curva de titulação (ver Fig. 4.4, região 2), quais sub-regiões são responsáveis pela titulação das espécies envolvidas. Para essa investigação, uma primeira comparação entre as curvas potenciométricas do F-MF e as curvas obtidas nas titulações de soluções de tartarato de sódio realizados durante a investigação dos brancos (Fig. 4.6) ilustraram o assunto.

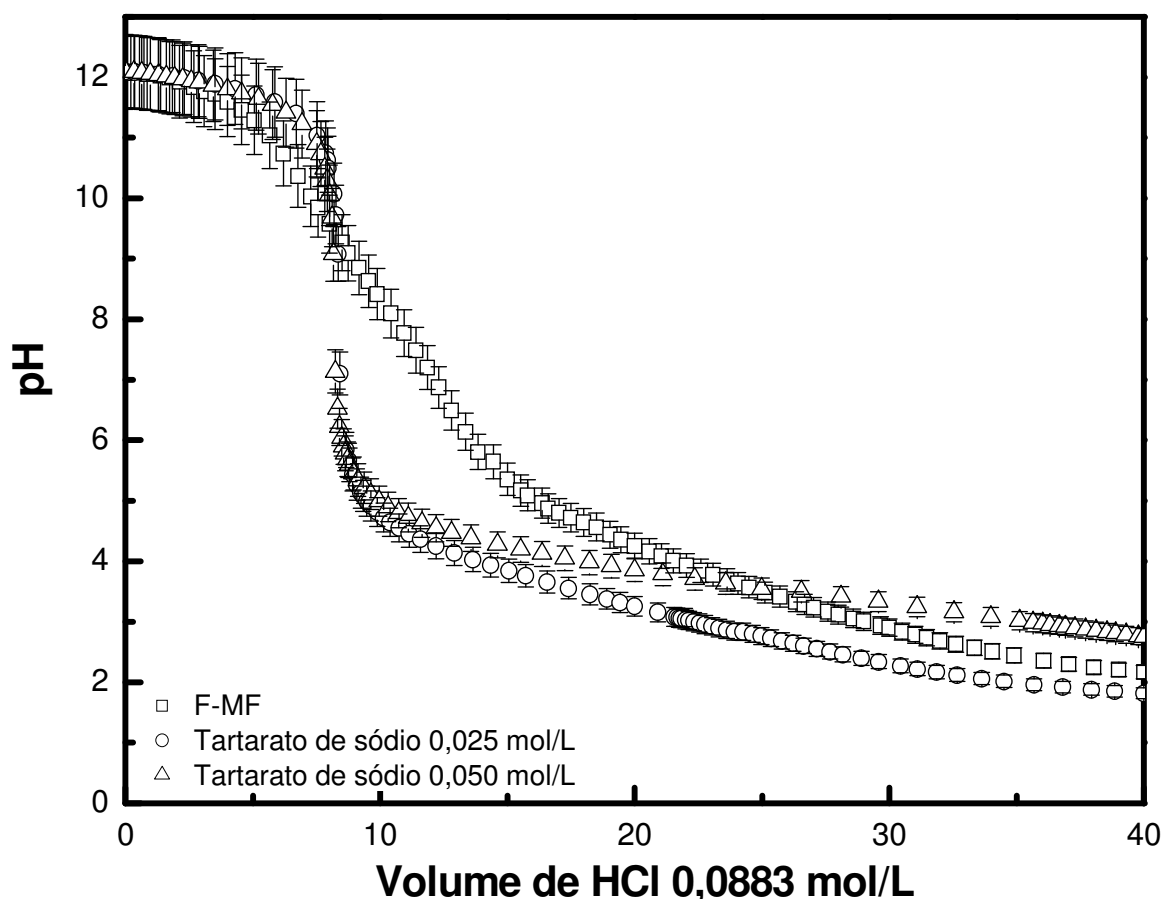


Figura 4.6 – Curvas de titulação potenciométrica para ferrofluido funcionalizado e duas soluções de tartarato de sódio de concentrações conhecidas. Em destaque na curva a brusca variação do pH na titulação dos sais e o suave decréscimo na titulação do sistema polifuncional F-MF e tartarato livre no seio da dispersão.

As curvas potenciométricas exibidas revelam que, para as misturas de TMAOH e tartarato de sódio, há uma brusca variação do pH no ponto de equivalência. Contudo, ao fazer a mesma verificação para a curva correspondente à a titulação da mistura TMAOH e F-MF, percebe-se que nessa mesma região há uma suave variação do pH. Conclui-se que na região 2 da figura 4.4, a primeira espécie a ser titulada é o F-MF e após, os íons tartaratos livres em solução. Logo, a figura pode ser melhor representada como abaixo:

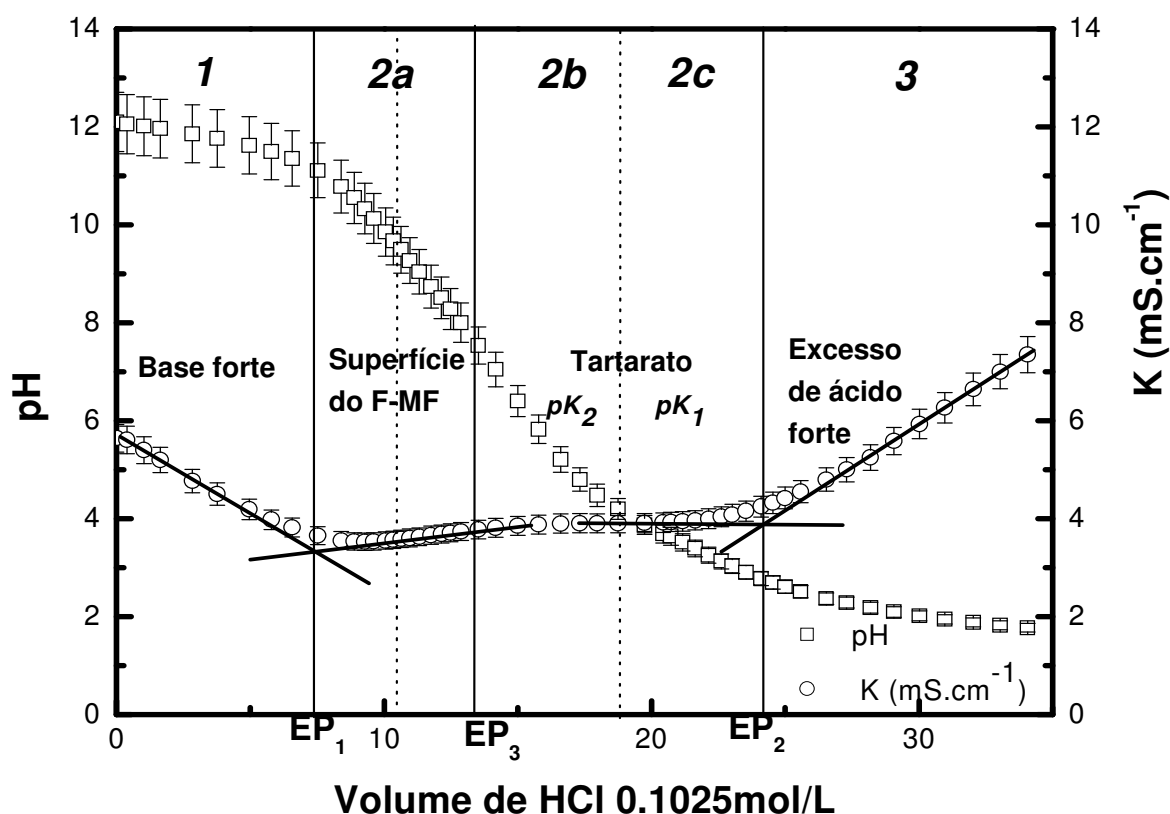


Figura 4.7 – Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas efetuadas à amostra F-MF (b) alcalinizada até pH 12,1 pela adição de hidróxido de tetrametilamônio. Foram utilizados 40 mL da dispersão coloidal magnética com $\phi = 1,09\%$ e solução de ácido clorídrico $0,1025 \text{ mol L}^{-1}$ como titulante.

A sub-região 2a na figura é atribuída à titulação da superfície da partícula. Os limites dessa região são inferidas do ponto EP₁, delimitado pela técnica de extrapolação por segmentos lineares³⁵, até o ponto EP₃, encontrado a partir do volume de ácido determinado por meio da curva de calibração construída. O

restante do volume de ácido adicionado até o ponto EP₂ corresponde, então, à titulação dos íons tartaratos livres.

O método usado é análogo a metodologia demonstrada no capítulo 3, seção 4.2.2 e 4.2.3, onde os valores para as constantes termodinâmicas foram encontradas com base nos volumes dos pontos de equivalência (EP₁, EP₂, EP₃). Para os F-MF, procedeu-se o mesmo protocolo experimental e assumindo que, segundo o formalismo de *Hendersen-Hasselbalch*³⁰,

$$pH = pK_1 + \log \frac{[Base]}{[Ácido]} \quad (4.12)$$

o pH é igual ao *pK* quando $[base] = [ácido]$ e isso acontecerá a 50% do volume utilizado para titular o grupo funcional. Para os sistemas pesquisados, os equilíbrios envolvidos são os seguintes:

Tabela 4.1 – Equilíbrios químicos envolvidos.

<i>pK</i> ₁ Tartarato:	$LH_2 + H_2O \xrightleftharpoons{pK_1} LH^- + H_3O^+$	$pH = pK_1 + \log \frac{[LH^-]}{[LH_2]}$
<i>pK</i> ₂ Tartarato:	$LH^- + H_2O \xrightleftharpoons{pK_2} L^{2-} + H_3O^+$	$pH = pK_2 + \log \frac{[L^{2-}]}{[LH^-]}$
<i>pK</i> ₁ Superfície da Partícula:	$\equiv MLH + H_2O \xrightleftharpoons{pK_1} \equiv ML^- + H_3O^+$	$pH = pK_1 + \log \frac{[\equiv ML^-]}{[\equiv MLH]}$

A tabela 4.1 revela que, quando $[LH^-] = [LH_2]$; $[L^{2-}] = [LH^-]$ e $[\equiv ML^-] = [\equiv MLH]$ o pH será igual ao *pK*. Os pontos médios dos volumes das regiões 2a, 2b e 2c conferem os valores de *pK*, respectivamente, para a superfície do F-MF, *pK*₂ e *pK*₁ dos tartaratos livres. Os resultados encontrados, em triplicata, são: $9,49 \pm 0,47$; $5,25 \pm 0,26$; $3,37 \pm 0,16^*$.

* Uma tabela com os resultados experimentais se encontra no apêndice B.

Percebe-se que os valores encontrados das duas constantes termodinâmicas do tartarato livre apresentam discrepância aos relatados na literatura²⁹. A fim de investigar esse fenômeno, realizaram-se cinco titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas para cinco soluções de uma mistura de TMAOH e tartarato de sódio[†]. Procede-se como descrito nas titulações das amostras de F-MF, calculando-se os valores de pK 's segundo o formalismo de *Hendersen-Hasselbalch*³⁰.

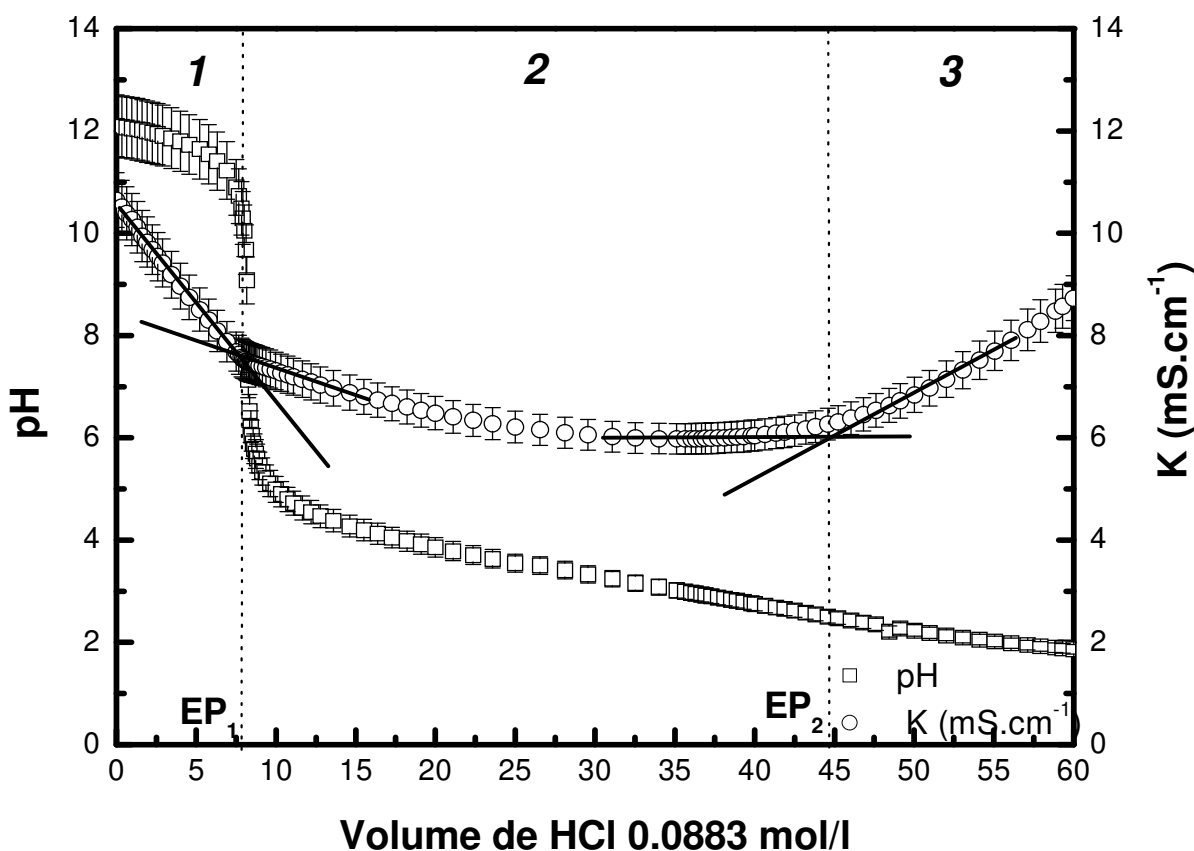


Figura 4.8 – Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas da mistura de tartarato de sódio 0,05 mol/L e hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH). As regiões 1, 2 e 3 correspondem à titulação da base forte (TMAOH), à titulação do tartarato de sódio e ao excesso de ácido forte, respectivamente.

Os valores encontrados para as cinco titulações das misturas assim como para a triplicata do F-MF se encontram tabulados abaixo. Os valores encontrados na literatura estão colocados a título de comparação.

[†] As demais curvas se encontram no apêndice B

Tabela 4.2 – Valores de pK_1 e pK_2 determinados para o íon tartarato.

	Sistemas	pK_1	pK_2
	<i>Mistura tartarato + F-MF (a)</i>	$3,31 \pm 0,17$	$5,01 \pm 0,25$
	<i>Mistura tartarato + F-MF (b)</i>	$3,42 \pm 0,17$	$5,36 \pm 0,27$
	<i>Mistura tartarato + F-MF (c)</i>	$3,38 \pm 0,17$	$5,38 \pm 0,27$
	Média	$3,37 \pm 0,17$	$5,25 \pm 0,27$
Este Trabalho	<i>TMAOH + tartarato 0,1 mol/L</i>	$2,89 \pm 0,14$	$4,02 \pm 0,20$
	<i>TMAOH + tartarato 0,05 mol/L</i>	$3,02 \pm 0,15$	$4,09 \pm 0,20$
	<i>TMAOH + tartarato 0,025 mol/L</i>	$3,01 \pm 0,15$	$4,16 \pm 0,21$
	<i>TMAOH + tartarato 0,01 mol/L</i>	$3,60 \pm 0,18$	$4,83 \pm 0,24$
	<i>TMAOH + tartarato 0,005 mol/L</i>	$3,52 \pm 0,17$	$4,73 \pm 0,23$
	Média	$3,21 \pm 0,16$	$4,36 \pm 0,22$
	<i>Tourinho et al.³⁹</i>	$3,02 \pm 0,15$	$4,28 \pm 0,22$
Literatura	<i>Fauconnier³¹</i>	2,88	3,94
	<i>Skoog et al.²⁹</i>	3,04	4,37

Inicialmente, verificamos que os valores de pK_1 e pK_2 obtidos neste trabalho para o tartarato livre numa solução verdadeira estão em bom acordo com àqueles citados na literatura. Especificamente, no caso de soluções mais diluídas (10^{-2} e $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L) uma indefinição na extrapolação do EP_2 dado a suavidade característica da curva condutimétrica, acarreta dispersão nos valores encontrados. Já no caso dos valores obtidos para tartarato livre na dispersão coloidal magnética, observamos valores de pK_1 e pK_2 superiores aos observados para o tartarato livre em uma solução verdadeira, sendo que no caso de pK_2 o desvio é maior ainda. Neste último caso, precisamos considerar a presença de partículas magnéticas com uma densidade de carga superficial, o que poderia explicar a diminuição da acidez.

O valor de pK determinado para o F-MF permitirá fazer as considerações quantitativas a seguir de modo análogo aos resultados desenvolvidos para as partículas de EDL-MF, onde a discussão se encontra no capítulo 3.

6. Análise Quantitativa da Estabilidade Coloidal

6.1. Determinação da densidade de carga

A partir das discussões da seção 3.2 e usando a equação 4.7, resumimos na tabela 4.3 os valores, em média, da concentração total de sítios superficiais (C_T), do valor da saturação da densidade de carga superficial σ_0 ($C\ m^{-2}$), do número de sítios por partícula (Sp) e do pK encontrado para as partículas funcionalizadas[‡].

Tabela 4.3 – Resultados experimentais

C_T	σ_0 ($C.m^{-2}$)	Sp	pK
$0,017 \pm 0,001$	$0,35 \pm 0,07$	1397	$9,49 \pm 0,47$

Observa-se que o valor da densidade de carga superficial, para as partículas funcionalizadas, corresponde ao valor anteriormente obtido (Cap. 3) para as mesmas partículas não funcionalizadas, ou seja, $0,35 \pm 0,07\ C.m^{-2}$. Este valor também se encontra em ótimo acordo com resultados anteriormente publicados na literatura³⁴ cuja metodologia, diferente da utilizada neste trabalho, foi discutida na seção 4.

De acordo com o modelo de estabilidade apresentado e os resultados experimentais aqui obtidos, estima-se que o modo de quimiossorção do ligante tartarato na superfície da partícula será como representado na figura 4.9, onde cada ferro superficial será complexado por uma carboxila, em comum acordo com resultados de espectrometria de infravermelho⁴⁰.

[‡] Uma tabela com os resultados experimentais se encontra no apêndice B.

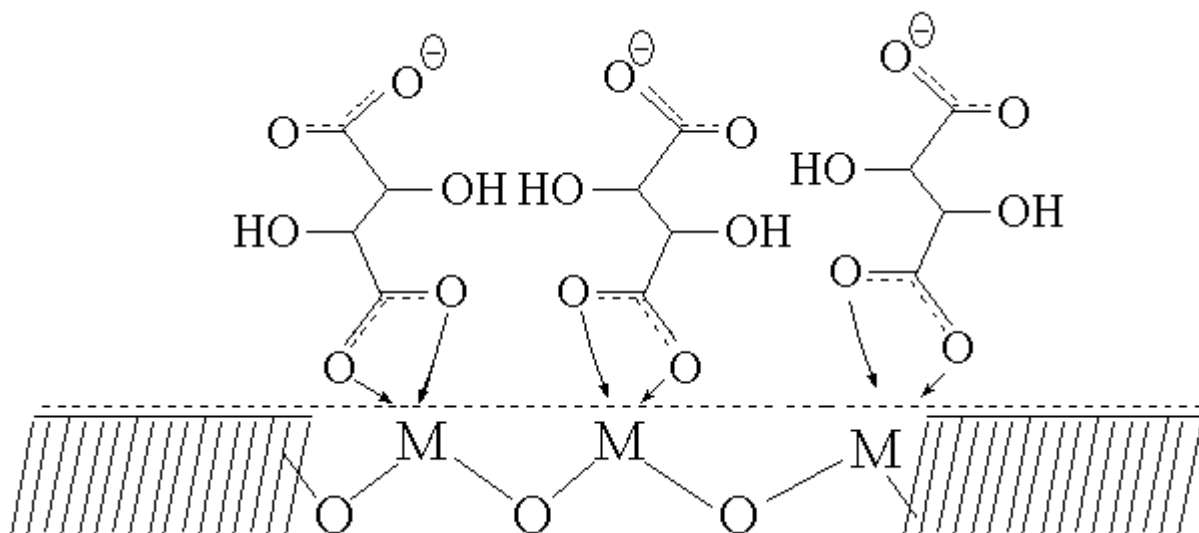


Figura 4.9 – forma de quimiossorção dos ligantes na superfície da nanopartícula. *M* corresponde ao íon Fe^{3+} da camada superficial da nanopartícula que sofrerá quimiossorção dos ligantes formando um F-MF.

6.2. Caracterização Quantitativa da pH-Dependência da Densidade Superficial de Carga

A partir da equação 4.9, plota-se σ_0 em função do pH, caracterizando quantitativamente a pH-dependência da densidade superficial de carga (Fig. 4.10). Como se pode observar, próximo ao PCN, a densidade de carga tende a zero enquanto para $pH \geq 10,8$ é alcançado o valor de saturação (σ_0^{SAT}). Na curva, a região A corresponde ao mínimo de densidade de carga superficial, a região C apresenta o grau de saturação (σ_0^{SAT}) e a região intermediária (B), que vai de pH 8,6 a 10,8, mostra a transição entre as duas situações.

Na figura 3.11, as transições de fase através dessas três regiões haviam sido analisadas para um fluido do tipo EDL-MF, respectivamente, como a transição COAG \rightarrow GEL \rightarrow SOL. Contudo, neste estudo, não há resultados suficientes para se inferir que há a formação de um gel tixotrópico na intermediária entre saturação superficial (região C) e ausência da mesma (região A).

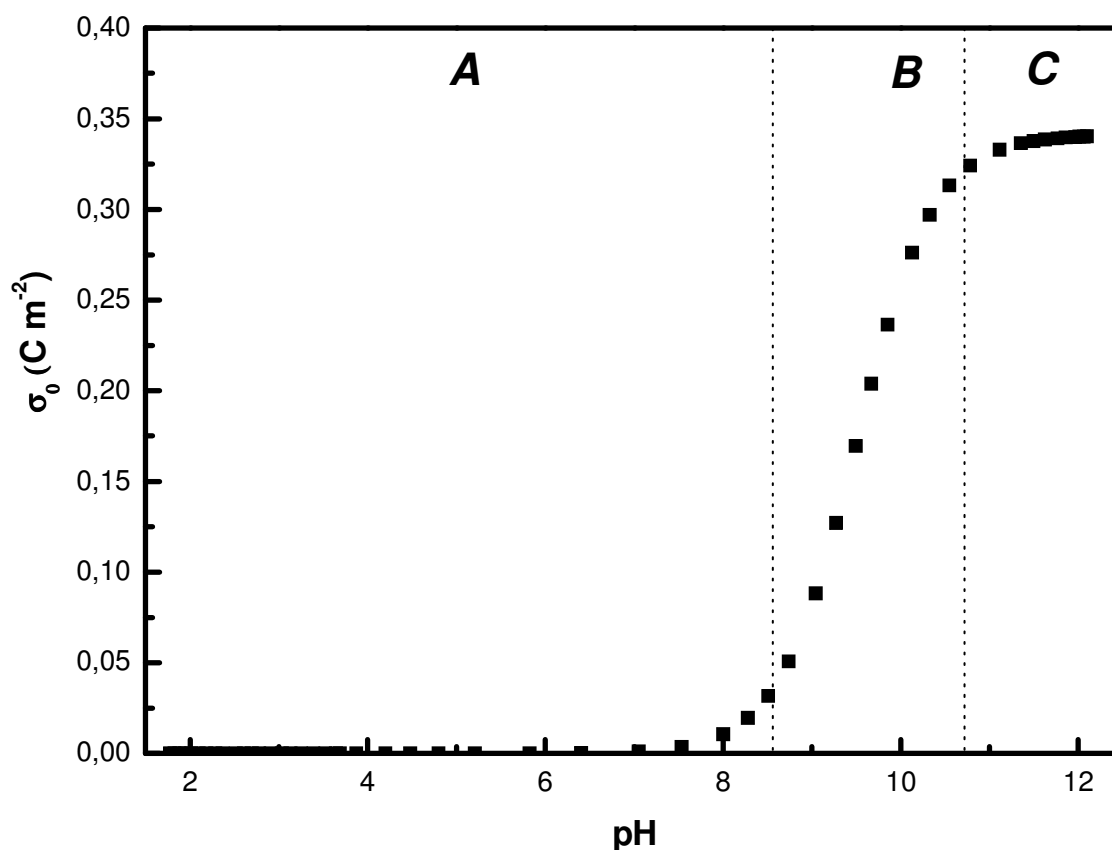


Fig. 4.10 – Dependência da densidade superficial de cargas σ_0 em função do pH.

As transições entre as espécies $\equiv ML^-$ e $\equiv MLH$ são compreendidas por um diagrama de especiação⁴¹ construído com base no valor de pK encontrado (ver Fig. 4.11). A análise das curvas revela que a saturação da superfície só aparece em pH acima de 10,5. Na faixa de pH próxima ao valor do pK , evidencia-se a coexistência de sítios carregados negativamente e neutros, $\equiv ML^-$ e $\equiv MLH$. Já na região de neutralidade e pH ácido, a fração molar dos sítios superficiais carregados decresce abruptamente, de forma que a partícula apresenta carga total nula e a presença apenas das espécies $\equiv MLH^*$.

* O apêndice B apresenta as curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica, os diagramas de especiação e a pH-dependência da densidade superficial de carga para todas as amostras investigadas.

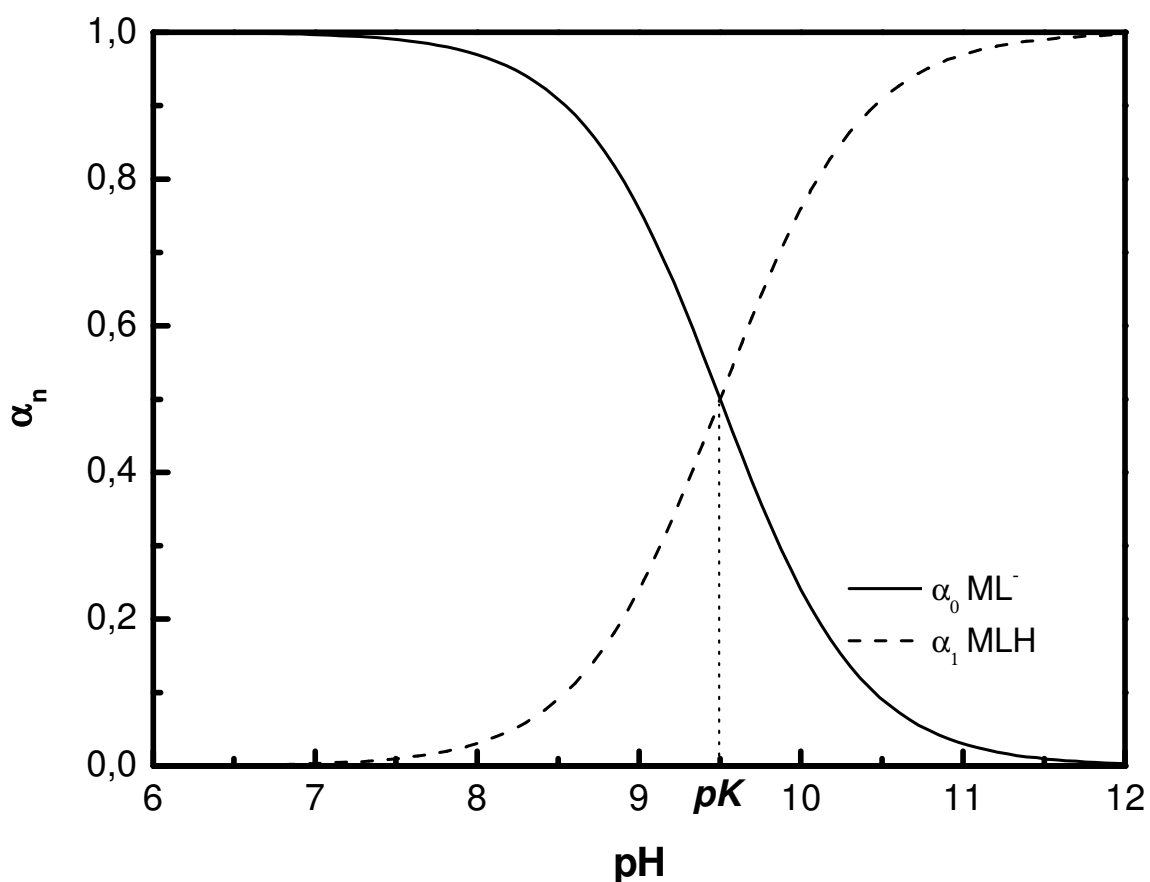


Figura 4.11 – Diagrama de especiação dos sítios superficiais. α_n é a fração molar de cada sítio, em que n é o número de prótons dissociáveis. A partícula apresenta carga globalmente nula na região de pH menor que 7 ($pK = 9,49 \pm 0,47$).

Estes resultados inéditos demonstram que os íons tartarato, uma vez fixados na superfície das partículas, se tornam bases de *Brønsted* mais fortes que os correspondentes íons livres em solução, o que pode ser verificado pelo deslocamento do pK_2 . Mas isto, até então, não havia sido previsto na literatura e os diferentes trabalhos vêm considerando apenas um modelo de estabilidade DLVO, trazendo a cabo uma nova visão sobre a estabilidade coloidal destes sistemas. Na prática, é possível obter sóis estáveis de partículas funcionalizadas com tartarato na zona de pH neutro. A luz de nossa discussão e baseados nos resultados das figuras acima, seria impossível conceber sóis estáveis nesta região levando-se em conta somente a interação eletrostática, que neste caso não existe.

6.3. Modelo de estabilidade coloidal para o F-MF funcionalizado com tartarato

Os resultados apresentados para o F-MF estudado revelam um desacordo em termos de estabilidade coloidal com o modelo abordado para os EDL-MF^{39,42,43} e discutido no capítulo anterior. Esperava-se, com base na discussão apresentada na seção 4 deste capítulo, que sóis estáveis obtidos a partir de pH 4 fossem explicados pelos modelos de balanço de forças atrativas e repulsivas e que o domínio da densidade de carga fosse capaz de simular a real estabilidade desses fluidos. Contudo, o modelo se apresenta ineficiente para prever fluidos estáveis apenas com base em σ_0^{SAT} .

Outro modelo publicado na literatura e designado por *H-Bonded Magnetic Fluids*^{44,45} (Hb-MF), baseado na peptização de partículas magnéticas em meio aquoso na ausência de dupla camada elétrica ou mesmo de surfactantes, pode explicar os fenômenos observados de estabilidade coloidal associado aos resultados encontrados neste trabalho.

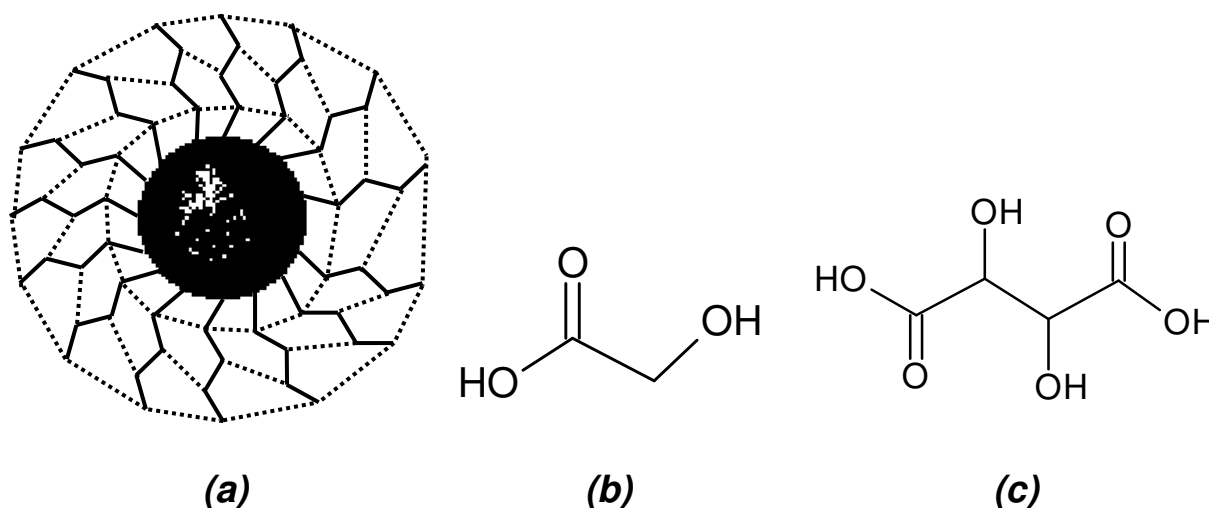


Figura 4.12 – (a) Modelo de condicionamento químico das partículas via ligações de Hidrogênio⁴⁵; (b) molécula de ácido glicólico (um grupo hidroxila) capaz de realizar as ligações de H; (c) molécula de ácido tartárico (dois grupos hidroxila) capaz de realizar as ligações de H.

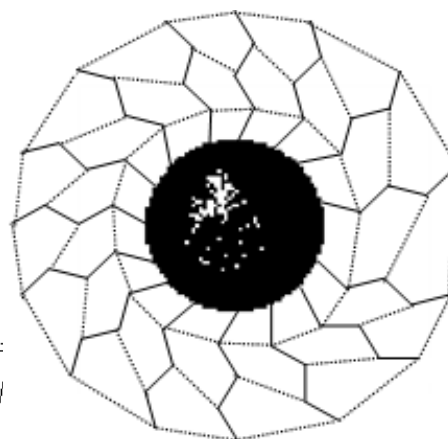
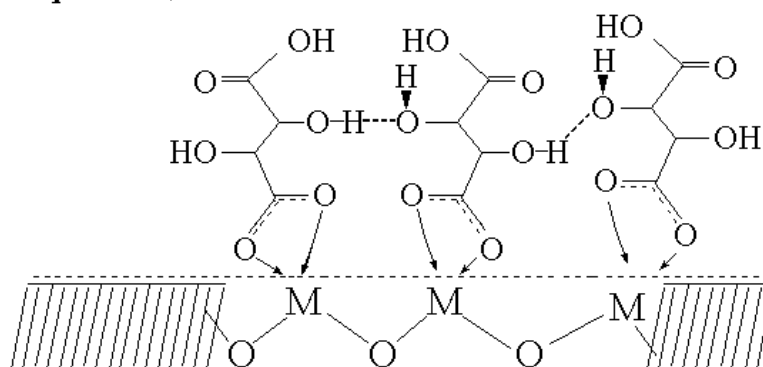
Na ocasião de sua publicação, os ligantes no Hb-MF trabalhados eram do tipo ácidos glico-monocarboxílicos, como o ácido glicólico, que possuem apenas um grupo carboxilato numa extremidade da cadeia e grupos hidroxila ligados aos carbonos adjacentes (α, β, γ). A carboxila atua na superfície da partícula como agente *crosslinking* e na ausência de outro grupo carboxilato capaz de gerar a dupla camada elétrica, o ferrofluido se desestabilizaria segundo o modelo aplicado aos EDL-MF, o que não foi observado. Sólis estáveis foram obtidos em pH neutro na ausência de densidade de carga superficial.

O modelo de condicionamento químico da superfície, então, foi explicado com base na formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas dos ligantes em torno das partículas, de maneira a formar uma estrutura do tipo semi-rígida, responsável por um impedimento estérico entre as partículas⁴⁵. Apesar do pequeno tamanho dos ligantes, podemos estimar que as ligações de hidrogênio podem ocorrer entre

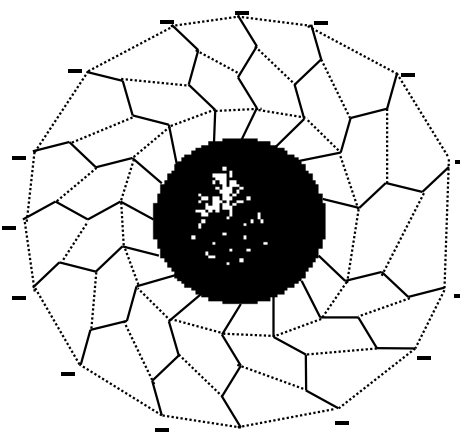
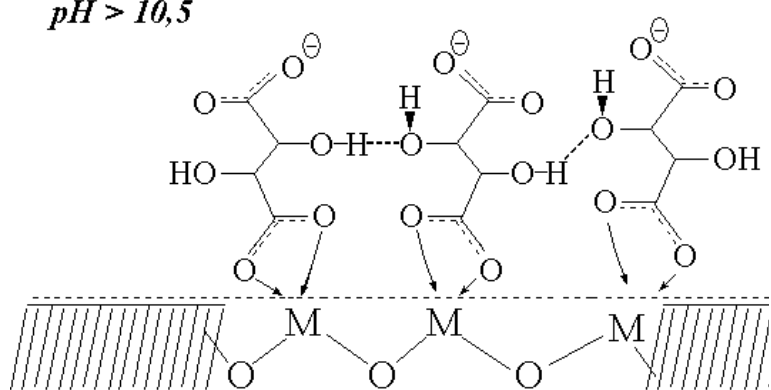
- solvente polar (H_2O) e ligantes presos à superfície das nanopartículas;
- entre os grupos hidroxila (-OH) dos ligantes presos à superfície das nanopartículas;
- entre íons tartaratos livre na partícula e ligantes presos à superfície das nanopartículas.

Levando-se em conta a similaridade funcional entre as moléculas de ácido tartárico e as de ácido glicólico, como pode ser observado na figura 4.12, uma vez ligadas na superfície da partícula, podem também formar as ligações de hidrogênio bem como participar da formação de uma dupla camada elétrica através da carboxila não ligante, o que está de acordo com os resultados experimentais que acusam uma densidade de carga de $0,35 \pm 0,07 \text{ C m}^{-2}$. Conclui-se com o estudo que os F-MF estudados possuem características tanto de Hb-MF quanto de EDL-MF.

$0 < pH < 10,5$



$pH > 10,5$



(a)

(b)

Figura 4.13 – representação esquemática do modelo de estabilidade coloidal proposto para o F-MF estudado com e na ausência de densidade de carga. As linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio e os sinais negativos a densidade de carga ao redor dos ligantes presos na superfície da partícula. **(a)** destaque dos fenômenos na superfície da nanopartícula **(b)** representação de uma nanopartícula.

7. Conclusão

Espera-se que em um futuro próximo, as diversas aplicações de B-MF discutidas neste capítulo alcancem a aplicação, em vias práticas, ao grande público. De fato, essa viabilidade é dependente de um conhecimento apurado da

estabilidade coloidal. Para uma aplicação em seres vivos, fenômenos de aglomeração das nanopartículas não devem ocorrer no organismo de um indivíduo.

Uma primeira tentativa de entendimento da estabilidade coloidal por meio da densidade de carga superficial para precursores biocompatíveis, os F-MF, foi abordada neste capítulo. A aplicação das titulações condutimétricas e potenciométricas simultâneas, método consagrado para misturas de sistemas monofuncionais forte e polifuncional fraco, foi uma ousada tentativa de resolver uma mistura de sistemas monofuncional forte e dois sistemas polifuncionais fracos, a superfície da partícula e os íons tartaratos livres em solução. O parâmetro σ_0 pôde ser determinado, então, a partir de uma outra utilização das titulações condutimétricas na construção de uma curva de calibração. Esclarecemos a região 2 da curva condutimétrica (Fig. 4.4) graças ao estudo analítico das curvas potenciométricas sobrepostas para a superfície das partículas e para os tartaratos livre.

Os resultados empíricos demonstram a estabilidade coloidal em pH neutro, o que não está de acordo com os resultados apresentados para o F-MF estudado, segundo o modelo DLVO. Portanto, um modelo de superfície pouco difundido na literatura (Hb-MF), ao se comparar a quantidade de trabalhos que fazem considerações acerca do modelo de estabilidade de EDL-MF, foi interessante para a resolução dos resultados para os F-MF.

Uma nova vertente de modelo de estabilidade coloidal aqui é lançada: uma junção de EDL-MF e Hb-MF foi a melhor maneira de explicar a estabilidade dos F-MF em meio aquoso. Assim, nosso modelo se baseia na formação de interações de hidrogênio entre as moléculas dos ligantes em torno das partículas, havendo, portanto, contribuição estérica associado à presença de alta densidade de carga ao redor das partículas (em faixas de pH elevados).

8. Referências Bibliográficas

- [1] Freeman, M. W.; Arrot, A.; Watson, J.; *J. Appl. Phys.* **1960**, 31, 404.
- [2] Proceedings of the *First International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*. Rostock-Warnemünde, German, 1996.

- [3] Pankhurst, Q. A.; Conolly, J.; Jones, S. K.; Dobson, J.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, 167.
- [4] Mijailovich, S. M.; Kojic, M.; Zivokovic, M.; Fabry, B.; Fredberg, J. J.; *J. Appl. Physiol.* **2002**, 93, 1429.
- [5] Chen, J.; Fabry, B.; Schiffrin, B. L.; Wang, N.; *Am. J. Physiol. Cell Physiol.* **2001**, 280, 1478.
- [6] Berry, C. C.; Curtis, A. S. G.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, 198.
- [7] Nelson, D. L.; Cox, M. M.; *Lehninger Principles of Biochemistry*, 3rd edition, Worth Publishers: New York, 2000.
- [8] Roger, J.; Pons, J. N.; Massart, R.; Halbreich, A.; Bacri, J. C.; *Eur. Phys. J. A* **1999**, 5, 321.
- [9] Gould, P.; *Nanotoday* **2006**, 34.
- [10] Bacri, J. C.; Perzynski R.; Salin, D.; *La Recherche.* **1987**, 118, 1149.
- [11] Molday, R. S.; Mackenzie, D.; *J. Immunol. Methods* **1982**, 52, 353.
- [12] Sangregorio, C.; Wiemann, J. K.; O'Connor, C. J.; Rosenzweig, Z.; *J. Appl. Phys.* **2001**, 85, 5699.
- [13] Pardoe, H.; Chua-Anusorn, W.; Saint-Pierre, T. J.; Dobson, J.; *J. Magn.Magn. Mat.* **2001**, 41, 225.
- [14] Sousa, M. H.; Rubim, J. C.; Sobrinho, P. G.; Tourinho, F. A.; *J. Magn. Magn. Mag.* **2001**, 225, 67.
- [15] Tibbe, A.; de Grooth, B.; Greeve, J.; Liberti, P.; Dolan, G.; Terstappen, L.; *Nature Biotechnol.* **1999**, 17, 1210.
- [16] Kularatne, B. Y.; Lorigan, P.; Browne, S.; Suvarna, S. K.; Smith, M. O.; Lawry, J.; *Cytometry* **2002**, 50, 160.
- [17] Morisada, S.; Miyata, N.; Iwahori, K.; *J. Microbiol. Methods* **2002**, 51, 141.
- [18] Zigeuner, R. E.; Reisenberg, R.; Pohla, H.; Hofstetter, A.; Oberneder, R.; *J. Urol.* **2003**, 169, 701.
- [19] Mura, C. V.; Becker, M. I.; Orellana, A.; Wolf, D.; *J. Immunol. Methods* **2002**, 260, 263.
- [20] Elster, A.; Burdette, J.; *Questions and Answers in Magnetic Resonance Imaging*, Mosby: St. Louis, 2001.
- [21] Feng, B.; Hong, R. Y.; Wang, L. S.; Guo, L.; Li, H. Z.; Ding, J.; Zheng, Y.; Wei, D. G.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2008**, 328, 52.

- [22] Häfeli, U.; Pauer, G.; Failing, S.; Tapolský, G.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, 225, 73.
- [23] Berry, C. C.; Curtis, A. S. G.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, R198.
- [24] Tartaj, P.; Morales, M. P.; Veintemillas-Verdaguer, S.; González-Carreño, T.; Serna, C. J.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, 182.
- [25] Atkinson, W. J.; Brezovich, I. A.; Chakraborty, D. P.; *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **1984**, 31, 70.
- [26] Aquino, R.; *Tese de doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2003.
- [27] Blesa, M. A.; Weisz, A. D.; Morando, P. J.; Salfity, J. A.; Magaz, G. E.; Regazzoni, A. E.; *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 196, 31.
- [28] Zuyi, T.; Wenming, D.; *J. Colloid Inter. Sci.* **1998**, 208, 248.
- [29] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing: Orlando, 1996.
- [30] Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*, Oxford University Press: Oxford, 1994.
- [31] Fauconnier, N.; *Thèse de Doctorat*, Universidade Paris VI, França, 1996.
- [32] Fauconnier, N.; Bee, A.; Roger, J.; Pons, J. N.; *Prog. Colloid. Polym. Sci.* **1996**, 100, 212.
- [33] Skoog, D.; Holer, J. F.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5^a ed, Bookman: Porto Alegre, 2002.
- [34] Neveu, S.; Bee, A.; Robineau, M.; Talbot, M.; *J. Colloid Inter. Sci.* **2002**, 255, 293.
- [35] Chromiak, E.; *Analyst* **1995**, 120, 149.
- [36] Dean, J. A.; *Ed. Lange's Handbook of Chemistry*, Mac-Graw-Hill Book Company: New York, 1973.
- [37] Fifiield, F.W.; Kealey, D.; *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, 5th Edition, Blackwell Science Ltd: Reino Unido, 2000.
- [38] Ewing, G. W.; *Métodos Instrumentais de Análise Química*, Editora Edgard Blücher: São Paulo, 1972.
- [39] Tourinho, F. A.; Campos, A. F. C.; Aquino, R.; Lara, M. C. F. L.; da Silva, G. J.; Depeyrot, J.; *Braz. J. Phys.* **2002**, 32, 501.
- [40] Rocchiccioli-Deltcheff; C., Franck, R.; Cabuil, V.; Massart, R.; *J. Chem. Research(S)* **1987**, 5, 126.
- [41] Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 5^a ed., LTC: Rio de Janeiro, 2001.

- [42] Campos, A. F. C.; Tourinho, F.A.; da Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; Depeyrot, J.; *Eur. Phys. J. E* **2001**, 6, 29.
- [43] Campos, A. F. C.; *Tese de doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2005.
- [44] Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; da Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; *Braz. J. Phys.* **1998**, 28, 413.
- [45] Sousa, M. H.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 1998.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Fluidos magnéticos são materiais que conjugam simultaneamente as propriedades dos líquidos ao magnetismo associado aos sólidos. Suas propriedades interam uma gama de aplicações tecnológicas dentre as quais, a utilização de ferrofluidos em aplicações biomédicas de forma promissora. O desenvolvimento da obtenção de ferrofluidos, como visto no capítulo 1, demandou anos de trabalho, passando por técnicas de obtenção variadas até a montagem de um protocolo de síntese química refinada, como temos hoje. O processo de elaboração de fluidos magnéticos, descritos no segundo capítulo, a partir do método *bottom-up*, compreende três etapas fundamentais, que englobam a síntese química das nanopartículas magnéticas, o condicionamento químico de superfície e o procedimento de peptização em um líquido carreador determinado. O controle das propriedades das partículas sintetizadas, tais como: diâmetro, polidispersão em tamanho e reatividade química da superfície, só foi possível graças ao desenvolvimento destes processos de síntese.

Ainda no segundo capítulo, as técnicas de elaboração de B-MF e F-MF foram ressaltadas a fim de obtenção de fluidos estáveis em meio fisiológico visando as técnicas terapêuticas descritas no capítulo 4 (separação magnética, agentes de contraste em imagem de ressonância magnética nuclear, tratamento oncológico via a entrega seletiva de agentes quimioterápicos, hipertermia e nanoradioterapia). Os mecanismos de adsorção de ligantes à superfície das partículas já se encontram em estágio avançado. Os principais esforços em pesquisa de ferrofluidos biocompatíveis, atualmente, têm sido não apenas na elaboração de um produto final biocompatível, mas também na compreensão da estabilidade coloidal quando usados *in vivo*.

Este trabalho de dissertação de mestrado se insere neste novo contexto contribuindo no que diz respeito à utilização das técnicas potenciométricas e condutimétricas simultâneas em sistemas precursores biocompatíveis, os F-MF. Para os fluidos magnéticos de dupla camada elétrica em meio aquoso, os EDL-MF, o sucesso da utilização das técnicas simultâneas se remete aos diversos artigos publicados em revistas científicas internacionais de alto fator de impacto, tanto na descrição das técnicas como outros estudos de grande importância que só tiveram desenvolvimento a partir da avaliação de todos os parâmetros conseguidos com seus resultados, tais como:

- determinação da densidade de carga superficial (DCS);
- desenvolvimento de um modelo de comportamento do sistema em meio aquoso (*Two-pK Model*);
- determinação das constantes termodinâmicas do sistema;
- aplicação de diagramas de especiação na investigação do mecanismo de quimiossorção de ligantes na superfície de colóides a fim de biocompatibilidade;
- mais recentemente, estudos da relação da DCS com o tamanho das partículas.

Como apresentado na seção de síntese desses fluidos, os EDL-MF são inicialmente sintetizados e a partir destes, os F-MF. Dada a grande importância desses estudos aos novos sistemas aqui estudados, num primeiro momento, aplicamos essa metodologia ao mesmo tipo de sistema, os EDL-MF, de forma a comparar os resultados dos dois tipos de ferrofluidos e de aprimorar o uso das técnicas de titulações simultâneas. No capítulo 3, todas as questões relativas ao modelo do sistema, aparato experimental e análise das curvas de maneira qualitativa e quantitativa foram estudadas e relatadas para os EDL-MF. Os resultados encontrados, em comum acordo com a literatura, revelaram o valor de densidade de carga encontrado ($0,35 \pm 0,069 \text{ C m}^{-2}$) que possibilitou o desenvolvimento da discussão da estabilidade coloidal em termos do pH ($3,5 \leq \text{pH} \leq 10,5$), evidenciada por meio da construção de diagramas de especiação a partir do modelo de pH dependência com a DCS. Por fim, diagramas de especiação sobrepostos do ligante alvo deste estudo com as partículas precursoras na síntese dos F-MF foram elaborados a fim de se determinar o pH ideal para o processo de quimiossorção dos íons tartaratos na superfície das partículas.

O último capítulo, dedicado exclusivamente às questões relativas aos fluidos magnéticos biocompatíveis, representados nessa dissertação por um modelo de ligante de íons tartarato, teve seu modelo de descrição de interação superfície – solução descrito. Os grupos carboxilatos, não ligantes na superfície da partícula, seriam os responsáveis, neste modelo, pela geração de dupla camada elétrica ao redor das nanopartículas. Possuidores apenas de uma unidade de carga elétrica, o modelo mais adequado descrito na literatura foi o *One-pK Model*. Toda a discussão

levantada para esse modelo chegou à conclusão que a densidade de carga se

relacionava a constante termodinâmica desse sistema por $\sigma_0 = \frac{F}{A} V ([\equiv ML^-])$.

Dessa maneira, a aplicação das titulações simultâneas na dosagem da concentração da espécie $\equiv ML^-$ obteria o mesmo sucesso que aos EDL-MF. O método de determinação concentração total de espécies superficiais através de uma curva de calibração foi capaz de resolver a mistura de sistemas polifuncionais na região intermediária das curvas simultâneas, composto de uma mistura de base bifuncional (tartaratos livres) e superfície da partícula. Os resultados apresentados revelaram um mesmo valor, dentro do erro relativo, de densidade de carga para o F-MF em comparação aos EDL-MF. Portanto, através do estudo da dependência da DCS com o pH que, apenas pelo modelo DLVO, os fluidos magnéticos seriam instáveis em pH neutro, adquirindo estabilidade apenas em meio fortemente alcalino.

O estudo apontou uma direção para a compreensão do modelo de partícula adotado aos F-MF em estudo onde a superfície se comportaria tanto como um EDL-MF como um Hb-MF, ou seja, haveria tanto a contribuição da densidade superficial de carga quanto efeito estérico. Chegou-se a essas conclusões devido ao fato de haver densidade de carga superficial mas não de maneira a garantir a estabilidade em meios observados experimentalmente. Portanto, a superfície das partículas, dotadas de grupos ligantes hidroxilados, realizariam ligações de hidrogênio entre as espécies ligantes na vizinhança e/ou espécies no seio da dispersão formando uma estrutura do tipo semi-rígida que conferiria o impedimento estérico.

Falhas já haviam sido detectadas do potencial DLVO empregado na discussão dos fenômenos aos EDL-MF. Na ocasião, a obtenção da fase gel tixotrópica não era prevista e os resultados apontaram para uma investigação mais aprofundada dos fenômenos de hidratação, inclusive acerca de investigação da formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água ligantes. Nesse sentido, para os F-MF, sistemas mais complexos que os anteriores, perspectivas promissoras à extensão desta dissertação são lançadas, mais especificamente na investigação da estabilidade coloidal para o desenvolvimento de uma expressão para contabilizar as forças não-DLVO relacionadas aos fenômenos associados às nanopartículas de F-MF.

APÊNDICES

APÊNDICE A

1. Efeito da Polidispersão em Tamanho no Cálculo da Área Total das Nanopartículas

Por meio dos resultados obtidos efetuando-se fotografias de microscopia eletrônica de transmissão (Cap. 2, seção 3.3), pode-se calcular a área total da superfície das nanopartículas levando-se em consideração a polidispersão em tamanho. Os momentos da distribuição associados à função log-normal são definidos por:

$$\langle d^n \rangle = \int d^n P(d) dd = d_0^n \exp\left(\frac{n^2 s^2}{2}\right) \quad (\text{A.1})$$

Então, a área pode ser calculada considerando-se a contribuição ponderada de todas as nanopartículas:

$$A = N_p \int A(d) P(d) dd = N_p \pi \langle d^2 \rangle \quad (\text{A.2})$$

donde N_p é o número total de partículas magnéticas.

2. Cálculo do Número de Partículas (N_p)

O número de partículas magnéticas N_p em é calculado por meio da concentração em número de partículas (C_{NP}) e do volume da amostra de fluido magnético (V_{FM}) empregado:

$$N_p = C_{NP} V_{FM} \quad (\text{A.3})$$

C_{NP} pode ser expresso em função de ϕ por meio da definição:

$$C_{NP} = \frac{\text{Volume total de partículas} / \text{Volume de uma partícula}}{\text{Volume da dispersão}} = \frac{6\phi}{\pi d^3} \quad (\text{A.4})$$

em que d é o diâmetro da partícula (considerada esférica). Substituindo-se A.4 em A.3, obtém-se uma expressão geral para o cálculo do número de partículas:

$$N_P = \frac{6\phi}{\pi d^3} V_{FM} \quad (\text{A.5})$$

Dessa forma, a partir da fração volumétrica do sol estoque elaborado, do diâmetro da nanopartícula e da quantidade de amostra de ferrofluido empregada, pode-se determinar o número de partículas magnéticas.

3. Referência Bibliográfica

Campos, A. F. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2005.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

1. Condições e Resultados Experimentais

Tabela B.1: Resultados experimentais para todas as determinações realizadas

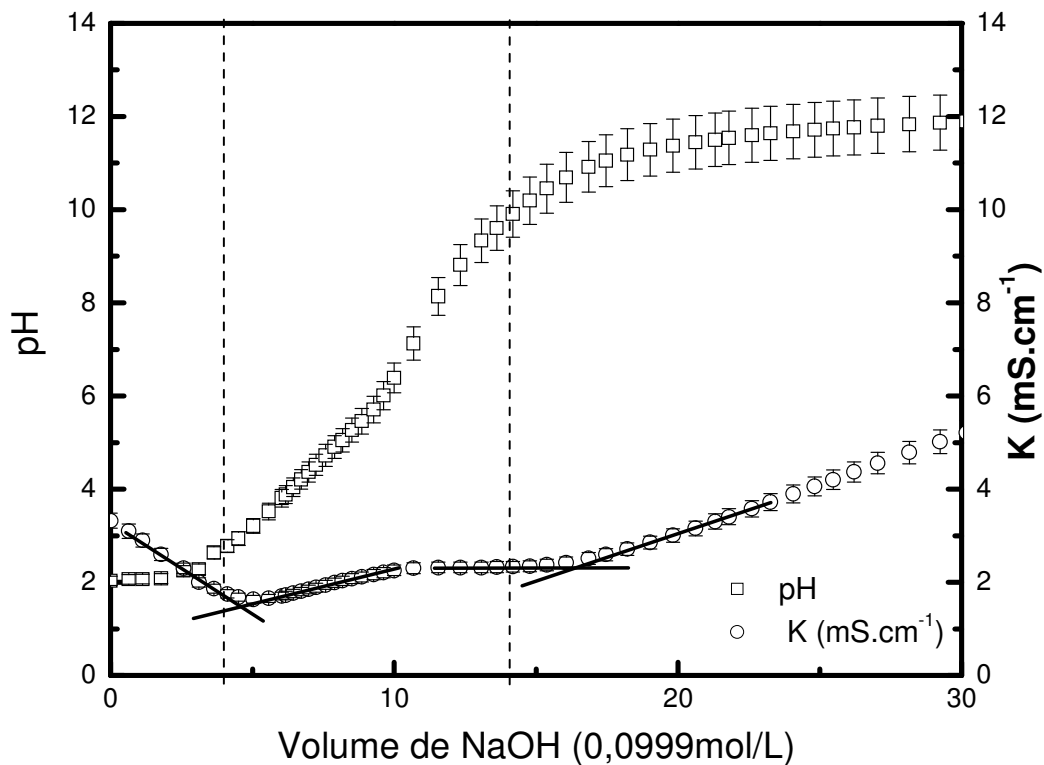
Amostras	D_{RX} (nm)	pK_1	pK_2	σ_0 (C.m⁻²)
EDL-MF (a)	14,3	4,7	9,5	0,34
EDL-MF (b)	14,3	4,6	9,5	0,35
EDL-MF (c)	14,3	4,6	9,4	0,34
F-MF (a)	14,3	9,4	0,42
F-MF (b)	14,3	9,5	0,33
F-MF (c)	14,3	9,6	0,30

Tabela B.2: Condições Experimentais

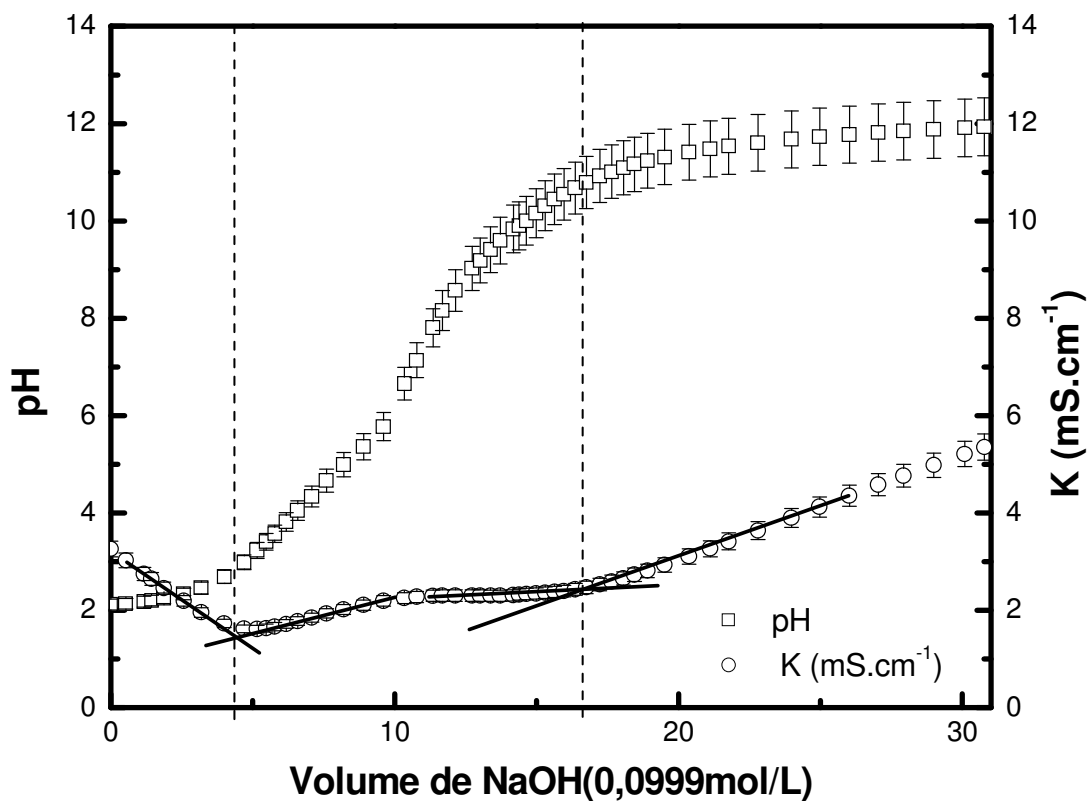
Amostras	ϕ (%)	Soluções Titulantes
EDL-MF (a)	0,99	NaOH 0,1 mol/L
EDL-MF (b)	0,99	NaOH 0,1 mol/L
EDL-MF (c)	0,99	NaOH 0,1 mol/L
F-MF (a)	1,1	HCl 0,1025 mol/L
F-MF (b)	1,1	HCl 0,1025 mol/L
F-MF (c)	1,1	HCl 0,1025 mol/L

2. Curvas de Titulação Potenciométrica-Condutimétrica

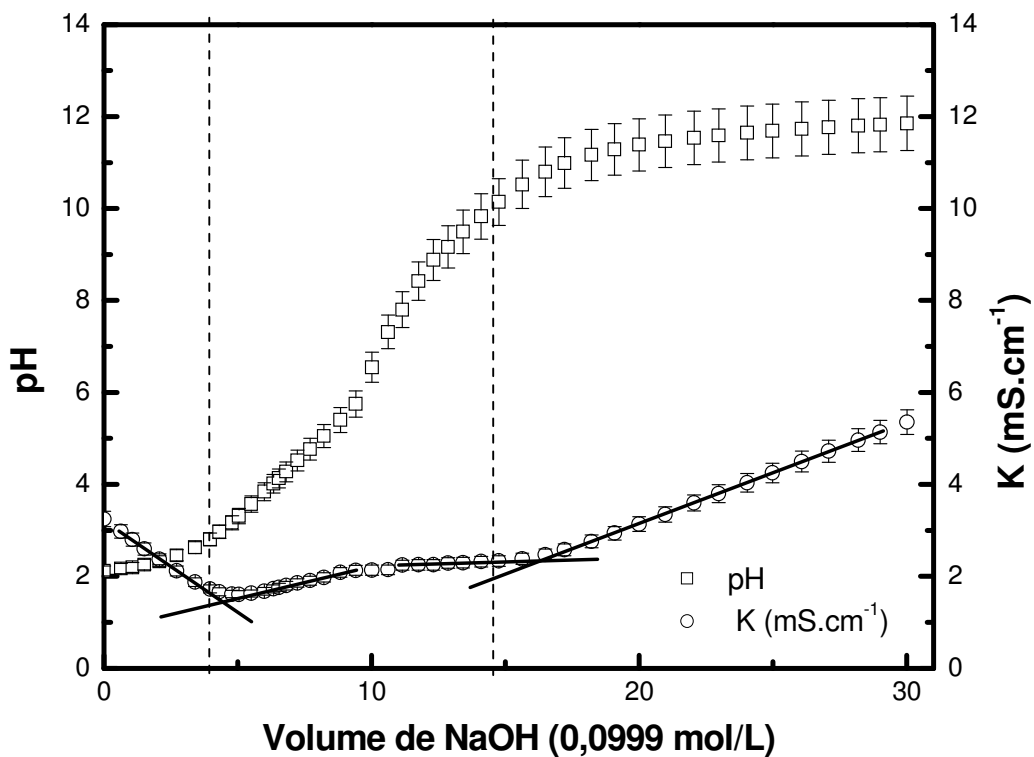
➤ Amostra EDL-MF (a)



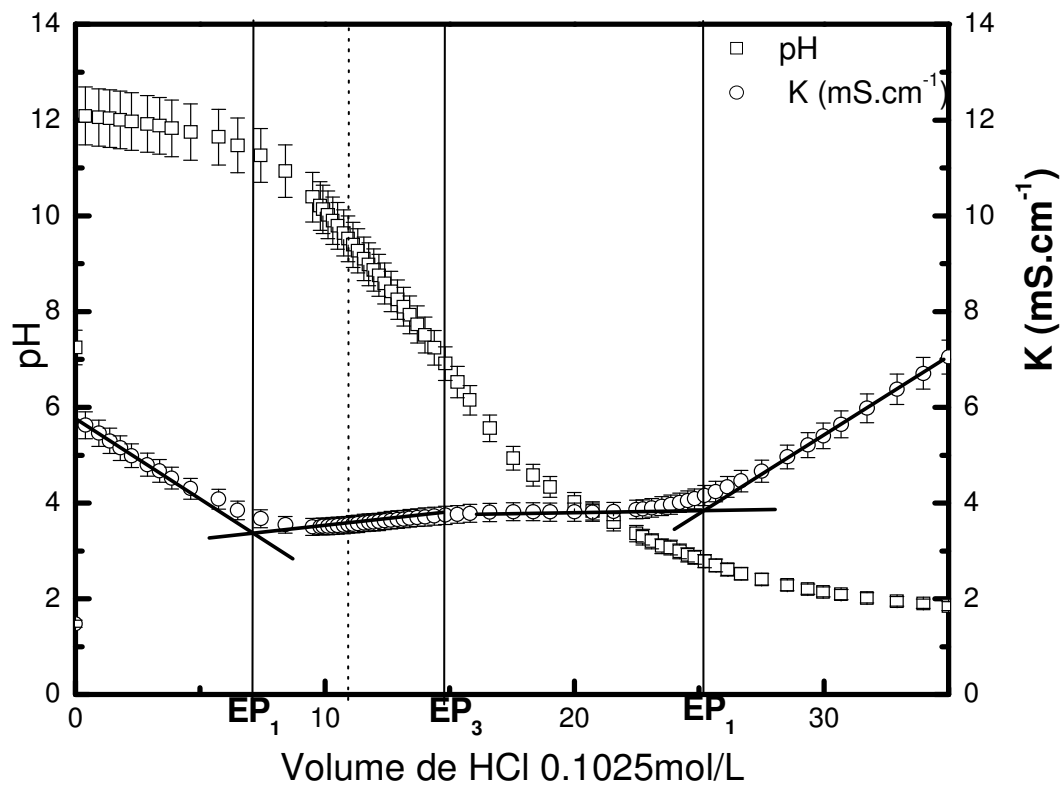
➤ Amostra EDL-MF (b)



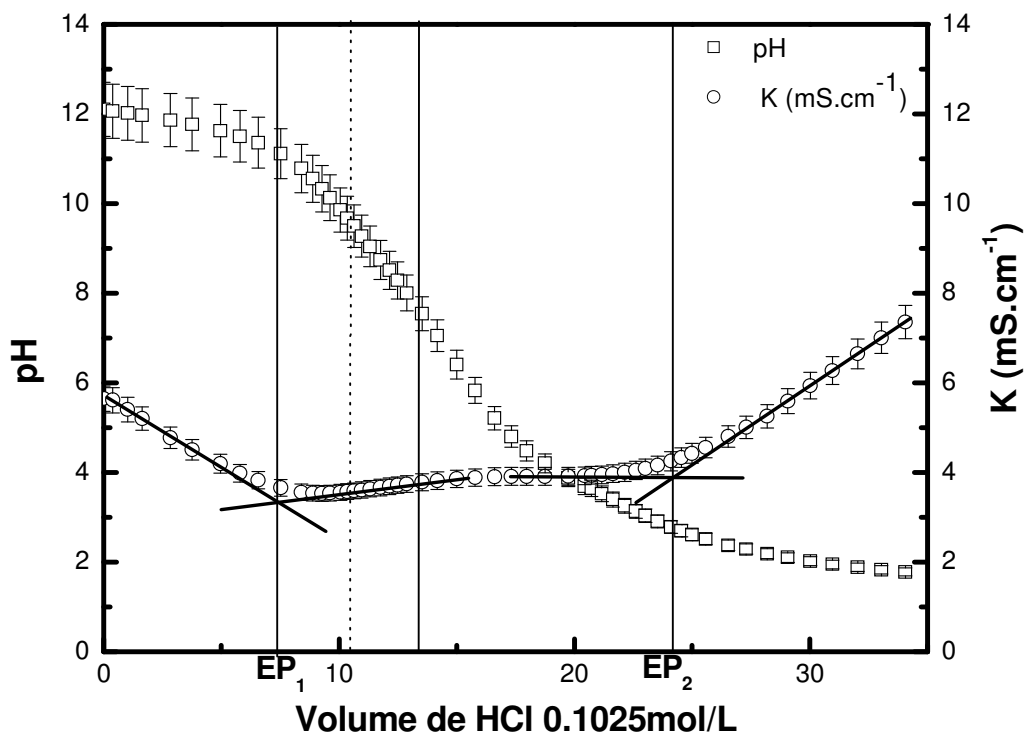
➤ **Amostra EDL-MF ©**



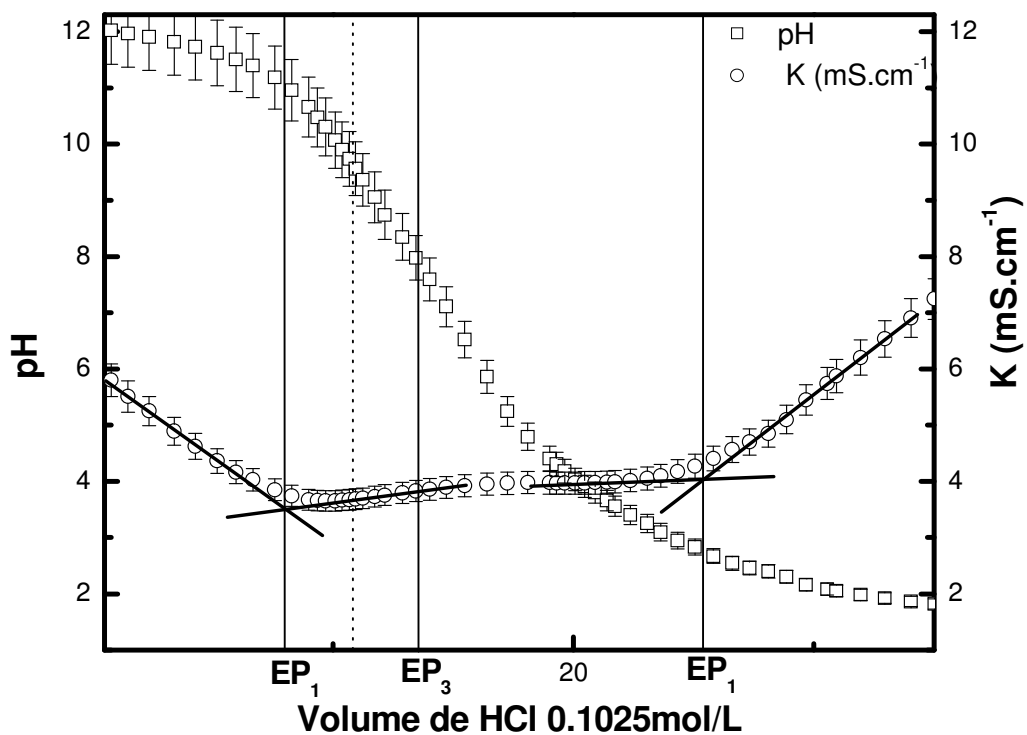
➤ **Amostra F-MF (a)**



➤ **Amostra F-MF (b)**

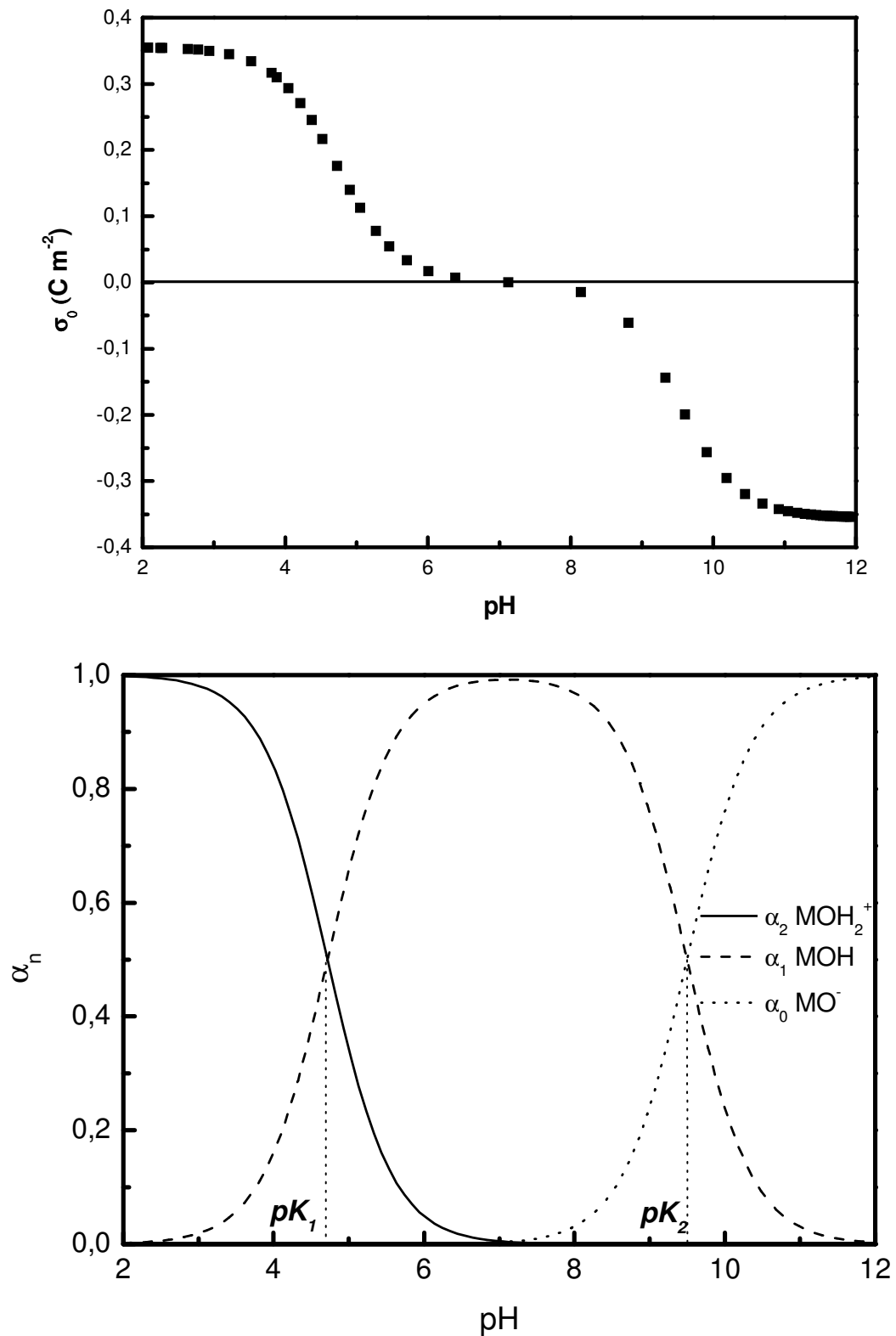


➤ **Amostra F-MF (c)**

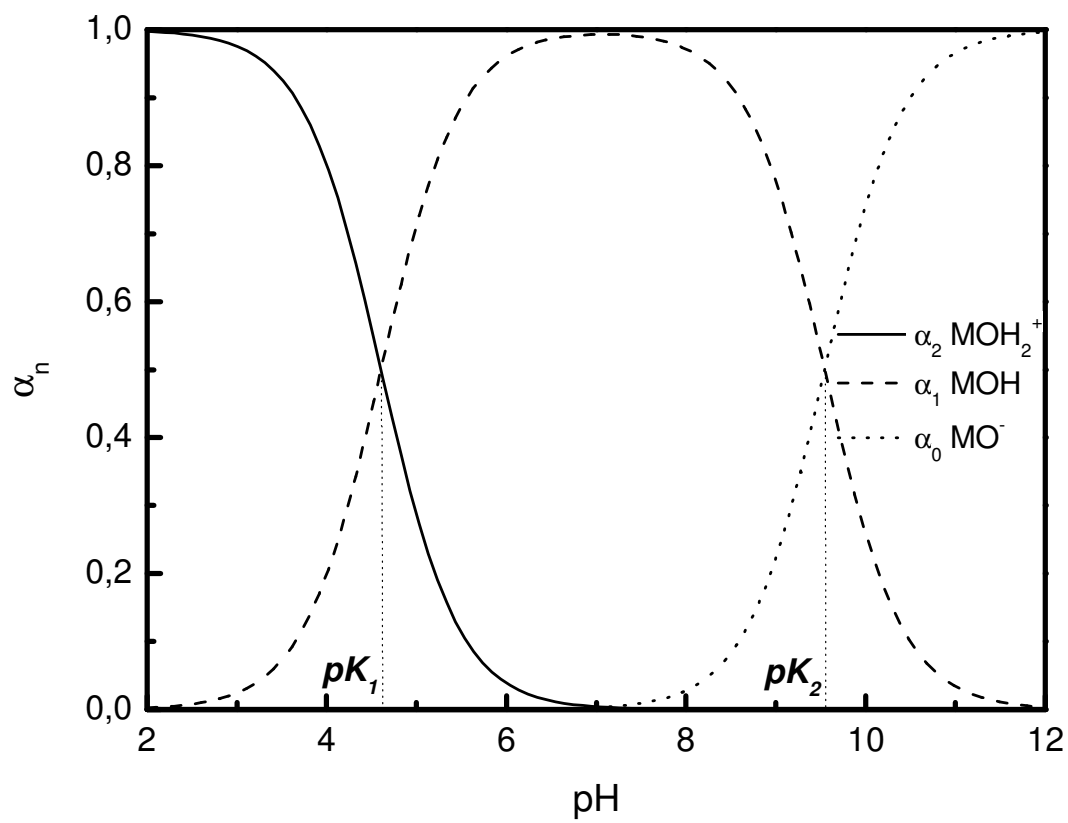
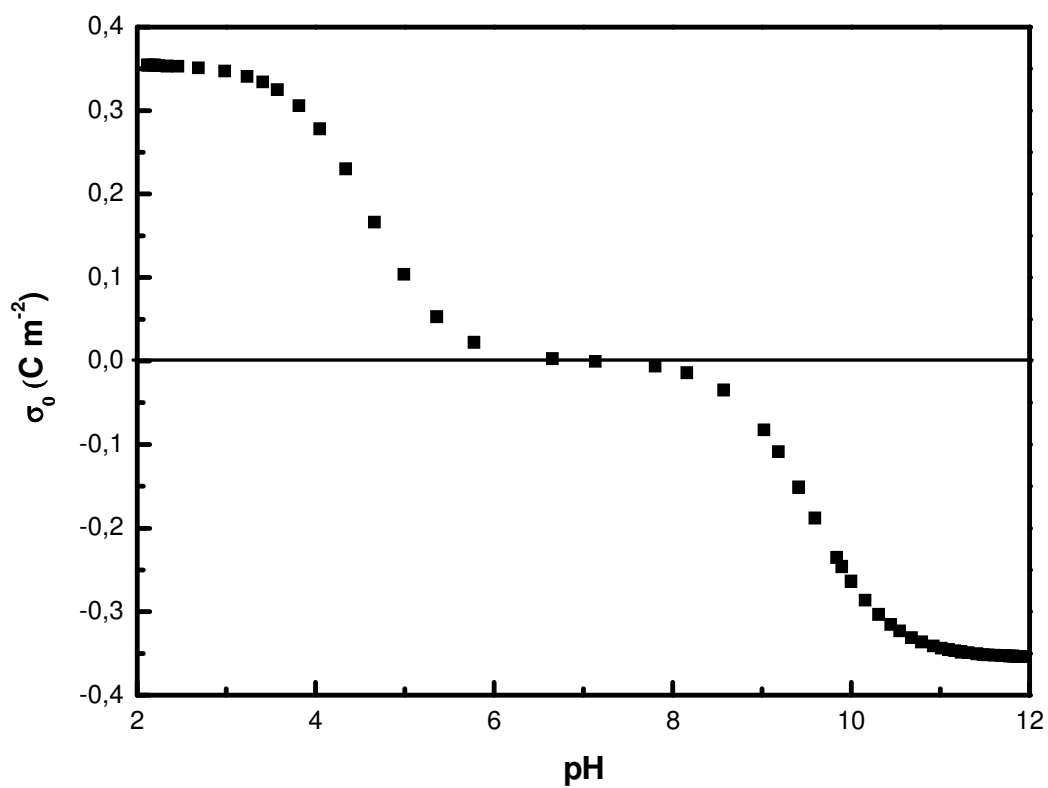


3. Caracterização Quantitativa da pH-Dependência da Densidade de Carga Superficial

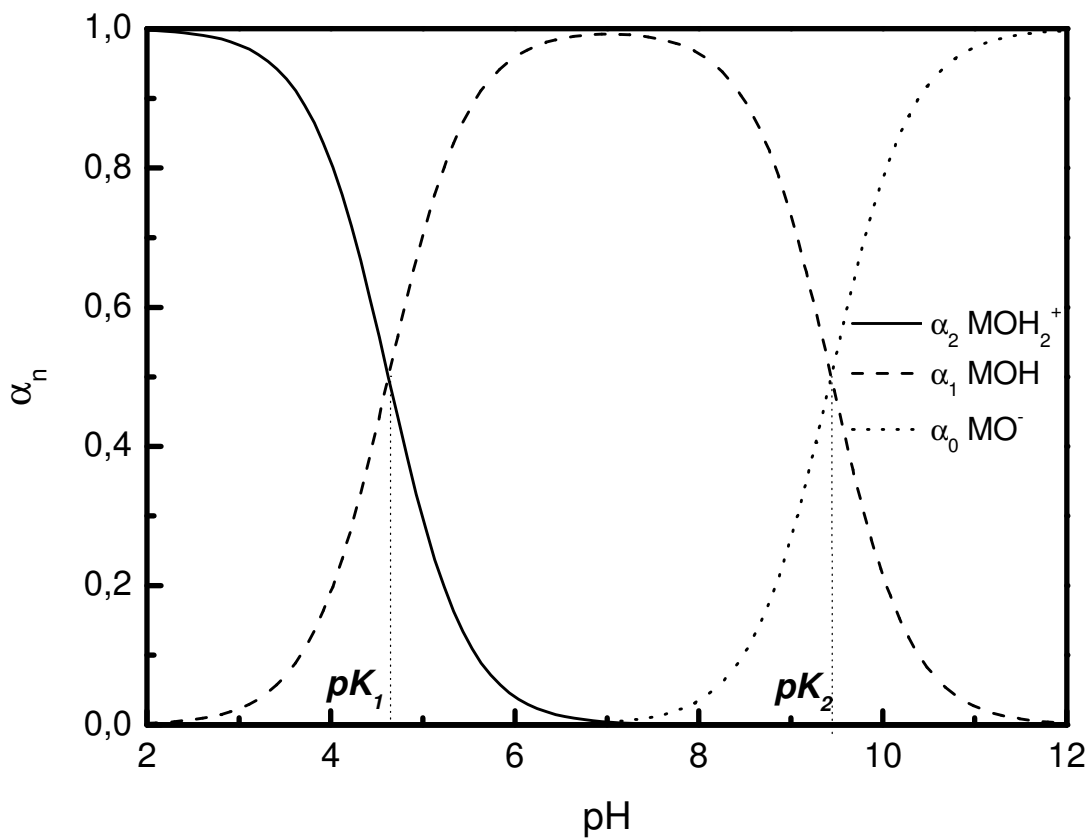
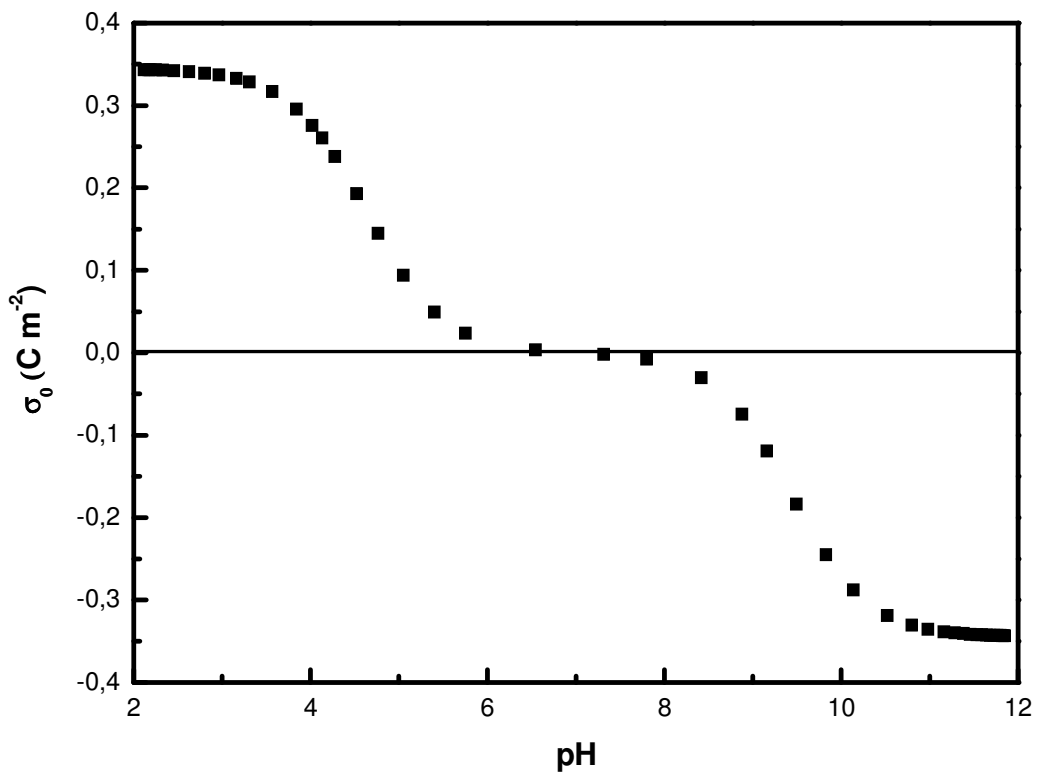
➤ Amostra EDL-MF (a)



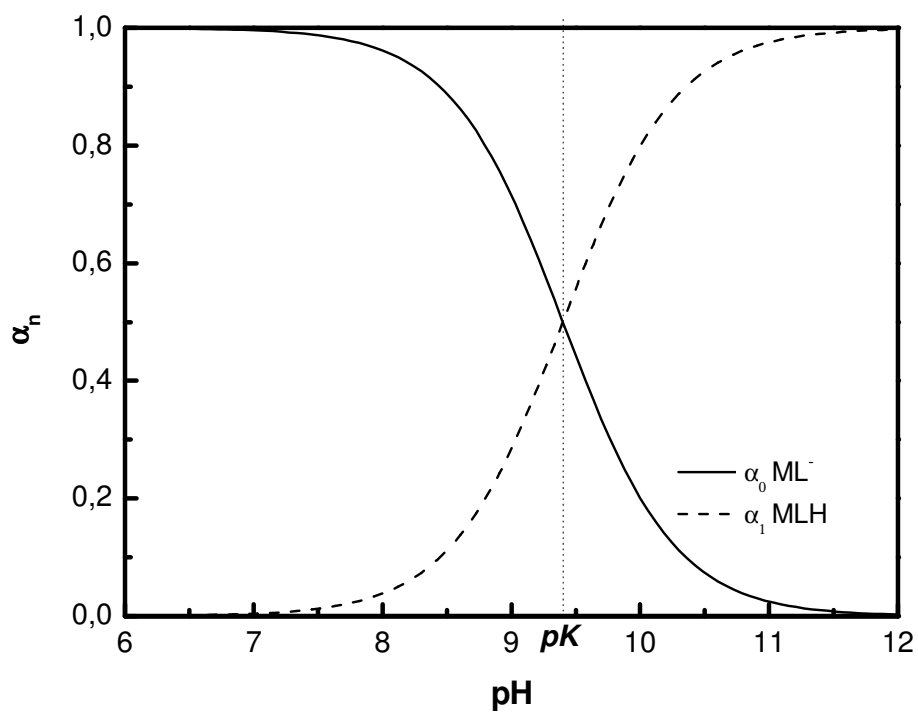
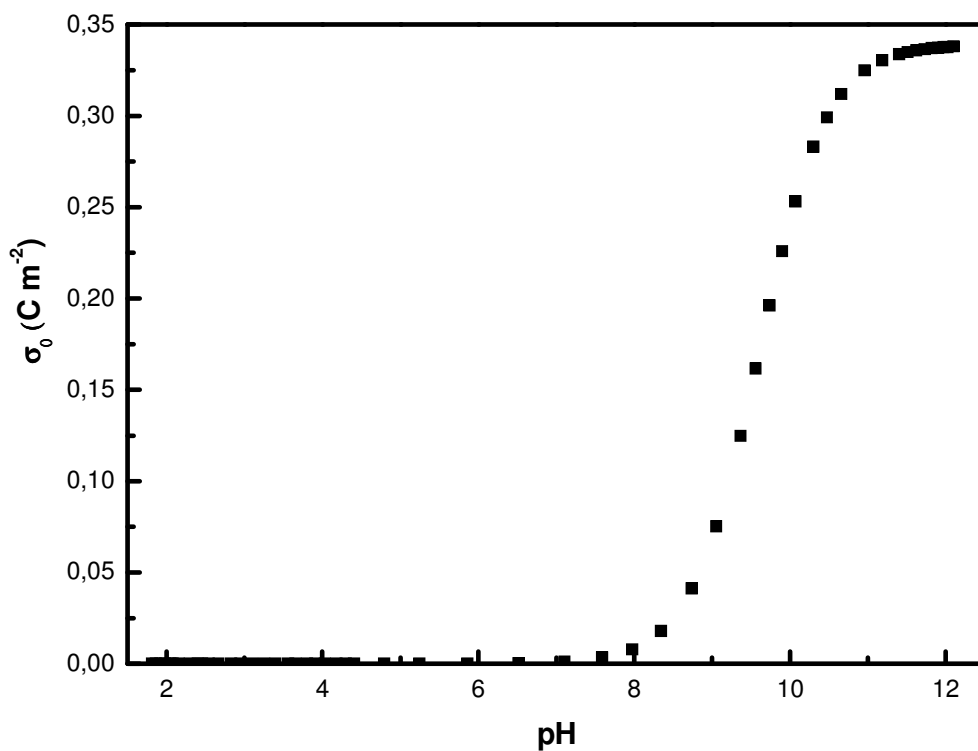
➤ Amostra EDL-MF (b)



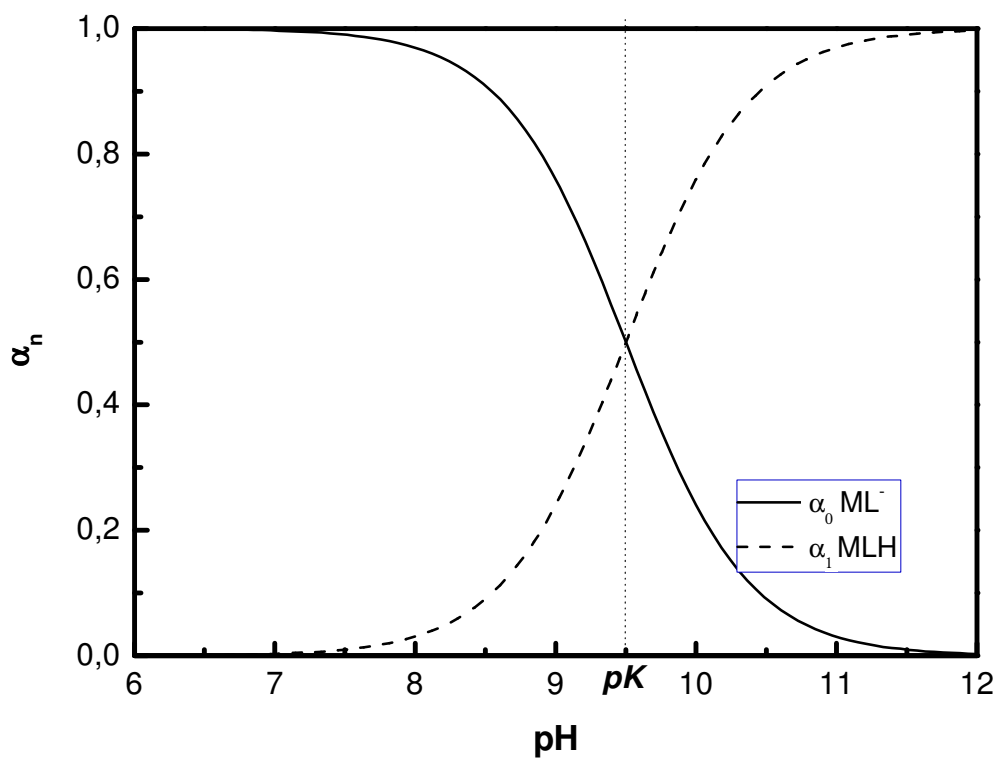
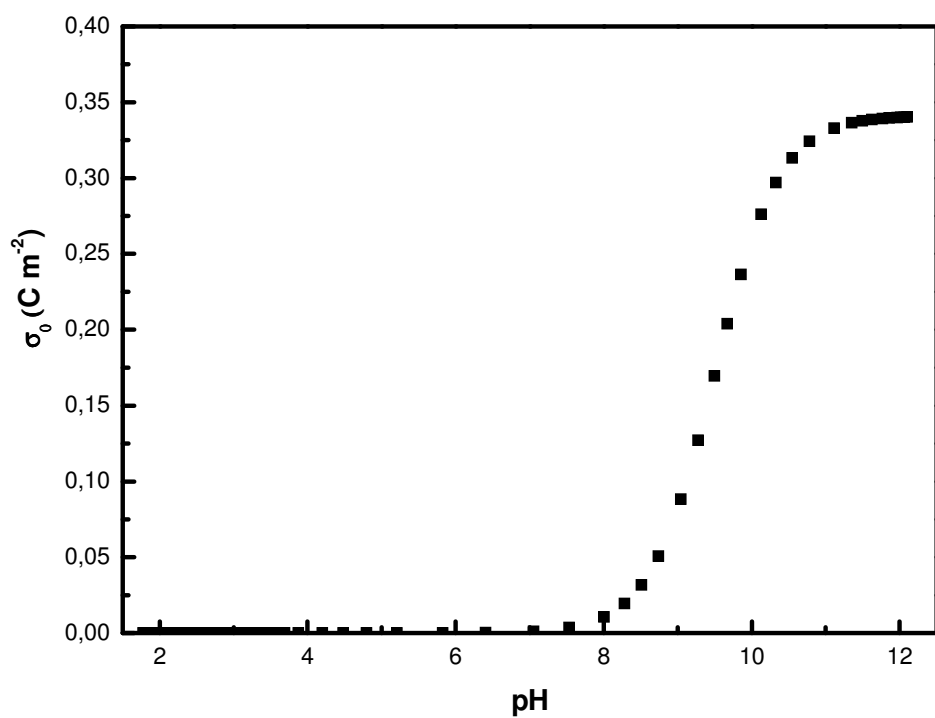
➤ **Amostra EDL-MF (c)**



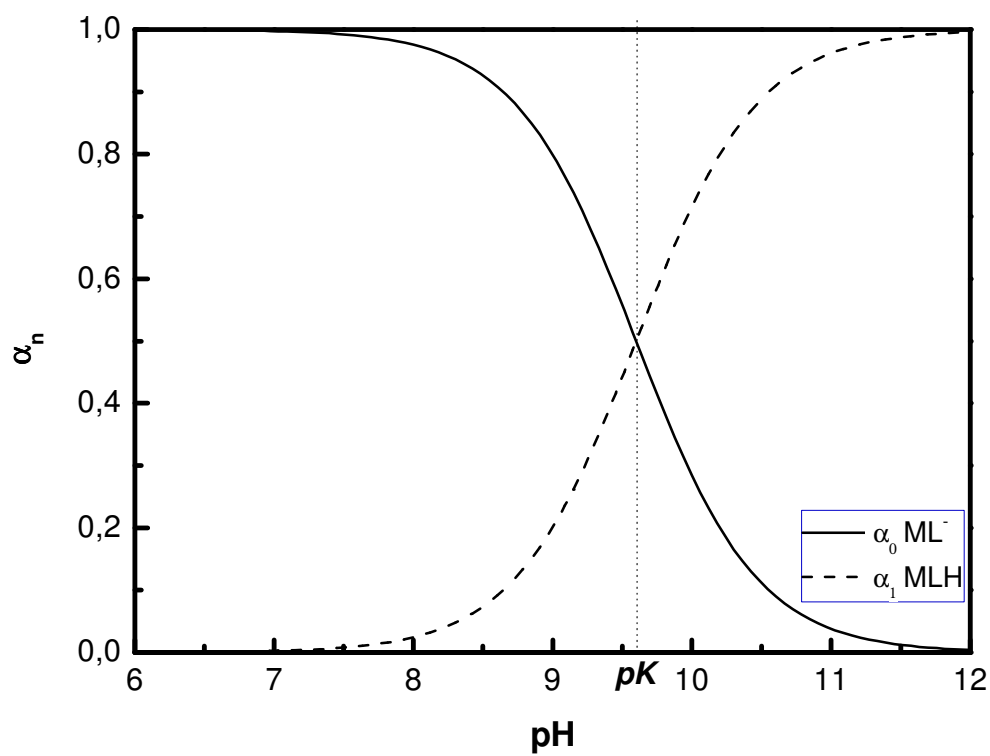
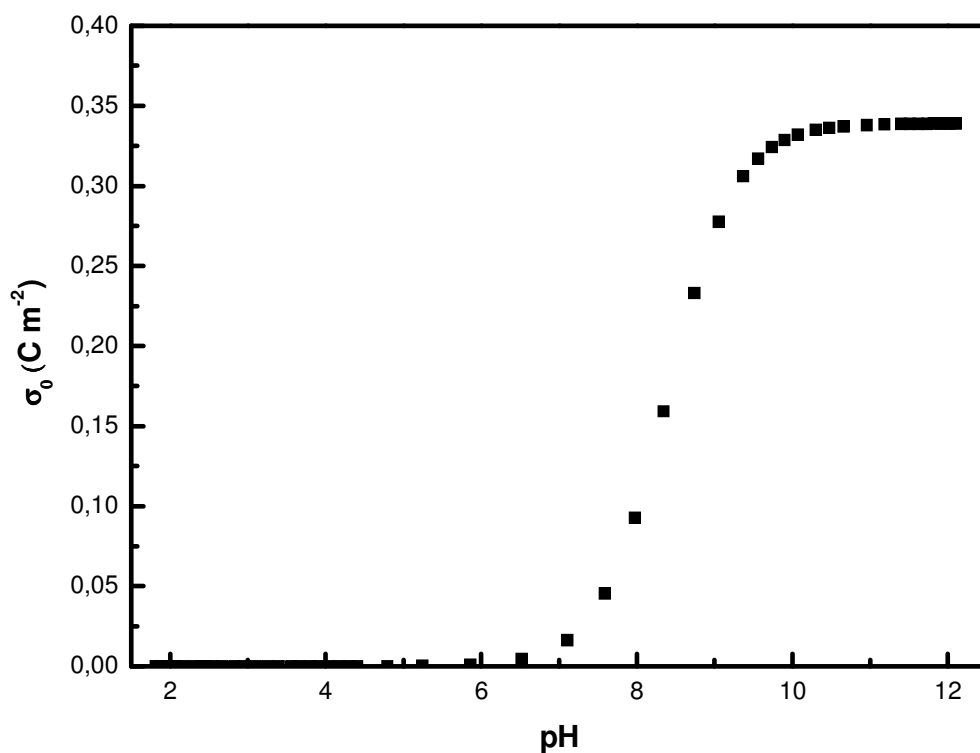
➤ **Amostra F-MF (a)**



➤ **Amostra F-MF (b)**

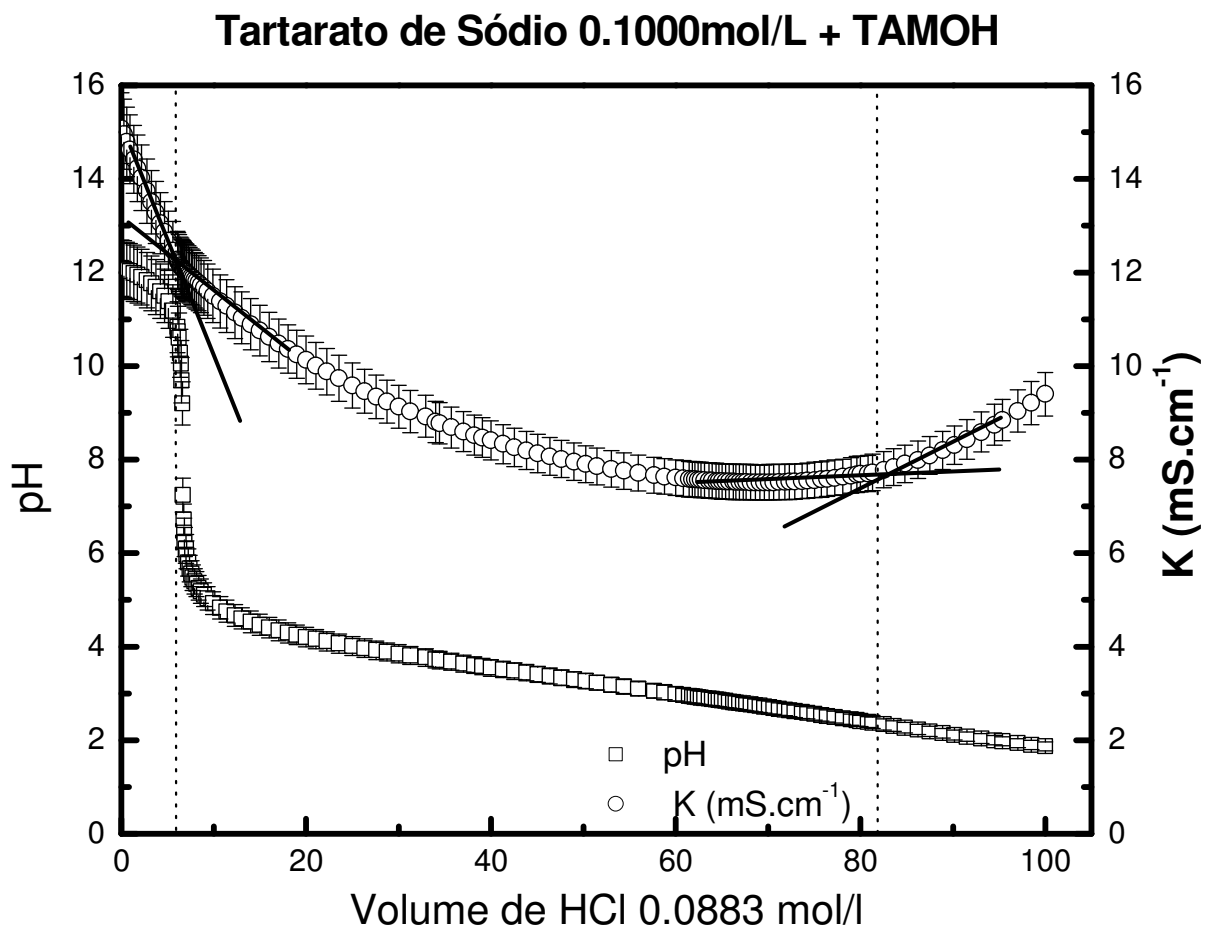


➤ **Amostra F-MF (c)**



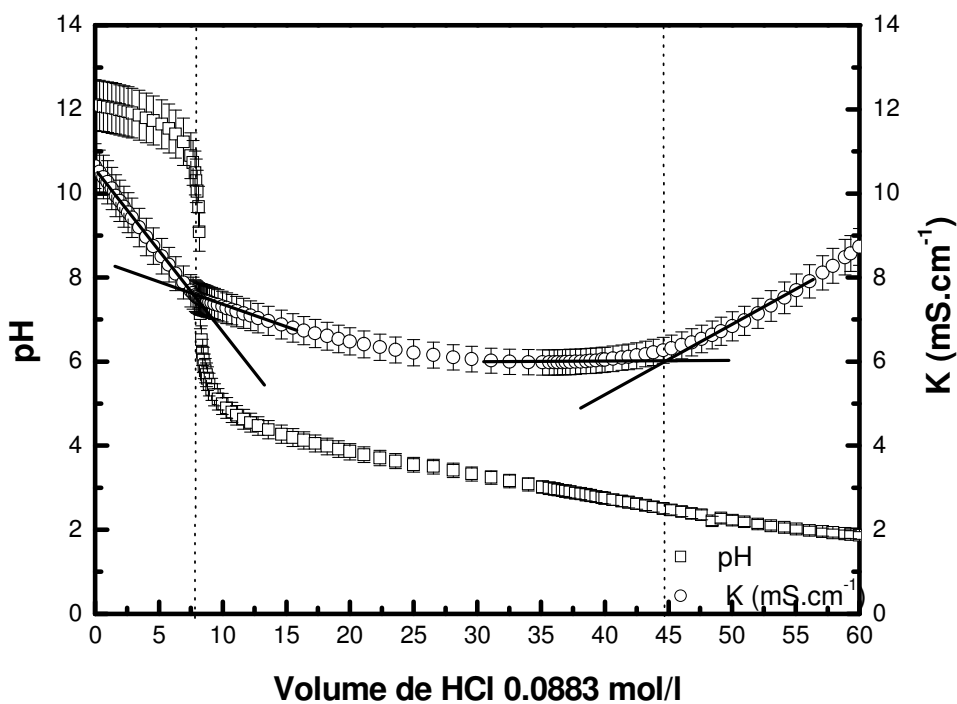
4. *Curvas potenciométricas e condutimétricas simultâneas para 5 misturas de TMAOH e tartarato de sódio de concentração variada.*

➤ TMAOH + tartarato de sódio 0,1 mol/L



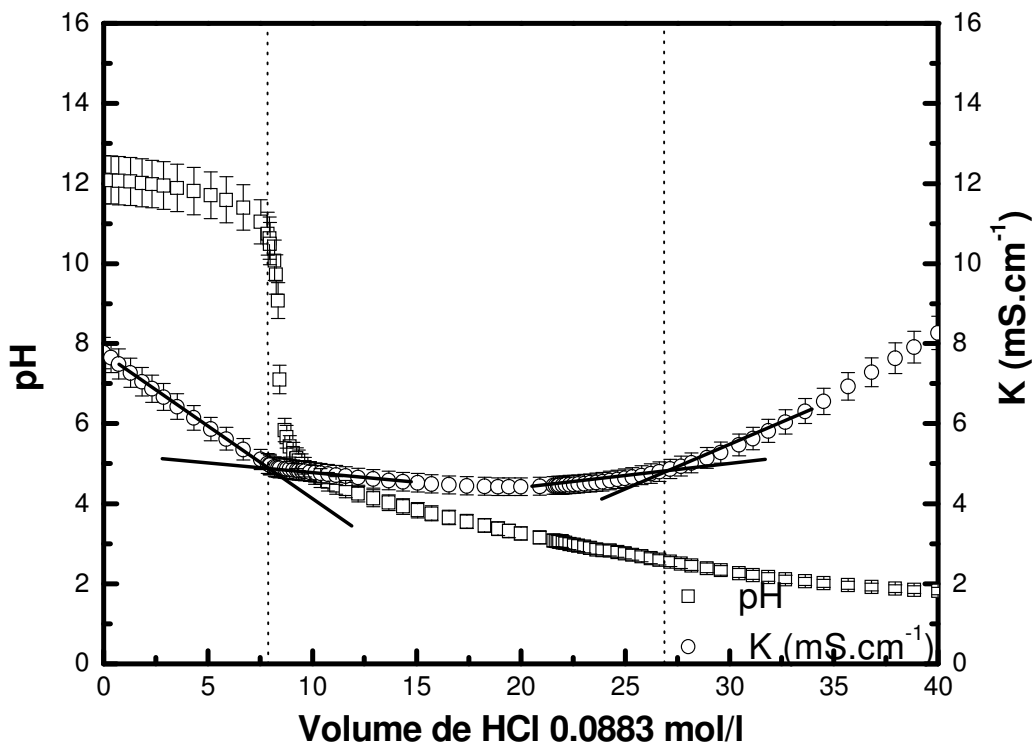
➤ TMAOH + tartarato de sódio 0,05mol/L

Tartarato de Sódio 0.050mol/L + TAMOH

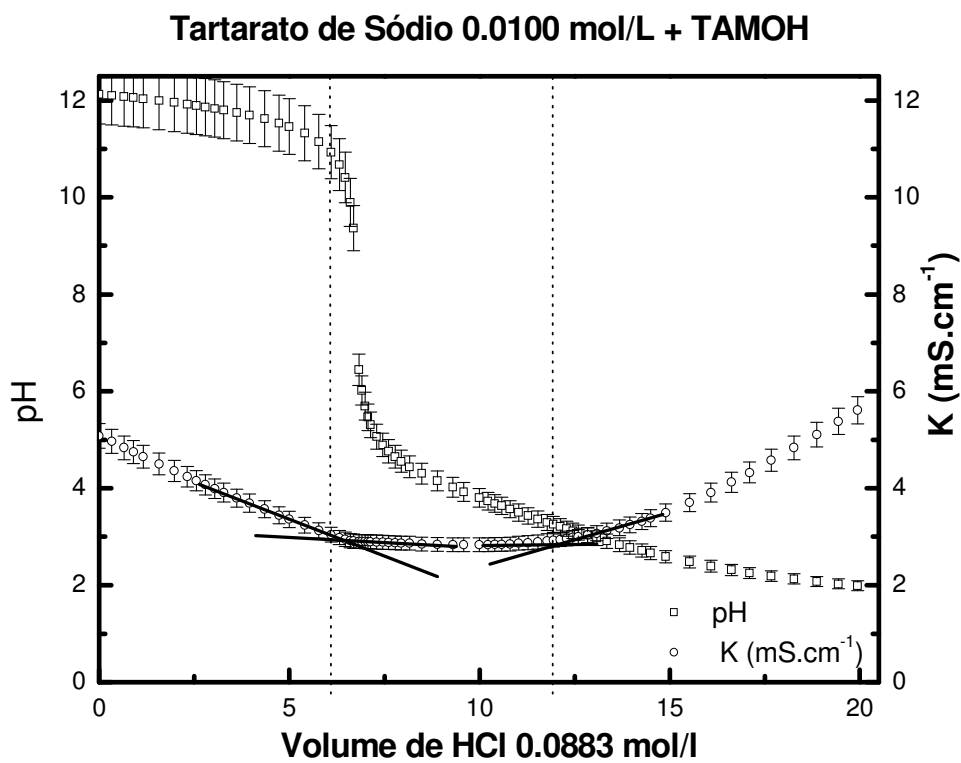


➤ TMAOH + tartarato de sódio 0,025mol/L

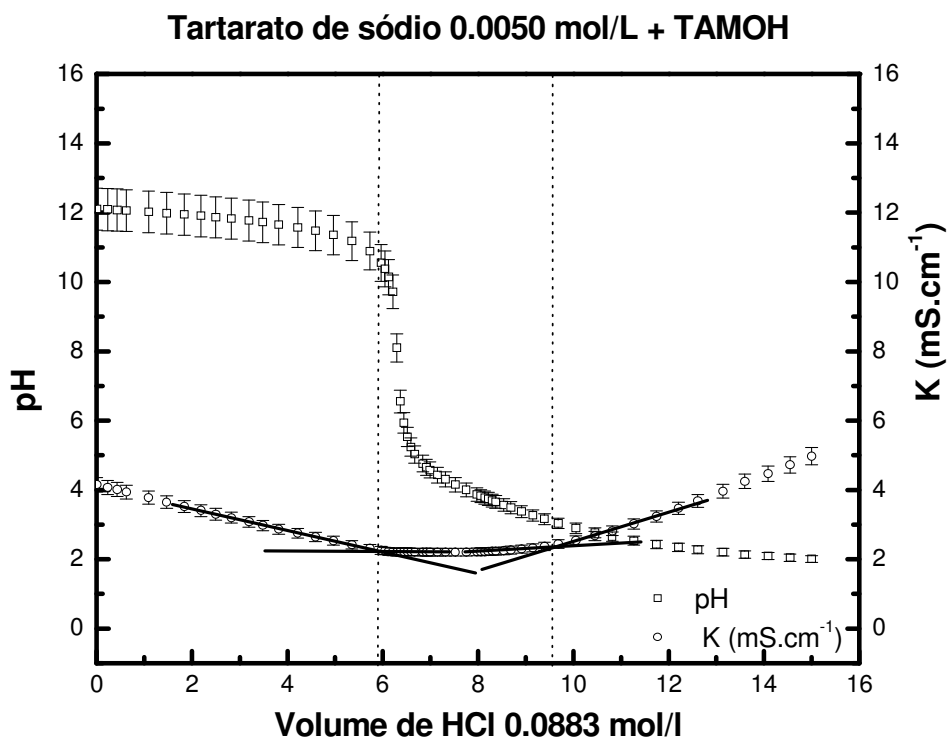
Tartarato de Sódio 0.0250mol/L + TAMOH



➤ TMAOH + tartarato de sódio 0,01mol/L



➤ TMAOH + tartarato de sódio 0,005mol/L



APÊNDICE C – ENCARTE COLORIDO

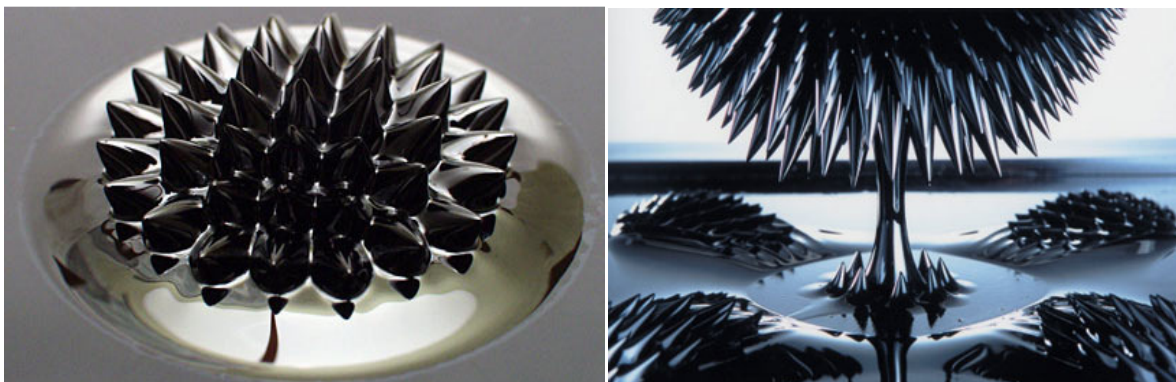


Figura 1.1 – Observações macroscópicas de fenômenos de instabilidade de pico para dois ferrofluido sob a ação de forte campo magnético aplicado.



Figura 1.2 – Padrões em forma de labirinto, retirados da referência 2, formados por uma gota de fluido magnético confinada em célula de Hele-Shaw em presença de campo perpendicular.

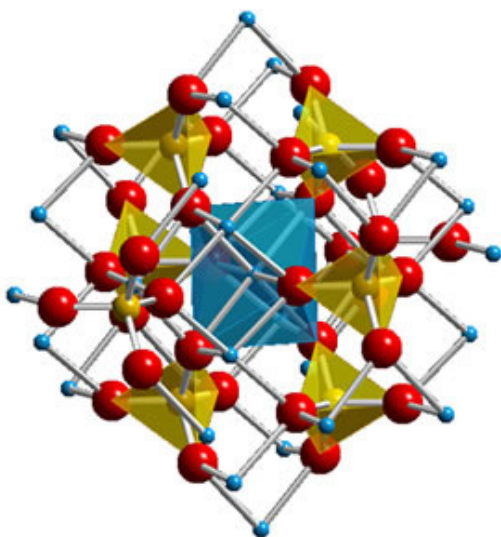


Figura 1.5 –.(b) Representação dos interstícios tetraédricos e octaédricos.

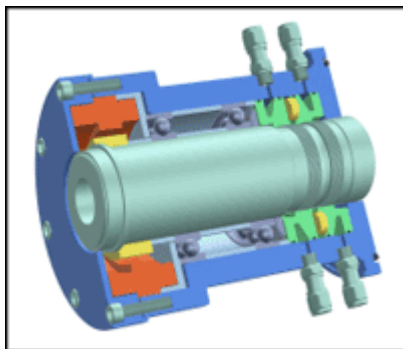


Figura 1.4 – Representação esquemática de emprego de ferrofluidos como selo magnético.

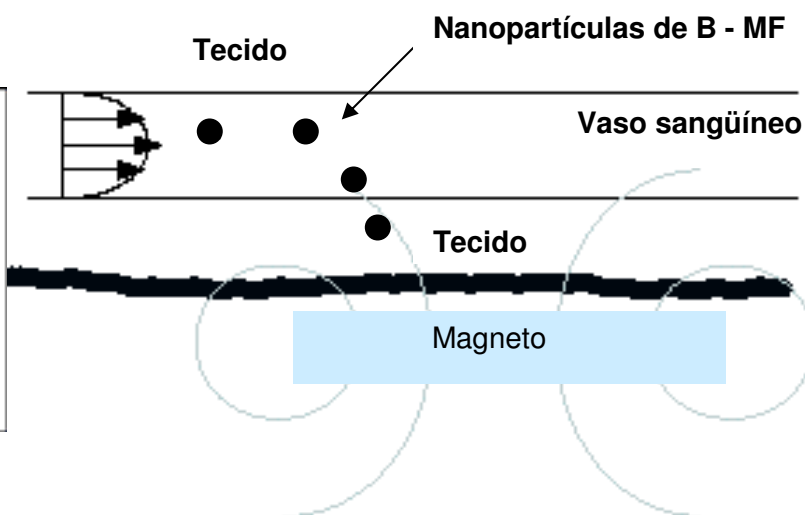


Figura 1.5 – Representação esquemática da vetorização magneticamente controlada de um B – MF.



Figura 2.10 – Espectrômetro de Absorção Atômica, Buck Scientific 200A



(a)



(b)

Figura 3.5 – Equipamentos utilizados na medida do pH da dispersão coloidal magnética, (a) pHmetro, (b) eletrodo de vidro de dupla junção



Figura 3.7 – Bureta eletrônica empregada no processo de titulação.



(a)



(b)

Figura 3.6 – Equipamentos utilizados nas medidas de condutividade da dispersão coloidal magnética, (a) condutímetro, (b) célula condutimétrica.

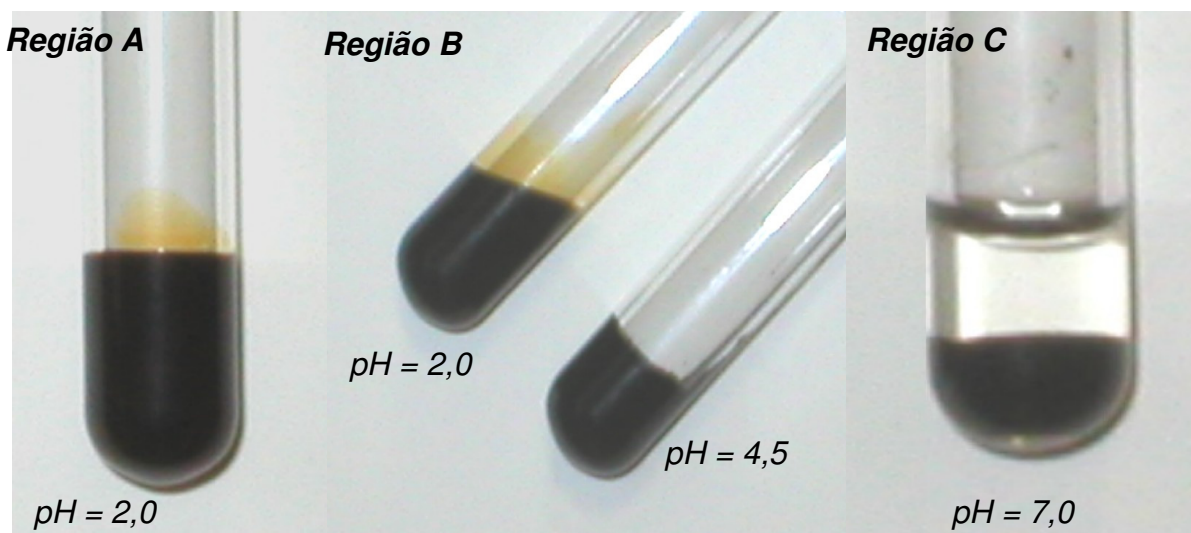


Figura 3.12 – Evidências qualitativas das transições de fase observadas na elaboração do diagrama de fase pH-dependente. Região A: fase sol. Região B comparação entre as fases sol (região A) e gel tixotrópico (direita – pH = 4,5). Note que a fase sol escoou devido à inclinação do tubo de ensaio, ao contrário da fase gel, de maior viscosidade. Região C: transição líquido-sólido (pH = 7,0). É claramente visível uma separação macroscópica com uma fase aquosa sobrenadante.