

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ**

TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICO-QUÍMICA

APRESENTADA POR:  
**ALEX FABIANO CORTEZ CAMPOS**

**"CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA DENSIDADE  
SUPERFICIAL DE CARGA NA ESTABILIDADE DE COLÓIDES  
MAGNÉTICOS: UMA ABORDAGEM ELETROQUÍMICA"**

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. FRANCISCO AUGUSTO TOURINHO	(ORIENTADOR – IQ – UNB)
PROF <sup>a</sup> . DR <sup>a</sup> . ELAINE ROSE MAIA	(MEMBRO – IQ – UNB)
PROF. DR. LUIZ ROBERTO EVANGELISTA	(MEMBRO – DEPT. FÍS. – UEM)
PROF. DR. JÉRÔME DEPEYROT	(MEMBRO – IF – UNB)
PROF. DR. GERALDO JOSÉ DA SILVA	(MEMBRO – IF – UNB)

---

## AGRADECIMENTOS

---

- Ao meu orientador, professor Francisco Augusto Tourinho. Agradeço demais por ter me concedido a honra de integrar o grupo do Laboratório de Fluidos Complexos, desde a graduação. Olho para trás, nesse momento, e recordo-me com desvelo de toda a longa estrada que segui. Tantas foram as vezes em que me encontrei confuso e indeciso. Outras tantas foram as que você me guiou pelo caminho correto, tanto da ciência quanto da vida. Peço que procure perdoar as minhas falhas, que não foram poucas, eu sei. Em algumas ocasiões, a sabor intrigante do desafio me amedrontou, mas você me deu os exatos motivos para continuar a minha jornada e desfrutar da vitória. Muito obrigado por todos os momentos ao longo desse percurso. Esteja certo: eles me tornaram melhor! Que Deus te conserve assim: complexo e brilhante.
- Ao professor Jérôme Depeyrot, do Instituto de Física da Universidade de Brasília. Serei eternamente grato por sua dedicação, pelas discussões mais que esclarecedoras, pela paciência com que encarou os problemas, pelas soluções inteligentes dadas a eles, pelos momentos de descontração e pelos ensinamentos de vida em todos esses anos.
- Ao professor Geraldo José da Silva, do instituto de Física da Universidade de Brasília. Valiosíssimas foram as discussões que tivemos. Aprendi muito com sua maneira de enxergar a ciência. Muito obrigado pelos momentos lúdicos que passamos, sobretudo nos vários congressos em que juntos estivemos.
- Ao professor Luiz Roberto Evangelista, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá.
- À professora Elaine Rose Maia, do Instituto de Química da Universidade de Brasília.
- Ao companheiro de laboratório e de tantos congressos, Marcelo Henrique Sousa, do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Meu caro amigo, não tenho palavras para te agradecer por todos esses anos de convívio. Muito obrigado por sua

paciência, por seu caráter, pelas explicações, por sua segurança. O mundo seria melhor se existissem mais pessoas como você.

- À amiga Renata Aquino, do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Muitíssimo grato por todo o suporte que você me deu, sobretudo nesses últimos tempos. Obrigado por sua companhia e atenção em toda esta jornada.
- Aos amigos do Laboratório de Fluidos Complexos, Adriana Ibaldo (Drichette), Thammy Meireles (Taminoca), Eduardo Sousa (Gullit), Cleiton Alves (Cleiltoza) Juliano Gomes (Julibeck) e Fabio (Balboa). Muito obrigado por todos os maravilhosos momentos que passamos juntos. Eles estão imortalizados em minha memória, tenham convicção disto.
- Às professoras Regine Perzynski e Emmanuelle Dubois, da Universidade de Paris, pelas frutíferas discussões e reuniões, bem como pela amostra de ferrofluido à base de maguemita.
- Ao professor Geraldo Boaventura e ao técnico Fernando, do Laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília, pelas análises químicas por espectroscopia de emissão atômica com fonte de ICP.
- À professora Edi Mendes Guimarães e ao funcionário Meireles, do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, pelos difratogramas de raios X de minhas amostras.
- Ao Jaime Paba, pelas fotografias de microscopia ótica.
- A todos os funcionários do Instituto de Química da Universidade de Brasília, que assistiram burocraticamente este trabalho.
- Aos professores-ídolos Roberto Ribeiro da Silva e Roberto Guedes Alves Maia, do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Vocês me influenciaram decisivamente em minhas escolhas acadêmicas.

*“Todas as coisas têm seu tempo, e todas elas passam por debaixo do céu segundo o tempo que a cada um foi prescrito. Há tempo de nascer, e tempo morrer. Há tempo de plantar, e tempo de arrancar tudo o que se plantou. Há tempo de matar, e tempo de sarar. Há tempo de destruir, e tempo de edificar. Há tempo de chorar, e tempo de rir. Há tempo de se afligir, e tempo de saltar de gosto. Há tempo de espalhar pedras, e tempo de as juntar. Há tempo de dar abraço, e tempo de se pôr longe deles. Há tempo de adquirir, e tempo de perder. Há tempo de guardar, e tempo de lançar fora. Há tempo de rasgar, e tempo de coser. Há tempo de calar, e tempo de falar. Há tempo de amor, e tempo de ódio. Há tempo de guerra e tempo de paz.”*

Eclesiastes 3, 1-8.

***A minha mãe, Sandra Valéria e ao meu pai, Altivo Alberto. Iluminado foi o dia em que Deus materializou meu espírito em suas vidas.***

***Ao meu irmão, Renato Cortez Campos. Meu velho amigo, obrigado por estar presente em toda a minha caminhada. Você a torna mais amena.***

***A minha Luciana Peres. Obrigado por você ser assim... simplesmente assim. O teu amor alimenta minha alma.***

*“Ando devagar porque já tive pressa e levo esse sorriso, porque já chorei demais. Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe. Eu só levo a certeza de que muito pouco eu sei, eu nada sei. Conhecer as manhas e as manhãs, o sabor das massas e das maçãs, é preciso amor pra poder pulsar, é preciso paz pra poder sorrir, é preciso a chuva para florir. Penso que cumprir a vida seja simplesmente compreender a marcha, e ir tocando em frente como um velho boiadeiro levando a boiada, eu vou tocando os dias pela longa estrada, eu vou, de estrada eu sou. Todo mundo ama um dia, todo mundo chora. Um dia a gente chega, no outro vai embora. Cada um de nós compõe a sua história, e cada ser em si, carrega o dom de ser capaz, e ser feliz.”*

(Tocando em Frente - Almir Sater e Renato Teixeira)

---

## RESUMO

---

As variadas e interessantes aplicações a que os colóides magnéticos se destinam estão fortemente relacionadas às propriedades específicas desses materiais, que, por sua vez, decorrem diretamente de um balanço entre o comportamento intrínseco das partículas e as interações entre elas. Dessa forma, evocam-se algumas questões fundamentais no que tange principalmente à discussão dos métodos de elaboração das nanopartículas, o controle da estabilidade coloidal do sistema e o comportamento magnético e magneto-ótico desses materiais.

Dentro desse contexto, objetivamos neste trabalho a investigação de fenômenos associados à interface superfície / dispersão no sistema coloidal magnético, que estão relacionados à caracterização de alterações químicas e estruturais no limite da partícula bem como ao processo de geração de carga superficial às nanopartículas. Nesse sentido, propomos o desenvolvimento de um método original de determinação da densidade superficial de carga de EDL-MF a partir de medidas eletroquímicas efetuadas em amostras de fluidos magnéticos baseados em nanopartículas de natureza química diferente e tamanhos variados. Nossos resultados permitiram estabelecermos a especiação dos sítios superficiais em função do pH da dispersão, em que foi possível se caracterizar a pH-dependência da densidade superficial de carga. Ainda, o estudo do comportamento do valor de saturação da densidade superficial de carga com o tamanho das nanopartículas possibilitou se evidenciar efeitos de interface e de tamanho finito em nossas nanopartículas.

No que concerne à estabilidade coloidal, destacamos que, como conseqüência das propriedades ácido-base de *Brönsted* da superfície das partículas, a densidade superficial de carga se trata de um parâmetro de ajuste fino do potencial interpartícula em EDL-MF. Dessa forma, monitorando-se o pH da dispersão caracterizamos três fases distintas: sol, gel tixotrópico e coagulada. Finalmente, utilizamos um potencial DLVO estendido (X-DLVO) para simular o balanço das interações atrativas de *van der Waals* e dipolar magnética com a repulsiva do tipo eletrostática no sistema, para a compreensão das transições de fase pH-dependentes evidenciadas.

---

## ÍNDICE GERAL

---

<b><u>INTRODUÇÃO GERAL</u></b>	<b>1</b>
--------------------------------	----------

---

### **CAPÍTULO I –ELABORAÇÃO E PROPRIEDADES GERAIS DE EDL-MF**

---

<b>1. Procedimentos Fundamentais na Preparação de EDL-MF</b>	<b>12</b>
1.1. Obtenção das Nanopartículas	14
1.2. Condicionamento Químico da Superfície	17
1.3. Peptização das Nanopartículas	19
1.4. Determinação da Fração Volumétrica em Material Magnético	20
1.5. Determinação do Tamanho Médio e da Polidispersão das Nanopartículas	23
1.5.1. Difração de Raios X	23
1.5.2. Microscopia Eletrônica	25
1.6. Controle do Tamanho Médio das Nanopartículas	27
1.6.1. Variação do Diâmetro no Processo de Síntese	28
<b>2. Comportamento Magnético e Magneto-Ótico de EDL-MF</b>	<b>30</b>
2.1. Estrutura Cristalina das Ferritas: Um Exemplo de Ordenamento Ferrimagnético	32
2.2. Distribuição de Íons Metálicos na Estrutura Espinélio	35
2.3. Relaxação Superparamagnética de Nanopartículas de EDL-MF	37
2.4. Modelo de <i>Langevin</i> de Uma Dispersão Coloidal Magnética Diluída a Temperatura Ambiente	42
2.5. Propriedades Magneto-Óticas de EDL-MF	46
2.5. Efeitos de Interface e de Tamanho Finito: Influência na Magnetização	49

---

**CAPÍTULO II – DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA  
DE NANOESTRUTURAS MAGNÉTICAS DO TIPO**

**$\left[ \left( M_x^{2+} Fe_{1-x}^{3+} \right)_A \right] \left[ \left( M_{1-x}^{2+} Fe_{1+x}^{3+} \right)_B \right] O_4^{2-}$  EM DISPERSÕES COLOIDAIS**

---

<b>1. Partículas Eletricamente Carregadas em Sistemas Dispersos</b>	<b>54</b>
1.1. Origem da Carga Superficial em Colóides Convencionais	56
1.2. Evolução dos Modelos de Dupla Camada Elétrica	57
1.2.1. Modelo de Dupla Camada Elétrica de <i>Helmholtz-Perrin</i>	57
1.2.2. Dupla Camada Difusa – Modelo de <i>Gouy-Chapman</i>	58
1.2.3. Divisão da Dupla Camada – Modelo de <i>Stern-Grahame</i>	61
1.3. Carga Efetiva x Carga Estrutural	62
<b>2. Determinação da Densidade Superficial de Carga em Colóides Magnéticos</b>	<b>65</b>
2.1. Método Indireto de Determinação da Densidade Superficial de Carga	65
2.2. Análise da Estratégia de Determinação da Carga Superficial em Sistemas de Partículas de Óxidos Metálicos em Meio Aquoso	68
<b>3. Método Proposto de Determinação da Densidade Superficial de Carga em EDL-MF</b>	<b>69</b>
3.1. Modelo de Descrição da Interface Superfície / Dispersão em EDL-MF ( <i>Two-pK Model</i> )	69
3.2. Caracterização do Comportamento Ácido-Base do Sistema Coloidal Magnético	70

3.3. Titulações Potenciométrica e Condutimétrica Simultâneas na Resolução de Sistemas Ácido-Base Complexos Conhecidos	76
3.3.1. Resolução da Mistura de Ácidos Nítrico e Tartárico	77
3.3.2. Titulação da Solução de EDTA	79
3.4. Aplicação da Abordagem Potenciométrica-Condutimétrica aos EDL-MF	80
3.4.1. Determinação do Valor de Saturação da Densidade Superficial de Carga em EDL-MF	82
3.4.2. Caracterização Quantitativa da pH-Dependência da Densidade Superficial de Carga em EDL-MF	84
3.5. Modelo MUSIC na Determinação dos $pK$ 's da Superfície	88
4. Aplicação dos Diagramas de Especificação de EDL-MF na Investigação do Mecanismo de Complexação Superfície-Ligante em Colóides Magnéticos Biocompatíveis	89
4.1. Abordagem Teórica ao Mecanismo de Complexação do DMSA à Superfície da Nanopartícula na Elaboração de B-MF	90
5. Referências	92

---

---

### III – EFEITOS DE INTERFACE E DE TAMANHO FINITO EM NANOPARTÍCULAS DE FERRITA EVIDENCIADOS POR MEDIDAS ELETROQUÍMICAS EM COLÓIDES MAGÉTICOS

---

---

1. Origem dos Efeitos de Interface e de Tamanho Finito em Sistemas Magnéticos Nanoparticulados	96
2. Caracterização de Efeitos de Interface e de Tamanho Finito em EDL-MF a Partir do Estudo do Comportamento Magnético das Nanopartículas à Baixa Temperatura	98



2.1.	Desordem Superficial de <i>Spins</i> ( <i>Spin Canting</i> )	99
2.2.	Dependência Térmica da Magnetização	103
2.2.1.	Lei de <i>Bloch</i> Efetiva	103
2.2.2.	Congelamento de Spins de Superfície	106
2.3.	Anisotropia de Superfície	107
3.	Medidas de Densidade Superficial de Carga Evidenciando Efeitos de Interface e de Tamanho Finito em EDL-MF	111
3.1.	Medidas Eletroquímicas em EDL-MF à Base de Nanopartículas de Natureza Química Diferente e Tamanhos Médios Variados	112
3.1.1.	Resultados Experimentais	113
3.1.2.	Análise Qualitativa dos Resultados	115
3.2.	Dependência do Valor de Saturação da Densidade Superficial de Carga com o Tamanho	118
3.2.1.	Modelização da Densidade Superficial de Carga de Nanopartículas de EDL-MF	118
3.2.2.	Discussão	120
3.3.	Conclusões e Perspectivas	125
4.	Referências	128

---

## CAPÍTULO IV – INVESTIGAÇÃO DA ESTABILIDADE COLOIDAL DE EDL-MF

---

1.	Aspectos Gerais de Estabilidade em Colóides Carregados	131
2.	Forças Interpartículas no Sistema – Descrição do Potencial DLVO Estendido (X-DLVO) em EDL-MF	135
2.1.	Interação Repulsiva Eletrostática	136
2.2.1.	Limitações da Equação de Poisson-Boltzmann	137

2.2. Interação Atrativa de <i>Van der Waals</i>	138
2.3. Interação Dipolar Magnética	139
2.3.1. Parâmetro de Agregação Magnética	141
3. Induzindo Transições de Fase em Fluidos Magnéticos	142
3.1. Estabilidade em Função da Força Iônica	143
3.2. Estabilidade em Função da Temperatura	145
3.3. Estabilidade em Função do Campo Magnético	146
4. Análise Quantitativa do Diagrama de Fase pH-Dependente de EDL-MF à Temperatura Ambiente	147
4.1. Diagrama de Fase pH-Dependente	148
4.2. Investigação das Transições de Fase pH-Dependentes	150
4.3. Cálculo do Potencial de Interação de Par – Interpretação do Diagrama de Fase pH-Dependente	153
4.4. Influência do Tamanho das Nanopartículas nas Linhas de Transição de Fase pH-Dependentes	160
5. Referências	163
<b><u>CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS</u></b>	166
<b><u>APÊNDICES</u></b>	
A. Descrição Sucinta das Técnicas Potenciométrica e Condutimétrica Empregadas	171
B. Efeito da Polidispersão em Tamanho no Cálculo da Área Total das Nanopartículas	176

<b>C. Modelo Núcleo-Superfície (<i>Core-Shell</i>) no Cálculo da Fração Volumétrica em Material Magnético e do Número de Partículas em EDL-MF</b>	<b>177</b>
<b>D. Sumário dos Dados e Resultados Experimentais de Determinação da Densidade de Carga Superficial das Nanopartículas Para Todas as Amostras Investigadas</b>	<b>180</b>
<b>E. Aspectos Básicos de Reologia</b>	<b>197</b>
<b><u>ANEXOS</u></b>	<b>201</b>

## INTRODUÇÃO GERAL

---

A abertura do século XXI trouxe consigo o desenvolvimento e a consolidação da Nanociência e da Nanotecnologia. Nessas últimas décadas, técnicas de crescimento de materiais, como a epitaxia por feixe molecular, e técnicas de caracterização como a microscopia eletrônica de alta resolução, a luz síncrotron e as microscopias de tunelamento, estenderam extraordinariamente a capacidade humana de manipular e ver a matéria em escala atômica. Conhecer mais intimamente átomos e moléculas, os alicerces da engenharia do universo que nos cerca, vem acarretando importantes impactos sobre a economia mundial: poupam-se matérias-primas, reduz-se sensivelmente o consumo energético de importantes processos industriais, o meio ambiente é menos agredido, entre outros. Atualmente, a Nanotecnologia não é uma mera promessa para o futuro, ela já está presente no mercado mundial e revela-se sob a forma de produtos tecnologicamente sofisticados, desde microprocessadores de última geração até produtos muito corriqueiros como as tintas que usamos em nossas impressoras. Países desenvolvidos e alguns dos países em desenvolvimento como *Taiwan*, Coréia do Sul e China têm investindo maciçamente em pesquisa, desenvolvimento e engenharia nesses campos. Esse processo vem crescendo a cada ano, atingindo mundialmente cerca de cinco bilhões de dólares no intervalo de 1999 a 2002<sup>1</sup>. O grande alvo desses investimentos é, obviamente, o enorme mercado potencial que está em jogo. Uma estimativa elaborada pela Fundação Nacional de Ciências norte-americana (NSF) é de um mercado mundial para materiais, produtos e processos industriais baseados na Nanotecnologia que irá gerar cerca de 1 trilhão de dólares dentro de 10 a 15 anos<sup>1</sup>.

Dentro desse cenário promissor, uma categoria de nanomateriais inteligentes vem ganhando importante destaque nas últimas décadas: os **fluidos magnéticos**, genericamente chamados de **ferrofluidos**. Você já parou para pensar na versatilidade de um líquido que pode ser controlado por um campo magnético? Com que potencialidade esses novos materiais poderiam ser empregados nos diversos ramos das ciências básica e de ponta bem como da indústria e da medicina?

Gerar um líquido fortemente magnético não é, de fato, tão fácil quanto fundir um ímã, já que os mesmos perdem muito de suas propriedades magnéticas acima da

temperatura de *Curie*<sup>\*</sup>, cujo valor é bem inferior aos dos pontos de fusão desses materiais. Os ferrofluidos são dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas à base, principalmente, de compostos de óxidos metálicos (ferritas) em um meio líquido. As partículas sintetizadas apresentam, geralmente, estrutura cristalina do tipo mineral espinélio e constituem monodomínios magnéticos com momento resultante da ordem de  $10^4 \mu_B$ . Por associarem o magnetismo, característico de sólidos, a uma matriz líquida, os fluidos magnéticos constituem uma classe interessantíssima de novos materiais com inúmeras aplicações apreciáveis em diversos setores tecnológicos. Devido à dimensão nanométrica das partículas que compõem os ferrofluidos, atualmente eles também têm sido designados como **colóides magnéticos**.

Os ferrofluidos foram desenvolvidos na década de 60 por *Stephen Pappell* na Agência Espacial Norte Americana (NASA) objetivando-se aperfeiçoar o controle de fluxo de líquidos no espaço<sup>2</sup>. As primeiras dispersões eram constituídas de partículas de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) preparadas por um método de moagem do material maciço até dimensões nanométricas<sup>3</sup> (método de dispersão). Nos anos 70, foi proposto um procedimento químico de preparação das partículas<sup>4</sup> (método de condensação), que tornou a produção de fluidos magnéticos mais rápida e barata.

Indubitavelmente, o grande desafio na preparação de um fluido magnético é se obter um compromisso ótimo entre, por um lado se produzirem partículas com dimensões suficientemente reduzidas para que possam permanecer suspensas e, por outro, combinar parâmetros físico-químicos que contrabalancem as interações atrativas e repulsivas entre partículas, objetivando-se o alcance da estabilidade coloidal. Cálculos hidrodinâmicos<sup>5</sup> prevêem que o diâmetro médio  $d$  para que uma partícula esférica fique dispersa num líquido carreador depende da viscosidade do solvente  $\eta$ , da diferença de densidade entre as fases sólida e líquida  $\Delta\rho$  e da densidade da fase sólida  $\rho_s$ , segundo a

expressão  $d \leq \left( \frac{\eta^2 k_B T}{\rho_s (\Delta\rho)^2 g^2} \right)^{1/3}$ , em que  $k_B T$  é a energia térmica e  $g$  a aceleração da

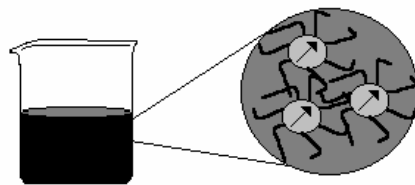
gravidade local. No caso de partículas de ferrita dispersas em meio aquoso, o valor de  $d$  situa-se em torno de 10 nm, o que se enquadra perfeitamente na ordem de grandeza do tamanho médio das partículas dos ferrofluidos. No entanto, esta condição não é suficiente para garantir a estabilização (peptização) das nanopartículas em um líquido

---

\* Temperatura crítica acima da qual materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos tornam-se paramagnéticos, ou seja, perdem suas propriedades magnéticas originais intrínsecas.

carreador específico. Devido às interações interpartículas atrativas de curto alcance do tipo *van der Waals* e dipolar magnética, é necessário se introduzir às partículas forças de caráter repulsivo de modo a evitar fenômenos de agregação no sistema coloidal magnético. Conforme a natureza dessa interação repulsiva, estérica ou eletrostática, podem-se peptizar as partículas em líquidos polares ou apolares, o que, em linhas gerais, determina o tipo de ferrofluido que será produzido.

Nas primeiras sínteses, os fluidos magnéticos foram preparados pela técnica de surfactação (S-MF). O mecanismo de elaboração baseia-se na quimiosorção de moléculas de cadeias longas, agentes surfactantes, à superfície das partículas (Fig. 1). Os grupos polares dessas moléculas ligam-se à superfície, e suas longas cadeias, interagindo com o seio da dispersão e com outras extensas cadeias de partículas vizinhas, criam um impedimento espacial à aglomeração. Evidentemente, os agentes surfactantes devem ser escolhidos de forma que suas propriedades sejam similares às da matriz do fluido ou do líquido carreador. Geralmente, as partículas dos S-MF são peptizadas em fluidos de baixa polaridade como ácido oléico, graxas e outros.



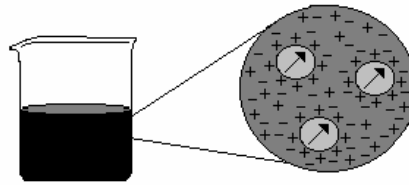
**Figura 1** – *Fluido magnético surfactado (S-MF)*.

*Massart* e colaboradores<sup>6</sup>, no início dos anos 80, propuseram um método de peptização das partículas em meio aquoso, por meio da criação de uma densidade superficial de carga experimentalmente ajustável às partículas. A formação da dupla camada elétrica nas nanopartículas (Fig. 2) é resultado direto das propriedades ácido-base de suas superfícies. Diversos aprimoramentos<sup>7,8</sup> no procedimento de obtenção dessa categoria de ferrofluidos permitem, atualmente, a preparação de materiais baseados em ferritas de diversos metais da primeira série de transição como cobalto<sup>9</sup>, manganês<sup>9</sup>, zinco<sup>10</sup>, níquel<sup>10</sup> e cobre<sup>10</sup>. Trata-se de fluidos ultra-estáveis que podem ser sintetizados a concentrações em material magnético  $\phi^*$  até da ordem de 30%. Esses

---

\* Por definição, a fração volumétrica  $\phi$  de um ferrofluido é a razão entre o volume das nanopartículas e o volume total da dispersão coloidal magnética.

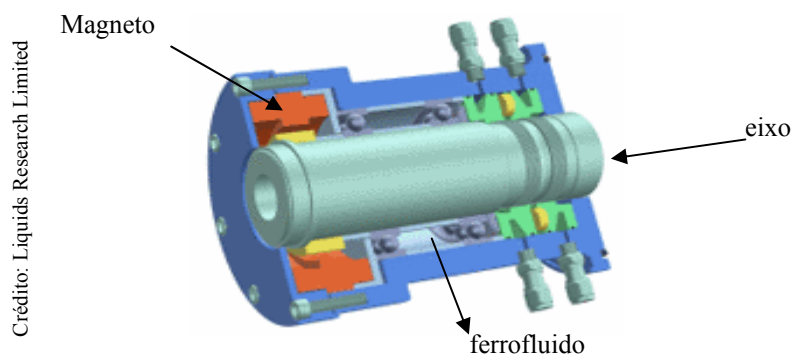
ferrofluidos (*Electric Double Layered Magnetic Fluids*<sup>11</sup> - EDL-MF), por se apresentarem em meio aquoso, são bem mais versáteis do ponto de vista econômico e de aplicações, quando comparados aos surfactados.



**Figura 2** – *Fluido magnético com dupla camada elétrica (EDL-MF).*

A evolução da produção dos colóides magnéticos em meio aquoso permitiu o desenvolvimento paralelo de fluidos magnéticos biocompatíveis (B-MF). Trata-se de materiais cujas partículas magnéticas têm sua superfície funcionalizada por biomoléculas, tais como proteínas ou anticorpos, por meio de ligantes-ponte (*cross-linking agents*), como o ácido dimercapto-succínico (DMSA). As biomoléculas são escolhidas segundo critérios de afinidade química, de maneira que possam ser reconhecidas por células-alvo. A biocompatibilidade das nanopartículas exige um rigoroso controle de parâmetros físico-químicos como pH, força iônica e toxicidade<sup>12</sup>.

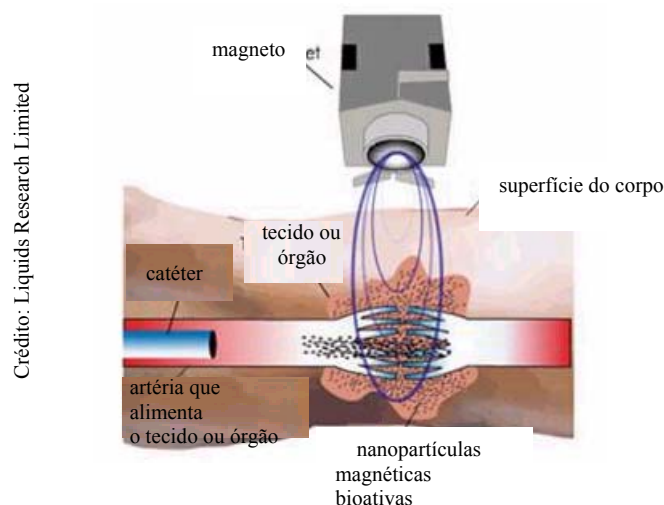
A extensa rede de aplicações possíveis é que determinam a variedade de fluidos magnéticos que se pode obter. Inicialmente, a NASA usou os ferrofluidos como selos magnéticos para eixos rotatórios em satélites. Com propósito similar, atualmente ainda se empregam os ferrofluidos numa larga escala de máquinas e dispositivos eletrônicos, desde centrífugas até discos rígidos de computadores<sup>13,14</sup>.



**Figura 3** – *Esquema de utilização de ferrofluidos como selos magnéticos.*

Os fluidos magnéticos também são empregados para separação de metais em minérios por meio da mudança de densidade que o fluido adquire sob aplicação de um campo magnético externo. Uma companhia sulafricana tem utilizado ferrofluidos até mesmo para separar diamantes em amostras de areia de praia<sup>15</sup>. Na tecnologia de fabricação de tintas magnéticas esses materiais também têm seu espaço. Diversas tintas, baseadas principalmente em fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de cobalto<sup>16</sup>, têm sido preparadas para a impressão em cédulas e cheques bancários.

A aplicação mais recente e notória dos ferrofluidos reside na área biomédica<sup>17</sup>. O isolamento de compostos biologicamente ativos é um dos maiores problemas na pesquisa biocientífica. Nesse sentido, isolamentos magnéticos com ferrofluidos têm sido usados<sup>18</sup>, pois são normalmente mais rápidos que procedimentos padrão de cromatografia líquida, aliando-se a vantagem de que as moléculas designadas podem ser separadas de amostras que contêm impurezas. Diversos problemas associados à administração sistêmica de drogas podem ser resolvidos com os ferrofluidos. Utilizados como vetores magnéticos<sup>19</sup>, permitem uma localização precisa no tecido-alvo superior a 70% da dose aplicada, com mínima interação e toxicidade às células normais.



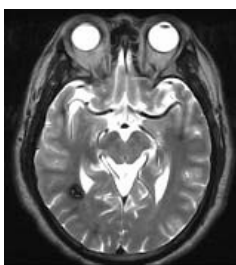
**Figura 4** – *Ferrofluidos como vetores magnéticos.*

Do ponto de vista da terapêutica oncológica, esses materiais têm se mostrado uma ferramenta promissora. Pode-se fazer um tratamento localizado de alguns tipos de câncer por hipertermia<sup>20</sup>, no qual o tecido-alvo é aquecido a temperaturas entre 42 e 46 °C, o que reduz significativamente a proliferação e a eficiência das células cancerosas. Os fluidos magnéticos também podem ser empregados como agentes de contraste em imagens de ressonância magnética<sup>21</sup> (MRI): administram-se ao paciente



nanopartículas magnéticas associadas geralmente ao *dextran* para alterar a taxa com que os prótons decaem de seu estado excitado. Como resultado, regiões contendo o contraste magnético aparecem mais escuras na imagem da ressonância comparada às regiões livres do mesmo. Recentemente, tem-se sugerido uma nova classe de portadores magnéticos com propriedades radioativas<sup>22,23</sup>. O objetivo é ampliar a resposta das técnicas de diagnóstico conhecidas, como a MRI ou a cintilografia (imagem por detecção de fótons  $\gamma$ ), e até mesmo na terapia localizada com radionuclídeos.

Crédito: Liquids Research Limited



**Figura 5** – Imagem de um cérebro obtida pela técnica de ressonância nuclear magnética.

No que tange às propriedades óticas, os fluidos magnéticos exibem birrefringência perante a aplicação de um campo magnético externo. Essa característica permite que sejam empregados em sistemas de modulação de intensidade luminosa ou detecção de campo magnético<sup>12</sup>. Ainda com relação às aplicações biomédicas, o estudo das propriedades magneto-ólicas permite o monitoramento da quimiosorção de agentes biológicos à superfície das nanopartículas no processo de preparação de biofluidos magnéticos<sup>24</sup>.

As inúmeras e atraentes aplicações dos ferrofluidos, como as que acabamos de descrever somadas a outras possíveis futuras utilizações e adaptações desses sistemas, estão intimamente correlacionadas às propriedades gerais dos nanomateriais, que decorrem diretamente do comportamento intrínseco das partículas bem como das interações entre elas. Nesse sentido, suscitam-se determinadas questões fundamentais, associadas, sobretudo, ao processo de síntese do material, à estabilidade em nível coloidal das partículas e ao comportamento magnético e magneto-ótico do sistema. É justamente nesse contexto que estão inseridos os propósitos essenciais deste trabalho.

No caso dos EDL-MF, a estabilidade coloidal do sistema depende fundamentalmente do monitoramento da densidade superficial de carga das nanopartículas. Contudo, na literatura especializada atual, raríssimos são os trabalhos

que mencionam a determinação e o controle da densidade superficial de carga das partículas. As poucas publicações que tratam dessa temática recorrem aos métodos indiretos adaptados de determinação da densidade de carga em colóides convencionais, baseados em óxidos metálicos em meio aquoso. Praticamente todas essas investigações apresentam um mesmo valor médio de densidade superficial de carga, independentemente do diâmetro das partículas. Dessa forma, um dos objetivos desta tese é propor um método experimental original de determinação da carga superficial das partículas a partir de medidas eletroquímicas, testar esse método em sistemas conhecidos e aplicá-lo para várias amostras de ferrofluidos sintetizados no Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília, variando a natureza química dos nanomateriais e o tamanho médio das nanopartículas.

A tecnologia de preparação de fluidos magnéticos encontra-se, atualmente, em um nível bastante avançado, graças ao enorme esforço que se tem empenhado na pesquisa relativa ao controle e aperfeiçoamento dos métodos de síntese. Durante a preparação é que se determinam a dimensão e a forma final das partículas, a distribuição em tamanho, as características químicas / estruturais da superfície e, conseqüentemente, as propriedades magnéticas do material fluido. Alterando-se e combinando-se alguns parâmetros no curso da síntese dos ferrofluidos, é possível se obter nanopartículas de tamanhos médios variados (entre 3 e 14 nm) que podem ser adequados a uma gama de aplicações. No entanto, devido às suas dimensões bastante reduzidas, as partículas de EDL-MF apresentam características marcadamente discrepantes se comparadas aos materiais em sua forma maciça. Essas divergências relacionam-se a uma série de fatores, decorrentes principalmente do confinamento geométrico à escala nanométrica a que a partículas são condicionadas (efeito de tamanho finito<sup>25</sup>), associada à existência de uma interface com o meio líquido de dispersão (efeito de interface<sup>26</sup>). Trata-se do reflexo da quebra de simetria de translação no limite da partícula, alterações na composição química / estrutural do material, existência de coordenação não-usual de alguns íons superficiais e presença de defeitos na superfície. Como conseqüência, as propriedades magnéticas, magneto-ópticas e coloidais do sistema são substancialmente modificadas. Dessa forma, tem-se sugerido visualizar as nanopartículas como sendo formadas por núcleo magneticamente ordenado (*bulk*) recoberto por uma camada superficial desordenada. Técnicas físicas de fase sólida como a espectroscopia *Mössbauer*<sup>27</sup> e a magnetometria<sup>28</sup> vêm sendo utilizadas, a baixas temperaturas, com sucesso na caracterização dessas modificações em nível de comportamento magnético e

magneto-ótico do sistema. Contudo, no que concerne evidenciar alterações no comportamento de propriedades coloidais das nanopartículas de EDL-MF, nada se tem publicado na literatura atualmente. Nesse sentido, propomos também caracterizar efeitos de tamanho finito e de interface em EDL-MF, a partir da investigação do mecanismo de carregamento da superfície de nossas nanopartículas, aplicando nossa abordagem eletroquímica de determinação da densidade superficial de carga. Em princípio, essa metodologia mostra-se como uma ferramenta interessante na caracterização da interface sólido-líquido: enquanto as técnicas físicas sondam, geralmente, as propriedades globais do material (*bulk* + superfície), nossas medidas de densidade de carga são diretamente sensíveis às características químicas / estruturais da superfície das nanopartículas bem como à interação destas com o seio da dispersão e podem ser efetuadas à temperatura ambiente.

Dentro dessa perspectiva, o primeiro capítulo desta tese trata inicialmente dos processos de elaboração de EDL-MF a partir dos métodos de síntese de partículas e de peptização em meio aquoso. Destacamos nossa estratégia de controle do tamanho médio das nanopartículas a partir do monitoramento de alguns parâmetros de síntese. Em seguida apresentamos medidas de difração de raios X e microscopia eletrônica objetivando-se caracterizar a estrutura, a morfologia e a polidispersão em tamanho das nanopartículas sintetizadas. Na segunda parte do capítulo, discutimos o comportamento magnético e magneto-ótico de nossas amostras. A partir do modelo de *Langevin*, analisamos alguns resultados de medidas estáticas de magnetização e birrefringência donde se podem determinar grandezas como a magnetização de saturação, a birrefringência, o momento magnético das partículas e sua largura característica na distribuição.

O segundo capítulo centraliza a temática da determinação da densidade superficial de carga em colóides magnéticos. Inicialmente, destacamos os principais métodos de determinação da carga superficial em colóides convencionais, salientando as discrepâncias na interpretação das cargas efetiva e estrutural das partículas. A seguir, focamos diretamente a discussão relacionada ao processo de carregamento das nanopartículas de EDL-MF. Em primeiro plano, propomos uma análise minuciosa do método indireto de determinação da densidade superficial de carga em colóides magnéticos que, até então, tem sido mencionado na literatura. Em seguida, sugerimos um método original de determinação da densidade superficial de carga de nanopartículas de EDL-MF baseado em titulações potenciométrica e condutimétrica

simultâneas. A partir do modelo de dois  $pK$ 's (*Two-pK Model*<sup>29</sup>), destacamos que a origem da carga superficial nas partículas de EDL-MF é decorrência de equilíbrios termodinâmicos do tipo ácido-base de *Brønsted*, que envolve transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão coloidal. Apresentamos ainda o diagrama de especiação da superfície das nanopartículas, que permite se caracterizar a pH-dependência da densidade superficial de carga. Por fim, no sentido de validar a metodologia utilizada na determinação da carga da superfície de nanopartículas de EDL-MF, aplicamos nossa abordagem eletroquímica na resolução de sistemas ácido-base complexos bem conhecidos.

Ao capítulo III é reservada uma discussão no que se refere aos efeitos de interface e de tamanho finito em colóides magnéticos. Inicialmente, apresentamos alguns resultados bastante recentes envolvendo o estudo de propriedades magnéticas a baixas temperaturas, que permitem caracterizar a manifestação desses efeitos em nanopartículas de mesma estrutura e natureza química daquelas investigadas neste trabalho. Então, a partir de medidas potenciométrica-condutimétrica simultâneas, estabelecemos a dependência do valor de saturação da densidade superficial de carga das nanopartículas de todas as amostras envolvidas na tese. A análise quantitativa dos resultados, em função do tamanho, permite confirmar a ocorrência de efeitos de interface e de tamanho finito. Isso constitui a primeira tentativa na literatura de se caracterizar a desordem superficial em nanopartículas de EDL-MF a partir do estudo do comportamento coloidal da dispersão.

Finalmente, no quarto capítulo tratamos das investigações relacionadas aos aspectos de estabilidade coloidal de EDL-MF. Apresentamos, em primeiro lugar, alguns resultados publicados na literatura referentes ao estudo das transições de fase envolvidas nos EDL-MF em função da força iônica, da temperatura e do campo magnético, no sentido de se caracterizar os parâmetros gerais que determinam a estabilidade do sistema coloidal magnético. Então, a partir de um potencial DLVO estendido, que inclui as interações repulsiva do tipo eletrostática e atrativa de *van der Waals* somadas ao termo de interação magnética, propomos o cálculo e a interpretação quantitativa de um perfil de potencial de interação de par na compreensão das transições de fase pH-dependentes, experimentalmente evidenciadas em EDL-MF. Por fim, investigamos a influência do tamanho médio das nanopartículas nos valores de pH relativos às transições de fase pH-dependentes.

## 2. REFERÊNCIAS

- [1] C. G. da Silva, *O Programa Nacional de Nanotecnologia e o Centro Nacional de Referência em Nanotecnologia*, 2003.
- [2] R. Kaiser, R. E. Rosensweig, *NASA Report*, NASA CR-1407 (1969).
- [3] S. Papell, *U. S. Patent* 3215572 (1965).
- [4] S. E. Khalafalla, G. W. Reimers, *U. S. Patent* 3764540 (1973).
- [5] Shliomis, *Sov. Phys. Usp.* **17** (1974) 153.
- [6] R. Massart, *IEEE Trans Magnetics* **17** (1981) 1247.
- [7] F. A. Tourinho, Thèse de Doctorat D'Etat ès Sciences Physiques, Paris (1988).
- [8] V. Cabuil, Thèse de Doctorat, Paris (1987).
- [9] F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, R. Perzynski, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **79** (1989) 128.
- [10] M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 1168.
- [11] F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. L. Lara, *Braz. J. of Phys.* **28** (1998) 413.
- [12] J. -C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, *La Recherche* **118** (1987) 1149.
- [13] J. Popplewell, S. Charles, *New Sci.* **87** (1980) 332.
- [14] R. E. Rosensweig, *Sci. Am.* **247** (1992) 136.
- [15] F. Ogden, *The Last Book You'll Ever Read* (MacFarlane, Walter and Ross, Toronto, 1993).
- [16] S. W. Charles, R. Chandrasekhar, K. O'Grady, M. Walker, *J. Appl. Phys.* **64** (1998) 2.
- [17] U. Häfeli, M. Zborowski, in *Proceedings of the 3rd International Conference on Scientific and Clinical Application of Magnetic Carriers*, *J. Magn. Magn. Mater.* (2001) 225.
- [18] I. Safárik, M. Safáriková, *Monatsh. Chem.* **133** (2002) 737.
- [19] J. M. Gallo, U. Häfeli *Cancer Res.* **57** (1997) 3063.
- [20] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Föhling, R. Felix, *J. Magn. Magn. Mat.* **201** (1999) 413.
- [21] P. Van Hecke, G. Marchal, E. Decrop., A. L. Baert, *Invest. Radiol.* **24** (1989) 397.
- [22] U. Häfeli, G. Pauer, S. Failing, G. Tapolsky, *J. Magn. Magn. Mater.* **225** (2001) 73.

- [23] U. Häfeli, *Radiolabeled Magnetic Microcapsules for Magnetically Targeted Radionuclide Therapy*, (MML Series, Citus Ltda, Londres, 2000).
- [24] A. Halbreich, J. Roger, J. -N. Pons, M. F. da Silva, E. Hasmonay, M. Roudier, M. Boynard, C. Sestier, A. Amri, D. Geldweth, B. Fertil, J. -C. Bacri, D. Saborovic, *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers* (U. Häfeli, W. Schütt, J. Teller, M. Zborowski, Plenum Press, New York, 1997).
- [25] X. Batle and A. Labarta, *J. Phys. D* **35** (2002) R15.
- [26] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 6321.
- [27] E. C. Sousa, C. R. Alves, R. Aquino, M. H. Sousa, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) E1215.
- [28] E. C. Sousa, M. H. Sousa, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, M. C. F. L. e Lara, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mater.* **289** (2005) 118.
- [29] T. Zuyi, D. Wenming, *J. Colloid Inter. Sci.* **208** (1998) 248.

## ELABORAÇÃO E PROPRIEDADES GERAIS DE EDL-MF

---

### 1. PROCEDIMENTOS FUNDAMENTAIS DE PREPARAÇÃO DE EDL-MF

Atualmente, os colóides magnéticos preparados por via úmida têm sido largamente empregados em investigações associadas à pesquisa básica em física e físico-química da matéria condensada bem como na área de aplicações biomédicas. De fato, os EDL-MF apresentam uma série de propriedades físicas e físico-químicas que podem ser controladas em nível experimental de forma versátil, contrariamente aos fluidos magnéticos tradicionais, surfactados. Dessa forma, implementam-se substanciais modificações nas propriedades gerais dos sistema como: estabilidade coloidal, reologia, ferrohidrodinâmica, magnetização e características magneto-ópticas.

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

Em relação à estabilidade coloidal, mais uma vez os EDL-MF constituem valiosas ferramentas no estudo das diferentes contribuições dos componentes individuais à interação entre partículas no sistema. A variação de alguns parâmetros como força iônica, temperatura, campo magnético externo e pH da dispersão, permite ajustar sensivelmente tanto os componentes de interação atrativos do tipo *van der Waals* e dipolar magnético quanto o repulsivo do tipo eletrostático entre as nanopartículas. Desta forma, podem-se controlar as transições de fase no ferrofluido.

No contexto deste trabalho especificamente, os EDL-MF representam sistemas ideais para a investigação de algumas questões fundamentais que muito têm sido abordadas em trabalhos atuais na área de ferrofluidos:

- a interpretação do diagrama de fase pH-dependente e estabelecimento dos domínios de estabilidade do sistema coloidal magnético;

- a caracterização das alterações químicas e estruturais no limite da partícula, o que permite sondar efeitos de interface e de tamanho finito; e
- a modelização da interface superfície / dispersão, o que auxilia a compreensão do processo de geração da carga nas nanopartículas.

Dentro dessa perspectiva, o primeiro tema deste capítulo trata do processo de elaboração de EDL-MF a partir dos métodos de síntese de partículas e de peptização em meio aquoso, ambos utilizados no laboratório de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília. Salientamos que, essencialmente, existem três etapas gerais envolvidas na preparação de um fluido magnético: em primeiro lugar, deve-se obter as nanopartículas magnéticas para que, em seguida, após um condicionamento químico de superfície, as mesmas sejam peptizadas em um líquido carreador adequado, gerando-se a dispersão coloidal. Destacamos, ainda na primeira seção desse capítulo, nossa estratégia de controle de tamanho médio das nanopartículas por meio do monitoramento de alguns parâmetros de síntese. Apresentamos também medidas de difração de raios X e microscopia eletrônica que permitem caracterizar a estrutura, a morfologia e a polidispersão em tamanho dos produtos sintetizados. No caso de ferrofluidos básicos, sua preparação passa por um processo de peptização que envolve adição de hidróxido de tetrametilamônio ( $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$  – TAMOH), uma base volátil. Além disso, necessita de ser manuseada em atmosfera inerte, pois é bastante sensível à concentração de gás carbônico do ambiente, que tende a neutralizar o meio coagulando a dispersão coloidal magnética. Frente a esses inconvenientes, decidimos iniciar nossas investigações utilizando fluidos magnéticos ácidos.

Na segunda parte do capítulo, abordamos o comportamento magnético e magneto-ótico de nossas amostras. Resultados de medidas estáticas de magnetização e birrefringência são analisados a partir do modelo de *Langevin* e permitem deduzir grandezas como a magnetização de saturação, a birrefringência, o momento magnético das partículas e sua largura característica na distribuição.



### **1.1. Obtenção das Nanopartículas**

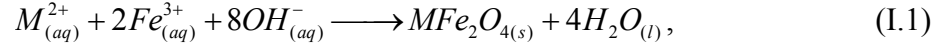
O primeiro método de preparação de nanopartículas a ser empregado foi o do tipo *top down*<sup>\*</sup>, ainda nas décadas de 60 e 70: em supermoinhos trituravam-se blocos de materiais magnéticos, principalmente magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), até dimensões nanométricas. Às partículas magnéticas eram adicionados tensoativos que garantiam a estabilidade coloidal no solvente utilizado. As mesmas partículas de magnetita podem ser, alternativamente, preparadas por meio de uma reação de policondensação, que envolve a coprecipitação de íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e de  $\text{Fe}^{3+}$  em meio alcalino aquoso. Esse procedimento químico de síntese, denominado como do tipo *bottom-up*<sup>\*</sup>, oferece vantagens essenciais em relação ao método de dispersão. Primeiramente, trata-se de um procedimento mais rápido e que proporciona a obtenção de um material menos polidisperso<sup>1</sup>. Somando-se a isso, pode ser implementado à base industrial uma vez que é passível de ser automatizado e mecanizado<sup>2</sup>. Ainda, apresenta uma eficiência superior a aproximadamente duas ordens de magnitude comparada ao método *top-down*, o que acarreta uma redução significativa no custo de produção dos ferrofluidos. Este fato tem propiciado a exploração dos colóides magnéticos do ponto de vista comercial em uma ampla variedade de aplicações<sup>2</sup>.

Atualmente, o monitoramento de alguns parâmetros de síntese como velocidade de adição dos reagentes, velocidade de agitação da dispersão, natureza da base adicionada, tempo e temperatura de preparação, permite o controle de várias propriedades das partículas elaboradas tais como, diâmetro, polidispersão em tamanho e reatividade química da superfície. Em decorrência, algumas propriedades do fluido resultante como a magnetização de saturação e a anisotropia ótica (birrefringência), também podem ser monitoradas, uma vez que são governadas pelas características estruturais e morfológicas das nanopartículas sintetizadas.

O método *bottom-up* pode ser estendido à preparação de vários tipos de ferritas como as de cobalto<sup>3</sup>, manganês<sup>3</sup>, níquel<sup>4</sup>, cobre<sup>4</sup> e zinco<sup>4</sup> de vários diâmetros. A reação de policondensação obtida pela coprecipitação pode ser generalizada como a seguir<sup>17</sup>:

---

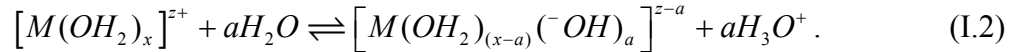
<sup>\*</sup> As nomenclaturas atuais *top-down* e *bottom-up* relacionam-se às técnicas de preparação das nanopartículas usualmente estabelecidas como métodos de dispersão e de condensação, respectivamente.



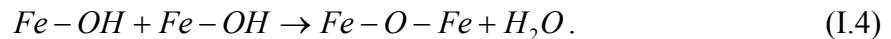
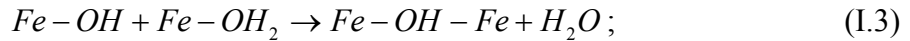
em que  $M$  é um metal *d-block* (Fe, Co, Mn, Ni, Cu e Zn).

A equação anterior traduz um balanço global do processo de síntese da nanopartícula e, portanto, não revela a ocorrência de etapas intermediárias complexas de policondensação inorgânica. Durante essas etapas, que ainda não estão muito bem estabelecidas na literatura, é que se pode controlar o diâmetro final da partícula.

Quando metais do tipo *d-block* são disseminados em água, formam-se aquocomplexos ou aquocátions que sofrem um processo de hidrólise pH-dependente. A reação geral pode ser representada por<sup>24</sup>:



O aumento do pH da dispersão acelera a desprotonação dos aquocomplexos que sofrem polimerização com posterior precipitação. As polimerizações ocorrem por meio da formação de pontes do tipo hidroxila, principalmente duplas<sup>5</sup>, entre os aquocomplexos durante as etapas intermediárias dos equilíbrios ácido-base envolvidos na hidrólise. Devido a uma dificuldade de isolamento, poucas espécies intermediárias do processo de coordenação têm sido caracterizadas. Especificamente para o íon  $Fe^{3+}$  são conhecidos dois monômeros e um dímero<sup>6</sup>. Este último surge como resultado da formação de pontes hidroxila entre os cátions metálicos. Os dímeros originados podem levar a uma seqüência de reações de condensação conhecidas como olações e oxolações que acarretam geração de sistemas complexos via pontes<sup>5</sup> hidroxilo e oxo, respectivamente representadas pelas equações I.3 e I.4:



O mecanismo de formação das ferritas passa por um processo de dissolução-cristalização de íons a partir de um precipitado amorfo ou mal estruturado, que é

constituído de hidróxidos do metal divalente ( $M(OH)_2$ ) e de oxi-hidróxidos de  $Fe^{3+}$  ( $FeOOH$ )<sup>7</sup>. Estes últimos conduzem a espécies polinucleares mistas intermediárias que funcionam como germes para o modelo do cristal. Por meio de reações de oxidação, esses germes originam cadeias e planos cuja associação é promovida pela oxidação das espécies férricas em excesso na dispersão. Em função de parâmetros estéricos e da energia de estabilização do campo cristalino, os cátions metálicos organizam-se nos sítios de uma estrutura tipo espinélio (ver item 2.1). Nas ferritas, mesmo que os cátions metálicos que participam da formação do cristal sejam de elementos químicos diferentes, a policondensação é alcançada numa mesma estrutura, pois os cátions são de natureza química semelhante diferindo principalmente no estado de oxidação.

Após as sucessivas reações de coprecipitação e decorrentes polimerizações, originam-se precipitados particulados, óxidos cristalinos dos metais, que servem como centros iniciais de formação das partículas. Nesse momento, as taxas relativas dos processos de nucleação e crescimento cristalino são fundamentais para determinar as características morfológicas e a distribuição em tamanho das partículas. A nucleação ocorre quando se dispersam os reagentes precipitantes no líquido carreador e os mesmos atingem a supersaturação: formam-se germes cristalinos até que a concentração desses reagentes torna-se escassa. Após esse passo, o crescimento cristalino dá-se então a partir dos centros iniciais até a formação final das partículas. Por um lado, se a nucleação é o fenômeno preponderante, formam-se vários centros iniciais de cristalização resultando em precipitados de partículas de menor diâmetro. Por outro lado, se o crescimento cristalino é privilegiado, as colisões entre as espécies dispersas e a superfície dos núcleos iniciais promove o crescimento do material originando-se partículas de maiores tamanhos. A energia livre para a formação dos centros iniciais, pela nucleação, consiste essencialmente na energia ganha no estabelecimento das ligações (energia livre de volume) e o trabalho necessário para criar a interface<sup>8</sup>. Núcleos estáveis somente são formados caso uma energia de ativação  $\Delta G^*$  seja ultrapassada<sup>9</sup>:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 V^2}{3 \left[ k_B T \ln \left( \frac{a}{a_0} \right)^2 \right]}, \quad (I.5)$$

em que,  $k_B$  é a constante de *Boltzmann*,  $T$  é a temperatura,  $V$  o volume do núcleo e  $\gamma$  é a tensão interfacial, assumida independente do tamanho do núcleo. A razão  $a/a_0$  reflete o grau de supersaturação dos reagentes, em que  $a$  é a concentração dos reagentes dispersos e  $a_0$  é a solubilidade desse reagente na temperatura  $T$ . Dessa forma, para um grau elevado de supersaturação dos reagentes, a taxa de nucleação torna-se tão alta que os precipitados formados são constituídos de partículas de menor tamanho. No caso de uma razão  $a/a_0$  de menor magnitude, o crescimento cristalino é favorecido e obtêm-se precipitados de partículas de maior diâmetro.

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

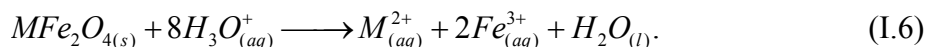
Ao final das etapas de elaboração, é fundamental efetuar a caracterização do material em termos de sua composição química, forma e tamanho das partículas, pois essas peculiaridades influenciam decisivamente as propriedades da dispersão coloidal. Para tal, empregam-se, geralmente, dosagens químicas por dicromatometria e/ou espectroscopia de absorção ou emissão atômica, bem como medidas de rendimento em material magnético para checar a composição química das partículas. As características relacionadas à forma, ao tamanho e à polidispersão das mesmas são determinadas pelas técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica e medidas de magnetização e de birrefringência magneto-ótica.

## **1.2. Condicionamento Químico da Superfície**

Em decorrência do processo de preparação, as nanopartículas de um EDL-MF são formadas em meio fortemente alcalino. No entanto, sua estabilização ainda não é possível nesse estágio. Frente à alta força iônica presente no seio da dispersão, resultado dos co-íons e contra-íons dissociados pelos reagentes da síntese, a dupla camada elétrica é fortemente comprimida levando à formação de coágulos. Não obstante, a presença de um excesso de íons polarizantes (como cátions de sódio  $\text{Na}^+$ , quando a síntese é feita em NaOH)

impossibilita a peptização das partículas devido à possibilidade de adsorção<sup>10</sup>. Nesse sentido, torna-se necessário remover o excesso de co-íons e contra-íons do meio, o que é feito por meio de uma lavagem das partículas com água reduzindo-se ao máximo o volume de sobrenadante. Em seguida, o sistema é acidificado com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 2 mol L<sup>-1</sup> e deixado em repouso por 12 horas, em média. Recente investigação<sup>11</sup> revelou que esse procedimento empírico promove a dissolução de alguns produtos secundários que são formados durante o processo de síntese, cuja composição estequiométrica é diferente daquela das ferritas. Concluído esse repouso, novamente as partículas são lavadas com água para se retirar o excesso de ácido adicionado.

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



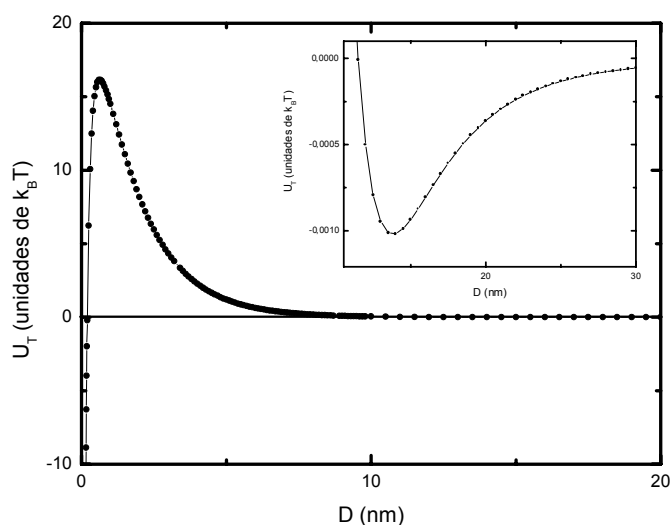
As taxas de dissolução das partículas em meio ácido variam dependendo principalmente do diâmetro das mesmas, do pH do meio e da natureza da partícula sintetizada, reflexo das estabilidades termodinâmicas de cada ferrita<sup>12</sup>.

A prevenção do ataque ácido às nanopartículas é alcançada por meio de um método empírico, no qual a dispersão coloidal magnética é fervida a 100 °C na presença de uma solução de nitrato férrico (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), por aproximadamente 15 minutos. Inicialmente, foi proposto<sup>13</sup> que o excesso de íons Fe<sup>3+</sup> adicionado durante esse tratamento hidrotérmico induz a formação de espécies extremamente insolúveis, tipo hidróxido amorfo, cujos produtos de solubilidade são extremamente baixos ( $\approx 10^{-34}$ ). Essas espécies formam camada de recobrimento que confere alta estabilidade às mesmas frente à dissolução. Em seguida a esse tratamento empírico, é necessário novamente regular a força iônica do meio, ou seja, retirar o excesso de contra-íons, bem como ajustar o pH da dispersão a um valor ideal para que a estabilidade coloidal seja alcançada. Isso é feito por uma lavagem que consiste em duas etapas: primeiramente adiciona-se acetona ao sistema; em seguida acrescentam-se alíquotas de água destilada ao sistema coloidal magnético, repetidas vezes. Como as

partículas são estáveis em meio aquoso, mas precipitam em acetona, e água e acetona são completamente miscíveis, esse método de extração garante ótima eficiência na retirada do excesso de contra íons bem como do volume aquoso sobrenadante, devido ao altíssimo valor do coeficiente de partição da mistura.

### 1.3. Peptização das Nanopartículas

As várias possibilidades de peptização das nanopartículas em seus respectivos solventes são um reflexo direto do condicionamento químico dado à superfície (surfactação x criação de dupla camada elétrica) de modo a equilibrar as energias potenciais atrativas e repulsivas entre as nanopartículas. No caso de EDL-MF, os métodos de peptização em meios ácido e/ou básico geralmente seguem o princípio estabelecido quando das primeiras sínteses de ferrofluidos à base de maguemita e ferritas de cobalto e manganês<sup>14,15</sup>. Naquela oportunidade, propôs-se que, por meio da adsorção específica de grupos hidroxila anfotéricos, cria-se uma densidade de carga ajustável na superfície das partículas que previne a aglomeração das mesmas por repulsão eletrostática. Deste modo, as partículas



**Figura I.1** – Esboço do potencial de interação de par em amostra de EDL-MF a  $pH = 2$ . O alto valor da altura da barreira de energia garante a estabilidade das partículas em meio ácido.

podem ser peptizadas em meio ácido onde estão positivamente carregadas ou em meio básico em que se apresentam negativamente carregadas. Na região de neutralidade a carga superficial tende a zero e o colóide magnético tende a sofrer coagulação.

Nesse sentido, a estabilidade coloidal de um EDL-MF pode ser explicada pela superposição do potencial DLVO, que leva em consideração as interações atrativa de *van der Waals* e repulsiva do tipo eletrostática, ao termo de interação dipolar magnética. Esse balanço energético é interpretado por meio de um potencial de interação de par entre partículas  $U_T$ , cujo perfil (Fig. I.1) permite compreender, de forma geral, o diagrama de fase dos EDL-MF. Como será comentado detalhadamente no capítulo IV, esse potencial de par apresenta ao menos dois mínimos, um primário e outro secundário, e uma barreira de energia. Dependendo da altura dessa barreira e da profundidade do mínimo secundário, em função das diversas condições de pH, força iônica, temperatura e campo magnético, que são monitoráveis, podem-se induzir transições de fase do tipo “gás-líquido”, líquido-líquido ou fluido-sólido.

No próximo capítulo, o mecanismo de criação da densidade superficial de carga será discutido utilizando-se uma abordagem original. Mostraremos que a carga das partículas é decorrência das propriedades ácido-base de *Brønsted* de suas superfícies, que interagem com o seio da dispersão por meio de equilíbrios termodinâmicos envolvendo transferência de prótons. Dessa forma, a formação da dupla camada elétrica é pH-dependente, e, portanto, o controle do mesmo revela-se um fundamental parâmetro de monitoramento do componente de energia repulsiva entre as partículas.

#### **1.4. Determinação da Fração Volumétrica em Material Magnético ( $\phi$ )**

Para os ferrofluidos, é comum se expressar a concentração do sol magnético em função de sua fração volumétrica  $\phi$ , em que se relaciona o volume das nanopartículas e o volume da dispersão. Essa razão depende sensivelmente das frações molares dos cátions metálicos, que podem ser determinadas por análises químicas.

O tratamento hidrotérmico de superfície acarreta um enriquecimento em ferro na composição química do material, que está correlacionado à formação da camada superficial de recobrimento rica em ferro para a prevenção do ataque ácido às partículas. Dessa forma,

a composição estequiométrica das nanopartículas é sensivelmente modificada. Objetivando-se calcular a taxa de enriquecimento em ferro na composição da partícula, efetuamos dosagens químicas por dicromatometria e espectroscopia de emissão atômica com plasma de acoplamento induzido (AES-ICP) para se determinarem as concentrações molares dos íons ferro(III) [ $Fe$ ] e de metal divalente [ $M$ ]. A tabela I.1 sumariza alguns dados referentes aos sóis magnéticos ácidos estáveis investigados neste trabalho (EDL-MF), sintetizados pelo método *bottom-up*.

**Tabela I.1** – Resultados das dosagens químicas efetuadas e valores das frações volumétricas dos sóis estoque para todas as amostras investigadas calculadas levando-se em consideração o modelo núcleo-superfície<sup>16</sup>.

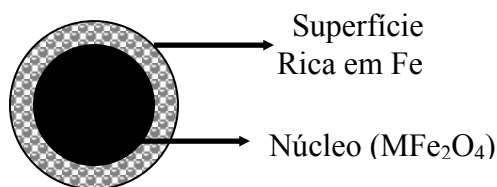
Amostra	Ferrita	$d_{RX}$ (nm)	[ $M$ ]	[ $Fe$ ]	$\alpha(Fe)^{\dagger}$	$\phi$ (%)
Co1	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,5	0,18	1,76	0,91	3,0
Co2	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,9	0,30	2,64	0,90	4,5
Co3	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,5	0,63	1,55	0,71	3,2
Co4	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,8	1,34	3,23	0,71	6,7
Co5	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11,6	1,24	3,22	0,72	6,6
Mn1	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,2	0,73	4,12	0,85	7,6
Mn2	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,3	1,24	3,73	0,75	7,7
Mn3	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,0	1,08	3,24	0,75	6,7
Cu	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,6	0,34	1,65	0,85	3,0
Fe	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,0	◆	◆	◆	2,3

◆ Para a amostra à base de maguemita, a fração volumétrica foi calculada considerando-se uma fração molar  $\alpha(Fe) = 0,75$ , que é o valor típico encontrado experimentalmente para nanopartículas de maiores tamanhos médios.

Como se pode verificar, a fração molar de Fe ( $\alpha(Fe)$ ) aumenta substancialmente com a redução do tamanho da partícula. Isto pode ser entendido levando-se em conta que, à medida que o diâmetro diminui, a razão superfície / volume para a partícula aumenta drasticamente. Conseqüentemente, para nanopartículas menores o enriquecimento superficial em ferro é destacado.



Em função dessa não homogeneidade em sua composição química e buscando-se determinar a fração volumétrica de nossas amostras, utilizamos o modelo núcleo-superfície<sup>16</sup> (*core-shell*). Essa abordagem considera a nanopartícula como sendo formada por um núcleo de composição relativa à ferrita utilizada na síntese ( $MFe_2O_4$ ), recoberto por uma camada superficial rica em ferro, cuja composição química média ( $Fe_2O_3$ ) reflete os diferentes óxidos suscetíveis de serem formados de acordo com as condições em que o tratamento hidrotérmico é realizado (maguemita, hematita, ferrihidrita etc.) (vide Fig. I.2).



**Figura I.2** – Modelo Núcleo-Superfície para as nanopartículas.

Portanto, pode-se exprimir a fração volumétrica do colóide magnético  $\phi$  como uma soma das frações volumétricas, relativas ao núcleo e à camada superficial:

$$\phi = \phi_{\text{núcleo}} + \phi_{\text{superfície}} \quad (\text{I.7})$$

De acordo com a composição de cada fase que compõe a partícula segundo o modelo,  $\phi$  pode ser expresso em função da concentração molar dos íons metálicos ( $[M]$  e  $[Fe]$ ) e do volume molar ( $V_m^*$ ) do material de cada fase, cujos valores são tabelados<sup>17</sup>:

$$\phi = [M]V_m^{\text{núcleo}} + \frac{[Fe] - 2[M]}{2}V_m^{\text{superfície}}, \quad (\text{I.8})$$

em que  $[M]$  e  $\frac{[Fe] - 2[M]}{2}$  correspondem estequiometricamente às concentrações do núcleo e da superfície, respectivamente.

\* Para a superfície, considerou-se um volume molar igual a  $31,47 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}$ , que corresponde a uma média dos volumes molares dos óxidos suscetíveis de serem formados durante o tratamento hidrotérmico.

Com o intuito de investigar as alterações estruturais decorrentes do enriquecimento em ferro nas partículas, um recente estudo baseado em difração de raios X com fonte de luz *síncrotron* foi realizado no LNLS\* (Campinas-SP). Esse trabalho<sup>18</sup>, que envolveu amostras de EDL-MF à base de nanopartículas de maguemitita dopadas como ítrio e samário, evidenciou a existência de uma camada com estrutura diferente daquela do espinélio ideal, que foi, em uma primeira hipótese, associada à presença de ferrihidrita na superfície das nanopartículas. Nessa perspectiva, submetemos nossas amostras ao LNLS onde por meio dos difratogramas obtidos também foi possível evidenciar, nas nanopartículas de menor tamanho, a camada relativa à ferrihidrita. Atualmente<sup>19</sup>, a estrutura desse mineral tem sido considerada como a de uma hematita defeituosa, que envolve um empacotamento cúbico compacto de ânions ordenados apresentando alta concentração de sítios de  $Fe^{3+}$  vacantes e uma apreciável quantidade de moléculas de água estruturadas. Nesse contexto, as nanopartículas sintetizadas podem ser consideradas como sendo formadas por um núcleo de composição relativa à ferrita, recoberto com uma suposta camada superficial de ferrihidrita. Evidentemente, a caracterização dessa camada de recobrimento não está definitivamente estabelecida, de forma que diversas outras técnicas físicas e químicas têm sido propostas no que tange à investigação do ambiente de superfície das nanopartículas de EDL-MF, como será comentado no capítulo III.

### **1.5. Determinação do Tamanho Médio e da Polidispersão das Nanopartículas**

Neste trabalho, as características relacionadas à forma, ao tamanho e à polidispersão das partículas elaboradas foram determinadas pelas técnicas de difração de Raios X e microscopia eletrônica efetuadas a partir do pó das amostras de EDL-MF obtido após a evaporação do líquido, como descrevemos a seguir.

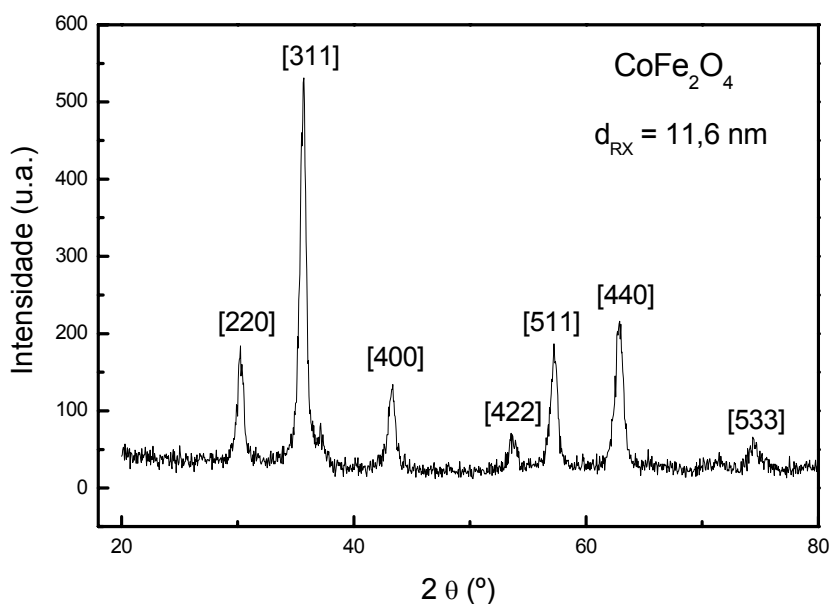
#### **1.5.1. Difração de Raios X**

Objetivando-se caracterizar a estrutura cristalina das nanopartículas sintetizadas, medidas de difração de raios X foram efetuadas em nossas amostras a partir do pó das

---

\* LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

partículas após evaporação do solvente. A indexação das linhas do espectro de difração permite a identificação da estrutura cristalina bem como a determinação do parâmetro de cela.



**Figura I.3** – Difratomogramas de raios X das partículas de ferrita de cobalto. As linhas características da estrutura espinélio são indexadas.

A figura I.3 exibe o espectro de difração de raios X para partículas de ferrita de cobalto (amostra Co5), obtido utilizando-se a radiação  $K_{\alpha}$  do cobre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), em que a intensidade difratada varia em função do ângulo de difração  $2\theta$ .

A relação entre o ângulo de difração, o comprimento de onda da radiação X  $\lambda$  e as distâncias interplanares da estrutura  $d_{hkl}$  são dadas pela lei de Bragg<sup>20</sup>:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (\text{I.9})$$

em que  $n$  é a ordem da interferência. As distâncias interplanares, calculadas pela expressão anterior, e a intensidade relativa dos picos de difração são comparados aos valores ASTM (American Society for Testing Materials) para a ferrita de cobalto<sup>21</sup>. Essa comparação

permite a indexação dos picos característicos, associados às famílias de planos (*hkl*) da estrutura cristalina. No caso de todas as nossas partículas, confirma-se a estrutura do tipo espinélio.

O alargamento das linhas de difração decorre principalmente da dimensão finita do cristal. Outras fontes, oriundas do arranjo experimental e dos erros de instrumentação, são descontadas usando-se um monocristal padrão. Deste modo, utilizando-se a fórmula de *Scherrer*<sup>22</sup>, que relaciona a dimensão de nanocristais com a largura do feixe difratado, é possível deduzir o tamanho médio das nanopartículas:

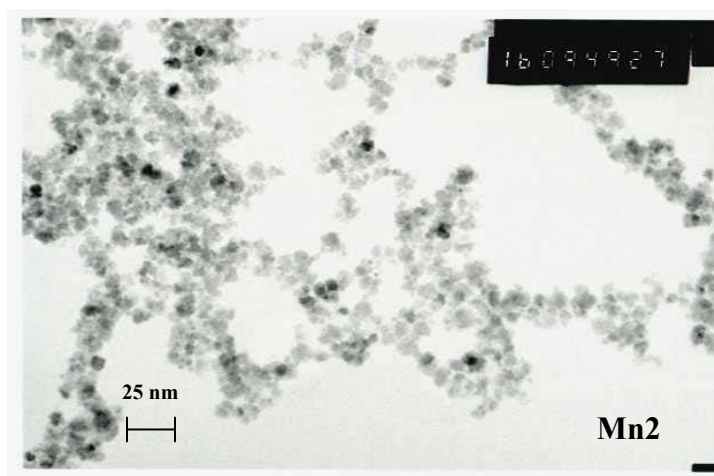
$$d_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (\text{I.10})$$

em que *b* é a largura à meia altura do pico de difração e *k* vale 0,89<sup>20</sup>. Do difratograma apresentado referente à amostra Co5 o diâmetro encontrado foi de  $d_{RX} = 11,6$  nm.

### 1.5.2. Microscopia Eletrônica

Qualquer que seja seu método de preparação, um colóide magnético sempre compreende um sistema polidisperso. Nesse sentido torna-se importante se determinarem as populações relativas de diâmetros para as amostras.

Medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) permitem a visualização de imagens diretas das nanopartículas. A figura I.4 exibe uma micrografia típica para uma amostra de EDL-MF à base de ferrita de manganês (amostra Mn2) obtida com a utilização de um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 100 CX2 da Universidade Pierre Et Marie Curie<sup>25</sup> (Paris). Esta fotografia permite notar que as nanopartículas são aproximadamente esféricas e, de fato, apresentam certa polidispersão em tamanho. A dedução da distribuição em tamanho para as amostras é feita calculando-se o perímetro de aproximadamente 500 nanopartículas, tomadas em diferentes micrografias. Esse processamento é feito com o auxílio de um *software* de análise semi-automática de imagens.



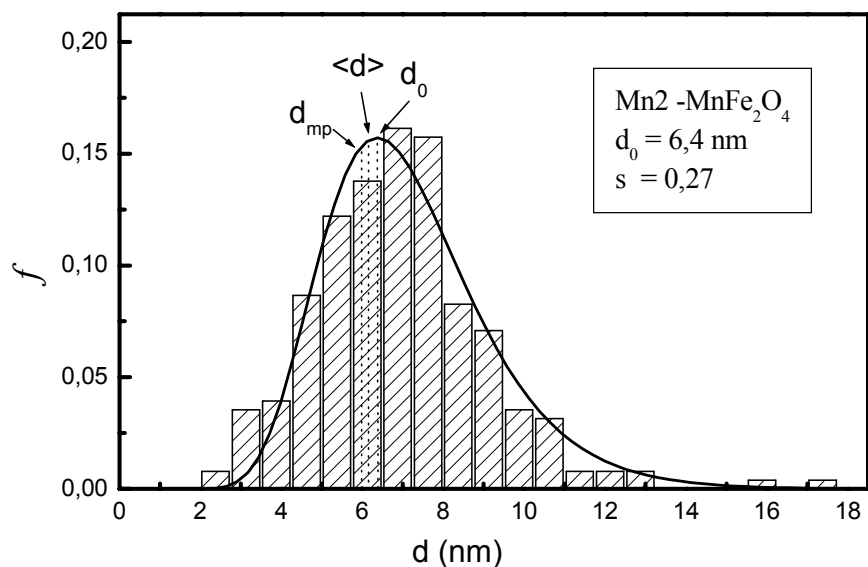
**Figura I.4** – Micrografia de nanopartículas de ferrita de manganês, obtida por microscopia eletrônica de transmissão.

A figura I.5 apresenta o histograma de tamanho correspondente às partículas exibidas na micrografia anterior. A função que melhor ajusta o histograma é uma distribuição do tipo log-normal, dada pela expressão:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} \exp \left[ -\frac{1}{2s^2} \left( \ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right], \quad (\text{I.11})$$

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 mais provável para a distribuição é dado por  $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$  e o diâmetro médio  $\langle d \rangle = d_0 \exp(-s^2/2)$ . Os diâmetros característicos e de raios X ( $d_{RX}$ ) podem ser correlacionados por<sup>23</sup>  $d_{RX} = d_0 \exp(2,5s^2)$ .

Os valores obtidos para  $d_0$ ,  $s$ ,  $d_{mp}$ ,  $\langle d \rangle$  no caso da amostra Mn2 estão destacados na figura a seguir. Ainda, vale ressaltar que os diâmetros de raios X medido ( $d_{RX} = 7,3$  nm) e calculado a partir da distribuição log-normal ( $d_{RX}^{calc} = 7,7$  nm) são próximos. Para as outras amostras investigadas, os ajustes dos histogramas revelaram uma polidispersão típica em torno de 0,3.



**Figura 1.5** – Histograma de polidispersão em tamanho e ajuste com a função de distribuição log-normal.

### 1.6. Controle do Tamanho Médio das Nanopartículas

Nos últimos anos, diversos trabalhos dentro da literatura especializada têm investido muito esforço no desenvolvimento e aprimoramento de técnicas experimentais que permitam versatilizar a elaboração dos colóides magnéticos. Isso implica estender o processo de peptização a um maior espectro de líquidos carreadores, desde água e solventes apolares até líquidos atômicos, ainda, variar a natureza da ferrita que compõe as partículas incluindo outros metais *d-block* e, sobretudo, programar o tamanho final e reduzir a polidispersão em tamanho das nanopartículas. Dessa forma, aumenta-se significativamente o campo de possíveis aplicações dos ferrofluidos. Nessa perspectiva, o método *bottom-up* de preparação de nanopartículas, usado neste trabalho, leva vantagem a despeito do método *top-down* por apresentar maior flexibilidade no que diz respeito ao monitoramento de parâmetros de síntese que permitam controlar as características do produto final.

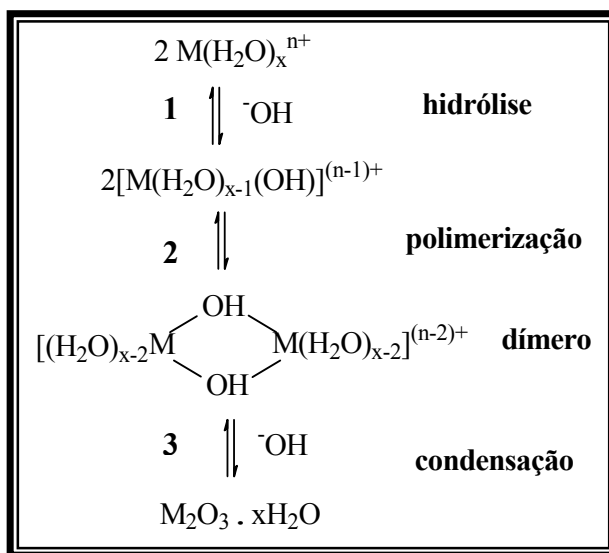
No que tange especificamente ao controle do tamanho e da polidispersão das nanopartículas, as taxas relativas associadas aos processos de nucleação e crescimento cristalino são fundamentais. No entanto, monitorar esses fenômenos durante o procedimento de síntese é bastante complexo, uma vez que se trata de processos quase instantâneos, que competem mutuamente, envolvendo equilíbrios heterogêneos. Algumas alternativas experimentais permitem se obter partículas de tamanhos variados por meio do ajuste de alguns parâmetros de síntese, previamente mencionados. Muitas vezes, constituem-se em procedimentos empíricos e não sistemáticos que, quase sempre, acarretam baixos rendimentos.

Neste trabalho, o diâmetro de nossas nanopartículas foi variado no processo de síntese por meio do ajuste de dois desses parâmetros: natureza / força da base adicionada e velocidade de agitação da dispersão. Nessa direção, foram efetuadas preparações envolvendo as bases hidróxido de sódio (forte), metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$  -  $pK = 3,36$  ;  $25^\circ\text{C}$ ) e amônia ( $\text{NH}_3$  -  $pK = 4,75$  ;  $25^\circ\text{C}$ ), nas quais com as duas últimas usamos diferentes velocidades de agitação, 100 e 1000 RPM.

#### *1.6.1. Varição do Diâmetro no Processo de Síntese*

A figura I.6<sup>24</sup> ilustra a influência do pH de síntese na formação das nanopartículas e conseqüentemente no controle do tamanho das mesmas. Quando se aumenta significativamente a concentração hidroxiliônica da dispersão durante o procedimento de coprecipitação, o fenômeno de hidrólise dos aquocátions (1) é acelerado de forma que os processos de polimerização (2) e condensação (3) posteriores serão favorecidos. Em decorrência, obtém-se uma rápida formação de núcleos de cristalização, induzindo o crescimento cristalino o que, portanto, conduz a um tamanho maior das partículas. Em pH's ácido ou neutro, a quantidade da espécie desprotonante ( $\text{OH}^-$ ) é insuficiente, de modo que grau de hidrólise é sensivelmente diminuído e assim o crescimento cristalino é atenuado. Nesse caso, o processo global resume-se à formação de espécies do tipo hidróxido amorfo.

Enfim, conclui-se que o aumento do pH de síntese conduz à obtenção de nanopartículas de maior diâmetro, em geral até da ordem de 15 nm. Já em pH's mais baixos, pode-se obter partículas de diâmetros com até uma ordem a menos de grandeza<sup>25</sup>.



**Figura I.6** – Esquema geral da formação das partículas coloidais.

Cabe evidenciar que esse controle, via pH, é alcançado mantendo-se todos os outros parâmetros como velocidades de adição e de agitação, temperatura etc, constantes.

É importante ressaltar que dependendo da natureza e da força da base utilizada na preparação das nanopartículas, podem-se obter diferentes tamanhos, em uma mesma faixa de pH. Nessa direção, investigações<sup>24</sup> envolvendo o controle do tamanho durante a síntese de nanopartículas à base de ferrita de manganês, evidenciam que amostras preparadas com tampão amônia (NH<sub>3</sub>) a pH = 11 originam partículas de diâmetros menores comparados aos daquelas elaboradas com tampão metilamina (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) no mesmo pH. Atribui-se essa diferença à formação de complexos de cátions de manganês(II) com os ligantes amônia e metilamina. Uma vez que a constante de formação, referente ao primeiro passo de complexação, do complexo manganês(II)-amina é igual a 6,31<sup>26</sup> e que os complexos formados com metilamina são instáveis<sup>27</sup>, o efeito no diâmetro das partículas é mais pronunciado no caso do tampão amina. Objetivando-se checar essas hipóteses, foram efetuadas novas sínteses empregando os mesmos tampões e aumentando-se o pH do meio até 14 com adição de pequenas quantidades de solução de hidróxido de sódio. Em todos os casos, foram obtidas partículas com menores tamanhos em relação às preparações feitas com solução de NaOH puro no meio, onde não se espera a formação de complexos com espécies provenientes da base. Portanto, de acordo com o mecanismo simplificado



mostrado na figura I.6, a competição entre a formação dos complexos de manganês(II)-amina e dos aquocomplexos (precursores na formação da partícula) acarreta a elaboração de nanopartículas com diâmetros menores.

**Tabela I.2** – Influência de alguns parâmetros de síntese no diâmetro das nanopartículas elaboradas.

<i>Amostra</i>	<i>Base Adicionada</i>	<i>Velocidade de Agitação (RPM)</i>	<i>d<sub>RX</sub> (nm)</i>
Co1	NH <sub>3</sub>	1000	4,5
Co2	NH <sub>3</sub>	100	5,9
Co3	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	1000	7,5
Co4	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	100	8,8
Co5	NaOH	1000	11,6
Mn1	NH <sub>3</sub>	1000	4,2
Mn2	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	1000	7,3
Mn3	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	100	9,0
Cu	NaOH	1000	8,6
Fe	NaOH	1000	12,0

No que tange à velocidade de agitação da dispersão durante a síntese a pH constante, verifica-se<sup>3,14</sup> que o aumento da rapidez promove uma maior difusão e conseqüente formação de muitos centros de cristalização, o que favorece a nucleação e, portanto, a elaboração de partículas de menores tamanhos. Já para agitação mais lenta, formam-se menos germes iniciais e privilegia-se o crescimento cristalino, induzindo-se a formação de partículas de diâmetros maiores.

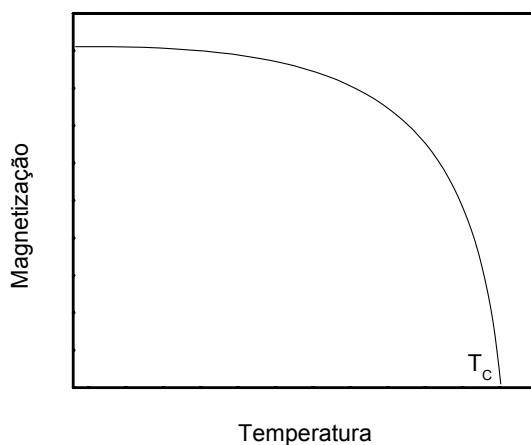
A tabela I.2 exhibe os valores de diâmetros médios obtidos por difração de raios X para as partículas utilizadas na síntese de todas as amostras de EDL-MF investigadas, a fim de ilustrar os parâmetros de controle de tamanho, acima discutidos, e destacar a eficiência do método empregado.

## 2. COMPORTAMENTO MAGNÉTICO E MAGNETO-ÓTICO DE EDL-MF

Indubitavelmente, as propriedades mais interessantes exibidas pelos ferrofluidos são as magnéticas. A vasta rede de aplicação desses materiais é, fundamentalmente, fruto dessa característica. O entendimento satisfatório do comportamento magnético dos ferrofluidos

frente à aplicação de um campo externo passa pela compreensão das propriedades magnéticas individuais das nanopartículas que os compõem. Outra propriedade importante dos colóides magnéticos é a birrefringência magneto-ótica, induzida pela aplicação de um campo magnético relativamente intenso. Medidas de birrefringência permitem sondar de forma não-destrutiva propriedades reológicas<sup>28</sup> do material bem como estimar a ordem de grandeza da energia de anisotropia<sup>29</sup> magnética das partículas.

Em alguns materiais, tipicamente compostos por metais de transição e terras raras, devido ao posicionamento dos átomos e/ou íons na estrutura cristalográfica, interações dipolo-dipolo fortes causam correlações orientacionais de longo alcance nos dipolos magnéticos atômicos, gerando um magnetismo cooperativo. As interações dipolares favorecem um alinhamento paralelo dos *spins*, portanto o material exibe uma magnetização global mesmo na ausência de campo. Materiais com esse tipo de ordenamento de dipolos são chamados de ferromagnéticos, caracterizados por uma alta susceptibilidade magnética, tipicamente entre  $10^{-2}$  e  $10^6$ , que, além disso, depende do campo externo aplicado<sup>30</sup>. Acima da temperatura de *Curie*, o ordenamento dipolar do ferromagneto é perdido e o material torna-se paramagnético (Fig. I.7).



**Figura I.7** – Dependência da magnetização com a temperatura de um material ferromagnético. Acima da temperatura de Curie  $T_C$ , o ferromagneto torna-se paramagnético.

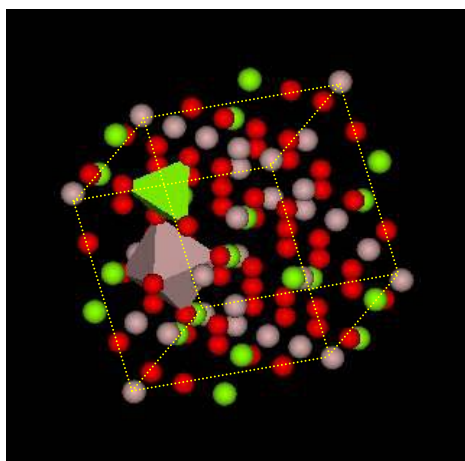
As interações dipolares nem sempre levam a um momento magnético resultante não nulo. Em certos materiais, conhecidos como antiferromagnéticos, os dipolos vizinhos estão ordenados antiparalelamente. Conseqüentemente, eles não apresentam uma magnetização global na ausência de um campo externo e têm uma susceptibilidade baixa, geralmente entre 0 e  $10^{-2}$ <sup>30</sup>. Existe uma terceira classe de materiais que exibem magnetismo cooperativo: os ferrimagnéticos. Em escala atômica os ferrimagnetos são similares aos antiferromagnetos, ou seja, apresentam um ordenamento antiparalelo de dipolos vizinhos. Entretanto, em função do número e da magnitude dos dipolos situados numa direção serem diferente dos dipolos da direção oposta, os materiais ferrimagnéticos apresentam uma magnetização não-nula a campo zero.

Atualmente, existem diversas evidências experimentais<sup>31</sup> que ressaltam a diferença das propriedades magnéticas dos materiais nanoparticulados, como os colóides magnéticos, em relação aos materiais em sua forma maciça, cujas características são razoavelmente bem conhecidas. Para se compreender o comportamento magnético e magneto-ótico dos ferrofluidos é necessária uma investigação das características magnéticas individuais das partículas. Devido ao tamanho reduzido dessas, fruto das dimensões finitas a que são submetidas, aspectos inerentes à escala nanométrica como o superparamagnetismo das partículas e a desordem de *spins* de superfície são de essencial importância para melhor explicar o comportamento de nossas dispersões coloidais. Frente ao exposto, discutimos essa temática nas seções a seguir.

### **2.1. Estrutura Cristalina das Ferritas: Um Exemplo de Ordenamento Ferrimagnético**

Os EDL-MF estudados neste trabalho são constituídos de nanopartículas à base de ferritas e, deste modo, compostas de cátions metálicos divalentes  $M^{2+}$  ( $M = Fe, Co, Mn$  e  $Cu$ ) e íons de  $Fe^{3+}$ . Esse nanomaterial cristaliza-se numa estrutura do tipo espinélio (Fig. I.8), caracterizada pelo empacotamento cúbico compacto de 64 íons divalentes de oxigênio ( $O^{2-}$ ) gerando 64 interstícios, ou sítios, de simetria tetraédrica (A) e outros 32 de simetria octaédrica (B). No caso, os cátions metálicos ocupam 1/8 dos interstícios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos<sup>32</sup>. Dependendo do tipo de cátions que preenchem os interstícios pode-se classificar o espinélio com normal, inverso ou misto (Tabela I.3).

No caso do espinélio do tipo normal, os cátions divalentes ocupam os interstícios tetraédricos enquanto os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  os de simetria octaédrica. Já no espinélio inverso, os íons  $\text{M}^{2+}$  preenchem metade dos interstícios octaédricos, enquanto os íons  $\text{Fe}^{3+}$  distribuem-se na outra metade dos interstícios octaédricos e nos interstícios tetraédricos. Finalmente, no espinélio do tipo misto observa-se uma ocupação intermediária entre os interstícios tetraédricos e octaédricos ocupados. Nesse sentido, a fórmula química cristalográfica, que fornece a composição mais fiel da estrutura, é dada por  $\left[ \left( \text{M}_x^{2+} \text{Fe}_{1-x}^{3+} \right)_A \right] \left[ \left( \text{M}_{1-x}^{2+} \text{Fe}_{1+x}^{3+} \right)_B \right] \text{O}_4^{2-}$ , em que  $x$  é o fator de ocupação, isto é a porcentagem de preenchimento dos sítios pelos cátions.



**Figura I.8** – Representação dos interstícios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio; ● representa os ânions oxigênio, ● os cátions metálicos nos sítios A e ● os cátions metálicos nos sítios B.

Tabela I.3 – Os diferentes tipos de estrutura espinélio.

<i>Estrutura</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
Normal ( $x = 1$ )	$\text{M}^{2+}$	$\text{M}^{3+} \quad \text{M}^{3+}$
Inverso ( $x = 0$ )	$\text{M}^{3+}$	$\text{M}^{2+} \quad \text{M}^{3+}$
Misto ( $0 < x < 1$ )	$x\text{M}^{2+} \quad (1-x)\text{M}^{3+}$	$(1-x)\text{M}^{2+} \quad (1+x)\text{M}^{3+}$

## Magnetização das Ferritas

O comportamento magnético global da ferrita decorre das interações de supertroca entre os *spins* dos cátions metálicos localizados nos interstícios da estrutura espinélio. Tanto os íons dos sítios A quanto os dos sítios B ocupam nós de duas sub-redes de *spins* com ordenamento (intra sub-rede) ferro ou antiferromagnético. As interações de troca entre essas duas sub-redes favorecem um alinhamento antiparalelo dos *spins*, conduzindo, portanto, a uma ordem antiferromagnética (inter sub-rede). No entanto, devido à diferença entre o número de sítios tetraédricos e octaédricos bem como dos módulos dos momentos de dipolo magnéticos dos cátions metálicos, o comportamento global das ferritas investigadas neste trabalho é ferrimagnético<sup>33</sup>.

Dessa forma, a partir da distribuição dos cátions metálicos nos sítios A e B (Tabela I.3) e dos momentos magnéticos dos íons, pode-se calcular a magnetização de saturação de cada ferrita, que é obtida pela soma dos momentos magnéticos por unidade de volume de cada partícula<sup>33</sup>. A tabela I.4 agrupa os valores de magnetização de saturação  $m_S$  calculado e experimental para algumas das ferritas investigadas nesta tese.

**Tabela I.4** – Valores de magnetização de saturação calculado e experimental a 0 K para o *bulk* de algumas das ferritas investigadas<sup>33</sup>.

<i>Ferrita</i>	$m_S$ calculada ( $kA m^{-1}$ )	$m_S$ experimental ( $kA m^{-1}$ )
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	385	475
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	604	560
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	126	135

É imprescindível salientar, que os valores de  $m_S$  apresentados referem-se às ferritas em sua forma maciça, segundo a estrutura de um espinélio ideal. No entanto, as condições energéticas empregadas no processo de elaboração das partículas tendem a conduzir a uma organização interna que acarreta uma distribuição de íons diferente daquela ideal. Em decorrência, as ferritas nanoestruturadas sintéticas praticamente sempre se apresentam como um espinélio misto. Nessa direção, diversos trabalhos<sup>34,35</sup> reportam a existência de um momento magnético resultante para materiais nanoparticulados bem diferente quando

comparado à forma maciça. Essa disparidade é consequência direta da inversão de posicionamento de parte dos cátions metálicos entre os sítios A e B da estrutura espinélio, que será brevemente discutida no próximo tópico.

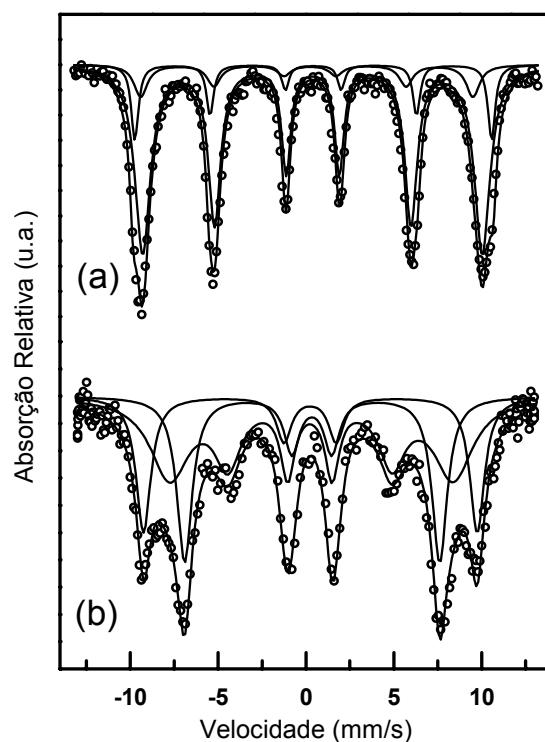
## 2.2. Distribuição de Íons Metálicos na Estrutura Espinélio

Atualmente, a combinação de diversas técnicas experimentais como a espectroscopia *Mössbauer*<sup>36</sup>, a difração de raios X ou de nêutrons<sup>37</sup> com refinamento de estrutura, a técnica de EXAFS<sup>38</sup> (*Extended X-rays Absorption Fine Structure*) ou medidas de magnetização<sup>39</sup>, permite se evidenciar e caracterizar modificações da distribuição dos cátions metálicos em nanopartículas de ferritas.

Neste tópico, abordaremos, de forma sucinta, recentes resultados<sup>40,41</sup> envolvendo medidas de espectroscopia *Mössbauer* a baixas temperaturas, efetuadas em nanopartículas de ferrita de níquel e de cobre obtidas utilizando-se o protocolo descrito na primeira parte do capítulo.

A figura I.9 mostra o espectro *Mössbauer* para nanopartículas de ferrita de níquel ( $d_{RX} = 4,3$  nm) obtido a 4,2 K e ausência (a) e na presença (b) de campo magnético externo de 8 T paralelo à direção dos raios  $\gamma$  incidentes. A baixas temperaturas, o espectro experimental típico de uma substância ferro(ferri)magnética é um sexteto quase simétrico que reflete a absorção de um fóton entre níveis de energia associados ao *spin* nuclear do <sup>57</sup>Fe, cuja degenerescência é levantada pela interação hiperfina<sup>42</sup>.

No caso particular de nossas ferritas, em ausência de campo externo, as contribuições dos sítios A e B não são resolvidas devido entre outros às diferenças extremamente pequenas que existem entre os campos hiperfinos  $H_0$  associados aos dois sítios. Quando se aplica um campo magnético externo  $H$ , os momentos magnéticos dos sítios tetraédricos alinham-se paralelamente ao campo enquanto os sítios octaédricos alinham-se antiparalelamente. Para um alinhamento perfeito, o núcleo do sítio A “vê” o campo  $H_{eff}^A = H_0^A + H$  e o núcleo do sítios B “vê” o campo  $H_{eff}^B = H_0^B - H$ . Caso o campo externo tenha módulo suficientemente intenso, as contribuições dos sítios A e B serão bem resolvidas (ver Fig. I.9) de forma que se pode determinar a razão das populações B / A a partir das áreas relativas dos dois componentes no espectro.



**Figura I.9** – Espectro Mössbauer para amostra de EDL-MF à base de nanopartículas de ferrita de níquel ( $d_{RX} = 4,3$  nm) na ausência (a) e na presença (b) de campo aplicado.

Ainda, em presença de campo externo, um terceiro componente é evidenciado e associado aos *spins* não alinhados na direção do campo aplicado. Nesse caso, os dados experimentais obtidos foram ajustados levando-se em conta três distribuições hiperfinas. As duas primeiras correspondem aos núcleos de  $Fe^{3+}$  nos sítios A e B, enquanto a terceira é atribuída à contribuição de *spins* desordenados na superfície, fenômeno que será brevemente discutido no último tópico deste capítulo. A partir da intensidade dos sextetos correspondentes aos sítios A e B deduzidos do ajuste dos espectros, pode-se determinar uma razão da população dos sítios B / A igual a  $1,25 \pm 0,05$ , que equivale a um fator de ocupação  $x$  igual a  $0,11_1$ . Este resultado corresponde à migração de  $0,89$  íon de  $Ni^{2+}$  por cela do sítio B para o sítio A, que se reflete em um aumento de  $36\%$ <sup>43</sup> na magnetização de saturação calculada a  $0$  K, em relação à ferrita de níquel ideal.

Empregando-se o mesmo procedimento anteriormente descrito, foi verificada no caso de nanopartículas de ferrita de cobre uma migração do sítio B para o sítio A de 1,68 íon de  $\text{Cu}^{2+}$  por cela<sup>43</sup>.

### **2.3. Relaxação Superparamagnética de Nanopartículas de EDL-MF**

Como foi exposto previamente, nos cristais dos ferrimagnetos, a ordem magnética origina-se na energia de super-troca de longo alcance entre os cátions metálicos, via orbitais  $p$  do oxigênio no caso das ferritas, que leva a um ordenamento dos *spins* mais próximos. Uma outra energia, de magnitude bem inferior, tende a orientar a magnetização espontânea preferencialmente ao longo de certas direções características de cada material (direções de fácil magnetização): é a energia de anisotropia magnética.

Em materiais maciços, a origem microscópica da anisotropia magneto-cristalina é decorrência do acoplamento *spin*-órbita que tende a acoplar o *spin* do elétron ao estado eletrônico orbital, esse último fortemente relacionado à estrutura cristalina. O acoplamento entre os elétrons de um íon das camadas magnéticas e o campo irradiado pelos íons vizinhos (campo cristalino) conduz a uma orientação preferencial da distribuição eletrônica e do momento orbital associado. Como consequência do acoplamento *spin*-órbita, o movimento de *spins* acompanha o movimento orbital. Portanto, é o momento magnético global que se orienta paralelamente à direção de fácil magnetização. Como resultado do balanço entre a energia de anisotropia e a energia de super-troca, o cristal se organiza em domínios magnéticos nos quais a magnetização é paralela à direção de fácil magnetização. Nesse caso, a energia de anisotropia é proporcional ao volume do domínio magnético.

Nos materiais nanoestruturados, pode surgir uma contribuição superficial devido à forma do monodomínio (anisometria). A anisotropia magnética de forma está relacionada à fuga de esfericidade na forma da partícula. A descontinuidade da magnetização na superfície da partícula gera um campo desmagnetizante, que resulta dos campos criados pelos dipolos magnéticos não compensados na superfície da mesma. Naturalmente, para partículas perfeitamente esféricas essa contribuição anisotrópica é nula.

Por fim, existe uma energia de anisotropia superficial de origem estrutural, que decorre principalmente da descontinuidade das interações de supertroca, entre *spins*

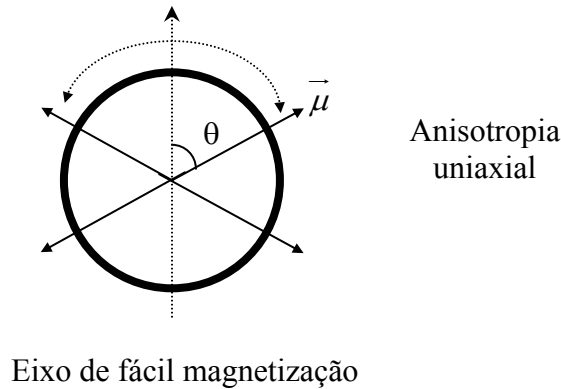


individuais da superfície, devido à quebra de simetria cristalina. Somando-se a isso, efeitos locais como defeitos de coordenação dos íons superficiais associados a uma desordem de posição contribuem para esse termo de anisotropia, pois conduzem à redução do grau de simetria da camada superficial. Novamente, essa contribuição é nula para uma esfera perfeita.

A energia livre  $F$  de uma partícula monodomínio, uniaxial, em presença de um campo magnético externo  $H$  aplicado paralelamente à direção do eixo de fácil magnetização (Fig. I.10), pode ser escrita como:

$$F(\theta) = E_a \sin^2 \theta - \mu_0 \mu H \cos \theta, \quad (\text{I.12})$$

em que  $E_a$  é a energia de anisotropia,  $\mu_0$  a permeabilidade magnética no vácuo e  $\theta$  o ângulo entre o momento magnético  $\mu$  e o campo aplicado.



**Figura I.10** – Representação esquemática das flutuações do momento magnético de uma partícula uniaxial com eixo de fácil magnetização paralelo à direção vertical.

Introduzindo-se a expressão para o módulo do campo de anisotropia  $H_a$ , paralelo ao eixo de fácil magnetização:

$$H_a = \frac{2E_a}{\mu_0 \mu}, \quad (\text{I.13})$$

podem-se analisar as variações da energia livre da partícula em função do campo aplicado (Fig. I.11):

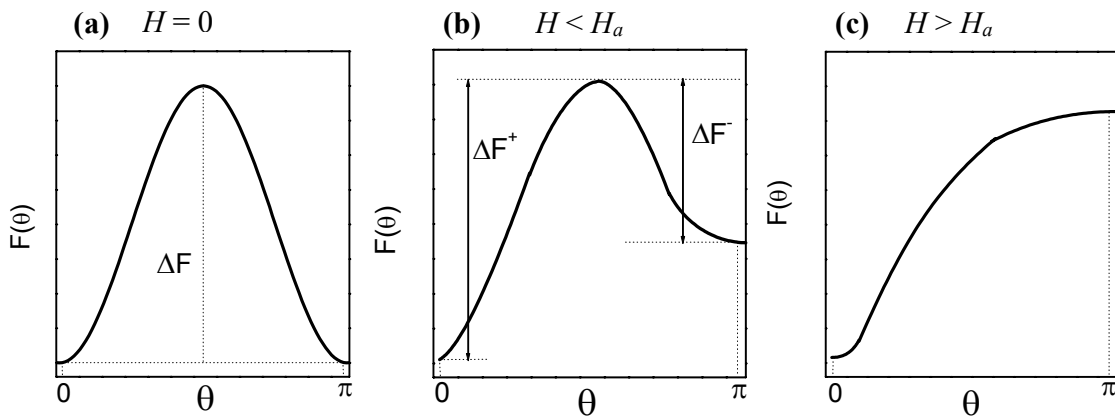
- para  $H = 0$ ,  $F(\theta)$  apresenta dois mínimos em  $\theta = 0$  e em  $\theta = \pi$ ; e um máximo em  $\theta = \pi/2$ . Nesse caso, a altura da barreira de anisotropia  $\Delta F$  vale  $E_a$ . Portanto, em ausência de campo, as duas orientações  $\theta = 0$  ou  $\theta = \pi$  são equivalentes ;
- para  $H < H_a$ ,  $F(\theta)$  apresenta mínimos em  $\theta = 0$  e em  $\theta = \pi$ ; e um máximo em  $\cos\theta = -H/H_a$ . A altura da barreira de anisotropia  $\Delta F$  depende do sentido de rotação do momento magnético. Quando a rotação é de 0 para  $\pi$ ,

$$\Delta F^+ = E_a \left( 1 + \frac{H}{H_a} \right)^2 \quad (\text{I.14})$$

e quando a mesma ocorre de  $\pi$  para 0,

$$\Delta F^- = E_a \left( 1 - \frac{H}{H_a} \right)^2; \quad (\text{I.15})$$

- finalmente, para  $H > H_a$ ,  $F(\theta)$  apresenta um mínimo em  $\theta = 0$  e um máximo em  $\theta = \pi$ , de forma que só há um estado estável<sup>44</sup> em  $\theta = 0$ .



**Figura I.11** – Dependência da energia livre de uma nanopartícula monodomínio e uniaxial em função do módulo do campo magnético externo aplicado.

O fenômeno de histerese que aparece na curva de magnetização é consequência direta da existência de dois mínimos não simétricos separados pela barreira de anisotropia (I.11(b)). Em ausência de campo essa barreira é simétrica (I.11(a)). No caso de o campo externo ser superior ao campo de anisotropia (I.11(c)), a histerese desaparece.

Em um sistema de dois níveis como o que foi descrito anteriormente e a campo nulo ou de baixa intensidade, o tempo necessário para passar de um mínimo de energia a outro é bem descrito por uma lei tipo *Néel – Arrhenius*<sup>45</sup>:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\sigma), \quad (\text{I.16})$$

em que  $\sigma = \frac{E_a}{k_B T}$ .

O comportamento magnético depende, então, do tempo de relaxação  $\tau$  comparado ao tempo característico  $\tau_m$  da medida efetuada para investigar o sistema:

- se  $\tau_m \gg \tau$ , o equilíbrio termodinâmico é atingido durante a medida e o estado observado é desordenado, caracterizando um comportamento superparamagnético.
- se  $\tau_m \ll \tau$ , os momentos magnéticos não têm tempo de relaxar e o sistema apresenta o fenômeno de histerese.

Define-se temperatura de bloqueio de *Néel*  $T_B$ , abaixo da qual o momento é bloqueado na direção de fácil magnetização, como sendo a temperatura na qual  $\tau = \tau_m$ :

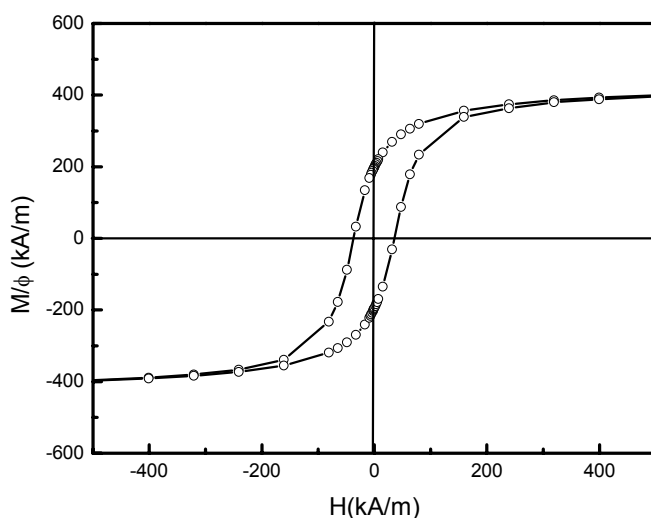
$$\tau_m^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\sigma_N) \Leftrightarrow \sigma_N = \ln \left( \frac{\tau_m}{\tau_0} \right). \quad (\text{I.17})$$

No caso de medidas de magnetização,  $\tau_m \approx 100$  s e, assim, pode-se estimar a energia de anisotropia como  $E_a \approx 25 k_B T_B$ .

Os resultados apresentados brevemente a seguir ilustram essas predições teóricas para as amostras de EDL-MF à base de ferrita de manganês investigadas neste trabalho.

Todas as curvas experimentais foram obtidas em solução diluída em regime de partículas independentes.

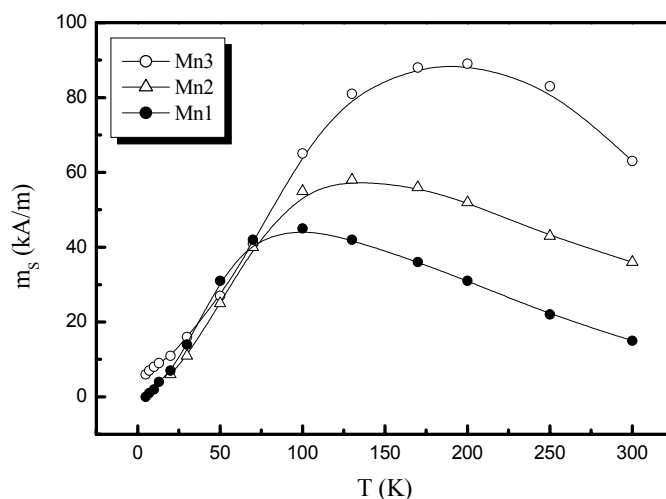
A figura I.12 mostra o ciclo de histerese aberto típico medido a 5 K no caso das nanopartículas da amostra Mn2. O mesmo comportamento é evidenciado para todas outras amostras investigadas. Dentro do grau de precisão de nossas medidas (8 kA / m), o campo coercivo associado ao ciclo mostrado é de 36,8 kA / m com magnetização de remanência igual a 198,5 kA / m.



**Figura I.12** – Ciclo de histerese aberto obtido no caso das nanopartículas da amostra Mn2 a 5 K <sup>25</sup>.

O comportamento superparamagnético de nossas partículas está ainda evidenciado na figura I.13. Quando um *ensemble* de partículas é resfriado na ausência de campo (ZFC – *Zero Field Cooling*), os momentos magnéticos estão orientados aleatoriamente e a magnetização resultante é nula. Se, em seguida, um campo de baixa intensidade é aplicado, um aumento de temperatura permite que os momentos comecem a se desbloquear graças às flutuações térmicas tendendo a se alinharem na direção do campo aplicado. Isso conduz a um aumento da magnetização total e, acima da temperatura de bloqueio, a magnetização decresce, pois a energia de anisotropia não é mais suficiente, frente à energia térmica, para manter os momentos bloqueados. A presença de um máximo na curva de ZFC está associada à transição de um regime de partícula bloqueada a um comportamento

superparamagnético. Os resultados apresentados mostram uma temperatura de bloqueio entre 100 K e 200 K deslocando-se no sentido de maiores temperaturas para nanopartículas de maior diâmetro, refletindo, como esperado, uma maior energia de anisotropia. No entanto, essa transição é suave em decorrência da polidispersão em tamanho.



**Figura I.13** – Curvas de ZFC para as amostras Mn1, Mn2 e Mn3 evidenciando a evolução da temperatura de bloqueio com o tamanho médio das nanopartículas. A variação térmica foi obtida após aplicação de um campo de pequena intensidade ( $2,4 \text{ kA/m}$ )<sup>25</sup>.

#### 2.4. Modelo de Langevin de Uma Dispersão Coloidal Magnética Diluída a Temperatura Ambiente

Como acabamos de ver, os fluidos magnéticos, por serem dispersões de partículas em escala coloidal, exibem comportamento semelhante aos dos materiais paramagnéticos. Entretanto, o módulo dos momentos de dipolo magnético dos colóides magnéticos é bem superior aos dos materiais paramagnéticos ordinários (valores típicos são  $10^{-19} \text{ A m}^2$  para os ferrofluidos e  $10^{-23} \text{ A m}^2$  para os paramagnetos). Nesse sentido, o sistema coloidal magnético apresenta um paramagnetismo gigante: as partículas comportam-se como íons paramagnéticos, porém associados a um momento de dipolo magnético gigante.

Por estarem dispersas numa matriz líquida, as nanopartículas adquirem graus de liberdade relacionados à rotação *Browniana*, que ocasionam um segundo tipo de processo de relaxação do momento, cuja escala de tempo é dada por<sup>47</sup>:

$$\tau_B = \frac{3V_H\eta}{k_B T}, \quad (\text{I.18})$$

em que  $V_H$  é o volume hidrodinâmico da partículas e  $\eta$  a viscosidade do solvente sob temperatura  $T$ . Para amostras de EDL-MF cujas nanopartículas estão dispersas em água ( $\eta = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ) e com um diâmetro da ordem de 10 nm,  $\tau_B = 10^{-6} \text{ s}$ , e tanto o mecanismo de relaxação de *Néel* quanto o *Browniano* podem ser concomitantes no sistema. O processo predominante é relacionado ao tempo de relaxação mais curto. Correlacionando as equações I.16 e I.18, pode-se determinar um diâmetro limite  $D_s$ , denominado diâmetro de *Shliomis*<sup>46</sup> abaixo do qual, o processo de relaxação de *Néel* é predominante, enquanto que para diâmetros superiores a  $D_s$  o processo *browniano* prevalece. Para nanopartículas de maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e de ferritas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ),  $D_s$  vale 5,9 nm e 1,7 nm, respectivamente<sup>47</sup>. Enfim, vale ressaltar que a resposta magnética de um ferrofluido à temperatura ambiente é sempre superparamagnética.

Nesse sentido, apresentamos a seguir o modelo de *Langevin* para amostras de colóides magnéticos diluídos. Nesse caso, as nanopartículas comportam-se como nano-ímãs individuais, cada um com um momento magnético associado  $\mu = m_s V$ , que depende do volume  $V$  da partícula e da magnetização de saturação  $m_s$  do nanomaterial magnético.

A orientação dos momentos magnéticos em presença de um campo  $H$  é decorrência do contrabalanço da agitação térmica  $k_B T$  e da energia magnética  $U_{mag} = -\mu_0 \mu H$  e, no equilíbrio, a magnetização de um conjunto de momentos magnéticos iguais  $\mu$ , sem interação, pode ser escrita utilizando-se por uma distribuição de *Boltzmann*, como<sup>48</sup>:

$$\frac{\langle M \rangle}{M_s} = \frac{\int \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \exp\left(\frac{-\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{-\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega} = L_1(\xi), \quad (\text{I.19})$$

em que  $d\Omega$  é o ângulo sólido formado pelos momentos magnéticos em precessão e  $L_1(\xi) = \coth \xi - \frac{1}{\xi}$  é a primeira função de *Langevin*, sendo  $\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}$  o parâmetro de *Langevin*.

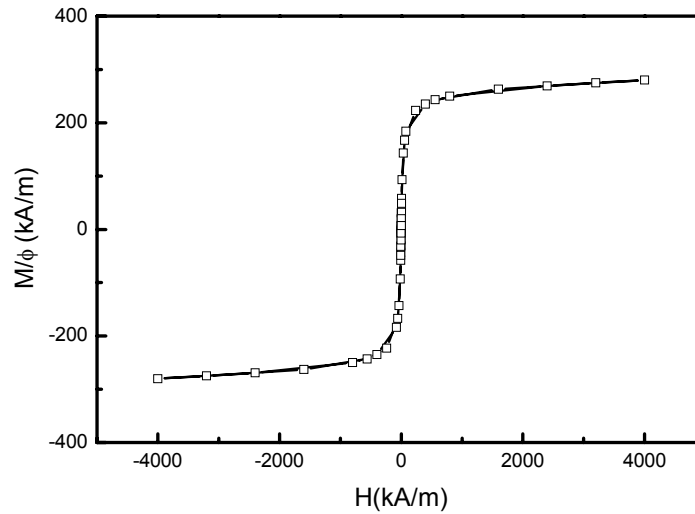
Uma vez que momento magnético individual das partículas depende do volume das mesmas e o colóide magnético, qualquer que seja o método de síntese, apresenta polidispersão em tamanho, deve-se modificar o modelo de *Langevin*. Isto pode ser feito introduzindo-se no cálculo da magnetização uma função de distribuição de momentos  $Q(\mu)$  do tipo log-normal<sup>49,50</sup>, em que  $\mu = m_s \pi \frac{d^3}{6}$ , e  $\ln \mu_0 = \langle \ln \mu \rangle$ , cuja largura é  $S_\mu = 3 s$ . Dessa forma, calcula-se a magnetização da dispersão magnética como uma soma ponderada da contribuição de cada momento:

$$\frac{M}{M_S \phi} = \frac{\int L_1[\xi(\mu, S_\mu)] Q(\mu) d\mu}{\int Q(\mu) d\mu}. \quad (\text{I.20})$$

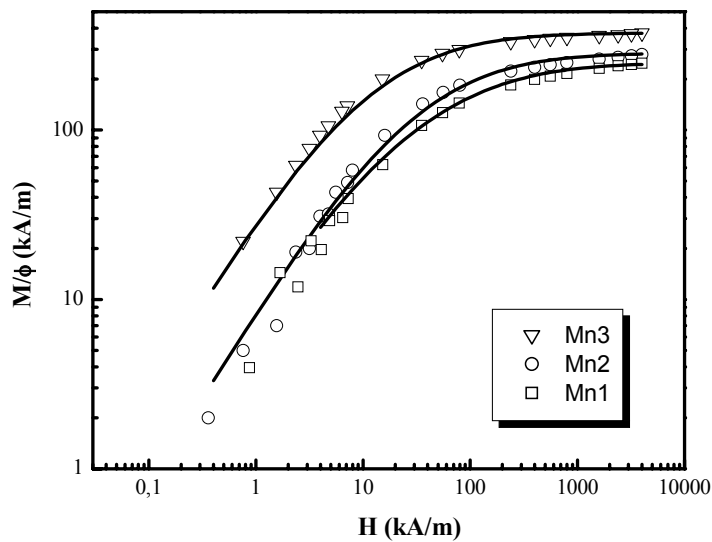
A figura I.14 mostra a curva experimental de magnetização à temperatura ambiente para a amostra Mn2. Na ausência de um campo magnético externo e sob temperatura ambiente a magnetização global do sistema é nula, pois os momentos magnéticos relacionados à cada nanopartícula estão orientados randomicamente. Já em presença de campo, os momentos tendem a se alinhar na direção do mesmo conferindo-se à dispersão uma magnetização, resultando diretamente da competição entre as energias térmica e magnética. A direção de cada momento magnético oscila em torno do campo aplicado segundo um cone de flutuação. Para campos altos, o ângulo do cone torna-se cada vez mais raso, ou seja, as flutuações dos momentos diminuem, de modo que a dispersão coloidal magnética apresenta saturação da magnetização  $M_S = m_s \phi$ . Caso o campo seja anulado, a magnetização global relaxa, livre de histerese, para o valor nulo já que a agitação térmica promove uma distribuição aleatória dos momentos.

Na figura I.15 estão plotadas curvas de magnetização no quadrante positivo para amostras Mn1, Mn2 e Mn3. O ajuste dessas curvas por meio da equação I.20 fornece o

momento magnético das partículas  $\mu_{mag}^0$ , o valor da magnetização de saturação  $m_S$  a 300 K e a polidispersão  $S_\mu$ , que estão listados na tabela I.5.



**Figura I.14** – Curva de magnetização típica normalizada obtida no caso da amostra Mn2



**Figura I.15** – Curvas de magnetização à temperatura ambiente para as amostras Mn1, Mn2 e Mn3 com o ajuste pelo formalismo de Langevin utilizando os parâmetros da tabela I.5.



**Tabela I.5** – Características das amostras obtidas pelo ajuste das curvas de magnetização à temperatura ambiente de acordo com o modelo de *Langevin*.

<i>Amostra</i>	$d_{RX}$ (nm)	$\phi$ (%)	$\mu_{mag}^0$ ( $10^3 \mu_B$ )	$S_\mu$	$m_S$ a 300 K (k A / m)
Mn1	4,2	0,45	1,24	1,4	250
Mn2	7,3	1,54	2,80	1,3	285
Mn3	9,0	0,45	7,75	1,2	375

### 2.5. Propriedades Magneto-Óticas dos EDL-MF

As propriedades magneto-ólicas dos colóides magnéticos são fundamentais no que concerne as aplicações desses materiais, pois permitem sondar de modo não destrutivo aspectos reológicos do meio carreador no qual as nanopartículas estão dispersas<sup>51,52</sup>.

A birrefringência magneto-ótica em colóides magnéticos está relacionada à anisotropia ótica microscópica das partículas bem como a orientação das mesmas frente à aplicação de um campo magnético externo<sup>53</sup>. Em ausência de campo, os momentos magnéticos individuais estão paralelos ao seu eixo ótico e orientados randomicamente devido à agitação *browniana*. Dessa forma, o fluido magnético mostra-se isotrópico e apresenta birrefringência e magnetização nulas. No entanto, quando submetidos a um campo magnético estático  $H$ , os momentos tendem a se orientar na direção desse campo, de modo que o fluido magnético apresenta uma magnetização não nula. Simultaneamente, os eixos das nanopartículas tendem a girar juntamente aos momentos, resultando em um sistema anisotrópico e uniaxial. Na direção do eixo ótico correspondente ao campo externo, o fluido magnético apresenta um índice de refração  $n_{//}$ , enquanto que na direção perpendicular ao mesmo apresenta índice de refração  $n_{\perp}$ , diferente. A birrefringência magneto-ótica corresponde à diferença entre esses índices de refração ( $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$ ).

Em colóides convencionais costuma-se atribuir o fenômeno da birrefringência à formação de cadeias ou agregados de partículas. No caso de dispersões diluídas ultra-estáveis de EDL-MF, o controle da força iônica e do pH do meio impede a formação de aglomerados<sup>54</sup>. A origem da anisotropia ótica em EDL-MF ainda é uma questão de amplo debate e grande controvérsia, distante do alvo desta tese. Salientamos que em trabalho

recente<sup>55</sup>, envolvendo colóides magnéticos à base de maguemita, é invocado um acoplamento entre uma leve anisotropia de forma, devido a uma pequena fuga de esfericidade da partícula, e uma anisotropia magnética de superfície.

Considerando-se o fluido magnético como uma dispersão de partículas independentes, opticamente uniaxiais e com uma anisotropia ótica na direção do eixo de fácil magnetização, pode-se utilizar o modelo de *Langevin* na descrição da birrefringência estática desses materiais. Para um colóide magnético formado de partículas aproximadamente esféricas e polidispersas, a birrefringência induzida por um campo magnético externo  $H$  é dada por<sup>56</sup>:

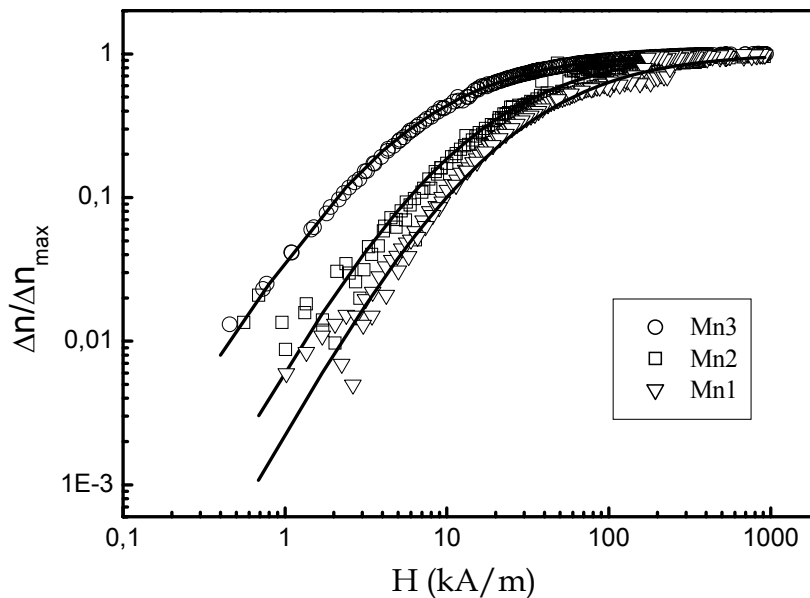
$$\frac{\Delta n}{\delta n_0 \phi} = \frac{\int L_2[\xi(\mu, S_\mu)] Q(\mu) d\mu}{\int Q(\mu) d\mu} \quad (\text{I.21})$$

em que  $L_2(\xi) = 1 - \frac{3}{\xi} L_1(\xi)$  é a segunda função de *Langevin* e  $\delta n_0$  corresponde à anisotropia ótica individual das partículas.

A ordem de grandeza da razão  $\sigma$  entre a energia de anisotropia e a energia térmica ( $\sigma$ ) determina o modo de acoplamento do momento magnético da partícula e, portanto, se reflete na característica magneto-ótica do sistema. Por um lado, no caso de  $\sigma \gg 1$ , o momento fica bloqueado na direção de fácil magnetização de forma que a anisotropia ótica é independente do tamanho das partículas e não varia com  $\sigma$  (dipolos rígidos). Por outro, se  $\sigma \approx 1$ , o acoplamento do momento à estrutura da partícula é fraco, e a rotação do momento leva, no equilíbrio, à orientação do eixo da nanopartícula. Nesse sentido, a anisotropia ótica é proporcional a  $\sigma$  e depende sensivelmente do diâmetro da partícula (dipolo não rígido). É importante salientar que as medidas de magnetização refletem a orientação do momento magnético individual das nanopartículas enquanto as medidas de birrefringência estão relacionadas à orientação do eixo de anisotropia, ou seja, sondam a orientação mecânica das partículas. Então, nanopartículas superparamagnéticas que apresentam  $\sigma \ll 1$  não contribuem para a birrefringência, pois a rotação do momento não está associada ao eixo da partícula.

A figura I.16 apresenta curvas de birrefringência magneto induzida normalizadas ( $\Delta n_S = \delta n_0 \phi$ ) no caso das amostras Mn1, Mn2 e Mn3 e reflete o comportamento típico de todos os sóis magnéticos investigados neste trabalho. Como se pode observar, a birrefringência é nula a campo zero e comporta-se como uma função crescente do campo magnético externo tendendo à saturação para o máximo campo aplicado (900 kA / m).

Do ponto de vista quantitativo, podem-se deduzir, por meio do ajuste utilizando-se a expressão I.21, a anisotropia ótica  $\delta n_0$ , o momento magnético associado  $\mu_{bir}^0$  e a distribuição desses momentos  $S_{\mu}^{bir}$ . A tabela I.6 lista os parâmetros determinados no caso das amostras à base de partículas de ferrita de manganês.



**Figura I.16** – Curvas de birrefringência típicas para as amostras de EDL-MF investigadas.

**Tabela I.6** – Características magneto-ópticas deduzidas pelo ajuste de *Langevin* das curvas experimentais.

<i>Amostra</i>	$d_{RX}$ (nm)	$\delta n_0$	$\mu_{bir}^0$ ( $10^3 \mu_B$ )	$S_{\mu}^{bir}$
Mn1	4,2	$3,0 \times 10^{-2}$	11,5	0,9
Mn2	7,3	$7,9 \times 10^{-2}$	22,5	0,9
Mn3	9,0	$8,2 \times 10^{-2}$	62,0	0,9

De acordo com a tabela anterior, a anisotropia ótica  $\delta n_0$  cresce com o tamanho da nanopartícula, um resultado indicando que as nanopartículas de ferrita de manganês se comportam como dipolos não rígidos<sup>55</sup>. Comparando-se os momentos deduzidos a partir de medidas de magnetização  $\mu_{mag}^0$  àqueles obtidos por birrefringência  $\mu_{bir}^0$ , nota-se que os últimos são muito superiores. Este resultado evidencia que apenas as partículas de maior tamanho da distribuição orientam-se mecanicamente contribuindo, dessa forma, para as propriedades magneto-ópticas do fluido magnético. De fato, as partículas maiores orientam-se mais facilmente, pois apresentam mais elevado  $\delta n_0$  e, portanto, contribuem mais eficazmente ao sinal de birrefringência. Já no caso das menores, a anisotropia ótica diminui de modo que as partículas não tendem a se orientar mecanicamente com o campo, praticamente deixando de contribuir para a birrefringência.

## 2.6. Efeitos de Interface e de Tamanho Finito: Influência na Magnetização

A redução do tamanho das partículas à escala nanométrica suscita algumas questões fundamentais no que tange às propriedades magnéticas de sistemas coloidais do tipo EDL-MF. O comportamento magnético de nanopartículas resulta da associação complexa entre dois tipos de fenômenos:

- efeitos de tamanho finito: que estão relacionados à redução do número de *spins* correlacionados segundo um comportamento cooperativo no interior da partícula; e
- efeitos de interface (ou de superfície): que são associados à quebra de simetria da estrutura cristalina no limite da partícula ocasionando perda de

coordenação dos íons superficiais e conseqüente ruptura de grande número de interações de troca.

Ambos os tipos de efeitos são intensificados com a redução do tamanho uma vez que a diminuição do diâmetro implica um aumento significativo da razão superfície / volume das partículas.

A influência dos efeitos de interface e de tamanho finito não se resume somente às propriedades magnéticas e magneto-ópticas de EDL-MF. No capítulo seguinte, mostramos que o processo de geração de carga das nanopartículas pode ser entendido por um mecanismo de transferência de prótons entre sítios metálicos superficiais hidratados e o seio da dispersão. Nessa direção, a existência da interface superfície / dispersão induz à coordenação não-usual uma importante parte dos íons superficiais, sobretudo nas partículas de menor diâmetro, o que tende a afetar o valor da densidade superficial de carga. Conseqüentemente, propriedades reológicas e aspectos de estabilidade coloidal de amostras de EDL-MF podem sofrer sensíveis modificações em função do tamanho médio das partículas.

Independentemente de suas conseqüências, é importante ressaltar que o entendimento e o controle dos efeitos de interface e de tamanho finito no comportamento magnético e coloidal são requisitos indispensáveis no que diz respeito à aplicação dos ferrofluidos em vários setores, como no desenvolvimento de dispositivos de armazenamento magnético e para fins biomédicos<sup>57,58</sup>. Nesse contexto, reservamos ao capítulo III uma discussão muito mais ampla focando essa temática, onde apresentamos resultados de medidas a partir de técnicas físicas de magnetometria e de espectroscopia *Mössbauer* bem como medidas eletroquímicas originais para caracterizar a manifestação de efeitos de interface e de tamanho finito em nanopartículas de EDL-MF.

### 3. REFERÊNCIAS

- [1] B. M. Berkovsky, *Thermomechanics of Magnetic Fluids – Theory and Applications*, (Hemisphere Publishing Corporation, London, 1990).
- [2] B. M. Bervovsky, V. F. Medvedev, M. S. Krakov, *Magnetic Fluids: Engineering Applications*, (Oxford University Press, Oxford, 1993).

- [3] F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, R. Perzynski, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **79** (1989) 128.
- [4] M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 1168.
- [5] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, (Wiley-Interscience, New York, 1982).
- [6] O. A. Ohlweiler, *Química Analítica Quantitativa (Vol. 2)*, (Livros técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1976).
- [7] J. P. Jolivet, *De La Solution à L'Óxide*, (CNRS Éditions, Paris, 1994).
- [8] W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria In Natural Waters*, (J. Willey & Sons, New York, 1981).
- [9] W. Stumm, *Chemistry of the Solid-Water Interface*, (John Wiley & Sons, New York, 1992).
- [10] A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, J. Depeyrot, *Eur. Phys. J. E* **6** (2001) 29.
- [11] R. Aquino, Dissertação de Mestrado, Brasília (1998)
- [12] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides – Structure, Properties Reactions, Occurrence and Uses*, (Wiley-VCH, Weinheim, 1996).
- [13] M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 1168.
- [14] V. Cabuil, Thèse de Doctorat, Paris (1987).
- [15] F. A. Tourinho, Thèse de Doctorat D'Etat ès Sciences Physiques, Paris (1988).
- [16] M. H. Sousa, Thèse de Doctorat, Paris (2003).
- [17] R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization*, (VCH – Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991).
- [18] R. Aquino, J. A. Gomes, F. A. Tourinho, E. Dubois, R. Perzynski, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mater.* **289** (2005) 184.
- [19] F. V. Chukhov, B. B. Zvyagin, A. I. Gorshkov, L. P. Ermilova, V. V. Balashova, *Ser. Geol.* **4** (1973) 23.
- [20] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, (Oxford University Press, New York, 1997).

- [21] ASTM card: 22-1086.
- [22] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-rays Diffraction Procedures*, (J. Wiley & Sons, New York, 1962)
- [23] E. Tronc, D. Bonnin, *J. Phys. Lett.* **46** (1985) L437.
- [24] R. Aquino, F. A. Tourinho, R. Itri, M. C. F. L. Lara, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mater.* **252** (2002) 23.
- [25] R. Aquino, Thèse de Doctorat, Brasília (2003).
- [26] L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry*, (MacGraw-Hill Book Company, New York, 1980).
- [27] K. Osseo-Asare, *Inst. Min. Metall. Trans. C* **90** (1981) 152.
- [28] E. Hasmonay, A. Bee, J.-C. Bacri, R. Perzynski, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 6421.
- [29] E. Hasmonay, E. Dubois, S. Neveu, J. -C. Bacri, R. Perzynski, *Eur. Phys. J. B* **21** (2001) 19.
- [30] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, (Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1972).
- [31] X. Batle, A. Labarta, *J. Phys D: Appl. Phys.* **35** (2002) R15-R42.
- [32] D. F. Schriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, (Oxford, Univesity Press, London, 1995).
- [33] E. P. Wohlfarth, *Ferromagnetic Materials*, (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1982).
- [34] M. R. Anantharam, S. Jagatheesan, K. A. Malini, S. Sindhu, A. Narayanasamy, C. N. Chinnasamy, J. P. Jacobs, S. Rejine, K. Seshan, R. H. H. Smiths, H. H. Brongersma, *J. Magn. Magn. Mater.* **189** (1998) 83.
- [35] P. J. van der Zaag, A. Noordermeer, M. T. Johnson, P. F. Bongres, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 3112.
- [36] C. N. Shinnassamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi, I. Nakatani, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 184108.
- [37] A. J. Rondinono, A. C. S. Samia, Z. J. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 6876.
- [38] A. Carpenter, C. J. O'Connor, V. G. Harris, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 5175.
- [39] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, J. Z. Ziang, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 1101.

- [40] E. C. Sousa, C. R. Alves, R. Aquino, M. H. Sousa, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) E1215.
- [41] C. R. Alves, R. Aquino, M. H. Sousa, H. R. Rechenberg, G. F. Goya, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **20-21** (2004) 694.
- [42] E. C. Sousa, Dissertação de Mestrado, Brasília (2003).
- [43] J. A. Gomes, Dissertação de Mestrado, Brasília (2003).
- [44] R. Sappey, Thèse de Doctorat, Paris (1997).
- [45] R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 359.
- [46] M. I. Shliomis, *Sov. Phys. Usp.* **112** (1974) 153.
- [47] E. P. Wohlfarth, *Ferromagnetic Materials (Vol. 2)* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1992).
- [48] É. du Trémolet de Lacheisserie, Dir., Magnétisme – I Fondements, Collection Grenoble Science, Grenoble, (1999).
- [49] R. W. Chantrell, J. Popplewell, S. W. Charles, *Physica* **86** (1977) 1421.
- [50] J. –C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, *J. Magn. Magn. Mater.* **62** (1986) 36.
- [51] J. –C. Bacri, J. Dumas, D. Gorse, R. Perzynski, D. Salin, *J. Physique Lettres* **46** (1985) L119.
- [52] J. –C. Bacri, D. Gorse, *J. Phys. France* **44** (1983) 985.
- [53] J. Ferre, G. A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* **47** (1984) 513.
- [54] E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski, *J. Chem Phys.* **111** (1999) 7147.
- [55] E. Hasmonay, E. Dubois, J. C. Bacri, R. Perzynski, Y. L. Raikher, V. I. Stepanov, *Eur. Phys. J. B* **5** (1998) 859.
- [56] C. Wilhelm, F. Gazeau, J. Roger, J. N. Pons, M. F. Salis, R. Perzynski, J. C. Bacri, *Phys. Rev. E* **65** (2002) 031404.
- [57] M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1999) 269.
- [58] D. G. Mitchell, *J. Magn. Reson. Imaging.* **7** (1997) 1.



## DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA DE NANOESTRUTURAS MAGNÉTICAS DO TIPO



### 1. PARTÍCULAS ELETRICAMENTE CARREGADAS EM SISTEMAS DISPERSOS

Indubitavelmente, a determinação da carga das partículas é um tema central na ciência dos colóides. A densidade de superficial de carga se trata de um parâmetro de fundamental importância, que pode monitorar a estabilidade coloidal<sup>1</sup>, induzir transições de fase<sup>2,3,4</sup> e controlar propriedades estáticas e dinâmicas<sup>5,6</sup> do sistema. Nesse sentido, em colóides convencionais carregados, muito esforço se tem empregado no que tange aos procedimentos experimentais e teóricos para se avaliar a densidade superficial de carga das partículas. Em contrapartida, devido à complexidade do sistema coloidal magnético, praticamente não se encontram na literatura trabalhos envolvendo estratégias de determinação da carga da superfície das nanopartículas de EDL-MF. As raras publicações que enquadram o assunto envolvem métodos indiretos adaptados de determinação da densidade de carga em colóides convencionais baseados em óxidos metálicos em meio aquoso. O objetivo deste segundo capítulo fundamenta-se justamente nesse aspecto: propor e discutir um método original de determinação da densidade superficial de carga das nanopartículas de EDL-MF.

Nesse contexto, o primeiro tema do capítulo trata dos processos de geração de carga superficial em colóides convencionais. Destacamos o processo de formação da dupla camada elétrica em sistemas dispersos e discutimos os principais modelos presentes na literatura que auxiliam a interpretação dessa camada. Em seguida, apresentamos os principais métodos de determinação da carga superficial em colóides convencionais, colocando em evidência a diferença na interpretação das cargas efetiva e estrutural das partículas.

A segunda parte do capítulo está focada diretamente na discussão sobre o processo de carregamento das nanopartículas que compõem os EDL-MF bem como das estratégias

de determinação da densidade superficial de carga das mesmas. Inicialmente, apresentamos o método indireto de determinação da densidade superficial de carga em colóides magnéticos, baseado no formalismo de geração de carga em partículas de óxidos, que até então tem sido reportado. A seguir, fazemos uma análise desse procedimento indireto, salientando suas deficiências. Então, propomos um método original de determinação da densidade superficial de carga de nanopartículas de EDL-MF baseado em medidas eletroquímicas simultâneas. Curvas de titulação condutimétrica isoladas mostram que o sistema coloidal magnético é formado por uma mistura de ácidos, na qual a superfície da partícula comporta-se como um ácido fraco diprótico de *Brønsted*, que interage com o seio da dispersão por meio de equilíbrios termodinâmicos envolvendo transferência de prótons. Efetuando-se titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas em todas as nossas amostras, mostramos que é possível determinar a concentração dos sítios superficiais carregados bem como as constantes relacionadas aos equilíbrios termodinâmicos. Ainda, utilizando um tratamento matemático exato, apresentamos diagramas de especiação para a superfície das nanopartículas, que caracterizam a pH-dependência da densidade superficial de carga.

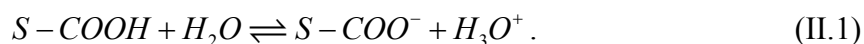
Finalmente, concluímos o capítulo 2 aplicando nosso formalismo ácido-base complexo de *Brønsted* no aperfeiçoamento da síntese de fluidos magnéticos biocompatíveis (B-MF). Objetivando-se prevenir a coagulação das partículas em meio biológico (pH neutro e salinidade 0,9%), a elaboração de B-MF exige a funcionalização da superfície das partículas de EDL-MF por meio da quimiossorção de agentes complexantes ou quelantes (*crosslinking agents* ou ligantes – ponte). Nessa direção, apresentamos uma abordagem teórica do mecanismo de complexação de ligantes – ponte à superfície das nanopartículas de EDL-MF, a partir da análise conjugada dos diagramas de especiação das partículas com o do ligante – ponte DMSA (ácido dimercapto-succínico). Dessa forma, é possível prevermos o pH ótimo de complexação ligante – partícula bem como melhor compreendermos a estabilidade coloidal do sistema em meio biológico.

### 1.1. Origem da Carga Superficial em Colóides Convencionais

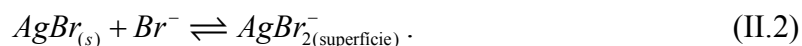
Os mais importantes mecanismos de geração de carga na superfície de partículas em meios dispersos podem ser resumidos em, fundamentalmente, dois casos<sup>7</sup>:

- ionização ou dissociação de grupos superficiais; e
- adsorção de íons à superfície.

O carregamento de partículas por ionização ou dissociação de grupos situados à superfície é observado, mais comumente, em sistemas compostos por ácidos carboxílicos, aminas e partículas de óxidos<sup>8</sup> e de sílica<sup>9</sup>. No caso específico de colóides convencionais baseados em superfícies quimiossorvidas por ácidos carboxílicos em meio aquoso, a origem da carga da superfície ( $S$ ) é associada ao processo de protólise do grupo carboxila<sup>10</sup>:



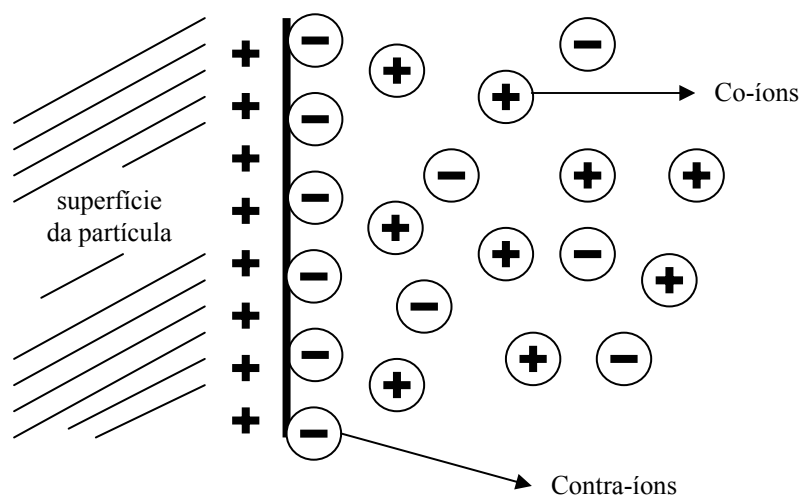
Por outro lado, o mecanismo de adsorção de íons em dispersão à superfície relaciona-se diretamente às diferenças de afinidade entre as fases sólida e líquida. Tal afinidade depende da distribuição de íons entre a superfície e o líquido, isto é, da concentração de eletrólito na solução e, em última instância, das interações entre os íons dispersos e os íons da rede cristalina que compõem a superfície. No caso de partículas de brometo de prata<sup>10</sup> ( $AgBr_{(s)}$ ), por exemplo, a carga é gerada por meio de uma adsorção específica de íons  $Br^-$ :



Independentemente do mecanismo de carregamento, a carga final da superfície é totalmente balanceada por uma região de íons com carga oposta, os contra-íons, originando-se a dupla camada elétrica. Esses íons podem estar adsorvidos à superfície, ou próximos a mesma envolvendo-se uma camada de hidratação, ou mais distantes, formando-se uma atmosfera iônica denominada dupla camada difusa. Em superfícies imersas em eletrólitos, existem, ainda, íons de mesma carga da superfície, os co-íons. Dependendo da concentração de co-íons e de contra-íons dispersos, parte da carga total da partícula pode

ser neutralizada (blindagem ou *screening effect*), o que influencia diretamente a estabilidade coloidal do material (ver Fig. II.1).

O processo de formação da dupla camada elétrica afeta muitas propriedades dos sistemas coloidais como ponto de carga nula, massa específica, refração, viscosidade e o mecanismo de geração da densidade superficial de carga nas partículas. Historicamente, várias foram as abordagens propostas à modelização da interface superfície / dispersão envolvendo a dupla camada elétrica em sistemas coloidais. Os itens a seguir tratam da evolução desses modelos.



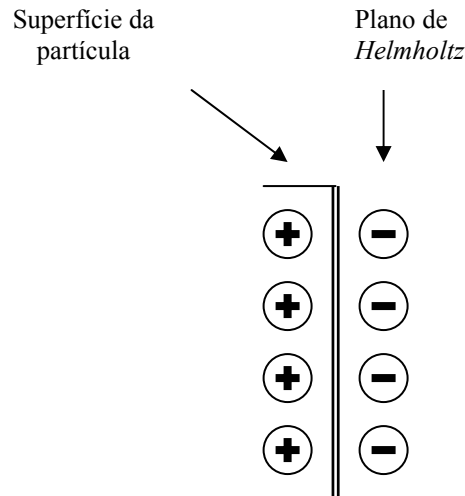
**Figura II.1** – Representação geral de dupla camada elétrica.

## 1.2. Evolução dos Modelos de Dupla Camada Elétrica

### 1.2.1. Modelo de Dupla Camada Elétrica de Helmholtz-Perrin

O estudo dos processos elétricos desenvolvidos na interface dos eletrodos (processos eletródicos) motivaram, ainda no século XIX, o surgimento da primeira e mais simples descrição reportada na literatura para explicar a dupla camada elétrica: o modelo de *Helmholtz-Perrin*<sup>11</sup>. Essa abordagem sugere que os contra-íons solvatados que contrabalançam a carga superficial estão fixos em um plano paralelo e a poucos *angstroms* da superfície, o plano de *Helmholtz* (vide Fig.II.2).

Nesse modelo primitivo, ignora-se o efeito das flutuações térmicas, que tendem a romper o plano de *Helmholtz* e dispersar os contra-íons criando uma região difusa de cargas. Na fase dispersa, ao contrário da sólida, as interações eletrostáticas entre íons competem com as interações termodinâmicas<sup>1,2</sup>, relacionadas aos fatores entrópicos (osmóticos). *Gouy-Chapman* investigaram essa região difusa da dupla-camada.



**Figura II.2** - Representação geral da dupla camada de Helmholtz-Perrin.

### 1.2.2. Dupla Camada Difusa – Modelo de Gouy-Chapman

*Gouy*<sup>12</sup> e *Chapman*<sup>13</sup> em 1910 e 1913, respectivamente, trabalhando de maneira independente, propuseram um aperfeiçoamento do modelo de *Helmholtz-Perrin* levando-se em conta os efeitos térmicos na distribuição de cargas em relação à superfície. Nesse caso, considerou-se uma distribuição difusa de contra-íons como cargas pontuais imersas em um meio de constante dielétrica uniforme.

Para o caso de apenas contra-íons estarem presentes na dispersão, o potencial químico  $\mu_i$  pode ser descrito por<sup>7</sup>:

$$\mu_i = z_i e \psi + k_B T \ln \rho_i \quad (\text{II.3})$$

em que  $\psi$  é o potencial elétrico superficial,  $e$  é a carga elétrica elementar e  $\rho_i$  é a densidade de contra-íons  $i$  de valência  $z_i$  a uma distância determinada da superfície. Assumindo-se que  $\psi$  seja, fisicamente, insignificante a uma distância infinita da superfície ( $\psi_\infty=0$ ), isto é, no seio da dispersão, a condição de equilíbrio fornece uma distribuição de contra-íons segundo um fator de *Boltzmann*:

$$\rho_i = \rho_\infty e^{-z_i e \psi / k_B T} \quad (\text{II.4})$$

em que  $\rho_\infty$  é a densidade de contra-íons  $i$  no seio da dispersão. Considerando-se todos os íons presentes no meio, a concentração total torna-se  $\rho = \sum_i \rho_i z_i e$ .

Substituindo-se a expressão anterior na equação de *Poisson*, que relaciona o potencial elétrico com a densidade de carga em um ponto  $x$  da dispersão, obtém-se a equação de *Poisson-Boltzmann*:

$$\nabla^2 \psi = \left( \frac{d^2 \psi}{dx^2} \right) = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i z_i e \rho_{i\infty} e^{-z_i e \psi / k_B T} . \quad (\text{II.5})$$

em que  $\epsilon_0 \epsilon_r$  é a constante dielétrica do meio.

A equação de *Poisson-Boltzmann* (PB) é uma equação diferencial de segunda ordem não linear que pode ser resolvida analiticamente para algumas poucas condições de contorno, dentre as quais superfícies planas. O amplo entendimento dos processos eletródicos, da interação entre partículas coloidais, dos transportes de membrana, entre outros, envolve o formalismo de *Poisson-Boltzmann*. A resolução da equação de PB fornece características importantes do sistema como energia livre, potencial elétrico, campo elétrico e distribuição de íons na dispersão e na superfície da partícula.

Para pequenos potenciais, em que  $|z_i e \psi| < k_B T$  ( $\psi < 25$  mV, a  $25^\circ\text{C}$ ), pode-se expandir a exponencial da equação de *Poisson-Boltzmann* usando-se a relação  $e^x = 1+x$ , para pequenos valores de  $x$ :

$$\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right) = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon_r} \left[ \sum z_i e \rho_{i\infty} - \sum z_i^2 e^2 \rho_{i\infty} \psi / k_B T \right]. \quad (\text{II.6})$$

De acordo com o princípio da eletroneutralidade, o primeiro termo entre colchetes deve ser nulo. Então, para uma superfície plana, a equação anterior torna-se:

$$\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right) = (D_L^{-1})^2 \psi, \quad (\text{II.7})$$

em que,

$$D_L^{-1} = \left( \sum_i \rho_{i\infty} e^2 z_i^2 / \epsilon_0 \epsilon_r k_B T \right)^{1/2}. \quad (\text{II.8})$$

Essa linearização da equação de *Poisson-Boltzmann* para pequenos potenciais é a base da aproximação de *Debye-Hückel*. O inverso de  $D_L^{-1}$  tem dimensão de metro no SI e é chamado de comprimento de *Debye*  $D_L$ , parâmetro que delimita a extensão da dupla camada difusa, isto é, a distância dentro da qual o campo eletrostático tem o módulo de intensidade apreciável. A força iônica  $I$  da dispersão é proporcional ao comprimento de *Debye*, sendo dada por:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2, \quad (\text{II.9})$$

em que  $c_i$  é a concentração do eletrólito  $i$ . Um aumento na força iônica reduz  $D_L$  e, conseqüentemente, ocasiona um decréscimo do potencial superficial, comprimindo-se a dupla camada. Essa compressão diminui a distância média interpartícula, o que induz fenômenos de aglomeração.

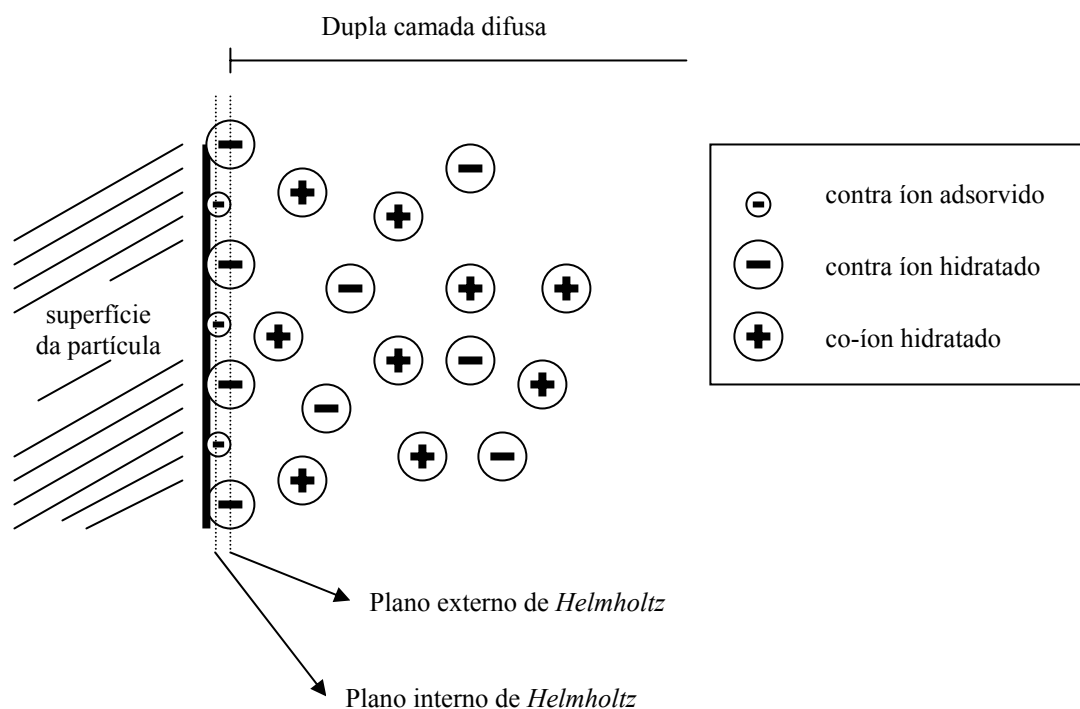
Resolvendo-se a equação II.7, observado-se as condições de contorno já estabelecidas, obtém-se:

$$\psi = \psi_\infty e^{-D_L^{-1}x}. \quad (\text{II.10})$$

Essa equação resume a aproximação de *Debye-Hückel*, que relaciona um decréscimo exponencial do potencial elétrico superficial com a distância, ponderado pelo comprimento de *Debye*.

1.2.3. *Divisão da Dupla Camada – Modelo de Stern-Grahame*

O modelo de dupla camada elétrica de *Gouy-Chapman*, pelo fato de assumir que os íons do eletrólito possam ser considerados como cargas puntuais e que o solvente possa ser tratado como um dielétrico de permissividade constante, conduz a resultados insatisfatórios em situações de altos potenciais superficiais<sup>14</sup>. Esse problema foi atenuado por meio de um tratamento implementado por *Stern* e depois refinado por *Grahame*<sup>7</sup>. Sugeriu-se que a distribuição de cargas na dispersão eletrolítica fosse dividida em duas regiões fundamentais (Fig. II.3). Uma delas, curta e mais próxima à superfície, seria a região da dupla camada



**Figura II.3** – Representação de dupla camada elétrica, segundo o modelo de *Stern-Grahame*<sup>7</sup>.



compacta, refletindo o tamanho de grupos superficiais carregados e contra-íons transientes. A outra seria a região difusa, cuja extensão é determinada pelo comprimento de *Debye* ( $D_L$ ), que depende principalmente da força iônica e da temperatura do meio. Dentro da dupla camada compacta existem ainda duas regiões: uma que inclui os contra-íons adsorvidos à superfície, delimitada pelo plano interno de *Helmholtz*; e outra que congrega os contra-íons com suas respectivas camadas de hidratação. A secção de contato entre essa última e a camada difusa é chamada de plano externo de *Helmholtz*. Partículas imersas em dispersões com eletrólitos apresentam ainda co-íons, que se distribuem na parte difusa.

### **1.3. Carga Efetiva x Carga Estrutural**

Atualmente, a maioria dos métodos disponíveis na literatura que fornecem estratégias para a determinação da densidade superficial de carga em colóides convencionais carregados está baseada no formalismo de *Poisson-Boltzmann*<sup>15</sup> associado a técnicas experimentais que investigam a interação eletrostática entre partículas<sup>16</sup>. Devido a à carga superficial, as partes difusas das duplas camadas elétricas das partículas se superpõem promovendo uma repulsão eletrostática que as mantêm dispersas. Dessa forma, colóides podem exibir ordens espaciais mesmo a distâncias consideravelmente grandes comparadas ao diâmetro das partículas<sup>17</sup>. Esse ordenamento na dispersão pode ser quantificado por um fator de estrutura<sup>18,19</sup>, que está relacionado aos componentes de interação entre as partículas. Como a densidade superficial de carga monitora o potencial de interação eletrostática interpartícula<sup>1</sup>, a determinação desse fator de estrutura torna-se uma ferramenta interessante na obtenção da carga das partículas. Dessa forma, efetua-se um processo de *fitting* do fator de estrutura calculado teoricamente, assumindo-se um modelo apropriado para potencial de interação, com dados experimentais obtidos a partir de medidas de espalhamento de luz<sup>20,21</sup> ou medidas de propriedades de transporte como a mobilidade eletroforética<sup>22,23</sup>, nas quais a densidade superficial de carga é empregada como parâmetro de ajuste.

Nesses métodos semi-empíricos, a carga da partícula deve ser interpretada como uma carga efetiva ( $\sigma_e$ ), que caracteriza a interação repulsiva eletrostática em colóides carregados. Por outro lado, a carga gerada pela dissociação e/ou adsorção de espécies

superficiais, e que, de fato, representa a carga real da superfície (carga estrutural  $-\sigma_0$ ) pode ser avaliada, como veremos a seguir, por meio de medidas potenciométricas ou condutimétricas, em que se objetiva determinar a quantidade de espécies dissociadas e/ou adsorvidas à superfície das partículas. A carga efetiva geralmente, tem módulo inferior ao da estrutural. A magnitude dessa redução depende sensivelmente do valor da força iônica da dispersão. Em termos puramente eletrostáticos, a alta acumulação de contra-íons e co-íons próximos à superfície (condensação de íons<sup>16</sup>) provoca um efeito de blindagem (*screening effect*), que se reflete na neutralização de uma substancial quantidade de sítios carregados.

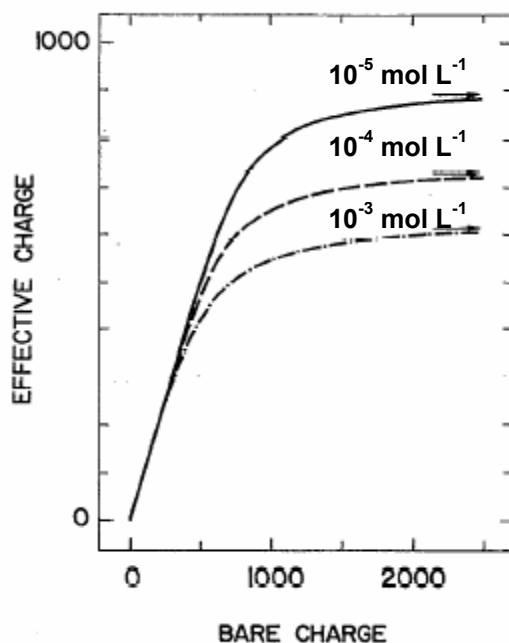
Trabalhos experimentais recentes<sup>24,25</sup> envolvendo dispersões coloidais à base de partículas de sílica com diâmetro de 120 nm e polímeros à base de latex com tamanhos variados (diâmetros de 80 a 1000 nm) caracterizam a comparação entre as cargas efetiva e estrutural. Nesses casos, que se tratam de sistemas cuja densidade de carga é gerada pela protólise de grupos silanol ( $\equiv\text{SiOH}$ ) e grupos carboxila ( $-\text{COOH}$ ), respectivamente,  $\sigma_e$  e  $\sigma_0$ , medidas em  $\mu\text{C cm}^{-2}$ , podem ser relacionadas pela expressão a seguir, que depende da força iônica da dispersão<sup>24</sup>:

$$\ln|\sigma_e| = C_1 \ln|\sigma_0| - C_2, \quad (\text{II.11})$$

em que,  $C_1$  e  $C_2$  são constantes empíricas ( $(C_1, C_2) = (0,51; 1,0)$  para a sílica;  $(0,49; 1,0)$  para o latex). De acordo com a equação anterior, o valor do módulo da densidade de carga efetiva é inferior ao da carga estrutural, refletindo o fenômeno da condensação de íons.

No caso de outros colóides convencionais em geral, um procedimento teórico de renormalização proposto por *Alexander* e colaboradores<sup>26</sup> tem sido usado para relacionar  $\sigma_0$  e  $\sigma_e$ . Nesse método, obtém-se teoricamente a densidade superficial de carga das partículas a partir da aproximação de *Debye-Hückel*. No entanto, o valor dessa densidade de carga calculada subestima a carga superficial real das partículas<sup>27</sup> ( $\sigma_0$ ), pois próximo à superfície, geralmente existem fortes efeitos não-lineares que resultam em uma maior quantidade de contra-íons na camada difusa, adjacentes à superfície, comparado àquela prevista pela equação de *Poisson-Boltzmann* linearizada. Esses contra-íons extras são responsáveis pelo efeito de blindagem da carga superficial das partículas discutido anteriormente. Dessa

forma, a densidade de carga calculada pela aproximação de *Debye-Hückel* é assumida como sendo a carga efetiva. Então, a relação entre  $\sigma_0$  e  $\sigma_e$  é estabelecida resolvendo-se numericamente a equação de *Poisson-Boltzmann* não-linear para uma geometria particular. De acordo com esse modelo, observa-se que para valores reduzidos de densidade de carga, o valor da carga efetiva é aproximadamente igual ao da estrutural. Excedendo-se um valor crítico, a carga efetiva não mais corresponde à carga real e tende a saturação, como resultado da condensação de íons próxima à superfície<sup>28</sup> (vide Fig. II.4). No entanto, em dispersões coloidais diluídas com partículas de diâmetros inferiores a 20 nm em situação de baixa força iônica,  $\sigma_0$  e  $\sigma_e$  são aproximadamente iguais<sup>24</sup>. De qualquer forma, a interpretação física dessa carga efetiva ainda é uma questão controversa e não constitui objeto deste trabalho.



**Figura II.4** – Carga efetiva em função da carga estrutural – bare charge – (em elétrons por partícula) para diferentes situações de força iônica determinada no caso de polímeros à base de latex com partículas com diâmetro de 51 nm<sup>28</sup>. Para altos valores de carga estrutural, a carga efetiva tende a um valor de saturação<sup>26,28</sup>.

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

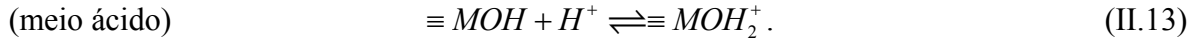
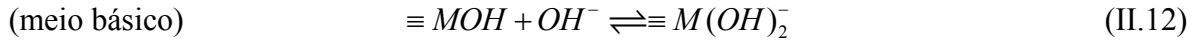
Devido à complexidade do sistema coloidal magnético, a problemática da determinação da densidade superficial de carga das nanopartículas é um tópico pouco explorado na literatura especializada em ferrofluidos. Os raros trabalhos<sup>29,30,31</sup> que ainda fazem referência a esse tema, recorrem aos métodos usuais de determinação da carga estrutural em partículas de óxidos em meio aquoso, baseados em titulações potenciométricas indiretas do tipo ácido-base<sup>32,33</sup> em várias situações de força iônica. Em todas essas investigações experimentais o valor médio da densidade superficial de carga é apresentado como da ordem de  $0,2 \text{ C m}^{-2}$  e independente do diâmetro das partículas<sup>34</sup>.

O cálculo da densidade de carga por métodos que investigam as interações eletrostáticas entre partículas tornam-se praticamente inviáveis em EDL-MF, pois em decorrência da polidispersão e do alto coeficiente de absorção que os colóides magnéticos apresentam, medidas de espalhamento de luz e de mobilidade eletroforética não podem ser executadas com eficiência.

Na seção a seguir apresentamos os métodos de determinação da densidade superficial de carga em partículas de óxidos metálicos em meio aquoso, que é utilizado como modelo nas técnicas até então empregadas no caso dos colóides magnéticos.

### 2.1. Método Indireto de Determinação da Densidade Superficial de Carga

Em sistemas de partículas de óxidos metálicos em meio aquoso, o formalismo que é frequentemente<sup>35,36,37</sup> associado à origem da carga superficial relaciona-se a fenômenos de adsorção e dessorção superficial das espécies  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ , chamadas de íons determinantes do potencial. Nessa abordagem<sup>38</sup>, assume-se que a superfície do óxido é quimiosorvida por moléculas de água via ligações de hidrogênio, que podem sofrer dissociação originando grupos hidroxil superficiais ( $\equiv\text{MOH}$ , em que  $M$  é o metal superficial). Dessa forma, dependendo do pH da dispersão, admite-se que a densidade superficial de carga é gerada de acordo com os equilíbrios de adsorção<sup>8</sup>:



Nesse sentido, a superfície das partículas está positivamente carregada em meio ácido e negativamente carregada em meio básico.

A concentração dos sítios superficiais carregados é calculada por meio de dois procedimentos titrimétricos indiretos, ambos fundamentados no princípio da eletroneutralidade. O primeiro exige o conhecimento do ponto de carga nula (PCN)\* da partícula: ajusta-se o pH do meio para o PCN e adicionam-se alíquotas de ácido ou base fortes de concentrações conhecidas. Em seguida, mede-se diretamente o pH da dispersão em cada adição. A concentração de sítios superficiais carregados  $\Delta q$  é calculada por um balanço de massa efetuado pela diferença entre a quantidade de ácido ou base adicionada e aquela remanescente na dispersão, ou seja, a quantidade líquida dos íons  $\text{H}^+$  e/ou  $\text{OH}^-$  que foi fixada à superfície, segundo os equilíbrios de adsorção II.12 e II.13:

$$\Delta q = [\text{H}^+]_s - [\text{OH}^-]_s = (C_A - [\text{H}^+]) - (C_B - [\text{OH}^-]), \quad (\text{II.14})$$

em que  $[\text{H}^+]_s$  e  $[\text{OH}^-]_s$  é a concentração de íons adsorvidos enquanto  $[\text{H}^+]$  e  $[\text{OH}^-]$  é a concentração dos íons dispersos em  $\text{mol L}^{-1}$ , que são determinadas experimentalmente por medidas de pH. Dessa forma, calcula-se a densidade superficial de carga  $\sigma_0$  das partículas, indiretamente, por meio da equação<sup>39</sup>:

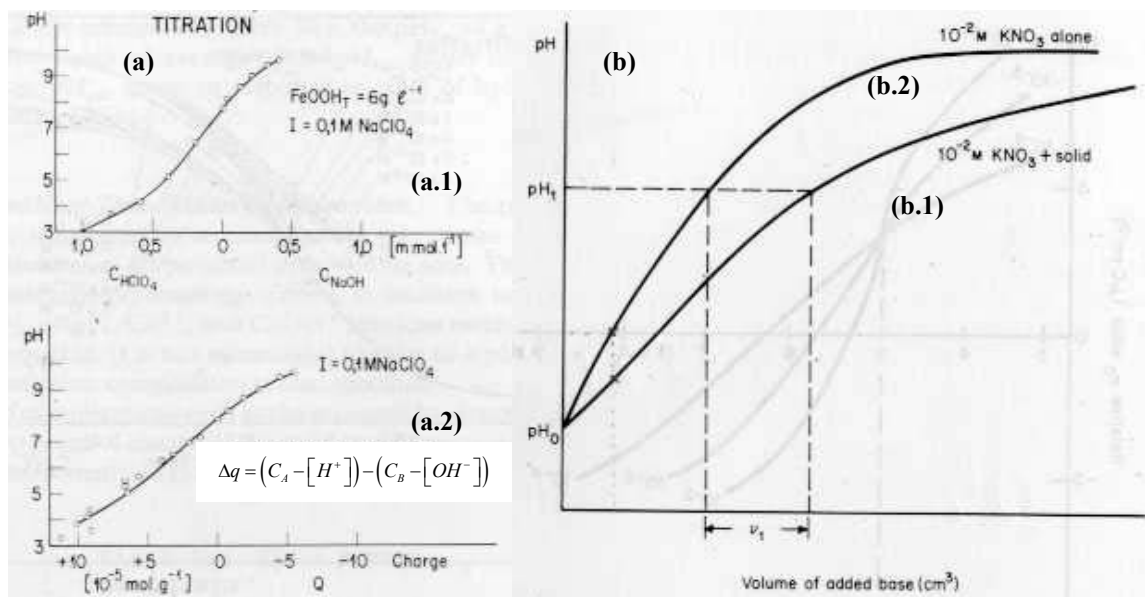
$$\sigma_0 = \frac{F}{A_e \rho} (C_A - C_B - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]), \quad (\text{II.15})$$

em que  $F$  é a constante de Faraday,  $A_e$  é o valor tabelado da área superficial específica da partícula de óxido em  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ,  $\rho$  é a concentração das partículas em  $\text{g L}^{-1}$  e  $C_A$  e  $C_B$  são as concentrações do ácido e da base adicionados, respectivamente. É importante ressaltar que esse procedimento envolve dispersões diluídas e, portanto, o coeficiente de atividade dos

---

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

íons é aproximadamente 1. Dessa forma, assume-se que a atividade das espécies é igual a concentração em mol L<sup>-1</sup>.



**Figura II.5** – (a) Curva de titulação potenciométrica<sup>10</sup> indireta de um colóide convencional formado por partículas de goetita (FeOOH) em meio aquoso com força iônica 0,1 mol L<sup>-1</sup>. (a.1) A dispersão é ajustada ao ponto de carga nula, onde se adicionam volumes de soluções ácida (HClO<sub>4</sub>) e básica (NaOH) de concentração conhecida. (a.2) Então, a partir da equação II.14 determina-se a quantidade dos íons H<sup>+</sup> e/ou OH<sup>-</sup> que foi fixada à superfície pelo balanço de massa efetuado pela diferença entre a quantidade de ácido ou base adicionada e aquela remanescente na dispersão, verifica medindo-se o pH do meio. (b) Quando não se conhece o PCN das partículas<sup>39</sup>, efetua-se a subtração da curva de titulação do sol (b.1), daquela do meio eletrolítico de dispersão (KNO<sub>3</sub> – 0,01 mol L<sup>-1</sup>), na ausência das partículas (b.2). Por meio da equação II.16 pode-se determinar a densidade superficial de carga das partículas.

Quando o ponto de carga nula não é conhecido, um outro procedimento, similar ao anterior, pode ser utilizado. Efetua-se a subtração da curva de titulação do sol, daquela do meio eletrolítico de dispersão, na ausência das partículas. A densidade de carga é, então, calculada por meio da expressão<sup>39</sup>:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A_e \rho} \left[ (C_A - C_B)_{disp} - (C_A - C_B)_{elet} \right], \quad (\text{II.16})$$

em que os caracteres subscritos *disp* e *elet* referem-se à dispersão coloidal magnética e ao meio eletrolítico de dispersão sem as partículas, respectivamente (vide Fig. II.5).

## **2.2. Análise da Estratégia de Determinação da Carga Superficial em Sistemas de Partículas de Óxidos Metálicos em Meio Aquoso**

Os procedimentos de determinação de  $\sigma_0$  anteriormente comentados além de serem extremamente laboriosos apresentam sérias deficiências. O primeiro método, quando o PCN é determinado, mostra-se inconveniente aos colóides magnéticos, pois valores de ponto de carga nula para nanopartículas de EDL-MF não são conhecidos com exatidão. Os trabalhos dedicados ao assunto<sup>29,30,31,40</sup> são controversos, pois apresentam valores díspares de PCN para nanopartículas de ferritas de mesma natureza. Na verdade, valores acurados do ponto de carga nula estão relacionados ao conhecimento das propriedades de geração de carga na superfície, associada à natureza química dos sítios superficiais da partícula, bem como da dependência da densidade de carga com o pH. Até o momento, essas condições não estão bem estabelecidas na literatura de ferrofluidos. Não se pode deixar de mencionar, além disso, que nem toda partícula apresenta um PCN. Dependendo da natureza química da superfície, pode haver uma coexistência de sítios positivamente e negativamente carregados numa estreita faixa de pH. A partícula apresentaria então um ponto isoelétrico (PIE)\* e não um ponto de carga nula.

Quando o PCN não é conhecido, devido à necessidade de se efetuar a subtração das curvas de titulação, as partículas precisam ser separadas do meio eletrolítico de dispersão. A técnica comumente utilizada para tal objetivo é a diálise<sup>41</sup> do colóide magnético contra água. Trata-se de um processo longo e que não garante a total separação do material<sup>42</sup>, o que tende a acarretar uma inexatidão significativa no cálculo da concentração dos sítios superficiais carregados.

---

\* PIE refere-se ao pH no qual os sítios superficiais positivos e negativos apresentam a mesma concentração.

Não obstante aos problemas anteriores, deve-se comentar sobre o cálculo da área superficial das partículas. Independentemente do método de síntese de um fluido magnético, o material sempre apresenta uma polidispersão em tamanho. Os métodos indiretos de determinação de  $\sigma_0$  em colóides magnéticos não levam em consideração essa distribuição em diâmetros, mas sim uma área superficial média. Segundo as equações II.15 e II.16, a área das partículas é calculada em termos de área superficial específica em  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , que depende da densidade absoluta da partícula. Nesse sentido, surge outro inconveniente: na maior parte dos colóides convencionais, nos quais a composição química e a estrutura cristalina das partículas são bem estabelecidas, valores precisos de densidade absoluta são tabelados. No caso de EDL-MF, inerente ao processo de síntese, as partículas são submetidas a um tratamento hidrotérmico de superfície (capítulo I, item 1.2) que implica um enriquecimento em ferro na composição química da partícula. Esse processo ocasiona uma não homogeneidade radial na estrutura da mesma, de modo que sua densidade absoluta é substancialmente diferente daquela inicial, prévia ao tratamento hidrotérmico. Portanto, para se calcular a área superficial específica deve-se previamente efetuar a determinação da densidade das partículas após a preparação das amostras de EDL-MF.

Frente às dificuldades e inoperâncias da aplicação dos métodos indiretos de determinação de densidade de carga estrutural aos fluidos magnéticos, discutimos na próxima seção a proposição de um procedimento original para calcular  $\sigma_0$  em EDL-MF a partir de titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas.

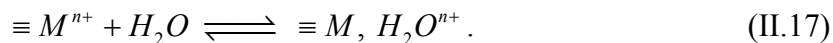
### **3. MÉTODO PROPOSTO PARA A DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA EM EDL-MF**

#### **3.1. Modelo de Descrição da Interface Superfície / Dispersão em EDL-MF (Two-pK Model)**

Sóis estáveis de um EDL-MF podem ser convenientemente obtidos apenas em meios ácido ou básico. Em regiões próximas a neutralidade ou nas imediações do ponto de carga nula ou do ponto isoelétrico, a dispersão coloidal transita à fase de coágulo, tornando-



se instável. Essas observações empíricas revelam a pH-dependência da densidade superficial de carga. De fato, os sítios superficiais das partículas, ocupados por cátions de metais de transição  $M$ , podem sofrer reações de *aquation* de acordo com o equilíbrio esquemático<sup>43</sup>:



Dessa forma, diferentemente do formalismo de quimiossorção freqüentemente aplicado a partículas de óxidos em meio aquoso, pode-se assumir que as seguintes reações de hidrólise<sup>44,45</sup>:



são responsáveis pela geração da carga superficial das nanopartículas na dispersão coloidal. Nesse modelo, referido na literatura como *Two-pK Model*<sup>46</sup>, a superfície comporta-se como um ácido fraco diprótico de *Brönsted*, em que  $pK_1$  e  $pK_2$  são as constantes termodinâmicas relativas aos equilíbrios e dependem, fundamentalmente, da natureza da superfície das partículas ( $pK = -\log K$ ). Nesse sentido, a superfície da partícula é formada por três tipos de sítios, cuja maioria é composta por  $\equiv MOH_2^+$  em meio fortemente ácido, um anfotérico  $\equiv MOH$  em região de neutralidade e outro  $\equiv MO^-$  em meio fortemente básico. Dessa forma, a superfície está positivamente carregada em  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCN}}$  e negativamente carregada em  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCN}}$ .

### 3.2. Caracterização do Comportamento Ácido-Base do Sistema Coloidal Magnético

Em decorrência das propriedades ácido-base de *Brönsted* da superfície das nanopartículas de EDL-MF, os primeiros trabalhos<sup>47,48</sup> dedicados à determinação da densidade superficial de carga em colóides magnéticos tentaram lançar mão da titulação potenciométrica direta, técnica amplamente usada em dosagens de soluções envolvendo

sistemas ácido-base. O alvo desejado era se determinarem as concentrações dos sítios superficiais carregados, que são diretamente proporcionais à densidade superficial de carga das nanopartículas.

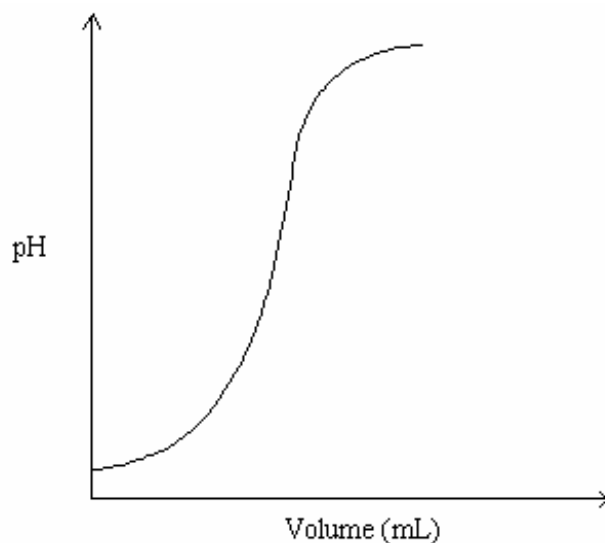
A potenciometria é um método instrumental de análise que se fundamenta na medida da força eletromotriz (*f.e.m.*) de uma célula galvânica composta por um eletrodo de trabalho e outro de referência cujo potencial é conhecido. O eletrodo de trabalho é sensível à atividade das espécies que se deseja determinar enquanto que o de referência tem potencial constante. Os eletrodos, na célula galvânica, associam-se através de uma ponte salina ou através de uma membrana semipermeável. A *f.e.m.*  $E$  da célula resulta da diferença entre os potenciais dos eletrodos em módulo em que, a rigor, deve-se incluir ainda o potencial de junção líquida, que se trata de uma pequena diferença de potencial manifestada na interface entre as soluções do sistema e os eletrodos utilizados:

$$E = \left| E_{\text{trabalho}} - E_{\text{referência}} + E_{\text{junção}} \right|.$$

Nas titulações potenciométricas, medem-se variações de  $E$  no curso de uma reação química entre uma espécie cuja concentração se deseja determinar (analito) e outra de concentração padronizada (solução titulante) que é sucessivamente adicionada ao meio reacional. Nesse procedimento, objetiva-se, fundamentalmente, determinar o ponto de equivalência, que representa a quantidade de titulante necessária para consumir a totalidade do analito. Esse ponto final da titulação é evidenciado por bruscas variações de potencial e pode ser geralmente determinado com precisão por duas formas: graficamente, por meio da(s) inflexão(ões) na curva de titulação, ou por métodos matemático-computacionais de ajuste dos pontos experimentais.

A titulação potenciométrica direta em colóides magnéticos baseia-se na reação de neutralização dos sítios superficiais das partículas, que apresentam caráter ácido-base de *Brönsted*. No caso de um ferrofluido preparado em meio ácido, os titulantes utilizados são bases fortes como hidróxido de sódio ou hidróxido de tetrametilamônio. A partir da curva de titulação, construída plotando-se o pH da dispersão em função do volume de base adicionado, pode-se determinar, por meio das inflexões da curva, a constante relativa à cada equilíbrio ácido-base envolvido ( $pK$ 's) e o(s) ponto(s) de equivalência, que fornecem a quantidade de base necessária para neutralizar estequiometricamente o(s) próton(s)

dissociado(s) pela espécie ácida. Dessa forma, pode-se calcular a concentração de cada espécie ácido-base ativa no sistema.



**Figura II.6**– Primeira curva de titulação potenciométrica direta publicada<sup>48</sup> envolvendo EDL-MF . Como se pode notar, a curva não exibe pontos de inflexão definidos impedindo a determinação gráfica do ponto de equivalência.

A figura II.6 mostra uma curva de titulação potenciométrica direta típica<sup>48</sup> para um EDL-MF. Como se pode notar, as inflexões não são bem definidas, impossibilitando a determinação gráfica dos pontos de equivalência e, portanto, das constantes de equilíbrio envolvidas,  $pK_1$  e  $pK_2$ , bem como da concentração das espécies ácido-base ativas da dispersão. Não é surpresa que os primeiros trabalhos<sup>47,48</sup> de determinação da densidade superficial de carga em EDL-MF baseados somente em medidas potenciométricas não tenham logrado sucesso. Recentemente<sup>49</sup>, métodos matemático-computacionais foram empregados como alternativa na resolução da curva potenciométrica obtida em amostras de EDL-MF à base de nanopartículas de ferrita de cobalto. Tratam-se de programas de *fitting* por regressão não-linear dos dados experimentais, em que os pontos de equivalência e os  $pK$ 's são ajustados pelo método dos mínimos-quadrados<sup>50</sup>. No entanto, devido ao grande número de parâmetros ajustáveis, os resultados obtidos foram insatisfatórios.

Indubitavelmente, a inoperância desses procedimentos motivou os trabalhos posteriores a empregarem a técnica potenciométrica indireta, discutida no item 2.1.

A forma da curva obtida na figura II.6 sugere, à luz das titulações em sistemas convencionais de íons em solução, que o comportamento ácido-base do colóide magnético se dá, segundo quatro hipóteses:

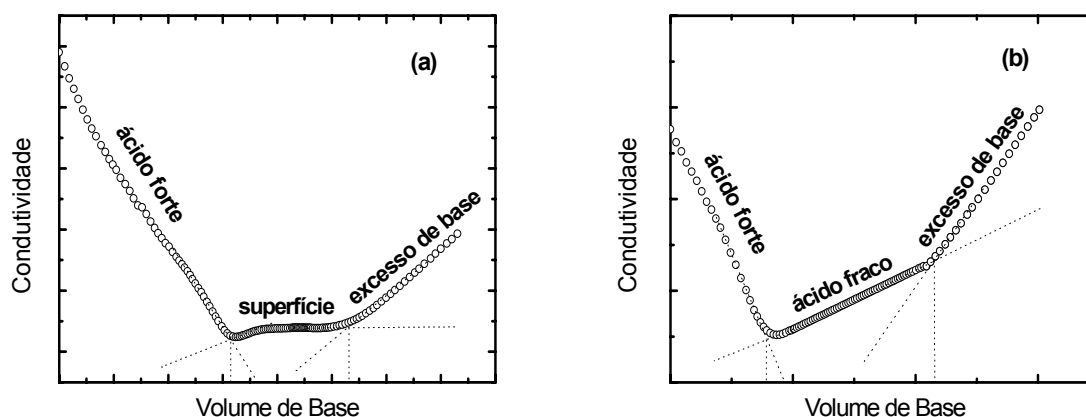
- o sistema envolve uma mistura de ácidos forte e fraco<sup>51</sup>; e/ou
- o sistema envolve um ácido fraco poliprótico cuja diferença entre  $pK$ 's sucessivos é inferior a 4<sup>52,53</sup>; ou
- o sistema envolve um ácido fraco poliprótico em que pelo menos um dos  $pK$ 's é superior a 8<sup>52,53</sup>; ou
- o sistema envolve todas as hipóteses anteriormente propostas.

Em todos os casos relacionados às hipóteses acima descritas, a curva de titulação potenciométrica não exhibe pontos de inflexão definidos, o que torna impossível resolver o sistema por meio de medidas de potenciometria isoladas.

Objetivando-se checar as hipóteses propostas, relacionadas ao comportamento ácido-base de *Brönsted* dos EDL-MF, buscamos aplicar outra técnica de solução empregada na caracterização de sistemas ácido-base: a titulação condutimétrica. A condutimetria é uma técnica eletroanalítica de determinação que se baseia na medida do inverso da resistência elétrica (condutância) de uma dispersão de íons. Isto pode ser feito com o auxílio de uma célula condutimétrica, que é um dispositivo formado por um par de eletrodos de platina firmemente fixados numa posição. Em geral, como é muito difícil medir com precisão a área dos eletrodos e o afastamento entre eles, faz-se necessária a calibração da célula com uma solução de condutividade conhecida. Quando devidamente conectada ao aparelho medidor (condutímetro), o mesmo fornece à célula uma corrente alternada com frequência da ordem de 1000 Hz que promove a migração das espécies eletrolíticas entre as placas. Então, como soluções eletrolíticas obedecem às leis de *Ohm*, pode-se determinar a condutância da dispersão por unidade de comprimento, que é conhecida como condutividade ( $\kappa$ ). A condutividade da dispersão depende sensivelmente da natureza dos eletrólitos envolvidos e resulta da contribuição de todas as espécies iônicas dissolvidas. As contribuições de cada eletrólito são dadas por meio da condutividade molar específica ( $\lambda$ ), cujos valores são tabelados. Numa titulação condutimétrica, a condutividade

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

Nesse sentido, efetuamos<sup>44,45</sup> titulações condutimétricas em amostras de EDL-MF à base de ferrita de cobalto, com solução padronizada de hidróxido de sódio titulante. De acordo com a curva de titulação obtida (Fig. II.7(a)), podem-se distinguir, claramente, três regiões, características de sistemas compostos por misturas de ácidos forte e fraco. De fato, comparando-se com uma curva conhecida<sup>54</sup> referente à titulação da mistura ácido clorídrico (HCl) + ácido acético (Fig. II.7(b)) as três regiões são análogas: a primeira é típica da titulação condutimétrica de um ácido forte: os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  de alta condutividade molar específica, provenientes do ácido forte, são neutralizados pela base adicionada, que introduz na dispersão íons  $\text{Na}^+$  de condutividade molar específica bem inferior. Na segunda região, peculiar a ácidos fracos, a condutividade cresce levemente devido à ionização do ácido fraco. Já a terceira região apresenta um aumento significativo da condutividade



**Figura II.7** – Medidas condutimétricas efetuadas em EDL-MF (a) e na mistura HCl +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (b)<sup>54</sup>. As formas similares das curvas mostram que o sistema coloidal magnético comporta-se como uma mistura de ácidos forte e fraco diprótico, relacionados ao seio da dispersão e à superfície, respectivamente.

devido ao excesso de íons hidroxila, de alta mobilidade iônica, introduzidos pela base titulante. Os pontos de equivalência são obtidos pela extrapolação das porções lineares da curva (*technique of graphical direction lines*<sup>55</sup>).

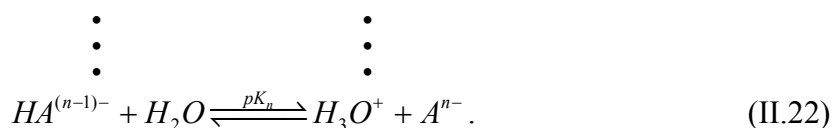
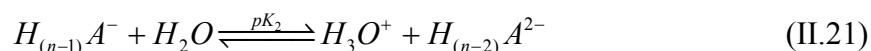
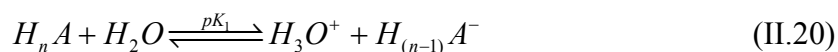
A partir dos resultados condutimétricos obtidos, um colóide magnético ácido pode ser concebido, em sua totalidade, como uma mistura complexa de ácidos forte e fraco diprótico, relacionados ao seio da dispersão e à superfície da partícula, respectivamente. Da mesma forma, um fluido magnético básico se trata de uma mistura de bases forte e fraca polifuncional. Nessa abordagem, a carga superficial das partículas é resultado de um mecanismo de transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão, segundo os equilíbrios II.18 e II.19. Portanto, para ser calculada é necessário aplicar metodologias que permitam resolver misturas complexas de sistemas ácido-base, de forma que se possam determinar as concentrações dos sítios superficiais carregados, as constantes termodinâmicas relacionadas aos equilíbrios de transferência de prótons ( $pK_1$  e  $pK_2$ ) bem como a concentração das espécies ácido-base livres no seio da dispersão.

Se por um lado a titulação condutimétrica isolada permite se determinar os pontos de equivalência e, portanto, a concentração das espécies ácido-base ativas do sistema coloidal magnético, por outro não fornece acesso às constantes de equilíbrio, uma vez que as mesmas são calculadas efetuando-se medidas potenciométricas de pH<sup>52</sup>. Frente a essas limitações, propomos, de maneira inédita, integrar as duas técnicas por meio de um procedimento de titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas: a curva de condutimetria fornece os pontos de equivalência enquanto a de potenciometria permite a determinação dos  $pK$ 's por extrapolação.

O método proposto mostra-se como uma alternativa interessante no que tange à resolução de sistemas ácido-base complexos. Particularmente aos EDL-MF, constitui-se em uma ferramenta original e promissora na determinação da concentração dos sítios superficiais carregados bem como na caracterização da interface superfície / dispersão. Contudo, parece sensato avaliar e validar essa abordagem original aplicando-a a sistemas ácido-base complexos conhecidos antes de empregá-la aos ferrofluidos.

### 3.3. Titulações Potenciométrica e Condutimétrica Simultâneas na Resolução de Sistemas Ácido-Base Complexos Conhecidos

Um ácido polifuncional típico  $H_nA$  em meio aquoso sofre reações de dissociação, de acordo com as equações a seguir:



A concentração de cada espécie é pH-dependente e pode ser expressa a partir de suas frações molares individuais  $\alpha_n$  e da concentração molar total  $C_T$  das espécies, em que  $n$  representa o número de prótons potencialmente dissociáveis:

$$[H_nA] = \alpha_n C_T, \quad [H_{(n-1)}A^-] = \alpha_{(n-1)} C_T, \quad \dots \quad [A^{n-}] = \alpha_0 C_T. \quad (\text{II.23})$$

O denominador em todas as expressões para os valores de fração molar ( $\alpha_n$ ) é dado por:

$$10^{-npH} + 10^{-[(n-1)pH+pK_1]} + 10^{-[(n-2)pH+pK_1+pK_2]} + \dots + 10^{-(pK_1+pK_2+\dots+pK_n)}, \quad (\text{II.24})$$

em que  $pK_1, pK_2 \dots pK_n$  são as constantes termodinâmicas de equilíbrio. O numerador para a fração molar  $\alpha_0$  é o último termo do denominador; para  $\alpha_1$  é o penúltimo termo, e assim por diante.

O valor de  $C_T$  é determinado usando-se a equação do balanço de massa, enquanto as constantes de equilíbrio são obtidas de acordo com a equação de *Henderson-Hasselbalch*<sup>52</sup>, que pode se escrita para o caso do equilíbrio geral (II.22):

$$pH = pK_n + \log \frac{[A^{n-}]}{[HA^{(n-1)-}]} \quad (\text{II.25})$$

Dessa forma, quando  $[HA^{(n-1)-}] = [A^{n-}]$ , o pH torna-se igual ao  $pK$ .

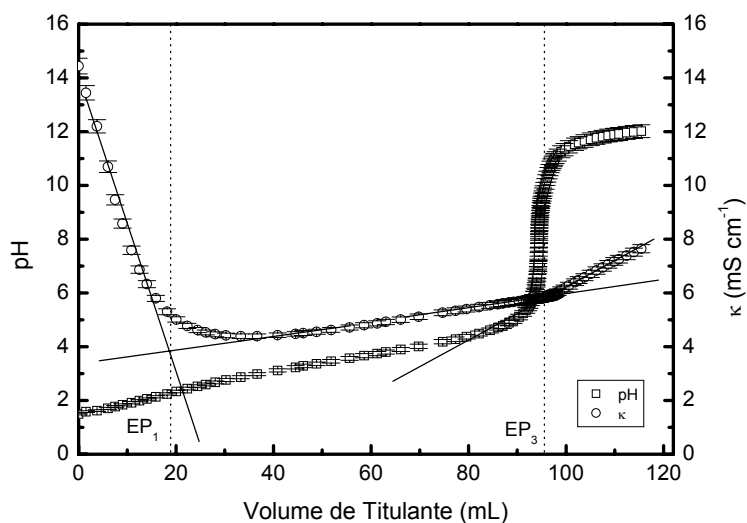
Nos casos mais simples, apenas por medidas de potenciometria é possível caracterizar o sistema. No entanto, quando se envolvem misturas de ácidos forte e fraco poliprótico, caso do EDL-MF, a curva de titulação potenciométrica isolada não exhibe pontos de equivalência definidos se a diferença entre  $pK$ 's sucessivos é inferior a 4 ou quando o  $pK$  é superior a 8<sup>52,53</sup>, como já discutimos, de forma que a concentração das espécies químicas envolvidas não pode ser determinada. Nesta seção, propomos aplicar nossa abordagem potenciométrica-condutimétrica simultânea original na resolução dos casos-problema anteriormente citados utilizando sistemas ácido-base complexos bem conhecidos. O primeiro se trata da combinação de ácido nítrico (forte) e ácido tartárico (fraco diprótico), no qual este último apresenta  $pK$ 's muito próximos. O outro caso envolve a determinação dos dois últimos  $pK$ 's do ácido tetraprótico EDTA, cujos valores são altos.

### 3.3.1. Resolução da Mistura de Ácidos Nítrico e Tartárico

Misturaram-se soluções aquosas de ácidos tartárico e nítrico de modo a obter uma solução final com  $pH = 2$ . Em seguida, 40 mL de mistura resultante foi titulada (triplicata) com solução padrão de hidróxido de sódio  $0,120 \text{ mol L}^{-1}$ . A figura II.8 exhibe as curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas obtidas. É possível se identificar três regiões distintas, definidas por dois pontos de equivalência ( $EP_1$  e  $EP_3$ ). Na região 1, quando o volume de titulante aumenta, a condutividade  $\kappa$  decresce abruptamente até o primeiro ponto de equivalência, devido à completa neutralização dos íons  $H_3O^+$  (dissociados pelo ácido nítrico), de altíssima condutividade molar específica ( $\lambda = 349,8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , a  $20^\circ\text{C}$ ), que são substituídos pelos íons sódio, de menor condutividade molar específica ( $\lambda = 50,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , a  $20^\circ\text{C}$ ), introduzidos pelo reagente titulante. Portanto, o primeiro ponto de equivalência refere-se à titulação do ácido nítrico. Na segunda região, que corresponde à titulação do ácido tartárico, a condutividade da dispersão aumenta levemente devido à formação de espécies eletrolíticas no meio, decorrentes da



neutralização dos dois prótons do ácido tartárico. Como esse ácido é diprótico, EP<sub>3</sub> está relacionado à neutralização do segundo próton. Como se pode notar na figura, o ponto de equivalência EP<sub>2</sub>, relativo ao primeiro próton não pode ser evidenciado. Isso ocorre devido à proximidade dos valores de  $pK$ , de forma que a titulação do segundo próton começa bem antes que a do primeiro termine, impedindo a determinação gráfica de EP<sub>2</sub>. Na região 3, a condutividade aumenta devido ao excesso de base. No entanto, esse aumento ocorre com uma taxa inferior àquela observada na primeira região, uma vez que a condutividade molar específica dos íons OH<sup>-</sup> ( $\lambda = 198,6 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , a 20°C) é inferior à do íon H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Os pontos de equivalência EP<sub>1</sub> e EP<sub>3</sub> são calculados utilizando-se a técnica de intersecção das porções lineares da curva condutimétrica (*technique of graphical direction lines*<sup>55</sup>). Como o volume de base utilizado para titular cada próton do ácido tartárico deve ser igual, por razões estequiométricas, EP<sub>2</sub> pode ser determinado pela semi-soma de EP<sub>1</sub> e EP<sub>3</sub>. Dessa



**Figura II.8** – Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas da mistura de ácidos tartárico e nítrico. As regiões 1, 2 e 3 correspondem à titulação do ácido forte (HNO<sub>3</sub>), à titulação do ácido tartárico e ao excesso de base, respectivamente. Os pontos de equivalência EP<sub>1</sub> e EP<sub>3</sub> são determinados pela técnica de intersecção das porções lineares da curva condutimétrica (*technique of graphical direction lines*<sup>55</sup>).

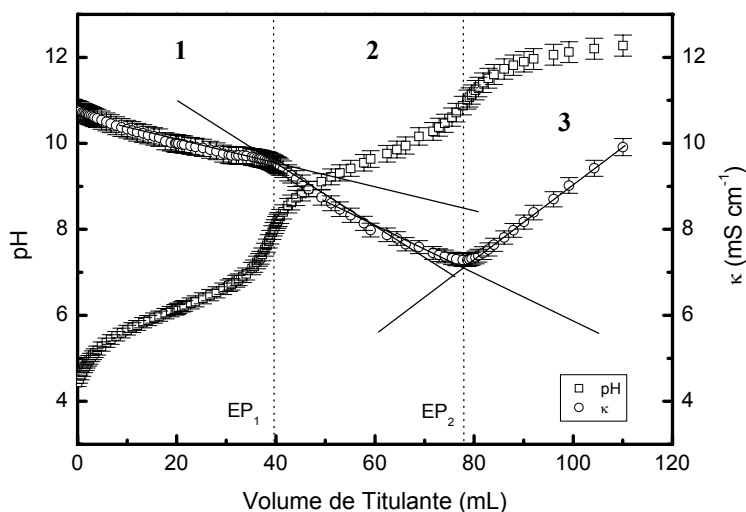
forma, a tabela II.1 lista os valores de  $pK$ 's, determinados utilizando-se a equação II.25, onde os resultados obtidos mostram ótimo acordo com os valores relatados na literatura. É importante evidenciar que por meio da curva potenciométrica isolada seria impossível se determinar graficamente  $pK_1$  e  $pK_2$ , pois o primeiro ponto de equivalência da curva não é definido.

**Tabela II.1** – Valores de  $pK$ 's determinados para o ácido tartárico

	$pK_1$	$pK_2$
Este Trabalho	$3,02 \pm 0,15$	$4,28 \pm 0,22$
Valores tabelados <sup>51</sup>	3,04	4,37

### 3.3.2. Titulação da Solução de EDTA

Uma alíquota de 40 mL de uma solução de EDTA dissódico hidratado ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) com pH em torno de 4,0 foi titulada (triplicata) com solução padrão de hidróxido de sódio  $0,120 \text{ mol L}^{-1}$ . De acordo com a figura II.9, as curvas potenciométrica-condutimétrica simultâneas também exibem três regiões distintas. A primeira, onde a condutividade diminui levemente, corresponde à titulação do ácido fraco  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  até  $\text{EP}_1$ , onde há sua completa neutralização. A segunda região relaciona-se à titulação da espécie  $\text{HY}^{3-}$  até  $\text{EP}_2$  originando-se a espécie  $\text{Y}^{4-}$ . Os resultados mostram que o sucessivo decréscimo da condutividade, até  $\text{EP}_2$ , está associado ao respectivo decréscimo da condutividade molar específica das espécies  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ,  $\text{HY}^{3-}$  e  $\text{Y}^{4-}$ . Embora a seqüência de espécies formada apresente uma maior multiplicidade de carga, seus raios iônicos aumentam, o que acarreta uma menor mobilidade iônica. Na região 3, a condutividade aumenta devido ao excesso de base adicionado, como já discutido. Do ponto de vista quantitativo, a diferença entre os dois pontos de equivalência  $\text{EP}_1$  e  $\text{EP}_2$  corresponde ao volume necessário à neutralização de um próton<sup>51</sup>. Portanto, aplicando-se o mesmo procedimento anterior, calcularam-se os valores de  $pK_3$  e  $pK_4$  para o EDTA, que se mostram em boa concordância com os dados tabelados.



**Figura II.9** – Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas para a solução do EDTA dissódico. As regiões 1 e 2 referem-se à titulação das espécies  $H_2Y^{2-}$  e  $HY^{3-}$  respectivamente. A região 3 relaciona-se ao excesso de titulante. Os pontos de equivalência foram determinados pela mesma técnica utilizada no item anterior.

**Tabela II.2** – Valores de  $pK_3$  e  $pK_4$  determinados para o EDTA

	$pK_3$	$pK_4$
Este Trabalho	$6,17 \pm 0,15$	$9,80 \pm 0,40$
Valores tabelados <sup>51</sup>	6,16	10,30

### 3.4. Aplicação da Abordagem Potenciométrica-Condutimétrica aos EDL-MF

Os resultados apresentados nas seções anteriores mostram que medidas potenciométricas e condutimétricas simultâneas constituem uma ferramenta valiosa na caracterização quantitativa de sistemas ácido-base complexos, uma vez que permitem se determinar os pontos de equivalência nas curvas de titulação bem como as constantes de equilíbrio envolvidas. Dentro dessa perspectiva, como um EDL-MF pode ser concebido como uma mistura de ácidos forte e fraco diprótico, propomos, pela primeira vez, o

emprego da mesma abordagem na investigação do mecanismo de carregamento da superfície das nanopartículas.

De acordo com os equilíbrios II.18 e II.19, pode-se expressar a densidade superficial de carga das nanopartículas de um EDL-MF ( $\sigma_0$ ) em termos das concentrações dos sítios superficiais carregados:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} V \left( [\equiv MOH_2^+] - [\equiv MO^-] \right), \quad (II.26)$$

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

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} V (\alpha_2 - \alpha_0) C_T. \quad (II.27)$$

Quando  $\alpha_2 = 1$  e  $\alpha_0 = 0$  ou vice-versa, a densidade de carga atinge um valor de saturação ( $\sigma_0^{SAT}$ ), que é positivo em meio ácido e negativo em meio básico. Usando-se a relação entre o pH e a concentração de íon hidrônio ( $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ ), pode-se obter a dependência da densidade superficial de carga com o pH:

$$\sigma_0(pH) = \frac{F}{A} V \left( \frac{10^{-2pH} - 10^{-(pK_1+pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH+pK_2)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}} \right) C_T. \quad (II.28)$$

Efetuada-se medidas potenciométricas e condutimétricas simultâneas às amostras de EDL-MF, determinamos a concentração total e as frações molares dos sítios superficiais da partícula. Dessa forma, expressamos o valor de saturação da densidade superficial de carga. A partir da equação de *Henderson-Hasselbalch* e das curvas de titulação, calculamos as

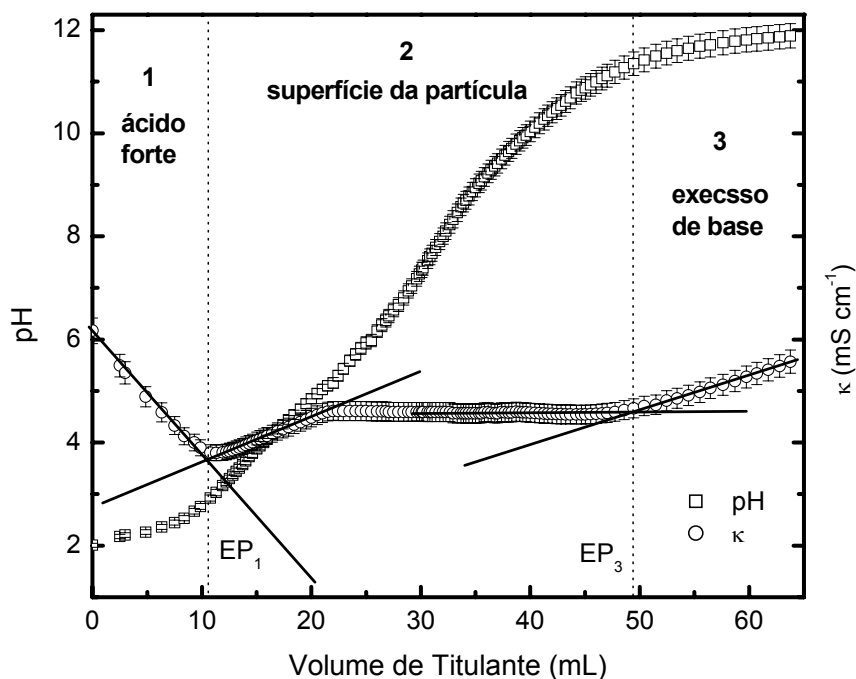
---

\* Nos apêndices B e C, respectivamente, estão descritos os métodos de determinação do número de nanopartículas magnéticas e a influência da polidispersão no cálculo da área superficial dessas nanopartículas.

constantes termodinâmicas relativas aos equilíbrios de transferência de prótons e caracterizamos quantitativamente a pH-dependência da densidade superficial de carga das partículas usando a equação II.28.

### 3.4.1. Determinação do Valor de Saturação da Densidade superficial de carga em EDL-MF

A figura II.10 mostra curvas típicas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas para um EDL-MF à base de ferrita de manganês (amostra Mn2). Como nas figuras II.8 e II.9, a forma das curvas indica que o EDL-MF comporta-se como uma mistura de ácidos forte e fraco diprótico. Novamente, três regiões, definidas por dois pontos de equivalência ( $EP_1$  e  $EP_3$ ), podem ser distintas. A primeira relaciona-se à titulação do ácido forte no seio da dispersão, adicionado durante o processo de peptização das nanopartículas. A região 2 corresponde à titulação de um ácido forte diprótico, em nosso caso a superfície da nanopartícula. De acordo com os equilíbrios II.18 e II.19, os sítios superficiais correspondentes  $\equiv MOH_2^+$  e  $\equiv MOH$  são sucessivamente titulados e, portanto, pode-se determinar dois pontos de equivalência:  $EP_2$  e  $EP_3$ , respectivamente. Até  $EP_2$ , que corresponde à titulação dos sítios  $\equiv MOH_2^+$ , a contribuição dos prótons da superfície à  $\kappa$  é negligenciável devido à massa da partícula. Então, a condutividade da dispersão aumenta levemente, uma vez que a concentração dos íons  $Na^+$  oriundos da base titulante aumenta. Entre  $EP_2$  e  $EP_3$  o segundo próton dos sítios superficiais ( $\equiv MOH$ ) é titulado. Um pequeno decréscimo da condutividade é evidenciado e pode ser associado a uma adsorção de íons  $Na^+$  à superfície. Finalmente, a região 3 está relacionada ao excesso de base titulante adicionada. É importante evidenciar que os dados de potenciometria mostrados na figura II.10, isoladamente, não permitem a determinação dos pontos de inflexão da curva. Por isso, não é surpresa que trabalhos anteriores dedicados à determinação da densidade superficial de carga em fluidos magnéticos baseados apenas em medidas potenciométricas não lograram sucesso. O mesmo procedimento foi efetuado para diversas outras amostras de EDL-MF baseadas em ferritas de cobalto, manganês, cobre e maguemita de variados diâmetros. No caso da amostra Mn2, foi encontrado um valor de saturação para a densidade superficial de carga igual a  $0,23 \text{ C m}^{-2}$  com erro aleatório de  $0,01 \text{ C m}^{-2}$ . Isto corresponde a

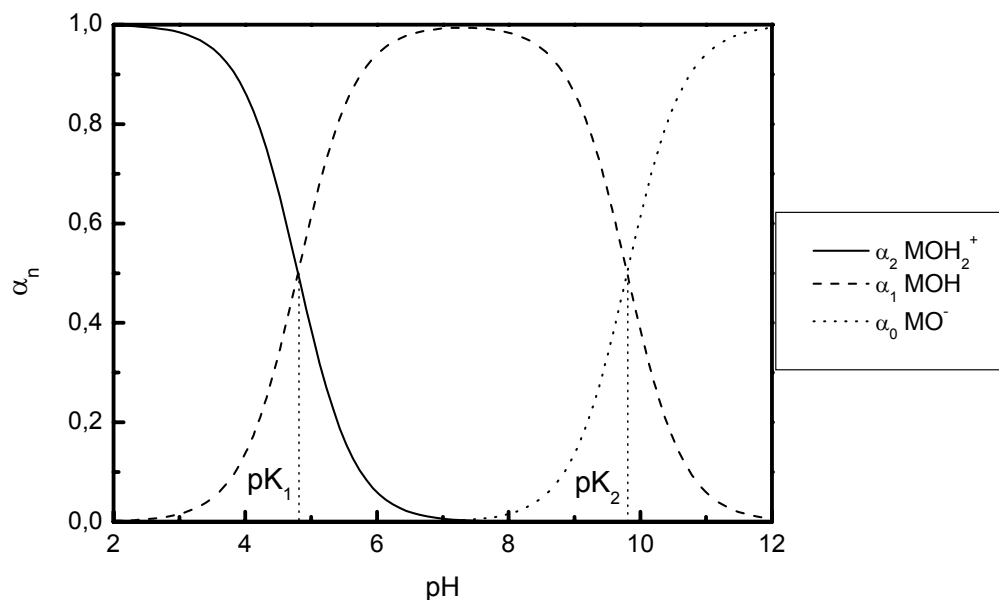


**Figura II.10** – Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas efetuadas à amostra Mn2. Foram utilizados 40 mL da dispersão coloidal magnética com  $\phi = 2\%$  e solução de hidróxido de sódio  $0,088 \text{ mol L}^{-1}$  como titulante. As regiões 1, 2 e 3 correspondem respectivamente à titulação do ácido forte do seio da dispersão, à titulação dos sítios superficiais da partícula ( $\equiv \text{MOH}_2^+$  e  $\equiv \text{MOH}$ ) e ao excesso de NaOH adicionado. Os pontos de equivalência são calculados pela técnica de extrapolação das porções lineares da curva condutimétrica<sup>55</sup>.

uma carga por  $0,7 \text{ nm}^2$  ou, aproximadamente, 241 sítios potencialmente carregáveis por partícula (ou ainda  $1,4$  sítio por  $\text{nm}^2$ ). Cabe evidenciar que o erro absoluto é bastante superior ao erro aleatório apresentado, uma vez que está relacionado ao erro da técnica de microscopia eletrônica e/ou difração de raios-X na determinação do diâmetro das nanopartículas. Considerando um erro relativo de 10%, que é usualmente empregado, no tamanho das partículas (20% na área superficial total), o valor de saturação da densidade superficial de carga para a amostra Mn2 torna-se  $0,23 \pm 0,046 \text{ C m}^{-2}$ . No entanto, é relevante frisar que na literatura os resultados de  $\sigma_0$  publicados somente levam em consideração, quando muito, o erro aleatório.

### 3.4.2. Caracterização Quantitativa da pH-Dependência da Densidade superficial de carga em EDL-MF

Por meio das equações II.24, II.26 e II.27, podem-se calcular os  $pK'$ s bem como as frações molares dos sítios superficiais em função do pH para a amostra Mn2 (Fig. II.11). Esse diagrama de especiação fornece uma descrição quantitativa da superfície das nanopartículas, ilustrando os domínios de protonação dos sítios superficiais. Em pH's extremos ( $\text{pH} \leq 3,0$  ou  $\text{pH} \geq 11$ ) a superfície da partícula está saturada em carga. Nas faixas de pH próximas aos valores de  $pK'$ s, evidencia-se a coexistência de sítios carregados e neutros. Já na região de neutralidade, a fração molar dos sítios superficiais carregados decresce abruptamente, de forma que a partícula apresenta carga total nula. Para que a superfície possua uma densidade de carga globalmente nula, uma das seguintes situações deve ocorrer: ou a concentração de sítios superficiais carregados tende a zero, o que



**Figura II.11** – Diagrama de especiação dos sítios superficiais.  $\alpha_n$  é a fração molar de cada sítio, em que  $n$  é o número de prótons dissociáveis. Na região de neutralidade a partícula apresenta carga globalmente nula ( $pK_1 = 4,8$  e  $pK_2 = 9,8$ ).

caracteriza um ponto de carga nula; ou as concentrações dos sítios positivamente e negativamente carregados são iguais, originando um ponto isoelétrico. A diferença entre a presença de um PCN e de um PIE está associada à fração de sítios superficiais dissociados quando a carga da partícula é nula. Essa fração reflete a força ácido-base relativa das espécies  $\equiv MOH_2^+$ ,  $\equiv MOH$  e  $\equiv MO^-$ , e pode ser caracterizada pela diferença entre os  $pK$ 's:

$$\Delta pK = pK_2 - pK_1 = \log \frac{[\equiv MOH]^2}{[\equiv MOH_2^+][\equiv MO^-]}, \quad (II.29)$$

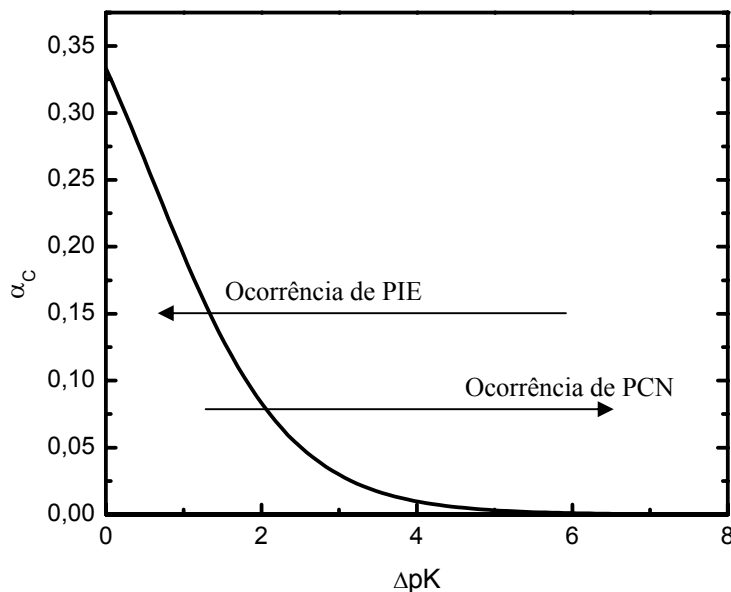
- se  $\Delta pK$  for grande ( $\Delta pK > 4$ ),  $[\equiv MOH] \gg [\equiv MOH_2^+] = [\equiv MO^-]$ . Isto significa que o sítio  $\equiv MOH_2^+$  comporta-se como um ácido muito mais forte que  $\equiv MOH$ , e o sítio  $\equiv MO^-$  comporta-se como uma base muito mais forte que  $\equiv MOH$ . Dessa forma, na região de neutralidade a espécie majoritária é  $\equiv MOH$ , de modo que a fração de sítios ionizados tende a zero, o que conduz a um ponto de carga nula;
- se  $\Delta pK$  é pequeno, os sítios  $\equiv MOH_2^+$  e  $\equiv MOH$  comportam-se como ácidos de força comparáveis. Da mesma forma,  $\equiv MOH$  e  $\equiv MO^-$  comportam-se como bases de força análoga. Sendo assim, a concentração dos sítios  $\equiv MOH_2^+$  e  $\equiv MO^-$  é significativa no anulamento da carga da partícula, o que caracteriza um ponto isoelétrico.

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

$$\Delta pK = 2 \log \left( \frac{1 - 2\alpha_C}{\alpha_C} \right). \quad (II.30)$$

A figura II.12 mostra graficamente a dependência de  $\alpha_C$  com  $\Delta pK$ . Para partículas cujas superfícies podem ser modelizadas com dois  $pK$ 's, quanto maior  $\Delta pK$  mais provável é a existência de um PCN e vice-versa.





**Figura II.12** – Dependência da fração de sítios ionizados na situação de carga nula em função da diferença de  $pK$ 's. Quanto maior  $\Delta pK$ , maior a tendência de a partícula apresentar ponto de carga nula. Por outro lado, se  $\Delta pK$  é pequeno a partícula apresenta ponto isoelétrico.

No caso dos EDL-MF investigados, a diferença de  $pK$ 's é superior a 4, de modo que a nanopartícula magnética apresenta um ponto de carga nula na região de neutralidade. A posição exata do PCN pode ser determinada por meio da equação de *Henderson-Hasselbalch* escrita no caso dos equilíbrios II.18 e II.19, de forma que o pH do ponto de carga nula é a semi-soma dos  $pK$ 's:

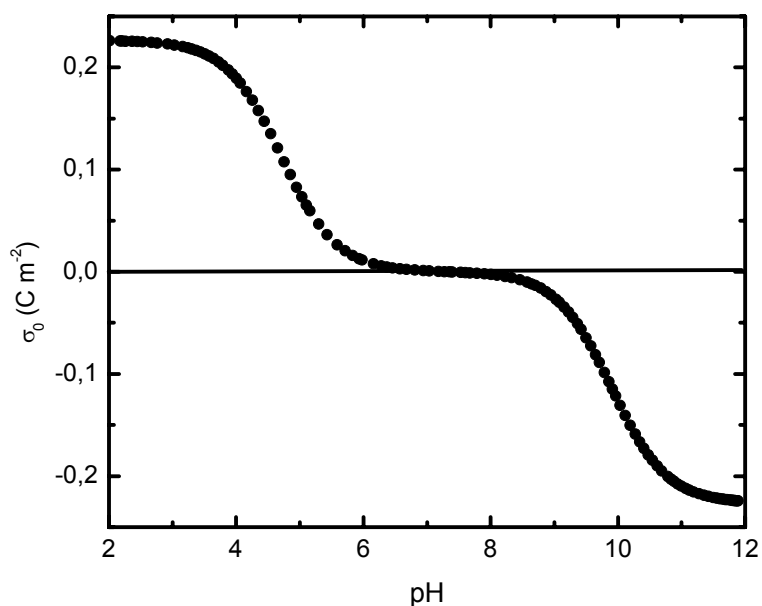
$$pH_{PCN} = \frac{pK_1 + pK_2}{2}, \quad (\text{II.31})$$

e portanto vale, para a amostra Mn2,  $7,3 \pm 0,1$ . A tabela II.3 exhibe os pontos de carga nula para todas as amostras investigadas.

**Tabela II.3** – Valores calculados dos pontos de carga nula para todas as amostras estudadas.

Amostra	pH <sub>PCN</sub>
Co1	7,3 ± 0,1
Co2	7,4 ± 0,1
Co3	7,3 ± 0,1
Co4	7,3 ± 0,1
Co5	7,4 ± 0,1
Mn1	7,2 ± 0,1
Mn2	7,3 ± 0,1
Mn3	7,0 ± 0,1
Cu	7,1 ± 0,1
Fe	7,3 ± 0,1

Na figura II.13 caracterizamos quantitativamente a pH-dependência da densidade superficial de carga: plota-se  $\sigma_0$  em função do pH, por meio da equação II.28. Como se pode observar, próximo ao PCN a densidade de carga tende a zero enquanto para  $\text{pH} \leq 3,0$



**Figura II.13** – pH-dependência da densidade superficial de carga. Quando  $\text{pH} \leq 3,0$  e/ou  $\text{pH} \geq 11$ , a superfície está saturada em carga e o colóide magnético mantém-se termodinamicamente estável (em condição de baixa força iônica).

e/ou  $\text{pH} \geq 11$  é alcançado o valor de saturação ( $\sigma_0^{SAT}$ ). Esses resultados estão em ótimo acordo com observações empíricas que revelam que EDL-MF são estáveis em pH's ácido ou básico, para valores convenientes de força iônica, enquanto coagulam em pH neutro. Para as outras amostras\* estudadas, o perfil da curva  $\sigma_0$  versus pH é bastante semelhante, diferindo apenas no valor de saturação da densidade superficial de carga.

### **3.5. Modelo MUSIC na Determinação dos pK's da Superfície**

Neste trabalho, o modelo coloidal proposto à descrição e caracterização das propriedades ácido-base da superfície das partículas dos EDL-MF baseia-se na existência de sítios superficiais homogêneos que dissociam prótons ao seio da dispersão em dois estágios (*Two-pK Model*). Hiemstra e colaboradores<sup>56</sup> propuseram uma nova abordagem no que tange à modelização da interface superfície / dispersão para colóides baseados em óxidos metálicos. O estudo leva em consideração uma heterogeneidade discreta da superfície, que é relacionada à estrutura particular de algumas faces dos cristais dos materiais. Nesse modelo, rotulado como *MUSIC (Multi Site Complexation)*, parte-se da hipótese de que a não saturação da valência dos íons oxigênio superficiais é que determina a afinidade dos mesmos pelos prótons. A carga desses íons oxigênio depende do número de íons metálicos a ele coordenados e é calculada pela Teoria da Ligação de Valência de Pauling<sup>57</sup>. Essa descrição do carregamento da superfície envolvendo mais de um tipo de sítio implica o uso de uma distribuição de *pK's*, relacionados aos processos de protonação e desprotonação dos vários diferentes tipos de sítios metálicos superficiais. Com isso, torna-se impossível se determinar experimentalmente as sucessivas constantes de equilíbrios devido à proximidade da magnitude das mesmas. Cabe lembrar que a diferença mínima de *pK's* para que seja possível a determinação gráfica, envolvendo medidas experimentais, é na faixa de 4. Além disso, se o *pK* for superior a 8, a curva não exhibe resolução nítida o suficiente para a determinação gráfica. Nem mesmo o uso das técnicas potenciométrica e condutimétrica simultâneas é capaz de fornecer resultados confiáveis, uma vez que, em princípio, não se sabe o número de tipos de sítios diferentes na superfície da partícula.

---

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

Dessa forma, o cálculo dos  $pK$ 's bem como do número de sítios superficiais é feita por métodos de ajuste de curvas de titulação potenciométrica isoladas com *softwares* como *FITEQL*<sup>58</sup> ou *HYPERQUAD 2000*<sup>59</sup>.

Apesar de ser usado com relativo sucesso na descrição das propriedades ácido-base da superfície de óxidos em solução, o *MUSIC* não é muito conveniente aos EDL-MF. Esse modelo exige, além de uma composição bem definida do material, o conhecimento de dados cristalográficos precisos sobre a superfície da partícula como o número de coordenação dos cátions metálicos superficiais de todas as naturezas e os tipos de planos superficiais cujos sítios são passíveis de gerar densidade de carga. No entanto, esses requisitos não estão disponíveis às nanopartículas dos EDL-MF: o tratamento hidrotérmico executado nas partículas após a síntese, aliado aos efeitos de interface e de tamanho finito, que variam com o diâmetro, modificam sensivelmente a coordenação dos cátions metálicos superficiais bem como a composição química da superfície. Somando-se a isso, os métodos de *fitting* utilizados no tratamento dos dados potenciométricos isolados na determinação de carga superficial não são confiáveis. Trabalhos<sup>58,60,61</sup> envolvendo dados de titulação potenciométrica isolada ajustados pelo programa *FITEQL* foram efetuados na tentativa de previsão teórica do número de sítios por  $\text{nm}^2$  em partículas de óxidos metálicos em solução aquosa. Os resultados mostraram que se assumindo valores entre 1 e 100 sítios por  $\text{nm}^2$ , obtinham-se ajustes razoavelmente iguais para os dados potenciométricos. No entanto, estudos cristalográficos<sup>62</sup> revelam que valores de densidade superficial de sítios superiores a 30 sítios por  $\text{nm}^2$  são fisicamente improváveis, ratificando que esses métodos teóricos de *fitting*, nesses casos, são de eficiência duvidosa. No caso especial do programa *HYPERQUAD 2000*<sup>59</sup>, os dados de titulação potenciométrica isolada para nossas amostras foram ajustados sem sucesso pelo próprio autor do *software*.

#### **4. APLICAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE ESPECIAÇÃO DE EDL-MF NA INVESTIGAÇÃO DO MECANISMO DE COMPLEXAÇÃO SUPERFÍCIE-LIGANTE EM COLÓIDES MAGNÉTICOS BIOCAMPATÍVEIS (B-MF)**

A caracterização quantitativa da dependência da densidade superficial de carga das nanopartículas com pH não é somente útil na interpretação de aspectos de estabilidade

coloidal do sistema, mas também na técnica de síntese de biofluidos magnéticos (B-MF). Atualmente, a tecnologia de carreadores magnéticos tem sido amplamente utilizada para fins biomédicos e biológicos, principalmente em técnicas de triagem celular, vetorização de drogas, desenvolvimento de agentes de contraste para imagens de ressonância magnética e no tratamento oncológico. Muitas das aplicações desses materiais são baseadas em complexos receptor-efetor específicos, em que este último é acoplado a nanopartículas de óxidos de ferro. O receptor é localizado na parte externa da membrana celular, enquanto o efetor é ligado à superfície da nanopartícula magnética por meio de agentes quelantes não tóxicos, denominados ligantes – ponte (*crosslinking agents*)<sup>63</sup>. A funcionalização da partícula é garantida pelos sítios metálicos superficiais que tendem a formar ligações covalentes coordenadas com grupos doadores de elétrons do ligante – ponte<sup>64</sup>. Estes agentes complexantes, como ácido dimercaptosuccínico (DMSA) ou ácido lipóico ou EDTA, comportam-se como ácidos de *Brønsted* polifuncionais, que ionizam diversas espécies em meio aquoso, cujas quantidades variam drasticamente com o pH. Nesse sentido, explorar os diagramas de especiação do agente complexante e da superfície da nanopartícula magnética associados fornece informações valiosas para o aperfeiçoamento da síntese de fluidos magnéticos biocompatíveis.

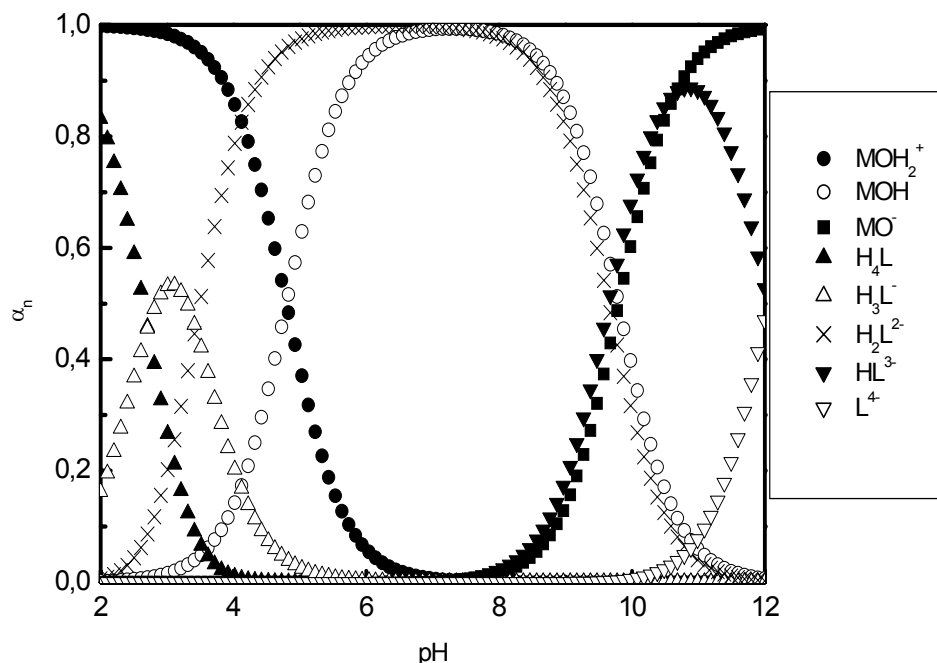
#### **4.1. Abordagem Teórica ao Mecanismo de Complexação do DMSA à Superfície da Nanopartícula na Elaboração de B-MF**

O ácido *meso*-2,3-dimercaptosuccínico (DMSA) tem sido frequentemente utilizado<sup>63,64</sup> como ligante – ponte na funcionalização das nanopartículas magnéticas destinadas à preparação de B-MF. Trata-se de um poliácido, cujas espécies podem ser abreviadas por  $H_4L$ ,  $H_3L^-$ ,  $H_2L^{2-}$ ,  $HL^{3-}$  e  $L^{4-}$ . O primeiro e o segundo passos da dissociação da molécula referem-se à ionização dos prótons dos grupos carboxila. O terceiro e o quarto estágios envolvem a ionização dos prótons dos grupos tiol. Os  $pK$ 's dos equilíbrios envolvidos estão listados na tabela II.5. É bastante conhecido<sup>65</sup> que grupos carboxila formam complexos estáveis com vários íons metálicos em solução. Esse fato revela que o processo de complexação do DMSA à partícula deve ser controlado pelo pH, que também monitora a densidade superficial de carga das partículas. Nessa perspectiva, propomos,

utilizando nossa modelização da superfície da partícula como um ácido de *Brønsted*, investigar o processo de complexação DMSA-nanopartícula por meio da sobreposição dos diagramas de especiação de ambos.

**Tabela II.5** – Valores das constantes de equilíbrio para o ácido *meso*-2,3-dimercaptosuccínico<sup>66</sup>. Os caracteres subscritos C1, C2 referem-se aos grupos carboxila enquanto S1 e S2 relacionam-se ao grupo tiol.

$pK_{C1}$	$pK_{C2}$	$pK_{S1}$	$pK_{S2}$
2,71	3,43	9,65	12,05



**Figura II.14** – Diagramas de especiação do DMSA e da superfície da partícula superpostos.

A figura II.14 exhibe as frações molares, em função do pH, das cinco espécies relacionadas ao DMSA juntamente às três associadas aos sítios superficiais da nanopartícula magnética referente à amostra Mn2. Como os dois primeiros  $pK$ 's são da

mesma ordem de magnitude, isto sugere que os dois primeiros prótons são dissociados das extremidades da molécula. Em decorrência da distância entre os grupos carboxila, a carga negativa gerada na primeira ionização não afeta sensivelmente a remoção do segundo próton. De acordo com a figura, em meio alcalino, ambos DMSA e superfície estão negativamente carregados, o que inviabiliza a complexação. Já em pH baixo, as três primeiras espécies do DMSA, relacionadas à ionização dos grupos carboxila, coexistem.

Portanto, a sobreposição dos diagramas de especiação permite concluir que o pH ótimo para funcionalizar a superfície da partícula com DMSA é em torno de 3, como já constatado experimentalmente<sup>67</sup>. Embora a faixa de pH correspondente à máxima concentração dos sítios  $\equiv MOH_2^+$  comece em meio fortemente ácido até  $pH \approx 3$ ,  $H_3L^-$  e  $H_2L^{2-}$  somente alcançam suas concentrações máximas em torno desse pH. Uma vez que o DMSA é complexado à superfície, a estabilidade do sol magnético em meio biológico é obtida por meio da espécie  $H_2L^{2-}$ , em que uma extremidade é ligada à superfície e a outra garante a carga da partícula. Esses resultados nos levam a concluir que a reação de complexação mais provável pode ser expressa por:



já que a remoção do grupo OH superficial é termodinamicamente menos favorecida<sup>65</sup>.

Essa abordagem teórica pode ser estendida a muitos outros ligantes – ponte, objetivando-se prever o pH ótimo de complexação ligante – partícula e melhor compreender a estabilidade coloidal do sistema em meio biológico.

## 5. REFERÊNCIAS

- [1] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).
- [2] M. O. Robbins, K. Kremer, G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 3286.
- [3] Y. Monovoukas, A. P. Gast, *J. Colloid Interface Sci.* **128** (1989) 533.
- [4] J. Yamanaka, H. Yoshida, T. Koga, N. Ise, T. Hashimoto, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 5808.

- [5] P. N. Pusey, *Liquids, Freezing and Glass Transition* (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- [6] G. Nägele, *Phys. Rep.* **272** (1996) 215.
- [7] J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, (Academic Press, London, 1992).
- [8] R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science*, (Academic Press, London, 1981).
- [9] T. Jin, D. Finotello, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 818.
- [10] W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria In Natural Waters*, (J. Willey & Sons, New York, 1981).
- [11] J. T. G. Overbeek, *Colloid Science*, Elsevier, Amsterdam, 1952
- [12] G. Gouy, *J. Phys. Radium* **9** (1910) 457
- [13] D. L. Chapman, *Phil. Magn.* **25** (1913) 475
- [14] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, (John Wiley & Sons, New York, 1990)
- [15] M. Knott, I. J. Ford, *Phys. Rev. E* **63** (2001) 031403.
- [16] M. Quesada-Pérez, J. Callejas-Fernández, R. Hidalgo-Álvarez, *J. Colloid Interface Sci.* **233** (2001) 280.
- [17] M. Quesada-Pérez, J. Callejas-Fernández and R. Hidalgo-Álvarez, *J. Colloid Interface Sci.* **206** (1998) 354.
- [18] J. C. Brown, P. N. Pusey, J. W. Goodwin, R. H. Ottewill, *J. Phys. A* **8** (1975) 3096.
- [19] J. P. Hansen, I. R. MacDonald, *Theory of Simple Liquids*, (Academic Press, New York, 1986).
- [20] M. Kroon, W. L. Vos, G. H. Wegdam, *Phys. Rev. E* **57** (1998) 1962.
- [21] W. Härtl, H. Versmold, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 7157.
- [22] E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué and R. Perzynski, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 7147
- [23] N. J. Wagner, R. Krause, A. R. Rennie, B. D'Aguzzo, J. Goodwin, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 494.
- [24] J. Yamanaka, S. Hibi, S. Ikeda, M. Yonese, *Molecular Simulation* **30** (2004) 149.
- [25] J. Yamanaka, Y. Hayashi, N. Ise, T. Yamaguchi, *Phys. Rev. E* **55** (1997) 3028.
- [26] S. Alexander, P. M. Grant, G. J. Morales, P. Pincus, D. Hone, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 5776.



- [27] R. Kjellander, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100** (1996) 894.
- [28] T. Gisler, S. F. Schulz, M. Borkovec, H. Sticher, P. Schurtenberger, B. D'Aguanno, R. Klein *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 9924.
- [29] F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, *J. Mater. Sci.* **25** (1990) 3249.
- [30] J. -C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, *J. Magn. Magn Mater.* **85** (1990) 27.
- [31] 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).
- [32] H. Hohl, W. Stumm, *J. Colloid Interface Sci.* **55** (1976) 281.
- [33] J. Lyklema, *Pure Appl. Chem.* **83** (1991) 83.
- [34] E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, J. C. Bacri, R. Perzynski, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **104** (1997) 173.
- [35] J. A. Davis, R. O. James, J. O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.* **63** (1978) 480.
- [36] S. Ardizzone, P. Siviglia, S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **122** (1981) 395.
- [37] G. A. Parks, P. L. de Bruyn, *J. Phys. Chem.* **66** (1962) 967.
- [38] M. Kosmulski, *Colloids Surfaces A* **95** (1995) 81.
- [39] F. Gaboriaud, J. -J. Ehrhardt, *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** (2003) 967.
- [40] E. Tombácz, C. Csanaky, E. Illés, *Colloid Polym. Sci.* **279** (2001) 484.
- [41] O. E. Yates, R. H. Ottewill, J. W. Goodwin, *J. Colloid Inter. Sci.* **62** (1977) 356.
- [42] W. A. Zeltner, M. A. Anderson *Langmuir* **4** (1988) 469.
- [43] W. Stumm, *Chemistry of the Solid-Water Interface*, (John Wiley & Sons, New York, 1992).
- [44] A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, J. Depeyrot, *Eur. Phys. J. E* **6** (2001) 29.
- [45] F. A. Tourinho, A. F. C. Campos, R. Aquino, M. C. F. L. Lara, G. J. da Silva, J. Depeyrot, *Braz. J. Phys.* **32** (2002) 501.
- [46] T. Zuyi, D. Wenming, *J. Colloid Inter. Sci.* **208** (1998) 248.
- [47] V. Cabuil, Thèse de Doctorat, Paris (1987).
- [48] F. A. Tourinho, Thèse de Doctorat D'Etat ès Sciences Physiques, Paris (1988).

- [49] A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, M. C. F. L. Lara, J. Depeyrot, *Abstracts of the International Workshop on Magnetic Fluids*, Brasília, Brazil, 2000.
- [50] C. A. Castilho, A. Jaramillo, *J. Chem Educ.* **66** (1989) 341.
- [51] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holer, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, (Saunders College Publishing, Orlando, 1996).
- [52] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, (Oxford University Press, Oxford, 1994).
- [53] G. D. Christian, *Analytical Chemistry*, (John Wiley & Sons, New York, 1986).
- [54] G. H. Jeffery, J. Basset, J. Mendham, R. C. Denney, *Análise Química Quantitativa* (Guanabara – Koogan, Rio de Janeiro, 1992).
- [55] E. Chromiak, *Analyst* **120** (1995) 149.
- [56] T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk, G. H. Bolt, *J. Colloid Inter. Sci.* **133** (1989) 91.
- [57] L. Pauling., *J. Am. Chem. Soc.* **51** (1929) 1010.
- [58] L. E. Ktaz, K. F. Hayes, *J. Colloid Inter. Sci.* **170** (1995) 477.
- [59] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta* **43** (1996) 1739.
- [60] K. F. Hayes, A. L. Roe, G. E. Brown, K. O. Hodgson, J. O. Leckie, G. A. Parks, *Science* **238** (1987) 783.
- [61] K. F. Hayes, G. Redden, W. Ela, J. O. Leckie, G. A. Parks, *J. Colloid Inter. Sci.* **142** (1991) 448.
- [62] R. O. Davis, G. A. Parks, *Surf. Colloid Sci.* **12** (1982) 119.
- [63] J. Roger, J. N. Pons, R. Massart, A Halbreich, J.-C. Bacri, *Eur. Phys. J. A* **5** (1999) 321.
- [64] N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, J. N. Pons, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **100** (1996) 212.
- [65] R. Pribil, *Applied Complexometry*, (Pergamon, Oxford, 1982).
- [66] G. Crisponi, F. Cristiani, V. M. Nurchi, R. Pinna, M. J. T. Estévez, *Polyhedron* **18** (1999) 3257.
- [67] N. Fauconnier, J. N. pons, J. Roger, A. Bee, *J. Colloid Inter. Sci.* **194** (1997) 427.

## **EFEITOS DE INTERFACE E DE TAMANHO FINITO EM NANOPARTÍCULAS DE FERRITA EVIDENCIADOS POR MEDIDAS ELETROQUÍMICAS EM COLÓIDES MAGÉTICOS**

---

### **1. ORIGEM DOS EFEITOS DE INTERFACE E DE TAMANHO FINITO EM SISTEMAS MAGNÉTICOS NANOPARTICULADOS**

Sistemas compostos de nanopartículas magnéticas de ferrita têm sido empregados, cada vez mais, como materiais promissores em diversos setores tecnológicos<sup>1,2</sup> bem como no desenvolvimento de precursores para fins biológicos<sup>3,4</sup>. Indubitavelmente, o progresso teórico e experimental na elaboração de estruturas na escala nanométrica aliado ao grande volume de estudos das propriedades magnéticas desses materiais (barreira de anisotropia, campo coercivo e magnetização de saturação) têm possibilitado a crescente sofisticação dos dispositivos magnéticos, eletrônicos e biomédicos, à base de ferritas.

De um ponto de vista mais fundamental, as possíveis aplicações a que esses sistemas se destinam requerem o conhecimento de como as propriedades magnéticas desses materiais em sua forma maciça diferem quando seu tamanho é reduzido à escala nanométrica. Nesse contexto, a interpretação dos fenômenos associados à superfície das partículas é de fundamental importância na compreensão das propriedades físico-químicas desses sistemas nanoparticulados<sup>5</sup>. De fato, o confinamento geométrico de materiais na forma maciça à escala nanométrica implica um aumento significativo da razão superfície / volume, de forma que a fração volumétrica de átomos na superfície torna-se preponderante comparada ao número total de átomos da partícula. Em decorrência, um sensível número de propriedades do sistema passa a ser governado predominantemente pela superfície das partículas.

No que tange aos colóides magnéticos, as propriedades magnéticas e magneto-ópticas são profundamente afetadas pela competição complexa de efeitos de interface e efeitos de tamanho finito, cuja importância é reforçada com a redução do diâmetro das nanopartículas<sup>6</sup>. Por um lado, os efeitos de tamanho finito decorrem da redução do tamanho da partícula à escala nanométrica, o que acarreta a diminuição do número de *spins*

correlacionados entre si, segundo um comportamento cooperativo. Por outro lado, os efeitos de interface resultam da quebra de simetria de translação no limite da partícula. Isso induz à ruptura de um grande número de interações de troca dos átomos superficiais o que pode, deste modo, resultar em fenômenos de frustração e desordem de *spins*<sup>7</sup>. Enfim, a origem de ambos tipos de efeitos fundamenta-se no diferente comportamento magnético da superfície em relação ao núcleo da partícula correspondente<sup>8</sup>: existem diferenças na coordenação dos átomos, na composição estequiométrica e na quantidade e natureza de defeitos presentes nas duas fases. Dessa forma, esses efeitos conduzem a anomalias no comportamento magnético das nanopartículas, que podem ser melhor evidenciadas e caracterizadas a baixas temperaturas, uma vez que a energia de agitação térmica  $k_B T$  diminui de um fator de 60 entre as temperaturas 300 K e 5 K. Com isso, é tanto possível se investigar a energia de anisotropia  $E_a$  interna das partículas, que bloqueia os *spins* dos monodomínios em uma direção privilegiada, quanto sondar o grau de orientação desses *spins*.

Os efeitos de interface e de tamanho finito não influenciam somente o comportamento magnético, mas também podem ter reflexos em algumas propriedades em nível coloidal das nanopartículas de EDL-MF. A quebra da simetria de translação no limite da partícula, devido à existência da interface superfície / dispersão, induz à coordenação não-usual de uma fração importante de íons superficiais, que aumenta com a redução de tamanho. Então, como o processo de carregamento das partículas depende fundamentalmente das características químicas e estruturais de sua superfície, esses efeitos, sobretudo os de interface, devem provavelmente afetar o número de sítios superficiais ativos à carga, modificando assim o valor de saturação da densidade superficial de carga das partículas. Conseqüentemente, propriedades reológicas e aspectos de estabilidade coloidal de amostras de EDL-MF podem ser alterados em função do tamanho médio das partículas.

Inserido nesse contexto, o principal alvo deste terceiro capítulo é evidenciar e caracterizar os efeitos de interface e de tamanho finito em EDL-MF por meio da investigação de uma propriedade coloidal das nanopartículas: a densidade superficial de carga. Diferentemente do estudo do comportamento magnético, em que se usam técnicas físicas de fase sólida, como medidas de magnetização, difração de raios-X e espectroscopia

*Mössbauer*, propomos aplicar nossa abordagem eletroquímica utilizando-se técnicas experimentais de solução, no estabelecimento da dependência do valor de saturação da densidade superficial de carga com o tamanho das partículas. Essa metodologia mostra-se, em princípio, como uma nova e interessante alternativa na caracterização da interface sólido-líquido: se, por um lado, as técnicas físicas refletem, geralmente, o comportamento global do material (*bulk* + superfície), por outro, nossas medidas de densidade de carga são fielmente sensíveis somente às características químicas / estruturais da superfície das nanopartículas bem como a interação desta com o seio da dispersão e podem ser executadas à temperatura ambiente.

Nesse sentido, objetivando-se ilustrar e embasar a discussão sobre a temática em questão, subdividimos este capítulo em duas partes fundamentais. Inicialmente, apresentamos alguns resultados bastante recentes, obtidos em nosso grupo de pesquisa em Brasília, envolvendo o estudo de propriedades magnéticas a baixas temperaturas relacionados à caracterização da manifestação de efeitos de interface e de tamanho finito em nanopartículas de mesma estrutura e natureza química daquelas investigadas nesta tese. Então, na segunda parte, exibimos as medidas eletroquímicas simultâneas de potenciometria e condutimetria para a determinação do valor de saturação da densidade superficial de carga de nossas nanopartículas. A análise quantitativa dos resultados, em função do tamanho, permite confirmar a ocorrência de efeitos de interface e de tamanho finito.

## **2. CARACTERIZAÇÃO DE EFEITOS DE INTERFACE E DE TAMANHO FINITO EM EDL-MF A PARTIR DO ESTUDO DO COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DAS NANOPARTÍCULAS À BAIXA TEMPERATURA**

Dentro desta primeira parte do capítulo, discutimos inicialmente a ocorrência de efeitos de interface em nanopartículas de ferrita de cobre evidenciada por medidas de espectroscopia *Mössbauer*. Os resultados apontam para a existência de um mal alinhamento dos *spins* superficiais (*spin canting*). Em seguida, apresentamos um estudo do comportamento térmico da magnetização a altos campos realizado com amostras à base de partículas de ferritas de cobre e manganês. A baixas temperaturas, as amostras de partículas com menor diâmetro apresentam desvio significativo em relação à lei de *Bloch*, o que pode

ser atribuído à desordem superficial de *spins*, decorrente do confinamento espacial à escala nanométrica (efeito de tamanho finito). Na seqüência, destacamos, ainda a partir da análise das medidas de magnetização em altos campos que, abaixo de 70 K, uma contribuição adicional à magnetização de saturação deve ser levada em conta e torna-se marcante para as menores partículas. Esse fenômeno é associado aos *spins* de superfície mal alinhados que congelam em uma estrutura desordenada a baixas temperaturas (*surface spin freezing*). Finalmente, discutimos resultados de espectroscopia *Mössbauer* e medidas magnetodinâmicas a baixos campos, onde por meio da determinação da energia de anisotropia e do campo de irreversibilidade em nanopartículas de ferrita de cobre e níquel pode-se comprovar a influência de efeitos de interface no comportamento magnético de partículas em escala nanométrica.

Todas as abordagens experimentais que são empregadas para se estudar o comportamento da magnetização de um ferrofluido em função da temperatura baseiam-se no monitoramento do balanço de intensidade entre as energias térmica  $k_B T$ , de anisotropia  $E_a$  e magnética  $\mu_0 \mu H$ . Medidas a baixo campo, em que  $\mu_0 \mu H \ll E_a$ , por meio de um estudo magnetodinâmico, permitem que a energia e o campo de anisotropia das nanopartículas possam ser sondados a partir de suas propriedades de remanência e coercividade. Medidas efetuadas a altos campos ( $\mu_0 \mu H \gg E_a$  e  $k_B T$ ), na investigação da dependência térmica da magnetização de saturação, permitem distinguir dentro da estrutura magnética das partículas o núcleo monodomínio e os *spins* superficiais livres. Os resultados mostram que uma quantidade importante de *spins* localizados na superfície contribui decisivamente nas propriedades magnéticas das nanopartículas e que esse efeito é intensificado com a redução de tamanho.

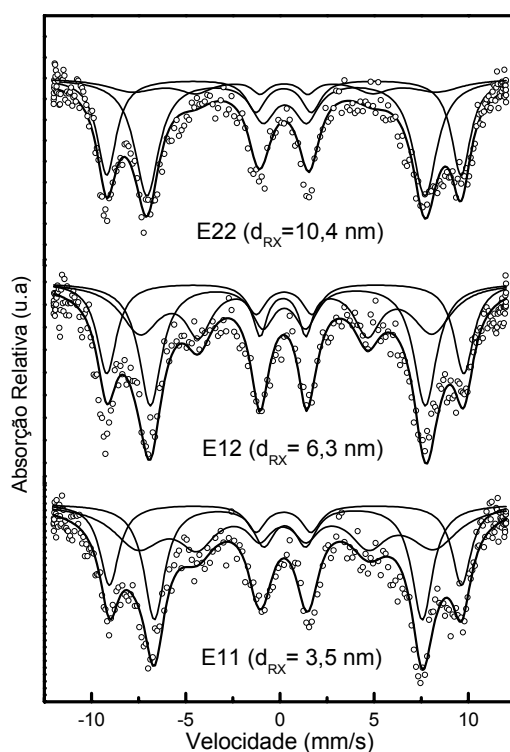
### **2.1. Desordem Superficial de Spins – Spin Canting**

Em decorrência dos efeitos de interface e de tamanho finito, é comum se observar experimentalmente uma redução do valor da magnetização de saturação em diversos sistemas nanoparticulados<sup>9</sup>. Esse resultado foi inicialmente interpretado postulando-se a existência de uma camada magneticamente inativa, gerada pela desmagnetização dos *spins* superficiais que, por apresentarem comportamento paramagnético<sup>10</sup>, implicavam a

diminuição da magnetização de saturação. No entanto, medidas de espectroscopia *Mössbauer*<sup>11</sup> evidenciaram em nanopartículas de ferrita do tipo espinélio um mal alinhamento de *spins* (*spin canting*), que foi relacionado com a descontinuidade das interações de troca na superfície da partícula, devido à existência da interface. Isso pode se constituir em um efeito intenso, pois as interações de troca nesse caso são em grande parte antiferromagnéticas (integrais de supertroca). A magnitude dessas integrais é proporcional à sobreposição dos orbitais, que estão relacionados ao comprimento da ligação bem como ao ângulo entre os íons metálicos e os átomos de oxigênio intermediadores. No caso de partículas de ferritas do tipo espinélio, as ligações de troca rompidas na superfície tendem a induzir desordem de *spins*. O efeito do *canting* é distinguido de uma contribuição paramagnética superficial pela presença de uma polarização incompleta das linhas do espectro *Mössbauer* quando um campo magnético externo é aplicado. Desse modo, diversos trabalhos experimentais envolvendo partículas ultrafinas, por exemplo, de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>12</sup>,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ <sup>9,13,30</sup>,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ <sup>14</sup> e  $\text{Fe}^{15}$ , têm visualizado as nanopartículas como um “núcleo” magneticamente ordenado rodeado de uma camada de *spins* mal alinhados, o que contraria a imagem de monodomínio usualmente aceita para as partículas de fluidos magnéticos. Neste tópico, discutiremos brevemente um estudo recente<sup>16</sup>, realizado por nosso grupo, envolvendo medidas de espectroscopia *Mössbauer* à baixa temperatura efetuadas em amostras de nanopartículas à base de ferrita de cobre. Além de determinar a porcentagem de ocupação dos cátions metálicos em cada tipo de sítio intersticial da estrutura espinélio, os resultados permitem evidenciar o fenômeno de *spin canting* bem como se deduzir a fração de *spins* superficiais mal alinhados em função do tamanho das partículas (ver capítulo I, seção 2.2).

A espectroscopia *Mössbauer* é sensível a todas as flutuações da magnetização devido à relaxação superparamagnética. Ao contrário das medidas de magnetização, as medidas de *Mössbauer* são locais, isto é, seu resultado decorre da superposição de efeitos localizados e não médios. Geralmente, a polidispersão em tamanho conduz a uma distribuição de campo hiperfino que interfere nas distribuições de tempo de relaxação superparamagnética quando da análise do espectro experimental, o que, a rigor, torna o problema bastante complexo.

A figura III.1 exibe espectros de *Mössbauer* típicos obtidos a 4,2 K em presença de campo magnético aplicado de módulo igual a 8 T, paralelo à direção dos raios  $\gamma$  incidentes. Por um lado, a aplicação do campo magnético provoca o desdobramento das linhas 1 e 6 relativas aos núcleos de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) da estrutura. Por outro lado, todos os espectros apresentam uma contribuição residual das linhas 2 e 5, associadas a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  com *spins* superficiais mal alinhados em relação à direção do campo externo<sup>17</sup> e que se torna mais intensa com a redução do tamanho das partículas. Dessa forma, os espectros foram ajustados levando-se em conta três sextetos: dois relativos aos núcleos de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios A e B e um atribuído à contribuição de *spins* desordenados na superfície<sup>18</sup>.



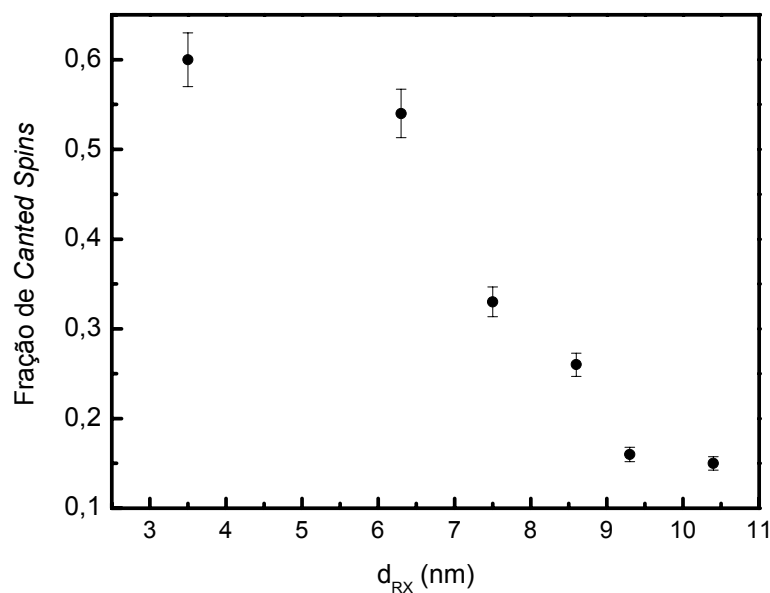
**Figura III.1** – Espectros de *Mössbauer* a 4,2 K para amostras de EDL-MF à base de partículas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  em presença de campo magnético externo de 8 T.

Os resultados mostram que a razão das populações de íons  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios A e B não variam significativamente com o tamanho das nanopartículas. O efeito de redistribuição de



íons férricos entre os sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina decorre provavelmente do tipo de processo sintético empregado para a preparação das nanopartículas (processo *bottom-up*)<sup>19</sup>.

Na figura III.2, está evidenciada a variação da fração de *spins* não alinhados com o campo aplicado em função do diâmetro das nanopartículas. Como se pode verificar, a fração de *canted spins* aumenta sensivelmente com a redução do tamanho das partículas, o que já era esperado devido ao aumento drástico da razão superfície / volume para as nanopartículas de menor diâmetro. Dessa forma, pode-se, de fato, visualizar a estrutura de nossas partículas como sendo formadas por um núcleo magneticamente ordenado com uma camada superficial desordenada de *spins* (*spin canting*).



**Figura III.2** – Fração de *canted spins* em função dos diâmetros das nanopartículas.

Em relação às partículas de menor diâmetro médio (3,5 – 6,3 nm), observa-se que mais de 50% dos *spins* estão desordenados. Já para aquelas de maior tamanho médio, em torno de 9,3 e 10,4 nm, essa taxa cai a aproximadamente 15%. Portanto, esse resultado é uma consequência do aumento significativo da população relativa de íons superficiais em relação ao total de íons, sobretudo abaixo de 6 nm.

Em conclusão, a análise dos resultados de espectroscopia *Mössbauer* ressaltam a existência de uma camada de *spins* superficiais desordenados, devido existência da interface. Tal camada constitui o envelope de um núcleo magneticamente ordenado, onde os íons férricos apresentam uma distribuição nos sítios intersticiais da estrutura diferente daquela associada a um espínlio inverso ideal.

## 2.2. Dependência Térmica da Magnetização

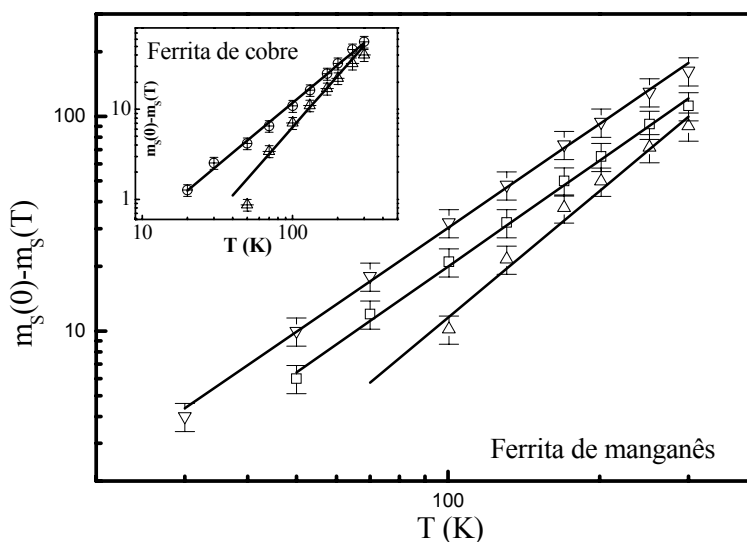
### 2.2.1. Lei de Bloch Efetiva

O comportamento térmico da magnetização de um sistema magnético ordenado está relacionado às oscilações das orientações relativas dos *spins* da rede cristalina, conhecidas como *mágnons* ou ondas de *spins*, e resultam em um decréscimo na magnetização espontânea com o aumento da temperatura ( $T$ ). No caso de materiais maciços, essa variação térmica segue a Lei de Bloch em  $T^{3/2}$ , se o *gap* induzido na relação de dispersão de onda de *spin* for zero<sup>20</sup>. No entanto, o comportamento de pequenos conglomerados (*clusters*) e de nanopartículas difere daquele dos materiais maciços, pois o confinamento espacial reduz o número de graus de liberdade, o que gera um *gap* de energia no espectro de ondas de *spins* correspondente<sup>21</sup>. Somando-se a isso, as ondas de *spin* de comprimento de onda maior que o tamanho da partícula não podem se propagar. Como resultado, a dependência da magnetização com a temperatura  $m_S(T)$  das nanopartículas já foi, na literatura, descrita por uma lei (de Bloch efetiva)<sup>22,23</sup>:

$$m_S(T) = m_S(0)(1 - BT^\alpha), \quad (\text{III.1})$$

em que  $m_S(0)$  é a magnetização de saturação quando  $T$  tende a zero. O expoente  $\alpha$  é dependente do tamanho e independente da estrutura, enquanto a constante de Bloch  $B$  depende detalhadamente da estrutura das nanopartículas. Nesse modelo, a representação em escala bi-log da deflexão da magnetização  $m_S(0) - m_S(T)$  em função da temperatura deve apresentar um comportamento linear, cuja declividade da reta é igual ao expoente  $\alpha$ .

Nesse sentido, ilustramos esse comportamento apresentando alguns resultados recentes<sup>24</sup> fundamentados em investigações do comportamento da magnetização em função da temperatura para EDL-MF a altos campos. Esse estudo considera algumas das amostras apresentadas no tópico anterior, baseadas em ferritas de cobre, bem como Mn1, Mn2, Mn3 (descritas no capítulo I) somada a uma outra amostra (QMn3) à base de nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  com  $d_{RX} = 3,3$  nm.



**Figura III.3** - Deflexão da magnetização  $m_s(0) - m_s(T)$  em função da temperatura.

*O ajuste linear dos pontos fornece o expoente  $\alpha$ .*

A partir da variação térmica da técnica de magnetização a altos campos, a deflexão da magnetização  $m_s(0) - m_s(T)$  é plotada na figura III.3, no caso de algumas das amostras, em função da temperatura. Nota-se uma variação linear com declividade  $\alpha$ , de acordo com a equação III.1. Para as amostras compostas de nanopartículas com maior tamanho médio, os valores de  $\alpha$  determinados (vide tabela III.1) são da ordem de 1,5, o que está em bom acordo com o comportamento segundo a lei de *Bloch* para materiais maciços. Contrariamente, para as duas amostras baseadas nas menores partículas, as retas, ajustadas por regressão linear, claramente mostram maiores valores de declividade ( $\alpha \approx 2$ ), em decorrência do efeito de tamanho finito. Definitivamente, esse efeito, oriundo do

confinamento das partículas à escala nanométrica, afeta fortemente o valor do expoente  $\alpha$ , sobretudo para as amostras de menor tamanho.

**Tabela III.1** – Valores de magnetização de saturação extrapolados a  $T = 0$  K; expoentes  $\alpha$  da temperatura obtidos com a lei de potência III.1; constantes de Bloch  $B$  deduzidas pela expressão III.1 com  $\alpha = 3 / 2$ ; e constantes de Bloch  $B_{\text{bulk}}$  para os materiais maciços<sup>25</sup>.

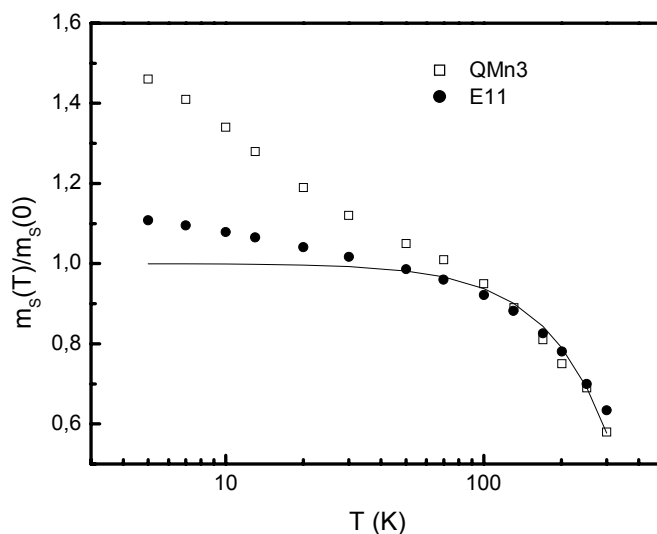
<i>Amostra</i>	<i>d<sub>RX</sub></i> (nm)	<i>m<sub>S</sub>(0)</i> (kA / m)	$\alpha$	<i>B</i> (K <sup>-3/2</sup> )	<i>B<sub>bulk</sub></i> (K <sup>-3/2</sup> )
QMn3	3,3	200	2,03	-	
Mn1	4,2	366	1,64	6,60 x 10 <sup>-5</sup>	
Mn2	7,3	430	1,60	7,10 x 10 <sup>-5</sup>	6,33 x 10 <sup>-5</sup>
Mn3	9,0	515	1,45	6,46 x 10 <sup>-5</sup>	
E11	3,5	148	2,01	-	
E22	6,3	144	1,44	5,70 x 10 <sup>-5</sup>	
E21	7,5	157	1,59	5,00 x 10 <sup>-5</sup>	3,46 x 10 <sup>-5</sup>
E22	10,4	228	1,40	4,81 x 10 <sup>-5</sup>	

No caso das partículas de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $m_S(0)$  é sempre inferior ao valor do material maciço (560 kA / m), diferentemente daquelas baseadas em CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (160 kA / m) (vide tabela III.1). Como já discutimos na seção anterior, resultados de espectroscopia *Mössbauer* efetuadas nas amostras de nanopartículas de ferritas de cobre mostram que a estrutura cristalina das partículas corresponde a de um espinélio misto, cuja fração de íons férricos nos sítios tetraédricos e octaédricos é diferente daquela da estrutura espinélio inverso ideal. Essa distribuição catiônica poderia, portanto, induzir esse aumento do valor de  $m_S(0)$ .

Na tabela III.1 estão listados os valores da constante de Bloch ( $B$ ) calculadas no caso das amostras que obedecem a lei em  $T^{3/2}$ . Comparando-os aos valores deduzidos para os materiais maciços<sup>25</sup> ( $B_{\text{bulk}}$ ), conclui-se que para as nanopartículas de ferrita de manganês os valores de  $B$  são levemente superiores aos valores relativos ao *bulk*. Já para as amostras baseadas em partículas de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, os valores de  $B$  são da ordem de 50% superiores aos correspondentes do material maciço. Novamente, esse resultado pode ser atribuído à redistribuição catiônica nos sítios intersticiais da estrutura espinélio<sup>16</sup>.

2.2.2. Congelamento de Spins de Superfície

Para temperaturas inferiores a 70 K, constata-se experimentalmente um aumento da magnetização de saturação a altos campos, que é destacado para as nanopartículas de menor diâmetro médio. Isso pode ser ilustrado na figura III.4, que mostra a variação de  $m_S(T)$ , normalizada por  $m_S(0)$ , em escala mono-log. No caso das nanopartículas de maiores tamanhos médios, esse aumento de  $m_S(T)$  é praticamente nulo, enquanto que para a de menor tamanho entre todas (QMn3) ele representa 46% a 5 K. Esses desvios da lei de *Bloch* a baixas temperaturas já foram observados para nanopartículas de maguemita por meio de diversas técnicas dinâmicas como medidas de susceptibilidade AC<sup>26</sup>, espalhamento quase-elástico de nêutrons<sup>27</sup> e são atribuídos ao mal alinhamento de *spins* de superfície induzido pela ruptura das ligações de troca. Esses *spins* flutuam mais livremente que os do núcleo monodomínio da partícula e congelam-se progressivamente em uma estrutura desordenada a baixas temperaturas. De fato, como discutimos no item 2.1, medidas de espectroscopia *Mössbauer* evidenciam que a fração de *spins* desordenados (*canted spins*) é



**Figura III.4** - Variação de  $m_S(T)$ , normalizada por  $m_S(0)$ , em escala mono-log, para as duas amostras de menor tamanho. A linha sólida corresponde ao ajuste dos pontos com  $a = 2,0$  segundo a equação III.1.

superior a 50% no caso das partículas de menor diâmetro. À luz desses resultados, pode-se distinguir dentro da estrutura magnética de nossas amostras, a baixas temperaturas, o núcleo monodomínio ordenado e os *spins* superficiais livres para flutuar em temperaturas mais altas. Recentemente<sup>24</sup>, propôs-se um termo aditivo objetivando-se levar em conta essa contribuição que deixa de ser relevante para uma temperatura  $T_F^*$ .

### 2.3. Anisotropia de Superfície

Em partículas esféricas uniaxiais, a energia de anisotropia resultante  $E_a$  poder ser caracterizada levando-se em consideração a soma das contribuições das energias associadas às anisotropias de volume  $E_{bulk}$  e de superfície  $E_{surf}$ . Dessa forma,  $E_a$  é proporcional ao volume  $V$  da partícula, e pode ser calculada em termos de uma constante efetiva de anisotropia  $K_{eff}$ :

$$E_a = E_{bulk} + E_{surf} = K_{eff}V, \quad (\text{III.2})$$

em que  $K_{eff}$  depende do tamanho da partícula e está relacionada à constante de anisotropia magneto-cristalina  $K_{bulk}$  e à densidade superficial de anisotropia  $K_S$  por meio da expressão<sup>7,28,29</sup>:

$$K_{eff} = K_{bulk} + \left(\frac{6}{d}\right)K_S. \quad (\text{III.3})$$

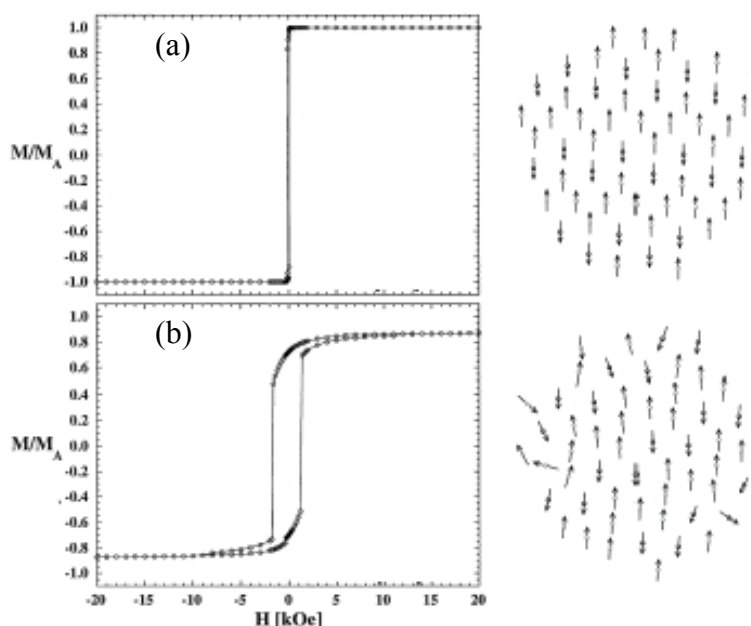
Como a energia e o campo de anisotropia estão relacionados entre si por  $H_a = 2 E_a / \mu_0 \mu$  (equação I.13), em que o momento magnético  $\mu$  é proporcional ao volume das partículas, podem-se deduzir leis de escala que permitem se determinar a dependência da energia de anisotropia total, em relação às contribuições de volume e de superfície, em função do diâmetro  $d$  das nanopartículas:

---

\*  $T_F$  corresponde à temperatura de congelamento dos *spins*.

- se a anisotropia é predominantemente de superfície:  $E_a \propto d^2$  e  $H_a \propto d^{-1}$ ;
- se a anisotropia é predominantemente de volume:  $E_a \propto d^3$  e  $H_a$  é constante.

Portanto, a análise da dependência com tamanho da energia e do campo de anisotropia, acessível experimentalmente por medidas de magnetometria e espectroscopia *Mössbauer*, torna-se uma ferramenta valiosa para se estabelecer o tipo de origem preponderante da energia de anisotropia total das nanopartículas.



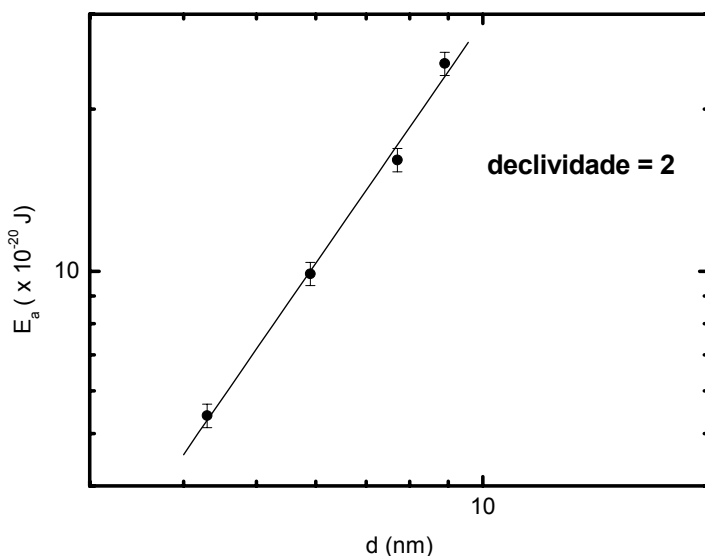
**Figura III.5** – Ciclos de histerese calculados<sup>20</sup> para uma nanopartícula de ferrita de níquel com diâmetro de 2,5 nm sem (a) e com (b) presença de desordem superficial.

Os efeitos de interface, inevitavelmente, contribuem para a anisotropia resultante das nanopartículas de EDL-MF, sobretudo na energia de anisotropia superficial. *Kodama* e colaboradores<sup>20</sup> propuseram um modelo numérico para descrever os efeitos da coordenação não usual dos íons superficiais na anisotropia de superfície. Considerou-se uma densidade de ligações de troca rompidas na superfície no caso de uma distribuição de *spins* para uma nanopartícula de ferrita de níquel. Em ausência de ligações rompidas, a contribuição superficial à anisotropia resultante é, em média, nula, como pôde ser observado segundo um ciclo de histerese calculado obtendo-se um valor quase nulo do campo coercivo (Fig.

III.5(a)). Este resultado teórico parece estar em pleno acordo com o comportamento experimental, uma vez que se todos os *spins* da superfície estão alinhados, o efeito médio da anisotropia local associada aos íons superficiais, de simetria radial, será nulo. No entanto, quando se considera a desordem superficial, surgem no ciclo de histerese calculado, um forte aumento do campo coercivo e a presença de irreversibilidade da magnetização até altos valores de campo magnético aplicado (Fig. III.5(b)).

Dentro dessa perspectiva, apresentamos neste tópico, alguns resultados de investigações recentes envolvendo espectroscopia *Mössbauer*<sup>30</sup> e medidas de magnetometria<sup>31</sup> em nanopartículas sintetizadas por um método idêntico ao utilizado na preparação das amostras estudadas nesta tese.

Inicialmente, determina-se a energia de anisotropia a partir dos espectros *Mössbauer* recolhidos abaixo da temperatura de bloqueio, entre 4 K e 40 K. Utilizando-se a metodologia de ajuste dos espectros apresentada no início do capítulo, é possível deduzir a variação térmica do campo hiperfino médio. Então, aplicando-se o modelo de excitações coletivas, que considera a baixas temperaturas as oscilações ultra-rápidas do campo hiperfino, calcula-se  $E_a$  para cada tamanho.



**Figura III.6** – Dependência da energia de anisotropia com o diâmetro das partículas. O ajuste linear dos pontos implica uma declividade da reta igual a 2, revelando a origem da anisotropia como sendo preponderantemente superficial.



A figura III.6 mostra, em escala bi-log, a relação da energia de anisotropia com o diâmetro  $d$  das partículas. O ajuste linear dos pontos revela um valor de declividade da reta igual a 2, o que permite se concluir que a variação de  $E_a$  com o diâmetro das partículas é uma lei em  $d^2$ , ressaltando, segundo às leis de escala, que a anisotropia magnética se origina preponderantemente na superfície das partículas ( $E_{surf} \gg E_{bulk}$ ). Essa energia de anisotropia é caracterizada por uma constante de anisotropia superficial média de  $9,2 \times 10^{-5} \text{ J m}^{-2}$ , comparável com o valor encontrado para partículas de maguemita de diâmetros análogos<sup>12,28</sup>.

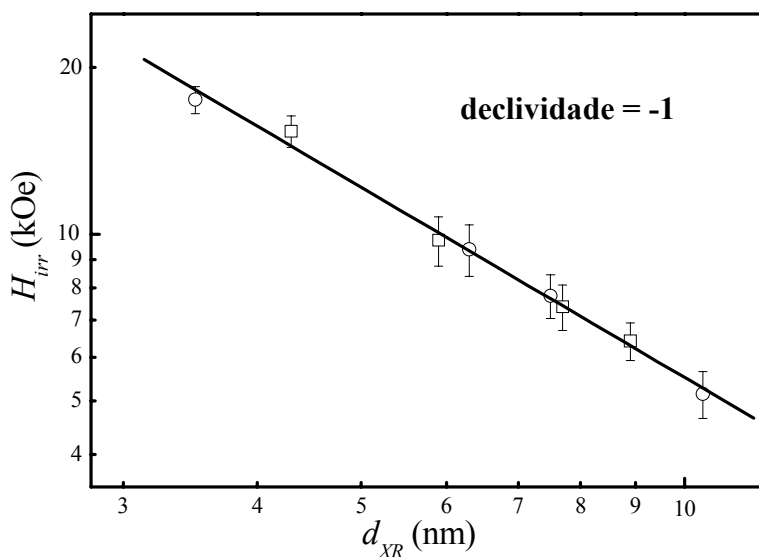
Apresentamos brevemente a seguir resultados<sup>31</sup> de medidas de magnetometria efetuados em nanopartículas de ferritas de cobre e níquel, que colocam em evidência a anisotropia magnética como sendo resultado dos efeitos de interface. Nessa investigação, as amostras foram resfriadas da temperatura ambiente até 5 K, na ausência de campo magnético externo (*ZFC – Zero Field Cooling*). Em seguida, ciclos de histerese foram obtidos usando-se um magnetômetro de amostra vibrante a campos superiores a 90 kOe. A partir dessas medidas de magnetização, foram determinados os campos de irreversibilidade  $H_{irr}^*$  para cada amostra, que estão plotados em escala bi-log na figura III.7 (ver anexo) em função do diâmetro das partículas. Como se pode evidenciar, os valores obtidos para ambos os tipos de amostras, compostas de nanopartículas de ferritas distintas, variam em uma mesma curva mestre. Esse resultado sugere a existência de uma superfície de estrutura comum às nanopartículas, independentemente da natureza da ferrita, o que pode ser relacionado ao tratamento hidrotérmico efetuado durante o processo de preparação. Na seção 3 deste capítulo, mostraremos que resultados de medidas eletroquímicas corroboram essa hipótese no caso de amostras similares às anteriores, constituídas de nanopartículas de ferritas diferentes.

Ainda, usando-se uma lei de potência, os pontos da figura III.7 são ajustados e fornecem uma declividade igual a -1, mostrando que  $H_{irr}$  é inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Este resultado revela, sem ambigüidade, a presença de fenômenos de superfície. De fato, como  $H_{irr}$  pode ser comparado ao campo de anisotropia<sup>28</sup>, o campo de irreversibilidade somente pode variar com  $d^{-1}$ , segundo as leis de escala, se anisotropia magnética é originada de uma contribuição preponderantemente superficial.

---

\* O campo de irreversibilidade é aquele acima do qual o ciclo de histerese é reversível.

Finalmente, a determinação experimental da energia de anisotropia e do campo de irreversibilidade em nanopartículas de ferrita de cobre e níquel, efetuadas por medidas de espectroscopia *Mössbauer*<sup>30</sup> e de magnetometria<sup>31</sup>, provam a evidência direta da importância de efeitos de interface no comportamento magnético de partículas em escala nanométrica.



**Figura III.7** – Dependência do campo de irreversibilidade  $H_{irr}$  com o diâmetro das nanopartículas. □: ferrita de níquel, O: ferrita de cobre. O anexo ilustra o ciclo de histerese obtido a 5 K para nanopartículas de ferrita de níquel ( $d_{RX} = 4,3$  nm) na determinação do campo de irreversibilidade  $H_{irr}$ .

### 3. MEDIDAS DE DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA EVIDENCIANDO EFEITOS DE INTERFACE E DE TAMANHO FINITO EM EDL-MF

Nesta segunda parte do capítulo, apresentamos nossas medidas eletroquímicas como propósito de se evidenciar efeitos de interface e de tamanho finito em EDL-MF. O estabelecimento da pH-dependência da densidade superficial de carga bem como o cálculo das constantes de equilíbrio referentes ao processo de carregamento dos grupos superficiais apontam para a existência de uma superfície em comum nas partículas. A partir das curvas de titulação potenciométrica-condutimétrica simultâneas, determinamos os valores de

saturação da densidade superficial de carga para todas as nossas partículas, onde verificamos uma redução em função do decréscimo do tamanho médio, contrariamente aos colóides convencionais, que apresentam densidade de carga constante com o diâmetro. Nessa perspectiva, propomos uma modelização da densidade superficial de carga de EDL-MF, a partir da qual é possível relacionar o comportamento do processo de carregamento das nanopartículas à manifestação de efeitos de interface e de tamanho finito.

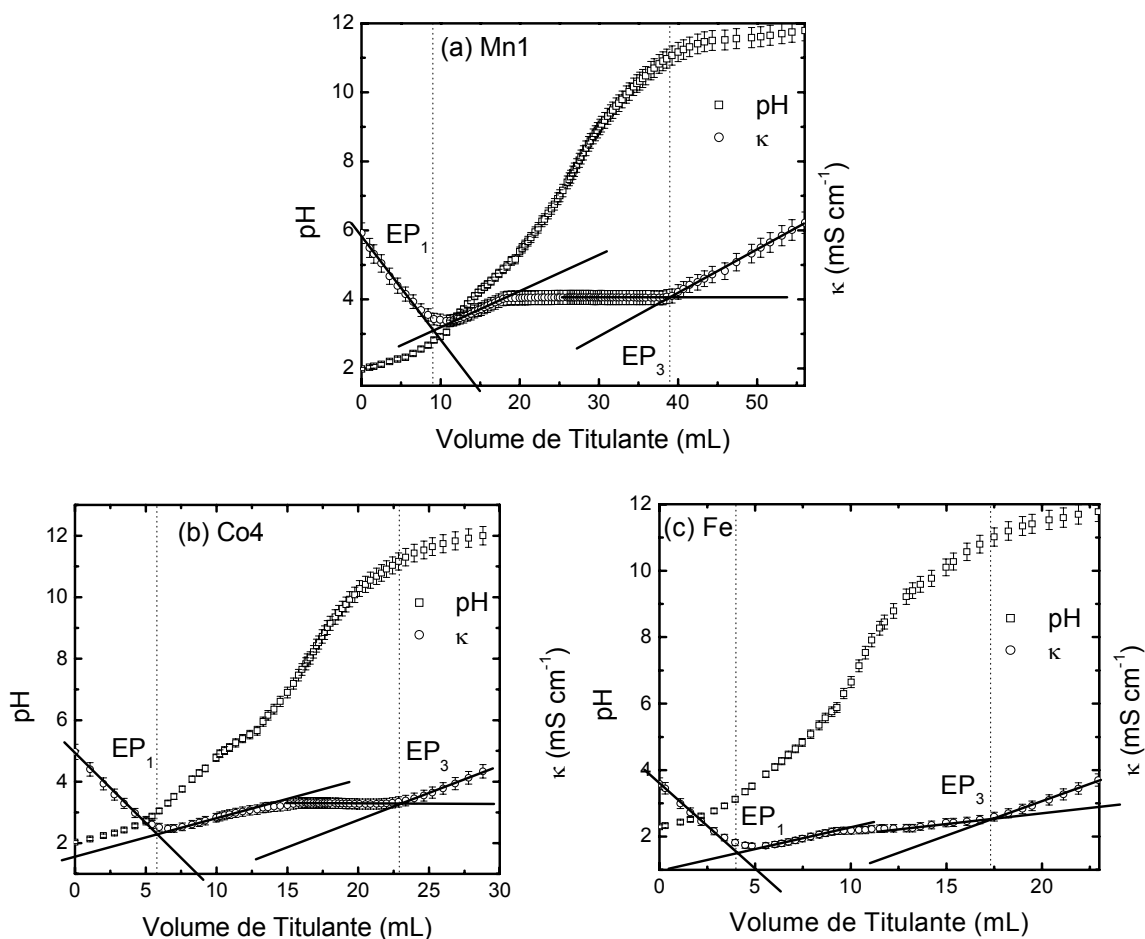
### **3.1. Medidas Eletroquímicas em EDL-MF à Base de Nanopartículas de Natureza Química Diferente e Tamanhos Médios Variados**

Uma simples análise dos domínios de estabilidade coloidal de EDL-MF em função da concentração hidrogeniônica da dispersão revela a pH-dependência da densidade superficial de carga das nanopartículas. Esse resultado é um reflexo das propriedades ácido-base de *Brønsted* da superfície das partículas que, segundo o modelo de dois *pK*'s (*Two-pK Model*)<sup>32</sup>, apresentado no capítulo anterior, sugere que a carga superficial é resultado de um mecanismo de transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão. A aplicação de técnicas potenciométrica e condutimétrica simultâneas permite então se determinar, com sucesso, a concentração dos sítios superficiais carregados bem como as constantes relativas aos equilíbrios químicos de protonação / desprotonação dos sítios ativos na superfície das nanopartículas<sup>33</sup>. O valor de densidade superficial de carga encontrado, no caso de nanopartículas com 12 nm de diâmetro, é da ordem de  $0,3 \text{ C m}^{-2}$ , o que corresponde aproximadamente a 1 carga por  $0,5 \text{ nm}^2$ , valor comumente aceito para uma superfície totalmente ionizada<sup>38</sup>.

Neste tópico, aplicamos nossa abordagem potenciométrica-condutimétrica na determinação da densidade superficial de carga em amostras de EDL-MF baseadas em nanopartículas de ferritas distintas e de tamanhos médios variados. Dessa forma, objetivamos melhor compreender o mecanismo de geração da carga superficial em nossas partículas, em termos dos equilíbrios ácido-base de *Brønsted*, bem como investigar a influência dos efeitos de interface e de tamanho finito no valor de saturação da densidade superficial de carga das nanopartículas.

3.1.1. *Resultados Experimentais*

Na figura III.8, exibimos as curvas de potenciometria e condutimetria simultâneas obtidas simultaneamente no caso das amostras Mn1 (a), Co4 (b) e Fe (c), de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferritas diferentes com diâmetros médios variados. A partir dos pontos de equivalência, determinados pela extrapolação das porções lineares da curva condutimétrica (*technique of graphical direction lines*<sup>34</sup>), calcularam-se os valores de concentração total de sítios superficiais  $C_T$ , das constantes relativas aos equilíbrios de



**Figura III.8** – Curvas de titulação potenciométrica-condutimétrica simultâneas em amostras de EDL-MF baseadas em ferritas de manganês (a), cobalto (b) e maguemita (c) com tamanhos variados.

transferência de prótons  $pK_1$  e  $pK_2$  e do valor de saturação da densidade superficial de carga  $\sigma_0^{SAT}$  para todas as amostras investigadas nesta tese. A tabela III.2 agrupa todos esses resultados.

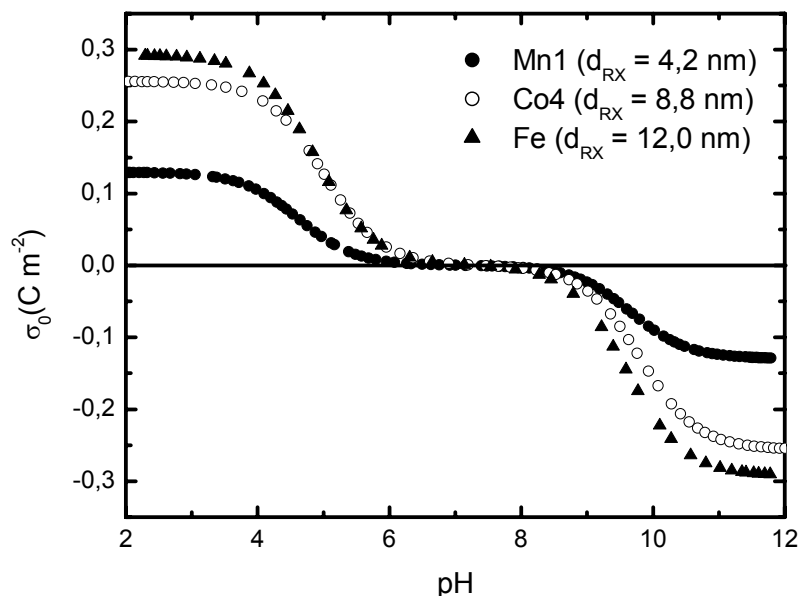
**Tabela III.2** – Valores determinados da concentração total de sítios superficiais das constantes termodinâmicas relativas aos equilíbrios de carregamento da superfície da partícula  $pK_1$  e  $pK_2$  e do valor de saturação da densidade superficial de carga  $\sigma_0^{SAT}$  para as várias amostras estudadas e seus respectivos diâmetros médios  $d_{RX}$ .

Amostra	Ferrita	$d_{RX}$ (nm)	$C_T$ (mol L <sup>-1</sup> )	$pK_1$	$pK_2$	$ \sigma_0^{SAT} $ (C m <sup>-2</sup> )
Co1	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,5	0,025	4,9	9,6	0,18
Co2	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,9	0,025	4,9	9,8	0,22
Co3	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,5	0,030	5,0	9,6	0,25
Co4	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,8	0,021	4,9	9,6	0,26
Co5	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11,6	0,018	5,0	9,8	0,29
Mn1	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,2	0,034	4,7	9,6	0,13
Mn2	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,3	0,043	4,8	9,8	0,23
Mn3	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,0	0,015	4,9	9,1	0,27
Cu	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,6	0,020	4,8	9,4	0,27
Fe	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,0	0,015	4,9	9,6	0,29

As curvas potenciométrica e condutimétrica simultâneas exibidas na figura III.8 apresentam o mesmo comportamento geral, em que se podem verificar três regiões distintas, delimitadas pelos pontos de equivalência EP<sub>1</sub> e EP<sub>3</sub>: a primeira corresponde à neutralização do ácido forte no seio da dispersão, a segunda está relacionada à neutralização dos sítios superfície das nanopartículas e a terceira refere-se ao excesso de titulante adicionado (ver capítulo II, item 3.4.1). Indubitavelmente, esse resultado ratifica a hipótese de que os EDL-MF correspondem, em sua totalidade, a uma mistura de ácidos forte a fraco diprótico, que independe do tipo de ferrita que compõe as partículas.

A partir dos valores calculados de  $C_T$  e dos  $pK$ 's dos sítios superficiais ativos das nanopartículas, estabelecemos na figura III.9 a dependência de densidade superficial de carga com pH para as amostras Mn1, Co4 e Fe, de acordo com a equação II.28. Como se pode notar, para qualquer que seja o tipo de ferrita que compõe as partículas, a especiação dos grupos superficiais em função do pH é sempre equivalente: o valor de saturação da

densidade superficial de carga é alcançado em  $\text{pH} \leq 3,0$  e/ou  $\text{pH} \geq 11$ , enquanto que o ponto de carga nula encontra-se na região de neutralidade.



**Figura III.9** – Dependência da densidade superficial de carga com o pH para as amostras Mn1, Co4 e Fe.

### 3.1.2. Análise Qualitativa dos Resultados

De acordo com a tabela III.2, os valores das constantes termodinâmicas relacionadas aos equilíbrios de geração de carga na interface superfície / dispersão,  $pK_1$  e  $pK_2$ , são bastante próximos entre si para todas as amostras. Isso mostra que os sítios superficiais, independentemente da composição química da partícula, respondem de forma análoga aos equilíbrios ácido-base referentes ao mecanismo de transferência de prótons com o seio da dispersão. Desse modo, esses resultados evidenciam a existência de uma superfície de estrutura comum às nanopartículas, não obstante à natureza química do tipo de ferrita utilizada na elaboração do colóide magnético. Em princípio, pode-se compreender esse comportamento como sendo um reflexo do método de síntese empregado bem como do tratamento hidrotérmico com nitrato férrico a que as nanopartículas são sujeitas após a

síntese: a camada superficial de recobrimento, mais rica em ferro que o miolo da partícula, confere características ácido-base análogas às nanopartículas. Nós veremos, ao final deste capítulo, que recentes resultados experimentais de investigação estrutural, obtidos no *síncrotron* de Campinas, trazem alguns elementos de resposta a respeito dessa questão.

A dependência da densidade superficial de carga com o pH mostrada na figura III.9 no caso das amostras Mn1, Co4 e Fe, reforça essa hipótese de superfícies de estrutura em comum para as nanopartículas. Como se pode notar, para qualquer que seja o tipo de ferrita que compõe a partículas, o valor de saturação da densidade superficial de carga é alcançado em  $\text{pH} \leq 3,0$  e/ou  $\text{pH} \geq 11$ , enquanto que o ponto de carga nula encontra-se na região de neutralidade.

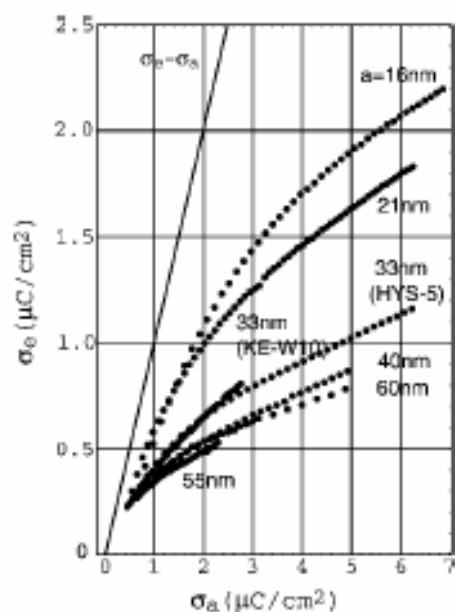
Em relação ao módulo do valor de saturação da densidade superficial de carga, observa-se que o mesmo diminui com a redução do tamanho médio das nanopartículas, de acordo com a tabela III.2. Esse resultado pode ser considerado surpreendente se comparado ao comportamento de sistemas coloidais convencionais, nos quais a densidade superficial de carga estrutural é constante com o tamanho das partículas<sup>35,36,37</sup>. Destacando-se que a carga superficial é reflexo da densidade de sítios carregados por partícula, é, de fato, razoável esperar-se que a densidade superficial de carga seja independente do diâmetro. Contudo, no que diz respeito à densidade de carga efetiva da partícula ( $\sigma_e$ )\*, o mesmo já não se pode ser dito, pois em colóides convencionais a redução do tamanho da partícula implica um aumento da carga efetiva.

A figura III.10 ilustra a relação das densidades de carga efetiva e estrutural determinadas no caso de colóides convencionais baseados em partículas de sílica com diâmetros entre 32 e 120 nm<sup>35</sup>, uma ordem de grandeza maior que as nanopartículas estudadas neste trabalho. Como se pode verificar para todos os casos, a carga estrutural é constante com o tamanho. No entanto, a carga efetiva é sempre inferior à estrutural, resultado que é destacado quanto maior é o valor da carga estrutural. Esse fato é atribuído ao significativo aumento do efeito de blindagem na dupla camada elétrica, devido à condensação de íons (ver capítulo II, item 1.3), que se torna mais pronunciado para potenciais superficiais de maior magnitude. O excesso de contra-íons na região difusa da dupla camada elétrica tende a neutralizar uma substancial quantidade de sítios superficiais

---

\* A carga efetiva caracteriza a interação repulsiva eletrostática entre partículas (ver capítulo II, seção 1.3).

carregados. Dessa forma, a dependência da carga efetiva com o tamanho pode ser explicada em termos da diminuição do potencial elétrico superficial da partícula com o diâmetro. Para um valor de densidade superficial de carga estrutural constante, o número de sítios carregados por partícula diminui à medida que se reduz o tamanho. Portanto, o fenômeno de condensação de íons é bem menos intenso para as menores partículas, o que acarreta um menor efeito de blindagem e, conseqüentemente, um maior valor da carga efetiva. Para valores reduzidos de potencial superficial, praticamente não existe condensação de íons, de modo que o valor da carga efetiva tende a ser igual ao da estrutural.



**Figura III.10** – Relação entre a densidade superficial de carga efetiva  $\sigma_e$  e estrutural  $\sigma_0$  no caso de colóides convencionais baseados em partículas de sílica com diâmetros médios variando entre 32 e 120 nm ( $a$  é o raio das partículas<sup>35</sup>).

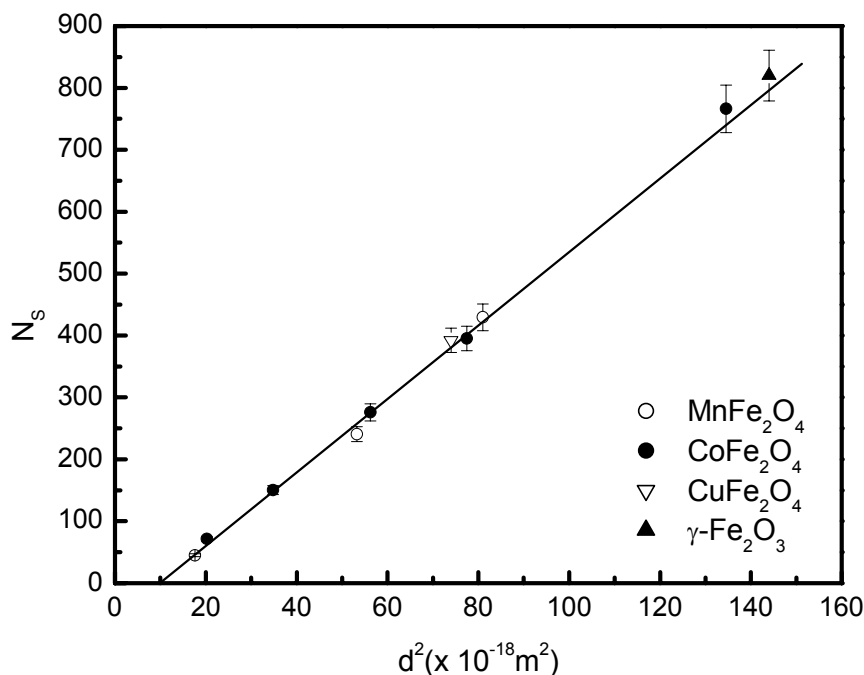
Com respeito à densidade superficial de carga estrutural, o comportamento atípico dos EDL-MF ressalta, mais uma vez, a riqueza de propriedades que os materiais nanoestruturados apresentam, o que nos motiva a investigar, quantitativamente, a dependência do valor de saturação da densidade superficial de carga com o tamanho médio de nossas nanopartículas.



### 3.2. Dependência do Valor de Saturação da Densidade Superficial de Carga com o Tamanho

#### 3.2.1. Modelização da Densidade Superficial de Carga de Nanopartículas de EDL-MF

Como discutimos anteriormente, em colóides convencionais carregados baseados em partículas de tamanhos com até uma ordem de grandeza comparada aos EDL-MF, o valor de saturação da densidade superficial de carga estrutural é constante com o diâmetro. Em decorrência, como a carga superficial é resultado direto da densidade de sítios carregados por partícula, nos colóides convencionais o número de sítios carregados  $N_s$  é diretamente proporcional ao quadrado do diâmetro médio das partículas.



**Figura III.11** – Número de sítios superficiais carregados em função do quadrado do diâmetro das nanopartículas. A linha sólida representa o ajuste dos pontos, que resulta em uma variação linear de  $N_s$  com  $d^2$ .

Dentro dessa perspectiva, objetivando-se comparar o comportamento dos colóides magnéticos em relação aos convencionais, estabelecemos na figura III.11 a variação de  $N_S$  com o quadrado do diâmetro médio, determinados por difração de raios X, para todas as nossas nanopartículas. Como pode ser observada, essa figura revela uma dependência linear do número de sítios carregados com  $d^2$  e não mais diretamente proporcional, como esperado e constatado no caso dos colóides convencionais. Dessa forma, é possível escrever o módulo do valor de saturação da densidade superficial de carga de EDL-MF como uma função decrescente e linear em  $\left(\frac{1}{d^2}\right)$ :

$$|\sigma_0^{SAT}(d)| = |\sigma_0^{MAX}| \left[ 1 - \left( \frac{d_0}{d} \right)^2 \right], \quad (III.4)$$

em que  $|\sigma_0^{MAX}|$  e  $d_0$  são parâmetros ajustáveis que têm dimensões de uma densidade superficial de carga e um diâmetro, respectivamente.

O significado desses dois parâmetros pode ser entendido a partir da análise da expressão anterior, que permite definir dois limites:

- $d \gg d_0$ : nesse caso,  $|\sigma_0^{SAT}| \rightarrow |\sigma_0^{MAX}|$ . Para partículas grandes, o valor de saturação da densidade de carga tende a um valor máximo  $\sigma_0^{MAX}$ . Este resultado deve tender ao valor de densidade superficial de carga esperado no caso de uma superfície totalmente ionizada<sup>38,39</sup>. Essa situação reproduz também o comportamento esperado para os colóides convencionais, que apresentam uma ordem de grandeza superior em tamanho se comparados aos EDL-MF. Conseqüentemente, a densidade superficial de carga estrutural é constante, de modo que, nesse limite,  $N_S \propto d^2$ .
- $d \rightarrow d_0$ : nesse caso,  $\sigma_0^{SAT} \rightarrow 0$ . Portanto, nosso modelo implica a existência de um diâmetro mínimo  $d_0$  para o processo de carregamento da superfície da partícula, abaixo do qual os grupos superficiais não podem portar carga. É a redução do tamanho à escala nanométrica que é responsável pela existência desse diâmetro limite.

O ajuste apresentado na figura III.11 foi obtido por regressão linear utilizando-se  $\sigma_0^{MAX} = 0,30 \pm 0,02 \text{ C m}^{-2}$  e  $d_0 = 3,1 \pm 0,1 \text{ nm}$ . O valor do coeficiente de correlação,  $R = 0,998$ , revela a qualidade de nossos resultados. Apresentamos a seguir uma discussão do modelo utilizado procurando relacionar os resultados obtidos com aqueles da literatura e com recentes investigações experimentais da estrutura de nossas partículas.

### 3.2.2. Discussão

As diferenças de comportamento relacionadas ao processo de carregamento da superfície das partículas de EDL-MF comparado aos colóides convencionais resultam marcadamente da escala de tamanho a que as partículas são submetidas. No caso de EDL-MF, a redução da partícula à dimensão nanométrica implica um aumento drástico da razão superfície / volume, de forma que o número de átomos na superfície torna-se preponderante comparado à quantidade de átomos no núcleo da partícula. Portanto, o comportamento de propriedades decorrentes do ambiente de superfície, como a densidade superficial de carga, é fortemente relacionado ao valor da área total das partículas, o que está em ótimo acordo com a dependência linear em  $\left(\frac{1}{d^2}\right)$  de  $|\sigma_0^{SAT}|$ , da equação III.4.

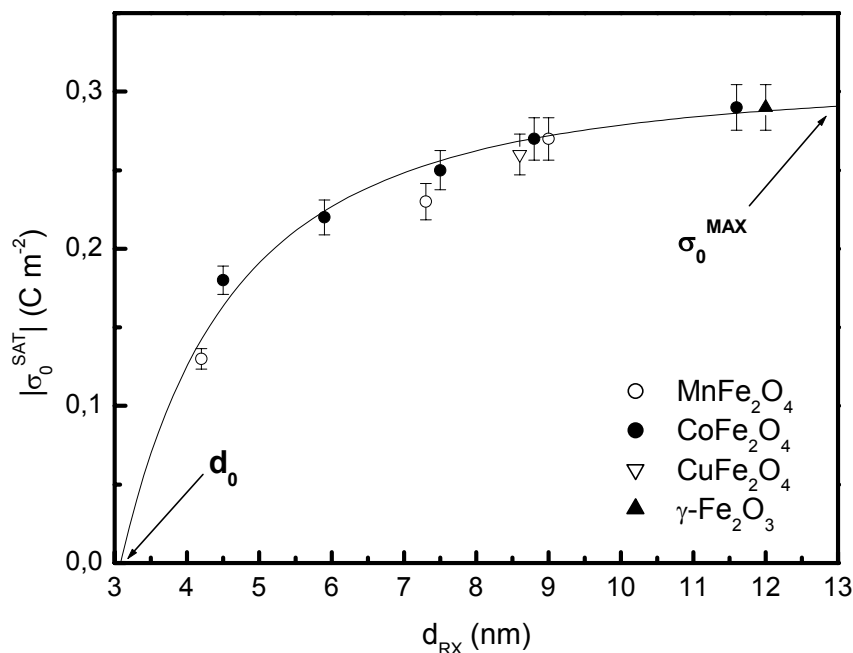
No que tange ao processo de distribuição de cargas na superfície das partículas, deve-se salientar que o mesmo não é uniforme e está intimamente associado à estrutura da superfície bem como à natureza química dos grupos superficiais. Em decorrência disso, nas partículas que compõem os sistemas coloidais em geral, os sítios superficiais ativos à carga estão separados tipicamente a uma distância  $l_0$ , que pode variar de 0,7 a 5,0 nm entre si<sup>38</sup>, dependendo da estrutura e da composição química da partícula envolvida. A título de ilustração, partículas com 50 nm de diâmetro referentes a uma amostra de colóide convencional aquoso à base de sílica<sup>40</sup> com  $|\sigma_0^{SAT}| \approx 0,10 \text{ C m}^{-2}$ , apresentam aproximadamente uma carga por  $1,6 \text{ nm}^2$  de área superficial. Considerando-se uma superfície ideal e plana infinita contendo  $q$  cargas elementares distribuídas aproximadamente a uma distância  $l_0$  entre si, o valor absoluto máximo da densidade superficial de carga é dado, em média, por  $|\sigma_0^{MAX}| = \left(\frac{q}{l_0^2}\right)$ . Dessa forma, no limite quando

$l_0 \rightarrow 0,7 \text{ nm} \Rightarrow |\sigma_0^{MAX}| \approx 0,33 \text{ C m}^{-2}$ , o que corresponde ao valor de densidade de carga característico de uma superfície totalmente ionizada<sup>38,39</sup>. Isso mostra sem ambigüidade que o valor máximo de densidade superficial de carga  $|\sigma_0^{MAX}| = 0,30 \text{ C m}^{-2}$ , obtido no caso de EDL-MF, é bastante consistente. Ressaltamos ainda que nanopartículas de tamanhos superiores a 9 – 10 nm tendem a ter suas superfícies saturadas.

Se por um lado o aumento do tamanho das nanopartículas de EDL-MF parece implicar um valor máximo de densidade de carga, por outro a diminuição do diâmetro da partícula abaixo de um limite sugere se impossibilitar a geração de carga superficial. De acordo com nosso modelo, partículas com diâmetro inferior a  $d_0$  não apresentam sítios metálicos superficiais ativos à carga, de modo que a dupla camada elétrica não pode ser estabelecida, tornando-se impossível ao sistema o alcance da estabilidade coloidal. Essa última observação mostra que, na literatura de fluidos magnéticos, não é surpreendente não se encontrarem trabalhos envolvendo sóis estáveis de EDL-MF compostos de partículas ultrafinas com diâmetros inferiores a 3,0 nm<sup>41</sup>. Uma vez que a estabilidade coloidal de EDL-MF é fortemente dependente da carga superficial, e esta decresce com a redução do tamanho das partículas, é plausível, de fato, conceber-se um diâmetro mínimo  $d_0$  limítrofe à peptização das partículas em meio aquoso. Em colóides magnéticos baseados em nanopartículas surfactadas<sup>42,43</sup> ou citratadas<sup>44</sup>, os dados publicados na literatura reforçam nossos resultados, pois revelam que o diâmetro mínimo obtido nessas sínteses é levemente inferior a 3,0 nm. Nesses casos, o processo de quimiosorção dos grupos orgânicos pela superfície das nanopartículas é maximizado na presença de sítios ativos à carga, de modo que partículas com diâmetros inferiores a  $d_0$  dificilmente são funcionalizadas.

A figura III.12 mostra a dependência do módulo do valor de saturação da densidade superficial de carga com o diâmetro médio das nanopartículas ajustada pela expressão III.4.

Mais uma vez, essa redução do valor de saturação da densidade de carga, linear com  $\left(\frac{1}{d^2}\right)$ , constitui a marca dos efeitos de superfície. De fato, o confinamento espacial das partículas à escala nanométrica e a decorrente existência de uma interface, produzem ambientes de coordenação não usual aos átomos superficiais<sup>45</sup>, comprometendo o processo de geração de carga na superfície das nanopartículas. Nesse sentido, é possível entender o comportamento de  $|\sigma_0^{SAT}|$  com o diâmetro baseando-se na relação entre a curvatura da superfície e a tensão

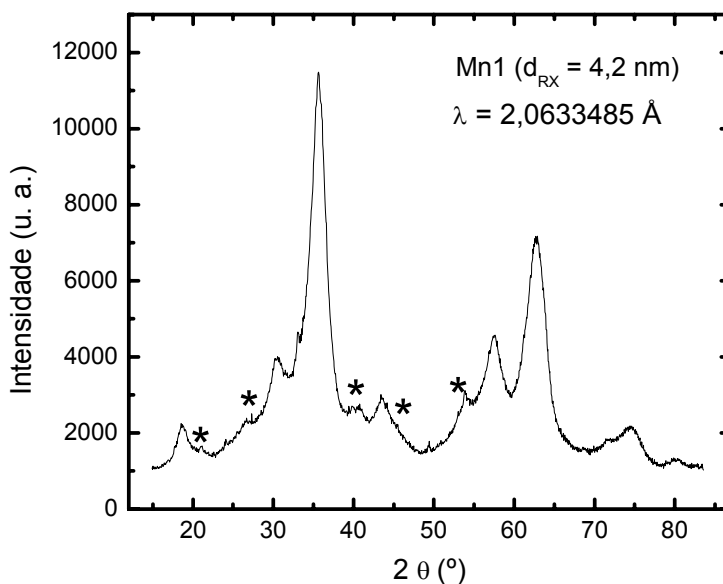


**Figura III.12** – Módulo do valor de saturação da densidade superficial de carga  $|\sigma_0^{SAT}|$  em função do diâmetro médio para todas as amostras investigadas. A linha sólida representa o ajuste dos pontos por meio da expressão III.4.

de ligação dos íons superficiais. Como o decréscimo do tamanho da nanopartícula induz uma acentuação na curvatura da superfície, parte dos íons metálicos superficiais passa a apresentar ligações muito tensionadas e por isso são forçados a ocuparem sítios com maior número de coordenação (octaédricos no caso das ferritas), que são mais estáveis devido a apresentarem mais altas ordens de ligação<sup>46</sup>. Esses sítios são ainda mais volumosos, provocando assim um decréscimo do número de centros metálicos ativos à carga por unidade de área, o que tende a diminuir o valor de saturação da densidade superficial de carga. Investigações teóricas recentes<sup>47</sup> evidenciam no caso de partículas de magnetita que a existência da interface promove um processo de relaxação de superfície (*surface relaxation*), que provoca alteração da coordenação dos átomos superficiais comparados àquela dos átomos no interior da partícula. Mais especificamente, ocorre um aumento do número da fração de sítios octaédricos na superfície, o que está em bom senso com nossa hipótese. Na mesma direção, resultados<sup>48</sup> de espalhamento de íons de baixa energia (*LEIS - Lower Energy Ion Scattering*) associados a medidas de magnetização e espectroscopia *Mössbauer*, têm provado que os sítios octaédricos estão preferencialmente presentes na

superfície de compostos baseados na estrutura espinélio, nos quais a fração dos mesmos aumenta com a diminuição do tamanho das partículas.

Em outra direção, medidas de difratometria de raios X conduzidas no Laboratório Nacional de Luz *Síncrotron* (LNLS) também fornecem informações valiosas à compreensão da variação do valor de saturação da carga superficial com o tamanho. Resultados<sup>49</sup> obtidos inicialmente em nanopartículas ultrafinas de maguemita dopadas como ítrio e samário, suportam a existência de uma camada com estrutura diferente daquela do espinélio, associada possivelmente à presença de ferrihidrita na superfície das partículas. Nessa perspectiva, efetuamos medidas de difração de raios X no LNLS para todas as nanopartículas investigadas nesta tese, e essa estrutura foi também verificada nas amostras de partículas de menor tamanho médio.



**Figura III.13** – Difratograma de raios X para a amostra Mn1 obtida no LNLS ( $\lambda = 2,0633485 \text{ \AA}$ ) Os picos adicionais, relacionados à estrutura da ferrihidrita estão realçados por \*.

A título de exemplo, a figura III.13 exhibe o difratograma de raios X da amostra Mn1, obtido utilizando-se uma energia de radiação de 6 keV, valor escolhido de maneira a eliminar o fenômeno de fluorescência que aparece para maiores energias do feixe incidente.

Nessas condições experimentais, é possível detectar feixes difratados intensos, permitindo-se uma análise mais fina da estrutura cristalina de nossas nanopartículas. A posição e as intensidades relativas da maior parte das linhas de difração bem como o parâmetro de cela deduzido são típicos da estrutura cristalina do tipo espinélio. Entretanto, como se pode notar, alguns picos diferentes da estrutura espinélio ideal estão presentes, assinalados por \*. A caracterização de tais picos por meio de comparações com os dados de difração de raios X do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) permite associá-los à ferrihidrita. Esse mineral apresenta coloração marrom-avermelhada, sendo comumente encontrado em ambientes superficiais<sup>50</sup>. Entretanto, diferentemente da magnetita, da hematita e da maguemita, é geralmente pouco ordenado. Além de baixo, seu ordenamento é bastante variável, o que permite se obter uma grande variedade de figuras de difração<sup>51</sup>. Por essa razão, nem sua estrutura, nem sua fórmula cristalográfica estão definitivamente estabelecidas. Nessa direção, diversos modelos têm sido propostos, sendo que o mais comum<sup>52</sup> considera uma estrutura que pode ser visualizada como do tipo de uma hematita defeituosa, baseada em um empacotamento hexagonal compacto de ânions ordenados, que apresenta alta concentração de sítios de Fe<sup>3+</sup> vacantes e uma considerável quantidade de moléculas de água estruturadas. A presença de uma camada superficial composta por ferrihidrita, que é destacada nas nanopartículas de menor tamanho, faz-se bastante consistente com a redução do valor de saturação da densidade de carga em função da diminuição do diâmetro da partícula. Por um lado, a elevada fração de sítios férricos vacantes implica um substancial decréscimo do número de centros metálicos ativos à carga, o que afeta diretamente o valor de  $|\sigma_{\theta}^{SAT}|$ . Esse efeito torna-se cada vez mais ressaltado à medida que se reduz o diâmetro, devido ao significativo aumento da razão superfície / volume para as nanopartículas de menores tamanhos médios. Por outro lado, medidas de espectroscopia *Mössbauer*<sup>53,54</sup> revelam na estrutura da ferrihidrita somente a presença de sítios de natureza octaédrica. Como discutimos anteriormente, sítios octaédricos são mais volumosos comparados aos sítios tetraédricos de uma estrutura espinélio ideal, o que tende a diminuir a densidade de sítios metálicos superficiais ativos à carga, corroborando nossa hipótese.

### 3.3. Conclusões e Perspectivas

Independentemente de seu valor de saturação, a densidade superficial de carga de EDL-MF é bastante sensível ao pH, uma vez que o processo de geração de carga na superfície das nanopartículas decorre de um mecanismo de transferência de prótons com o seio da dispersão coloidal (vide figura III.9). Desse modo, associando-se as equações II.28 e III.4, propomos uma expressão geral para densidade superficial de carga de EDL-MF:

$$\sigma_0(pH, d) = \sigma_0^{MAX} \left[ 1 - \left( \frac{d_0}{d} \right)^2 \right] \left( \frac{10^{-2pH} - 10^{-(pK_1 + pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH + pK_2)} + 10^{-(pK_1 + pK_2)}} \right), \quad (III.5)$$

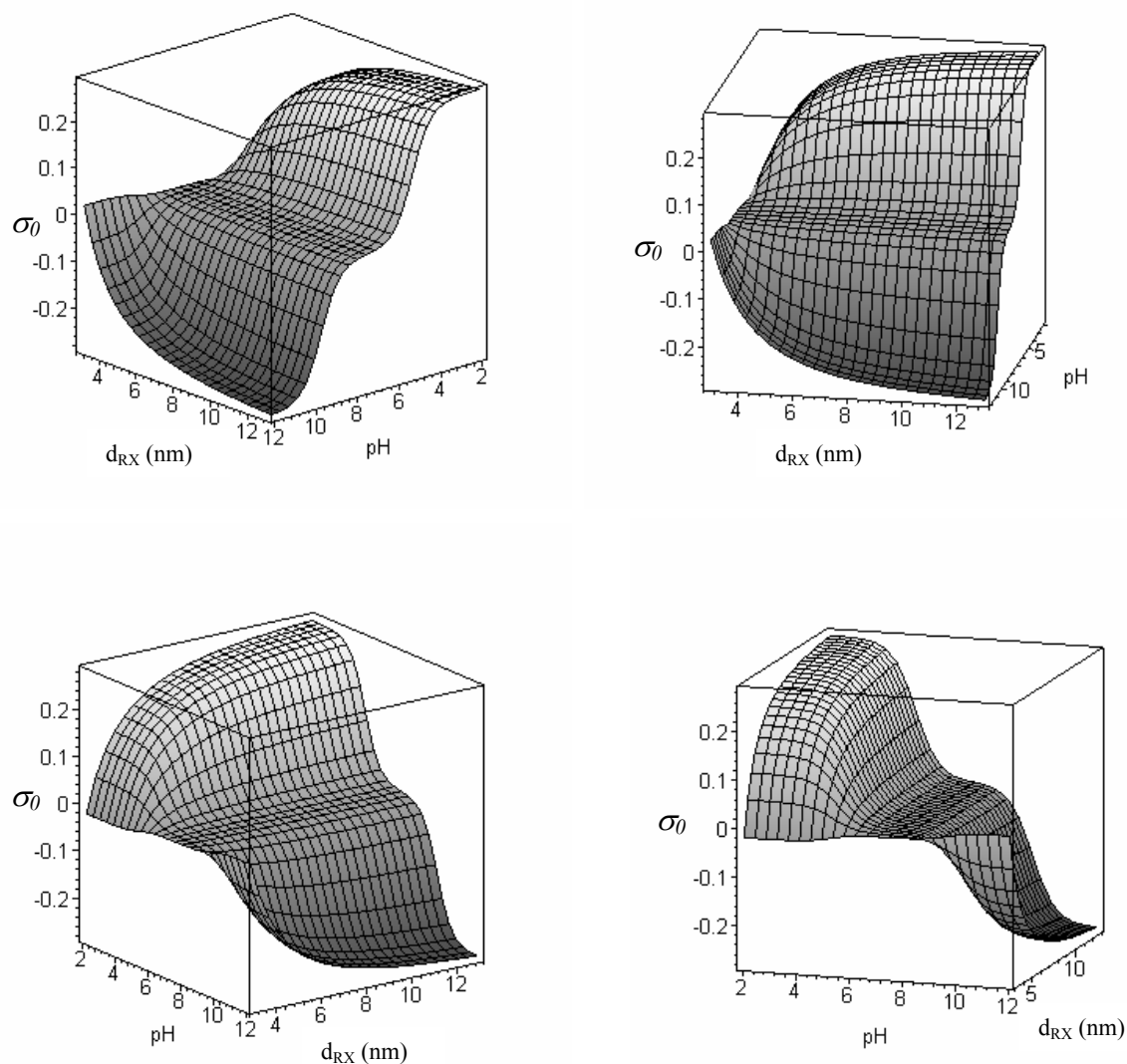
que permite, de forma inédita, relacionar as variações de pH e a dependência com o tamanho  $d$  no valor final da carga superficial das nanopartículas. Essa equação traduz de forma sintética os principais parâmetros que governam a densidade superficial de carga em EDL-MF:

- $pK_1$  e  $pK_2$  refletem as propriedades ácido-base de *Brönsted* dos sítios superficiais, que estão associadas ao mecanismo de geração da carga nas partículas; e
- $d_0$  caracteriza a influência dos efeitos de interface e tamanho finito, que afetam o valor de saturação da carga superficial, sobretudo para as partículas menores.

Na figura III.17, exibem-se vários cortes do perfil tridimensional de  $\sigma_0$ , calculados em  $C\ m^{-2}$ , a partir da expressão III.5. Esses gráficos funcionam como um instrumento de grande utilidade, pois permitem se determinar a densidade superficial de carga de EDL-MF para um dado pH da dispersão, qualquer que seja o tamanho e a natureza química das partículas envolvidas. No que tange à investigação da estabilidade coloidal de EDL-MF, esse resultados também são bastante úteis. Como será discutido no próximo capítulo, as faixas de pH referentes às transições entre as fases sol, gel e coagulada, experimentalmente observadas nos colóides magnéticos, estão fortemente relacionadas ao tamanho das nanopartículas bem como ao valor da densidade superficial de carga das mesmas, que monitora o potencial repulsivo interpartícula. Dessa forma, o estabelecimento do perfil



tridimensional da dependência da densidade superficial de carga com o pH e com o diâmetro fornece informações preciosas na interpretação do diagrama de fase pH-dependente de EDL-MF.



**Figura III.14** – Vários cortes do perfil da densidade superficial de carga de EDL-MF, calculados em  $C\ m^{-2}$ , em função do pH e do tamanho médio das partículas.

Em decorrência da escala nanométrica a que as partículas de EDL-MF são submetidas, suas propriedades gerais são preponderantemente governadas pelas características da superfície, e resultam de uma competição complexa de efeitos de

interface e de tamanho finito. Por um lado, técnicas físicas de fase sólida, como medidas de magnetização e espectroscopia *Mössbauer* efetuadas a baixas temperaturas, têm caracterizado magneticamente os EDL-MF. Nessas situações, uma vez que a energia de agitação térmica é intensamente diminuída, a investigação da energia e do campo de anisotropia das partículas, a partir de suas propriedades de remanência e coercividade, aliada ao estudo da dependência térmica da magnetização de saturação, fornece dados importantes no que diz respeito às anomalias do comportamento magnético exibido pelos EDL-MF formados de partículas ultrafinas.

Por outro lado, nossas medidas eletroquímicas simultâneas permitem evidenciar, à temperatura ambiente, os efeitos da desordem de superfície por meio da análise do processo de carregamento das partículas dos colóides magnéticos. O estabelecimento da dependência do valor de saturação da densidade superficial de carga com o diâmetro comprova que as nanopartículas de EDL-MF apresentam distorções no que concerne seu comportamento em nível coloidal. A escala de tamanho em que as partículas se encontram somada à existência de uma interface superfície / dispersão provocam alterações significativas no ambiente de superfície, que se intensificam fortemente com a redução do diâmetro. Conseqüentemente, o valor de saturação da densidade de carga não é mais constante com o tamanho da partícula, contrariamente ao que se verifica em colóides convencionais.

Dentro dessa perspectiva, fica evidente que a caracterização da camada superficial de recobrimento das nanopartículas é de fundamental importância na investigação dos efeitos de interface e de tamanho, e, portanto, nas propriedades magnéticas, magneto-ópticas e coloidais dos EDL-MF. Nesse sentido, diversas outras técnicas, ainda em fase inicial de exploração para o referido propósito, têm se mostrado bastante interessantes para estudar a composição e a estrutura da superfície das partículas bem como determinar a espessura dessa camada de revestimento. Dentre elas, podem-se citar a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), a espectroscopia de absorção de raios X (XANES - *X-Ray Absorption Near Edge Structure*; EXAFS - *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) e as análises térmicas TGA e DTA (Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial, respectivamente) que funcionam com técnicas complementares entre si. No entanto, a grande vantagem em que abordagem eletroquímica apresentada se baseia é o fato de que nossos resultados são uma medida direta das

propriedades da superfície, e podem ser realizadas sob temperatura ambiente. Como as técnicas físicas usuais refletem, em geral, o comportamento global da partícula, faz-se necessário efetuar as medidas a baixas temperaturas, pois desse modo se é possível distinguir as contribuições das fases *bulk* e superfície nas propriedades do sistema. Dessa forma, aliado às outras técnicas já estabelecidas, nosso método proposto busca se constituir em uma ferramenta a mais no que tange decifrar as propriedades fascinantes que os sistemas magnéticos nanoparticulados exibem.

#### 4. REFERÊNCIAS

- [1] B. M. Berkovsky, *Magnetic Fluids and Applications – Handbook*, (Beggel House, New York, 1996).
- [2] R. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [3] M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1999) 269.
- [4] D. G. Mitchell, *J. Magn. Reson. Imaging.* **7** (1997) 1.
- [5] C. R. Vestal, Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 9828.
- [6] O. Iglesias, A. Labarta, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 184416.
- [7] X. Batle and A. Labarta, *J. Phys. D* **35** (2002) R15.
- [8] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 6321.
- [9] A. E. Berkowitz, J. A. Lahut, I. S. Jacob, L. M. Levinson, D. W. Forester, *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975) 594.
- [10] A. E. Berkowitz, J. W. Shueke, P. J. Flanders, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 1261.
- [11] J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 1140.
- [12] F. Gazeu, J.-C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, E. Dubois, *J. Magn. Magn. Mater.* **186** (1998) 175.
- [13] P. V. Hendriksen, F. Bodker, S. Linderroth, S. Wells, S. Morup, *J. Phys. Condes. Mater.* **6** (1994) 3091.
- [14] D. Lins, A. C. Nunes, C. F. Majkrzark, A. E. Berkowitz *J. Magn. Magn. Mater.* **145** (1995) 343.
- [15] F. Bodker, S. Morup, S. Linderroth *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 394.
- [16] C. R. Alves, R. Aquino, M. H. Sousa, H. R. Rechenberg, G. F. Goya, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **20-21** (2004) 694.

- [17] A. H. Morrish, K. Haneda, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 2496.
- [18] C. N. Shinnassamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi, I. Nakatani, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 184108.
- [19] E. Kester, B. Gillot, *J. Phys. Chem. Solids* **59** (1998) 1259.
- [20] R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 359.
- [21] P. V. Hendriksen, S. Linderoth, P. –A. Lindgard, *J. Magn. Magn. Mater.* **104** (1992) 1577.
- [22] P. V. Hendriksen, S. Linderoth, P. –A. Lindgard, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 7259.
- [23] P. V. Hendriksen, S. Linderoth, P. –A. Lindgard, *J. Phys. Condes. Mater.* **5** (1993) 5675.
- [24] R. Aquino, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, E. Dubois, R. Perzynski, *Phys. Rev. B (in press)*.
- [25] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, (Addison-Wesley Publishing Compnay, Massachusetts, 1972).
- [26] J. Dormann, F. D’Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prene, J. P. Jolivet D. Fiorani, R. Cherhaoni, M. Nogués, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 14291.
- [27] F. Gazeau, E. Dubois, M. Henneion, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, *EuroPhys. Lett.* **40** (1997) 575.
- [28] D. Fiorani, A. M. Testa, F. Lucari, F. D’Orazio, H. Romero, *Physica B* **320** (2002) 122.
- [29] H. Kachkachi, A. Ezzir, M. Nogués, E. Tronc, *Eur. Phys. J. B* **14** (2000) 681.
- [30] E. C. Sousa, C. R. Alves, R. Aquino, M. H. Sousa, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) e1215.
- [31] E. C. Sousa, M. H. Sousa, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, M. C. F. L. e Lara, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mater.* **289** (2005) 118.
- [32] T. Zuyi, D. Wenming, *J. Colloid Inter. Sci.* **208** (1998) 248.
- [33] A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, M. F. C. L. Lara J. Depeyrot, *Eur. Phys. J E* **6** (2001) 29.
- [34] E. Chromiak, *Analyst* **120** (1995) 149.
- [35] J. Yamanaka, S. Hibi, S. Ikeda, M. Yonese, *Molecular Simulation* **30** (2004) 149.

- [36] A. Toyotama, T. Sawada, J. Yamanaka, K. Kitamura, *Langmuir* **19** (2003) 3236.
- [37] J. Yamanaka, Y. Hayashi, N. Ise, T. Yamaguchi, *Phys. Rev. E* **55** (1997) 3028.
- [38] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, New York, 1985).
- [39] L. A. Wilen, J. S. Wettlanfer, M. Elbaum, M. Shick, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 12426.
- [40] W. Smit, C. L. M. Holten, H. N. Stein, J. J. M. de Goeij, H. M. J. Theelen, *J. Colloid Inter. Sci.* **63** (1978) 120.
- [41] R. Aquino, F. A. Tourinho, R. Itri, M. C. F. L. Lara, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mater.* **252** (2002) 23.
- [42] N. Moumen, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 1867.
- [43] N. Moumen, P. Bonville, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 14410.
- [44] A. Bee, R. Massart, S. Neveu, *J. Magn. Magn. Mater.* **149** (1995) 6.
- [45] R. T. Cygan, J. D. Kubicki, *Reviews in mineralogy & Geochemistry – Molecular Modeling Theory: Applications in the Geosciences*, (Mineralogical Society of America, Washington, 2001).
- [46] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, (Oxford University Press, Oxford, 1994).
- [47] E. Wasserman, J. R. Rustad, A. R. Felmy, *Surf. Sci.* **424** (1999) 19.
- [48] M. R. Anantharaman, S. Jagatheesan, K. A. Malini, S. Sindhu, A. Narayanasamy, C. N. Chinnasamy, J. P. Jacobs, S. Rejine, R. H. H. Smits, H. H. Brongersma, *J. Magn. Magn. Mater.* **189** (1998) 83.
- [49] R. Aquino, J. A. Gomes, F. A. Tourinho, E. Dubois, R. Perzynski, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mater.* **289** (2005) 184.
- [50] S. L. S. Stipp, M. Hansem, R. Kristensen, M. F. Hochella Jr., L. Bennedsen, K. Dideriksen, T. Balic-Zunic, D. Leonard, H.-J. Mathieu, *Chem. Geol.* **190** (2002) 321.
- [51] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides* (VHC, German, 1996).
- [52] F. V. Chukhov, B. B. Zvyagin, A. I. Gorshkov, L. P. Ermilova, V. V. Balashova, *Ser. Geol.* **4** (1973) 23.
- [53] Q. A. Pankhurst, R. J. Pollard, *Clays Clay Min.* **40** (1992) 268.
- [54] C. M. Cardile, *Clays Clay Min.* **36** (1988) 537.

## INVESTIGAÇÃO DA ESTABILIDADE COLOIDAL DE EDL-MF

---

### 1. ASPECTOS GERAIS DE ESTABILIDADE EM COLÓIDES CARREGADOS

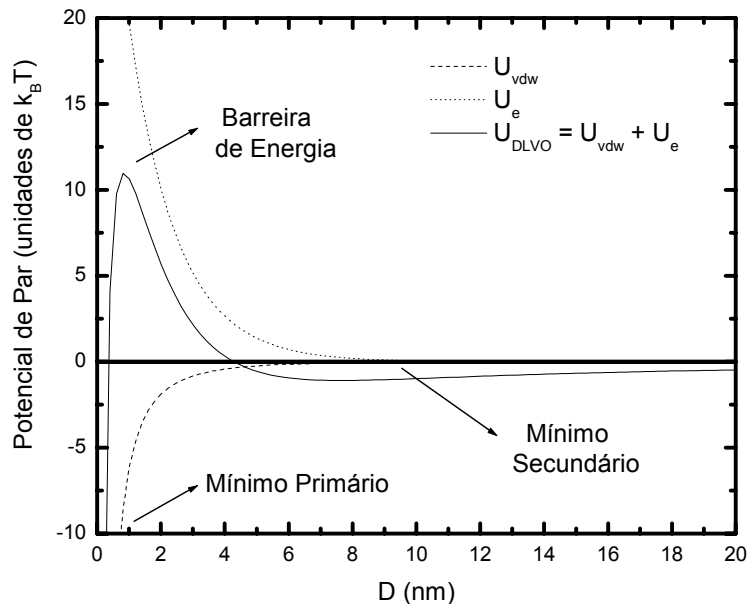
Um dos grandes desafios da ciência coloidal é prever e monitorar a estabilidade termodinâmica do sistema disperso associando modelos teóricos a dados obtidos de procedimentos experimentais. Diversas aplicações em escala industrial requerem que as dispersões coloidais não ultrapassem seus limites de estabilidade, o que está diretamente relacionado à otimização do processo de prevenção da aglomeração das partículas, por meio de um complexo contrabalanço de interações atrativas e repulsivas no sistema, efetuado durante o processo de síntese. Nesse sentido, muitos aspectos que permeiam o comportamento dos colóides estão atualmente em constante exploração tanto em nível experimental quanto teórico: sua estrutura, as interações interpartícula e seu diagrama de fase. Este quarto capítulo se insere diretamente nessa temática.

Raros e bastante limitados são os sistemas em que a totalidade de interações pode ser convenientemente descrita somente pelas forças de *van de Waals*<sup>1</sup>. Interações no vácuo ou filmes líquidos apolares em superfícies encaixam-se nesse perfil. Distantes da simplificação, sistemas coloidais envolvem, ainda, vários outros tipos de interação entre partículas, que determinam sua estabilidade nos mais diversos meios. Considerando-se o solvente como um meio contínuo, podem-se fazer analogias entre colóides e sistemas atômicos. De fato, a forma do perfil da energia potencial de interação interpartícula (potencial de par) é a mesma em ambos sistemas<sup>2</sup>. Nesse sentido, fases fluidas, líquidas, do “tipo gás” e sólidas podem ser observadas em dispersões coloidais. No entanto, em contraste aos sistemas atômicos, as interações interpartícula em colóides podem ser monitoradas por vários parâmetros experimentais como a força iônica, a temperatura, o pH do meio e, no caso dos ferrofluidos, pelo campo magnético.

A abordagem que, comumente, é empregada na caracterização e na compreensão da estabilidade de colóides carregados convencionais foi desenvolvida há mais de 50 anos por *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*<sup>3,4,5</sup> (Teoria DLVO). Essa teoria avalia as interações entre partículas por meio de um potencial de par que inclui as interações repulsiva

eletrostática, resultante da superposição das duplas camadas elétricas difusas das partículas; e atrativa de *van der Waals*. A magnitude do componente de interação repulsiva é obtida com auxílio da resolução da equação de *Poisson-Boltzmann*, em que geralmente, por questões de aproximação, utiliza-se sua forma linearizada, conhecida como aproximação de *Debye-Hückel*<sup>6</sup>. Dessa forma, o potencial repulsivo está fortemente relacionado ao comprimento de *Debye* ( $D_L$ ), que delimita a extensão da parte difusa da dupla camada elétrica (ver capítulo II, seção 1.2).

O perfil do potencial DLVO (Fig. IV.1) apresenta um mínimo primário a curtas distâncias interpartícula e um mínimo secundário a distâncias mais afastadas, ambos relacionados a fenômenos de agregação. No caso de partículas de maior tamanho, em geral o mínimo secundário é moderadamente profundo, enquanto para partículas menores é



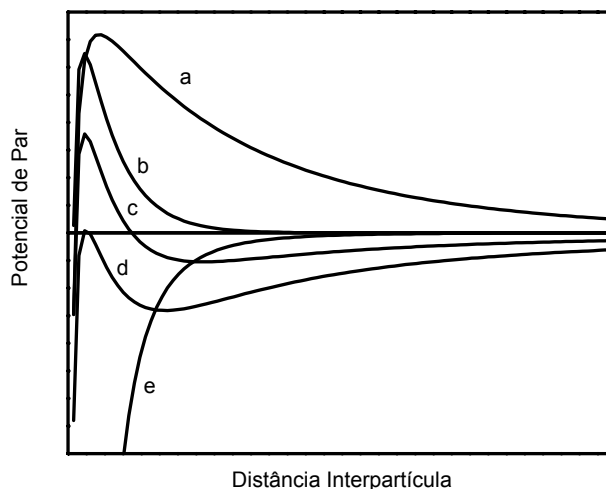
**Figura IV.1** – Perfil do potencial DLVO para um par de partículas de maguemita de 20 nm de diâmetro em função da distância ( $D$ ) entre as superfícies das mesmas. Podem-se distinguir três regiões: dois mínimos, sendo que um primário e outro secundário, relacionados a fenômenos de agregação; e uma barreira de energia cuja altura determina o acesso aos mínimos mencionados.

bastante raso ou até mesmo inexistente<sup>7</sup>. Evidencia-se ainda, uma barreira de energia, cuja altura determina o acesso aos mínimos.

Dependendo da força iônica e da temperatura da dispersão, diversos regimes de interação podem ocorrer:

- superfícies altamente carregadas em sistemas diluídos, isto é, com um longo comprimento de *Debye*, apresentam intensa repulsão, mesmo a longas distâncias. Nesse caso prevalecem as interações de dupla camada elétrica (Fig. IV.2(a));
- aumentando-se a concentração de eletrólito da dispersão, isto é, a força iônica, ou diminuindo-se a temperatura do meio, forma-se um mínimo secundário raso. Nessa situação, as partículas alcançam a estabilidade cinética: mantêm-se dispersas e não têm tendência em se agregar fortemente, já que não possuem energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia e serem conduzidas ao mínimo primário (Fig. IV.2(b));
- o contínuo aumento da força iônica ou diminuição da temperatura da dispersão, promove uma decréscimo significativo da altura da barreira de energia com decorrente formação de um mínimo secundário sensivelmente profundo, principalmente no caso de partículas de maior tamanho<sup>7</sup>. Nessas condições, o sistema é conduzido à uma lenta e reversível forma de agregação, conhecida como floculação (Fig. IV.2(c)). Acima de uma concentração específica, a concentração crítica de coagulação, a barreira de energia cai abaixo de zero, provocando uma agregação rápida e irreversível, chamada de coagulação, que leva ao mínimo primário (Fig. IV.2(d)); e
- quando o potencial superficial, aproxima-se de zero, a interação torna-se exclusivamente de *van der Waals*. Os mínimos primário e secundário colapsam-se e as partículas atraem-se mutuamente, coagulando-se mesmo para grandes separações (Fig. IV.2(e)).





**Figura IV.2** – Perfil do potencial DLVO (em unidades arbitrárias) em função da distância interpartícula para as diversas situações físico-químicas.

No caso de EDL-MF, inerentemente às forças repulsiva do tipo eletrostática e atrativa de *van der Waals*, as partículas interagem magneticamente. Dentro dessa perspectiva, propomos, neste capítulo, discutir algumas questões de estabilidade coloidal em EDL-MF sugerindo o cálculo e a interpretação quantitativa de um perfil de potencial de par mais abrangente, obtido pela superposição do potencial DLVO ao termo de interação magnética. Nesse potencial DLVO estendido<sup>8</sup> (X-DLVO) incluímos, de forma inédita na literatura de fluidos magnéticos, a pH-dependência da densidade superficial de carga no cálculo do potencial de interação repulsiva.

Nesse sentido, na primeira parte do capítulo descrevemos quantitativamente as forças interpartícula no sistema coloidal magnético em termos do potencial X-DLVO. O componente repulsivo é obtido por meio do formalismo de *Poisson-Boltzmann*, no qual foi utilizada a aproximação por superposição do potencial elétrico superficial<sup>9</sup>. No cálculo desse potencial, a dependência da densidade de carga das nanopartículas é levada em conta, a partir do formalismo desenvolvido no capítulo II. As interações atrativas de *van der Waals* são contabilizadas desprezando-se efeitos de retardamento<sup>10</sup> e considerando-se as nanopartículas como sendo esferas rígidas e idênticas. Utilizamos um valor tabelado da

constante de *Hamaker*, calculado a partir de um sistema de partículas de óxidos de ferro dispersas em meio aquoso. Finalmente, o termo de interação magnética é calculado considerando-se um par de dipolos idênticos sendo que, nas condições experimentais investigadas, o valor do termo de acoplamento magnético permite se assumir o componente de interação dipolar como globalmente atrativo e isotrópico.

Na segunda parte, objetivando-se enquadrar os parâmetros que governam a estabilidade do sistema coloidal magnético, apresentamos de forma sucinta alguns resultados da literatura especializada no que tange à investigação das transições de fase experimentalmente evidenciadas nos EDL-MF em função da força iônica, da temperatura e do campo magnético.

Na parte final do capítulo, propomos a investigação quantitativa do comportamento da estabilidade coloidal de EDL-MF em função da concentração hidrogeniônica da dispersão. Inicialmente, procedemos a análise do diagrama de fase pH-dependente estabelecido na literatura, no qual a fração volumétrica de diferentes amostras de EDL-MF à base de nanopartículas de maguemitita de mesmo tamanho médio é relacionada com o pH. Em seguida, para um valor de fração volumétrica particular, estudamos, no caso de algumas de nossas amostras, as transições pH-dependentes a partir da determinação experimental dos intervalos de pH referentes à cada fase. Então, utilizando-se as funções que descrevem as forças interpartícula no sistema, segundo a teoria X-DLVO, calculamos para cada amostra os potenciais de interação de par, no sentido de se aperfeiçoar a interpretação quantitativa do diagrama de fase pH-dependente. Para concluir, apresentamos a influência do tamanho das nanopartículas nas faixas de transição de fase pH-dependentes envolvidas em nossas amostras.

## **2. FORÇAS INTERPARTÍCULA NO SISTEMA – DESCRIÇÃO DO POTENCIAL DLVO ESTENDIDO (X-DLVO) EM EDL-MF**

### **2.1. Interação Repulsiva Eletrostática ( $U_e$ )**

Em EDL-MF, o componente de interação repulsiva é resultado da superposição das partes difusas das duplas camadas elétricas das nanopartículas. Considerando-se as

partículas como sendo esféricas e com raio  $R$ , a energia potencial de interação eletrostática  $U_e$  em função da distância centro a centro  $r$ , pode ser calculada por<sup>11</sup>:

$$\frac{U_e}{k_B T} = \frac{64k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_r \pi R^2}{e^2} \tanh\left(\frac{e\Psi_0}{4k_B T}\right)^2 \frac{\exp(-D_L^{-1}(r-2R))}{r}, \quad (\text{IV.1})$$

em que  $\Psi_0$  é o potencial elétrico da superfície e  $D_L^{-1}$  é o inverso do comprimento de *Debye*. Essa expressão, obtida pela técnica de aproximação por superposição do potencial elétrico superficial<sup>9</sup>, é válida somente em situações nas quais  $D_L^{-1}(r-2R) \gg 1$ , ou seja, nos casos em que a distância interpartícula é grande comparada à espessura da dupla camada difusa. O princípio dessa aproximação fundamenta-se no fato de que quando duas partículas estão relativamente distantes entre si, o potencial elétrico da superfície em um determinado ponto pode ser aproximado pela soma de uma distribuição de potencial devido a duas esferas localizadas próximas a esse ponto, em que cada esfera é tratada como se estivesse isolada, de modo que o potencial de cada uma não é afetado pela presença da outra<sup>9</sup>. Como nossos experimentos envolveram amostras de EDL-MF de fração volumétrica  $\phi = 1,8\%$ , a

distância média entre as partículas<sup>12</sup>  $\left(\frac{\pi}{6\phi}\right)^{\frac{1}{3}} 2R$  é da ordem de 3 vezes o diâmetro das

mesmas. Nessa situação, o método da superposição do potencial mostra-se, de fato, o mais conveniente para ser aplicado no cálculo da energia repulsiva eletrostática, uma vez que a extensão da dupla camada elétrica de nossas partículas é da ordem de poucos nanômetros em função da baixa força iônica das amostras investigadas.

O potencial superficial foi calculado expandindo-se a equação de *Poisson-Boltzmann* até o termo cúbico<sup>13</sup>:

$$\Psi_0 = \frac{k_B T}{2\sqrt{B} e} \arcsin h\left(\frac{\sigma_0 e R 2\sqrt{B}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T (1 + D_L^{-1} R)}\right). \quad (\text{IV.2})$$

O parâmetro adimensional  $B$  é dependente da taxa de blindagem ( $D_L^{-1} R$ ) envolvida na dupla camada elétrica difusa, reflexo principalmente da força iônica e da temperatura da

dispersão. Essa distribuição de potencial transforma-se na solução de *Debye-Hückel* para pequenos valores de  $\Psi_0$ , e é praticamente exata para potenciais elétricos superficiais superiores a 100 mV<sup>14</sup>, à temperatura ambiente.

No cálculo de  $\Psi_0$ , levamos em conta, como já anunciado, a dependência da densidade superficial de carga  $\sigma_0$  com o pH, obtida de acordo com nossa modelização da superfície da partícula a partir de suas propriedades ácido-base de *Brönsted*, como discutimos no capítulo II. Dessa forma, os parâmetros força iônica, temperatura e pH funcionam como um ajuste fino do potencial repulsivo entre as nanopartículas: os dois primeiros controlam o comprimento da dupla camada elétrica (efeito de blindagem) e o último o potencial da superfície (densidade superficial de carga).

No caso dos fluidos magnéticos elaborados pelo método de surfactação (S-MF), o potencial repulsivo é monitorado, fundamentalmente, pelo número de espécies surfactantes fixadas na superfície por unidade de área e pelo tamanho da cadeia carbônica dessas espécies. Dessa forma, uma analogia parece ser bastante interessante: a força iônica e a densidade superficial de carga estão para os EDL-MF assim como o tamanho da cadeia surfactante e o número de moléculas espécies fixadas à superfície estão para os S-MF, no quesito estabilidade coloidal.

### 2.1.1. Limitações da Equação de Poisson-Boltzmann

Como todas as teorias de campo médio<sup>1</sup>, a equação de *Poisson-Boltzmann* não é convenientemente aplicável em situações nas quais a separação entre as partículas torna-se da ordem do tamanho das mesmas. Nessas circunstâncias, a distribuição de íons e as interações entre superfícies são mais complexas devido à existência de efeitos de correlação iônica, efeitos estéricos, forças de imagem, forças de hidratação e a dissociação incompleta de grupos superficiais. Na literatura, várias correções foram introduzidas<sup>15,16,17,18,19,20</sup> objetivando-se contornar esses problemas. Entretanto, o formalismo mostra-se apropriado quando se envolvem dispersões de eletrólitos simétricos com força iônica na faixa de  $1 \cdot 10^{-3}$  a  $5 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup><sup>21</sup>. Essas condições foram empregadas neste trabalho.

## 2.2. Interação Atrativa de Van der Waals ( $U_{vdw}$ )

As interações entre átomos no vácuo, formalizadas por *London*<sup>22</sup> norteiam praticamente toda a teoria envolvendo interações entre partículas em fase condensada. As atrações entre partículas sólidas dependem fundamentalmente de seus tamanhos, da distância entre si e da natureza do material que as forma. Para um par de partículas macroscópicas constituídas de conjuntos de moléculas idênticas, o potencial atrativo de *van der Waals*  $U_{vdw}$  pode ser aproximado de uma soma ou integração sobre todos os pares de átomos e moléculas interagentes:

$$U_{vdw} = (r) \approx - \sum_{\substack{\text{todos} \\ \text{os pares}}} \frac{\beta}{r^6} \approx - \iint_{V_1 V_2} \frac{\beta \rho^2}{r^6} dV_1 dV_2, \quad (\text{IV.3})$$

em que  $\beta$  é uma constante positiva relacionada à natureza dos átomos e moléculas,  $r$  é a distância entre os centros dos átomos,  $V_1$  e  $V_2$  representam os volumes das partículas 1 e 2, e  $\rho$  é o número de átomos por volume de material da partícula. No caso de dois corpos macroscópicos do mesmo tipo no vácuo, todas as soluções da equação anterior têm a mesma forma geral:

$$U_{vdw} = -Af(G), \quad (\text{IV.4})$$

em que o parâmetro  $f(G)$  é função da geometria, relacionada com a forma das partículas envolvidas na interação. A constante de proporcionalidade  $A$  é chamada de constante de *Hamaker* cuja magnitude varia geralmente entre  $(0,4 \text{ a } 4,0) \times 10^{-19}$  J, para fases condensadas. Ela reflete a contribuição da composição do material para a interação de *van der Waals* e depende, fundamentalmente, da polarizabilidade dos átomos que o compõem. A existência entre partículas de um meio de dispersão líquido diminui bastante a energia de atração. A constante de *Hamaker* deve, então, ser substituída por uma constante efetiva, calculada por meio da expressão:

$$A = \left( \sqrt{A_2} - \sqrt{A_1} \right)^2 \quad (\text{IV.5})$$

em que os índices 1 e 2 referem-se ao meio de dispersão e à partícula, respectivamente. A atração entre partículas será mais fraca quando as mesmas e o meio de dispersão forem quimicamente semelhantes, pois neste caso  $A_1$  e  $A_2$  terão valores absolutos semelhantes e  $A$  será pequeno, conseqüentemente. Os valores de  $A_1$  e  $A_2$  não são freqüentemente conhecidos com muita exatidão, especialmente nos casos em que a energia de solvatação precisa ser levada em consideração no cálculo.

Em EDL-MF, a interação de *van der Waals* foi estimada por *Scholten*<sup>23</sup>, envolvendo-se partículas de óxidos de ferro em meio aquoso, e pode ser escrita como:

$$\frac{U_{vdw}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left( \frac{2}{x^2 + 4} + \frac{2}{x^2} + \ln \frac{x^2 - 4}{x^2} \right), \quad (\text{IV.6})$$

em que  $x = \frac{r}{R}$  e  $A = 10^{-19} \text{ J}^{10}$ .

### 2.3. Interação Dipolar magnética ( $U_{mag}$ )

As forças de interação magnética entre duas partículas em sistemas dispersos induzem interações anisotrópicas<sup>24</sup>, que são extremamente dependentes da fração volumétrica em material magnético e do tamanho das partículas.

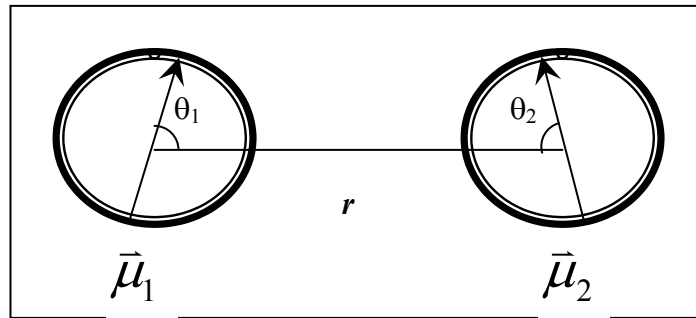
A energia de interação dipolar entre duas partículas magnéticas portando os momentos magnéticos  $\bar{\mu}_1$  e  $\bar{\mu}_2$  a uma distância  $r$  centro a centro, pode ser expressa de acordo com o potencial anisotrópico a seguir<sup>25</sup>:

$$\frac{U_{mag}(r, \theta_1, \theta_2, \varphi)}{k_B T} = -X(2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \text{sen} \theta_1 \text{sen} \theta_2 \cos \varphi), \quad (\text{IV.7})$$

em que,

$$X(r) = \frac{1}{k_B T} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}. \quad (\text{IV.8})$$

O parâmetro adimensional  $X(r)$  caracteriza a intensidade do acoplamento magnético e  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo. As direções dos dois dipolos são definidas a partir da figura IV.3:  $\theta_i$  é o ângulo entre  $\vec{\mu}_i$  e  $r$  enquanto  $\varphi$  é o ângulo azimutal entre  $\vec{\mu}_1$  e  $\vec{\mu}_2$ . A uma dada distância entre os dipolos, o potencial normalizado  $U_{mag}/k_B T$  é orientacional e varia entre  $-2X$  e  $+2X$ , quando os mesmos estão rotacionando. A máxima atração  $-2X$  ocorre quando os dipolos estão alinhados nos mesmos sentido e direção, o que pode ser obtido por aplicação de um campo magnético externo.



**Figura IV.3** – Representação dos momentos magnéticos e suas orientações relativas.

No caso de um acoplamento magnético fraco ( $X \ll 1$ ), característico de sistemas diluídos, ou seja, nos quais a distância entre os dipolos é grande, a energia térmica  $k_B T$  torna-se preponderante sobre a energia de interação dipolar, de modo que os dipolos podem girar livremente. A energia de interação magnética pode ser, então, calculada em termos do Teorema da Distribuição de Potencial<sup>26</sup>, que considera uma média dos ângulos de orientação dos dipolos. O potencial decai com  $r^6$  e pode ser escrito como<sup>10</sup>:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -\frac{X^2}{3} = -\frac{1}{3} \frac{(k_B T)^2 \mu_0^2 (\mu_1 \mu_2)^2}{16\pi^2 r^6}. \quad (\text{IV.9})$$

Para dois dipolos idênticos cujos momentos são  $\mu = m_s V$  (sendo  $m_s$  a magnetização de saturação e  $V$  o volume da partícula, considerada esférica), reescreve-se IV.9 como:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma_0^2}{48\pi^2}, \quad (\text{IV.10})$$

cujo parâmetro  $\gamma_0$  representa o termo de acoplamento magnético, igual a  $4\pi X$ .

No caso oposto, ou seja, para um forte acoplamento magnético ( $X \gg 1$ ), relativo a momentos de grande magnitude separados por pequenas distâncias, o potencial normalizado decai com  $r^3$  e resume-se a<sup>10</sup>:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -2X = -\frac{\gamma_0}{2\pi}. \quad (\text{IV.11})$$

Como já mencionado, nossas investigações envolveram amostras de EDL-MF com fração volumétrica de 1,8 %. Dessa forma, de acordo com a escala de tamanho das partículas estudadas (entre 4,2 e 12 nm) e com os valores de magnetização de saturação das mesmas, os valores de  $X$  situam-se entre  $3,7 \times 10^{-3}$  e  $6,5 \times 10^{-2}$ , de modo que se pode considerar o componente dipolar magnético como sendo globalmente atrativo e isotrópico. Dessa forma, em termos de interação magnética, o EDL-MF deve ser visto como um sistema de nanopartículas isoladas, em que a equação IV.10 é suficiente para descrever o potencial dipolar magnético entre as nanopartículas, em ausência de campo aplicado.

### 2.3.1. Parâmetro de Agregação Magnética ( $\gamma_0 / \phi$ )

Em dispersões magnéticas muito diluídas, como as que nós investigamos neste trabalho, a magnetização  $M$  pode ser descrita pelo modelo de *Langevin*, de modo que para uma resposta linear e com  $\xi \ll 1$ , a susceptibilidade magnética  $\chi_0$  está relacionada ao termo de acoplamento magnético  $\gamma_0$  segundo a expressão (ver capítulo I, item 2.4):



$$\gamma_0 = \frac{\mu_0 \mu m_s \phi}{k_B T} = 3\chi_0. \quad (\text{IV.12})$$

Dessa forma, a partir de medidas de susceptibilidade a campo baixo, pode-se determinar a razão  $\gamma_0 / \phi$ , conhecida como parâmetro de agregação magnética, que exprime a capacidade de resposta da amostra de colóide magnético a um campo magnético externo de baixa intensidade sob temperatura ambiente<sup>27</sup>. Mais precisamente, esse parâmetro traduz o acoplamento magnético das nanopartículas normalizado pela fração volumétrica em material magnético da amostra de ferrofluido. No caso de nossas amostras, as medidas de susceptibilidade efetuadas forneceram valores de  $\gamma_0 / \phi$  da ordem ou inferiores a 50, o que está em pleno acordo com os valores obtidos para colóides magnéticos padrões à base de partículas de maguemita e ferritas de manganês, cobalto, níquel, cobre e zinco<sup>27,28,29,30</sup>. Esses resultados de parâmetro de agregação magnética encontrados implicam  $X \ll 1$ , o que reforça quantitativamente nossa hipótese de que as interações dipolares entre as nanopartículas são em média atrativas e isotrópicas.

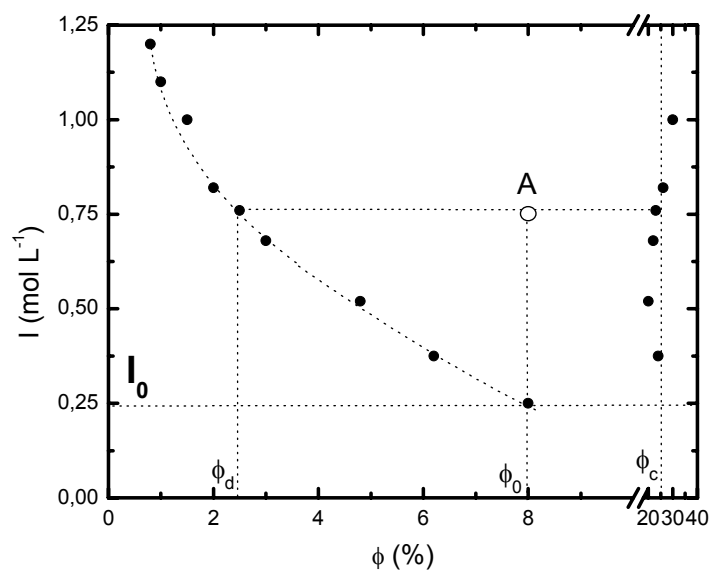
### 3. INDUZINDO TRANSIÇÕES DE FASE EM FLUIDOS MAGNÉTICOS

Dentro da área de fluidos magnéticos, a imensa maioria dos trabalhos dedicados ao estudo das transições de fase envolvidas nesses sistemas, na ausência de campo magnético, promovem o controle da estabilidade coloidal somente por meio do ajuste da força iônica ou da temperatura da dispersão. Nesta tese, propomos a investigação da estabilidade em nível coloidal dos EDL-MF em função do pH. De acordo com nosso modelo apresentado no capítulo II, a densidade superficial de carga das nanopartículas de um EDL-MF resulta de um mecanismo de transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão, segundo equilíbrios do tipo ácido-base de *Brønsted*. Portanto, variações na concentração hidrogeniônica do meio promovem o deslocamento desses equilíbrios termodinâmicos, o que altera significativamente a carga das partículas e, em decorrência, o potencial repulsivo. Dessa forma, na ausência de campo magnético externo e em condições de força iônica e temperatura constantes ou pouco variáveis, pode-se monitorar a estabilidade coloidal do sol magnético por meio do controle do pH da dispersão. No entanto,

objetivando-se um entendimento global do assunto, é importante desenvolver de forma sucinta uma descrição do perfil de estabilidade dos EDL-MF em termos da força iônica, temperatura e campo magnético externo, antes de apresentarmos nossos resultados.

### 3.1. Estabilidade em Função da Força Iônica

O diagrama de fase experimental a seguir<sup>31</sup> (Fig.IV.4) ilustra o efeito da força iônica na estabilidade de um colóide magnético. Nesta figura, plota-se a variação da força iônica  $I$  de uma amostra de EDL-MF em meio alcalino à base de partículas de maguemita ( $d_0 = 8,8$  nm,  $s = 0,4$ ) em função da fração volumétrica  $\phi$  das fases da dispersão. Inicialmente, o sistema é monofásico e apresenta  $\phi_0 = 8\%$ . Por adição de solução de cloreto de sódio, a força iônica da dispersão é aumentada de modo que acima de um valor limite  $I_0$  o sistema torna-se bifásico, originando uma fase concentrada que contém as partículas de

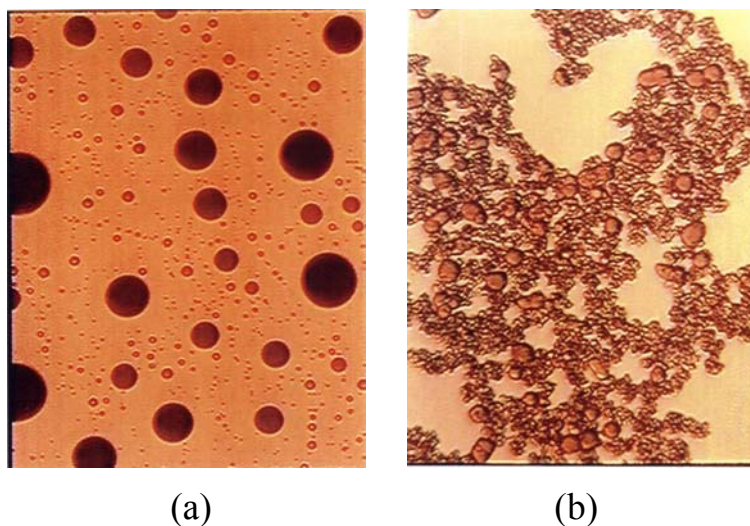


**Figura IV.4** – Diagrama de fase experimental<sup>31</sup> da força iônica versus a fração volumétrica das partículas nas fases gás e líquido. A título de ilustração, no ponto A a dispersão apresenta força iônica  $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ , de forma que as fases diluída e concentrada apresentam frações volumétricas iguais a 2,5% e 24%, respectivamente.

maior diâmetro e outra diluída que encerra as de menor tamanho.  $\phi_d$  e  $\phi_c$  correspondem às frações volumétricas das fases diluída e concentrada obtidas, respectivamente.

Com auxílio da figura<sup>32</sup> IV.5(a) pode-se caracterizar nitidamente a transição gás-líquido: verifica-se a coexistência das fases diluída e concentrada, esta última na forma de gotas densas. O contínuo aumento da força iônica extrapola a concentração crítica de coagulação o que induz uma transição fluido-sólido, com formação de coágulos, originando um sistema trifásico (Fig. IV.5(b)). O mesmo efeito é evidenciado por outros autores<sup>33</sup> pela adição de polímeros não complexantes em dispersões de látex.

A adição do eletrólito à dispersão coloidal magnética comprime sensivelmente as partes difusas das duplas camadas elétricas que envolvem as partículas, isto é, reduz sensivelmente o comprimento de *Debye*. Em decorrência, a distância interpartícula é encurtada, de forma que as interações atrativas (*van der Waals* + dipolar magnética) tornam-se mais significativas, sobretudo para as partículas de maior diâmetro médio,



**Figura IV.5** - Fotografias de microscopia ótica obtidas<sup>32</sup> de uma amostra de EDL-MF em meio básico à base de partículas de maguemita na caracterização das transições de fase induzidas por aumento de força iônica. Em (a) evidencia-se a transição gás-líquido, na qual gotas densas representam a fase concentrada, rica em partículas de maior tamanho. Em altas forças-iônicas (b) ocorre uma transição líquido-sólido e o meio torna-se trifásico.

induzindo os fenômenos de agregação. Dessa forma, o valor de força iônica limite  $I_0$  para transição de fase gás-líquido depende fortemente da distribuição em tamanho das nanopartículas. Os métodos de redução da polidispersão do sistema coloidal magnético, que têm sido propostos na literatura, utilizam essa abordagem fenomenológica, na qual a partir da dependência do diagrama de fase com a força iônica e com a fração volumétrica das nanopartículas, pode-se fazer uma triagem em tamanho.

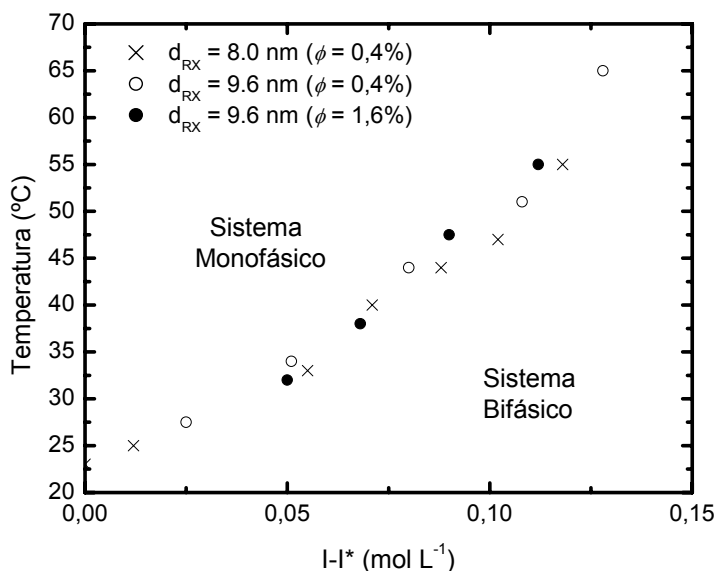
É importante destacar que a concentração crítica de coagulação da dispersão é extremamente dependente da valência  $z$  e da natureza do contra-íon dissociado pelo eletrólito empregado. Dessa forma, de acordo com a regra empírica de *Schulze-Hardy*<sup>1</sup>, essa concentração crítica varia com  $z^{-6}$ . Isto significa, por exemplo, que para eletrólitos cujos contra-íons apresentam valências 1, 2 e 3 respectivamente, as concentrações críticas de coagulação estão entre si, aproximadamente, na proporção de 1 : 0,016 : 0,0014. Esta sensível dependência relaciona-se, dentre outros aspectos, à maior eficácia que contra-íons de valência superior apresentam na compressão da dupla camada elétrica das partículas.

### **3.2. Estabilidade em Função da Temperatura**

Modificações na temperatura do sistema afetam significativamente a estabilidade da dispersão coloidal magnética. Mais precisamente, um decréscimo de temperatura pode induzir transições de fase na amostra de EDL-MF. Por outro lado, um sol magnético bifásico (líquido-sólido) pode se tornar monofásico por meio do aumento controlado da temperatura do sistema. Esses fenômenos, dentre outras razões, são reflexo principalmente do valor do comprimento de *Debye* associado à região difusa das duplas camadas elétricas entre as partículas. Quanto mais baixa a temperatura, mais curto é  $D_L$ , o que favorece os processos de agregação. Portanto, em termos de estabilidade coloidal, uma diminuição na temperatura é equivalente a um aumento de força iônica no fluido magnético.

A figura IV.6 exibe as temperaturas verificadas no início da transição de fase gás-líquido plotadas em função da força iônica para amostras de EDL-MF básicas à base de maguemitita de tamanhos variados<sup>32</sup>. De acordo com a figura, a temperatura no início da transição de fase aumenta com o aumento da força iônica. Com isso, em amostras com baixa força iônica é preciso reduzir mais a temperatura do sistema para induzir a transição

líquido-sólido. Vale ressaltar, como se pode constatar, que a fração volumétrica da amostra bem como o tamanho das nanopartículas não modificam a forma da curva.



**Figura IV.6** – *Variação das temperaturas de início da transição de fase gás-líquido em função da força iônica  $I$  para amostras de EDL-MF básicas com polidispersão reduzida baseadas em partículas de maguemita de tamanhos variados<sup>32</sup>. Quanto menor a força iônica da dispersão, mais baixa deve ser a temperatura para tornar o sistema bifásico. As transições de fase foram observadas por meio de um microscópio ótico durante o decréscimo da temperatura.  $I^*$  é a concentração de NaCl no início da transição à temperatura ambiente.*

### 3.3. Estabilidade em Função do Campo Magnético

A aplicação de um campo magnético suficientemente intenso torna o componente atrativo do potencial interpartícula bastante significativo, de modo que se costumam observar transições do tipo gás-líquido em amostras de EDL-MF na presença de campo magnético externo (Fig. IV.7): formam-se longas linhas de uma fase densa em um meio diluído. O fenômeno é extremamente correlacionado à distribuição em tamanho das nanopartículas bem como à força iônica da dispersão. Para partículas com diâmetro da

ordem 12 nm, a transição de fase pode ser evidenciada na presença de campos cujos módulos são ligeiramente inferiores a 0,1 T. No entanto, para partículas de menor tamanho e/ou amostras com força iônica reduzida, é necessária a aplicação de campo magnético de módulo mais intenso. Já para nanopartículas com diâmetros abaixo de 6 nm, não se verifica a transição de fase nem mesmo para campos aplicados superiores a 1,8 T <sup>32</sup>.



**Figura IV.7** – *Transição gás-líquido obtida<sup>32</sup> por meio da aplicação de campo magnético em amostra básica de EDL-MF à base maguemita com 12 nm de diâmetro. A transição foi observada com um microscópio ótico em campo magnético com módulo ligeiramente inferior a 0,1 T.*

#### **4. ANÁLISE QUANTITATIVA DO DIAGRAMA DE FASE pH-DEPENDENTE DE EDL-MF À TEMPERATURA AMBIENTE**

Após ter exposto o perfil da estabilidade coloidal dos EDL-MF em função da força iônica, da temperatura e do campo magnético externo, objetivamos investigar quantitativamente a dependência das transições de fase nesses sistemas em função da concentração hidrogeniônica da dispersão. Nesse sentido, inicialmente analisamos o diagrama de fase pH-dependente obtido por *Perzynski* <sup>34</sup> e colaboradores, que relaciona a fração volumétrica de diversas amostras de colóides magnéticos com o pH da dispersão. Então, para um valor de fração volumétrica determinado ( $\phi = 1,8\%$ ), propomos o estudo, no caso das amostras Co1, Co3, Co4 e Co5, das transições pH-dependentes determinado-se,

experimentalmente, os intervalos de pH referentes à cada fase. Em seguida, utilizando-se a teoria X-DLVO, segundo as funções de base desenvolvidas no item 2, calculamos, em cada caso, os potenciais de interação de par para as nanopartículas dos fluidos magnéticos, objetivando-se aperfeiçoar a interpretação quantitativa do diagrama de fase pH-dependente. Finalmente, investigamos a influência do tamanho nos fenômenos de transição de fase pH-dependente envolvidos em EDL-MF.

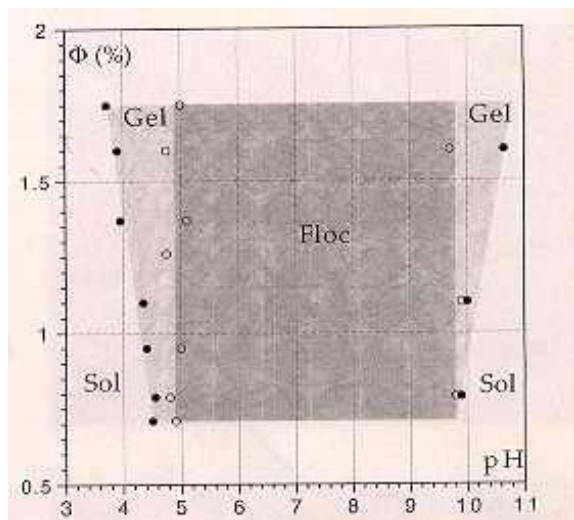
#### **4.1. Diagrama de Fase pH-Dependente**

A estabilidade coloidal de um EDL-MF na ausência de campo magnético externo, em situação de baixa força iônica e sob temperatura ambiente depende fortemente do pH da dispersão. Devido às propriedades ácido-base de *Brönsted* da superfície das nanopartículas de EDL-MF, modificações na concentração hidrogeniônica do meio alteram significativamente os equilíbrios de transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão, implicando a alteração do número de sítios superficiais carregados, o que se reflete, em decorrência, no valor da densidade superficial de carga das nanopartículas. Dessa forma, o controle do pH da dispersão coloidal magnética, nas condições anteriormente mencionadas, funciona como um parâmetro de ajuste sensível no que concerne monitorar as transições de fase no sistema.

Nesse sentido, *Perzynski*<sup>34</sup> e colaboradores recentemente propuseram a investigação da influência da variação do pH na estabilidade do sistema coloidal magnético, a partir do estabelecimento do diagrama de fase pH-dependente de EDL-MF, que relaciona a fração volumétrica em função do pH da dispersão na ausência de campo, a baixa força iônica e sob temperatura ambiente (Fig. IV.8).

O diagrama de fase foi elaborado a partir de uma série de amostras de EDL-MF em estoque estabilizadas em meios ácido e básico, elaboradas à base de nanopartículas de maguemita com tamanho médio  $d_{RX} = 8,0$  nm, e diluídas com água destilada a diferentes frações volumétricas ( $0,01 \% \leq \phi \leq 3,5 \%$ ). O pH do sistema foi ajustado por meio de adições controladas de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), no caso das amostras básicas, e de hidróxido de tetrametilamônio ( $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} - \text{TAMOH}$ ) para aquelas preparadas em meio ácido. Em

todas as amostras, mantiveram-se condições de baixa força iônica, a um valor sempre inferior a  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura IV.8** – Diagrama de fase pH-dependente de EDL-MF<sup>34</sup> estabelecido a partir de várias amostras de colóides magnéticos à base de nanopartículas de maguemita com tamanho médio  $d_{RX} = 8,0 \text{ nm}$ . Variando-se o pH da dispersão em relação à fração volumétrica de cada amostra, puderam ser evidenciadas três fases: sol, gel (tixotrópico) e coagulada<sup>†</sup>.

A modificação do pH das amostras alteraram significativamente o aspecto macroscópico das dispersões coloidais magnéticas, de modo que três situações distintas foram evidenciadas. Em pH's extremos ( $\text{pH} \leq 3,9$  e  $\text{pH} \geq 10,5$ ) foi verificada uma fase sol estável (SOL) de coloração marrom escura e de baixa viscosidade. Nas situações em que  $3,9 \leq \text{pH} \leq 4,9$  e  $9,8 \leq \text{pH} \leq 10,5$ , obteve-se uma fase gel tixotrópica (GEL). Finalmente, em pH's próximos à região de neutralidade ( $4,9 \leq \text{pH} \leq 9,8$ ) foi confirmada a coagulação<sup>†</sup> da dispersão a partir da observação de uma separação de fase sólido-líquido no sistema (FLOC).

<sup>†</sup> Na literatura especializada, há grande controvérsia quanto à utilização dos termos *floculação* e *coagulação* para designar a transição de fase relacionada ao mínimo primário. Neste trabalho, preferimos utilizar a designação *coagulação* de acordo com a referência 42.



Fluidos tixotrópicos\* são estáveis em estado gel. No entanto, caso sejam mecanicamente agitados acima de um certo limite, que depende principalmente da concentração, tornam-se líquidos de fácil escoamento. Se o sistema for deixado em repouso, a fase gel é regenerada em um escala de tempo que varia, geralmente, de alguns segundos a poucos dias, em função da fração volumétrica da amostra. Diversos produtos tixotrópicos são empregados em vários setores tecnológicos, tais como a fabricação tintas, lamas de perfuração e na indústria alimentícia<sup>35</sup>.

Como se pode notar no diagrama de fase pH-dependente (Fig. IV.8), o pH referente à transição gel – coágulo independe da fração volumétrica da dispersão. Contrariamente, os limites de pH para a transição sol – gel estão sensivelmente relacionados à concentração das nanopartículas do sistema. De acordo com os resultados, a zona de existência da fase gel tixotrópica aumenta com a elevação da fração em volume da amostra de EDL-MF, segundo uma lei de  $\phi$ , em princípio, linear com o pH<sup>34</sup>. Esse comportamento está principalmente relacionado à redução da distância interpartícula decorrente do aumento da concentração do fluido magnético: partículas mais próximas entre si tendem a sofrer fenômenos de agregação reversíveis com mais facilidade, uma vez que o potencial atrativo torna-se mais expressivo.

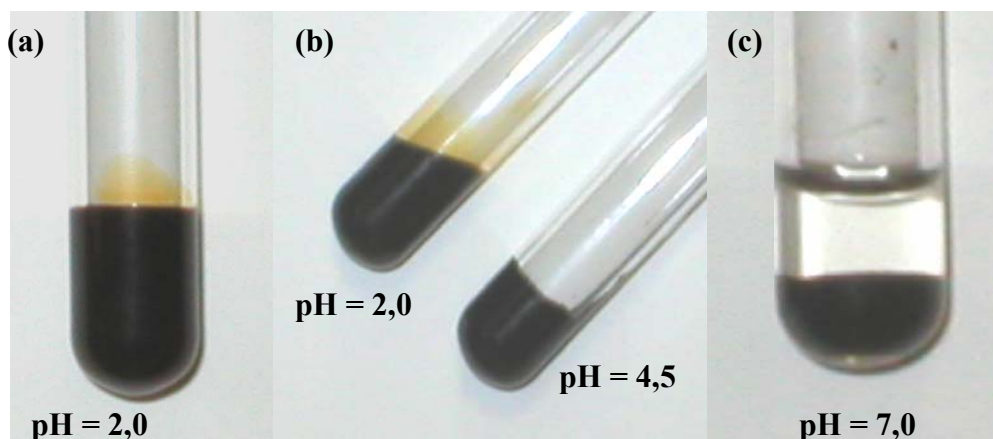
#### ***4.2. Investigação das Transições de Fase pH-Dependentes***

Objetivando-se investigar as transições de fase evidenciadas a partir de variações de pH, no caso das dispersões coloidais magnéticas estudadas nesta tese, foram preparadas várias amostras, em tubos de ensaio, com diferentes condições de pH ( $2,0 \leq \text{pH} \leq 7,5$ ) para uma fração volumétrica constante  $\phi = 1,8\%$ , à temperatura ambiente e na ausência de campo magnético. Esse valor de  $\phi$  foi escolhido considerando-se um compromisso ótimo entre a quantidade de amostra a ser empregada e a obtenção de uma faixa de pH satisfatória à observação da fase gel, de acordo com o diagrama de fase exibido na figura IV.8. As amostras foram obtidas a partir do sol magnético em estoque de Co1, Co3, Co4 e Co5, à base de nanopartículas de ferritas de cobalto com diferentes tamanhos médios, em regime

---

\* O apêndice E apresenta alguns aspectos gerais de reologia que auxiliam a compreensão do fenômeno da tixotropia.

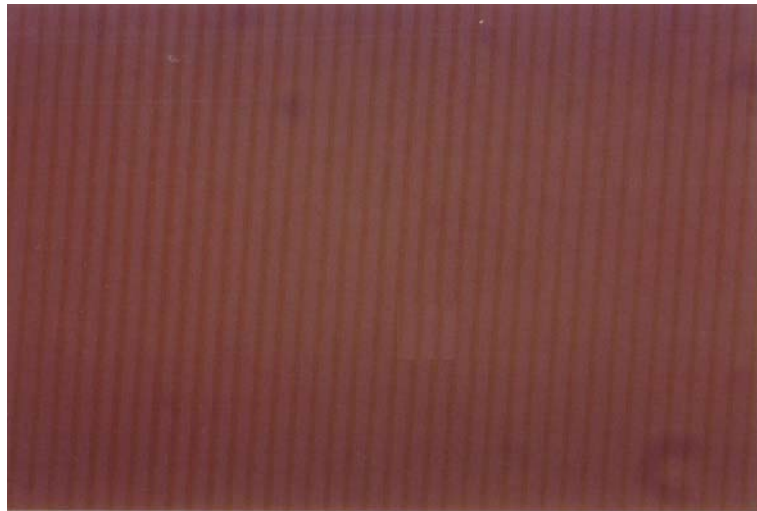
de baixa força iônica. O pH do meio foi modificado por adição de quantidades variáveis de TAMOH.



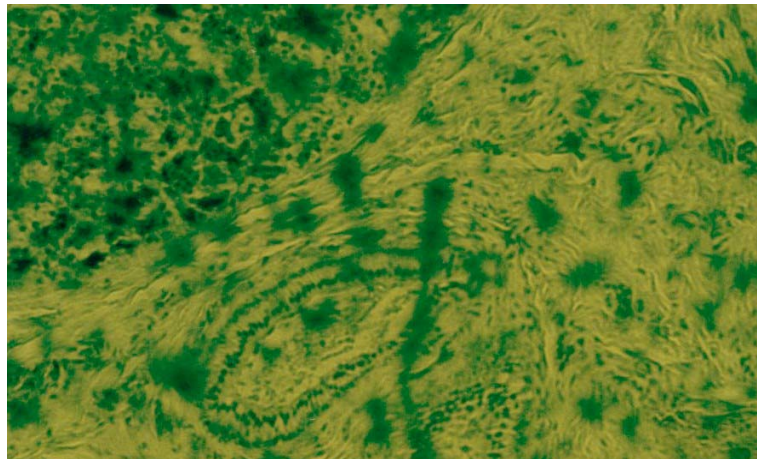
**Figura IV.9** – Evidências qualitativas das transições de fase observadas na elaboração do diagrama de fase pH-dependente. (a) Fase sol ( $\text{pH} = 2,0$ ). (b) Comparação entre as fases sol (esquerda –  $\text{pH} = 2,0$ ) e gel tixotrópica (direita –  $\text{pH} = 4,5$ ). Note que a fase sol escoou devido à inclinação do tubo de ensaio, ao contrário da fase gel, de maior viscosidade. (c) Transição líquido-sólido ( $\text{pH} = 7,0$ ). É claramente visível uma separação macroscópica com uma fase aquosa sobrenadante.

Analogamente aos resultados de Perzynski e colaboradores<sup>34</sup>, foi possível se verificar três fases em zonas semelhantes de pH, cuja distinção entre cada uma foi efetuada por observações experimentais qualitativas. A fase sol foi verificada em pH baixo: a dispersão escoou com facilidade e não se verifica espalhamento de luz, mesmo na presença de campo magnético externo (Fig. IV.9(a)). A progressiva adição de TAMOH diminuiu a carga superficial das partículas induzindo a formação de uma dispersão com maior viscosidade. A partir de  $\text{pH} = 3,8$ , obteve-se uma transição de fase, na qual um gel tixotrópico pôde ser evidenciado. O ferrofluido não escoou quando o tubo de ensaio foi invertido ou inclinado (Fig. IV.9(b)). Sob sensível agitação, o sistema retornou à fase líquida. Entretanto, num curto intervalo de tempo (aproximadamente 1 min) a fase gel foi regenerada. Aumentando-se o pH acima de 5,2, a dispersão coloidal magnética coaguló rapidamente. Foi possível visualizar uma separação de fase macroscópica com uma aparente fase aquosa sobrenadante (Fig. IV.9(c)).

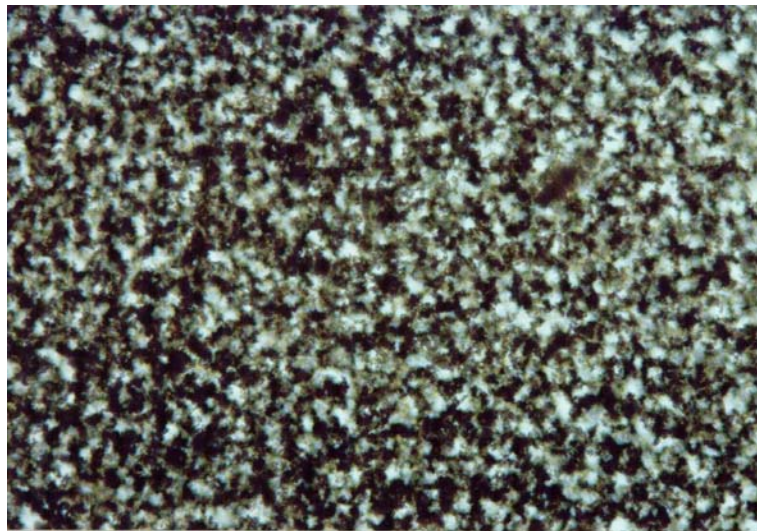
(a)



(b)



(c)



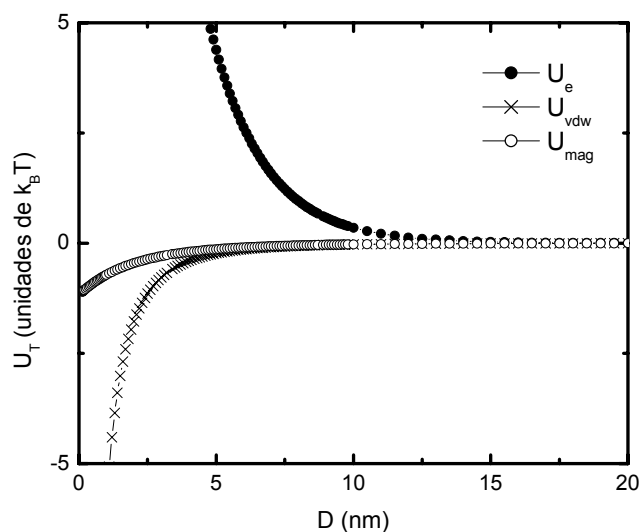
**Figura IV.10** – Fotografias de microscopia eletrônica na caracterização das fases (a) SOL, (b) GEL e (c) COAG.

Como já fundamentado no capítulo I, neste trabalho investigamos amostras de colóides magnéticos preparadas em meio ácido. Portanto, nosso estudo exhibe as transições de fase pH-dependentes somente entre  $2,0 \leq \text{pH} \leq 7,5$ . Contudo, devido às propriedades ácido-base de *Brønsted* da superfície das nanopartículas de ambos tipos de EDL-MF (ácido e básico), a variação de pH do meio permite se verificar transições de fase de mesma natureza em EDL-MF básicos, em faixas recíprocas de pH, como pode ser confirmado na figura IV.8.

A figura IV.10 exhibe as fotografias obtidas no microscópio ótico para as fases evidenciadas experimentalmente em função do pH, no caso das amostras ilustradas na figura IV.9. A fase sol (IV.10(a)) é homogênea na escala do microscópio. Já na fase coagulada (IV.10(c)) verificam-se os aglomerados de partículas (regiões mais escuras) dispersos em meio aquoso (regiões claras). Macroscopicamente, a fase gel tixotrópica tem aspecto homogêneo como o da fase sol. No entanto, vista ao microscópio ótico (IV.10(b)) mostra-se, aparentemente, em um estado intermediário entre as fase sol e coagulada, no qual apresenta algumas inhomogeneidades locais em um sistema presumivelmente trifásico. Áreas verde-claras, diluídas em nanopartículas, coexistem com áreas mais escuras, mais concentradas em partículas magnéticas. As regiões amarelo-claras referem-se aos bolsões de solvente dispersos nas fases anteriores.

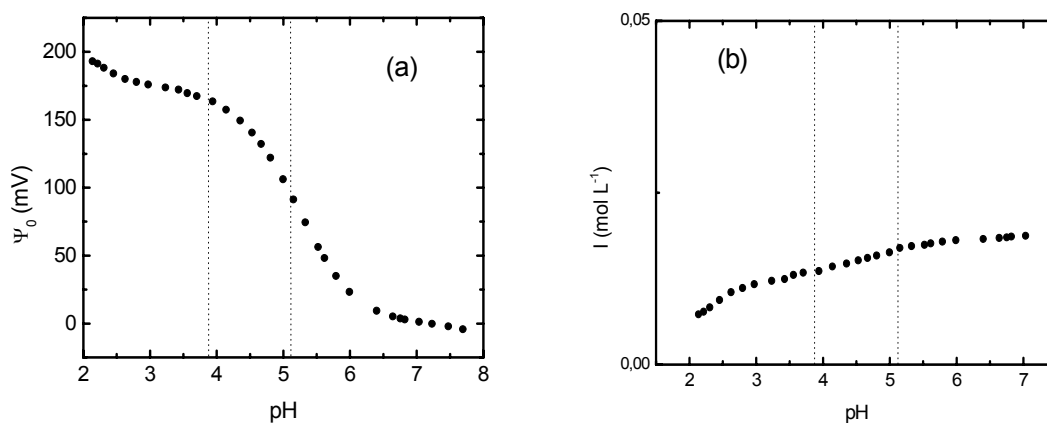
#### **4.3 Cálculo do Potencial de Interação de Par – Interpretação do Diagrama de Fase pH-Dependente**

Na figura IV.11 estão representados os componentes individuais de interação, calculados segundo o potencial X-DLVO para um par de nanopartículas da amostra Co3 ( $d_{RX} = 7,5 \text{ nm}$ ,  $\phi = 1,8 \%$ ) em  $\text{pH} = 2,3$ , de acordo como descrito no item 2. As interações atrativas de *van der Waals* e dipolar magnética são de curto alcance e não variam com o pH. Na verdade, elas dependem principalmente da natureza, do tamanho das nanopartículas e da concentração, no caso da magnética. O componente repulsivo eletrostático é sensível à força iônica do meio, à temperatura da dispersão e à densidade superficial de carga das nanopartículas.



**Figura IV.11** – Representação das energias das componentes individuais do potencial  $X$ -DLVO em função da distância superfície-superfície ( $D = r - 2R$ ) de um par de nanopartículas da amostra de  $Co_3$ , em  $pH = 2,3$ .

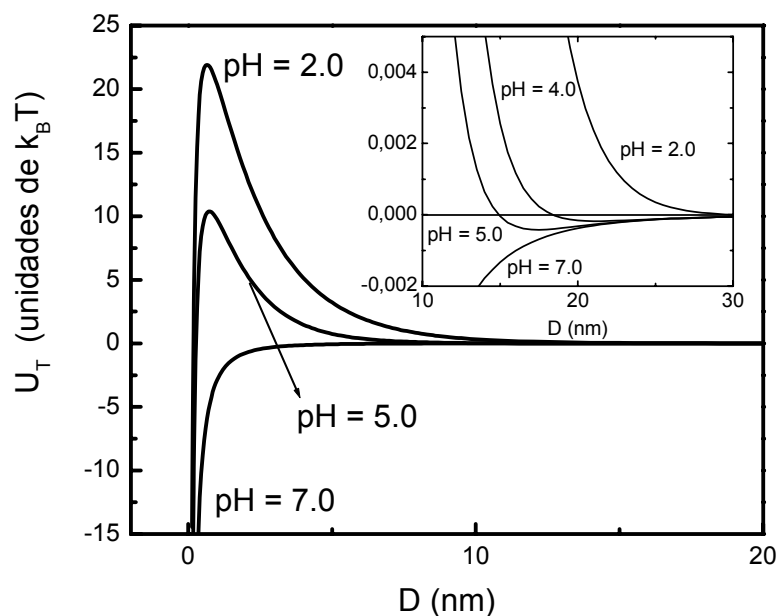
Os valores de potencial elétrico superficial deduzidos pela expressão IV.2 em função do pH estão reportados na figura IV.12(a). Como se pode evidenciar, entre  $2,0 \leq pH \leq 7,5$  houve um decréscimo bastante significativo de  $\Psi_0$ , o que é um reflexo direto



**Figura IV.12** – Variação do potencial superficial  $\Psi_0$  (a) e da força iônica da dispersão (b) em função do pH para a amostra de EDL-MF investigada.

do decréscimo da densidade superficial de carga das partículas. Ainda na figura IV.12(b) exhibe-se a variação da força iônica da dispersão em função do pH. De acordo com a regra empírica de *Schulze-Hardy*<sup>1</sup>, para a adição de um eletrólito simétrico (como o TAMOH), a concentração crítica de coagulação\* de um colóide cujas partículas apresentem um potencial superficial da ordem de 200 mV (caso de nosso sistema a pH = 2,0) é aproximadamente 0,35 mol L<sup>-1</sup>. Portanto, a variação de força iônica verificada em nosso sistema, isoladamente, seria insignificante para a desestabilização do colóide magnético<sup>11</sup>.

O potencial de interação de par  $U_T$  calculado em unidades de  $k_B T$  é mostrado na figura IV.13 para alguns valores de pH, no caso da amostra Co3. Esse potencial revela um mínimo primário ( $W_{min}$ ) a curtas distâncias e uma barreira de energia em distâncias intermediárias. Dependendo da altura da barreira ( $W$ ),  $U_T$  pode exibir forte repulsão de longo alcance ou agregação irreversível no mínimo primário (coagulação). A figura

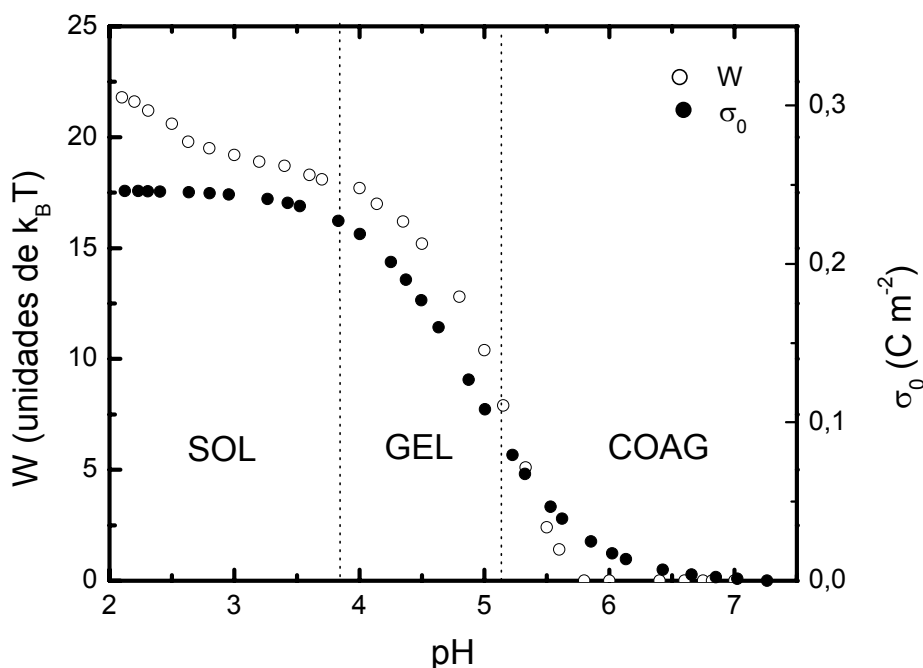


**Figura IV.13** – Perfis do potencial de interação par  $U_T$  calculados, em algumas condições de pH, para as partículas da amostra Co3.

\* A concentração crítica de coagulação, por definição, é aquela em que a barreira de energia cai a zero..

anexada permite a identificação de um mínimo secundário ( $W_{sec}$ ) a maiores distâncias interpartícula. Como já discutimos, dependendo da profundidade desse mínimo, fenômenos reversíveis de agregação podem ocorrer.

Os pH's limítrofes relacionados às transições de fase SOL  $\rightarrow$  GEL  $\rightarrow$  COAG, obtidas para a amostra Co3, são mostradas na figura IV.14. Ainda, estão plotadas a altura da barreira de energia, correspondente ao potencial de interação de par calculado, bem como a variação da densidade superficial de carga  $\sigma_0$  das nanopartículas, ambas em função do pH. Objetivando-se melhor ilustrar os resultados, exibimos nas figuras IV.15 e IV.16 vários cortes do perfil tridimensional do potencial de interação de par calculado em função do pH.



**Figura IV.14** – Linhas de transição de fase pH-dependentes, altura de barreira de energia ( $W$ ) e variação da densidade superficial de carga  $\sigma_0$  em função do pH, para a amostra Co3. Os rótulos SOL, GEL e COAG referem-se às fases sol, gel (floculada) e coagulada, respectivamente.

A análise dessas figuras, permite uma investigação quantitativa das transições de fase experimentalmente observadas. Em pH baixo, a fase sol é mantida devido a uma alta

barreira de energia ( $22 k_B T \leq W \leq 18 k_B T$ ) relacionada ao valor de saturação da densidade superficial de carga. Nessa região, a superfície das nanopartículas está completamente carregada, o que corresponde à situação de máxima repulsão. Aumentando-se o pH, é observada uma redução da carga da partícula e em seguida de  $W$ , em decorrência da neutralização de parte dos sítios superficiais carregados. Na faixa de pH entre 3,8 e 5,2, uma fase gel tixotrópica é evidenciada. Essa transição de fase reversível é, claramente, relacionada à redução da densidade de carga da ordem de 50 % do seu valor de saturação e à presença de um mínimo secundário que se torna cada vez mais profundo à medida que o pH aumenta (ver figuras IV.13, IV.15 e IV.16). Simultaneamente, a posição desse mínimo é transladada no sentido de menores valores de distância interpartícula, o que ocasiona um efeito de agregação leve.

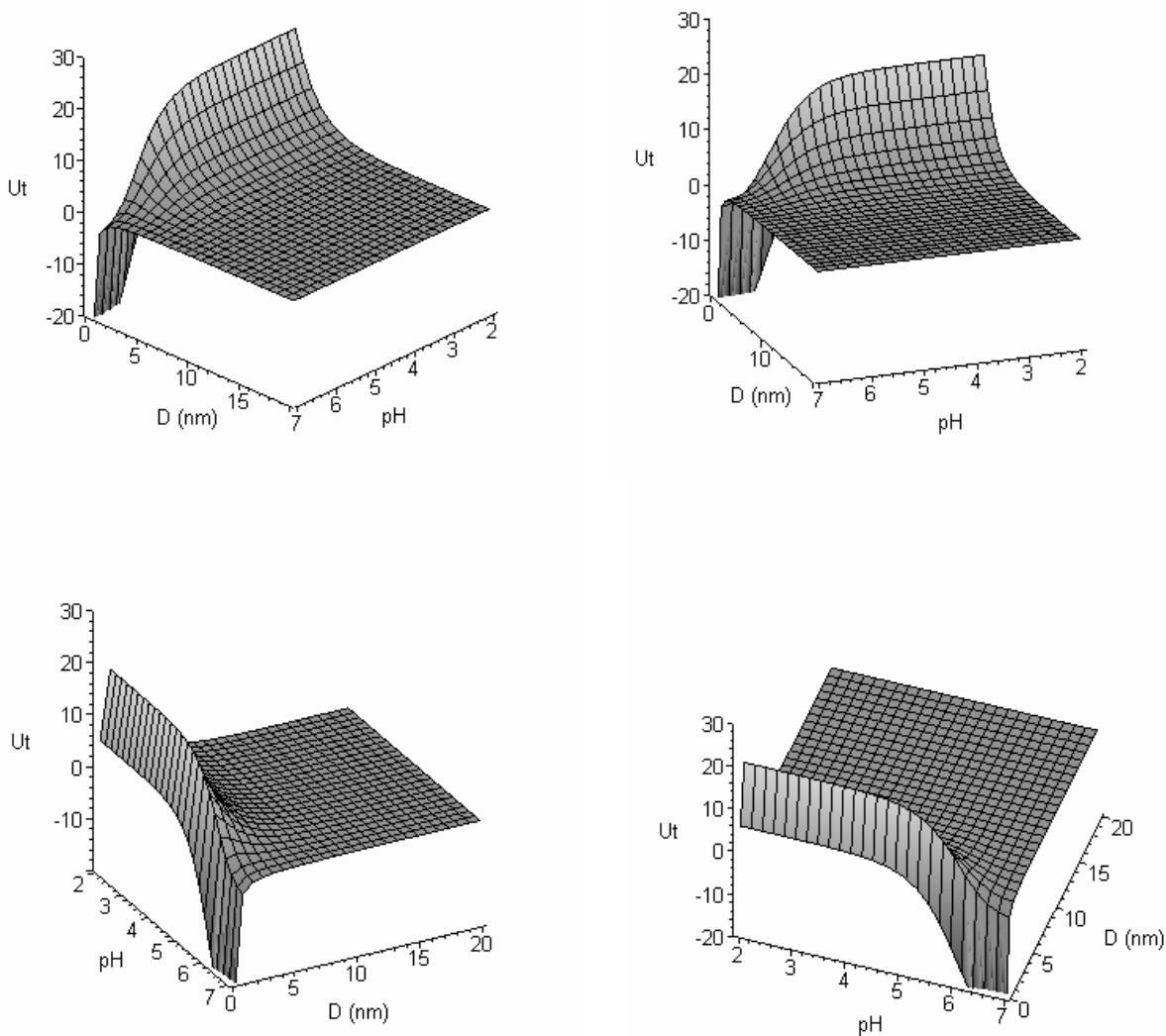
Para pH superior a 5,2 em meio ácido, a altura da barreira de energia e a densidade superficial de carga caem drasticamente e, então, ambos os mínimos  $W_{min}$  e  $W_{sec}$  colapsam-se. Portanto, de acordo com a literatura<sup>36</sup>, para valores de  $W \leq 5 k_B T$  as flutuações térmicas já são suficientes para induzir uma rápida coagulação, com uma separação de fase líquido-sólido macroscopicamente nítida. Nessa transição de fase irreversível, as partículas estão fortemente agregadas por forças de *van der Waals* intensas e não se redispersam, a menos que um condicionamento experimental, que inclui a supressão da fase sobrenadante e o ajuste de pH, seja efetuado.

Transições de fase sol-gel tixotrópico induzidas por variação de pH são bastante comuns em dispersões coloidais à base de sílica. Nesses casos, em que as partículas apresentam grupos silanol ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) anfotéricos na superfície, o processo de gelificação é condicionado à formação de um *network* por ligações de hidrogênio entre as partículas<sup>1,37,38</sup>.

Nessa direção, as faixas de pH referentes à transição sol-gel no caso dos EDL-MF situam-se na mesma região de pH em que se verifica uma redução significativa da densidade superficial de carga das nanopartículas (ver Fig. IV.14), o que, em decorrência, implica o aumento da concentração de sítios anfotéricos ( $\equiv\text{MOH}$ ). Portanto, esses resultados são consistentes em propormos a hipótese de que a existência da fase gel tixotrópica em EDL-MF é uma consequência da minimização da energia livre do sistema, que tende a compensar o decréscimo de  $\sigma_0$  por meio de um partilhamento da carga da superfície (positiva ou negativa, dependendo do pH) entre as nanopartículas. Esse processo



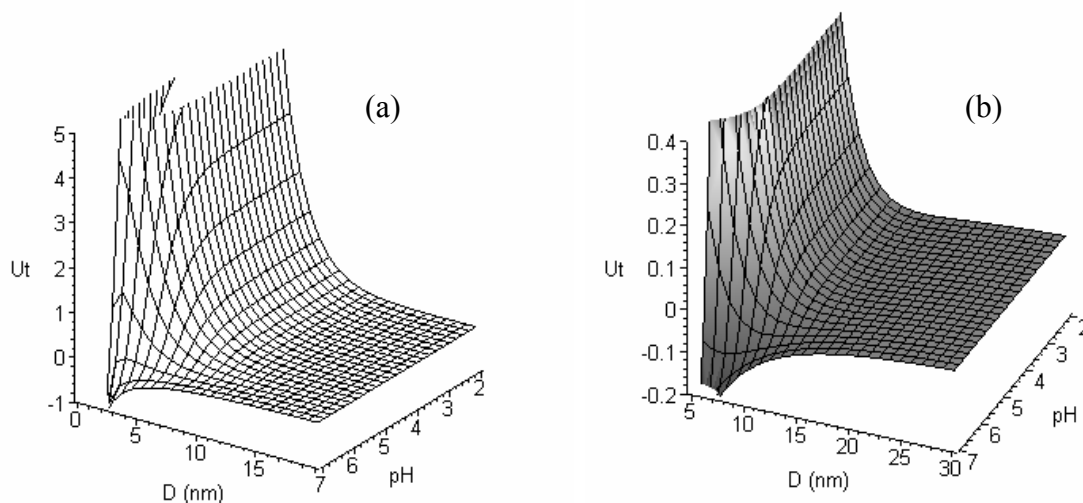
estaria condicionado aos “saltos de prótons” (*proton hopping*\*,<sup>39,40</sup> – Mecanismo de *Grotthus*<sup>41,42</sup>) ao longo do *network* das ligações de hidrogênio associadas às moléculas de



**Figura IV.15** – Vários cortes do perfil do potencial de par calculado em unidades de  $k_B T$  em função do pH, no caso da amostra  $Co_3$ . A altura da barreira diminui com o aumento do pH em decorrência da redução da densidade superficial de carga.

\* Na literatura atual, a expressão “salto de prótons” ou *proton hopping* tem sido mencionada como *proton-wire* ou “fio de prótons”.

água adjacentes às partículas<sup>43</sup>. Um fato qualitativamente significativo é que quando o valor da densidade superficial de carga é muito baixo, a fase gel não é observada e o sistema tende a coagular. Além disso, tem sido reportado na literatura<sup>44,45</sup> que esse comportamento inelástico tempo-dependente não ocorre em fluidos magnéticos surfactados, a menos que se aplique campo magnético às amostras. Nesse caso, verifica-se um aumento magneto-induzido da viscosidade do sistema, no qual as nanopartículas originam cadeias de aglomerados reversíveis<sup>46</sup>. É importante evocar que, nesse tipo de fluidos magnéticos, o processo de peptização é feito em meio não-polar, sem o envolvimento de cargas. Outro fato que corrobora nossas idéias é destacar que a intensidade das ligações de hidrogênio mais fortes situa-se na ordem de  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , em que  $1 \text{ kJ mol}^{-1}$  corresponde aproximadamente a  $0,4 k_B T$  por ligação, a  $298 \text{ K}$ . Portanto, sob leve agitação, o que já pode ser suficiente para quebrar as ligações de hidrogênio, o colóide magnético retorna à fase fluida em um curto intervalo de tempo. O gel é regenerado se a amostra é deixada em repouso.



**Figura IV.16** – Cortes do perfil tridimensional do potencial de par, calculado em unidades de  $k_B T$ , em função do pH evidenciando (a) o decréscimo da barreira de energia e (b) o aprofundamento do mínimo secundário.

O processo de formação da fase gel tixotrópica em EDL-MF encontra-se ainda em fase inicial de caracterização. Na literatura especializada, praticamente não se encontram trabalhos dedicados ao assunto. Contudo, a técnica de ressonância nuclear magnética tem se mostrado, atualmente, como uma ferramenta interessante para se estudar a dinâmica molecular da água em fluidos magnéticos<sup>47</sup>. Mais particularmente, essa técnica permite detectar e caracterizar a presença de ligações de hidrogênio em sistemas dispersos e, portanto, poderia ser aplicada satisfatoriamente na investigação do processo de gelificação experimentalmente evidenciado em EDL-MF.

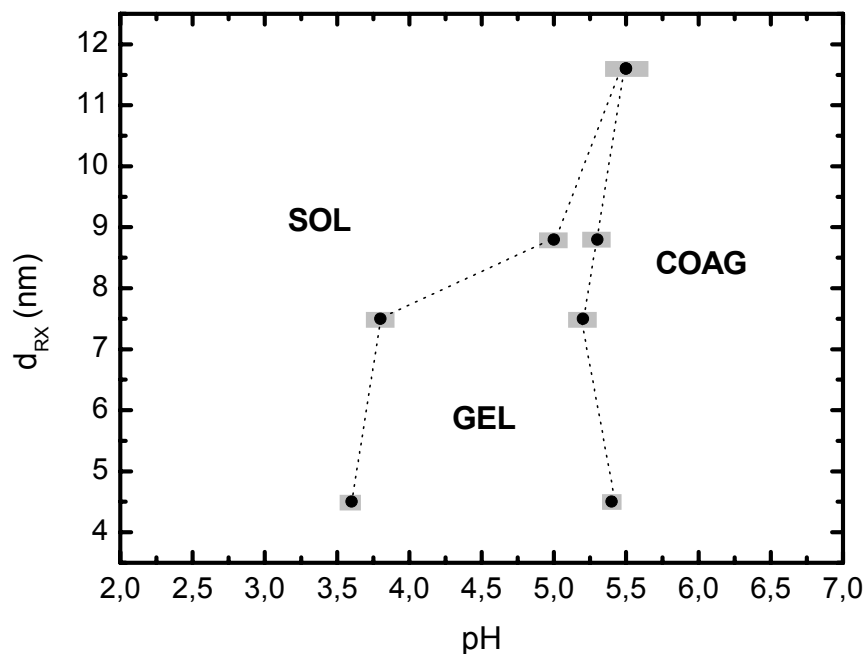
#### **4.4. Influência do Tamanho das Nanopartículas nas Linhas de Transição de Fase pH-Dependentes**

A figura IV.17 destaca a influência do diâmetro das nanopartículas nos intervalos de pH correspondentes às transições de fase SOL → GEL → COAG das amostras de EDL-MF investigadas ( $\phi = 1,8\%$ ). As barras em cor cinza estimam a incerteza na determinação do pH de transição de fase. Como se pode notar, o decréscimo do tamanho implica um aumento significativo da extensão da faixa de pH referente à fase gel. No caso das nanopartículas com maior tamanho médio, a transição sol-gel ocorre em uma faixa bastante estreita.

Se por um lado a abordagem da teoria X-DLVO empregada neste trabalho conduz a resultados satisfatórios no que tange à compreensão geral do digrama de fase pH-dependente de EDL-MF, por outro revela-se inadequado para explicar a influência do tamanho das partículas nas linhas de transição de fase pH-dependentes relacionadas à fase gel tixotrópica.

O potencial X-DLVO que utilizamos em nossa investigação compreende o balanço das forças atrativas de curto alcance do tipo *van der Waals* e dipolar magnética com a força repulsiva de longo alcance do tipo eletrostática. Contudo, nos sistemas coloidais em geral, a presença de forças não-DLVO não-magnéticas, associadas principalmente a fenômenos de hidratação (formação de ligações de hidrogênio, por exemplo), modificam substancialmente o perfil do potencial de interação de par<sup>1</sup>. Essas forças adicionais, que

podem ser monotonamente repulsivas, monotonamente atrativas ou oscilatórias<sup>48</sup>, tornam-se preponderantes especialmente à medida que a distância entre as partículas diminui.



**Figura IV.17** – Influência do tamanho nos valores de pH limite para as transições de fase SOL → GEL → COAG nas amostras de EDL-MF investigadas ( $\phi = 1,8\%$ ). A redução do diâmetro implica o aumento da faixa de pH relativa à fase gel tixotrópica.

Em relação aos EDL-MF, as deficiências do potencial X-DLVO considerado tornam-se flagrantes em relação à interpretação, do ponto de vista quantitativo, da fase gel tixotrópica em função do diâmetro das partículas. Como discutimos anteriormente, a existência da fase gel está relacionada à formação de um *network* por ligações de hidrogênio, associado às moléculas de água adjacentes às partículas. Esse processo, além de depender do valor da densidade superficial de carga<sup>43</sup>, como evidenciado na Fig. IV.14, está sensivelmente condicionado ao tamanho das partículas. De fato, analisando-se a mobilidade iônica em dispersão aquosa, conclui-se que para íons de mesma carga, os de menor tamanho apresentam uma condutividade molar específica mais baixa, devido ao fato de possuírem uma maior camada de hidratação, o que dificulta sua difusão<sup>49</sup>. Por outro lado, observações laboratoriais efetuadas durante o processo de síntese via húmida, revelam

que, em se tratando da preparação de nanopartículas de menores tamanhos médios, obtém-se um precipitado notavelmente volumoso (para uma mesma quantidade de matéria de reagentes). Assim sendo, considerando que as menores partículas apresentam essa maior hidratação, é consistente constatar-se que a faixa de pH referente à existência da fase gel tixotrópica seja mais extensa no caso das amostras de EDL-MF baseadas em nanopartículas de menor tamanho médio.

Frente às questões acima discutidas, torna-se necessário se incluir um componente de interação não-DLVO ao potencial de par X-DLVO, no sentido de se contabilizarem as forças de hidratação resultantes da formação do *network* das ligações de hidrogênio, sobretudo a curtas distâncias interpartícula. Infelizmente, a descrição das forças de interação por ligações de hidrogênio é bastante complexa<sup>1</sup>, e na literatura atual não se encontram expressões para se contabilizar a energia desse processo no potencial de interação de par.

Um outro fator de fundamental importância que deve ser ressaltado relaciona-se ao efeito da polidispersão em tamanho das nanopartículas de EDL-MF na energia de interação interpartícula. Como discutimos na capítulo I, independentemente do método de elaboração, um colóide magnético sempre apresenta uma distribuição em diâmetros na dispersão coloidal. Uma vez que o potencial de interação de par considera duas partículas idênticas, a existência dessa polidispersão em tamanho provavelmente influencia, dentre outros aspectos, a difusão das partículas no solvente, a estabilidade das fases do sistema, e, evidentemente, as interações interpartícula, o que tende a alterar sensivelmente o perfil da energia potencial de interação entre as nanopartículas.

Inerentemente às suas limitações, a teoria X-DLVO utilizada nesta tese mostra-se como uma interessante ferramenta na interpretação quantitativa do diagrama de fase pH-dependente de EDL-MF. No entanto, para se investigar satisfatoriamente a influência do tamanho das nanopartículas no processo de formação da fase gel tixotrópica, torna-se necessário o desenvolvimento de um potencial de interação que considere as interações não-DLVO, resultantes das ligações de hidrogênio associadas às moléculas de água adjacentes às partículas. Não obstante, essas lacunas, implicadas pelo potencial X-DLVO utilizado, abrem uma nova perspectiva no que diz respeito à investigação dos fenômenos de hidratação, relacionados às transições de fase pH-dependentes em EDL-MF, constituindo-

se em matéria de futuras pesquisas, o que, portanto, conduz a uma promissora extensão deste trabalho.

## 5. REFERÊNCIAS

- [1] J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, (Academic Press, London, 1992).
- [2] P. N. Pusey, J. P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin, *Liquids Freezing and Glass Transitions*, (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- [3] P. M. Chaikin, P. Pincus, S. Alexander, D. Hone, *J. Colloid Interface Sci.* **89**, (1982) 555.
- [4] D. Hone, S. Alexander, P. M. Chaikin, P. Pincus, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 1474.
- [5] M. O. Robbins, K. Kremer, G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 3286.
- [6] R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science*, (Academic Press, London, 1981).
- [7] R. Hogg, J. C. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* **56** (1976) 573.
- [8] A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mater* **289** (2005) 171.
- [9] S. L. Carnie, D. Y. C. Chan, J. Stankovich, *J. Colloid Interface Sci.* **165**, (1993) 116.
- [10] C. Menager, L. Belloni, V. Cabuil, M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki and Th. Zemb, *Langmuir* **12** (1996) 3516.
- [11] W. B. Russel, D. A. Saville and W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*, (Cambridge University Press, Great Britain, 1989).
- [12] E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 7147.
- [13] A. O. Ivanov, *Colloid Journal* **59** (1997) 446.
- [14] B. V. Derjaguin, *Theory of Stability of Colloids and Thin Films*, (Nauka, Moscou, 1986).
- [15] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, (Academic Press, Londres, 2000).
- [16] D.A. Haydon, *Recent Progress in Surface Science (Vol. 1)*, (Academic Press, Londres, 1964).
- [17] M. J. Sparnaay, *J. Electroanal. Chem.* **37** (1972) 61.
- [18] A. J. Babchin, *J. Colloid Interface Sci.* **47** (1974) 390.

- [19] G. M. Bell, S. Levine, *J. Colloid Interface Sci.* **56** (1976) 218.
- [20] B.V. Deryagan, *J. Colloid Interface Sci.* **56** (1976) 492.
- [21] M. Manciu, E. Ruckenstein, *Adv. Colloid. Interf. Sci.* **105** (2003) 63.
- [22] F. M. Folkes, *The Interaction of Polar Molecules, Micelles and Polymers in non-Aqueous Media in Surfactant Science Series. Vol. 2 Solvent Properties of Surfactant Solutions*, (Shunoda, K. Dekker, 1967).
- [23] P. C. Scholten, Colloid Chemistry of Magnetic Fluids. *Thermomechanics of magnetic fluids*; Berkovsky, (Hemisphere Publishing Corporation, Bristol, 1978).
- [24] F. Cousin, E. Dubois, V. Cabuil, *Phys. Rev. E* **68** (2003) 21405.
- [25] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, (Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1972).
- [26] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon, Oxford, 1980).
- [27] M. H. Sousa, Thèse de Doctorat, Paris, 2003.
- [28] F. Gazeau, E. Dubois, J. C. Bacri, F. Boué, A. Cebers and R. Perzynski, *Phys. Rev. E* **65** (2002) 031403.
- [29] F. Gazeu, F. Boué, E. Dubois and R. Perzynski, *J. Phys. Cond. Matt.* (no prelo).
- [30] R. Aquino, Tese de Doutorado, Brasília, 2003.
- [31] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, *J. Colloid Interface Sci.* **132** (1989) 43.
- [32] R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, E. Hasmonay, *J. Magn. Magn Mater.* **149** (1995) 1.
- [33] W. C. K. Poon, J. S. Selfe, M. B. Robertson, S. M. Ilett, A. D. Pirie, P. N. Pusey, *J. Phys. II* **3** (1993) 1075.
- [34] E. Hasmonay, A. Bee, J.-C. Bacri, R. Perzynski, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 6421.
- [35] H. A. Barnes *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **70** (1997) 1.
- [36] Y. Wang, R. J. Pugh, E. Forsberg, *Colloid Surf. A* **90** (1994) 117.
- [37] T. Jin, D. Finotello, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 818.
- [38] L.P. Goodman *US Patent* 6.617.356 (2003).
- [39] K. D. Kreuer, *Solid State Ionics* **94** (1997) 55.
- [40] R. Pomes, B. Roux, *Biophys. J* **75** (1998) 33.
- [41] N. Agmon, *Chem. Phys, Lett.* **244** (1995) 456.

- [42] P. W. Atkins, *Physical Chemistry* (Oxford University Press, Oxford, 1994).
- [43] A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, J. Depeyrot, *Eur. Phys. J. E* **6** (2001) 29.
- [44] G. M. Sutariya, R. V. Upadhayay, R. V. Metha, *J. Colloid Interf. Sci.* **155** (1993) 152.
- [45] S. Odenbach, T. Rylewicz, M. Heyen, *J. Magn. Magn. Mater.* **201** (1999) 155.
- [46] S. Odenbach, H. Störk, *J. Magn. Magn. Mater.* **183** (1998) 188.
- [47] C. E. Gonzales, D. J. Pusiol, A. M. Figueiredo Neto, M. Ramia, A. Bee, *J. Chem Phys.* **109** (1998) 4670.
- [48] D. Grasso, K. Subramaniam, M. Butkus, K. Strevett, J. Bergendahl, *Reviews in Environmental Science & Biotechnology* **1** (2002) 17.
- [49] J. A. Dean (Editor), *Lange's Handbook of Chemistry*, (Mc-Graw-Hill Book Company, New York, 1973).



## CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS

---

Atualmente, os colóides magnéticos estabilizados em meio aquoso têm despertado grande interesse no que tange às investigações e as aplicações associadas em nível de pesquisa básica em física e físico-química da matéria condensada, bem como nos setores de desenvolvimento em biomedicina. O processo de elaboração de fluidos magnéticos a partir dos métodos de síntese de partículas e de peptização em meio aquoso compreende três etapas fundamentais, que englobam a síntese química das nanopartículas magnéticas, o condicionamento químico de superfície e o procedimento de peptização em um líquido carreador determinado. O grande esforço que se tem destacado nos últimos anos na pesquisa relacionada às técnicas de preparação dos colóides magnéticos tem permitido o controle de várias propriedades das partículas sintetizadas tais como, diâmetro, polidispersão em tamanho e reatividade química da superfície. Como consequência, algumas características do colóide resultante como a magnetização de saturação, a anisotropia ótica (birrefringência), aspectos reológicos, ferrohidrodinâmica e estabilidade coloidal também podem ser monitoradas, uma vez que são governadas pelas características estruturais e morfológicas das nanopartículas elaboradas. Essa incrível versatilidade que os EDL-MF apresentam os tornam materiais de grande apelo científico.

As variadas e interessantes aplicações a que os colóides magnéticos se destinam estão vinculadas às propriedades específicas desses materiais, que, por sua vez, decorrem diretamente de um balanço entre o comportamento intrínseco das partículas e as interações entre elas. Os propósitos fundamentais deste trabalho inseriram-se exatamente nesse contexto. Mais especificamente, evocaram-se algumas questões essenciais no que concerne principalmente a discussão dos métodos de elaboração das nanopartículas, o controle da estabilidade coloidal do sistema e o comportamento magnético e magneto-ótico desses materiais.

No presente trabalho, frente à ausência de alternativas convenientes na literatura especializada, objetivamos o desenvolvimento de um método de determinação da densidade superficial de carga de EDL-MF. Inicialmente, evidenciamos que os fluidos magnéticos com dupla camada elétrica comportam-se como uma mistura de ácidos forte e fraco

diprótico, que estão relacionados ao seio da dispersão coloidal e à superfície da nanopartícula, respectivamente. Nessa direção, as propriedades ácido-base de *Brönsted* da superfície revelaram que o processo de carregamento da partícula envolve um mecanismo de transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão, segundo equilíbrios termodinâmicos. Assim sendo, nossa estratégia baseada em medidas eletroquímicas permitiu deduzir a concentração dos sítios superficiais carregados das nanopartículas de EDL-MF e, portanto, determinar o valor de saturação da densidade superficial de carga. Ainda, a partir do modelo de dois *pK's* (*Two pK Model*), estabelecemos a especiação dos sítios superficiais em função do pH da dispersão, em que foi possível se determinar os domínios de estabilidade coloidal do sistema bem como se caracterizar a pH-dependência da densidade superficial de carga. A título de validação, aplicamos nossa abordagem eletroquímica na resolução de sistemas ácido-base complexos conhecidos. A ótima concordância dos resultados obtidos com os valores tabelados mostram que nosso método constitui-se na única ferramenta no que se refere à determinação da carga superficial de nanopartículas de EDL-MF.

O desenvolvimento do método de caracterização da pH-dependência da densidade superficial de carga cria perspectivas promissoras em relação ao aperfeiçoamento da síntese de fluidos magnéticos biocompatíveis. Nesse sentido, apresentamos uma abordagem teórica do mecanismo de complexação de ligantes – ponte à superfície das nanopartículas de EDL-MF, a partir da análise conjugada dos diagramas de especiação das partículas com o do ligante – ponte ácido dimercapto-succínico, obtidos a partir de nossas medidas eletroquímicas. De acordo com os resultados, foi possível se estabelecer, em princípio, a faixa de pH ótimo referente ao processo complexação ligante – partícula, o que fornece importantes subsídios para a compreensão da estabilidade coloidal do sistema em meio biológico.

O confinamento dos materiais em forma maciça à escala nanométrica coloca em evidência algumas questões essenciais relacionadas às propriedades intrínsecas das partículas. O aumento significativo da razão superfície / volume, em decorrência dessa redução de tamanho, acarreta a preponderância da fração volumétrica de átomos na superfície em comparação ao número total de átomos da partícula. Conseqüentemente, um sensível número de propriedades do sistema passa a ser governado predominantemente pela

superfície das partículas. Esse fato justifica o destaque dado neste trabalho no que tange à caracterização de efeitos de interface e de tamanho finito em nossas nanopartículas.

A quebra da simetria de translação no limite da partícula, devido à existência da interface superfície / dispersão, induz à coordenação não-usual de uma fração importante de íons superficiais, que aumenta com a redução de tamanho. Dessa forma, como o processo de carregamento das partículas depende fundamentalmente das características químicas e estruturais de sua superfície, os efeitos de interface e de tamanho finito influenciam decisivamente o valor da densidade superficial de carga das nanopartículas de EDL-MF. Nesse sentido, empenhamo-nos fortemente em aplicarmos nossa metodologia eletroquímica no estabelecimento da dependência do valor de saturação da densidade de carga com o tamanho das partículas. No caso de colóides convencionais, que são baseados em partículas de tamanhos grandes comparados aos EDL-MF, verifica-se que a carga estrutural é constante com o diâmetro. Contrariamente, devido à escala nanométrica de nossas partículas, evidenciamos que o valor de saturação da densidade de carga nos EDL-MF varia com o inverso do quadrado do diâmetro. Por um lado as partículas de maior tamanho médio tenderam a um valor máximo de densidade superficial de carga, que está relacionado ao valor para uma superfície totalmente ionizada, característico de colóides convencionais. Por outro lado, a redução do diâmetro implicou a existência de um tamanho mínimo limite abaixo do qual as nanopartículas não podem portar carga, revelando a presença de efeitos de interface e de tamanho. Diferentemente do estudo do comportamento magnético, em que se usam técnicas físicas de fase sólida, como medidas de magnetização, difração de raios-X e espectroscopia *Mössbauer*, nossa metodologia mostrou-se, em princípio, como uma nova e interessante alternativa na caracterização da interface sólido / dispersão em EDL-MF. Assim sendo, este trabalho se constitui na primeira tentativa na literatura de se caracterizar os efeitos de interface e de tamanho finito em nanopartículas de EDL-MF a partir do estudo do comportamento coloidal da dispersão.

A determinação das constantes termodinâmicas relacionadas aos equilíbrios de geração de carga na interface superfície / dispersão confirmaram a presença de uma superfície de estrutura comum às nanopartículas, qualquer que seja a natureza química do tipo de ferrita utilizada na elaboração do colóide magnético. Esse comportamento se trata do reflexo do método de síntese empregado bem como do tratamento hidrotérmico a que as

nanopartículas foram sujeitas após a síntese, em que uma camada superficial de recobrimento, mais rica em ferro que o interior da partícula, confere características ácido-base análogas às nanopartículas.

Resultados experimentais preliminares baseados na investigação estrutural das partículas, obtidos no *síncrotron* de Campinas, são consistentes em considerá-las como sendo formadas por um núcleo de composição relativa à ferrita, recoberto com uma camada superficial de ferrihidrita. Nossas medidas eletroquímicas corroboraram essas observações, pois de acordo com os valores encontrados para as constantes de equilíbrio referentes à dissociação dos prótons dos sítios superficiais, existe uma considerável quantidade de água estruturada nas nanopartículas de EDL-MF, independentemente de seu tamanho médio e do tipo de ferrita em que se baseia. Evidentemente, esses estudos que permeiam a caracterização da camada superficial de recobrimento das nanopartículas encontram-se ainda em fase inicial de exploração, e, portanto suscitam mais investigações, o que gera expectativas atraentes à continuação deste trabalho. Técnicas como a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), a espectroscopia de absorção de raios X (XANES - *X-Ray Absorption Near Edge Structure*; EXAFS - *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) e as análises térmicas TGA e DTA (Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial, respectivamente) mostram-se alternativas interessantes para o desenvolvimento posterior de um modelo núcleo-superfície estrutural.

No que se refere aos aspectos gerais de estabilidade coloidal, neste trabalho utilizamos um potencial DLVO estendido (X-DLVO) para simular o balanço das interações atrativas de *van der Waals* e dipolar magnética com a repulsiva do tipo eletrostática no sistema. O perfil do potencial de interação de par calculado foi empregado como subsídio na investigação das transições de fase induzidas pela modificação da concentração hidrogeniônica da dispersão. Como marca das propriedades ácido-base da superfície das nanopartículas, a densidade superficial de carga revelou-se um parâmetro de ajuste fino do potencial repulsivo interpartícula. Dessa forma, monitorando-se experimentalmente a carga das partículas, foram evidenciadas três fases distintas: sol em pH's baixos, coagulada em pH's próximos à neutralidade e uma fase gel tixotrópica em pH's intermediários às fases anteriores, cuja existência está relacionada à formação de um *network* por ligações de hidrogênio, associado às moléculas de água adjacentes às nanopartículas. A determinação

das linhas de transição de fase pH-dependentes revelaram que a redução do tamanho da partícula implica uma diminuição significativa da faixa de pH referente à fase gel tixotrópica. No entanto, devido às limitações do potencial X-DLVO utilizado não foi possível racionalizar esses resultados aos cálculos teóricos efetuados. Apesar disso, essas falhas do potencial X-DLVO empregado apelam para uma investigação mais aprofundada dos fenômenos de hidratação, relacionados sobretudo à obtenção da fase gel tixotrópica. Nesse sentido, atualmente a técnica de ressonância nuclear magnética tem sido utilizada como uma ferramenta interessante no que concerne estudar a dinâmica molecular da água em fluidos magnéticos em que se permite detectar e caracterizar a presença de pontes de hidrogênio. Dessa forma, criam-se perspectivas promissoras à extensão desta tese, mais especificamente na investigação do processo de formação da fase gel tixotrópica bem como no desenvolvimento de uma expressão para contabilizar as forças não-DLVO relacionadas aos fenômenos de hidratação associados às nanopartículas de EDL-MF.

## APÊNDICE A – DESCRIÇÃO SUCINTA DAS TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICA E CONDUTIMÉTRICA EMPREGADAS

---

### 1. MEDIDAS DE POTENCIOMETRIA

A determinação potenciométrica do pH de uma dispersão é baseada na medida da diferença de potencial entre uma célula constituída por um eletrodo de vidro sensível à atividade dos íons hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e um eletrodo de referência prata-cloreto de prata típico ( $E^0 = 0,199 \text{ V}$  vs ENH – Eletrodo Normal de Hidrogênio):



O eletrodo é constituído, fundamentalmente, de uma fina membrana de vidro seletivamente permeável ao íon hidrogênio. O potencial elétrico decorre de um complexo processo na interface da membrana vítrea: duas dispersões com diferentes concentrações interpostas por uma membrana de vidro geram uma tendência de difusão de prótons do lado mais concentrado para o mais diluído, o que estabelece uma diferença de potencial através da membrana. Essa diferença de potencial pode ser medida com o auxílio de eletrodos de referência e trata-se de uma função da relação das atividades do íon hidrogênio ( $a_1$  e  $a_2$ ) nas duas dispersões. Evidentemente, como o processo é determinado termodinamicamente, esse potencial também dependerá da pressão e da temperatura. A 298 K e 1 atm, o potencial da membrana pode ser calculado pelo formalismo de Nernst<sup>1</sup>:

$$E = K + 0,0592 \log\left(\frac{a_1}{a_2}\right), \quad (\text{A.1})$$

onde  $K$  é o potencial assimétrico da membrana, que é da ordem de alguns milivolts.  $K$  é característico para cada membrana e varia lentamente com o tempo. As principais causas da existência do potencial assimétrico estão relacionadas às diferenças de tensão e composição química das faces da membrana. A medida direta do pH é obtida após a calibração do

aparelho (pHmetro) em faixas ácidas e básica, por meio de soluções tampão padronizadas com pH's iguais a 4, 7 e 9.

## 2. MEDIDAS DE CONDUTIMETRIA

A determinação da condutividade elétrica  $\kappa$  de uma dispersão é efetuada indiretamente medindo-se o inverso de sua resistência, chamada de condutância  $G$  (cuja unidade no SI é o siemens S), e a constante da célula  $c$ , que depende do arranjo experimental do condutímetro utilizado. Considerando a dispersão como um material homogêneo, sua resistência  $R$  pode ser calculada de acordo com a 2ª Lei de *Ohm*<sup>2,3</sup>:

$$R = \rho \left( \frac{l}{A} \right), \quad (\text{A.2})$$

onde  $\rho$  é a resistividade da dispersão,  $l$  é a distância entre as placas da célula condutimétrica e  $A$  é a área dessas placas. A condutividade é o inverso da resistividade e a constante da célula é igual à razão  $l/A$ . Desta forma, exprime-se  $\kappa$  como:

$$\kappa = G c . \quad (\text{A.3})$$

A constante da célula pode ser obtida para uma célula particular medindo-se automaticamente  $\kappa$  de uma solução padrão de condutividade conhecida, geralmente KCl 3 mol L<sup>-1</sup>.

A condutividade da dispersão depende sensivelmente da natureza dos eletrólitos envolvidos, principalmente do raio e da carga dos mesmos. Desta forma, a condutividade elétrica do meio é resultado da contribuição de todos os eletrólitos dissolvidos. As contribuições individuais das espécies são dadas por meio da condutividade molar específica ( $\lambda$ ), cujos valores são tabelados.

**Tabela 1** – Valores de condutividade molar específica<sup>4</sup> para alguns íons a 20 °C.

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

### 3. APARELHAGEM E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

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



(a)



(b)

**Figura 1** – Equipamentos utilizados na medida do pH da dispersão coloidal magnética.

As medidas de condutimetria foram executadas a partir de um condutímetro *Metrohm*<sup>®</sup> 712 (Fig. 2(a)) com uma célula condutimétrica *Metrohm*<sup>®</sup> (REF. 6.0901.110) (Fig. 2(b)). Todas as titulações efetuadas neste trabalho empregaram uma bureta eletrônica *Metrohm*<sup>®</sup> 715 *Dosimat* com precisão de 0,001 mL (Fig. 3). Todas as medições tiveram a temperatura do meio corrigida a 25°C usando-se um compensador de temperatura *Metrohm*<sup>®</sup> *Pt-1000*.





(a)



(b)

**Figura 2** – Equipamentos utilizados nas medidas condutividade da dispersão coloidal magnética.



**Figura 3** – Bureta eletrônica empregada no processo de titulação.

#### 4. REFERÊNCIAS

[1] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler; *Fundamentals of Analytical Chemistry* (Prentice-Hall; USA, 1996.)

[2] H. Willard, L. Merritt, J. A. Dean, *Instrumental Methods of Analysis* (USA, 1974).

[3] O. A. Ohweiler, *Química Analítica Quantitativa*, (Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1974).

[4] J. A. Dean (Editor), *Lange's Handbook of Chemistry*, (Mc-Graw-Hill Book Company, New York, 1973).

## APÊNDICE B – EFEITO DA POLIDISPERSÃO EM TAMANHO NO CÁLCULO DA ÁREA TOTAL DAS NANOPARTÍCULAS

---

Por meio dos resultados obtidos efetuando-se fotografias de microscopia eletrônica de transmissão (Cap. I, seção 1.5.2.), pode-se calcular a área total da superfície das nanopartículas levando-se em consideração a polidispersão em tamanho. Os momentos da distribuição associados à função log-normal são definidos por:

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

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

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

donde  $N_p$  é o número total de partículas magnéticas.

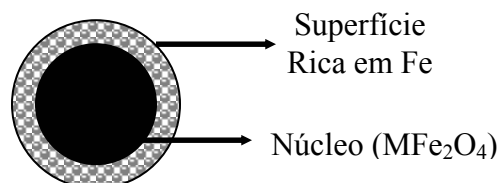
## APÊNDICE C – MODELO NÚCLEO-SUPERFÍCIE (*CORE-SHELL*) NO CÁLCULO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA EM MATERIAL MAGNÉTICO E DO NÚMERO DE PARTÍCULAS EM EDL-MF

### 1. CÁLCULO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA ( $\phi$ )

A concentração de um sol magnético é expressa em função de sua fração volumétrica  $\phi$ , que relaciona o volume das nanopartículas e o volume da dispersão:

$$\phi = \frac{\text{Volume das nanopartículas}}{\text{Volume da dispersão}}. \quad (\text{C.1})$$

No caso de colóides formados por partículas homogêneas, cuja composição é bem determinada, a fração volumétrica pode ser obtida por meio de dosagens químicas tradicionais associadas aos valores tabelados de densidade absoluta do material que forma a partícula. No caso de EDL-MF, inerente à técnica de síntese, o processo de peptização exige que as partículas sejam submetidas a um tratamento hidrotérmico de superfície com solução de nitrato férrico. Esse procedimento ocasiona um enriquecimento em ferro na composição química da partícula induzindo uma não homogeneidade radial na estrutura. Nesse sentido, a fração volumétrica das partículas estudadas neste trabalho foi calculada por meio de um modelo núcleo-superfície<sup>1</sup> (Fig. 1), onde a nanopartícula é idealizada como sendo formada por um núcleo de composição relativa à ferrita utilizada na síntese ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ), recoberto por uma camada superficial rica em ferro, cuja composição aproximada corresponde a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que representa uma média dos diversos óxidos de ferro suscetíveis de serem formados após o tratamento hidrotérmico (hematita, maguemita, ferrihidrita etc.).



**Figura 1** – Modelo Núcleo-Superfície idealizado para as nanopartículas.

Desta forma, pode-se exprimir  $\phi$  como uma soma das frações volumétricas, relativas ao núcleo e à camada superficial:

$$\phi = \phi_{\text{núcleo}} + \phi_{\text{superfície}} \quad (\text{C.2})$$

De acordo com a composição estequiométrica de cada fase que compõe a partícula segundo o modelo,  $\phi$  pode ser expresso em função da concentração molar dos íons metálicos ( $[M]$  e  $[Fe]$ ) e do volume molar ( $V_m$ ) do material de cada fase<sup>1</sup>:

$$\phi = [M]V_m^{\text{núcleo}} + \frac{[Fe] - 2[M]}{2}V_m^{\text{superfície}}, \quad (\text{C.3})$$

em que  $[M]$  e  $\frac{[Fe] - 2[M]}{2}$  correspondem estequiometricamente às concentrações do núcleo e da superfície, respectivamente.

As concentrações molares dos íons são determinadas por meio de dosagens químicas por dicromatometria e por espectroscopia de emissão atômica com plasma de acoplamento induzido (AES-ICP). Os volumes molares dos materiais que compõem cada fase são encontrados na literatura<sup>2</sup>.

**Tabela 1** – Valores dos volumes molares<sup>2</sup> a 25 °C dos materiais que compõem as fases da nanopartícula, segundo o modelo núcleo-superfície.

<b>Material</b>	<b><math>V_m</math> (L mol<sup>-1</sup>)</b>
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,47 x 10 <sup>-3</sup>
CoFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,53 x 10 <sup>-3</sup>
MnFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,23 x 10 <sup>-3</sup>
CuFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44,22 x 10 <sup>-3</sup>

## 2. CÁLCULO DO NÚMERO DE PARTÍCULAS ( $N_P$ )

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

$$N_P = C_{NP} V_{FM} . \quad (C.4)$$

$C_{NP}$  pode ser expresso em função de  $\phi$  por meio da definição:

$$C_{NP} = \frac{\text{Volume total de partículas} / \text{Volume de uma partícula}}{\text{Volume da dispersão}} = \frac{6\phi}{\pi d^3} , \quad (C.5)$$

em que  $d$  é o diâmetro da partícula (considerada esférica). Substituindo-se C.5 em C.4, obtém-se uma expressão geral para o cálculo do número de partículas:

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

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

## 3. REFERÊNCIAS

- [1] M. H. Sousa, Thèse de Doctorat, Paris (2003).
- [2] R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization*, (VCH – Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991).

**APÊNDICE D – SUMÁRIO DOS DADOS E RESULTADOS  
EXPERIMENTAIS DE DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE  
CARGA SUPERFICIAL DAS NANOPARTÍCULAS PARA TODAS AS  
AMOSTRAS INVESTIGADAS**

• **Resultados Gerais**

<i>Amostra</i>	<i>d<sub>RX</sub> (nm)</i>	<i>pK<sub>1</sub></i>	<i>pK<sub>2</sub></i>	<i> \sigma<sub>\theta</sub><sup>SAT</sup>  (C m<sup>-2</sup>)</i>
Co1	4,5	4,9	9,6	0,18
Co2	5,9	4,9	9,8	0,22
Co3	7,5	5,0	9,6	0,25
Co4	8,8	4,9	9,6	0,26
Co5	11,6	5,0	9,8	0,29
Mn1	4,2	4,7	9,6	0,13
Mn2	7,3	4,8	9,8	0,23
Mn3	9,0	4,9	9,1	0,27
Cu	8,6	4,8	9,4	0,27
Fe	12,0	4,9	9,6	0,29

• **Condições de Preparação das Amostras**

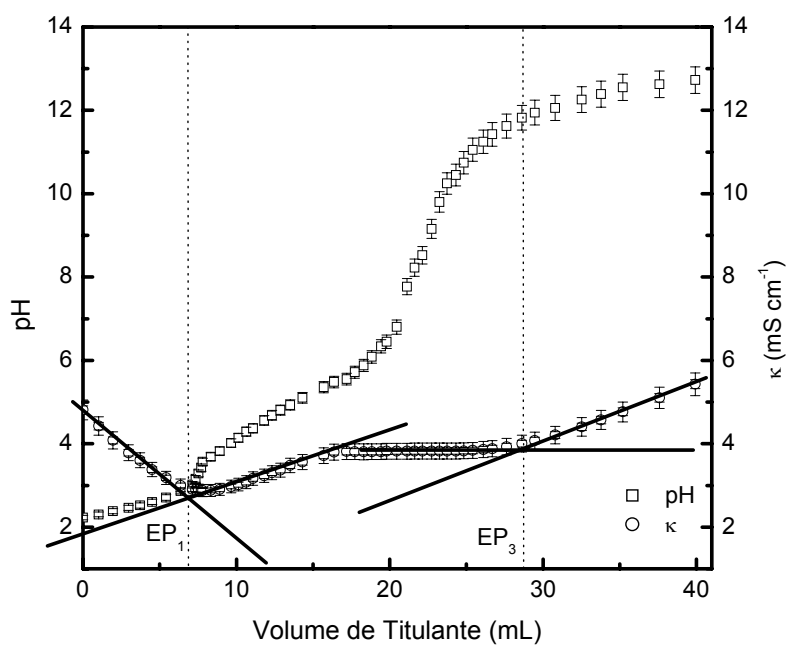
<i>Amostra</i>	<i>Ferrita</i>	<i>Base Utilizada</i>	<i>Velocidade de Agitação (RPM)</i>
Co1	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Amônia	1000
Co2	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Amônia	100
Co3	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Metilamina	1000
Co4	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Metilamina	100
Co5	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Hidróxido de sódio	1000
Mn1	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Amônia	1000
Mn2	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Metilamina	1000
Mn3	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Metilamina	100
Cu	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Hidróxido de sódio	1000
Fe	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hidróxido de sódio	1000

- Condições no Procedimento de Titulação

<i>Amostra</i>	$\phi$ (%)	<i>Concentração de NaOH Titulante (mol L<sup>-1</sup>)</i>
Co1	1,0	0,099
Co2	1,1	0,099
Co3	1,5	0,099
Co4	1,2	0,099
Co5	1,1	0,099
Mn1	1,8	0,088
Mn2	2,0	0,088
Mn3	0,8	0,088
Cu	1,0	0,099
Fe	1,0	0,099

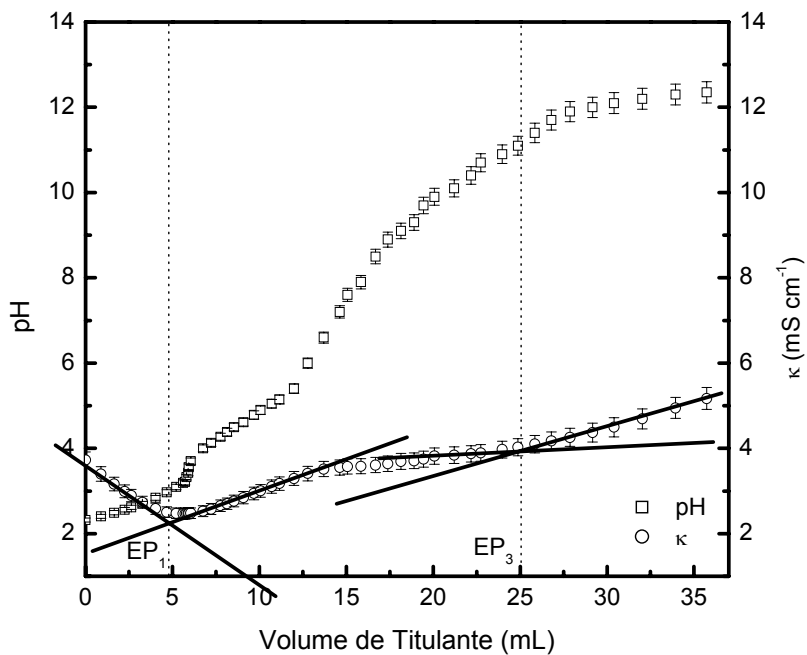
- Curvas de Titulação Potenciométrica-Conduvimétrica

Amostra Co1

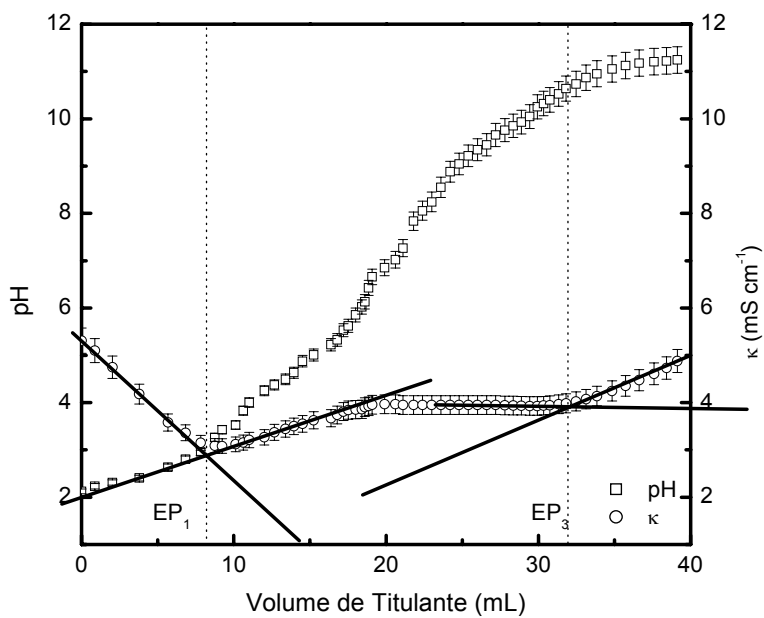




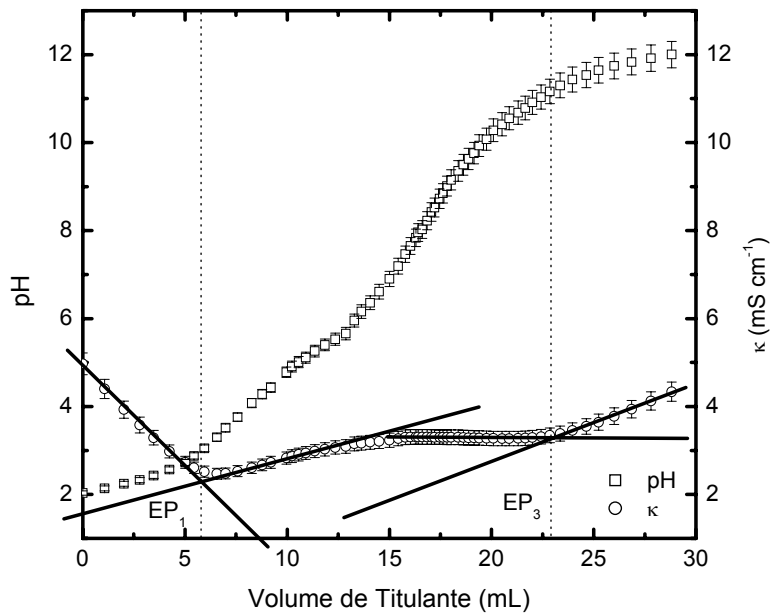
**Amostra Co2**



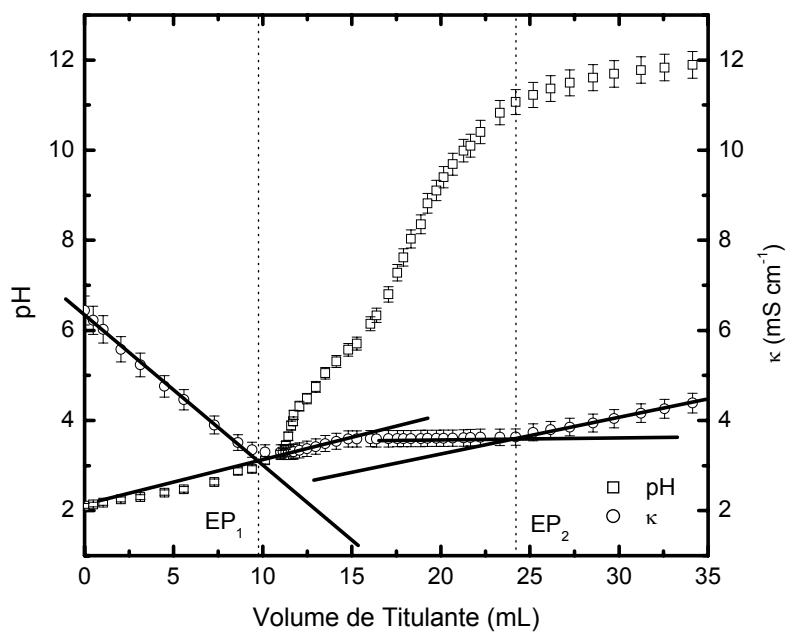
**Amostra Co3**



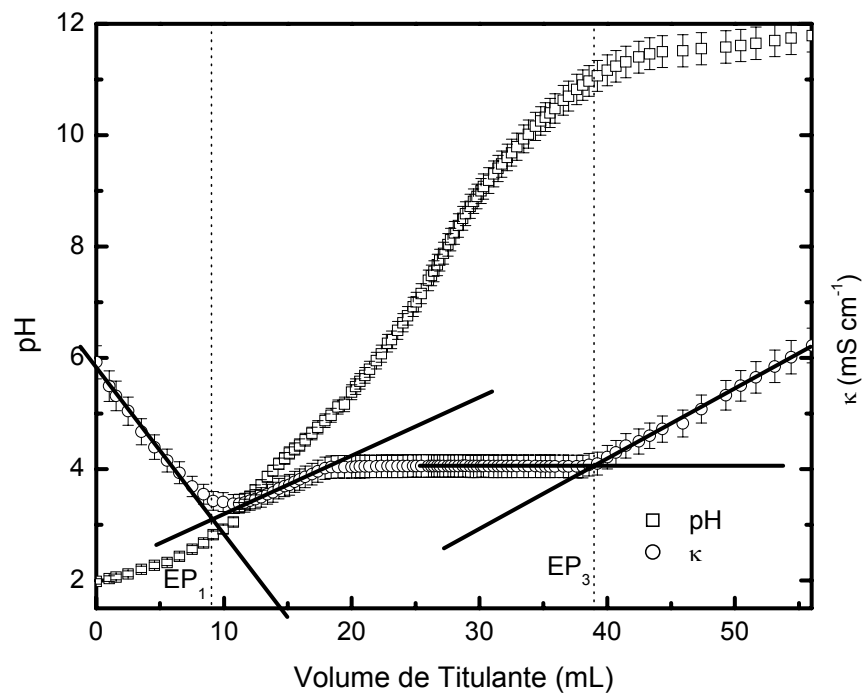
**Amostra Co4**



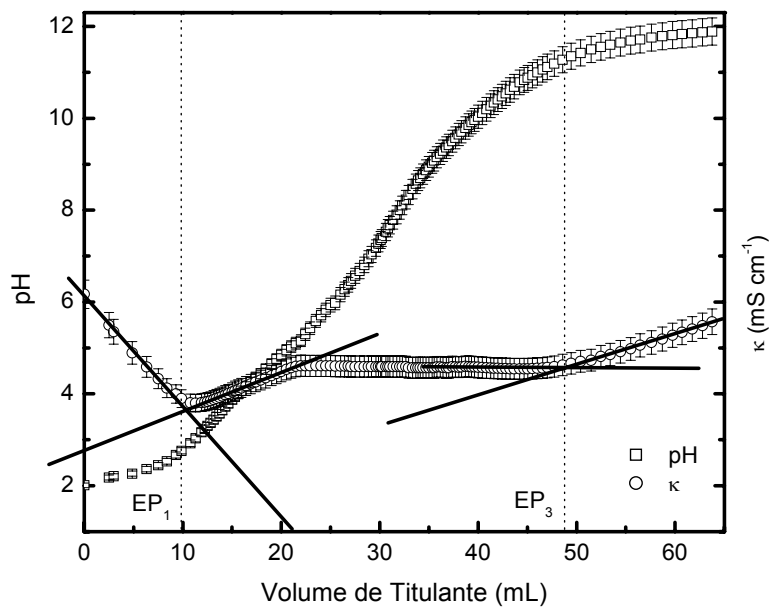
**Amostra Co5**



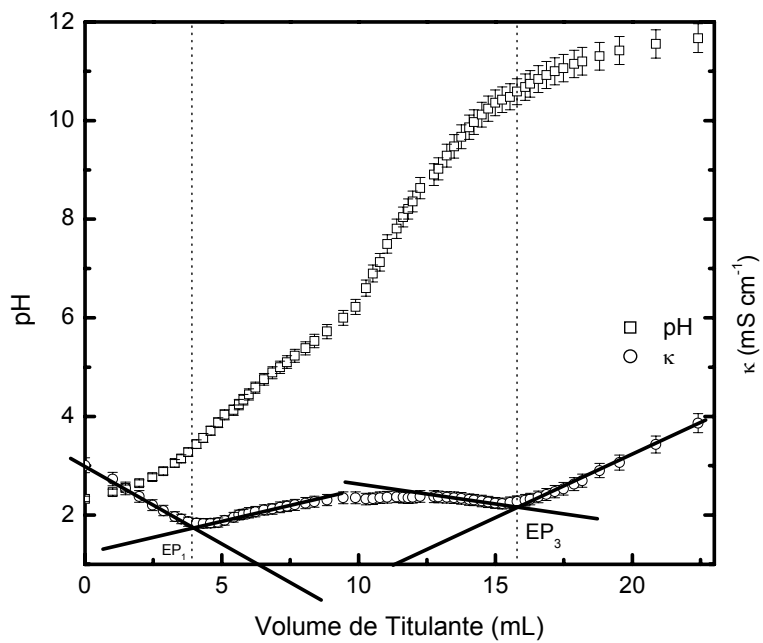
**Amostra Mn1**



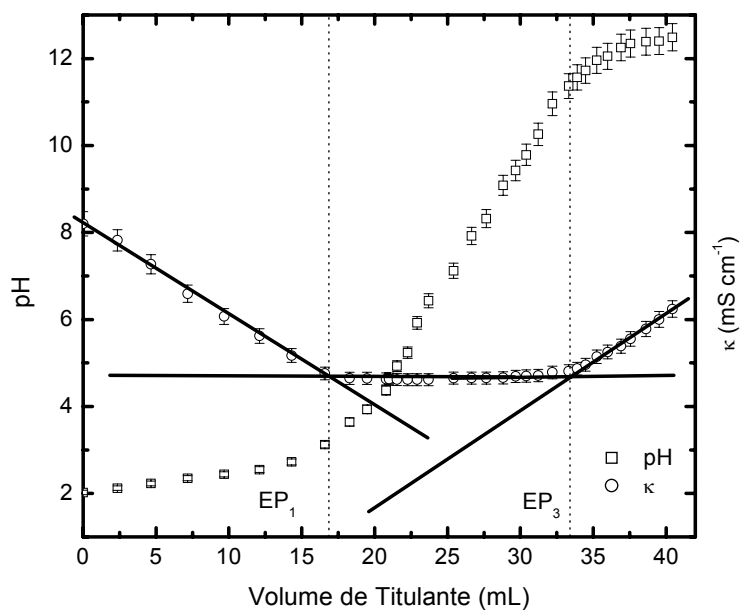
**Amostra Mn2**



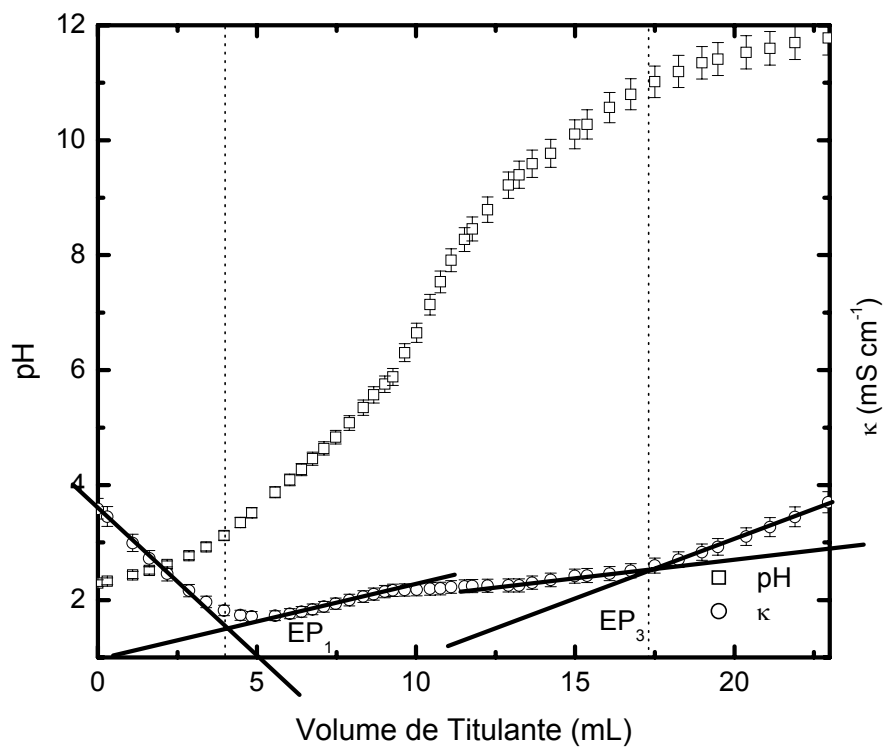
Amostra Mn3



Amostra Cu

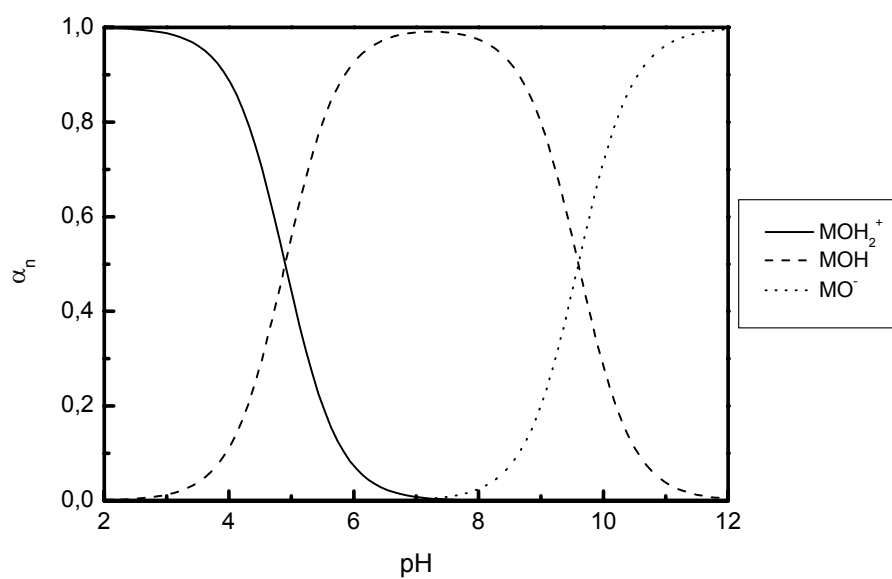
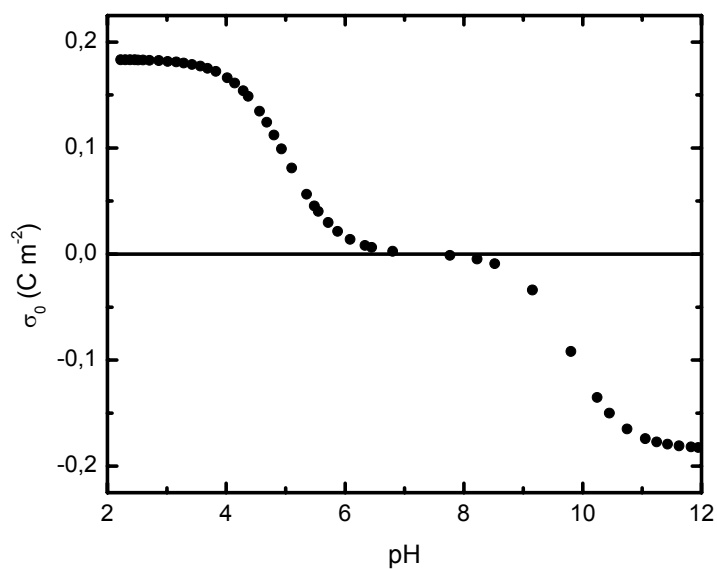


**Amostra Fe**

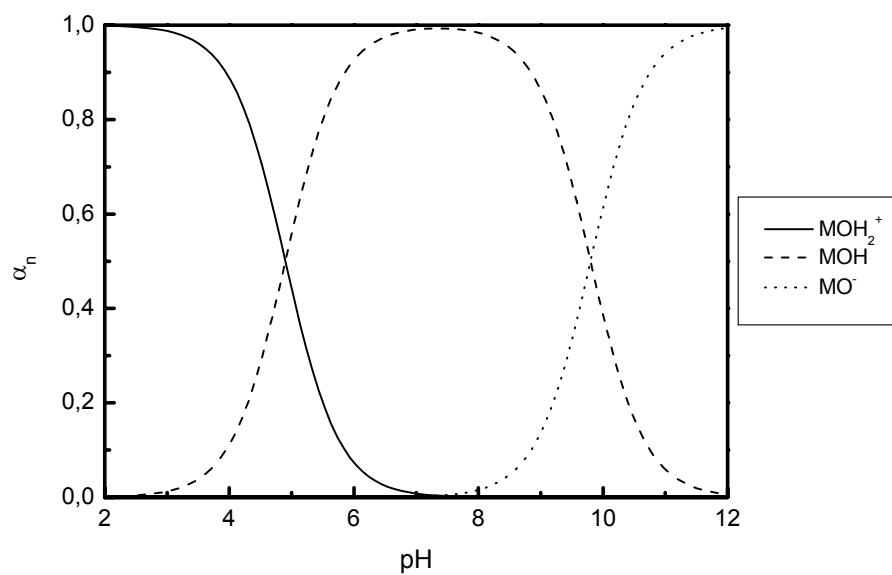
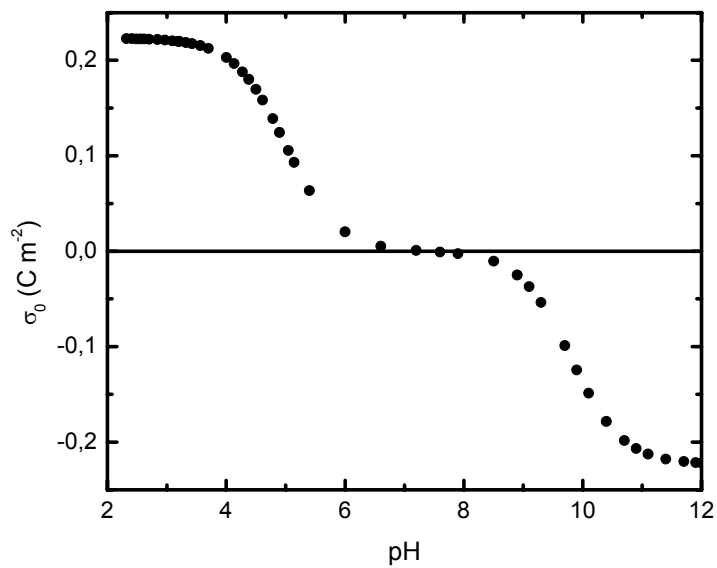


- Caracterização Quantitativa da pH-Dependência da Densidade de Carga Superficial

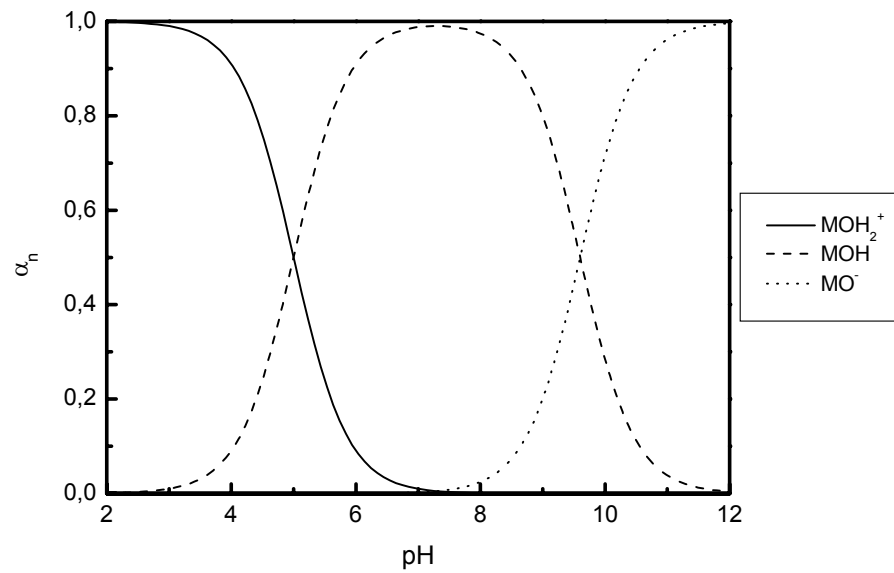
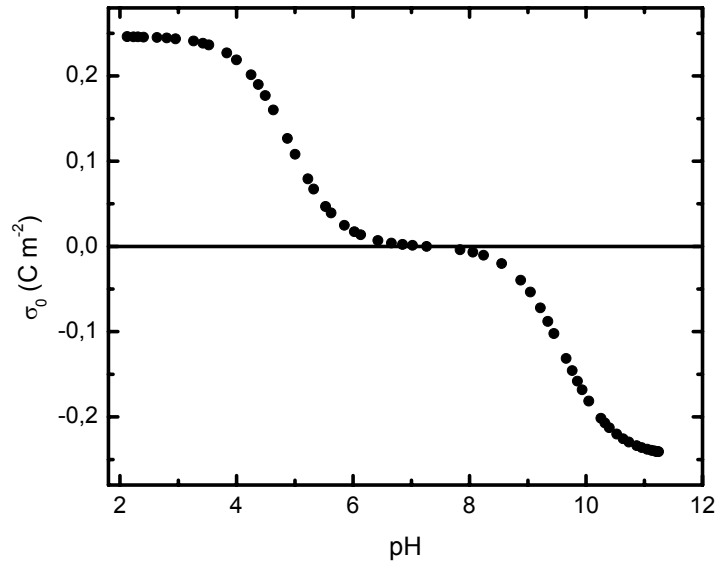
Amostra Co1



**Amostra Co2**

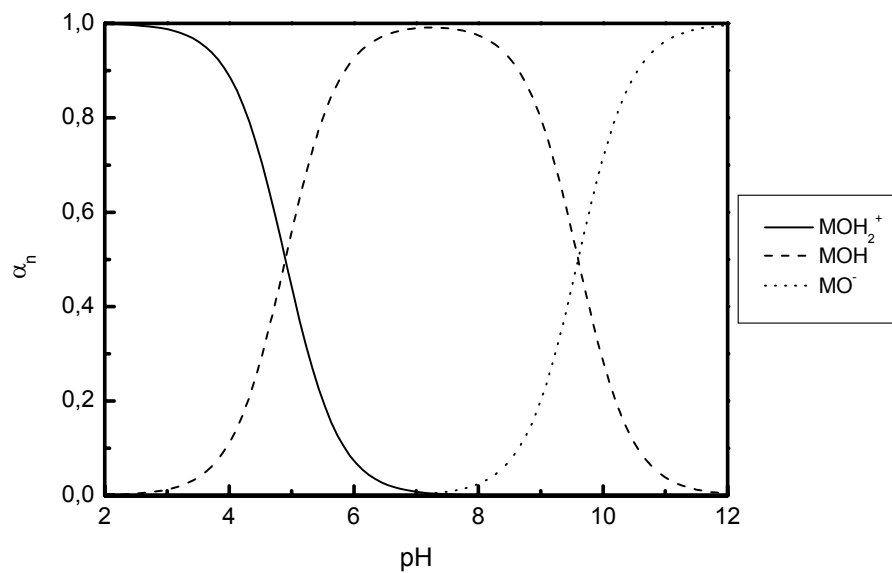
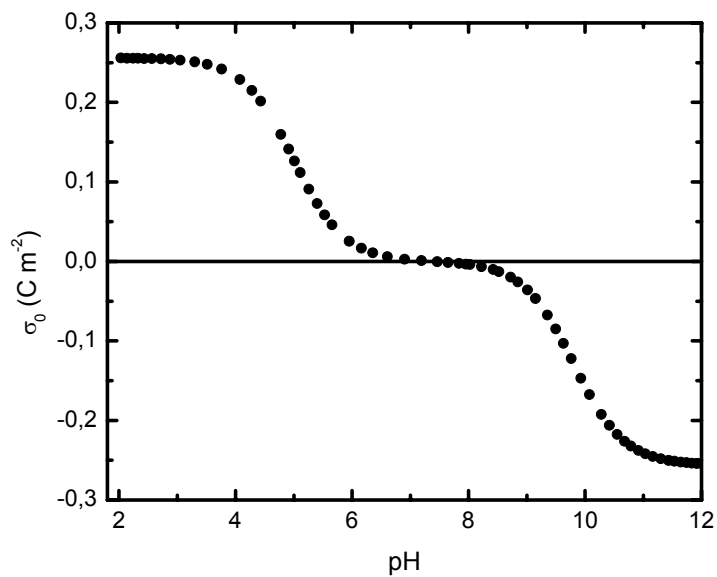


Amostra Co3

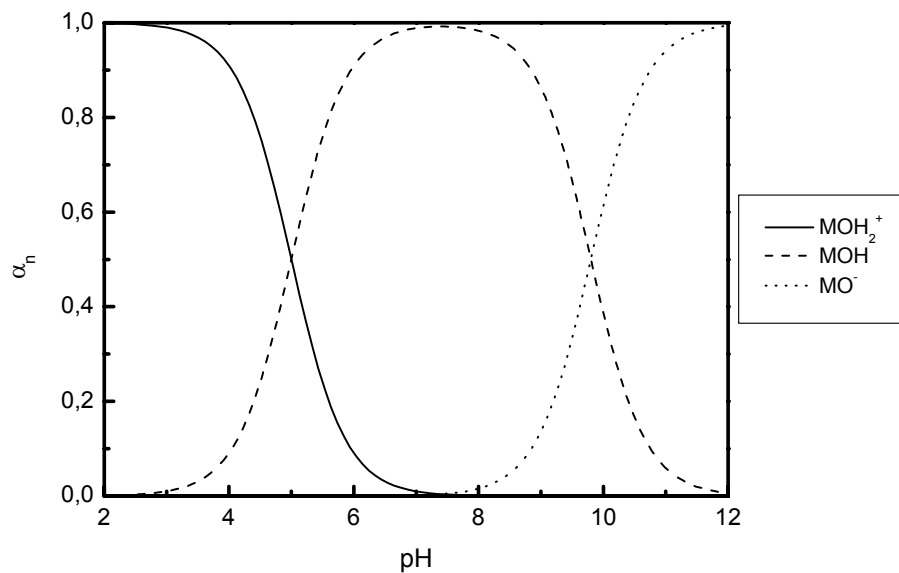
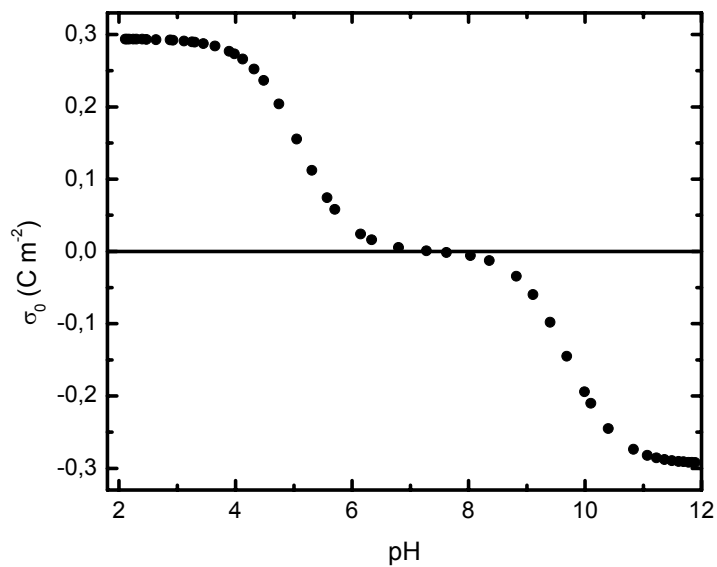




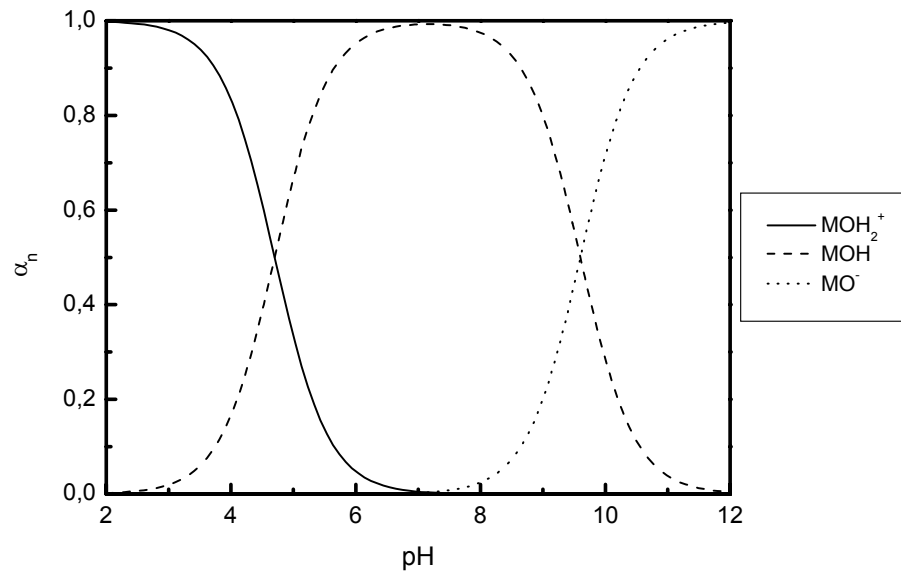
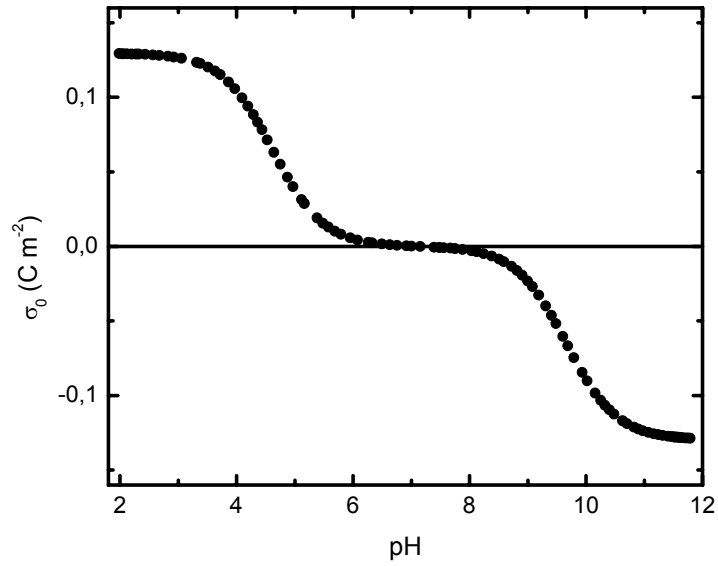
**Amostra Co4**



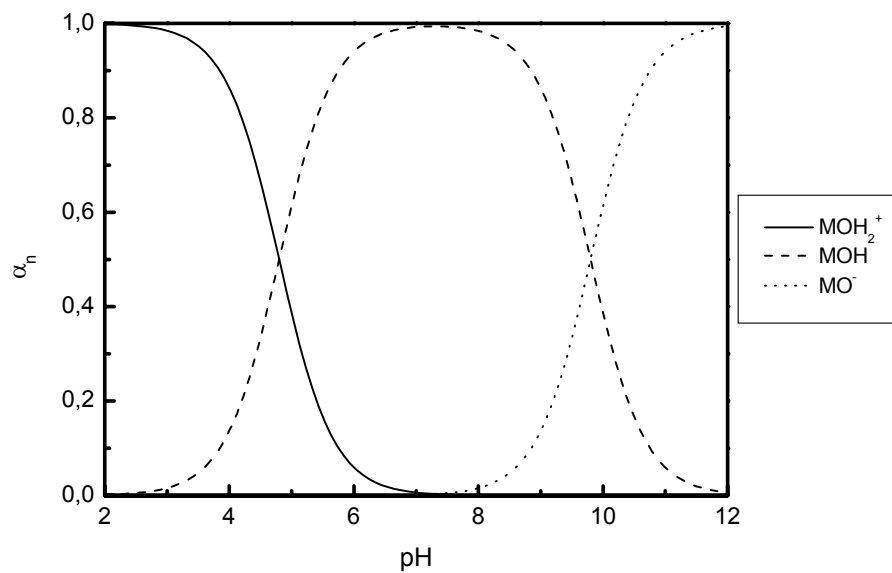
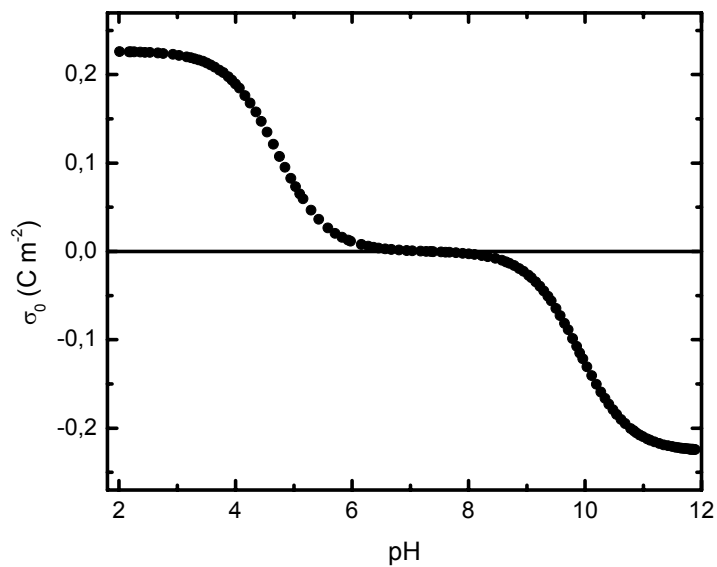
**Amostra Co5**



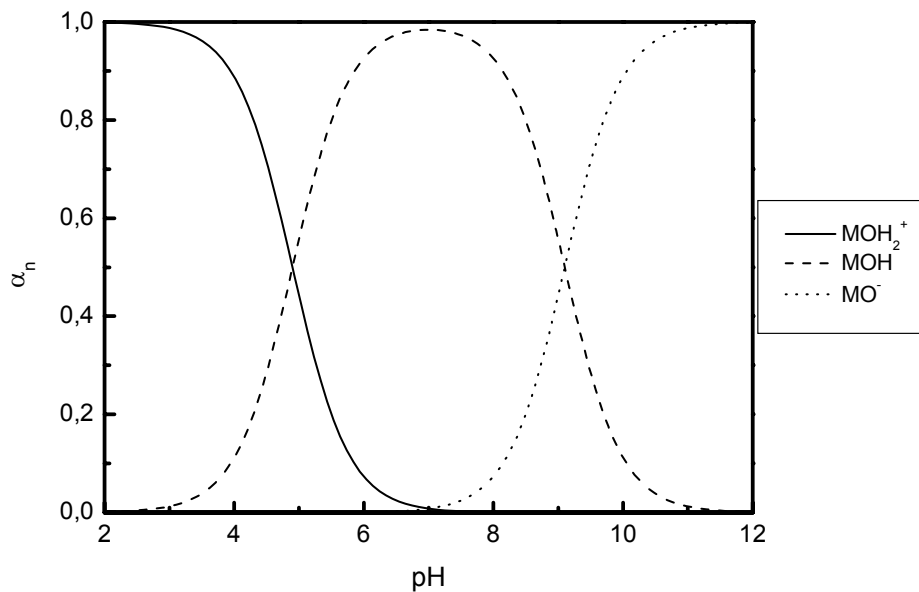
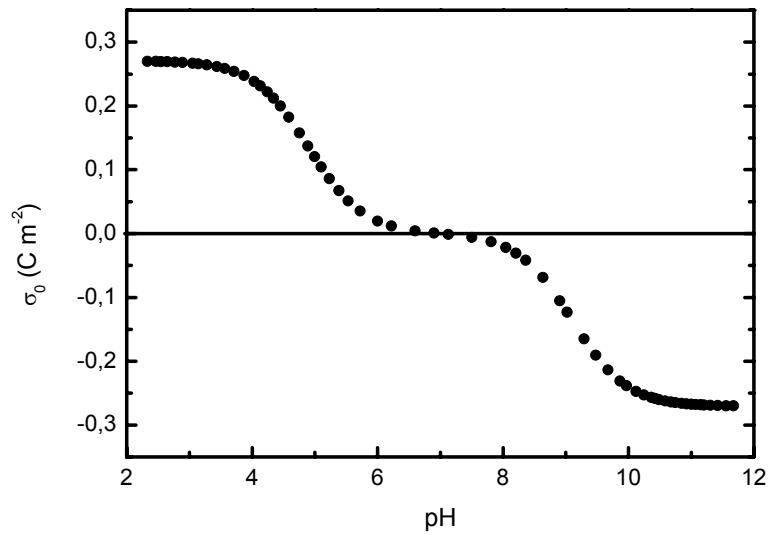
Amostra Mn1



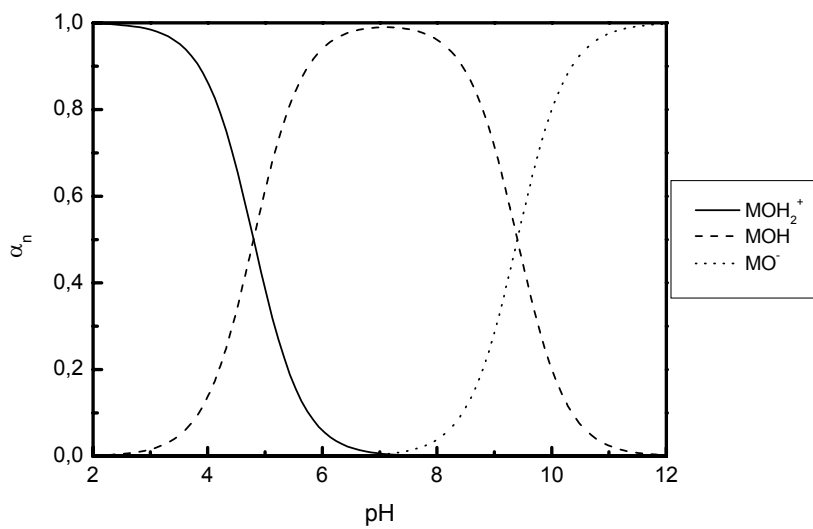
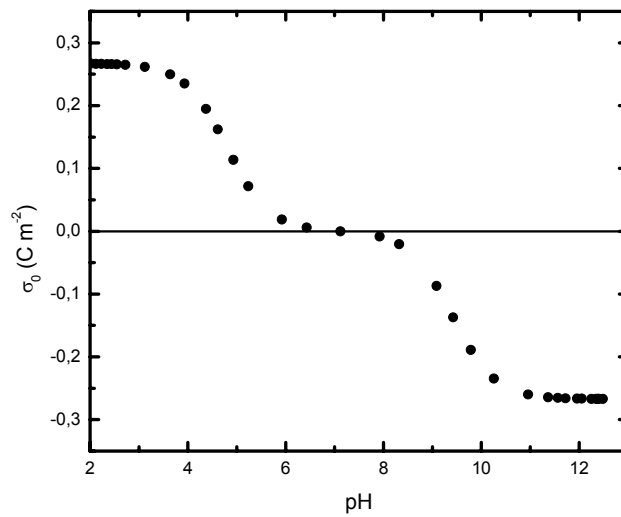
**Amostra Mn2**



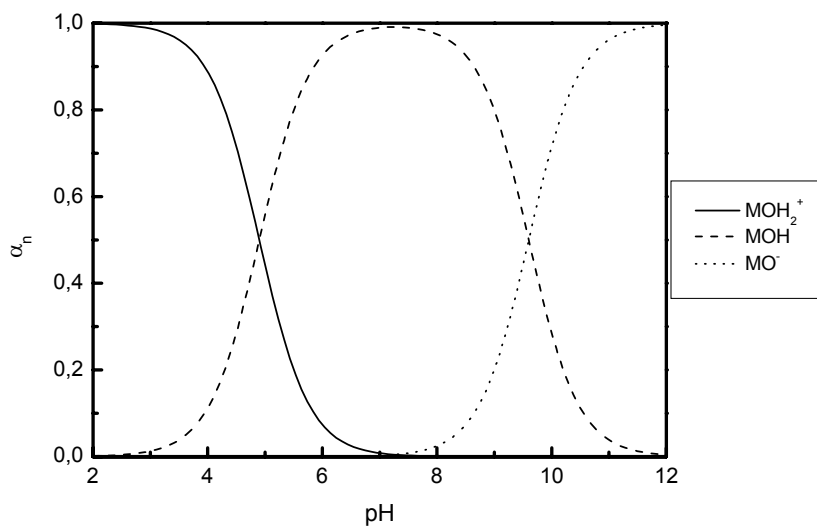
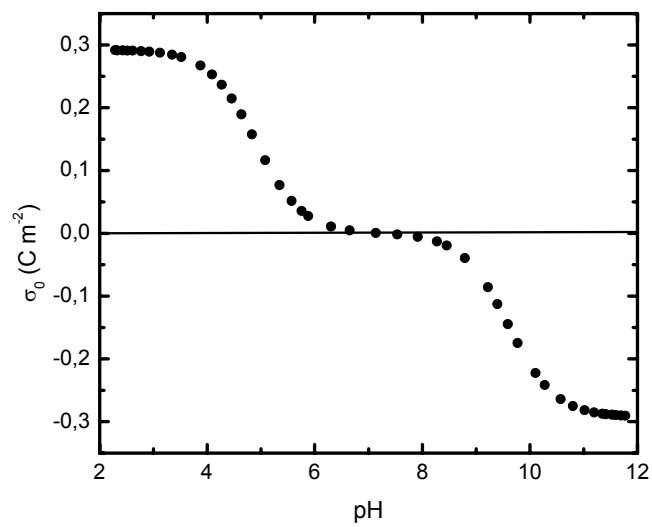
**Amostra Mn3**



**Amostra Cu**



Amostra Fe



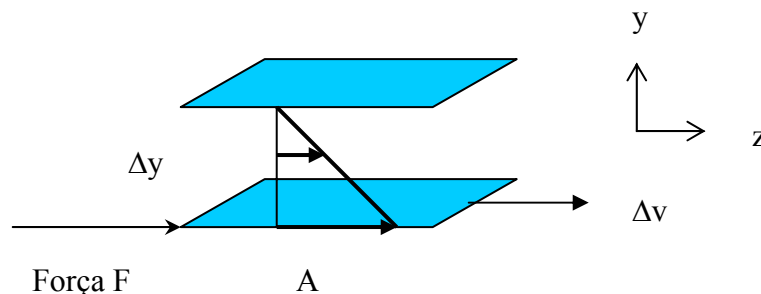
## APÊNDICE E – ASPECTOS BÁSICOS DE REOLOGIA

Em linhas gerais, conceituam-se como fluidos os sistemas que tendem a escoar mediante uma tensão de cisalhamento. Durante o escoamento esses materiais deformam-se continuamente a uma taxa proporcional à força cisalhante. A resistência intrínseca ao escoamento é uma propriedade interna dos fluidos reais conhecida como viscosidade. Nos gases, ela está intimamente ligada à transferência de impulso devido à agitação molecular enquanto que nos líquidos relaciona-se às interações coesivas entre as moléculas.

Diversos modelos têm sido desenvolvidos no sentido de se descrever a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação do fluido. O modelo Newtoniano é o mais simples e pode ser empregado a uma ampla variedade de fluidos de importância geral como gêneros agrícolas e produtos alimentícios. No entanto, para outros tipos de materiais, modelos mais complexos precisam ser concebidos.

### 1. FLUIDOS NEWTONIANOS

A aplicação de uma tensão de cisalhamento em um fluido pode ser representada pela situação hipotética exibida na figura 1. Um fluido Newtoniano ideal é alocado entre uma placa plana inferior estacionária e outra superior que está se movendo a uma velocidade  $v_p$  em  $\text{m s}^{-1}$  (na direção de  $z$ ). O movimento é o resultado de uma força  $F$  em *newtons* que está agindo na direção de  $z$ . Simplificado-se, a situação é idealizada assumindo que as duas placas têm largura e comprimento infinitos, com uma área  $A$  em  $\text{m}^2$ .



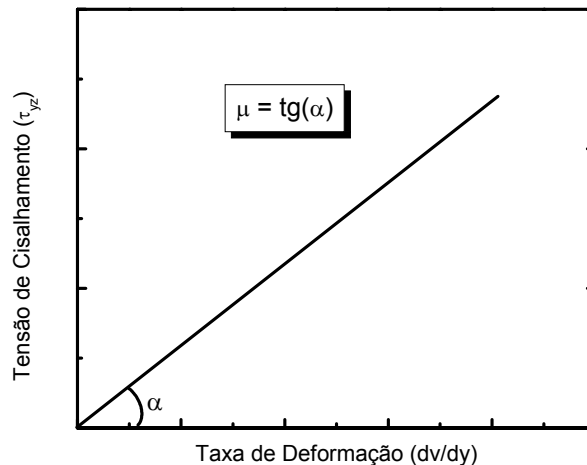
**Figura 1** – Modelo de escoamento de um fluido newtoniano.



A força de cisalhamento aplicada ao fluido,  $\tau_{yz}$  (agindo no plano de  $y$  na direção de  $z$ ) é a força por unidade de área,  $F/A$ . Assume-se ainda que o fluido move-se à mesma velocidade que a placa superior. Assim, a camada de fundo do fluido é estacionária e a superior adquire velocidade  $v_p$ . Nesse fluido Newtoniano ideal a velocidade das sucessivas camadas do fluido aumenta linearmente com a distância da placa estacionária, como mostrado na figura 1. O gradiente é uniforme e igual à derivada da velocidade em relação a  $y$ ,  $dv_z/dy$ . Esse gradiente nada mais é que uma medida da taxa de deformação que está sendo aplicada ao fluido. Para um fluido Newtoniano ideal, a tensão de cisalhamento é função linear da taxa de deformação, em que a constante proporcionalidade,  $\mu$ , é chamada de viscosidade dinâmica do fluido:

$$\tau_{yz} = \mu \frac{dv_z}{dy}. \quad (\text{E.1})$$

Na equação acima,  $\tau_{yz}$  está expressa em  $\text{N m}^{-2}$  e a taxa de deformação em  $\text{s}^{-1}$ . A viscosidade  $\mu$  tem unidade Pa.s. Plotando-se a tensão de cisalhamento em relação à taxa de deformação (Fig. 2), pode-se determinar a viscosidade do fluido newtoniano pela declividade da reta.



**Figura 2** – Curva da tensão de cisalhamento versus a taxa de deformação. Para fluidos newtonianos há dependência linear. A viscosidade  $\mu$  é calculada pela declividade da reta.

## 2. FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS

Nos fluidos não-newtonianos, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação é não-linear. Destacam-se três tipos característicos: os que apresentam propriedades independentes do tempo; os que apresentam propriedades dependentes do tempo; e os viscoelásticos.

### 2.1. Fluidos Não-Newtonianos de Propriedades Independentes do Tempo

São fluidos cujas propriedades reológicas independem do tempo de aplicação da tensão cisalhante. Incluem-se nessa categoria os pseudoplásticos e os fluidos dilatantes. Nos primeiros, a viscosidade diminui à medida que a taxa de cisalhamento aumenta. No repouso esses materiais apresentam um estado desordenado. Quando a força cisalhante atua sobre ele, as partículas tendem a se orientar na direção dessa força. Quanto maior a tensão aplicada, maior será o ordenamento e, portanto, menor será a viscosidade. Polpas de frutas, caldos de fermentação e melão de cana são exemplos de pseudoplásticos. Já nos fluidos dilatantes, a viscosidade aumenta com a tensão de cisalhamento, como evidenciado em soluções de amido e de farinha de milho. Nesses materiais, à medida que se aumenta a força cisalhante, o líquido intersticial que lubrifica a fricção entre as partículas deixa de preencher os espaços vazios devido a um aumento de volume que frequentemente acompanha o fenômeno. Como resultado, ocorre um contato mais direto entre as partículas do material, aumentando-se a viscosidade.

### 2.2. Fluidos Não-Newtonianos de Propriedades Dependentes do Tempo

Alguns fluidos exibem interações não somente do tipo partícula-partícula, mas também do tipo partícula-partícula-tempo. O resultado é a formação de estruturas tridimensionais (*networks*) reversíveis, principalmente via pontes de hidrogênio, se o sistema for aquoso, ou polimerização, que induzem transições de fase originando géis. No entanto, essas interações são fracas (da ordem de  $0,5 k_B T$  por ligação) e podem ser desfeitas aplicando-se continuamente uma tensão de cisalhamento. Esse comportamento é

característico dos líquidos tixotrópicos: no repouso formam géis que quando perturbados, por uma agitação contínua, por exemplo, têm o *network* desfeito tornando-se sóis. Ao cessar-se a perturbação, o fluido recupera paulatinamente sua fase gel original em uma curta escala de tempo. Materiais como tintas, sopas, areia movediça e ketchup são tixotrópicos.



(a)



(b)

**Figura 3** – Exemplo de materiais tixotrópicos não magnéticos: ketchup (a) e tinta (b).

Existem fluidos que apresentam comportamento exatamente oposto ao tixotrópico, ou seja, têm sua viscosidade aumentada com o tempo de aplicação da tensão cisalhante. São os chamados fluidos reopéticos. Esse tipo de comportamento é muito menos comum, mas pode acontecer, por exemplo, em soluções de amido altamente concentradas, acondicionadas em períodos longos de tempo.

### 2.3. Viscoelásticos

Certos materiais unem a viscosidade dos fluidos à elasticidade dos sólidos: os viscoelásticos. Esses sistemas se tratam de dispersões em que no repouso há a presença de redes intermoleculares secundárias, como interações polares ou de *van der Waals*, que conferem uma viscosidade infinita a ele. Se a tensão de cisalhamento aplicada for insuficiente para vencer essas interações, o fluido se deforma elasticamente. Para uma tensão superior à energia da rede intermolecular, o sistema se colapsa convertendo-se irreversivelmente num líquido fluido. São exemplos de viscoelásticos: gelatina, pasta de dente e graxas.