



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**FACULDADE UnB - PLANALTINA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**ÍCARO ALEXANDRE FRANCISCO DOS SANTOS PEREIRA**

**APLICAÇÃO DO MODELO DE DISTRIBUIÇÃO BIDISPERSA NA INVESTIGAÇÃO DA  
DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA ESTRUTURAL EM COLOIDES MAGNÉTICOS**

**Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos**

**Coorientador: Prof. Dr. Fábio Luis de Oliveira Paula**

**BRASÍLIA**

**2013**

## AGRADECIMENTOS

Senhor tu és meu guia, meu refúgio e minha salvação. Te agradeço por teus planos em minha vida e por semear em mim a vontade de ser teu servo.

Agradeço ao meu orientador, o Professor Dr. Alex Fabiano Cortez Campos, pela imensa paciência, cumplicidade, dedicação e entusiasmo. Muito obrigado pelas várias reuniões e conversas, sempre relevantes e esclarecedoras. Sua vocação para ensinar é única e a alegria com que você a exerce certamente têm tornado o mundo um lugar melhor.

Agradeço também a Professora Dr. Renata Aquino, coordenadora do PPG-CIMA, que, gentilmente, cedeu as amostras investigadas neste trabalho. Além disso, foi minha professora durante a graduação e componente da banca examinadora. Muito obrigado por suas contribuições, generosidade e inteligência.

Ao meu coorientador, o Professor Dr. Fábio Luis de Oliveira Paula, do Instituto de Física da Universidade de Brasília. Sou muito grato por suas contribuições. Não posso deixar de lembrar e agradecer meus companheiros do PPG-CIMA, pelas horas que passamos juntos em disciplinas, em estudos, em conversas, em risadas, dividindo aflições, etc. Em especial quero agradecer à Suyá, pela parceria e apoio nesta fase de crescimento, e ao amigo Thiaguinho. Meu amigo, quero te dizer que independente de qualquer coisa eu acredito no seu potencial.

Ao corpo docente do PPG-CIMA e aos funcionários da secretaria de pós-graduação, todos profissionais competentes e comprometidos com o melhor desenvolvimento do Programa e concretização de mais este sonho.

À minha família e aos meus amigos, muito obrigado pela lealdade e companheirismo. A existência de vocês dá mais sentido à vida e me faz mais feliz. Obrigado Adão e Ecasilene, Aliny, Anne, Arena e Lena, Avô Lucas e Tia Maria, Carol e Leo, Crislaine, Daniel e Loanna, Dayane, Gabriel, Jhonatan, João Pedro, Juan, Júlia, Keisy, Loyane, Lucas (Juninho), Ludmila, Marlene, Nicazy, Paulo Alarcão, Rafaella, meus padrinhos Simone e William, Tia Darcy, Vidson e Wesley.

À minha Taline, meu muito obrigado pela compreensão nas várias horas ausentes, pelo amor paciente com que me ouviu nos vários momentos de angústia. Sua presença me incentiva e acalma.

À minha mãe, Esmeralda, que também é meu pai, a maior guerreira que conheço, muitíssimo obrigado. Mãe, sua força e determinação me conduzem. Toda a minha formação e as minhas conquistas são dedicadas à senhora, seu amor me faz mais forte e sua história me impulsiona.

## RESUMO

A densidade superficial de carga é um parâmetro essencial para o monitoramento da estabilidade coloidal de EDL-MF, pois promove uma interação repulsiva capaz de contrabalançar as interações atrativas do tipo *van der Waals* e dipolar magnética. Recentemente, foi referenciada na literatura a influência do tamanho médio das nanopartículas sobre o valor de saturação da carga superficial de EDL-MF. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo geral a investigação da influência da polidispersão sobre a densidade superficial de carga de EDL-MF. Foram analisadas amostras de coloides magnéticos aquosos à base de nanopartículas *core-shell* do tipo  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  com três tamanhos médios distintos. Os histogramas em carga superficial foram ajustados por uma função de distribuição do tipo sigmoideal dupla assimétrica, o que possibilitou a proposição de um modelo de distribuição bidispersa em densidade superficial de carga. A partir da modelização foi possível estimar as peculiaridades de um sistema polidisperso em carga superficial considerando-se apenas duas frações de nanopartículas. De forma geral, os valores de saturação médios da carga superficial determinados para as partículas de maiores tamanhos estão em excelente acordo com os valores obtidos por métodos tradicionais. Para as partículas de menores tamanhos, o modelo proposto não foi satisfatório devido ao reduzido tamanho cristalino das nanopartículas e à maior polidispersão, que impossibilitaram a subdivisão da população de nanopartículas em apenas duas frações. Conclui-se, portanto, que apesar de a polidispersão ser uma característica que influencia várias propriedades dos sistemas coloidais magnéticos, no caso das amostras investigadas, ela não foi determinante para o valor da densidade superficial de carga.

## ABSTRACT

The surface charge density is a key parameter for monitoring the colloidal stability on EDL-MF since it promotes a tuning repulsive interaction against attractive interactions among nanoparticles, like *van der Waals* and magnetic dipolar. It has recently been referenced in the literature the size dependence of the nanoparticles mean size on the saturation value of the surface charge of EDL-MF. In this sense, the main goal of this work concerns the investigation of the influence of polydispersity on the surface charge density of EDL-MF. Samples of electrostatic stabilized magnetic colloids based on core-shell type nanoparticles ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) with three different mean sizes were analyzed. The histograms of surface charge distributions were fitted by an asymmetric double sigmoidal function, which allowed the proposition of a bidisperse distribution model in surface charge density. From the modeling, it was possible to estimate the peculiarities of a polydisperse system in surface charge considering only two fractions of nanoparticles. In general, the average of the charge saturation values determined for the nanoparticles of larger sizes are in excellent agreement with values obtained by using well established methods. For the sample of smaller particles, the proposed model was not satisfactory due to the small crystalline size of nanoparticles and their high polydispersity. Finally, although the size polydispersity is a feature that influences many properties of magnetic colloidal systems, in the case of the samples investigated here, it was not critical on the value of the surface charge density.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Perfil X-DLVO típico em algumas condições de pH para partículas de nanoferritas de cobalto .....	20
<b>Figura 2.2:</b> Representação esquemática da pH-dependência e configuração dos sítios superficiais de partículas de EDL-MF, de acordo com o modelo Two-pK .....	25
<b>Figura 2.3:</b> Exemplo de curvas de titulação condutimétrica e potenciométrica simultâneas. As regiões 1, 2 e 3 correspondem às titulações do ácido forte, do ácido fraco $\equiv \text{MOH}_2^+$ e anfotérico $\equiv \text{MOH}$ e do excesso de base, respectivamente .....	27
<b>Figura 2.4:</b> Dependência do valor da densidade superficial de carga com o tamanho para amostras de EDL-MF .....	29
<b>Figura 4.1:</b> Cálculo do diâmetro de uma partícula considerando o modelo <i>core-shell</i> . 40	
<b>Figura 4.2:</b> Difratograma da amostra de ferrita de manganês (Mn1) obtida com solução tampão de amônia ( $\text{NH}_3$ ) em pH=11 .....	42
<b>Figura 4.3:</b> Difratograma da amostra de ferrita de manganês (Mn2) obtida com solução tampão de Metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) em pH=11 .....	42
<b>Figura 4.4:</b> Difratograma da amostra de ferrita de manganês (Mn3) obtida com solução tampão de amônia ( $\text{NH}_3$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) em pH=14 .....	43
<b>Figura 4.5:</b> Imagem de MET de amostra Mn1 ( $d_{\text{RX}} = 4,2 \text{ nm}$ ) .....	45
<b>Figura 4.6:</b> Imagem de MET de amostra Mn2 ( $d_{\text{RX}} = 7,3 \text{ nm}$ ) .....	46
<b>Figura 4.7:</b> Imagem de MET de amostra Mn3 ( $d_{\text{RX}} = 9,0 \text{ nm}$ ) .....	46
<b>Figura 4.8:</b> Histograma da polidispersão em tamanho e ajuste log-normal da amostra Mn1 .....	47
<b>Figura 4.9:</b> Histograma da polidispersão em tamanho e ajuste log-normal da amostra Mn2 .....	47
<b>Figura 4.10:</b> Histograma da polidispersão em tamanho e ajuste log-normal da amostra Mn3 .....	48
<b>Figura 5.1:</b> Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas para a amostra Mn1 .....	51
<b>Figura 5.2:</b> Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas para a amostra Mn2 .....	51

<b>Figura 5.3:</b> Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas para a amostra Mn3 .....	52
<b>Figura 5.4:</b> pH-dependência da densidade superficial de carga para Mn1, Mn2 e Mn3. Em condições de baixa força iônica, $\text{pH} \leq 3$ ou $\text{pH} \geq 11$ favorecem a saturação em carga para as partículas .....	53
<b>Figura 5.5:</b> Histograma de carga superficial para a amostra Mn1, em que se destacam as frequências relativa e acumulada .....	56
<b>Figura 5.6:</b> Histograma de carga superficial para a amostra Mn2, em que se destacam as frequências relativa e acumulada .....	56
<b>Figura 5.7:</b> Histograma de carga superficial para a amostra Mn3, em que se destacam as frequências relativa e acumulada .....	57
<b>Figura 5.8</b> - Histogramas de carga superficial da amostra Mn2 ajustada pela distribuição sigmoideal dupla assimétrica. No <i>inset</i> estão listados os parâmetros do ajuste, bem como o coeficiente de correlação .....	58
<b>Figura 5.9</b> - Histogramas de carga superficial da amostra Mn3 ajustada pela distribuição sigmoideal dupla assimétrica. No <i>inset</i> estão listados os parâmetros do ajuste, bem como o coeficiente de correlação .....	59
<b>Figura 5.10:</b> Perfis de distribuição de carga superficial de saturação da amostra Mn2 .....	61
<b>Figura 5.11:</b> Perfis de distribuição de carga superficial de saturação da amostra Mn3 .....	62
<b>Figura 5.12:</b> Perfis de distribuição em tamanho log-normal e bidispersa retirada da referência <sup>71</sup> .....	63

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 4.1:</b> Resultados das dosagens químicas efetuadas e valores das frações volumétricas dos sóis estoque para as amostras investigadas calculadas levando-se em consideração o modelo core-shell .....	44
<b>Tabela 4.2:</b> Número total de partículas contabilizadas, a partir das micrografias, para cada amostra de ferrita de manganês .....	48
<b>Tabela 5.1:</b> Sistematização dos dados obtidos a partir das medidas de potenciometria e condutimetria .....	50
<b>Tabela 5.2:</b> Valores de densidade de saturação de carga para as três amostras investigadas. Os resultados revelam-se em bom acordo com a literatura .....	54
<b>Tabela 5.3:</b> Valores calculados dos parâmetros obtidos com a modelização proposta .....	60
<b>Tabela 5.4:</b> Valores de saturação da carga superficial obtidas com as diferentes modelizações .....	65



## LISTA DE SÍMBOLOS

EDL-MF	Fluido magnético com dupla camada elétrica
$U_{vdw}$	Potencial atrativo do tipo <i>van der Waals</i>
$U_{mag}$	Potencial dipolar magnético
$k_B$	Constante de Boltzmann
$\epsilon_0$	Constante dielétrica do solvente
$e$	Carga elementar
$T$	Temperatura absoluta
$\Psi_0$	Potencial de superfície
$D_L^{-1}$	Inverso do comprimento de Debye
$B$	Coefficiente adimensional que caracteriza a blindagem na dupla camada elétrica
$\kappa R$	Taxa de blindagem na dupla camada elétrica
$\sigma_0$	Densidade superficial de carga
$A$	Constante de <i>Hamaker</i>
$\gamma$	Termo de acoplamento magnético
$pH$	Potencial hidrogeniônico
$\equiv MOH$	Sítio metálico superficial com carga neutra
$\equiv MOH_2^+$	Sítio metálico superficial com carga positiva
$\equiv MO^-$	Sítio superficial com carga negativa
PCN	Ponto de carga nula
$pK_1, pK_2$	Cologaritmo da constante de equilíbrio do processo de protonação/desprotonação dos sítios superficiais de nanopartículas de EDL-MF no ponto de carga nula
$F$	Constante de Faraday
$A$	Área superficial total das partículas em suspensão
$V$	Volume da dispersão
$\alpha_n$	Fração molar de cada sítio superficiais da nanopartícula
$C_T$	Concentração total de sítios superficiais da nanopartícula
PE1	Primeiro ponto de equivalência
PE2	Segundo ponto de equivalência

PE3	Terceiro ponto de equivalência
$\sigma_0^{\text{sat}}$	Valor de saturação da densidade superficial de carga
$\sigma_0^{\text{max}}$	Valor máximo da densidade superficial de carga
$d_c$	Diâmetro crítico
$d$	Diâmetro da nanopartícula
$\phi$	Fração volumétrica
$d_{\text{RX}}$	Diâmetro médio das nanopartículas determinado por difratometria de raios X
$K_f$	Fator de forma
$\lambda$	Comprimento de onda
$\beta$	Largura a meia altura do pico associado ao difratograma de raio X.
$\theta$	Ângulo de Bragg
$V_m$	Volume molar
$\chi_{\text{Mn}}^{2+}$	Fração molar de Manganês
$P(d)$	Distribuição estatística log-normal
$d_0$	Diâmetro característico associado à distribuição log-normal
$s$	Largura característica da polidispersão relacionada à distribuição log-normal
$d_{\text{mp}}$	Diâmetro mais provável
$\langle d \rangle$	Diâmetro médio
$f(x)$	Função sigmoideal dupla assimétrica
$x_c$	Centro ou centroide da distribuição no eixo das abscissas
$s_1, s_2$ e $s_3$	Parâmetros associados à largura à meia altura da distribuição
$\alpha, \beta$	As duas frações em que foram divididas as partículas segundo seus diâmetros após a aplicação da função sigmoideal dupla assimétrica
$ \sigma_0^\alpha ,  \sigma_0^\beta $	Valor absoluto característico de densidade de carga superficial para as frações $\alpha$ e $\beta$
$ \sigma_0^{\text{mp}} $	Valor mais provável de densidade superficial de carga à saturação
$ \sigma_0^{\text{m}} $	Valor médio de densidade superficial de carga
$R^2$	Parâmetro que caracteriza a qualidade do ajuste na função sigmoideal dupla assimétrica

$N_p$	Número total de partículas magnéticas da amostra
$\sigma_0^{ln}(\text{pH})$	Densidade superficial de carga ponderada pelo tamanho das nanopartículas
$\kappa$	Condutividade elétrica

## Sumário

AGRADECIMENTOS.....	II
RESUMO.....	IV
ABSTRACT.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	IX
1. INTRODUÇÃO.....	14
2. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA EM COLOIDES MAGNÉTICOS.....	18
2.1. IMPORTÂNCIA DA CARGA SUPERFICIAL EM COLOIDES MAGNÉTICOS.....	18
2.2. INTERFACES ELETRIFICADAS EM COLOIDES MAGNÉTICOS.....	21
2.3. MÉTODO POTENCIOMÉTRICO-CONDUTIMÉTRICO DE DETERMINAÇÃO DA CARGA SUPERFICIAL EM COLOIDES MAGNÉTICOS.....	25
2.4. INFLUÊNCIA DO TAMANHO NO VALOR DE SATURAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA EM COLOIDES MAGNÉTICOS.....	28
3. INFLUÊNCIA DA POLIDISPERSÃO EM TAMANHO NAS PROPRIEDADES DE COLOIDES CONVENCIONAIS E MAGNÉTICOS.....	33
4. SEÇÃO EXPERIMENTAL - AMOSTRAS INVESTIGADAS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.....	37
4.1. SÍNTESE.....	37
4.1.1. OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	37
4.1.2. TRATAMENTO QUÍMICO DE SUPERFÍCIE.....	38
4.1.3. MODELO CORE-SHELL – DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA.....	39
4.1.4. PEPTIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM MEIO AQUOSO.....	40
4.2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA.....	41
4.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	41
4.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	44
4.3. DETERMINAÇÃO DO VALOR DE SATURAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA.....	49
5. RESULTADOS.....	50
5.1. CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICAS CONDUTIMÉTRICAS SIMULTÂNEAS.....	50
5.2. VALOR DE SATURAÇÃO E PH-DEPENDÊNCIA DA CARGA SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS INVESTIGADAS.....	52
5.3. INFLUÊNCIA DA POLIDISPERSÃO EM TAMANHO NO VALOR DA CARGA SUPERFICIAL.....	54
5.3.1. HISTOGRAMA DE CARGA SUPERFICIAL.....	54
5.3.2. MODELO DE DISTRIBUIÇÃO BIDISPERSA.....	57
5.3.3. ANÁLISE COMPARATIVA.....	63

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	67
REFERÊNCIAS .....	69

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais estão intrinsecamente ligados à existência e à evolução da espécie humana. Por isso, a ciência que estuda os materiais, Ciência de Materiais, tem desenvolvido, bem como empregado, conhecimentos que envolvem composição química, arranjo atômico e processamento, dos mais variados tipos de materiais. Esses conhecimentos percorrem desde a estrutura interna até o processamento, suas propriedades e comportamento.

Inserido nesse contexto, os coloides compõem um tipo de material que ocupa um lugar de destaque na Ciência de Materiais. Apesar de parecer recente, a utilização de coloides remonta o início das civilizações, quando os povos pré-históricos utilizavam géis naturais para alimentação, tintas para pinturas em cavernas e argila para confecção de artigos cerâmicos. Hoje se sabe que algumas secreções biológicas como o sangue, a saliva e o sêmen, também são coloides<sup>1</sup>.

Conceitualmente, os sistemas coloidais apresentam ao menos duas fases, uma delas contínua (meio de dispersão) e outra dispersa (finamente dividida), cujas partículas apresentam elevada razão área/volume<sup>2</sup>. Dessa forma, os fenômenos que ocorrem na interface fase dispersa/meio de dispersão são cruciais na determinação de propriedades físico-químicas do sistema<sup>3</sup>.

O estudo desses materiais se concentra nos sistemas em que o diâmetro médio da fase dispersa se apresenta entre 1 e 1000 nanômetros<sup>1</sup>. Mais recentemente, os nanocoloides, coloides com diâmetro médio entre 1 e 100 nm, têm ganhado maior atenção devido a ampla capacidade de aplicação.

Dados da Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI) endossam a importância e vasta aplicação das nanotecnologias. Segundo a Agência, as nanotecnologias têm movimentado anualmente cerca de 20 bilhões de euros. Em 2009 esse valor era de 200 milhões e deverá passar para 2 trilhões de euros em 2015<sup>4</sup>. Segundo a API.nano\*, o mercado mundial em 2010 correspondeu a U\$S 383 bilhões, sendo que apenas U\$S 58 milhões foram movimentados no Brasil<sup>5,6</sup>.

\* API.nano é um rede cooperada e de desenvolvimento para líderes industriais e científicos que se esforçam para sobressair e potencializar seu conhecimento e criar soluções e processos inovadores com Nanotecnologia, que contribuam significativamente para o sucesso das Empresas de Nanotecnologia no Brasil no âmbito local e global.

Quantitativamente, os produtos que contêm nanotecnologia em sua composição foram catalogados pelo site nanotechproject.orgx. Até novembro de 2013 foram contabilizados 1.611 produtos, o que representa um crescimento de aproximadamente 672 % em comparação a março de 2006, quando havia 212 produtos comercializados. O site ainda disponibiliza o perfil dos produtos em categorias<sup>7</sup>:

- 50% dos produtos são relacionados à saúde e *fitness*;
- 14% à casa e jardim;
- 9% aos produtos automotivos;
- 8% aos produtos alimentícios e bebidas;
- 4% produtos eletrônicos e computadores e;
- 15% de produtos de outras categorias menos expressivas.

Nesse cenário, os nanocoloides magnéticos, também chamados de fluidos magnéticos ou ferrofluidos, apresentam importância relevante nas áreas tecnológica, biomédica e ambiental<sup>8</sup>. Esses materiais são compostos, principalmente, de nanopartículas derivadas de compósitos de óxidos metálicos dispersas em meio líquido, como água, solventes orgânicos polares ou apolares. Sua gama de aplicações reside principalmente no fato de serem líquidos com propriedades magnéticas, ou seja, associam o magnetismo característico de materiais sólidos, à capacidade de escoamento dos líquidos. As nanopartículas desses nanocoloides apresentam estrutura cristalina do tipo mineral espinélio e constituem monodomínios magnéticos. Com isso, possuem a capacidade de responder a campos magnéticos externos, podendo ser deslocados, confinados e deformados<sup>9</sup>.

As nanopartículas desses materiais são ferrimagnéticas, e podem apresentar magnetização espontânea. Entretanto, não possuem orientação uniforme dos domínios magnéticos quando magnetizados. Ainda, quando submetidos a temperaturas superiores à Temperatura de Curie ( $T_C$ ), em geral da ordem de centenas de K, tornam-se paramagnéticas<sup>10, 11</sup>.

Inerente às suas aplicações, os coloides magnéticos precisam ser estáveis para serem empregados aos fins a que se destinam. Neste trabalho de dissertação foram estudados os fluidos magnéticos com dupla camada elétrica (EDL-MF – electric double

layered magnetic fluids). Neles, a estabilidade coloidal passa por um balanço de interações atrativas do tipo *van der Waals* e dipolar magnética, e repulsiva do tipo eletrostática, que podem ser entendidas por um potencial de par do tipo DLVO estendido (X-DLVO)<sup>12</sup>. Devido às propriedades ácido-base dos sítios superficiais, as nanopartículas de EDL-MF podem apresentar carga positiva, negativa ou neutra, dependendo de parâmetros físico-químicos como pH e força iônica. Mais precisamente, a carga superficial decorre de um equilíbrio de transferência de prótons entre os sítios superficiais e o seio da dispersão. Assim, o potencial de interação interpartícula pode ser ajustado pela magnitude da carga superficial, o que a torna um parâmetro extremamente importante no monitoramento da estabilidade coloidal de EDL-MF<sup>13</sup>. Portanto, controlar os parâmetros relacionados à densidade superficial de carga é uma forma de controlar a estabilidade coloidal desses materiais.

Paralelamente aos parâmetros físico-químicos de ajuste da carga superficial de EDL-MF já amplamente conhecidos, recentemente foi abordada na literatura a influência de outro fator importante: o tamanho médio das nanopartículas. Em condições de pH e força iônica constantes, nanopartículas de EDL-MF com menor tamanho cristalino apresentam também menor valor absoluto de densidade superficial de carga. Verificou-se um decaimento linear do número de sítios superficiais carregados com o diâmetro das partículas. Essa dependência está associada aos efeitos de confinamento espacial a que estão sujeitas as nanopartículas de EDL-MF, sobretudo aquelas de menor tamanho médio. Nesse sentido, como os EDL-MF são sistemas polidispersos em tamanho, mostra-se importante avaliar a influência desse parâmetro no valor médio da carga superficial<sup>14</sup>.

A polidispersão é uma característica inerente a todos os coloides magnéticos e diz respeito às diferenças existentes entre as partículas de um mesmo fluido, seja em tamanho ou em momentos magnéticos<sup>15,16,17,18</sup>. Essas diferenças estão relacionadas a alterações no diagrama de fases, nas curvas de magnetização ou em microestruturas agregadas, na composição de aglomerados, na coexistência estreita de curvas de líquido-vapor, na temperatura e densidade crítica, na ordenação ferroelétrica, no efeito de magnetostrição, na susceptibilidade não linear, no comportamento estrutural de monocamadas de partículas, entre outras.



Assim, este trabalho se concentrou na avaliação da influência da polidispersão sobre a densidade superficial de carga. Também foi proposto um modelo de distribuição bidispersa para a investigação do valor de saturação da carga superficial em EDL-MF. O modelo bidisperso tem sido constantemente utilizado na literatura para investigar as propriedades magnéticas e magneto-ópticas desses materiais polidispersos. Inicialmente são discutidos conceitos relevantes sobre a densidade superficial de carga, origem das cargas, métodos de determinação da densidade de cargas e a dependência da carga superficial com o tamanho cristalino das nanopartículas.

Em seguida é apresentada uma revisão da literatura sobre a influência da polidispersão nas propriedades gerais dos coloides magnéticos. Por ser uma propriedade inerente a todos os coloides magnéticos, que diz respeito às diferenças existentes entre as partículas de um mesmo fluido, essa abordagem não pode ser negligenciada. Logo após, é feita descrição detalhada das amostras investigadas neste trabalho. Abordam-se a preparação dos coloides magnéticos pelo método *bottom-up* além da caracterização morfológica (medidas de microscopia eletrônica de transmissão) e estrutural das nanopartículas (medidas de difração de raios X).

Na sequência, apresenta-se o formalismo que considera a dependência do número de sítios carregados em função do tamanho, na investigação da influência da polidispersão no valor de saturação da carga superficial das partículas. Os resultados foram sistematizados em histogramas de carga superficial *versus* frequência percentual. Esses histogramas foram ajustados por uma lei de distribuição sigmoideal dupla assimétrica, que possibilitou estimar as peculiaridades da polidispersão de uma distribuição bidispersa.

Finalmente, a fim de se comparar a modelização proposta no trabalho, estimou-se também a influência da polidispersão em tamanho a partir do cálculo da área total da superfície, obtida por meio do ajuste do histograma de diâmetro a partir das micrografias.

## 2. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA EM COLOIDES MAGNÉTICOS

### 2.1. IMPORTÂNCIA DA CARGA SUPERFICIAL EM COLOIDES MAGNÉTICOS

A estabilidade coloidal é fundamental para a aplicação dos coloides em geral. Nos coloides magnéticos essa estabilidade decorre de um balanço entre as interações atrativas do tipo *van der Waals*, repulsiva eletrostática e dipolar magnética anisotrópica. Neste sentido, parâmetros experimentais como temperatura, campo magnético, pH do meio e a força iônica podem ser monitorados para garantir a estabilidade do coloide magnético<sup>12, 19, 20, 21</sup>.

Em todo caso, o parâmetro de ajuste fino da estabilidade em coloides do tipo EDL é a densidade superficial de carga. Portanto, de acordo com a natureza das partículas que compõem o coloide, pode-se controlar o sinal e a magnitude da carga superficial variando-se o pH e/ou a força iônica do meio de dispersão. O controle desses parâmetros permite a indução de transições de fase do tipo gás-líquido e fluido-sólido<sup>22</sup> além de evitar fenômenos de aglomeração reversíveis e irreversíveis.

Para partículas do tipo EDL-MF a estabilidade é comumente abordada com o auxílio da teoria X-DLVO<sup>12</sup>. Nesta teoria considera-se a energia livre total de interações entre duas superfícies imersas em um meio aquoso como o somatório das energias atrativas de *van der Waals* e de interações polares, com a energia das interações repulsivas das duplas camadas elétricas.

Assim, para um EDL-MF, o potencial X-DLVO é obtido pela superposição das contribuições da teoria DLVO (repulsão eletrostática + *van der Waals*  $U_{vdw}$ ) com a interação dipolar magnética anisotrópica  $U_{mag}$ .

Portanto, a energia de interação repulsiva eletrostática  $U_{eletrostático}$ , pode ser calculada a partir de<sup>12</sup>:

$$\frac{U_{eletrostático}}{k_B T} = \frac{64k_B T \epsilon_0 \epsilon_r \pi R^2}{e^2} \tanh \left( \frac{e \Psi_0}{4k_B T} \right)^2 \frac{\exp(-D_L^{-1} D)}{(D+2R)} \quad (2.1)$$

em que  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $R$  o raio da partícula,  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica no vácuo,  $\epsilon_r$  a constante dielétrica do solvente,  $e$  a carga elementar,  $T$  a temperatura absoluta,  $\Psi_0$  o potencial de superfície e  $D_L^{-1}$  o inverso do comprimento de Debye. Expandindo a equação de Poisson-Boltzmann até termos cúbicos, o potencial de superfície  $\Psi_0$  pode ser obtido por<sup>12</sup>:

$$\Psi_0 = \frac{k_B T}{2\sqrt{B}e} \operatorname{arcsinh} \left( \frac{\sigma_0 e R 2\sqrt{B}}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T (1 + D_L^{-1} R)} \right) \quad (2.2)$$

em que o coeficiente adimensional  $B$  é dependente da taxa de blindagem ( $D_L^{-1} R$ ) produzido pela dupla camada elétrica difusa. Esse potencial é extremamente sensível à  $D_L^{-1}$  e à  $\sigma_0$ .

Já as interações atrativas entre partículas em fase condensada são norteadas pelas formalizações de *London* para átomos interagentes no vácuo. Essas interações dependem fundamentalmente de seus tamanhos, da distância entre si e da natureza do material componente. Ou seja, a energia de interação atrativa ( $U_{vdw}$ ) pode ser calculada como:

$$\frac{U_{vdw}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left( \frac{2R^2}{D^2 + 4RD} + \frac{2R^2}{(D+2R)^2} + \ln \frac{D^2 + 4RD}{(D+2R)^2} \right) \quad (2.3)$$

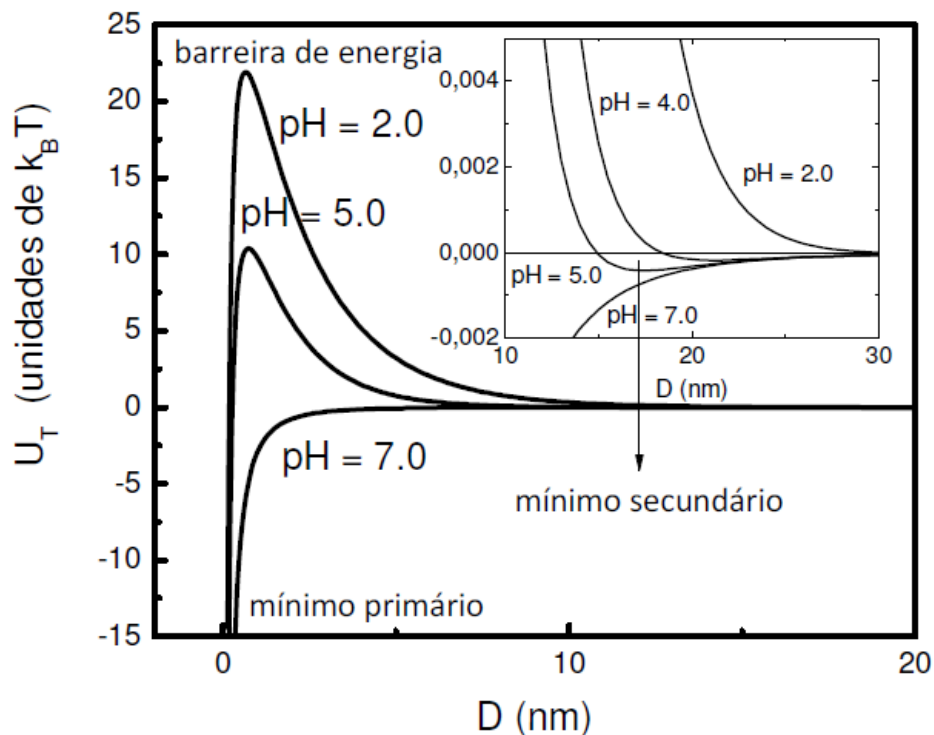
A magnitude da constante de *Hamaker*  $A$  reflete a contribuição da natureza química das nanopartículas e depende das polarizabilidades das partículas de ferrita e da permissividade dielétrica do solvente. No caso de partículas de EDL-MF,  $A = 1.0 \times 10^{-19} \text{ J}^{23}$ . A equação apresentada para o cálculo da energia atrativa foi estimada para refletir o potencial atrativo de *van der Waals* entre partículas de óxido de ferro dispersas em água, negligenciando os efeitos de retardamento<sup>12,24</sup>:

Por fim, a contribuição da interação dipolar magnética ( $U_{mag}$ ) pode ser calculada considerando a aproximação de campo médio no caso de dispersões com baixa fração volumétrica<sup>25</sup>:

$$\frac{U_{\text{mag}}}{k_B T} = -\frac{\gamma^2}{48\pi^2} \quad (2.4)$$

em que  $\gamma$  é o acoplamento magnético dependente da distância interpartícula e do momento magnético individual. É importante lembrar que todas as interações dependem da geometria da partícula e da distância que as separa<sup>26</sup>.

A figura 2.1 mostra o perfil típico do potencial X-DLVO para nanopartículas de EDL-MF dispersas em meio ácido. Como se pode notar, a curva revela um mínimo primário a curtas distâncias interpartículas, uma barreira de energia em distâncias intermediárias e um mínimo secundário (*inset* da figura) em maiores distâncias interpartícula.



**Figura 2.1-** Perfil X-DLVO típico em algumas condições de pH para partículas de nanoferritas de cobalto<sup>12</sup>.

A análise da figura 2.1 permite a identificação de alguns regimes de interação que são dependentes da força iônica e temperatura. Em todo caso, o mínimo primário caracteriza fenômenos de agregação irreversíveis (coagulação) e o mínimo secundário correspondem a fenômenos de agregação reversíveis (floculação)<sup>27</sup>. A existência da barreira de potencial intensa está associada à repulsão que impede a agregação das partículas. Sua existência depende de alguns parâmetros como o pH, que fixa o valor da densidade superficial de carga, a força iônica, que controla a blindagem, e do tamanho das partículas. De fato, observa-se que se a altura da barreira for da ordem de alguns poucos  $k_B T$ 's as flutuações térmicas são suficientes para superá-la, desestabilizando o coloide e fazendo-o coagular no mínimo primário.

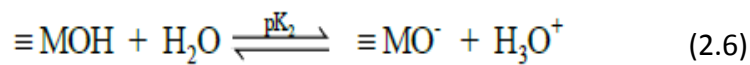
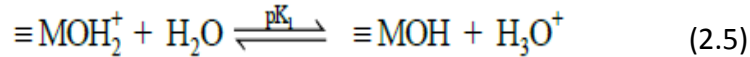
Cabe aqui uma observação importante, nas regiões de saturação da densidade superficial de carga, coloides do tipo EDL-MF apresentam-se como sois estáveis. Mas, em regiões de pH entre 3,8 e 5,2 evidencia-se a formação de um gel tixotrópico. Os fluidos tixotrópicos formam estruturas reversíveis (*network*), com característica de gel<sup>12</sup>. Se perturbados, por exemplo, por uma agitação contínua, tornam-se sóis. Cessadas as perturbações, o material recupera sua característica de gel<sup>28</sup>. A formação do gel tixotrópico é mais evidente no caso de partículas de menor tamanho onde o intervalo de pH, em que o gel se forma, é mais extenso.

Portanto, o parâmetro de ajuste fino da estabilidade em coloides magnéticos é a densidade superficial de carga das partículas. Esse parâmetro controla as interações repulsivas variando-se a força iônica, a temperatura e o pH: sendo que os dois primeiros controlam o comprimento da dupla camada elétrica (efeito de blindagem) e o último o potencial da superfície (densidade superficial de carga). Destaca-se que a densidade superficial de carga é pH dependente, isto é, decorre das propriedades ácido-base de Brönsted da superfície das partículas, conforme discussão apresentada no tópico a seguir.

## **2.2. INTERFACES ELETRIFICADAS EM COLOIDES MAGNÉTICOS**

Como mencionado, a densidade superficial de carga é o fator preponderante para definição da estabilidade coloidal. Para partículas de coloides convencionais, a

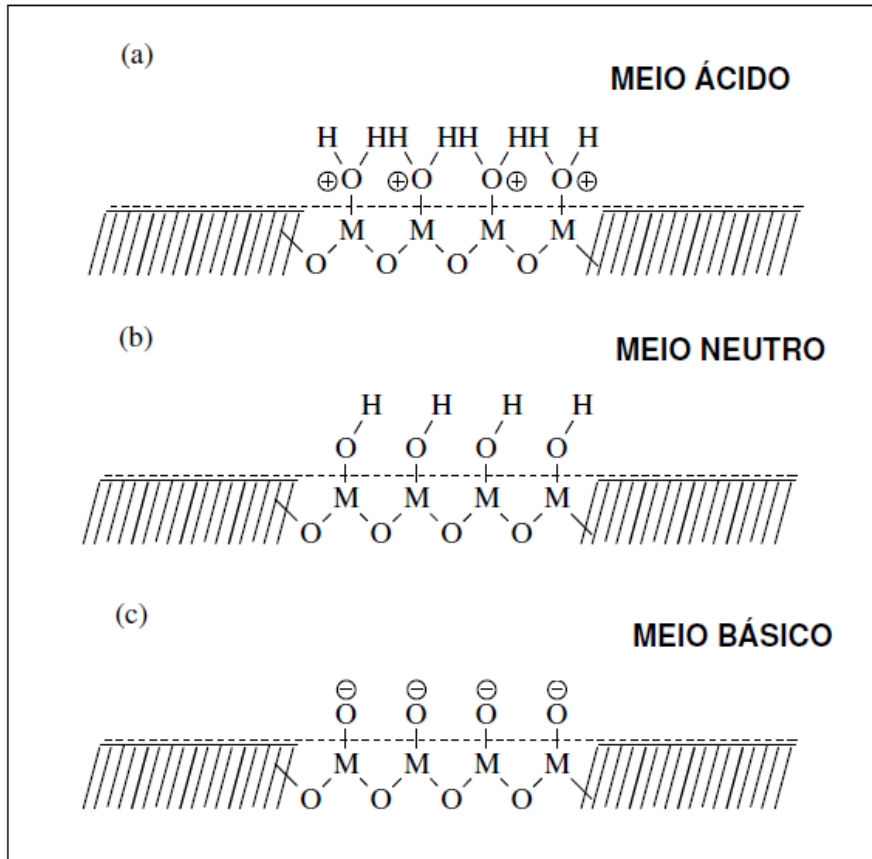
origem da carga geralmente decorre da adsorção/dessorção de íons  $H^+$  ou  $OH^-$  à superfície das partículas<sup>29</sup>. Entretanto, para partículas de EDL-MF a densidade de carga é decorrente das propriedades ácido-base de Brösted. Portanto, admite-se a carga superficial como resultado da transferência de prótons entre os grupos superficiais e o seio da dispersão, de acordo com as seguintes reações<sup>13</sup>:



Nesse modelo de carregamento, denominado *Two-pK Model*<sup>13, 30</sup>, as sucessivas ionizações dos grupos superficiais conduzem à formação de grupos hidroxil anfotéricos ( $\equiv MOH$ ). Portanto, a superfície da partícula comporta-se como um ácido fraco diprótico de Brösted, em que as constantes de dissociação  $pK_1$  e  $pK_2$  ( $pK = -\log K$ ) dependem da natureza da superfície das partículas.

Na figura 2.2 está representada a pH dependência da carga superficial das partículas de EDL-MF em três regiões: em (a) meio fortemente ácido, em (b) meio neutro e em (c) meio fortemente básico.

A análise das equações 2.5 e 2.6 e da figura 2.2 revela que quando as partículas estão imersas em meio fortemente ácido, predominam os sítios positivamente carregados ( $\equiv MOH_2^+$ ). Quando em meio neutro, há maior concentração de sítios ( $\equiv MOH$ ). E quando em meio fortemente básico, há maior concentração de sítios ( $\equiv MO^-$ ). No ponto de carga nula (PCN), que corresponde ao pH no qual a concentração de sítios superficiais carregados é nula, todos os sítios estão com a configuração  $\equiv MOH$ . Assim, a superfície está positivamente carregada em  $pH < pH_{PCN}$  e negativamente carregada em  $pH > pH_{PCN}$ . É possível comprovar experimentalmente a pH-dependência da densidade superficial de carga das partículas observando sóis estáveis, em meio ácido ou básico, e coagulado, em meio neutro, próximo ao PCN.



**Figura 2.2-** Representação esquemática da pH-dependência e configuração dos sítios superficiais de partículas de EDL-MF, de acordo com o modelo Two-pK<sup>31</sup>.

Como a densidade superficial de carga é pH-dependente, ela pode ser matematicamente expressa em função da concentração dos sítios superficiais carregados<sup>13</sup>:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A_T} V ([\equiv \text{MOH}_2^+] - [\equiv \text{MO}^-]) \quad (2.7)$$

em que,  $F$  é a constante de Faraday,  $A_T$  é a área superficial total das partículas em suspensão e  $V$  é o volume da dispersão,  $[\equiv \text{MOH}_2^+]$  e  $[\equiv \text{MO}^-]$  são as concentrações dos sítios carregados. Se considerarmos  $\alpha_n$  como a fração molar de cada sítio e  $C_T$  como a concentração total de sítios superficiais da nanopartícula (ambas determinadas a

partir de medidas potenciométricas e condutimétricas simultâneas), a expressão 2.7 pode ser reescrita como:

$$\sigma_0 = \frac{FV}{A_T} (\alpha_2 - \alpha_0) C_T \quad (2.8)$$

em que,

$$\alpha_2 = \frac{[\equiv\text{MOH}_2^+]}{C_T} \quad (2.9)$$

$$\text{e} \quad \alpha_0 = \frac{[\equiv\text{MO}^-]}{C_T} \quad (2.10)$$

Sendo  $\alpha_0$  e  $\alpha_2$  a fração molar dos sítios ( $\text{MO}^-$ ) e ( $\text{MOH}_2^+$ ), respectivamente. Para um ácido poliprótico com  $n$  prótons, o denominador da expressão que determina  $\alpha_n$  é descrito por<sup>32</sup>:

$$10^{-npH} + 10^{-[(n-1)pH+pK_1]} + 10^{-[(n-2)pH+pK_1+pK_2]} + \dots + 10^{-(pK_1+pK_2+\dots+pK_n)} \quad (2.11)$$

$pK_1$  é a primeira constante de dissociação,  $pK_2$  a segunda e assim por diante. O numerador para  $\alpha_0$  é o último termo do denominador, para  $\alpha_1$  o penúltimo termo do denominador e assim sucessivamente.

Deste modo,  $\sigma_0(\text{pH})$ , após proceder com as substituições das equações 2.9 e 2.10 na equação 2.11, é descrita por<sup>29,30</sup>:



$$\sigma_0(\text{pH}) = \frac{FV}{A_T} \left( \frac{10^{-2\text{pH}} - 10^{-(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)}}{10^{-2\text{pH}} + 10^{-(\text{pH} + \text{pK}_1)} + 10^{-(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)}} \right) C_T, \quad (2.12)$$

Em que A é a área da partícula e  $C_T$  é a concentração total.

A equação 2.12 relaciona a densidade superficial de carga e o pH da dispersão e também permite a caracterização quantitativa da densidade superficial de carga. Porém, para utilizá-la são necessários os valores numéricos das constantes de dissociação ( $\text{pK}_1$  e  $\text{pK}_2$ ) e da concentração total dos sítios carregados ( $C_T$ ). Portanto, a obtenção numérica desses valores torna-se parte fundamental para a determinação da densidade superficial de carga e o consequente controle da estabilidade coloidal. Nesse âmbito há na literatura alguns métodos de determinação dos valores numéricos das constantes. O próximo tópico faz uma abordagem sucinta de alguns métodos, mas se concentra na discussão sobre o Método Potenciométrico-Conduítmétrico de determinação da carga superficial.

### **2.3. MÉTODO POTENCIOMÉTRICO-CONDUTIMÉTRICO DE DETERMINAÇÃO DA CARGA SUPERFICIAL EM COLOIDES MAGNÉTICOS**

Poucos são os trabalhos que exploram a densidade superficial de carga em coloides do tipo EDL-MF, entretanto há na literatura específica alguns métodos para a determinação deste importante parâmetro. Dentre eles podemos citar o Método Potenciométrico Indireto<sup>33, 34, 35</sup>, o Método Potenciométrico-Conduítmétrico<sup>13</sup> e o mais recente, o Método Potenciométrico-Conduítmétrico Modificado<sup>36</sup>.

No Método Potenciométrico Indireto, o valor médio da densidade superficial de carga é considerado independente do diâmetro das nanopartículas<sup>37</sup>. Para utilizá-lo deve-se considerar que o processo de carregamento envolve fenômenos de adsorção e dessorção superficial das espécies  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ . O cálculo da concentração dos sítios superficiais carregados pode ser realizado por dois procedimentos titrimétricos indiretos alternativos, sendo que ambos se fundamentam no princípio da eletroneutralidade: o primeiro procedimento envolve o ponto de carga nula (PCN) da

partícula e o segundo, em que se faz uso das curvas de titulação, é utilizado quando não se conhece o PCN<sup>38</sup>.

O Método Potenciométrico-Conduítmétrico<sup>29</sup> é baseado numa abordagem eletroquímica de titulações potenciométricas e conduítmétricas simultâneas. A titulação conduítmétrica permite determinar os pontos de equivalência e, portanto, a concentração das espécies ácido-base ativas do sistema coloidal magnético, enquanto a potenciométrica permite a determinação dos pK's, a partir do Modelo de 2-pK.

O mais recente, o Método Potenciométrico-Conduítmétrico Modificado<sup>36</sup>, combina os princípios da titulação indireta com os do método potenciométrico-conduítmétrico. Esta metodologia parte das titulações potenciométricas e conduítmétricas simultâneas em meio ácido. Na região de titulação dos sítios superficiais das nanopartículas, deduz-se a quantidade de prótons a partir do balanço de massa, medindo-se a concentração dos íons hidrônio remanescentes na dispersão após cada adição de titulante. A dependência de  $\sigma_0$  com o pH, de acordo com a essa modelização, decorre do balanço de massa das espécies envolvidas no curso da titulação.

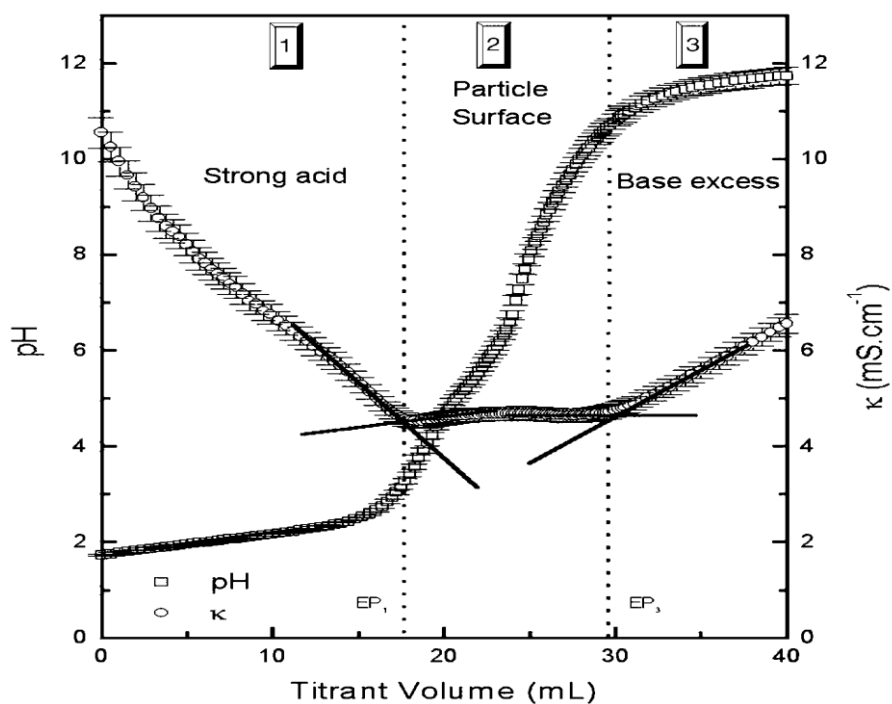
No contexto desta dissertação, optou-se pela utilização do Método Potenciométrico-Conduítmétrico na determinação da carga superficial das nanopartículas estudadas, pois se trata de uma abordagem mais difundida e consagrada na literatura.

Com base na modelização do mecanismo de carregamento da partícula de EDL-MF exibido nas equações 2.5 e 2.6, no Método Potenciométrico-Conduítmétrico de determinação da carga superficial, considera-se que o coloide magnético corresponde a uma mistura de ácidos forte e fraco diprótico, sendo o primeiro o ácido nítrico, utilizado na peptização, e o segundo é a própria superfície das nanopartículas. A figura 2.3 mostra o perfil típico das curvas de titulação conduítmétrica e potenciométrica simultâneas de uma amostra de coloide magnético à base de nanopartículas de ferrita de cobalto<sup>13</sup>.

De acordo com o método, os pontos de equivalência PE<sub>1</sub> e PE<sub>3</sub> são identificados pela extrapolação das porções lineares da curva conduítmétrica (*technique of*

graphical direction lines)<sup>39</sup>. PE<sub>2</sub> é identificado tomando-se metade do volume gasto entre PE<sub>1</sub> e PE<sub>3</sub>, pois, o volume da base utilizada para titular cada próton do ácido fraco, deve ser igual por razões estequiométricas. É importante ressaltar que os pontos de equivalência PE<sub>1</sub> e PE<sub>3</sub> delimitam três regiões distintas. Na figura 2.3, os pontos de equivalência estão apresentados por EP<sub>1</sub> e EP<sub>3</sub>.

A primeira região, à esquerda na figura 2.3, quando o volume de titulante aumenta a condutividade  $\kappa$  decresce abruptamente até o primeiro ponto de equivalência EP<sub>1</sub>. Isso se dá devido à completa neutralização dos íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> livres, ou seja, nesta região ocorre a completa titulação do ácido forte. A segunda região, entre os pontos EP<sub>1</sub> e EP<sub>3</sub>, corresponde à titulação do ácido fraco diprótico, que neste modelo é a superfície da partícula, portanto EP<sub>3</sub> corresponde à neutralização do segundo próton. Na terceira região, a condutividade aumenta devido ao excesso de base, porém a taxa de aumento é inferior à observada na primeira região<sup>13</sup>.



**Figura 2.3-** Exemplo de curvas de titulação condutimétrica e potenciométrica simultâneas. As regiões 1, 2 e 3 correspondem às titulações do ácido forte, do ácido fraco  $\equiv \text{MOH}_2^+$  e anfotérico  $\equiv \text{MOH}$  e do excesso de base, respectivamente<sup>13</sup>.

A partir dos pontos de equivalência identificados graficamente é possível calcular os pK's da superfície da partícula de acordo com a equação de Henderson-Hasselbalch<sup>40</sup>, que para os equilíbrios mostrados nas equações 2.5 e 2.6 são:

$$\text{pH} = \text{pK}_1 + \log \left( \frac{[\equiv\text{MOH}]}{[\equiv\text{MOH}_2^+]}\right) \quad (2.13)$$

e

$$\text{pH} = \text{pK}_2 + \log \left( \frac{[\equiv\text{MO}^-]}{[\equiv\text{MOH}]}\right) \quad (2.14)$$

$$[\equiv\text{MOH}_2^+] = \alpha_n C_T, [\equiv\text{MOH}] = \alpha_{(n-1)} C_T \quad (2.15)$$

Assim, é possível notar que a partir dos dados de pK<sub>1</sub> e pK<sub>2</sub> e C<sub>T</sub> obtidos por medidas de titulação potenciométrica-condutimétrica é possível prever e controlar a densidade superficial de carga (equação 2.12) e conseqüentemente a estabilidade coloidal. Entretanto, é necessário levar em consideração que a densidade superficial de carga em coloides do tipo EDL-MF também é dependente do tamanho da partícula. Neste sentido, no próximo tópico é discutida a influência do tamanho no valor de saturação da densidade superficial de carga com base nos estudos de Campos e colaboradores<sup>14</sup>.

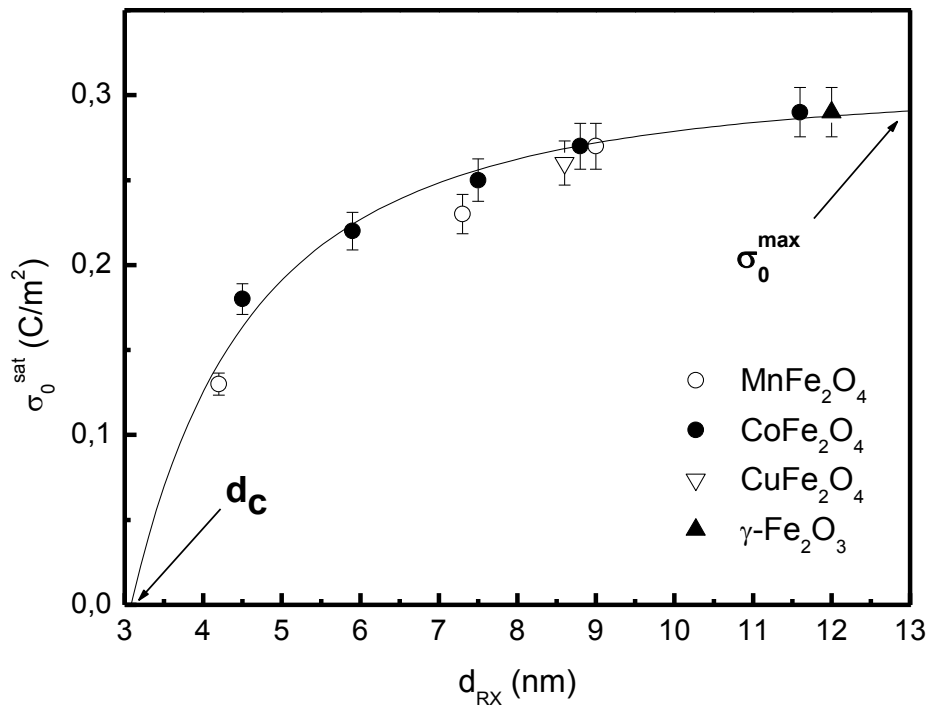
#### **2.4. INFLUÊNCIA DO TAMANHO NO VALOR DE SATURAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA EM COLOIDES MAGNÉTICOS**

Diferentemente do que ocorre com os coloides convencionais, em coloides do tipo EDL-MF o valor de saturação da densidade superficial de carga não é constante com o diâmetro das nanopartículas. Campos e colaboradores<sup>14</sup>, estudando EDL-MF baseados em nanopartículas de maguema e *core-shell* do tipo MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Mn, Co e Cu), observaram que a variação do número de sítios superficiais

carregados revela uma dependência linear com o quadrado do diâmetro médio  $d^2$  das nanopartículas. A partir dessas observações, propuseram a seguinte expressão fenomenológica, função decrescente e linear em  $\left(\frac{1}{d^2}\right)$ , para o valor de saturação da densidade superficial de carga de EDL-MF, como:

$$\sigma_0^{\text{sat}}(d) = \sigma_0^{\text{max}} \left[ 1 - \left( \frac{d_c}{d} \right)^2 \right]. \quad (2.16)$$

Os parâmetros  $\sigma_0^{\text{max}}$  e  $d_c$  estão relacionados à distribuição de carga na superfície da partícula e são fortemente influenciados pela estrutura da superfície da partícula e pela natureza química dos grupos superficiais.



**Figura 2.4-** Dependência do valor da densidade superficial de carga com o tamanho para amostras de EDL-MF<sup>14</sup>.

Na figura 2.4, retirada da referência em apreço, o valor de  $\sigma_0^{\text{sat}}$ , determinado pelo método potenciométrico-condutimétrico, foi plotado em função do diâmetro médio, determinado pela difratometria de raios X. Todos os valores encontram-se em uma mesma curva principal, indicando que o valor de saturação da densidade superficial de carga não é dependente da composição química do núcleo da nanopartícula.

Os valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste dos pontos com a equação 2.16 foram  $\sigma_0^{\text{max}} = 0,30 \pm 0,02 \text{ C/m}^2$  e  $d_c = 3,1 \pm 0,1 \text{ nm}$ . De acordo com a equação, para partículas maiores, em que  $d \gg d_c$ ,  $\sigma_0^{\text{sat}}$  tende a  $\sigma_0^{\text{max}}$ . Isso reflete o comportamento de coloides convencionais em que a densidade superficial de carga é constante com o diâmetro médio. Como exemplo, em coloides convencionais à base de partículas de óxidos metálicos, a distância média entre cada sítio superficial ativo à carga varia tipicamente entre 0,7 e 1,0 nm. Se considerarmos o menor valor e também uma superfície plana ideal, obtemos uma densidade de carga igual a  $0,33 \text{ C/m}^2$ , o que equivale a uma carga por  $0,5 \text{ nm}^2$  correspondente à carga de uma superfície completamente ionizada. Isso mostra que o valor encontrado para  $\sigma_0^{\text{max}}$  parece ser coerente e confiável.

Para partículas menores em que  $d \sim d_c$ ,  $\sigma_0^{\text{sat}}$  tende a 0. Isso indica a existência de um diâmetro crítico abaixo do qual seria impossível gerar carga na superfície da partícula. Como destacado pelos autores, a existência de um diâmetro crítico é induzida pelo confinamento espacial em nanoescala. Abaixo de  $d_c$ , a superfície da nanopartícula parece não apresentar centros metálicos ativos capazes de fixar carga, o que conduz a coagulação do sistema de EDL-MF, pois estas partículas não podem ser eletrostaticamente estabilizadas. De fato, não são encontrados na literatura trabalhos que relatem a existência de EDL-MF compostos por nanopartículas de diâmetro inferior a 3,0 nm.

A partir da equação 2.16, pode-se determinar a quantidade de sítios metálicos não acessíveis para à carga. A percentagem desses sítios é de cerca de 3% para partículas com 12 nm e de 50% para partículas com 4 nm. A intrigante origem dos sítios inativos, não acessíveis à carga, pode ser esclarecida considerando duas questões

principais: a primeira relacionada à via de síntese e as consequentes propriedades físico-químicas da superfície das partículas, relacionado com o ambiente peculiar dos átomos de superfície e, a segunda, baseada no efeito quântico de tamanho, que afeta o processo de carregamento/descarregamento na superfície do ponto quântico.

O método de coprecipitação hidrotérmica possibilita a síntese de partículas do tipo espinélio com diferentes tamanhos médios. Neste método, a concentração de íons hidróxido pode ser utilizada para monitorar o tamanho das nanopartículas durante seu preparo. Os íons hidróxido desempenham papel essencial entre a nucleação e o crescimento cristalino. As nanopartículas apresentam-se em diâmetros menores quando preparados em torno de  $\text{pH} = 11$  e em diâmetros maiores quando sintetizadas em meio puro de NaOH, ou seja, em  $\text{pH}$  próximo de 14. Isso porque sob regime de  $\text{pH}$  mais baixo o processo de nucleação é favorecido em detrimento do crescimento cristalino. Um fato interessante é que na superfície das partículas maiores estão ligados apenas íons do tipo metal-oxo, enquanto nas partículas menores há também íons do tipo metal-hidroxido. O que resulta na criação de dois sítios ionizados com forças ácido-base diferentes. Como a acidez dos íons hidroxido é menor que a dos íons anfotéricos da equação 2.6, a fração de sítios inativos, que afeta o valor de saturação da densidade de carga estrutural, corresponde a esses sítios. Além disso, é preciso considerar a estrutura local da camada superficial, pois o confinamento espacial das partículas de metal óxido em escala nanométrica induz a quebra da simetria de estrutura, na fronteira de cada partícula.

Alguns trabalhos teóricos têm demonstrado a influência do fenômeno de relaxamento de superfície na minimização da energia superficial total e o consequente deslocamento dos sítios superficiais<sup>41,42</sup>. Experimentalmente, técnicas de espectroscopia têm ressaltado a importância do tamanho das partículas nas suas propriedades físico-químicas. Portanto, quando as partículas apresentam uma fração reduzida de sítios ativos, essa característica afeta diretamente o valor da carga estrutural da nanopartícula<sup>43</sup>.

O outro fator que se relaciona à existência dos sítios inativos é o efeito quântico de tamanho, que afeta o processo de carregamento/descarregamento da

superfície do ponto quântico. Os nanocristais de ferrita do tipo espinélio podem ser considerados como um ponto quântico semiconductor<sup>44</sup>. Neste, a energia potencial na interface das nanopartículas apresenta uma descontinuidade, que corresponde à diferença entre o potencial químico na borda das nanopartículas e o potencial químico da dispersão<sup>45</sup>. Devido à coprecipitação, que ocorre em meio alcalino, e à desprotonação de íons envolvidos no crescimento cristalino, a superfície das partículas apresenta uma carga negativa oriunda dos átomos de oxigênio parcialmente ligados à superfície. Os elétrons desses átomos de oxigênio são acomodados na banda de condução do ponto quântico enquanto os átomos da superfície são estabilizados por uma camada de água fortemente ligada em torno da superfície da nanopartícula<sup>46</sup>. Nesse sentido, o tamanho dos nanocristais pode influenciar fortemente na altura da barreira de tunelamento e na consequente perda de carga devido ao efeito quântico de tamanho dos nanocristais. A altura da barreira, que é muito menor em pontos quânticos de menores tamanhos, pode explicar a diminuição na densidade de carga observada<sup>47</sup>. Assim, a descarga de elétrons que ocorre na interface sólido-líquido tem de ser acompanhada, necessariamente, por uma redução da carga de superfície, para garantir a eletroneutralidade. Os locais de superfície, referentes a essa descarga, correspondem aos sítios inativos, que são responsáveis pela diminuição da densidade de carga de superfície nas nanopartículas à base ferrita de menores tamanhos.

Enfim, o valor de saturação da densidade superficial de carga depende fortemente do tamanho das nanopartículas. Para partículas com diâmetro igual ou superior a 10 nm, a superfície das partículas tende a ser completamente ionizada e a densidade superficial de carga estrutural tende para um valor máximo, igual a  $0,3 \text{ C/m}^2$ . Entretanto, abaixo de um tamanho crítico, em torno de 3 nm, o processo de geração de carga não é mais viável.



### 3. INFLUÊNCIA DA POLIDISPERSÃO EM TAMANHO NAS PROPRIEDADES DE COLOIDES CONVENCIONAIS E MAGNÉTICOS

A polidispersão é uma característica inerente a todos os coloides magnéticos e diz respeito às diferenças existentes entre as partículas de um mesmo fluido. Essas diferenças se apresentam em tamanho e em momentos magnéticos, mas podem ser minimizadas por alguns métodos como a separação de tamanho<sup>15</sup> (*size sorting*), o fracionamento magnético<sup>48,17</sup> ou o fracionamento por precipitação seletivo de tamanho<sup>49</sup>. Então, de forma geral, um fluido polidisperso pode ser concebido como uma mistura de um grande número de componentes, onde são comuns as alterações no tamanho das partículas, na sua morfologia e nas interações entre elas.

Per Hanarp e colaboradores<sup>50</sup> estudaram a adsorção de dois tipos de nanopartículas de poliestireno, com polidispersões diferentes, em superfícies planas de óxido de titânio. Além disso, avaliaram o efeito da polidispersão variando a concentração de sal na solução e o regime de interação partícula-partícula. Como resultado, demonstraram experimentalmente que a polidispersão de soluções coloidais tem um grande efeito sobre a adsorção superficial de partículas. Os autores relataram que em uma solução coloidal polidispersa, as partículas menores são preferencialmente adsorvidas, e que a polidispersão influencia a taxa de revestimento das partículas. Demonstraram ainda, pelo aumento na largura do primeiro pico da função de distribuição radial, que a polidispersão é responsável pelo decréscimo na ordenação do sistema. Por fim, os autores destacaram que o efeito da polidispersão pode ser uma ferramenta valiosa para a adsorção superficial seletiva das espécies de menor tamanho médio.

Na revisão de C. Holm e J.-J. Weis<sup>51</sup> foi discutida a importância da polidispersão em sistemas coloidais magnéticos. Os autores fizeram uma revisão dos avanços na compreensão do comportamento de ferrofluidos que ocorreram entre os anos de 2000 e 2005. O artigo se concentrou nas questões de comportamento de fase e formação de microestruturas com e sem campo magnético externo aplicado. Em linhas gerais, os resultados do trabalho dizem respeito à influência da polidispersão nas relações entre os momentos de distribuição de fases iniciais e secundárias (até mesmo

para sistemas altamente polidispersos), no diagrama de fases, nas curvas de magnetização ou em microestruturas agregadas, na composição de aglomerados (em que as forças de *van der Waals* são significativas para a formação de aglomerados termicamente estáveis), na coexistência estreita de curvas de líquido-vapor, na temperatura e densidade crítica, na ordenação ferroelétrica (que em ausência de campo é reduzida pela polidispersão dipolar), no efeito de magnetostricção, na susceptibilidade não linear e no comportamento estrutural de monocamadas de partículas (que interagem por repulsão estérica e potenciais dipolares).

Tamás Kristóf e István Szalai<sup>52</sup> discutiram as propriedades magnéticas e estruturais de ferrofluidos magnéticos polidispersos. O foco do trabalho é a influência da polidispersão sobre propriedades termodinâmicas de equilíbrio de sistemas dipolares, em que as concentrações de partículas e a média dos momentos magnéticos são típicas de ferrofluidos reais. Segundo o artigo, para o caso polidisperso as previsões teóricas apresentam maior inexatidão quando comparadas com o correspondente monodisperso (Modelo de Langevin). Na faixa de campo magnético externo intenso, as diferenças nos dados de magnetização dos sistemas mono e polidisperso estudados foram pequenas. Isto significa que a alta energia do campo externo domina os sistemas e a magnetização não depende da polidispersão, isto é, dos momentos de distribuição das partículas magnéticas. Já os valores de magnetização em regimes de campos magnéticos aplicados de baixa e moderada intensidade são geralmente mais elevados nos sistemas polidispersos. As funções de correlação de par revelaram que o aumento da intensidade do campo externo aumenta o grau de ordem dos sistemas polidispersos em relação ao monodisperso equivalente. Além disso, os autores destacam que a polidispersão em tamanho favorece a ocorrência de aglomerados nos sistemas coloidais magnéticos. Por sua vez, o aumento da quantidade de aglomerados com a intensidade do campo é devido ao melhor alinhamento dos dipolos ao longo da direção do campo aplicado. Um fato interessante é que a percentagem média de partículas na formação de  $n$ -meros é menor do que a obtida no sistema monodisperso. Isto pode ser atribuído à interação repulsiva anisotrópica de curto alcance que impede o contato íntimo dos dipolos maiores.

Em outro artigo, Tamás Kristóf e colaboradores<sup>53</sup> analisaram a influência da polidispersão nas propriedades de equilíbrio de fases líquido-vapor de um sistema dipolar com interações adicionais de curto alcance (repulsiva + atrativa). A temperatura crítica e a densidade, assim como a magnetização no ponto crítico, foram calculadas como uma função do campo magnético aplicado, e os resultados obtidos foram comparados com os dados determinados em um sistema monodisperso equivalente. Os resultados sugerem que as partículas com momentos magnéticos maiores do que o momento magnético médio tem uma maior importância na estabilidade do sistema, provavelmente devido à sua maior capacidade de formar agregados. A aplicação de um campo magnético externo aumenta a dissimilaridade das fases coexistentes em ambos os sistemas, polidispersos e monodispersos, mas o efeito de saturação esperado em campos elevados, sobretudo em relação à magnetização no ponto crítico, torna-se mais pronunciada no sistema polidisperso. De forma geral, a temperatura crítica apresentou-se maior e a densidade crítica menor no caso polidisperso quando comparado com ao monodisperso.

Para avaliar a influência da polidispersão no diagrama de fase de coloides magnéticos, simulações computacionais produziram curvas de magnetização ou microestruturas agregadas. Essas simulações foram realizadas por Kruse e colaboradores<sup>54</sup> utilizando parâmetros potenciais que refletem a magnetita. Elas forneceram a análise de tamanho, forma e composição dos aglomerados formados em um campo magnético externo e possibilitou constatar que o raio médio das partículas nos aglomerados é aproximadamente igual ao raio médio das partículas na dispersão. Isto sugere que partículas de todos os tamanhos, e não somente as maiores, contribuem para a composição dos aglomerados, além disso, ressalta a importância das forças de *van der Waals* na formação de aglomerados termicamente estáveis.

De uma forma geral, apesar da grande influência da polidispersão nas propriedades coloidais, termodinâmicas e magnéticas em ferrofluidos, ainda existem poucos trabalhos na literatura que abordam a influência da polidispersão no mecanismo de geração de carga superficial em coloides magnéticos eletrostaticamente estabilizados. Como discutido em toda a seção 2 desta dissertação, a densidade superficial de carga desempenha um papel fundamental na estabilidade

coloidal de EDL-MF. Nesse sentido, a polidispersão em tamanho atua como uma variável adicional no cálculo da carga superficial e afeta não somente as equações de estado do sistema coloidal magnético como também a possibilidade de transições de fase.

#### 4. SEÇÃO EXPERIMENTAL - AMOSTRAS INVESTIGADAS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção, as amostras investigadas (Mn1, Mn2 e Mn3) são discutidas em termos de síntese e caracterização estrutural e morfológica. Para tanto, a seção está dividida em três tópicos. O primeiro tópico faz uma abordagem acerca da síntese das nanopartículas, do método de preparo, das vias de reação, do tratamento químico com maguemita bem como uma abordagem sucinta sobre o modelo *core-shell*, que explica o comportamento núcleo superfície das nanopartículas investigadas.

##### 4.1. SÍNTESE

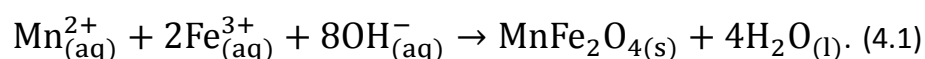
Os fluidos magnéticos compõem uma classe interessante de materiais na qual são observadas propriedades físicas e químicas ausentes em materiais macroscópicos. O preparo desses materiais na forma estável só foi possível com a obtenção de partículas em tamanhos nanométricos e a utilização de procedimentos de peptização. Em 1960, Rosensweig<sup>55</sup> desenvolveu o método *top-down* que consiste na moagem de material magnético na presença de surfactantes e de um solvente compatível. No final dos anos 70, Massart<sup>56</sup> propôs o método *bottom-up* que consiste na síntese de partículas em meio alcalino por condensação química dos íons de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. Algumas vantagens do método *bottom-up* sobre o *top-down* são: a rapidez do processo de síntese, o baixo custo e a possibilidade de controle de vários parâmetros que influenciam nas propriedades físico-químicas da partícula sintetizada.

##### 4.1.1. OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

As amostras investigadas neste trabalho foram sintetizadas anteriormente<sup>57</sup>, empregando-se o método de *bottom-up*, via coprecipitação hidrotérmica de soluções aquosas de MnCl<sub>2</sub> e FeCl<sub>3</sub> em meio alcalino. O pH do meio foi rigorosamente

controlado com soluções tampões de amônia ou metilamina, na faixa de  $9 \leq \text{pH} \leq 13$ , e solução de hidróxido de sódio 2 mol/L para  $\text{pH}=14$ .

O processo de policondensação pode ser simplificada representado pela equação química<sup>58</sup>:



Durante as etapas intermediárias de policondensação inorgânica, parâmetros como pH, concentração e temperatura possibilitam o controle da composição do material, do seu tamanho e morfologia. Após a supersaturação das espécies primitivas inicia-se a nucleação das partículas que acaba à medida que o crescimento cristalino torna-se preponderante. É importante salientar que comumente a nucleação e o crescimento cristalino acontecem simultaneamente. Neste sentido, se o processo de nucleação for dominante formam-se partículas menores, em contrapartida, se o processo de crescimento cristalino for dominante, então partículas maiores serão formadas. Neste trabalho, o controle sobre o tamanho das partículas sintetizadas ocorreu variando-se a base utilizada, ou seja, controlando a alcalinidade do meio no processo de coprecipitação<sup>57</sup>.

#### **4.1.2. TRATAMENTO QUÍMICO DE SUPERFÍCIE**

Após a coprecipitação, as nanopartículas de EDL-MF apresentam-se na forma de um precipitado, devido à elevada força iônica do meio, decorrente do excesso de contraíons. Buscando-se a estabilidade, as partículas foram lavadas com água para remover os íons polarizantes (como o  $\text{Na}^+$ ) que impossibilitam a peptização. Em seguida acrescentou-se ácido nítrico, para dissolver produtos secundários que possuem composição estequiométrica diferente das ferritas, formados durante o processo de síntese. Posteriormente as partículas foram lavadas novamente com água, para retirar o excesso de ácido adicionado.

Após este processo, as partículas tornam-se positivamente carregadas, mas ainda não podem ser dispersas em meio ácido, porque são termodinamicamente instáveis, isto é, degradam-se espontaneamente com o tempo. Essa degradação é favorecida em pH's baixos, em que as taxas de dissolução das partículas dependem do pH do meio, da natureza da partícula e do seu tamanho<sup>59</sup>. Nesse sentido, a dispersão coloidal magnética foi aquecida por aproximadamente 15 minutos a 100°C, em solução de nitrato de ferro(III) ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ). Esse procedimento foi realizado pois previne o ataque ácido devido à formação de uma camada de maguemita que recobre a partícula<sup>60,61</sup>.

#### 4.1.3. MODELO CORE-SHELL – DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA

Após o tratamento com nitrato de ferro(III) a composição das nanopartículas é alterada. Ocorre um enriquecimento em ferro na composição química do material, formando uma camada externa que impede a dissolução das nanopartículas em meio ácido. O modelo *core-shell* (núcleo-superfície)<sup>62</sup>, foi proposto para determinar a fração volumétrica( $\phi$ ), ou seja, a concentração das partículas em amostras de EDL-MF considerando essa alteração química nas partículas. Dessa forma, as nanopartículas apresentam um núcleo, cuja composição é definida no processo de síntese (para este trabalho é  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), e uma camada superficial rica em ferro, com composição corresponde à maguemita ( $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ver figura 4.1.

O cálculo do diâmetro da partícula é feito considerando o diâmetro do núcleo somado ao dobro da espessura da camada de maguemita, conforme a figura 4.1.

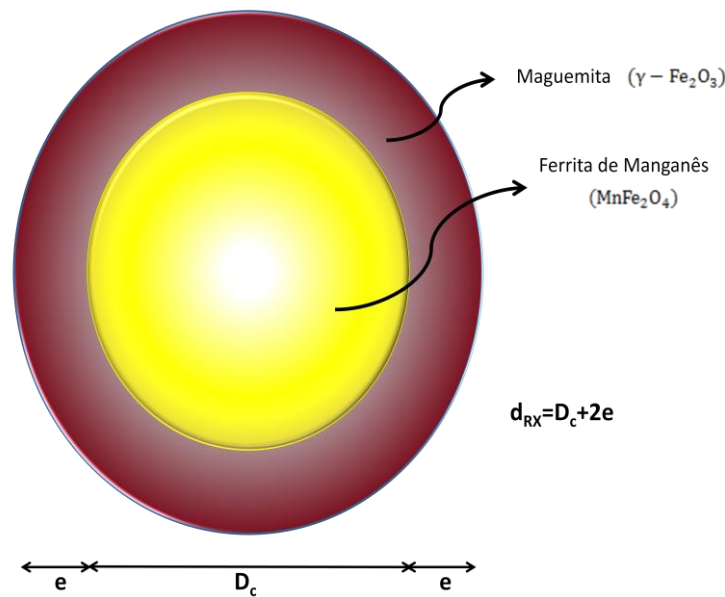
A fração volumétrica das nanopartículas de ferrita de manganês é expressa pela soma das frações volumétricas relativas ao núcleo e à superfície:

$$\phi_{\text{partícula}} = \phi_{\text{núcleo}} + \phi_{\text{superfície}} \quad (4.2)$$

De acordo com a composição de cada fase integrante da partícula,  $\phi$  pode ser expressa como a concentração de um determinado material multiplicado pelo seu volume molar ( $V_m$ ) tabelado<sup>58</sup>, como na equação 4.3:

$$\phi = [\text{Mn}^{2+}]V_m^{\text{núcleo}} + \frac{[\text{Fe}^{3+}] - 2[\text{Mn}^{2+}]}{2} V_m^{\text{superfície}} \quad (4.3)$$

em que  $[\text{Mn}]$  corresponde estequiometricamente à concentração do núcleo e  $\frac{[\text{Fe}^{3+}] - 2[\text{Mn}^{2+}]}{2}$  à concentração da superfície que são determinadas através de medidas de espectrometria de absorção atômica.



**Figura 4.1** – Cálculo do diâmetro de uma partícula considerando o modelo *core-shell*.

#### 4.1.4. PEPTIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM MEIO AQUOSO

O processo de peptização visa ao equilíbrio das energias atrativas e repulsivas presentes no sistema coloidal. Para tanto, uma mistura de água e acetona foi utilizada



em sucessivas lavagens diminuindo, assim, a força iônica. Em seguida a solução foi decantada em uma placa magnética e posteriormente foi realizada a aspiração do sobrenadante. Após vários tratamentos desse tipo, a força iônica tornou-se suficientemente pequena para permitir a dispersão das nanopartículas em uma solução de pH aproximadamente 2.

Nos EDL-MF o processo de peptização consiste na adsorção específica de grupos hidroxila anfotéricos, que promove a criação de uma densidade de carga ajustável à superfície das partículas e, conseqüentemente, previne a aglomeração por repulsão eletrostática. As partículas podem ser peptizadas em meio ácido (quando positivamente carregadas) ou em meio básico (quando negativamente carregadas), entretanto em meio neutro a carga superficial tende a zero e o coloide tende à coagulação. É importante frisar que as amostras investigadas nesta dissertação foram peptizadas somente em meio ácido.

## **4.2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA**

### **4.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

A estrutura cristalina das nanopartículas foi caracterizada a partir de medidas de difração de raios X das amostras em forma de pó, obtidas após secagem do fluido. Foi utilizada radiação Síncrotron  $\lambda = 2,063 \text{ \AA}$  para analisar as amostras Mn1 e Mn2 e radiação monocromática de  $K\alpha - \text{Cu}$  com monocromador de grafite com comprimento de onda  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$  para análise da amostra Mn3. As figuras 4.2, 4.3 e 4.4 mostram os difratogramas obtidos para as amostras de Mn1, Mn2 e Mn3, respectivamente.

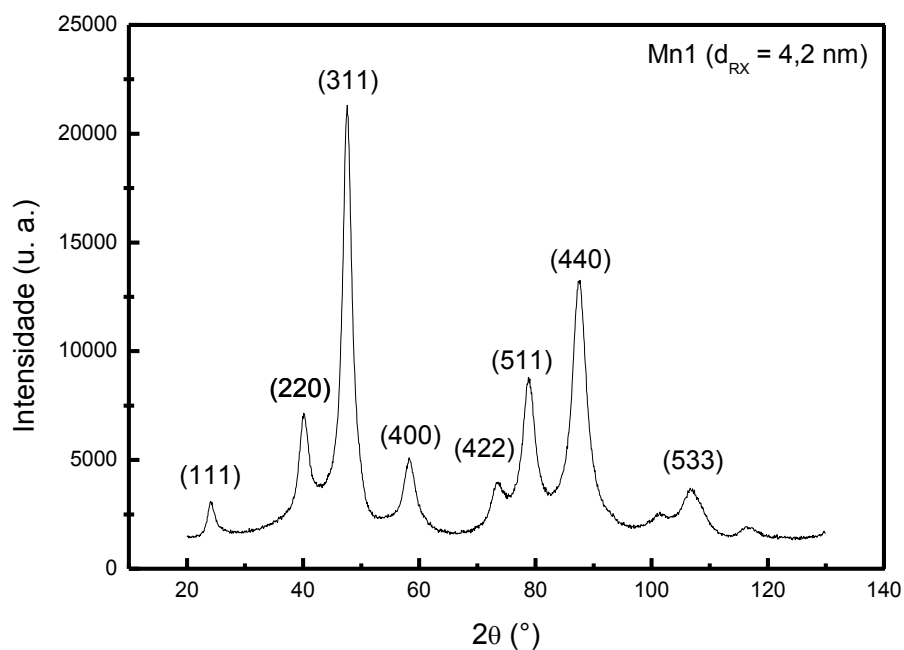


Figura 4.2 – Difratoograma da amostra de ferrita de manganês (Mn1) obtida com solução tampão de amônia ( $NH_3$ ) em pH=11.

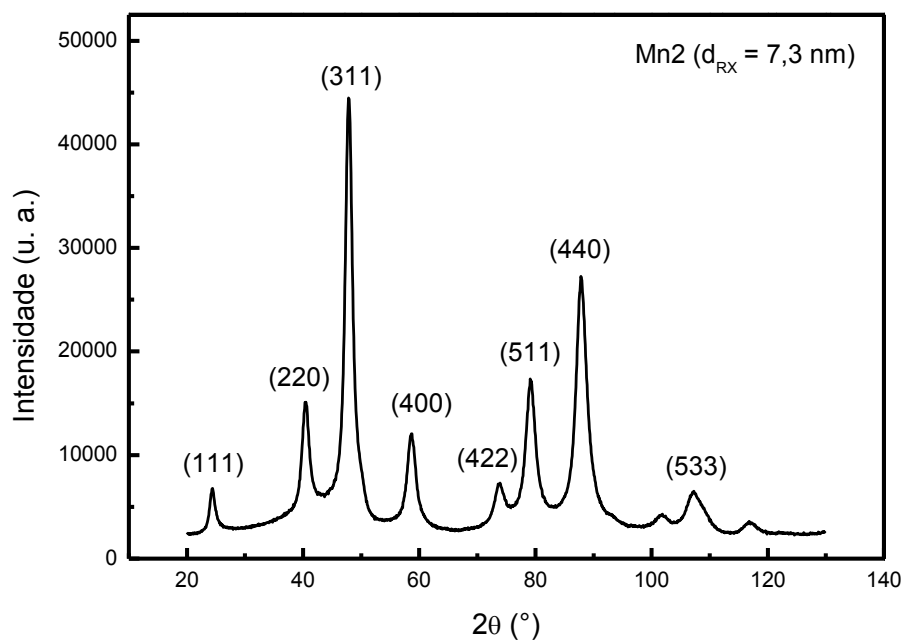
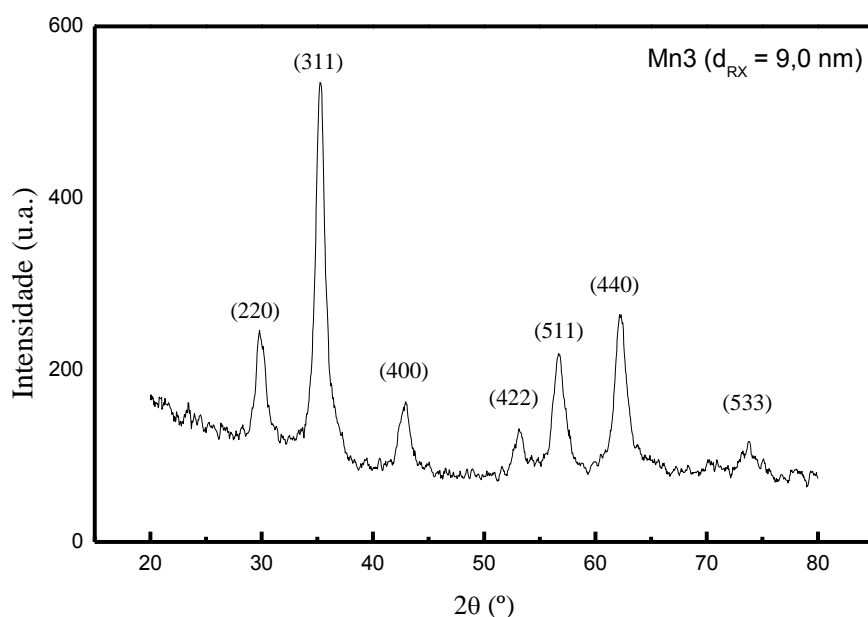


Figura 4.3 – Difratoograma da amostra de ferrita de manganês (Mn2) obtida com solução tampão de Metilamina ( $CH_3NH_2$ ) em pH=11.



**Figura 4.4** – Difractograma da amostra de ferrita de manganês (Mn3) obtida com solução tampão de amônia ( $NH_3$ ) e hidróxido de sódio ( $NaOH$ ) em pH=14.

Nas figuras, os vários picos correspondem às famílias de planos característicos da estrutura de espinélio: (111), (220), (311), (400), (422), (511) e (440). A célula de rede cúbica foi deduzida a partir da posição dos picos e tem um valor médio de 0,848 nm comparável com a norma ASTM, que apresenta valor igual a um 0,849 nm<sup>63</sup>. Os diâmetros das partículas foram obtidos a partir do pico mais intenso utilizando a equação de Scherrer:

$$d_{RX} = \frac{K_f \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.4)$$

em que  $K_f$  é um fator de forma,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raio X utilizado,  $\beta$  é a largura à meia altura do pico e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. Os diâmetros médios calculados para as amostras Mn1, Mn2 e Mn3 foram, respectivamente, iguais a 4,2 nm, 7,3 nm e 9,0 nm.

A partir desses resultados é possível perceber a influência da força da base utilizada, durante a síntese, sobre o tamanho cristalino das partículas. De fato, controlando-se todos outros parâmetros de síntese, como velocidade de adição, velocidade de agitação, temperatura, etc., a utilização de bases mais fortes aumenta a concentração hidroxiliônica do meio (pH's elevados), promovendo maior rendimento no processo de desprotonação dos aquocomplexos dos íons  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ . Isso induz à formação de partículas com maiores diâmetros, devido ao favorecimento do processo de crescimento cristalino. Em meios menos básicos, em que a concentração de espécies desprotonantes ( $OH^-$ ) é menor, o processo de nucleação é favorecido, ocasionando a formação de partículas com menores diâmetros<sup>57</sup>.

Outra questão importante é a relação da fração molar ( $\chi_{Mn^{2+}}$ ) com o diâmetro da partícula, como pode ser observado na tabela 4.1.  $\chi_{Mn^{2+}}$  aumenta consideravelmente com o aumento do diâmetro da partícula. Isso pode ser explicado levando-se em conta que a razão superfície/volume aumenta drasticamente à medida que o tamanho da partícula diminui. Em consequência, o enriquecimento superficial em ferro é proporcionalmente mais acentuado nessas partículas<sup>29</sup>.

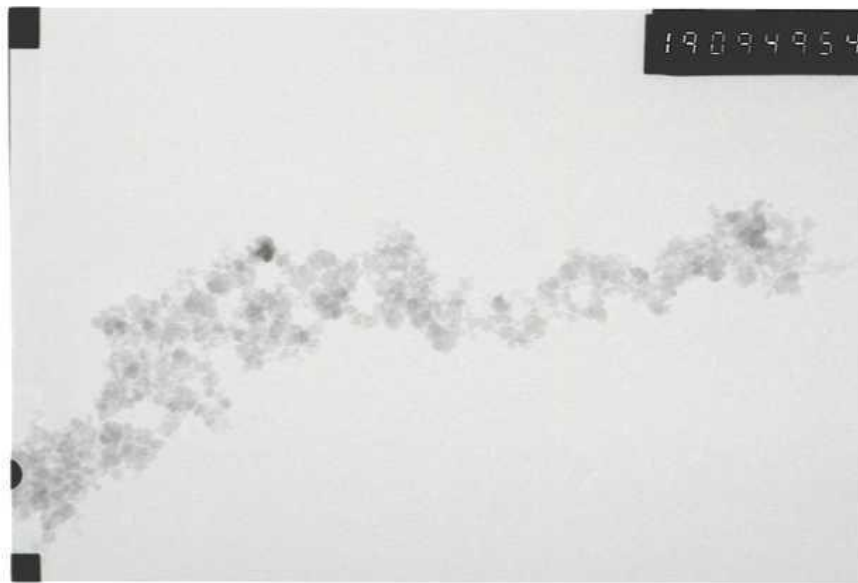
**Tabela 4.1** – Resultados das dosagens químicas efetuadas e valores das frações volumétricas dos sóis estoque para as amostras investigadas, calculadas levando-se em consideração o modelo *core-shell*.

Amostra	Base Utilizada	$d_{RX}$ (nm)	$\phi$ (%)	$\chi_{Mn^{2+}}$
Mn1	$NH_3$	4,2	7,6	0,15
Mn2	$CH_3NH_2$	7,3	7,7	0,25
Mn3	$NaOH$	9,0	6,7	0,25

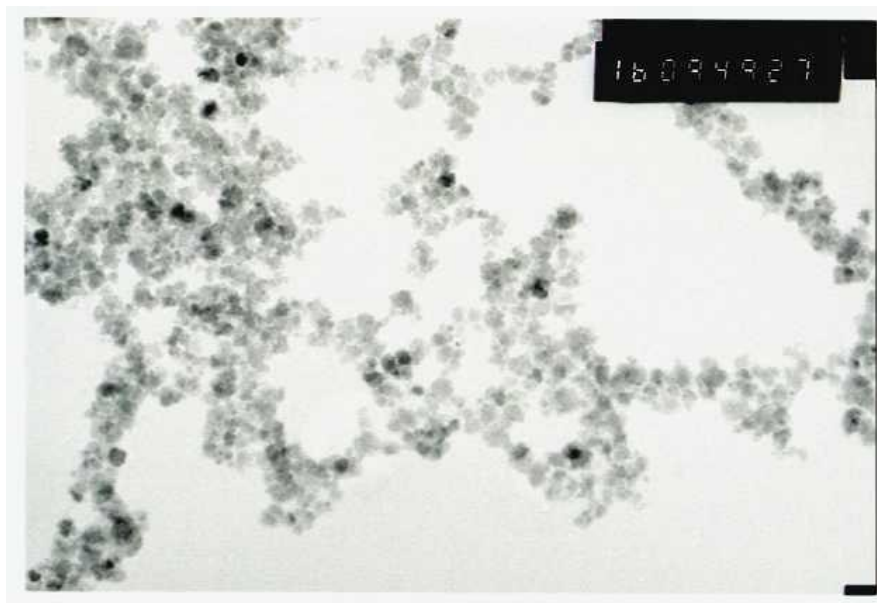
#### 4.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Além das análises feitas por difratometria de raios X, as partículas de ferrita de manganês (Mn1, Mn2 e Mn3) também foram morfológicamente analisadas por

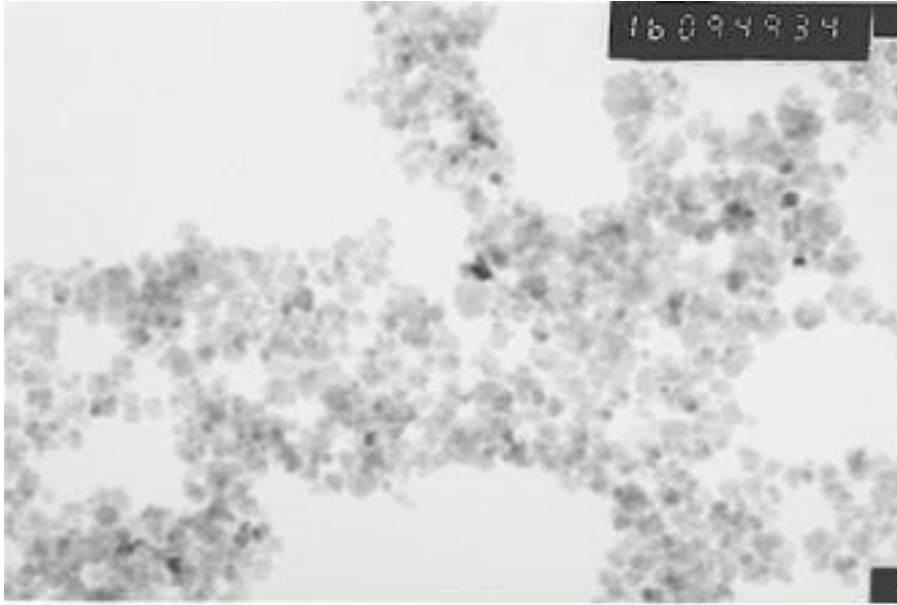
medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As micrografias das amostras estudadas estão apresentadas nas figuras 4.5, 4.6 e 4.7, e evidenciam que as partículas são aproximadamente esféricas e apresentam certa polidispersão em tamanho.



**Figura 4.5** – Imagem de MET de amostra Mn1 ( $d_{RX} = 4,2 \text{ nm}$ ) em meio fluido.



**Figura 4.6** – Imagem de MET de amostra Mn2 ( $d_{RX} = 7,3 \text{ nm}$ ) em meio fluido.

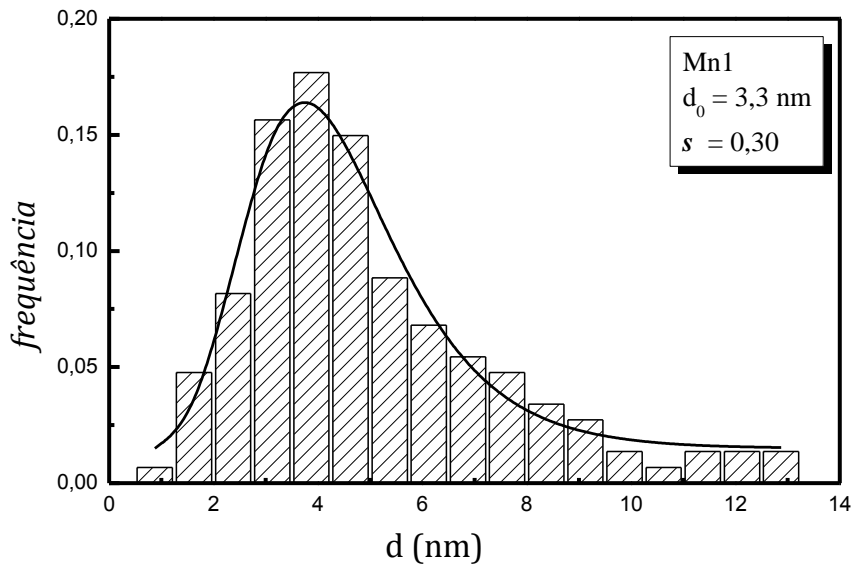


**Figura 4.7** – Imagem de MET de amostra Mn3 ( $d_{RX} = 9,0 \text{ nm}$ ) em meio fluido.

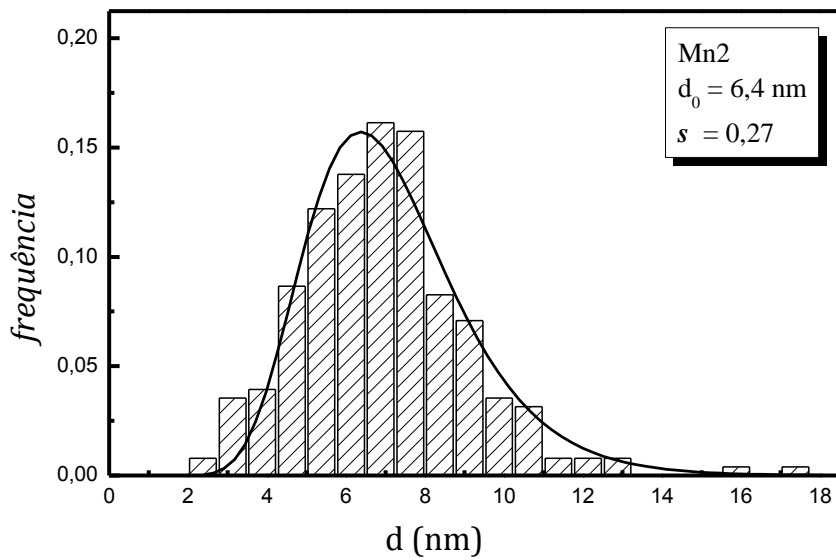
A partir dos dados das micrografias foi possível montar um histograma em tamanho, para cada amostra, relacionando o tamanho das partículas à sua frequência (ver figuras 4.8, 4.9 e 4.10). A função que melhor ajusta o histograma é a função log-normal dada por:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} \exp \left[ -\frac{1}{2s^2} \left( \ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right], \quad (4.5)$$

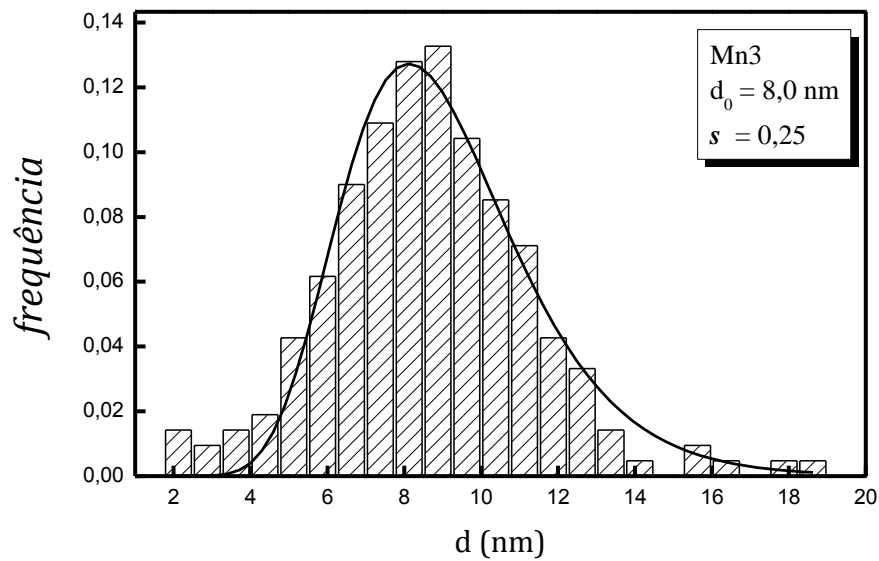
em que  $d_0$  é o diâmetro característico  $\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$  e  $s$  é a largura característica da polidispersão relacionada à distribuição. O diâmetro característico, que está relacionado com o diâmetro de raio X, é dado por  $d_{RX} = d_0 \exp(2,5s^2)$ , o diâmetro mais provável por  $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$  e o diâmetro médio por  $\langle d \rangle = d_0 \exp(+s^2/2)$ . Os valores para  $d_0$ ,  $d_{mp}$ ,  $\langle d \rangle$  e  $s$  estão compilados na tabela 4.2.



**Figura 4.8** - Histograma da polidispersão em tamanho e ajuste log-normal da amostra Mn1.



**Figura 4.9** - Histograma da polidispersão em tamanho e ajuste log-normal da amostra Mn2.



**Figura 4.10** - Histograma da polidispersão em tamanho e ajuste log-normal da amostra Mn3.

Os valores para os dados obtidos das micrografias e dos histogramas estão sistematizados na tabela 4.2. Na tabela, a amostra de menor tamanho médio foi a que apresentou o maior valor para a polidispersão.

**Tabela 4.2** – Diversos diâmetros e polidispersão obtidos para cada amostra de ferrita de manganês.

Amostra	$d_{RX}$ (nm)	$d_0$ (nm)	$d_{mp}$ (nm)	$\langle d \rangle$ (nm)	$s$
Mn1	4,2	3,3	3,6	3,5	0,30
Mn2	7,3	6,4	6,9	6,6	0,27
Mn3	9,0	8,0	8,5	8,3	0,25



### 4.3. DETERMINAÇÃO DO VALOR DE SATURAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA

A determinação do valor de saturação da densidade superficial de carga foi realizada por titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas. As titulações foram efetuadas considerando 40 mL das amostras ( $\phi \approx 1,5\%$ ) e o titulante empregado foi uma solução de hidróxido de sódio (0,09 mol/L). Para realização do procedimento foi utilizada uma bureta automática Metrohm 715 DOSIMAT. Os resultados de condutimetria foram obtidos com o condutímetro Metrohm 712 com uma célula condutimétrica especial para meio coloidal. As medidas potenciométricas foram obtidas com o pH-metro Metrohm 713, utilizando um eletrodo de pH de dupla junção, que inclui uma ponta salina para evitar o contato direto da dispersão coloidal com a membrana de vidro.

A condutividade elétrica  $\kappa$  das amostras investigadas foi determinada indiretamente pela medida da condutância correspondente da solução. A constante da célula, que depende de uma geometria da montagem experimental, foi obtida medindo-se a condutividade de uma solução-padrão de cloreto de potássio (KCl) 3 mol/L de condutividade conhecida.

A determinação potenciométrica do pH de uma solução baseia-se na medida da diferença de potencial entre a célula feita de um eletrodo de vidro sensíveis à atividade de íons de hidrogênio e de um típico eletrodo de referência de cloreto de prata. O potencial do eletrodo de vidro, que surge devido a um processo complexo na interface da membrana de vidro e que é proporcional ao pH, é medido usando um potenciostato. A medida direta do pH é obtida após a calibração do aparelho nas gamas de pH ácido e de base, utilizando soluções tampão padrão (Merck) de pH igual a 4, 7 e 9, respectivamente.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICAS CONDUTIMÉTRICAS SIMULTÂNEAS

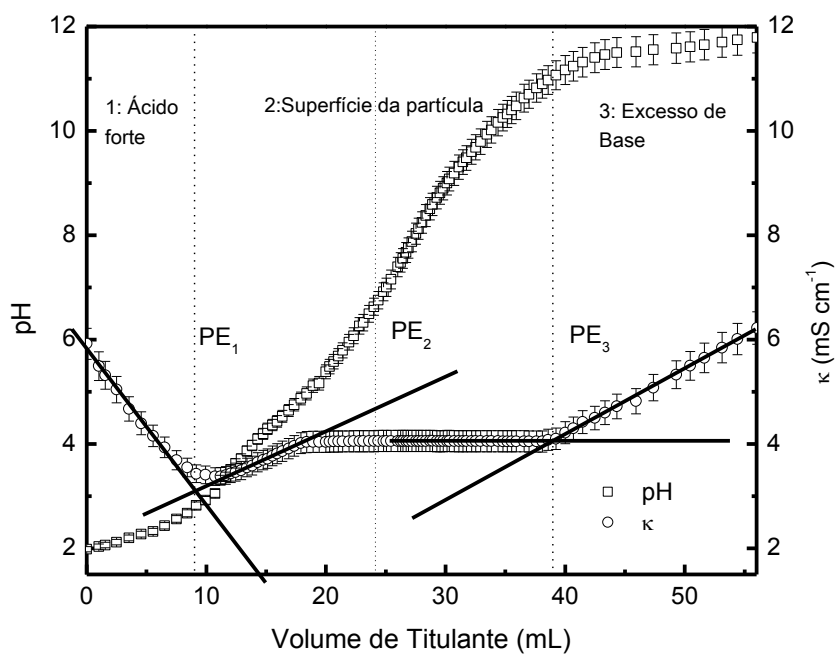
Conforme discussão abordada no tópico 2.3 desta dissertação, o Método Potenciométrico Condutimétrico foi utilizado na determinação da densidade superficial de carga das três amostras investigadas.

Nas figuras 5.1, 5.2 e 5.3 estão evidenciados os pontos de equivalência  $EP_1$ ,  $EP_2$  e  $EP_3$ , identificados pela extrapolação das porções lineares da curva condutimétrica<sup>64</sup>.  $EP_2$  foi identificado tomando-se metade do volume de titulante gasto entre  $EP_1$  e  $EP_3$ , ou seja, a semissoma de  $EP_1$  e  $EP_3$ . As constantes de equilíbrio ( $pK_1$  e  $pK_2$ ) foram calculadas utilizando as equações 2.13 e 2.14, e os resultados estão sistematizados na tabela 5.1.

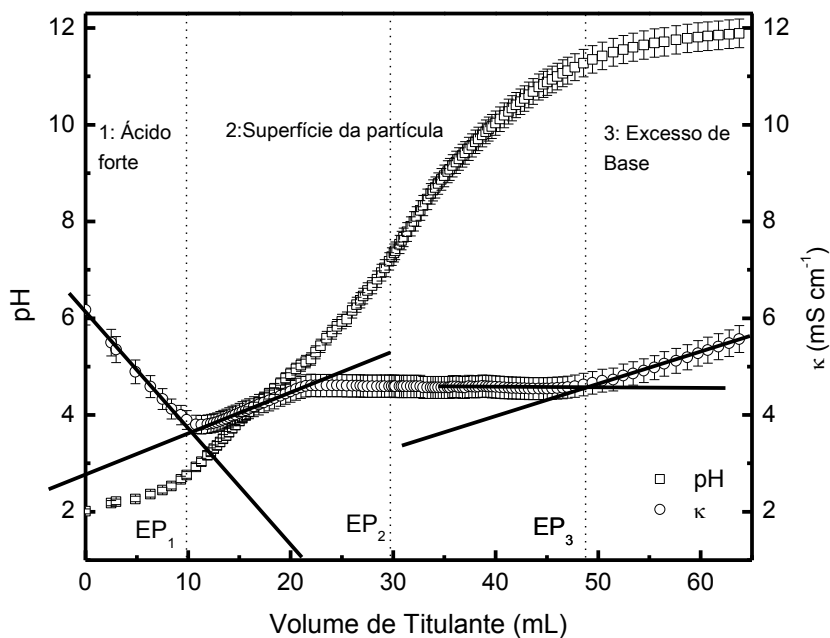
**Tabela 5.1** – Sistematização dos dados obtidos a partir das medidas de potenciometria e condutimetria.

Amostra	$pK_1$	$pK_2$
Mn1	4,6	9,4
Mn2	4,8	9,9
Mn3	4,9	8,9

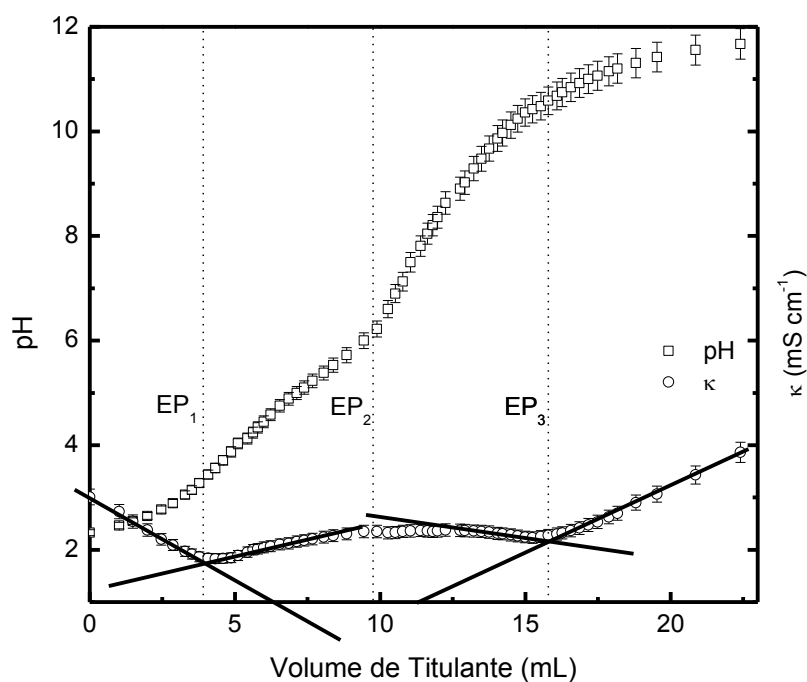
Os resultados das curvas de titulação obtidas confirmam que o sistema coloidal magnético comporta-se como uma mistura de ácidos forte e fraco diprótico, sendo este resultado das propriedades ácido-base de Brønsted da superfície das nanopartículas. Como se pode verificar na tabela anterior, os valores de  $pK$  são próximos entre si, mostrando que a acidez relativa desses sítios não varia significativamente com o tamanho da nanopartícula.



**Figura 5.1** - Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas para a amostra Mn1.



**Figura 5.2** - Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas para a amostra Mn2.



**Figura 5.3** - Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas para a amostra Mn3.

## 5.2. VALOR DE SATURAÇÃO E pH-DEPENDÊNCIA DA CARGA SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS INVESTIGADAS

Como já era esperado, a densidade superficial de carga das amostras investigadas revelaram sua dependência com o pH. Genericamente<sup>14</sup>:

- em pH's extremos ( $\text{pH} \leq 3$  e  $\text{pH} \geq 11$ ) a superfície da partícula tende à saturação em carga,
- em regiões de pH próximos à neutralidade, a partícula apresenta carga total nula (devido ao Ponto de Carga Nula – PCN, ponto em que a concentração de sítios superficiais é nula)

Nas figuras 5.4 são apresentadas a pH dependência para as três amostras investigadas neste trabalho.

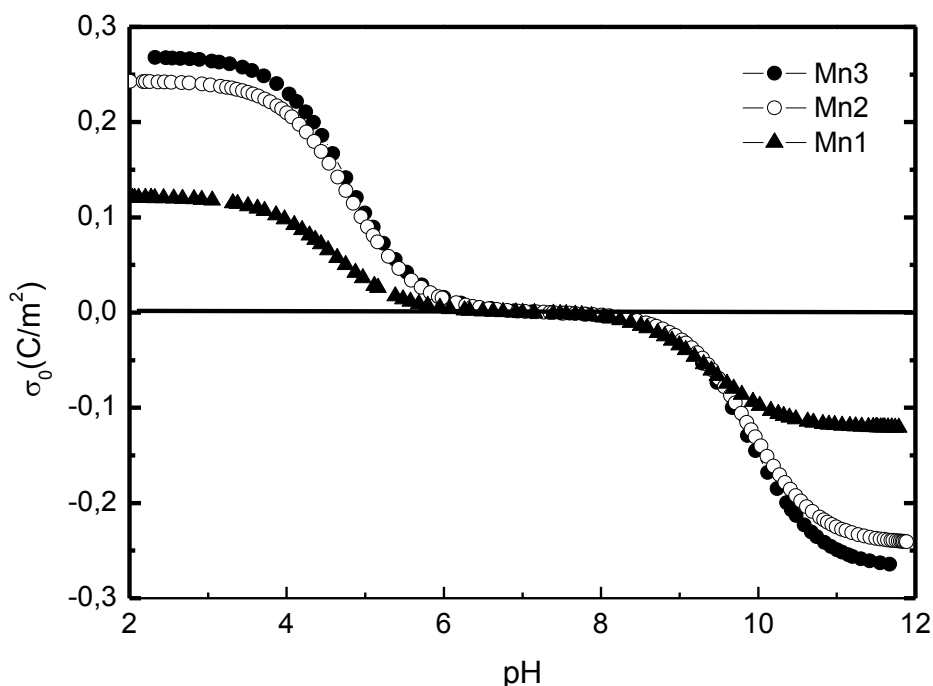


Figura 5.4 – pH-dependência da densidade superficial de carga para Mn1, Mn2 e Mn3. Em condições de baixa força iônica,  $\text{pH} \leq 3$  ou  $\text{pH} \geq 11$  favorecem a saturação em carga para as partículas.

Como pode ser observado, a caracterização quantitativa da densidade superficial de carga pH-dependente revela boa concordância com as observações empíricas: próximo ao PCN a densidade carga tende a zero e em regiões de  $\text{pH} \leq 3$  ou  $\text{pH} \geq 11$  a partícula encontra-se saturada em carga. Nessas condições, e sob regimes de força iônica convenientes, as partículas coagulam em pH's neutros e mantêm-se cineticamente estáveis em pH's ácidos ou básicos. As três amostras investigadas apresentaram padrões de pH-dependência semelhantes entre si, entretanto, os valores de saturação são distintos e mostram bom acordo com a literatura<sup>14</sup>. De fato, em EDL-MF nanopartículas de menor tamanho apresentam menor valor de saturação de carga estrutural em decorrência dos efeitos de confinamento espacial à escala nanométrica.

**Tabela 5.2** - Valores de densidade de saturação de carga para as três amostras investigadas. Os resultados revelam-se em bom acordo com a literatura.

<b>Amostra</b>	<b><math> \sigma_0^{\text{sat}} </math> (C/m<sup>2</sup>)</b>
<b>Mn1</b>	0,13
<b>Mn2</b>	0,23
<b>Mn3</b>	0,27

### **5.3. INFLUÊNCIA DA POLIDISPERSÃO EM TAMANHO NO VALOR DA CARGA SUPERFICIAL**

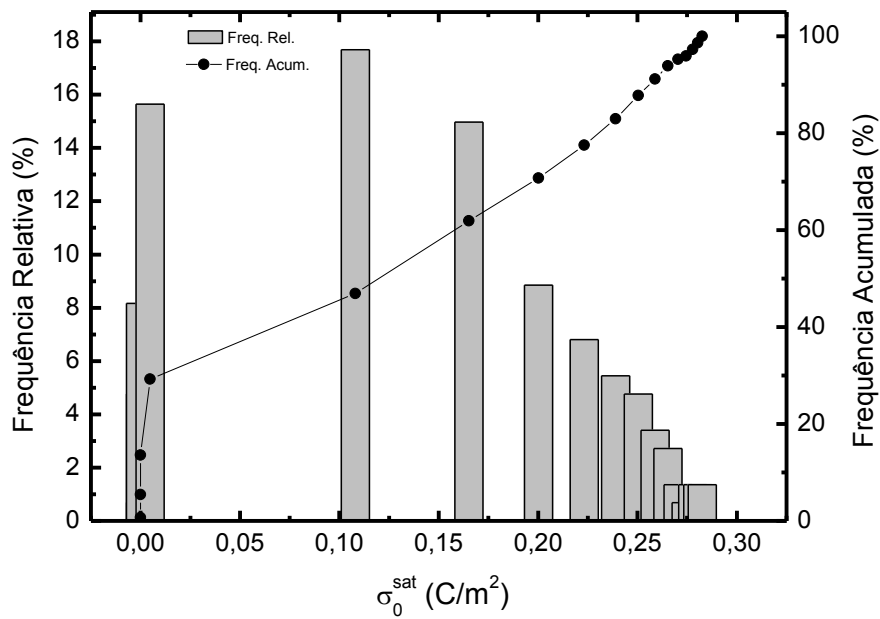
A dependência do valor da carga superficial das nanopartículas com o pH tem um papel fundamental na estabilidade coloidal e nas propriedades reológicas dos fluidos magnéticos do tipo EDL. De modo geral, os métodos de determinação da carga superficial em EDL-MF consideram um sistema monodisperso de nanopartículas. No entanto, o sistema coloidal magnético apresenta certa polidispersão em tamanho. Como o valor de saturação da carga superficial depende do diâmetro da partícula, isso significa que, para um valor fixo de pH, existem nanopartículas com diferentes valores de densidade superficial de carga. Assim, torna-se essencial investigar a influência da polidispersão em tamanho no valor de saturação da carga superficial de nanopartículas de EDL-MF.

#### **5.3.1. HISTOGRAMA DE CARGA SUPERFICIAL**

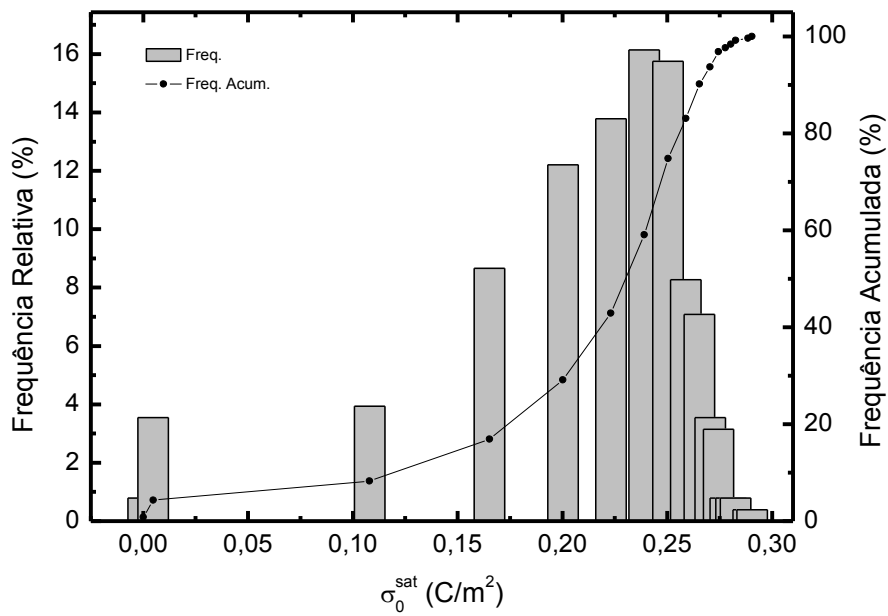
Como já discutido, a partir dos dados obtidos das análises granulométricas magnéticas das curvas de magnetização ou, mais diretamente, a partir de imagens de microscopia eletrônica é possível elaborar um histograma do diâmetro das nanopartículas. O ajuste dos resultados experimentais é feito usualmente por uma função do tipo log-normal ou de distribuição gama, de onde se extraem parâmetros importantes como o diâmetro mais provável, o diâmetro característico e o valor da polidispersão em tamanho da amostra.

Na presente dissertação, objetivando-se caracterizar qualitativamente e quantitativamente a influência da polidispersão no valor da carga das nanopartículas de EDL-MF, foram elaborados os histogramas de carga superficial para as amostras investigadas. Para isso, calcularam-se os módulos dos valores de saturação da densidade superficial de carga em função do tamanho, de acordo com o modelo proposto por Campos e colaboradores<sup>14</sup> (Eq. 2.16), considerando-se as contagens em número de partículas *versus* diâmetro obtidas pela análise das micrografias de MET.

As figuras 5.5, 5.6 e 5.7 mostram os histogramas de carga superficial obtidos para as amostras Mn1, Mn2 e Mn3, respectivamente. Ao contrário do histograma de tamanho (Figuras 4.8, 4.9 e 4.10), que exibe uma distribuição contínua, o histograma de carga superficial apresenta uma distribuição discreta. Como se pode notar, os resultados revelam padrões claramente distintos quando se comparam a amostra de menor tamanho médio (Mn1) e as de maiores diâmetros (Mn2 e Mn3). De fato, o perfil da frequência absoluta na amostra Mn1 apresenta um crescimento inicialmente abrupto e depois aproximadamente linear, enquanto que para as amostras Mn2 e Mn3 esse crescimento é sigmoideal. Conclui-se, portanto, que, para as amostras de maior tamanho médio, a maioria das nanopartículas apresenta valor de saturação de carga superficial em torno daquele da carga superficial mais provável, representado pela moda da distribuição. Já para a amostra de menor tamanho médio, as nanopartículas apresentam uma distribuição mais dispersa, sendo que uma fração significativa, em torno de 20%, apresenta valor de saturação da densidade superficial de carga nulo. Esse comportamento não chega a ser uma surpresa, pois, de acordo com a literatura, as amostras de menor tamanho médio geralmente apresentam maior polidispersão em tamanho e, no caso particular da amostra Mn1, há uma fração importante de nanopartículas com diâmetro inferior ao diâmetro crítico, abaixo do qual os sítios metálicos superficiais não são potencialmente carregáveis devido aos efeitos de interface e de tamanho finito que se tornam críticos nessa faixa de tamanho.

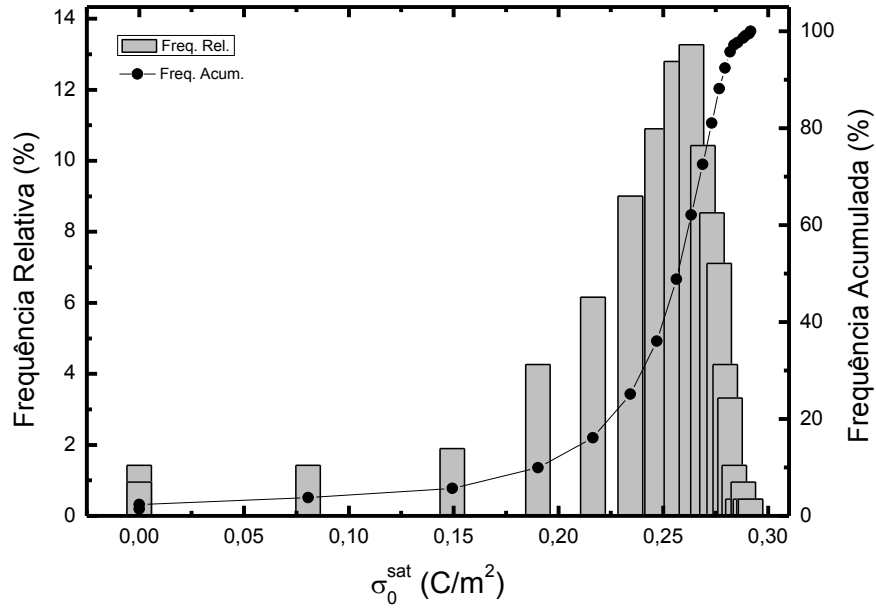


**Figura 5.5** - Histograma de carga superficial para a amostra Mn1, em que se destacam as frequências relativa e acumulada.



**Figura 5.6** - Histograma de carga superficial para a amostra Mn2, em que se destacam as frequências relativa e acumulada.





**Figura 5.7** - Histograma de carga superficial para a amostra Mn3, em que se destacam as frequências relativa e acumulada.

### 5.3.2. MODELO DE DISTRIBUIÇÃO BIDISPERSA

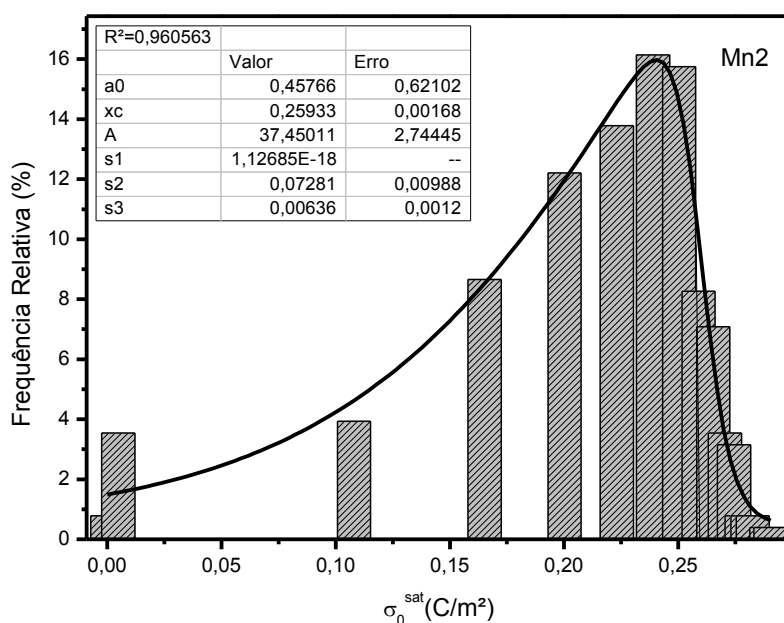
Visando à descrição quantitativa da influência da polidispersão no valor de saturação da carga superficial de nanopartículas de EDL-MF, os histogramas de carga obtidos foram ajustados com o auxílio do *software Origin® 8.0*. A lei de distribuição que melhor correlacionou os dados foi a função sigmoideal dupla assimétrica, dada pela expressão:

$$f(x) = a_0 + A \left[ \frac{1}{1 + e^{-\frac{x - x_c + \frac{s_1}{2}}{s_2}}} \left( 1 - \frac{1}{1 + e^{-\frac{x - x_c - \frac{s_1}{2}}{s_3}}} \right) \right], \quad (5.1)$$

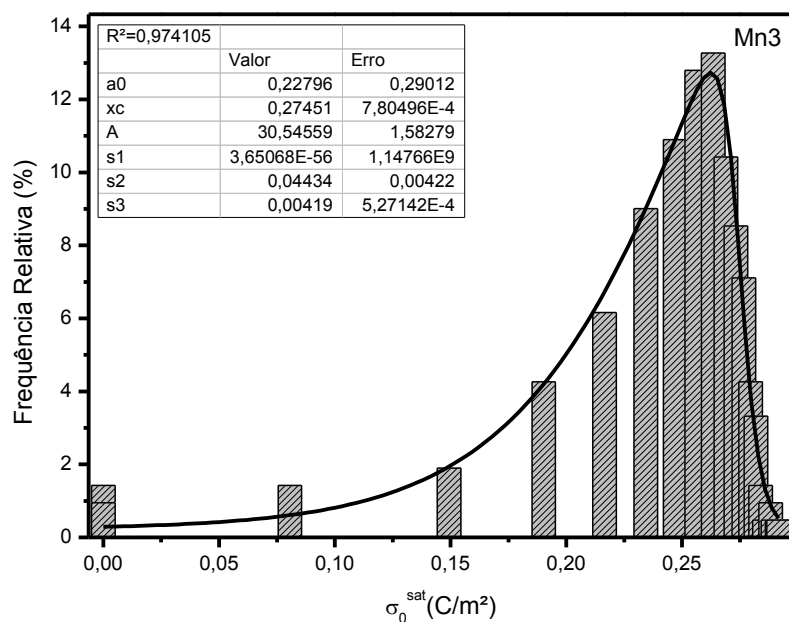
em que  $a_0$  é o deslocamento da linha base no eixo das ordenadas,  $A$  a amplitude,  $x_c$  o centro ou centroide da distribuição no eixo das abscissas, e  $s_1$ ,  $s_2$  e  $s_3$  são parâmetros associados à largura à meia altura da distribuição, que serão discutidos mais adiante.

A lei de distribuição sigmoidal dupla assimétrica é amplamente utilizada em métodos de regressão não linear, sobretudo em procedimentos para separação de picos. Mais precisamente, tem sido aplicada em estudos envolvendo diversas áreas como a ciência de materiais<sup>65</sup>, a física nuclear<sup>66</sup>, o desenvolvimento de semicondutores<sup>67,68</sup>, a eletroquímica<sup>69</sup> e até mesmo a botânica<sup>70</sup>. O grande desafio, sem dúvida, é associar os parâmetros obtidos da regressão não linear às propriedades mensuráveis do sistema estudado.

As figuras 5.8 e 5.9 mostram os histogramas de carga superficial das amostras Mn2 e Mn3 ajustados pela distribuição sigmoidal dupla assimétrica. No *inset* das figuras listam-se os parâmetros obtidos do ajuste, bem como o coeficiente de correlação.



**Figura 5.8** - Histogramas de carga superficial da amostra Mn2 ajustada pela distribuição sigmoidal dupla assimétrica. No *inset* estão listados os parâmetros do ajuste, bem como o coeficiente de correlação.



**Figura 5.9** - Histogramas de carga superficial da amostra Mn3 ajustada pela distribuição sigmoidal dupla assimétrica. No *inset* estão listados os parâmetros do ajuste, bem como o coeficiente de correlação.

A boa qualidade dos ajustes pela função sigmoidal dupla assimétrica, de acordo com os valores dos coeficientes de correlação obtidos, permite que as peculiaridades trazidas pela polidispersão em carga superficial sejam estimadas por meio de uma distribuição bidispersa. Em termos de densidade superficial de carga, isso equivale a considerar a amostra de coloide magnético como sendo composta por apenas duas frações de nanopartículas:  $\alpha$ , de menor valor de saturação de carga superficial e  $\beta$ , de maior valor de saturação de carga superficial. No contexto dessa modelização, mostra-se razoável adotar os princípios abaixo, que relacionam os parâmetros da função de distribuição sigmoidal dupla assimétrica à distribuição bidispersa proposta:

- as frações  $\alpha$  e  $\beta$  são distintas a partir do valor do parâmetro  $x_c$ , sendo que as nanopartículas com  $|\sigma_0^{sat}| < x_c$  compõem a fração  $\alpha$  enquanto as nanopartículas com  $|\sigma_0^{sat}| > x_c$  compõem a fração  $\beta$ ;

- as frações  $\alpha$  e  $\beta$  apresentam um valor absoluto característico de densidade de carga superficial ( $|\sigma_0^\alpha|$  e  $|\sigma_0^\beta|$ ), que é obtido pela média ponderada dos valores de saturação de carga superficial das nanopartículas de cada fração;
- as frequências de cada fração devem ser estimadas a partir da frequência relativa correspondente aos valores de  $|\sigma_0^\alpha|$  e  $|\sigma_0^\beta|$ , de acordo com ajuste da distribuição sigmoidal dupla assimétrica;
- $s_2$  e  $s_3$  representam a largura da distribuição das frações  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente; e
- as nanopartículas de cada amostra apresentam um valor mais provável de densidade superficial de carga à saturação ( $|\sigma_0^{mp}|$ ), que corresponde ao pico da distribuição polidispersa, bem como um valor médio ( $|\sigma_0^m|$ ), dado pela média ponderada de  $|\sigma_0^\alpha|$  e  $|\sigma_0^\beta|$ , considerando-se a frequência de cada fração.

É importante ressaltar que os parâmetros  $a_0$ ,  $A$  e  $s_1$  não têm relevância no escopo de nossa modelização e, por isso, não serão discutidos neste trabalho.

A partir das considerações do modelo de distribuição bidispersa, descritas acima, listam-se na tabela 5.3 os valores calculados de  $|\sigma_0^\alpha|$ ,  $|\sigma_0^\beta|$ ,  $|\sigma_0^{mp}|$ ,  $s_2$  e  $s_3$  para as amostras Mn2 e Mn3.

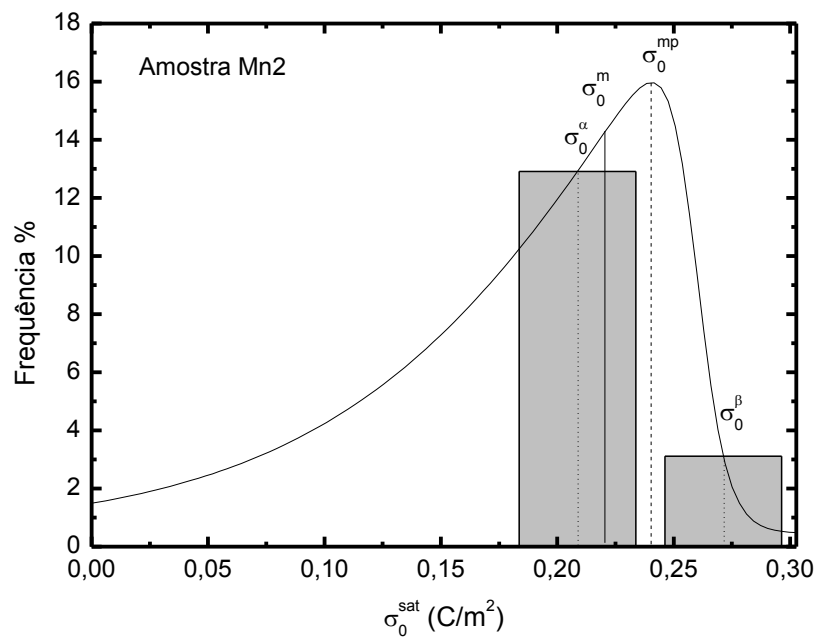
**Tabela 5.3** – Valores calculados dos parâmetros obtidos com a modelização proposta

Amostra	$ \sigma_0^\alpha $ (C/m <sup>2</sup> )	$ \sigma_0^\beta $ (C/m <sup>2</sup> )	$ \sigma_0^{mp} $ (C/m <sup>2</sup> )	$s_2$	$s_3$
Mn2	0,21	0,27	0,24	0,078	0,0066
Mn3	0,24	0,28	0,26	0,044	0,0042

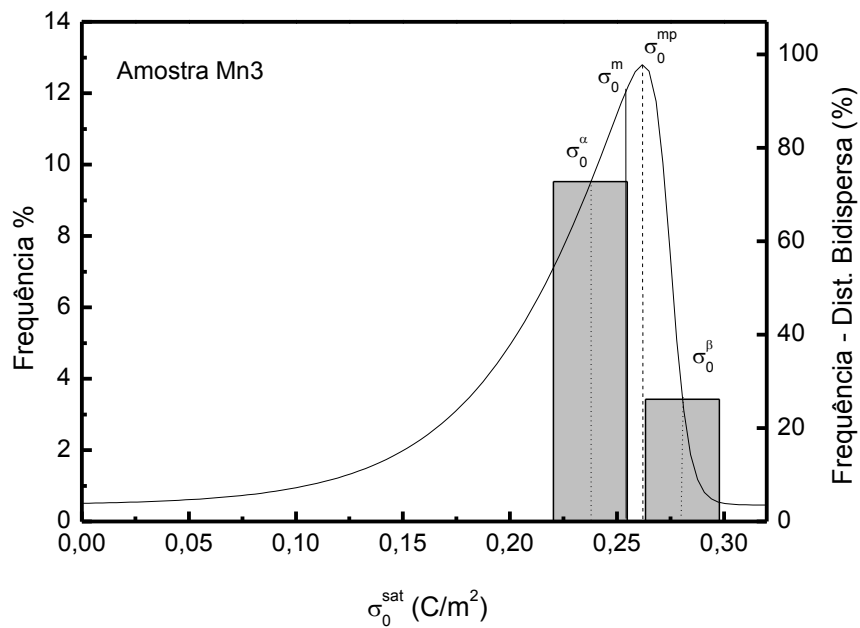
De acordo com o modelo de distribuição bidispersa proposto e com os resultados do ajuste, podem ser inferidas algumas propriedades das amostras. No caso da Mn2, a fração  $\alpha$  corresponde a 80,3%, com  $|\sigma_0^\alpha| = 0,21 \pm 0,078$  C/m<sup>2</sup>, enquanto a fração  $\beta$  corresponde a 19,7%, com  $|\sigma_0^\beta| = 0,27 \pm 0,0066$  C/m<sup>2</sup>. Analogamente, para a amostra Mn3 a fração  $\alpha$  corresponde a 27,4%, com  $|\sigma_0^\alpha| = 0,24 \pm 0,044$  C/m<sup>2</sup>,

enquanto a fração  $\beta$  corresponde a 73,6%, com  $|\sigma_0^\beta| = 0,28 \pm 0,0042 \text{ C/m}^2$ . Como pode ser visto, para ambas as amostras a largura da distribuição da fração  $\alpha$  é bem superior à da  $\beta$ . Esse resultado já era esperado, uma vez que para diâmetros menores a polidispersão é mais importante, o que se reflete também em uma maior dispersão em carga superficial.

As figuras 5.10 e 5.11 mostram os perfis de distribuição em carga superficial com a função sigmoïdal dupla assimétrica e com o modelo bidisperso, destacando-se os valores de densidade superficial de carga no contexto da modelização proposta no trabalho.



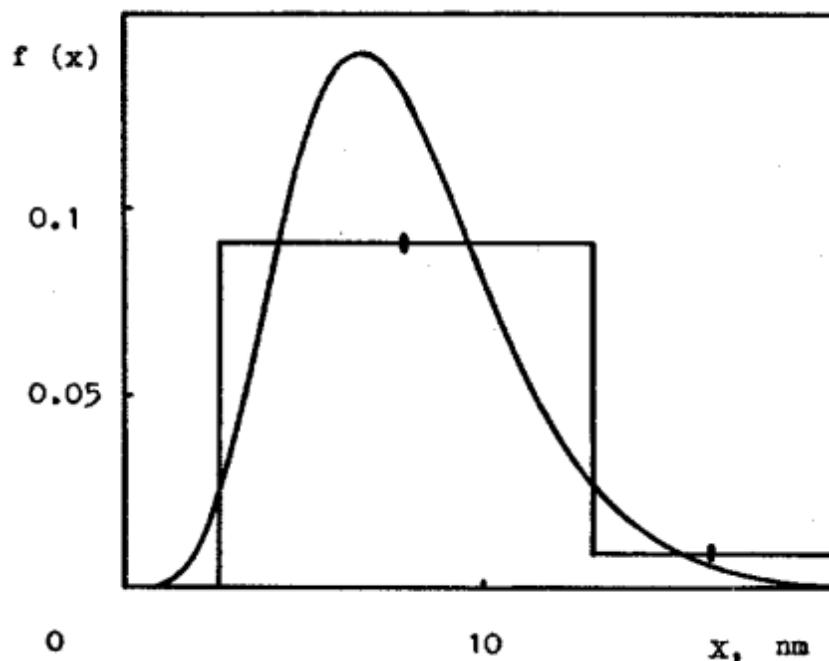
**Figura 5.10** – Perfis de distribuição de carga superficial de saturação da amostra Mn2.



**Figura 5.11** – Perfis de distribuição de carga superficial de saturação da amostra Mn3.

Com relação à amostra Mn1, a função de distribuição sigmoide dupla assimétrica não se mostrou adequada para ajustar o histograma de carga superficial, fornecendo um menor valor para a qualidade do ajuste ( $R^2 = 0,81077$ ). Dessa forma, nossa modelização de distribuição bidispersa não se aplica à amostra Mn1. Sem dúvida, esse comportamento está relacionado às características estruturais de suas nanopartículas, que apresentam o menor diâmetro médio e o maior valor de polidispersão em tamanho das amostras investigadas neste trabalho.

O uso de distribuições bidispersas para investigar o comportamento e as propriedades de coloides magnéticos tem sido reportado na literatura. Ivanov<sup>71,72</sup> investigou a influência da temperatura, da intensidade do campo magnético e da força iônica na estabilidade coloidal de fluidos magnéticos, levando-se em consideração a polidispersão em tamanho. A distribuição real em tamanho foi substituída, com sucesso, por um modelo de distribuição bidispersa (figura 5.12), em que as frações e os tamanhos médios correspondentes foram determinados com o auxílio de medidas de magnetização.



**Figura 5.12** - Perfis de distribuição em tamanho log-normal e bidispersa retirada da referência<sup>71</sup>.

Mais recentemente, Jian Li e Decai Li<sup>73</sup> publicaram um artigo de revisão, no qual utilizaram uma distribuição magneticamente bidispersa, ao invés de um sistema polidisperso em tamanho, para investigar as interações magnéticas dipolares em nanopartículas de ferritas utilizadas em ferrofluidos, objetivando-se discutir aprimorar as teorias gerais de fluidos magnéticos. Para isso sintetizaram dois tipos diferentes de nanopartículas, com diferentes valores de magnetizações à saturação, visando a simular o sistema bidisperso. Os resultados experimentais mostraram que esses sistemas magneticamente bidispersos permitem tanto simular a magnetização dos ferrofluidos, quanto detectar novos fenômenos físicos e potenciais aplicações.

### 5.3.3. ANÁLISE COMPARATIVA

Os resultados de densidade superficial de carga discutidos na seção 5.2 foram obtidos considerando-se as amostras como um *ensemble* de nanopartículas monodispersas em tamanho, com diâmetro médio determinado por medidas de

difração de raios X, de acordo com o formalismo de Scherrer. Contudo, por meio do ajuste do histograma de diâmetros obtido a partir das micrografias de MET (tópico 4.2.2), pode-se calcular a área total da superfície das nanopartículas levando-se em consideração a contribuição ponderada de todas elas. Assim, com esse valor de área, pode-se determinar um valor de saturação da densidade superficial de carga estimando a influência da polidispersão em tamanho.

Os momentos da distribuição associados à função log-normal são definidos por<sup>74</sup>:

$$\langle d^n \rangle = \int d^n P(d) dd = d_0^n e^{\left(\frac{n^2 s^2}{2}\right)}. \quad (5.2)$$

Então, a área com a contribuição ponderada de todas as nanopartículas  $A_T$  é dada por:

$$\begin{aligned} A_T &= N_p \int A(d) P(d) dd = N_p \pi \langle d^2 \rangle \\ A_T &= N_p \pi d_0^2 e^{2s^2} \end{aligned} \quad (5.3)$$

em que  $d_0$  é o diâmetro característico e  $s$  o valor da polidispersão, obtidos pelo ajuste do histograma em tamanho com a função log-normal, e  $N_p$  é o número total de partículas magnéticas da amostra. Portanto, a densidade superficial de carga com a contribuição ponderada em tamanho das nanopartículas pode ser calculada pela expressão:

$$\sigma_0^{\ell n} (pH) = \frac{FV}{N_p \pi d_0^2 e^{2s^2}} \left( \frac{10^{-2pH} - 10^{-(pK_1 + pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH + pK_1)} + 10^{-(pK_1 + pK_2)}} \right) C_T \quad (5.4)$$



Como visto no t3pico anterior, prop3e-se nesta disserta33o um modelo bidisperso em carga superficial para as nanopart3culas de EDL-MF, segundo a lei depend3ncia com o tamanho do valor de satura33o da densidade superficial de carga proposta recentemente por Campos e colaboradores<sup>14</sup>. Nessa distribui33o bidispersa em carga, o valor de satura33o m3dio  $|\sigma_0^m|$  3 dado pela m3dia ponderada de  $|\sigma_0^\alpha|$  e  $|\sigma_0^\beta|$ , em que o peso 3 a frequ3ncia de cada fra33o.

**Tabela 5.4** - Valores de satura33o da carga superficial obtidas com as diferentes modeliza33es.

Amostra	$ \sigma_0 $ , (C/m <sup>2</sup> )	$ \sigma_0^{\ell n} $ (C/m <sup>2</sup> )	$ \sigma_0^m $ (C/m <sup>2</sup> )
<b>Mn1</b>	0,13	0,18	*
<b>Mn2</b>	0,23	0,26	0,22
<b>Mn3</b>	0,27	0,30	0,25

A tabela 5.4 compara os valores de  $|\sigma_0|$ ,  $|\sigma_0^{\ell n}|$  e  $|\sigma_0^m|$  para as amostras investigadas a fim de se comparar as diferentes considera33es sobre a polidispers3o em tamanho no valor de satura33o da carga superficial das nanopart3culas de EDL-MF.

Como se pode verificar, os valores de satura33o m3dios da carga superficial determinados com o modelo de distribui33o bidispersa proposto est3o em excelente acordo com os valores obtidos com o m3todo tradicional. Destaca-se novamente que para a amostra de menor tamanho m3dio, Mn1, a ajuste para o modelo bidisperso n3o foi poss3vel. Quando se consideram os momentos da distribui33o em di3metro associados 3 fun33o log-normal, os valores apresentam menor acordo. O erro absoluto associado 3 determina33o do di3metro das nanopart3culas pela microscopia eletr3nica de transmiss3o afeta significativamente o valor da 3rea total das nanopart3culas (equa33o 5.3). Considerando-se um erro de 10% para essa determina33o, isso significa um erro total de 20% na 3rea total, o que pode justificar a discrep3ncia nos valores de satura33o de carga superficial em apre3o.

Para se investigar a influ3ncia da polidispers3o em tamanho no valor de satura33o da carga superficial em EDL-MF de forma mais precisa, o ideal seria se comparar amostras monodispersas e polidispersas. Contudo, como j3 discutido,

independentemente do método de preparação, amostras de EDL-MF sempre apresentam polidispersão em tamanho. Para se reduzir essa polidispersão existem métodos de triagem de tamanho, realizados a partir da dependência do diagrama de fase com a força iônica e com a fração volumétrica das nanopartículas. A grande dificuldade é que esses métodos são bem eficientes para a redução da polidispersão em fluidos magnéticos aquosos com nanopartículas funcionalizadas como as citratadas<sup>15</sup>. Para os EDL-MF a literatura ainda não registra estratégias eficientes para a obtenção de sois monodispersos. Dessa forma, na maioria das vezes recorre-se a abordagens teóricas para a interpretação do comportamento desses materiais, como feito nesta dissertação.

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Em geral, os métodos de determinação da carga superficial de partículas de coloides liofóbicos não levam em consideração sua polidispersão em tamanho, parâmetro intrínseco às estratégias de preparação desses materiais. Inserido nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo geral a investigação da dependência da densidade superficial de carga de EDL-MF com a distribuição em tamanho das nanopartículas. Foram investigados os histogramas de carga superficial de amostras de coloides magnéticos aquosos à base de nanopartículas *core-shell* do tipo  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ - $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  de três tamanhos médios distintos, segundo a lei de dependência com o tamanho do valor de saturação da densidade superficial de carga proposta na literatura.

A partir do *fitting* dos histogramas de carga superficial com uma função de distribuição do tipo sigmoidal dupla assimétrica, foi proposto um modelo de distribuição bidispersa em densidade superficial de carga para as nanopartículas das amostras investigadas. Com a modelização, foi possível estimar as peculiaridades de um sistema polidisperso em carga superficial considerando-se apenas duas frações de nanopartículas com uma carga superficial de saturação média determinada. Entretanto, o modelo proposto não foi satisfatório para a amostra de menor tamanho médio. De fato, somado ao menor tamanho cristalino das nanopartículas, a maior polidispersão em tamanho associada a essa amostra não permitiu se subdividir a população de nanopartículas em apenas duas frações.

Os valores de saturação médios da carga superficial determinados utilizando o modelo proposto estão em excelente acordo com os valores obtidos por métodos tradicionais. Ressalta-se que uma forma mais precisa de investigação da influência da polidispersão em tamanho no valor de saturação da carga superficial em EDL-MF é a comparação de amostras mono e polidispersas. Entretanto, na literatura não se encontram métodos experimentais eficientes para obtenção de amostras de partículas do tipo EDL-MF monodispersas em tamanho. Em decorrência, comumente se utilizam abordagens teóricas, principalmente modelos de distribuição bidispersa, para sistematizar o comportamento magnético e magnético-óptico desses tipos de coloides. Paralelamente, o diferencial deste trabalho foi a proposição de uma abordagem

semelhante, porém para tratar as propriedades de carregamento dos sítios superficiais das nanopartículas.

Conclui-se, portanto, que apesar de a polidispersão ser uma característica que influencia várias propriedades dos sistemas coloidais magnéticos, no caso das amostras investigadas, ela não foi determinante para o valor da densidade superficial de carga. Quanto à efetividade do método proposto, para partículas de maiores diâmetros, em que a polidispersão não é proporcionalmente tão significativa, o método retorna bons resultados se comparados aos obtidos por métodos tradicionais.

Finalmente, deve-se destacar que esta dissertação gera perspectivas importantes, pois no futuro breve pretende-se aplicar a mesma modelização no estudo da carga superficial de coloides magnéticos à base de nanopartículas funcionalizadas com tartarato e citrato. Nesse caso, experimentalmente é possível se obter um maior controle da distribuição em tamanho, de modo que será possível comparar valores de carga superficial de amostras mono e polidispersas.

## REFERÊNCIAS

- [1] M. J. Junior, L. C. Varanda, *Química Nova na Escola* **9** (1999) 9.
- [2] R. M. Pashley, M. E. Karaman. *Applied Colloid and Surface Chemistry*. Wiley, 2004.
- [3] E. R. A. Lima, Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, (2008).
- [4] S. S. Guterres. [Nanotecnologia na área da saúde: mercado, segurança e regulação](#). Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2013.
- [5] API.nano, [Sobre o API.nano](#). Acesso em: 25 de novembro de 2013
- [6] Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial – ABDI, [Workshop em Nanotecnologia](#). Acesso em: 19 de novembro de 2013
- [7] The Project on Emerging Nanotechnologies. **“Inventory Finds Increase in Consumer Products Containing Nanoscale Materials”**. Acesso em: 19 de novembro de 2013
- [8] E. Matijevic. **Medical Applications of Colloids**. Department of Chemistry, Clarkson University, NY – USA, 2008.
- [9] M. A. Ferreira, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília – UnB, Brasília, (2008).
- [10] B. D. Cullity. **Introduction to Magnetic Materials**. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, (1972).
- [11] R. Eisberg, R. Resnick. **Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles**. Wiley, New York, (1985).
- [12] A. F. C. Campos, E. P. Marinho, M. de A. Ferreira, F. A. Tourinho, F. L. de O. Paula, J. Depeyrot, *Braz. J. Phys.* **39** (2009) 230.
- [13] A.F.C. Campos; F.A. Tourinho; G.J. Silva; M.C.F.L. Lara; J. Depeyrot; *Eur. Phys. J. E* **6** (2001) 29.
- [14] A. F. C. Campos, R. Aquino, F. A. Tourinho, F. L. O. Paula, J. Depeyrot, *Eur. Phys. J. E* **36** (2013) 42.

- [15] R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, E. Hasmonay, J. Magn. Mater. **149** (1995) 1.
- [16] S. Thurm, S. Odenbach, Magnetic separation of ferrofluids, J. Magn. Mater. **252** (2001) 247.
- [17] C. Groh, K. Büscher, C. Romanus, C.A. Helm, W. Weitschies. Euro. Cells Mat. **3** (2) (2002) 163.
- [18] G.A. van Ewijk, G.J. Vroege, A.P. Philipse. J. Phys., Condens. Matter **14** (2002) 4915.
- [19] Cousin, F.; Cabuil, V.; Progr. Colloid Polym. Sci. **115** (2000) 77.
- [20] Cousin, F.; Dubois, E.; Cabuil, V. Phys. Rev. E **68** (2003) 21405.
- [21] Robert, A.; Wandersman, E.; Dubois, E.; Dupuis, V.; Perzynski, R.; EuroPhys. Lett. **75** (2006)764.
- [22] D. J. Shaw, **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**, Butterworth-Heinemann, London (1992).
- [23] C. Menager, L. Belloni, V. Cabuil, M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki, Th. Zemb, Langmuir **12** (1996) 3516
- [24] P. C. Scholten, Colloid Chemistry of Magnetic Fluids. “**Thermomechanics of magnetic fluids**”. Berkovsky, Hemisphere Publishing Corporation, Bristol, (1978).
- [25] E. Dubois, V. Cabuil, F. Bou´e and R. Perzynski, J. Chem. Phys. **111** (1999) 7147.
- [26] J. Azeredo, J. Visser, R. Oliveira. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **14** (1999) 141.
- [27] R. Hogg, J. C. Yang, J. Colloid Interface Sci. **56** (1976) 573.
- [28] E. Hasmonay, A. Bee, J.-C. Bacri, R. Perzynski, J. Phys. Chem. B **103** (1999).
- [29] A. F. C. Campos, Tese de Doutorado. Universidade de Brasília - UnB, Brasília, (2005).
- [30] Zuyi, T.; Wenming, D.; J. Colloid Inter. Sci., **208** (1998) 248.
- [31] Tourinho, F. A.; Campos, A. F. C.; Aquino, R.; Lara, M. C. F. L.; Silva, G. J.; Dpeyrot, J.; Braz. J. Phys. **32** (2002) 501.
- [32] Atkins, P. W. Physical Chemistry, Oxford University Press: Oxford, 1994.
- [33] F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, J. Mater. Sci. **25** (1990) 3249.

- [34] J. –C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, J. Magn. Magn Mater. **85** (1990) 27.
- [35] J. –C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, J. –N. Pons, J. Roger, Proc. of the Workshop on Biophysical Fields, Les Houches 59 Springer-Verlag (1996).
- [36] S. M. Sá, Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília – UnB, Brasília, (2013).
- [37] E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, J. C. Bacri, R. Perzynski, Prog. Colloid Polym. Sci. **104** (1997) 173.
- [38] F. Gaboriaud, J. –J. Ehrhardt, Geochim. Cosmochim. Acta **60** (2003) 967.
- [39] E. Chromiak, Analyst **120** (1995) 120.
- [40] D. A. Skoog, Lange’s Handbook of chemistry, Mc-Graw-Hill Book Company: New York, 1973.
- [41] J. G. Catalano, P. Fenter, C. Park, Geochim. Cosmochim. Act. **73** (2009) 2242.
- [42] E. Wasserman, J.R. Rustad, A.R. Felmy, Surf. Sci. **424** (1999) 19.
- [43] M.R. Anantharaman, S. Jagatheesan, K.A. Malini, S. Sindhu, A. Narayanasamy, C.N. Chinnasamy, J.P. Jacobs, S. Rejine, K. Seshan, R.H.H. Smits, H.H. Brongersma, J. Magn. & Magn. Mater. **189** (1998) 83.
- [44] E. Casbeer, V.K. Sharma, X.Z. Li, Sep. Purif. Technol. **87** (2012) 1.
- [45] R. Hoyle, J. Sotomayor, G. Will, D. Fitzmaurice, J. Phys. Chem. **101** (1997) 10791.
- [46] F. Qu, P.C. Morais, J. Chem. Phys. **111** (1999) 8588.
- [47] N.M. Park, S.H. Jeon, H.D. Yang, H. Hwang, S.H. Choi, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 1014.
- [48] S. Thurm, S. Odenbach. J. Magn. Magn. Mater. **252** (2001) 247.
- [49] G.A. van Ewijk, G.J. Vroege, A.P. Philipse. J. Phys., Condens. Matter **14** (2002) 4915.
- [50] P. Hanarp, D. S. Sutherland, J. Gold, and B. Kasemo. J. Colloid. Interf. Sci., **241** (2001).
- [51] C. Holm, J. J. Weis. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. **10** (2005) 133.
- [52] T. Kristóf, I. Szalai. Phys. Rev. E **68** (2003) (041109).
- [53] T. Kristóf, I. Szalai. Phys. Rev. E **69** (2004) (062106).

- [54] T. Kruse, A. Spanoudaki, R. Pelster. *Phys. Rev. B* **68** (2003) (054208-1-12).
- [55] R. Rosensweig. *"Ferromagnetism"*. Cambridge Univ. Press, Cambridge (1985).
- [56] R. Massart. *IEEE Trans. on Magn.* **17**, 1247 (1981).
- [57] R. Aquino, F. A. Tourinho, R. Itri, M. C. F. L. Lara, J. Depeyrot, J. Magn. *Magn. Mater.* **252** (2002)23.
- [58] R. M. Cornell. *"Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization"*. VCH – Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1991).
- [59] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *"The Iron Oxides – Structure, Properties Reactions, Occurrence and Uses"*, Wiley-VCH, Weinheim (1996).
- [60] F. A. Tourinho. *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université Paris 6 (1988).
- [61] M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J da Silva and M. V. G. L Lara. *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 1168.
- [62] J. A. Gomes, M.H. Sousa, F. A. Tourinho. R. Aquino, G. J. Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, R. Perszynski. *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 6220.
- [63] ASTM N<sup>o</sup>. 10-0319.
- [64] E. Chromiak, *Analyst*, 1995, **120**, 149.
- [65] B. Pawłowski. *Archives of Metallurgy and Materials.* **57** (2012) 957.
- [66] J. Eikenberg, M Jäggi, H Beer, H Baehrle. *Liquid Scintillation Counting International: A New Online Resource*, Arizona, **193** (2008).
- [67] A. Velea, M. Popescu, F. Sava, A. Lörinczi, I. D. Simandan, G. Socol, I. N. Mihailescu, N. Stefan, F. Jipa, M. Zamfirescu, A. Kiss, and V. Braic. *J. Appl. Phys.*, **112** (2012) 033105.
- [68] J. Krustok, H. Collan, M. Yakushev and K. Hjelt. *Phys. Scripta.* **T79**, (1999) 179.
- [69] P. M. Skitał, P. T. Sanecki. "Quantitative Separation of an Adsorption Effect in Form of Defined Current Probabilistic Responses for Catalyzed / Inhibited Electrode Processes. *InTech*", cap. 2 (2012).
- [70] T. Verwijst, H. A. V. Fircks. *Environmental and Experimental Botany*, **34** (1) (1994) 69.
- [71] A. O. Ivanov, *J. Magn. Magn. Mater.* **154** (1996) 66.
- [72] A. O. Ivanov, *J. Magn. Magn. Mater.* **201** (1999) 234.
- [73] Jian Li e Decai Li *Phys. Intl.* **3** (2012) 28.



- [74] J. Depeyrot, G. J. da Silva, C. R. Alves, E. C. Sousa, M. Magalhães, A. M. Figueiredo Neto, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, *Braz. J. Phys.*, **31** (2001) 390.