



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE UNB – PLANALTINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

RUTH PINHEIRO MUNIZ

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO COMPORTAMENTO
COLOIDAL DE FERROFLUIDOS AQUOSOS À BASE DE
NANOPARTÍCULAS *CORE@SHELL*, UTILIZANDO ESPALHAMENTO DE
LUZ DINÂMICO E ZETAMETRIA**

ORIENTADOR: Prof. Dr. ALEX FABIANO CORTEZ CAMPOS

PLANALTINA

2022



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE UNB – PLANALTINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

RUTH PINHEIRO MUNIZ

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO COMPORTAMENTO
COLOIDAL DE FERROFLUIDOS AQUOSOS À BASE DE
NANOPARTÍCULAS *CORE@SHELL*, UTILIZANDO ESPALHAMENTO DE
LUZ DINÂMICO E ZETAMETRIA**

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

ORIENTADOR: Prof. Dr. ALEX FABIANO CORTEZ CAMPOS

PLANALTINA

2022

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

PP654e Pinheiro Muniz, Ruth
ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO COMPORTAMENTO
COLOIDAL DE FERROFLUIDOS AQUOSOS À BASE DE NANOPARTÍCULAS
CORE@SHELL, UTILIZANDO ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO E
ZETAMETRIA / Ruth Pinheiro Muniz; orientador Alex Fabiano
Cortez Campos. -- Brasília, 2022.
91 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de Materiais)
-- Universidade de Brasília, 2022.

1. estabilidade coloidal . 2. nanopartículas magnéticas.
3. potencial zeta. 4. temperatura. 5. ferritas de cobalto.
. I. Cortez Campos, Alex Fabiano, orient. II. Título.

Em memória dos meus queridos tios
Pedro Romildo Oliveira Pinheiro
Adalberto Muniz Moreira.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado em condições totalmente diferentes das planejadas e esperadas, dentro de um contexto todo adaptado por conta de uma pandemia. Assim, este projeto somente se tornou possível por conta do suporte fundamental que tive durante todo o processo, por uma série de pessoas.

Primeiramente, agradeço a enorme paciência e apoio dos meus pais, Maria Rita e Aloisio, pois sem o apoio e incentivo deles, nada disso seria possível. Espero poder orgulhá-los da mesma forma que me orgulho de ser filha de vocês, vocês são o meu maior exemplo de luta e perseverança. Gostaria de agradecer aos meus irmãos, Rafael, Heloisa e Gabriel, que são a minha fonte inesgotável de risadas e conforto, junto com a minha cunhada Dangelá, meu sobrinho Miguel e a minha sobrinha Giovana, a quem aguardo ansiosa a chegada na família. Ainda agradeço a minha gatinha Mimi, que me acompanhou nas noites em claro na escrita da dissertação e ajudou no alívio de ansiedade, desde a sua adoção. Ela não sabe ler, mas tenho certeza que entende.

Agradeço todo o incentivo e paciência do meu companheiro Jeferson, que esteve presente durante toda essa trajetória, me dando suporte emocional com inúmeros vídeos de gatinhos e até mesmo me auxiliando na parte estética da pesquisa com todas as ajudas relativas as figuras deste trabalho. Que venham outros anos ao seu lado.

Serei eternamente grata ao meu orientador Prof. Alex por todos os ensinamentos, correções e paciência. Diante do contexto atípico no qual esse mestrado foi realizado, ele sempre esteve prontamente disponível para tirar quaisquer tipos de dúvida. A sua dedicação e paixão pela ciência me inspiram a tornar não apenas uma pesquisadora melhor, mas uma pesquisadora mais humana. Obrigada pela oportunidade de ser sua orientanda.

Agradeço ao Grupo de Fluidos Complexos, entre professores, doutores/doutorandos, mestres/mestrandos e técnicos. Em especial, gostaria de agradecer ao doutor Guilherme Gomide por todo o apoio e paciência com as medidas de magnetismo; além dos meus companheiros mestrandos que encaram a pós-graduação em meio a uma pandemia igual a mim.

Tão importante quanto os aqui já citados, agradeço ao meu incrível e diverso conjunto de amigos. Sejam os de longa data ou mesmo que conheci ainda esse ano. Os que moram em Brasília ou espalhados pelo globo. Obrigada por todo o companheirismo, seja conversando trivialidades, compartilhando séries e livros, notícias, dúvidas, anseios, tristezas e alegrias. Vocês dividem o peso do mundo comigo.

Agradeço as agências financiadoras CAPES e CNPQ, além da Universidade de Brasília e o Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais. E por último, mas não menos importante, o meu muito obrigada a todos os funcionários e servidores da UnB, em especial do campus FUP, que permaneceram trabalhando presencialmente para manter os laboratórios abertos, possibilitando assim que, professores, estudantes e pesquisadoras como eu pudessem continuar sua pesquisa.

*"We're all stories in the end.
Just make it a good one, eh?"
The Doctor (Doctor Who)*

RESUMO

Nanocoloides magnéticos ou ferrofluidos são dispersões ultraestáveis de nanopartículas magnéticas (NP's) em líquido carreador específico. Essa classe de materiais ganhou visibilidade por seu alto potencial de aplicabilidade. Atualmente, NP's carregadas têm sido utilizadas para aumentar eficiência de dispositivos de conversão de energia de pequeno porte, por exemplo. Neste sentido, o presente trabalho buscou investigar os efeitos da temperatura no comportamento coloidal de ferrofluidos aquosos, como base para possíveis aplicações tecnológicas em dispositivos termoelétricos. Para isso, foram elaboradas amostras de ferrofluidos à base de NP's *core@shell* do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, via coprecipitação hidrotérmica, sendo uma estabilizada em meio ácido (R_2D_2) e outra em meio fracamente alcalino após processo de citratação ($\text{R}_2\text{D}_2\text{Cit}$). As amostras foram caracterizadas em termos de estrutura, morfologia e composição por meio das técnicas de DRX, MET e EAA. O comportamento magnético foi investigado por magnetometria SQUID. O estudo do efeito da temperatura no comportamento coloidal, na faixa de 25 a 60°C, foi realizado via Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e potencial zeta (ζ), investigando-se os efeitos de força iônica, natureza do co-íon (Na^+ e TMA^+) e pH. Os diâmetros hidrodinâmicos obtidos revelaram que todas as amostras são compostas de agregados de NP's. O aumento da força iônica ocasionou em geral um aumento do tamanho dos agregados, enquanto a temperatura não impactou significativamente. A amostra R_2D_2 com co-íon TMA^+ mostrou-se mais estável nas condições do estudo. Foi verificada para todas as amostras uma redução do ζ com a temperatura, comportamento dominado pela redução de viscosidade do dispersante. A amostra com o co-íon Na^+ exibiu maior tanto maior valor absoluto quanto maior variação de ζ com a temperatura, associado a seu menor raio hidrodinâmico e maior mobilidade iônica, respectivamente. O aumento do pH diminuiu (aumentou) o módulo de ζ da amostra R_2D_2 em meio ácido (básico) e aumentou o módulo de ζ da amostra $\text{R}_2\text{D}_2\text{Cit}$. Por fim, os resultados obtidos fornecem importantes informações que permitem compreender o efeito da temperatura no comportamento coloidal de ferrofluidos para futuras aplicações em termoeletricidade.

Palavras-chaves: estabilidade coloidal, nanopartículas magnéticas, potencial zeta, temperatura, carga superficial, ferritas de cobalto.

ABSTRACT

Magnetic nanocolloids or ferrofluids are ultrastable dispersions of magnetic nanoparticles (NP's) in a specific carrier liquid. This class of materials has gained visibility due to its applicability. Nowadays, charged NP's are used to increase the efficiency of energy conversion devices. In this regard, the present work sought to investigate the effect of temperature on the behavior of colloidal stability of aqueous ferrofluid, as a basis for possible technological applications in thermodiffusion and thermoelectricity devices. To do so, an aqueous ferrofluid with *core@shell* NP's based on $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was synthesized via hydrothermal coprecipitation method, with one sample stabilized in an acid medium (R_2D_2) and another in a slightly alkaline medium, after a citration process ($\text{R}_2\text{D}_2\text{Cit}$). For structural, morphological, and chemical characterization the XRD, TEM, and AAS techniques were performed. The magnetic behavior was investigated with the SQUID magnetometry. Studies of the effect of temperature on colloidal behavior were carried out using the Dynamic Light Scattering (DLS) and zeta potential (ζ) techniques, in the 25 to 60°C range, investigating the effects of ionic strength, nature of the co-ion (Na^+ and TMA^+) and pH. The samples show that the hydrodynamic diameters obtained are composed of NP's aggregates. The higher ionic strength is responsible for an increase in the size of the aggregates, while temperature does not significantly influence it. The R_2D_2 sample with TMA^+ co-ion showed more stability under the study conditions. Regardless of the sample, it was possible to observe a reduction of the ζ with temperature. The viscosity of the dispersion medium dominates this behavior. Associated with the smaller hydrodynamic radius and ionic mobility, the Na^+ sample exhibits a higher value of ζ and $\Delta\zeta$ with temperature, respectively. The increase in pH decreased (increased) the ζ in the sample R_2D_2 acid medium (alkaline) and increase the ζ from the sample $\text{R}_2\text{D}_2\text{Cit}$. Finally, the obtained results provide important information that allows the understanding of the role of the temperature on the colloidal behavior of ferrofluids for future applications in thermoelectricity.

Key words: colloidal stability, magnetic nanoparticles, zeta potential, cobalt ferrites, temperature, surface charge.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo da Dupla Camada Elétrica (EDL) e os respectivos planos teóricos. (Fonte: Paz, J. 2022.)	27
Figura 2: Perfis de potencial de interação de par de ferrofluido de dupla camada elétrica em função do pH (CAMPOS et al., 2009).	30
Figura 3: Modelo teórico da extensão da dupla camada elétrica, (a) aproximação de Hückel, (b) aproximação de Smoluchowski. (Fonte: Paz, J. 2022.)	37
Figura 4: Etapas de caracterização físico-química e coloidal deste trabalho...	38
Figura 5: Desenho esquemático de síntese via coprecipitação hidrotérmica. (Fonte: Muniz, R.; Paz, J. 2022)	41
Figura 6: Desenho esquemático da etapa de funcionalização das nanopartículas com íon citrato. (Fonte: Muniz, R.; Paz, J. 2022)	42
Figura 7: Desenho esquemático do antes e depois da funcionalização da superfície uma partícula, (a) partícula com carga superficial envolto de co-íons negativos, amostra R ₂ D ₂ (b) nanopartícula após processo de citratação, R ₂ D ₂ cit. (Fonte: Muniz, R.; Paz, J. 2022)	43
Figura 8: Modelo de nanopartícula <i>core@shell</i> , núcleo CoFe ₂ O ₄ recoberta com a casca de maguemita @ γ -Fe ₂ O ₃ . (Fonte: Muniz, R. 2022)	47
Figura 9: Equipamento SQUID e uma amostra inserida (Fonte: Gomide, G. 2022).	49
Figura 10: Equipamento <i>ZetaSizer Nano ZS90</i> e cubetas de quartzo e <i>DTS1070</i> da <i>Malvern® Instruments</i> . (Fonte: <i>Malvern Panalytical Company</i>)	51
Figura 11: Desenho esquemático para ajuste de força iônica com diferentes co-íons. (Fonte: Muniz, R.; Paz, J. 2022.)	52
Figura 12: Desenho esquemático para ajuste de força iônica da amostra citratada. (Fonte: Muniz, R.; Paz, J. 2022.)	52
Figura 13: Difrátograma de Raios X das amostras R ₂ D ₂ (em preto) e R ₂ D ₂ cit (em vermelho) com picos indexados a partir dos índices de Miller; os picos das tabelas ICDD estão na linha de base nas cores cinza (cristal) e preta (cristal).	54
Figura 14: Micrografias obtidas via MET das amostras (a) R ₂ D ₂ e (b) R ₂ D ₂ cit, respectivamente.	55
Figura 15: Histograma de distribuição de tamanhos ajustados a função de distribuição Log-Normal, das amostras (a) R ₂ D ₂ e (b) R ₂ D ₂ cit.	56
Figura 16: Ciclos de histerese das amostras R ₂ D ₂ e R ₂ D ₂ Cit, em baixa temperatura (5 K) e temperatura ambiente (300 K).	58
Figura 17: Curva de histerese em baixa temperatura das amostras R ₂ D ₂ e R ₂ D ₂ Cit em pó.	59
Figura 18: Coercividade experimental em função da temperatura. As linhas representam o ajuste com a lei de Kneller para as amostras R ₂ D ₂ e R ₂ D ₂ Cit.	59
Figura 19: Função de correlação do campo elétrico para a amostra R ₂ D ₂ NaNO ₃ nas respectivas concentrações iônicas 10 ⁻³ , 10 ⁻² e 10 ⁻¹ mol/L.	61
Figura 20: Função de correlação do campo elétrico para a amostra R ₂ D ₂ TMANO ₃ nas respectivas concentrações iônicas 10 ⁻³ , 10 ⁻² e 10 ⁻¹ mol/L.	62
Figura 21: Gráfico do índice de polidispersão (PDI) em função da temperatura das amostras R ₂ D ₂ NaNO ₃ e R ₂ D ₂ TMANO ₃	62

Figura 22: Distribuição da intensidade pelo tamanho para amostras estabilizadas com NaNO ₃ em diferentes temperaturas.....	63
Figura 23: Distribuição da intensidade pelo tamanho para amostras estabilizadas com TMANO ₃ em diferentes temperaturas.....	64
Figura 24: Z_{AVE} em função da temperatura para amostras (a) R ₂ D ₂ NaNO ₃ e (b) TMANO ₃ em diferentes forças iônicas.....	65
Figura 25: <i>Derived Count Rate</i> em função da variação da temperatura (T) para as amostras (a) R ₂ D ₂ NaNO ₃ e (b) TMANO ₃ em diferentes forças iônicas.	67
Figura 26: Função de correlação do campos elétrico para a amostra R ₂ D ₂ Cit nas respectivas concentrações iônicas (a) 6x10 ⁻³ , (b) 6x10 ⁻² e (c) 6x10 ⁻¹ mol/L. ...	68
Figura 27: Gráfico do índice de polidispersão (PDI) em função da temperatura (T) da amostra R ₂ D ₂ cit em diferentes forças iônicas 6x10 ⁻³ , 6x10 ⁻² e 6x10 ⁻¹ mol/L.	69
Figura 28: Distribuição da intensidade pelo tamanho para amostra R ₂ D ₂ cit em diferentes temperaturas, nas forças iônicas (a) 6x10 ⁻³ , (b) 6x10 ⁻² e (c) 6,0x10 ⁻¹ mol/L respectivamente.	70
Figura 29: (a) Z_{AVE} e (b) <i>Derived Count Rate</i> em função da temperatura para a amostra R ₂ D ₂ cit em diferentes forças iônicas.....	71
Figura 30: Potencial zeta em função da temperatura estabilizadas com (a) NaNO ₃ e (b) TMANO ₃ em diferentes forças iônicas.	72
Figura 31: Influência da natureza do co-íon no potencial zeta em função da temperatura, em diferentes forças iônicas (a) 10 ⁻³ (b) 10 ⁻² e (c) 10 ⁻¹ mol/L.	73
Figura 32: Variação percentual da viscosidade (η) e permissividade elétrica (ϵ_r) do meio em função da temperatura (HAYNES, 2015).	74
Figura 33: Potencial zeta da amostra R ₂ D ₂ NaNO ₃ 10 ⁻³ mol/L em função da temperatura em diferentes pH's.	77
Figura 34: Potencial zeta da amostra R ₂ D ₂ TMANO ₃ 10 ⁻³ mol/L em função da temperatura em diferentes pH's.	78
Figura 35: Diagrama de especiação da superfície das nanopartículas de ferrofluidos aquosos, em que $\equiv MOH_2^+$, $\equiv MOH$ e $\equiv MO^-$ são os sítios superficiais (CAMPOS et al., 2009).	79
Figura 36: Potencial zeta da amostra R ₂ D ₂ NaNO ₃ em força iônica de 10 ⁻³ mol/L em função do pH em diferentes temperaturas.....	80
Figura 37: Potencial zeta da amostra R ₂ D ₂ TMANO ₃ em força iônica de 10 ⁻³ mol/L em função do pH em diferentes temperaturas.....	81
Figura 38: Potencial zeta das amostras funcionalizadas com íon citrato em diferentes temperaturas, nas forças iônicas 6x10 ⁻³ , 6x10 ⁻² e 6x10 ⁻¹ mol/L.	82
Figura 39: Condutividade em função da temperatura (T) da amostra R ₂ D ₂ Cit em diferentes força iônicas.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Volume molar da maguemita e ferrita de cobalto.....	47
Tabela 2: Diâmetros obtidos a partir das técnicas de DRX e MET, com polidispersão.....	56
Tabela 3: Fração volumétrica e molar do EAA	57
Tabela 4: Dados de magnetização obtidos a partir das técnicas de magnetometria SQUID	60
Tabela 5: $\Delta\zeta$ em função da força iônica.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\langle a \rangle$: parâmetro de malha

a : raio

A : constante de Hamaker

b : constante dependente do equipamento

\bar{B} : coeficiente adimensional dependente de kD

d_0 : diâmetro característico

D : distância em nanometro

DCR : taxa de contagem derivada "*derived count rate*"

DES : solvente eutético profundo "*Deep Eutetic Solvent*"

d_{hkl} : distância interplanar

DLS : Espalhamento de luz dinâmico "*Dynamic Light Scattering*"

$DLVO$: teoria nomeada em homenagem aos cientistas Derjaguin, Landau, Vervee e Overbeek

d_{rx} : diâmetro cristalino

DRX : Difração de raio X

D_i : coeficiente de difusão

E : campo elétrico

e : carga elementar

EAA : Espectroscopia de absorção atômica

$EDL-MF$: fluido magnético de dupla camada elétrica "*Electric Double Layered – Magnetic Fluid*"

ELS : Espalhamento de luz eletroforético

$f(\kappa\alpha)$: função de Henry

H : campo magnético

H_c : campo coercivo

I : força iônica

$ICDD$: Centro Internacional de Dados de Difração "*International Center of Diffraction Data*"

IL : líquido iônico "*Ionic liquid*"

k : fator de correção

K : constante de anisotropia
 k_b : constante de Boltzmann
 M : magnetização
 MET : Microscopia eletrônica de transmissão
 M_r : Magnetização remanente
 M_s : Magnetização de saturação
 nm : unidade de medida nanômetro
 η : viscosidade
 n_0 : índice de refração
 N_A : constante de Avogadro
 n_c e n_s : número de átomos por malha no core e shell.
 PCN : ponto de carga nula
 PDI : índice de polidispersão
 PIE : ponto isoelétrico
 pK_1 e pK_2 : cologaritmo das constantes de equilíbrio do processo de protonação/desprotonação
 q : vetor espalhamento
 R_2D_2 : coloide magnético estabilizado em meio ácido
 $R_2D_2cit.$: coloide magnético funcionalizado, estabilizado em meio fracamente alcalino.
 T : Temperatura
 U_{ele} : potencial de interação elétrica repulsiva
 U_{mag} : potencial dipolar magnético
 U_{vdw} : potencial atrativo do tipo van der Waals
 v : velocidade da partícula
 $x-DLVO$: teoria DLVO estendida
 Z_{AVE} : Diâmetro hidrodinâmico
 ζ : Potencial zeta
 $\Delta\zeta$: Variação do potencial zeta
 θ : ângulo de espalhamento
 σ : grau de polidispersão

σ_0 : densidade de carga superficial

λ : radiação utilizada

λ_0 : comprimento da onda da luz no vácuo

ψ_0 : Potencial elétrico da superfície da partícula

ψ_d : Plano de Stern

β : largura meia altura do pico de Bragg

χ_m : fração molar

ϵ_r : permissividade elétrica do meio

ϵ_0 : permissividade elétrica do vácuo

ϕ_c e ϕ_s : fração volumétrica do núcleo e da superfície.

ϕ : fração volumétrica da partícula

γ : acoplamento magnético

κ^{-1} : comprimento de Debye

$\kappa\alpha$: parâmetro de Debye

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	13
1. Introdução	18
2. Objetivos	22
2.1. Objetivos Gerais	22
2.2. Objetivos Específicos	22
3. Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica	23
3.1. Nanocoloides	23
3.2. Ferrofluidos	24
3.3. Origem da Dupla Camada Elétrica	26
3.4. Estabilidade Coloidal	28
3.5. Estudos de Estabilidade Coloidal	30
3.5.1. Espalhamento de Luz Dinâmico	32
3.5.2. Potencial zeta – Espalhamento de Luz Eletroforético	34
4. Materiais e métodos	38
4.1. Materiais utilizados	39
4.2. Síntese	40
4.3. Caracterização estrutural, morfológica, de composição e magnética	43
4.3.1. Difração de Raios X	43
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão	45
4.3.3. Espectroscopia de Absorção Atômica	46
4.3.4. Magnetometria SQUID	48

4.4.	Ensaio de estabilidade coloidal.....	50
5.	Resultados e Discussão	54
5.1.	Caracterização estrutural, morfológica, de composição e magnética	54
5.1.1.	Difração de Raios X	54
5.1.2.	Microscopia Eletrônica de Transmissão	55
5.1.3.	Espectroscopia de Absorção Atômica	57
5.1.4.	Magnetometria SQUID	57
5.2.	Ensaio de estabilidade coloidal.....	60
5.2.1.	Espalhamento de Luz Dinâmico.....	60
5.2.1.1.	Amostras estabilizadas em meio ácido	60
5.2.1.2.	Amostra funcionalizada com íon citrato.....	68
5.2.2.	Potencial zeta	72
5.2.2.1.	Amostras estabilizadas em meio ácido	72
5.2.2.2.	Amostra funcionalizada com íon citrato.....	81
6.	Conclusão e Perspectivas	84
7.	Referências Bibliográficas	88

1. Introdução

A humanidade manipula materiais desde o início dos tempos, de acordo com a disponibilidade, necessidade e habilidade. Estágios da civilização são nomeados de acordo com novas descobertas e manuseio de ferramentas, como por exemplo, Idade da Pedra Lascada, da Pedra Polida, Metais, entre outros (MIODOWNIK, 2014). Hoje, se vivencia a era da nanotecnologia e com seu avanço há possibilidade de se resolver vários problemas da nossa sociedade a partir do desenvolvimento de pesquisa de base até a sua aplicabilidade (MANOHARAN, 2008).

Como pilar fundamental, a nanotecnologia promete ser uma ferramenta que agrega valor e usabilidade, seja para aplicações biológicas, energéticas ou de materiais (MANGEMATIN; WALSH, 2012). Essa tem sido uma das principais áreas de investimento e atenção dos últimos anos, por conta do seu grande e diverso potencial de utilidade. Os investimentos chegam a ser de aproximadamente \$1 bilhão por ano, em países como Estados Unidos e Japão, assim como na região da Europa (BHUSHAN, 2017).

Entretanto, a manipulação da nanoescala, mesmo que de forma não intencional, não é recente, já que existem evidências coletadas a partir de técnicas de análises não destrutivas em peças de museus, da presença de nanopartículas de ouro com objetivo de alcançar diferentes cores (ALBÉRIC et al., 2015). Ainda, artefatos do Império Egípcio associam o uso de nanopartículas de ouro e prata, junto ao mineral cuprita para obtenção do bronze preto (AUCOUTURIER et al., 2010). O Copo de Licurgo é um famoso exemplo, pois apresenta diferentes colorações dependendo do ângulo da luz incidente, comportamento conhecido como dicroísmo. O fenômeno é conhecido em coloides do tipo metálicos e técnicas de análise também conseguiram encontrar nanopartículas de ouro e prata em sua composição (FREESTONE et al., 2007).

Outros exemplos do desenvolvimento de estudos dentro da nanotecnologia entre as áreas brevemente citadas são: aplicações biológicas do uso de nanopartículas magnéticas de ferro para medicina regenerativa, substituição ou reparo, de tecidos (LIU et al., 2019) e tratamento e diagnóstico

de doenças (CHATTERJEE et al., 2014). Também existem propostas para soluções ambientais onde nanopartículas magnéticas são utilizadas para remoção de metais tóxicos e remediação de águas residuais (CAMPOS et al., 2019). Outra área de aplicação é a de construção/engenharia civil, em que o uso de nanomateriais podem oferecer materiais de maior performance e resistência, aliados de menor estrutura e peso (DANIYAL; AZAM; AKHTAR, 2018). O mesmo se dá em relação ao desenvolvimento de dispositivos na área de informática para armazenamento, células de memória ou peças para supercomputadores (GUND et al., 2020). Assim, a nanotecnologia busca por sistemas, equipamentos e dispositivos mais eficientes a partir dos efeitos específicos encontrados na escala nanométrica, sendo algumas dessas propriedades: maior área superficial e atividade catalítica, além da observação de fenômenos quânticos associados (BHUSHAN, 2017).

Em busca de alternativas para diversificação a ampliação da atual matriz energética, encontram-se materiais promissores para o desenvolvimento e aumento de performance de dispositivos de conversão de energia para produção de eletricidade. Nesse contexto se inserem os dispositivos termoelétricos, que são baseados na geração de energia elétrica a partir de um gradiente de energia térmica (VASILAKAKI et al., 2020, p.). Sistemas de nanopartículas magnéticas dispersas em líquidos iônicos mostram o aumento de eficiência termoelétrica desses dispositivos (VASILAKAKI et al., 2020), principalmente no caso de dispositivos de pequeno porte (*small devices*). Solventes eutéticos profundos (*Deep Eutetic Solvents*) são outro tipo de solvente que, por serem de baixo custo e considerados “ecologicamente corretos” devido à sua baixa toxicidade, podem oferecer uma boa alternativa para o desenvolvimento destes sistemas (TOMÉ et al., 2018).

A utilização de nanopartículas em coloides carregados pode modificar o potencial termoelétrico total desses tipos de dispositivos, de modo que ferrofluidos são materiais promissores para este fim. Para tais aplicações, por exemplo, são necessários materiais que possuam um alto coeficiente de *Soret*. Nanopartículas de natureza magnética também oferecem vantagens quando comparadas a outros tipos por conta do seu comportamento na presença de um campo magnético (SALEZ et al., 2017).

Ferrofluidos, também chamados de fluidos magnéticos ou nanocoloides magnéticos, são, por definição, dispersões ultra estáveis de nanopartículas em um líquido carreador específico. Por serem magnéticos, esses materiais ainda podem ser confinados, deslocados e deformados na presença de um campo magnético (BERKOVSKI, 1996). Esses materiais foram primeiramente sintetizados por *Papell*, na década de 60 pelo método *top-down*, obtido via moagem/redução de tamanho (PAPELL, 1965); e mais tarde, surgiram metodologias de síntese química do tipo *bottom-up*, com um maior controle de tamanho, forma, entre outras propriedades (JAMKHANDE et al., 2019).

Um coloide magnético estável é obtido a partir de um balanço complexo de forças atrativas de van der Waals e dipolar magnética, e interações repulsivas, principalmente do tipo eletrostática ou estérica (LUCAS et al., 2008a). As interações repulsivas do tipo eletrostáticas previnem a aglomeração e consequente sedimentação das nanopartículas, e são geradas a partir de uma densidade de carga superficial, com o cuidado na escolha dos contra-íons e tratamento superficial para controle de carga de superfície. Esse sistema também é chamado de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (do inglês *Electric Double Layered Magnetic Fluids*, EDL-MF).

Há diversos parâmetros que podem alterar a estabilidade de um ferrofluido, como, por exemplo a força iônica, que pode induzir uma separação de fase de acordo com a distribuição de tamanho das nanopartículas (CABUIL et al., 1995). Variando o pH, é possível modificar a carga de superfície e obter estabilidade em meio fortemente ácido ou básico, ao que também pode levar a formação de aglomerados ou sedimentação em pH próximos à região de neutralidade (CAMPOS et al., 2009). A escolha dos co- e contra-íons presentes no meio também é importante, visto que, dependendo de sua natureza, podem sofrer adsorção nas nanopartículas e/ou desestabilizar a dupla camada elétrica, ocasionando separação de fase (LUCAS et al., 2007). Finalmente, a variação da temperatura pode causar a mudança da constante dielétrica do meio, da viscosidade do dispersante e do potencial de superfície da partícula, o que impacta diretamente na estabilidade do sistema coloidal (HSU et al., 2012).

Uma forma de monitorar a estabilidade de um coloide é a partir do potencial zeta (ζ). Essa determinação é feita principalmente a partir da medição da mobilidade eletroforética, que pode ser alterada de acordo com os fatores citados acima, variação de pH, diferentes co- e contra-íons, força iônica e a temperatura. A medida leva em consideração a dupla camada elétrica em torno da partícula e é uma das técnicas mais utilizadas atualmente para se estudar a estabilidade desses sistemas (BHATTACHARJEE, 2016).

Dentro deste contexto, este trabalho propõe um estudo detalhado de parâmetros envolvidos na estabilidade de um coloide magnético, para compor referências bibliográficas de caracterização coloidal a partir do monitoramento do potencial zeta e do tamanho hidrodinâmico de coloides magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF), à base de nanopartículas magnéticas do tipo *core@shell*. A importância desse estudo está diretamente relacionada à possibilidade de desenvolvimento de dispositivos termoelétricos de pequeno porte, visto que, para sua utilização, é necessário conhecer o comportamento e padrão de estabilidade em regime de diferentes temperaturas para a mudança de solvente (IL's ou DES's).

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

Estudar a estabilidade coloidal de fluidos magnéticos à base de nanopartículas *core@shell* do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em função da temperatura, e avaliar a influência dos parâmetros força iônica, pH e a natureza de diferentes co-íons no comportamento do sistema.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar duas amostras de fluidos magnéticos à base de nanopartículas *core@shell* do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pelo método de coprecipitação hidrotérmica, sendo uma das amostras estabilizada em meio ácido e outra estabilizada em meio fracamente alcalino pela funcionalização das nanopartículas precursoras com citrato;
- Caracterizar as nanopartículas elaboradas em termos de estrutura cristalina por Difração de Raios X (DRX), morfologia e polidispersão com a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e de composição via Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA);
- Estudar o comportamento magnético das amostras de fluidos magnéticos (Magnetometria SQUID);
- Determinar diâmetro hidrodinâmico (Z_{AVE}) das nanopartículas por meio da técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e estudar seu comportamento em função da temperatura (25 a 60°C), força iônica do meio e a natureza de diferentes co-íons (Na^+ e TMA^+);
- Determinar o potencial zeta (ζ) das nanopartículas por meio da técnica de Espalhamento de Luz Eletroforético (ELS) e estudar seu comportamento em função da temperatura (25 a 60°C), força iônica, a natureza de diferentes co-íons (Na^+ e TMA^+) e pH.

3. Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica

A estabilidade de um ferrofluido, classificado como um coloide magnético, é objeto de estudo há muitos anos. Nas seções a seguir, será discutido o balanço das forças envolvidas no sistema para o alcance de um material estável. Serão abordados parâmetros que podem interferir e como pode ser feito o monitoramento da estabilidade coloidal.

3.1. Nanocoloides

A primeira tentativa de definir o que seria um coloide, veio do cientista Thomas Graham ainda no século 19. Em suas palavras um coloide era constituído como uma substância química de natureza complicada, com um grande peso molecular e estruturas moleculares específicas. Como exemplo, o cientista, trouxe como a gelatina. Mais tarde um grupo de cientistas, Freundlich, Wo, Ostwald e Weimarn, refutou essa definição e justificaram que estes materiais não necessariamente tinham relação com seu peso molecular. Eles acreditavam que qualquer substância dispersa, poderia ser considerada e chamada de coloide, na qual estas poderiam envolver suspensões ou emulsões. (MOKRUSHIN, 1962).

Atualmente, uma solução coloidal ou dispersão coloidal, é composto por um sistema de duas fases, dispersa e dispersante, na qual uma delas se encontra na escala nano ou macroscópica (PASHLEY; KARAMAN, 2004). Quando essas partículas se encontram na escala nanométrica, observa-se que elas comumente estão na faixa entre 1-100 nm. Posteriormente, outros protocolos foram admitidos para essa classificação, por exemplo, mostrarem um comportamento coletivo. As partículas ali presentes podem ser do tipo cristalino ou amorfo, assim como, de origem orgânica ou inorgânica (SÁNCHEZ-DOMÍNGUEZ; RODRÍGUEZ-ABREU, 2016). Para fins desse trabalho, serão considerados sistemas com nanopartículas dispersas em um meio líquido, apesar de que coloides também se apresentarem de outras formas.

As propriedades de dispersões coloidais estão sempre ligadas à matriz fluida à qual as partículas que estão dispersas e à natureza das partículas. Um fator relevante a ser considerado é que essas dispersões se encontram em um sistema de metaestabilidade, já que para alcançarem um sistema termodinamicamente estável, as partículas devem ser precipitadas, em que se atinge o estágio de menor energia. Dessa forma, a estabilidade do ponto de vista coloidal está relacionada a mecanismos cineticamente controlados para que sua sedimentação seja evitada (SÁNCHEZ-DOMÍNGUEZ; RODRÍGUEZ-ABREU, 2016).

O tipo de síntese, morfologia de nanopartículas, tamanho, força iônica e carga superficial, são alguns dos parâmetros que podem modificar esse sistema, perturbando o sistema de metaestabilidade. Para o desenvolvimento de novas aplicações, que foram brevemente citadas na Introdução, é necessário um controle desses complexos parâmetros, de acordo com o objetivo desejado. Dessa forma, de acordo com o tipo de coloide a ser investigado utiliza-se de estratégias para seu controle de estabilidade, iniciando pela forma de obtenção.

3.2. Ferrofluidos

Ferrofluidos constituem uma categoria de nanocoloides. A primeira publicação de um sistema estável ocorreu em 1965, na qual o cientista Solomon Stephen Papell obteve o material, por meio da moagem de magnetita até a escala micrométrica na presença de um heptano e ácido oleico. Porém, além de ser um método dispendioso, esse fluido não era estável por um longo tempo (PAPELL, 1965).

Este viria a ser conhecido como o método de síntese *top-down*. Ele se concentra na redução de tamanho até o tamanho nanométrico. Atualmente além da moagem, existem outros tipos de metodologias, como esfoliação mecânica e ablação termal na presença de uma matriz fluida como fase dispersante, por exemplo. Este método mesmo sendo de fácil execução, não é possível ter controle fino sobre a morfologia, superfície e propriedades físico-químicas (JAMKHANDE et al., 2019).

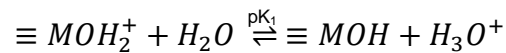
Com o avanço de técnicas de síntese ao longo dos anos o método de síntese *bottom-up* foi proposto após um tempo. A técnica se baseia na formação de particulados via síntese química, a partir de pequenas moléculas, átomos ou outras partículas (DHAND et al., 2015). É possível neste método a “construção” da partícula, até o conjunto e/ou sistema final. Sua vantagem é ter um controle de tamanho e morfologia, além de algumas técnicas produzem materiais com cristalinidade bem definida, também é possível seu escalonamento e bom controle de superfície. Alguns exemplos de técnicas do tipo *bottom-up* mais conhecidas são deposição de vapor físico, deposição de vapor químico, redução química, solvotermal (JAMKHANDE et al., 2019).

Um outro tipo de técnica que se tornou popular, foi o método de coprecipitação hidrotérmica desenvolvido por Massart, na qual a síntese desse tipo produz nanopartículas com superfícies carregadas, que são capazes de trocar cargas com a dispersão (TOURINHO et al., 1989). Essa densidade de carga tem uma série de implicações para a estabilidade de um sistema coloidal, por conta das reações de protonação e desprotonação em sua superfície.

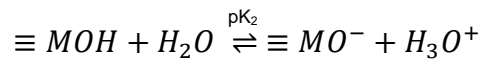
Para a obtenção de ferrofluidos a partir dessa técnica, é necessário uma série de protocolos para que a dispersão final seja estável. O ajuste do pH do meio de síntese é feito para controle do tamanho médio da partícula. Ainda, um tratamento de superfície com nitrato de ferro (III) é usualmente necessário para evitar o envelhecimento e a dissolução das nanopartículas, sobretudo em meio fortemente ácido ($\text{pH} < 1$). A peptização com controle de força iônica também é fundamental para se evitar a separação de fase. Por fim, a funcionalização da nanopartícula com ligantes do tipo polieletrólito, como tartarato e citrato, aumenta as opções de dispersões em diferentes solventes (FAUCONNIER et al., 1996). Neste caso, em se tratando da síntese de nanopartículas carregadas, nas quais, ao interagirem com o meio dispersante, é induzida a formação de uma dupla camada elétrica em torno da nanopartícula, que é de suma importância para a estabilidade de um coloide.

3.3. Origem da Dupla Camada Elétrica

Ferrofluidos são constituídos de nanopartículas magnéticas dispersas em um solvente, essas nanopartículas são do tipo carregadas que interagem com o líquido da solução. Esses sítios superficiais sofrem reações do tipo ácido-base com a fase dispersante, como a protonação e a desprotonação de grupos hidroxil anfotéricos. De maneira geral, elas podem ser descritas de acordo com a Equação 1 e Equação 2.



Equação 1



Equação 2

em que os sítios superficiais são representados por $\equiv MOH_2^+$, $\equiv MOH$ e $\equiv MO^-$, enquanto o metal presente na superfície é representado por M , pK_1 e pK_2 são os cologaritmos das constantes termodinâmicas dos equilíbrios (CAMPOS et al., 2001).

Dessa forma, as cargas superficiais das nanopartículas dispersas em uma solução interagem com os componentes que se encontram no seio da solução, íons, contra-íons e co-íons. São formadas camadas de afinidade em torno dessa partícula, planos teóricos descritivos, que foram nomeados de acordo com suas características. Esse sistema é conhecido como Dupla Camada Elétrica, do inglês *Electric Double Layered* (EDL) e há diversos fatores que podem modificar sua extensão. Esses parâmetros serão abordados nas próximas seções.

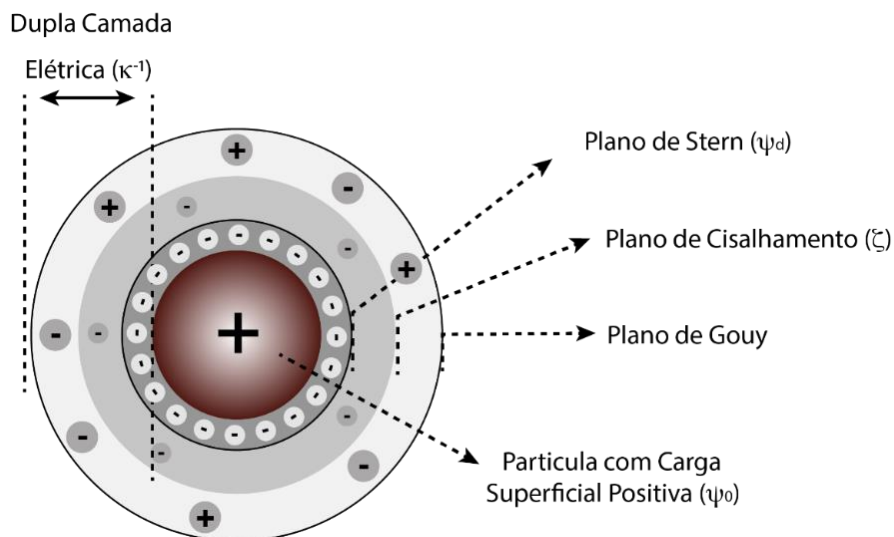


Figura 1: Modelo da Dupla Camada Elétrica (EDL) e os respectivos planos teóricos. (Fonte: Paz, J. 2022.)

Na Figura 1, observa-se alguns desses planos em torno de uma nanopartícula de carga positiva. Em sistemas coloidais, essa estrutura é bem descrita por diversos autores (DELGADO et al., 2007). A distribuição dos íons, co- e contra-íons no seio da dispersão não ocorre de maneira homogênea e a EDL é constituída de duas regiões principais, a dupla camada compacta e a dupla camada difusa. Na região mais próxima da nanopartícula define-se o Plano de Stern (ψ_d), onde se localizam principalmente os contra-íons, imobilizados numa região compacta. A camada mais externa compreende a dupla camada difusa, onde os co- e contra-íons são móveis e se distribuem conforme uma estatística de Boltzmann. O Plano de Gouy define a extensão da dupla camada difusa. Dentro da dupla camada difusa define-se o plano de cisalhamento, um plano teórico no qual todos os íons, da superfície até sua extensão, formam uma entidade única com a partícula coloidal. Em outras palavras, todos os co- e contra-íons até o plano de cisalhamento movimentam-se juntamente com a partícula coloidal na presença de um campo elétrico. O potencial elétrico no plano de cisalhamento é definido como potencial zeta (ζ), que caracteriza a interação repulsiva entre as partículas coloidais. O potencial elétrico da superfície partícula (ψ_0) não pode ser determinado diretamente, porém pode ser correlacionado ao potencial zeta, utilizando-se algumas modelizações (DIEHL; LEVIN, 2014; YEH et al., 2012).

A partir da equação de Poisson-Boltzmann, pode-se determinar a extensão da dupla camada elétrica difusa, também chamada de comprimento de Debye (κ^{-1})

$$\kappa^{-1} = \left\{ \frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_b T}{e^2 N_A 2I} \right\}^{1/2}$$

Equação 3

em que ε é a permissividade elétrica do meio e ε_0 a permissividade elétrica do vácuo, k_b a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, I a força iônica, N_A a constante de Avogadro, e a carga elementar.

3.4. Estabilidade Coloidal

A estabilidade de um coloide carregado é resultado de um balanço de forças do tipo atrativas, força de van der Waals e as interações repulsivas de origem eletrostática, como dito anteriormente. A teoria que melhor descreve o comportamento de um fluido magnético em termos de estabilidade coloidal é a teoria DLVO estendida, na qual potencial de interação de par considera a soma das contribuições dos componentes atrativo de van der Waals (U_{vdw}) e magnético (U_{mag}), com o componente repulsivo eletrostático (U_{ele}) (CAMPOS et al., 2009).

$$U_{x-DLVO} = U_{vdw} + U_{ele} + U_{mag}$$

Equação 4

Os componentes de van der Waals e magnético dependem fundamentalmente de propriedades intrínsecas das nanopartículas, como composição, forma e tamanho médio. Já o componente repulsivo está fortemente ligado à carga superficial das nanopartículas. Assim, com o monitoramento da carga de superfície é possível ter um controle da estabilidade do material, para que se evite uma separação de fase ou formações de aglomerados do material disperso na matriz dispersante (CAMPOS et al., 2009).

A interação de van der Waals é o conjunto de forças de curto alcance, sendo estas o conjunto das forças de Keeson, Debye e London. Na maior parte dos casos, essas interações serão do tipo atrativas, como o caso deste trabalho, pois as partículas obtidas são de mesma natureza. Essa interação é dependente do raio da partícula a , da distância do material D e sua natureza. Ela pode ser descrita pela Equação 5, e leva em consideração a energia de agitação térmica k_bT entre duas partículas (CAMPOS et al., 2009).

$$\frac{U_{vdw}}{k_bT} = -\frac{A}{6\pi k_bT} \left(\frac{2a^2}{D^2 + 4aD} + \frac{2a^2}{(D + 2a)^2} + \ln \frac{(D^2 + 4aD)}{(D + 2a)^2} \right)$$

Equação 5

onde A corresponde a magnitude da constante de Hamaker, na qual reflete a contribuição química das nanopartículas.

As interações repulsivas de origem eletrostáticas, são interações de longo alcance, que levam em consideração o inverso do comprimento de Debye (κ) e o potencial elétrico da superfície (ψ_0) (CAMPOS et al., 2009).

$$\frac{U_{ele}}{k_bT} = -\frac{64k_bT\varepsilon_0\varepsilon_r\pi a^2}{e^2} \tanh^2 \left(\frac{e\psi_0}{4k_bT} \right) \frac{\exp(-\kappa D)}{D + 2a}$$

Equação 6

O Potencial de superfície é obtido a partir da expansão cubica da equação de Poisson-Boltzmann

$$\psi_0 = \frac{k_bT}{2\bar{B}e} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{\sigma_0 e a 2\bar{B}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT (1 + \kappa a)} \right)$$

Equação 7

onde σ_0 é a densidade de carga superficial e \bar{B} o coeficiente adimensional dependente da taxa de blindagem κa produzido pela dupla camada elétrica.

Já a contribuição dipolar magnética pode ser calculada a partir da aproximação de campo médio, de acordo com a Equação 8.

$$\frac{U_{mag}}{k_bT} = -\frac{\gamma^2}{48\pi^2}$$

onde γ é o acoplamento magnético e dependente da distância entre as partículas e do momento magnético individual (CAMPOS et al., 2009).

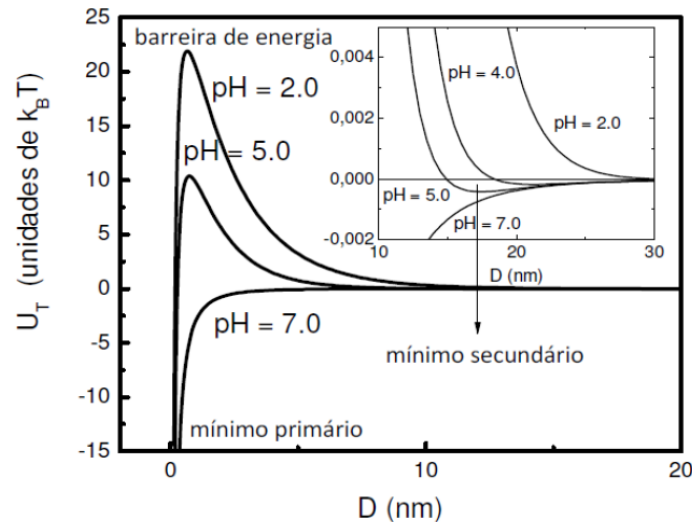


Figura 2: Perfis de potencial de interação de par de ferrofluido de dupla camada elétrica em função do pH (CAMPOS et al., 2009).

A Figura 2 apresenta o balanço de interações atrativas e repulsivas para diferentes tipos de pH, no caso de um ferrofluido de dupla camada elétrica. O potencial de interação de par é obtido em unidades de $k_B T$ em função da distância interpartícula em nm , que mostra a presença de dois mínimos: o primeiro associado a fenômenos de aglomeração irreversíveis (coagulação) e o secundário referente a efeitos de aglomeração leves reversíveis (floculação). O mínimo primário é antecedido por uma barreira de energia que depende do pH, impedindo a rápida coagulação das nanopartículas. Por esse motivo que a carga superficial é o fator responsável pela estabilidade coloidal, por conta da sua atuação repulsiva entre as partículas (CAMPOS et al., 2009).

3.5. Estudos de Estabilidade Coloidal

Descrito os conjuntos de forças atuantes em um sistema coloidal, é necessário agora conhecer os parâmetros e variáveis que podem interferir na

estabilidade de um coloide. Algumas técnicas são utilizadas para seu monitoramento, como por exemplo, o Espalhamento de Luz Dinâmica obtém informações sobre a camada de hidratação e a dupla camada elétrica, enquanto a partir da determinação do potencial zeta, ao se investigar o plano de cisalhamento, se obtém a magnitude dessa estabilidade para um determinado sistema (BHATTACHARJEE, 2016; STETEFELD; MCKENNA; PATEL, 2016).

Um dos parâmetros que afetam esse equilíbrio é o pH do meio, pelo qual os sítios superficiais podem ser protonados ou desprotonados. Em regiões de $\text{pH} < 3,5$ e $\text{pH} > 10,5$, a superfície das nanopartículas tendem a ser saturadas em carga, gerando forte potencial repulsivo, o que permite a estabilidade coloidal. Todavia, para valores intermediários de pH ($3.5 < \text{pH} < 10.5$), a densidade de carga superficial e o potencial zeta sofrem uma queda abrupta e não é possível garantir interações repulsivas fortes o suficiente para que esse sistema seja estável do ponto de vista coloidal. Uma solução para que se obtenha ferrofluidos dentro dessa faixa é o a funcionalização da superfície da nanopartícula com ligantes do tipo polieletrólitos. Nesse caso, os ligantes têm valores de pK_a que permitem a obtenção de carga superficial numa ampla faixa de pH além de forças de origem estéricas que podem contribuir para manutenção da estabilidade coloidal (LUCAS et al., 2008b).

Os contra-íons também devem ser escolhidos com cuidado, de forma que o seu tamanho e mobilidade em determinado meio podem modificar a formação da dupla camada do sistema. Em outras palavras o que ocorre é que alguns contra-íons podem alterar a interação potencial entre as partículas, modificando o sistema tornando-o mais ou menos atrativo (MAMUSA et al., 2014). No caso de nanopartículas funcionalizadas por meio da citratação, é necessário um controle de concentração dos contra-íons, principalmente na presença de sódio, para evitar que ocorram fenômenos dessorção, ou seja, a saída dessa camada de citrato para o seio da solução e consequente desestabilização do sistema (LUCAS et al., 2008b).

A força iônica pode agir de maneira a comprimir a carga da nanopartícula, modificando o seu comportamento no seio da solução, causando a blindagem da superfície. É conhecido que os efeitos em sistemas de altas forças iônicas, causam a compactação da dupla camada elétrica e blindam a carga da partícula,

assim como, para íons de maior valência. Enquanto em concentrações amenas, a dupla camada é mais extensa.

Outro fator importante para ser levado em consideração é a temperatura. Sua investigação se faz necessária principalmente para futuras aplicações de termoeletricidade, onde o comportamento de variação de temperatura deve ser bem conhecido para conversão de energia (RIEDL et al., 2022). A temperatura modifica a estabilidade do sistema pois afeta principalmente a viscosidade do meio dispersante, o equilíbrio químico de protonação/desprotonação da superfície, assim como a constante dielétrica do meio (HSU et al., 2012). No caso da viscosidade, é uma grandeza na qual interfere diretamente na mobilidade da partícula em um determinado líquido, alterando assim o perfil de mobilidade determinado no potencial do plano de cisalhamento, na qual é realizada a determinação do potencial zeta (SUGANTHI; RAJAN, 2012).

Dessa forma, a estabilidade é obtida por meio de um balanço complexo de efeitos que podem estar correlacionados com as propriedades do meio, como a permissividade elétrica e a viscosidade, mas também das propriedades da dupla camada elétrica, a partir do potencial elétrico da superfície, comprimento de Debye e efeitos entrópicos.

A seguir, serão discutidas as principais técnicas de monitoramento da Dupla Camada Elétrica e conseqüentemente estabilidade de um sistema coloidal.

3.5.1. Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

Com as devidas ferramentas e de posse de alguns modelos teóricos, é possível estimar a dupla camada elétrica que é formada em torno da nanopartícula de superfície carregada. Essas nanopartículas não se encontram inertes dentro da solução por conta do movimento Browniano, flutuando com o passar do tempo (SÁNCHEZ-DOMÍNGUEZ; RODRÍGUEZ-ABREU, 2016). Essas flutuações podem ser observadas e mensuradas a partir de técnicas de espalhamento de luz, onde é possível de se obter informações sobre a partícula,

coeficiente de difusão, tamanho, polidispersão e as respectivas interações do sistema.

Os estudos de Espalhamento de Luz Dinâmico se baseiam na interação da amostra com um feixe de luz, onde um equipamento detecta a intensidade da luz espalhada. Dentro da solução, as partículas dispersas se movem e quando isso ocorre, toda a sua dupla camada elétrica também se movimenta. Por conta do movimento Browniano, essas interações podem causar interferências construtivas e destrutivas (STETEFELD; MCKENNA; PATEL, 2016). A flutuação da intensidade da luz espalhada é correlacionada com o decaimento de pequenos intervalos de tempo (τ), na qual é obtida a partir da função da autocorrelação, descrita na Equação 9 (BHATTACHARJEE, 2016).

$$G(\tau) = 1 + b \cdot e^{-2D_t q^2 \tau}$$

Equação 9

em que b é constante e dependente do instrumento, D_t o coeficiente de difusão translacional e q o vetor de espalhamento. Esse vetor pode ser escrito pela Equação 10

$$|q| = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$$

Equação 10

com n_0 equivalente do índice de refração do solvente, λ_0 o comprimento de onda de luz no vácuo e θ o ângulo de espalhamento.

A intensidade da função de autocorrelação é usualmente escrita como $G2(\tau)$ e expressa em função da correlação do campo elétrico $G1(\tau)$, descrita pela relação de Siegert, Equação 11. É importante destacar que o fator de estrutura do espalhamento dinâmico de luz relaciona-se com a função de correlação do campo elétrico e não com a função de correlação da intensidade (BHATTACHARJEE, 2016).

$$G2(\tau) = 1 + G1(\tau)^2$$

Equação 11

A partir dos resultados da função de correlação é determinado o coeficiente de difusão translacional, e, então, a partir da equação de Stokes-Einstein é possível calcular o raio hidrodinâmico (R_H) de partículas esféricas, com a Equação 12 a seguir.

$$D_t = \frac{k_b T}{6\pi\eta R_H}$$

Equação 12

em que η a viscosidade do meio.

É importante lembrar que essa técnica é para partículas aproximadamente esféricas, outros modelos teóricos são utilizados para diferentes morfologias. O tamanho também é outro fator importante a se considerar, já que, partículas pequenas se difundem mais rapidamente dentro do meio, enquanto as grandes partículas, se movimentam mais devagar (BHATTACHARJEE, 2016).

Essa medida é sensível a variação de parâmetros como concentração, número de colisões entre partículas, assim como viscosidade do meio, temperatura, força iônica e pH, alterando também a dupla camada elétrica formada em torno da partícula, assim como a sua movimentação pelo meio.

3.5.2. Potencial zeta – Espalhamento de Luz Eletroforético (ELS)

O potencial zeta tem sido empregado como um importante parâmetro físico-químico para se analisar a estabilidade de um sistema coloidal. Sua determinação é feita principalmente a partir de medidas de mobilidade eletroforética, com a técnica de Espalhamento de Luz Eletroforético (ELS) (BHATTACHARJEE, 2016). Nesta técnica, também conhecida como eletroforese por efeito doppler, aplica-se um campo elétrico alternado e de baixa magnitude na dispersão coloidal, que promove o movimento das nanopartículas e íons de acordo com o sinal de suas cargas. A velocidade de migração das partículas depende fundamentalmente de seu tamanho médio e de sua carga efetiva, que, por sua vez, está relacionada ao potencial zeta. Um feixe de laser

($\lambda = 633 \text{ nm}$) incide na dispersão e a luz espalhada num ângulo de 17° é coletada no detector. Devido ao movimento eletroforético das partículas, a frequência da luz espalhada é diferente da frequência do feixe incidente devido ao efeito *Doppler*. A partir dessa diferença na frequência de luz, é possível calcular a velocidade da partícula, e conseqüentemente a sua mobilidade eletroforética. É importante destacar que os objetos espalhadores são formados pela partícula cristalina juntamente com os co- e contra-íons até o plano de cisalhamento, ou seja, uma entidade única que corresponde à partícula coloidal. Por fim, empregando-se uma modelização adequada, pode-se converter a mobilidade eletroforética em potencial zeta.

O campo elétrico decai com a distância da superfície, de modo que é possível expressar o potencial elétrico da superfície ψ a partir da Equação 13 no caso de superfície com baixos potenciais ($\psi_0 < 25 \text{ mV}$) (BHATTACHARJEE, 2016).

$$\psi = \psi_d e^{-kx}$$

Equação 13

Onde x equivale a uma determinada distância do plano de Stern e ψ_d é o potencial na camada de Stern.

Em situações de baixo potencial de superfície, o plano de cisalhamento localiza-se bem próximo ao plano de Stern, de modo que se pode assumir $\psi_d \approx \zeta$, portanto

$$\psi = \zeta e^{-kx}$$

Equação 14

Como destacado, o potencial zeta não pode ser diretamente medido, mas sim calculado a partir, por exemplo, de medidas de mobilidade eletroforética, que corresponde à razão do módulo da velocidade da partícula e do módulo do campo elétrico aplicado, conforme descrito na Equação 15.

$$\mu_e = \frac{v}{E}$$

Equação 15

em que V ($\mu\text{m/s}$) é a velocidade da partícula e E o campo elétrico (Volt/cm).

Assim, a mobilidade eletroforética (μ_e) é convertida em potencial zeta, a partir da equação de Henry (Equação 16), que leva em consideração a permissividade elétrica do meio e a viscosidade do dispersante

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta f(\kappa a)}{3\eta}$$

Equação 16

em que $f(\kappa a)$ é a função de Henry, com a raio da nanopartícula.

A função de Henry (Equação 17) depende do parâmetro adimensional κa , que relaciona o raio da nanopartícula a e a extensão da dupla camada elétrica.

$$f(\kappa a) = 1 + \frac{1}{2} \left[1 + \frac{2,5}{\kappa a (1 + 2e^{-\kappa a})} \right]^{-3}$$

Equação 17

Algumas aproximações são utilizadas para análise do sistema de acordo com o tamanho da partícula e espessura da camada elétrica, sendo essas, a aproximação de Hückel para $\kappa a < 0.1$ e a aproximação de Smoluchowski para $\kappa a > 100$ (PASHLEY; KARAMAN, 2004).

A aproximação de Hückel é utilizada para sistemas com baixa força iônica em meios com baixa constante dielétrica, em que o raio das nanopartículas é pequeno comparado à extensão da dupla camada elétrica e potencial elétrico da superfície é baixo. Nessas condições, o potencial zeta pode ser obtido por meio do potencial de superfície, descrito pela Equação 18.

$$\psi_0 = \frac{3\mu\eta}{2\varepsilon_0 D} = \zeta \text{ para } \kappa a \ll 1$$

Equação 18

Para coloides cujas partículas são grandes comparadas à extensão da dupla camada elétrica, e estão dispersas em meio de elevada constante dielétrica, o potencial zeta pode ser determinado utilizando-se a aproximação de Smoluchowski.

$$\zeta = \frac{\mu\eta}{\varepsilon_0 D} \text{ para } \kappa a \gg 1$$

Equação 19

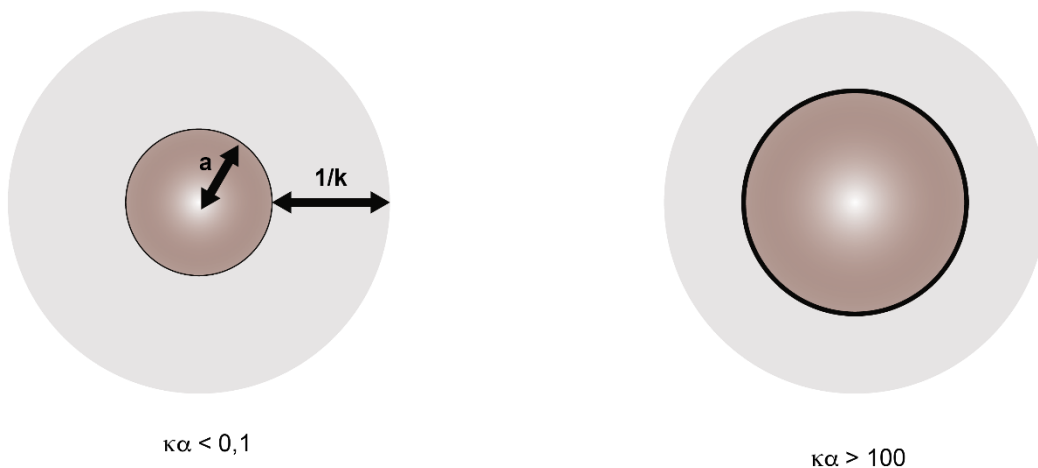


Figura 3: Modelo teórico da extensão da dupla camada elétrica, (a) aproximação de Hückel, (b) aproximação de Smoluchowski. (Fonte: Paz, J. 2022.)

Para uma melhor definição e caracterização da dupla camada elétrica, levando em consideração as condições de concentração do eletrólito e tamanho da partícula, o ideal é que esse valor seja corrigido para cada sistema, utilizando-se a Função de Henry.

A magnitude do potencial zeta é utilizada para verificar a estabilidade de um nanocoloide magnético aquoso. Na literatura, empiricamente se considera que quando $|\zeta| \geq 30$ mV, obtêm-se nanocoloides carregados estáveis, apesar da ocorrência de coloides estáveis com potencial zeta abaixo desse valor. Assim, é necessário analisar o contexto geral e as contribuições de diversos parâmetros que podem interferir no sistema, principalmente pH, concentração do eletrólito (força iônica), tipo de co- e contra-íons e temperatura.

4. Materiais e métodos

O fluxograma a seguir apresenta os métodos e etapas experimentais realizadas no estudo deste trabalho.

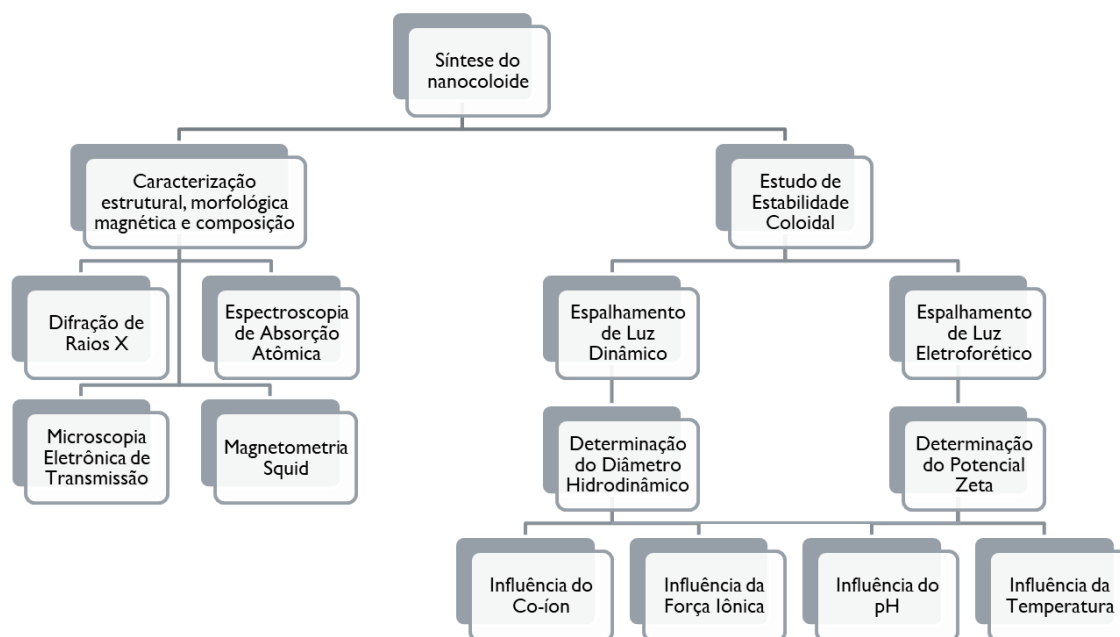


Figura 4: Etapas de caracterização físico-química e coloidal deste trabalho

4.1. Materiais utilizados

Os nanocoloides investigados nesse trabalho foram obtidos por via de coprecipitação hidrotérmica, obtendo ferrofluidos à base de nanopartículas *core@shell* do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os reagentes utilizados estão listados a seguir:

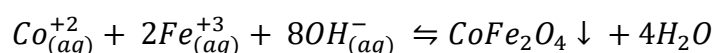
- Hidróxido de Sódio (NaOH);
- Cloreto de Ferro (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- Nitrato de Cobalto (II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- Ácido Clorídrico (HCl);
- Ácido Nítrico (HNO_3);
- Nitrato de Ferro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$);
- Acetona P.A. ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$);
- Ácido Cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$);
- Nitrato de Sódio (NaNO_3);
- Nitrato de Tetrametilamônio (TMANO_3);
- Citrato de Sódio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$);
- Água padrão tipo 1 obtida da purificadora Elga Modelo Option – 7BP.

4.2. Síntese

O processo de síntese de coprecipitação hidrotérmica, foi desenvolvido e aperfeiçoado por Tourinho, Franck e Massart ainda na década de 1990. A metodologia desenvolvida pelos pesquisadores permite que as partículas finais tenham uma certa homogeneidade e possibilita um controle do tamanho das nanopartículas, de acordo com o tipo de ácido ou base utilizado (TOURINHO; FRANCK; MASSART, 1990). A elaboração dos nanocoloides magnéticos foi realizada no Laboratório de Fluidos Complexos do Instituto de Física da Universidade de Brasília. Este método consiste em três etapas gerais descrito a seguir (TOURINHO et al., 1989).

O primeiro passo da síntese é a de coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, na qual ocorre a nucleação e/ou crescimento cristalino, formando-se as nanopartículas. Em um béquer, dois litros de solução de NaOH a 2 mol/L foi submetida a aquecimento e agitação constante. Na solução fervente foi adicionada uma mistura prévia de 333 mL de cloreto férrico e 167 mL de nitrato de cobalto ambas a 0,5 mol/L. A mistura reacional foi mantida em aquecimento e agitação por 30 minutos. Após esse tempo, o béquer foi colocado sobre um imã permanente para que as partículas formadas decantem e resfriem.

O balanço global da coprecipitação é:



Equação 20

A seguir, foi retirado o sobrenadante e as nanopartículas obtidas foram lavadas com água destilada e passaram pelas etapas intermediárias: a) acidificação do meio com ácido nítrico 2 mol/L, na qual a mistura foi deixada em repouso sobre um imã permanente por aproximadamente 12 horas para degradar partículas menores ou subprodutos, além de carregar a superfície com íons positivos; b) tratamento superficial das nanopartículas com solução de nitrato férrico 0,5 mol/L, aquecendo até o ponto de ebulição e deixado em aquecimento e agitação por 30 minutos. Após o resfriamento, foi retirado o excesso de nitrato férrico com auxílio de uma bomba de vácuo a partir da

decação das partículas. Ao final desta etapa foram obtidas as nanopartículas *core@shell* do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Para diminuir a força iônica foi realizada a última etapa, a peptização, onde são realizadas sucessivas lavagens com acetona para remoção de excesso contra-íons. Então, foi realizada a dispersão em um meio aquoso com controle de força iônica e pH (pH~2).

Ao final desse processo de síntese, obteve-se a primeira amostra para investigação, nomeada R₂D₂. A Figura 5 mostra o esquema das etapas de síntese.

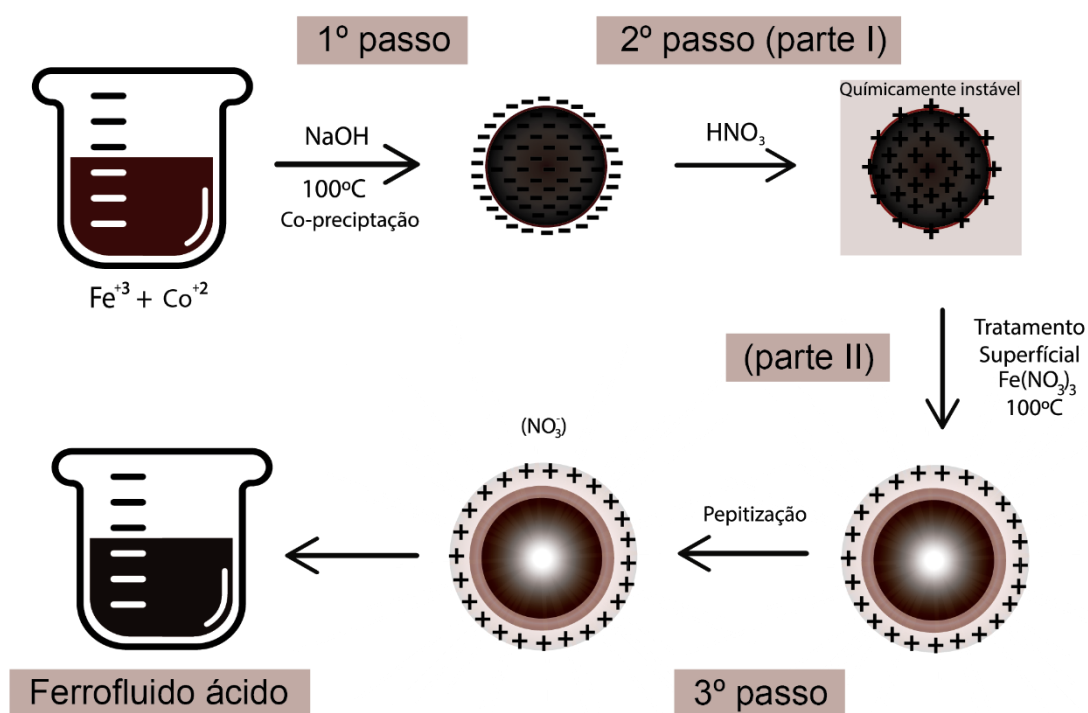


Figura 5: Desenho esquemático de síntese via coprecipitação hidrotérmica. (Fonte: Muniz, R.; Paz, J. 2022)

Para se obter um fluido magnético estável em pH neutro ou fracamente alcalino ($7 < \text{pH} < 9$) é necessário recobrir a superfície das nanopartículas com funcionalizantes orgânicos do tipo polieletrólitos como citrato, tartarato, succinato e outros. Esses íons possuem ao menos dois grupos carboxilatos em que um deles se liga à superfície e outro fica voltado para o seio da dispersão, conferindo

carga negativa à nanopartícula. Em razão dos pK_a 's desses íons é possível, portanto, estabilizar as nanopartículas em pH's próximos à neutralidade. Nesta dissertação foi utilizado o ligante citrato para esse fim, como detalhado a seguir.

A citratação foi realizada a partir da adição de ácido cítrico (H_3Cit) a uma alíquota da amostra R_2D_2 em pH~2, com agitação mecânica à temperatura ambiente pelo período de 30 minutos. Em seguida, o precipitado foi lavado várias vezes para ajuste do pH~7 e correção da concentração de citrato livre. Com as partículas adequadamente funcionalizadas, adiciona-se a base com contra-íons desejados (NaOH) obtendo-se um ferrofluido estável (DUBOIS et al., 1999; FAUCONNIER et al., 1996).

A amostra citratada foi nomeada R_2D_2cit e um desenho esquemático da etapa de funcionalização pode ser observado na Figura 6.

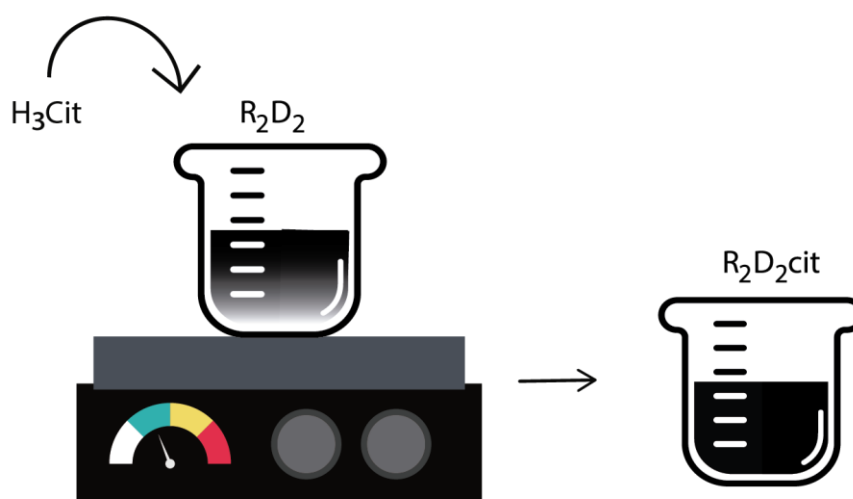


Figura 6: Desenho esquemático da etapa de funcionalização das nanopartículas com íon citrato. (Fonte: Muniz, R.; Paz, J. 2022)

O processo de citratação modifica a superfície da nanopartícula, como mostrado na Figura 7.

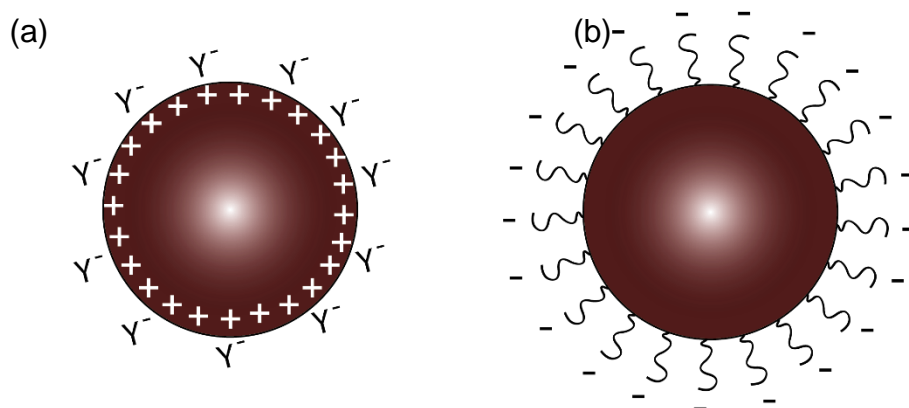


Figura 7: Desenho esquemático do antes e depois da funcionalização da superfície uma partícula, (a) partícula com carga superficial envolto de co-íons negativos, amostra R_2D_2 (b) nanopartícula após processo de citratação, R_2D_2cit . (Fonte: Muniz, R.; Paz, J. 2022)

4.3. Caracterização estrutural, morfológica, de composição e magnética

As amostras sintetizadas, R_2D_2 e R_2D_2cit , foram submetidas às análises de: Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para caracterização química, estrutural e morfológica, além da caracterização magnética (Magnetometria SQUID).

4.3.1. Difração de Raios X

A partir da técnica de difração de raios X, é possível estudar a estrutura cristalina de materiais. Os difratogramas foram obtidos a partir de um equipamento *Bruker*, modelo *D8-FOCUS*, localizado no Instituto de Química da Universidade de Brasília. A radiação utilizada para medidas foram a de $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$). A distância 2θ percorrida foi de 20° a 80° com um passo de varredura de $0,05^\circ$ e taxa de varredura de $0,1^\circ \text{ min}^{-1}$.

As alíquotas para verificação da sua estrutura cristalina foram retiradas após o final da etapa de síntese e após a citratação, nas quais foram submetidas

a atmosfera inerte de uma estufa em temperatura de 80°C. Após secarem, foram maceradas com ajuda de um pistilo e prensadas no porta amostra.

A técnica parte do princípio de difração da luz e quando um feixe de raios X incide em uma amostra, onde como resultado dessa interação, um espalhamento por conta dos planos cristalinos de cada material. A Lei de Bragg permite analisar a intensidade de difração, de acordo com as relações entre o ângulo de difração 2θ , o ângulo do raio incidente θ e o comprimento de onda da radiação utilizada λ , com a distância interplanar d_{hkl} entre as camadas da rede cristalina relacionada às famílias de plano $\{hkl\}$ onde, hkl são os índices de Miller (ALIOFKHAZRAEI, 2016).

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda$$

Equação 21

O resultado da interação, produz os difratogramas, com picos de intensidades de cada material, específicos dos planos cristalinos e parâmetros de rede. A partir dos difratogramas resultantes, é possível utilizando a equação de Debye-Scherrer (Equação 22), rearranjada com a Lei da Bragg (Equação 21), relacionar a dimensão dos nanocristais com a largura do feixe difratado para determinar o diâmetro médio das nanopartículas e estrutura cristalina do material por meio dos picos característicos.

$$d_{rx} = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$$

Equação 22

em que, d_{rx} é o diâmetro médio das nanopartículas (nm); k fator de correção que depende da forma do cristal; β a largura meia altura do pico de Bragg – o pico de maior intensidade; θ é o ângulo de difração e λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (nm).

De posse desses valores, ainda é possível calcular o parâmetro de rede $\langle a \rangle$. No caso das estruturas de simetria cúbica, este parâmetro é diretamente proporcional à distância interplanar d_{hkl} , obtido pela Equação 23.

$$d_{hkl} = \frac{\langle a \rangle}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Equação 23

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para estudo da morfologia e polidispersão, utiliza-se a técnica da microscopia eletrônica de transmissão. Esta obtém imagens de alta resolução na mesma escala nanométrica de estudo. As informações são geradas a partir de um feixe de elétrons de alta energia ($\lambda = 0,01 \text{ nm}$) que são acelerados por uma diferença de potencial. Lentes magnéticas aumentam o poder de resolução, onde é possível observar arranjos e estrutura com aproximada 0,1 nm de resolução (FULTZ; HOWE, 2008).

As micrografias foram obtidas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás (UFG) com um microscópio do tipo JEOL, modelo JEM 2100 (200kV). Para aquisição de dados foi utilizado o software *ImageJ*, no qual realizou-se a contagem do diâmetro de aproximadamente 300 partículas não aglomeradas. Para análise, foi utilizado um software, calculando-se o diâmetro médio e da polidispersão.

O ajuste do histograma obtido é possível graças à utilização da função de distribuição *LogNormal*, definida pela Equação 24.

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma d}} \exp \left[-\frac{1}{(2\sigma^2)} \left(\ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right]$$

Equação 24

em que d_0 é o diâmetro característico obtido pela técnica de MET e o σ corresponde a largura característica da distribuição associada a polidispersão.

O diâmetro é calculado pela Equação 25, onde d_0 é o diâmetro da característico da nanopartícula e A é sua respectiva área.

$$d_0 = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

Equação 25

4.3.3. Espectroscopia de Absorção Atômica

A EAA é uma técnica que permite a análise quantitativa da presença de metais presentes na amostra pelo método de absorção de radiação eletromagnética dos átomos no estado gasoso (VAN LOON, 1980).

As medidas foram realizadas no Laboratório de Fluidos Complexos do Instituto de Física da Universidade de Brasília, por meio de um espectrômetro de absorção atômica fabricado pela *Termo Scientific®*, modelo *S Series AA Spectrometer* com chama de ar/acetileno e fluxo mantido em 1 L.min^{-1} , com lâmpadas próprias para determinação de Ferro e Cobalto. O comprimento de onda selecionado para determinação da concentração de ferro, foi $\lambda = 372 \text{ nm}$ e a altura do queimador de $6,2 \text{ nm}$; para dosagem do cobalto, foram ajustados os parâmetros para $240,7 \text{ nm}$ e $7,8 \text{ nm}$, respectivamente. A partir das curvas de calibração e o software *Solaar*, o equipamento fornece as concentrações em mg/L dos metais analisados.

Para realizar as dosagens químicas com EAA, o ferrofluido foi digerido (liberando os íons ferro (III) e cobalto (II)) com ácido clorídrico concentrado à fervura. A solução resultante foi posteriormente diluída de forma que as concentrações estivessem dentro da faixa de absorção de cada elemento analisado.

Deve-se observar a estequiometria das nanopartículas, visto que elas são compostas de uma estrutura *core@shell*, onde a fração volumétrica é obtida considerando a composição química do núcleo CoFe_2O_4 recoberta pela camada de maguemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

A Figura 8 ilustra a estrutura *core@shell* das nanopartículas elaboradas.

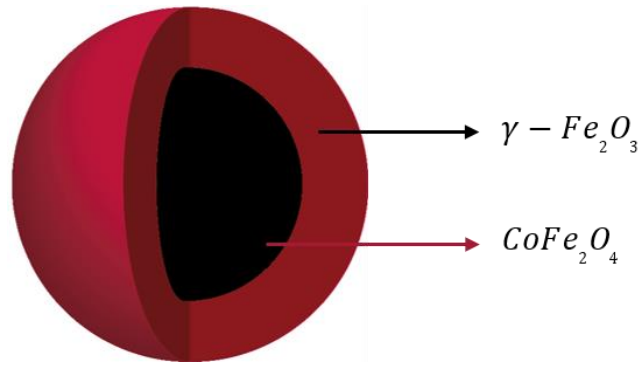


Figura 8: Modelo de nanopartícula *core@shell*, núcleo CoFe_2O_4 recoberta com a casca de maguemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (Fonte: Muniz, R. 2022)

Em uma dispersão coloidal a concentração é expressa por sua relação com a fração volumétrica. Considerando a particularidade das nanopartículas do tipo *core@shell*, a soma das frações volumétricas relativas é dada pelas frações volumétricas de cada parte, ou seja, é referente ao núcleo e a superfície, que pode ser obtida pela Equação 26 (FILOMENO et al., 2016).

$$\phi = \phi_{\text{núcleo}} + \phi_{\text{superfície}}$$

Equação 26

Espera-se que a estequiometria da partícula tenha como base a proporção (1:2) entre o Ferro e Cobalto, então a equação acima pode ser reescrita em função da concentração molar dos íons metálicos de [Co] e [Fe] e seus respectivos valores molares (V_m):

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

Equação 27

As concentrações são obtidas pelo equipamento e os volumes molares do Cobalto e Ferro são encontrados na literatura e foram reunidos na Tabela 1 (BERKOVSKI, 1996).

Tabela 1: Volume molar da maguemita e ferrita de cobalto

Material	V_m (cm ³ /mol)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	32,00
CoFe_2O_3	43,53

É possível ainda, realizar uma inferência a partir dos valores obtidos da fração volumétrica para encontrar a porcentagem de cada elemento da amostra após a síntese. A fração molar (χ_m), com os valores de concentrações encontrados, deve obedecer a mesma proporção antes e após a etapa de citratação. A Equação 28 a seguir é usada para encontrar o valor de (χ_m).

$$\chi_m = \frac{[Co^{+2}]}{[Co^{+2}] + [Fe^{+3}]}$$

Equação 28

Uma aproximação matemática também é utilizada para estimar o valor da espessura da casca da estrutura *core-shell* da nanopartícula (GOMES et al., 2008). Para ela, é necessário utilizar o diâmetro cristalino (d_{rx}) obtido pela técnica de DRX.

$$e = \frac{d_{rx}}{2} \left\{ 1 - \left[\left(\frac{\phi}{\phi_c} - 1 \right) \frac{n_c}{n_s} + 1 \right]^{-\frac{1}{3}} \right\}$$

Equação 29

Os valores de n_c e n_s são valores tabelados dos números de átomos por malha no *core*, referente a Ferrita de Cobalto (24) e o número de átomos do *shell*, do Óxido de Ferro (21), respectivamente.

4.3.4. Magnetometria SQUID

Em busca de acessar as propriedades magnéticas das nanopartículas e o comportamento do material, medidas de magnetização M foram realizadas em função do campo magnético H em diferentes temperaturas. Os dados são apresentados em forma de ciclos de histerese, obtendo-se informações referentes à magnetização de saturação M_s e anisotropia por meio do campo coercitivo H_c e magnetização remanente M_r .

Um magnetômetro do tipo SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), da *Cryogenic* modelo SQUID S700X-R foi utilizado para obtenção dos dados a temperatura ambiente e em baixa temperatura (300 K e 5

K). O equipamento está localizado no Laboratório de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília, na qual o módulo do campo magnético pode chegar até 7 T. As amostras utilizadas estavam em uma concentração de $\phi = 1\%$ e aproximadamente $40 \mu\text{L}$ foram inseridos no porta amostra. A amostra foi então submetida a um ambiente controlado de vácuo do próprio equipamento, como observado na Figura 9. Além disso foram realizadas medidas nas amostras do tipo pó.



Figura 9: Equipamento SQUID e uma amostra inserida
(Fonte: Gomide, G. 2022).

Para ajustar o comportamento da a coercividade experimental em função da temperatura, foi utilizada a lei de Kneller, descrita pela Equação 30 (KNELLER; LUBORSKY, 1963).

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_b} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

Equação 30

Onde K é a constante de anisotropia, M_s a magnetização de saturação e T_b a temperatura de bloqueio, sendo que a extrapolação para $T \rightarrow 0$ permite a obtenção do valor da constante de anisotropia.

4.4. Ensaio de estabilidade coloidal

Há diversos fatores que podem influenciar e interferir na estabilidade coloidal, sendo os principais: força iônica, uso de diferentes co e contra-íons, pH, viscosidade, além da temperatura. Dessa forma, algumas estratégias foram desenvolvidas para avaliação do estado de dispersão e como esses parâmetros afetam as amostras.

Para esta análise, foi utilizado o equipamento *ZetaSizer Nano ZS90*, da *Malvern Instruments®*, junto a uma cubeta de quartzo para técnica de DLS e a cubeta *DTS1070* para determinação de potencial zeta. Foi utilizado um feixe de laser de *He-Ne*, de $\lambda = 633 \text{ nm}$ e potência 4 mW . O detector é posicionado a 90° e 17° para as técnicas DLS e ELS, respectivamente. Todas as medidas foram realizadas em triplicata. Acoplado a um computador, os dados foram registrados no software *Zetasizer*, desenvolvido pela própria *Malvern®*. Para a análises de

dados, foram utilizados o software *Microsoft Excel*. A Figura 10 mostra a imagem do equipamento e os dois tipos de cubetas utilizadas.



Figura 10: Equipamento *ZetaSizer Nano ZS90* e cubetas de quartzo e *DTS1070* da *Malvern® Instruments*. (Fonte: *Malvern Panalytical Company*¹)

Esta etapa de aquisição de dados foi realizada no Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada da Universidade de Brasília, Campus Planaltina (LNAA-UnB/Planaltina).

Para investigar os efeitos dos diferentes co-íons, além do efeito da força iônica, foram utilizados os sais NaNO_3 e o TMAO_3 . Assim, alíquotas da amostra inicial R_2D_2 foram diluídas para a concentração de $\phi = 0,01\%$ e a força iônica do sistema foi ajustada¹ respectivamente para: 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} mol/L. Esta etapa foi

¹ Disponível em: <<https://www.malvernpanalytical.com/br/support/product-support/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-zs90>>. Acesso em: 01 de março de 2022.

realizada sob agitação mecânica constante. A Figura 11 resume o processo para aquisição das novas amostras para investigação.

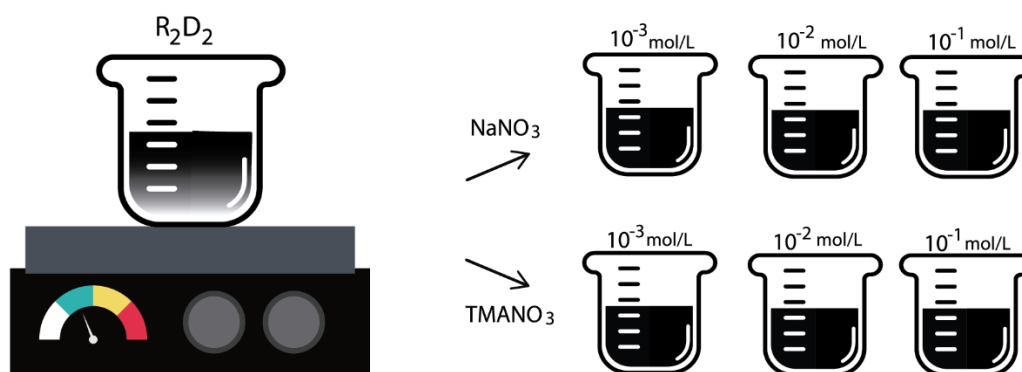


Figura 11: Desenho esquemático para ajuste de força iônica com diferentes íons. (Fonte: Muniz, R.; Paz, J. 2022.)

Com amostra citrada, R_2D_2cit , a concentração das nanopartículas também foi ajustada para $\phi = 0,01\%$ e as forças iônicas alvo foram: 6×10^{-3} , 6×10^{-2} , 6×10^{-1} mol/L, que correspondem a adição de citrato de sódio nas concentrações 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} mol/L, respectivamente. A Figura 12, mostra as etapas de preparação das amostras.

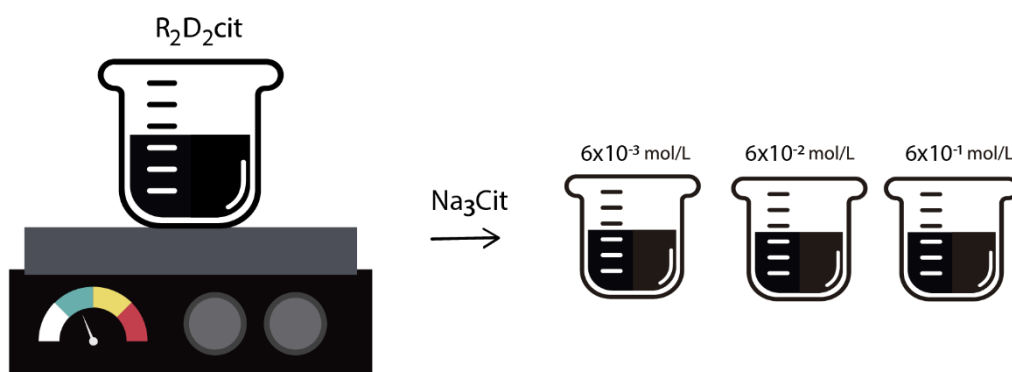


Figura 12: Desenho esquemático para ajuste de força iônica da amostra citrada. (Fonte: Muniz, R.; Paz, J. 2022.)

Quanto aos efeitos causados pela variação do pH, as amostras tiveram o seu pH modificado a partir de soluções de hidróxido de sódio (NaOH) nas

concentrações de 10^{-1} e 10^{-2} mol/L. O procedimento foi realizado gota a gota, com ajuda de um *pHmetro*, modelo 914 da *Metrohm®*, em um béquer em constante agitação magnética. Os pH's alvos foram: 4, 6, 8 e 10. Ao atingir o pH desejado, foram realizadas as medidas para determinação do potencial zeta.

Por último, para investigar-se os efeitos da temperatura, as medidas de DLS e determinação de ζ das amostras, foram realizadas em um intervalo de 25° até 60°C, onde o aumento da temperatura aconteceu de forma gradual, a cada 5°C. O diâmetro hidrodinâmico foi obtido por meio do parâmetro Z_{AVE} a partir do ajuste dos resultados de DLS pelo método de expansão de cumulantes, assim como o índice de polidispersão (PDI) (BHATTACHARJEE, 2016). Já nos experimentos de ELS, o potencial zeta foi obtido pela conversão dos valores de mobilidade eletroforética utilizando a Equação 17 – equação de Henry.

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização estrutural, morfológica, de composição e magnética

5.1.1. Difração de Raios X

A partir dos difratogramas das amostras R_2D_2 e $R_2D_2\text{cit}$, representados na Figura 13, foi possível verificar a estrutura cristalina e o diâmetro médio das nanopartículas. As posições dos picos e as intensidades estão de comum acordo ao valor tabelado encontrado na *International Center of Diffraction Data – ICDD*, para ferrita de cobalto e maguemita. Os picos de difração foram indexados utilizando os índices de Miller e são apresentados nos difratogramas da Figura 13.

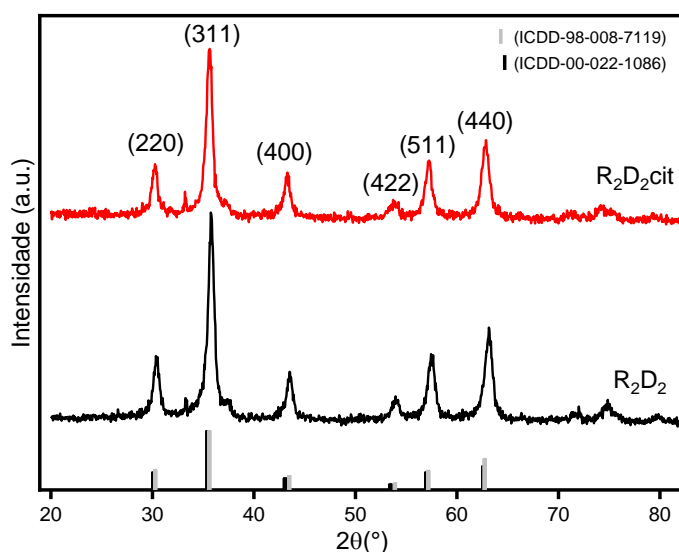


Figura 13: Difratograma de Raios X das amostras R_2D_2 (em preto) e $R_2D_2\text{cit}$ (em vermelho) com picos indexados a partir dos índices de Miller; os picos das tabelas ICDD estão na linha de base nas cores cinza (cristal) e preta (cristal).

Para obtenção do diâmetro médio, utilizou-se o fator de correção κ de 0,9, considerando que as partículas são aproximadamente esféricas, enquanto β é a largura meia altura do pico de Bragg (o pico de maior intensidade). O valor obtido para as amostras utilizando a equação de Scherrer (Equação 22), antes e após a citratação, foi o mesmo, com esse diâmetro equivalente a $d_{rx} = 12,6$ nm.

É possível verificar por meio dessa técnica que o processo de funcionalização – tratamento superficial das nanopartículas com o íon citrato –

não modifica o seu tamanho, já que os diâmetros obtidos foram os mesmos. A citratação é um processo que pela adição de ligantes orgânicos a nanopartícula, torna-se possível a geração de carga em sua superfície, mesmo em um pH neutro. Dessa forma onde a repulsão eletrostática continua como moderador de estabilidade. O citrato possui uma cadeia carbônica relativamente pequena de apenas seis carbonos, na qual não geram repulsões estéricas o suficiente para contribuir no balanço de forças do ferrofluido, como outros ligantes podem fornecer, por exemplo, ácido oleico e alguns polímeros. Estes últimos, possuem cadeias carbônicas longas de 10 – 12 carbonos, em que o efeito de impedimento espacial se torna mais relevante para o alcançar uma estabilidade coloidal.

A partir dos difratogramas também foi possível caracterizar a estrutura cristalina das amostras, de acordo com os parâmetros de malha obtidos de 0,832 e 0,835 nm, para as amostras R_2D_2 e R_2D_2cit , respectivamente. Estas nos permitem identificar que a estrutura cristalina formada é equivalente a estrutura do espinélio. Esses valores se encontram de acordo com o valor tabelado pela *ICDD* 0,839 nm. Todos os valores obtidos podem ser encontrados reunidos na Tabela 2.

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Com as micrografias obtidas via MET, apresentados na Figura 14, observou-se que as nanopartículas estudadas apresentam uma geometria aproximadamente esférica.

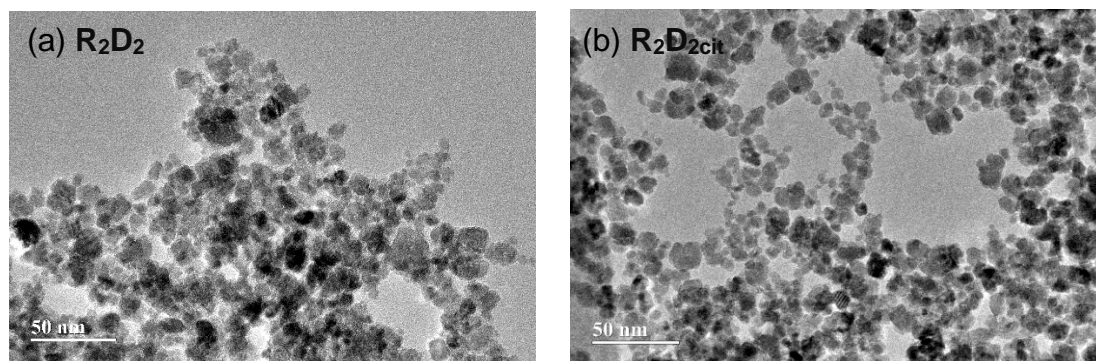


Figura 14: Micrografias obtidas via MET das amostras (a) R_2D_2 e (b) R_2D_2cit , respectivamente.

Utilizando-se a Equação 25 obteve-se o diâmetro médio de 11,6 nm para amostra R₂D₂ e 11,5 nm para R₂D₂cit. Novamente foi possível observar que entre as amostras não há uma modificação de tamanho e nem de morfologia, mesmo após o processo de citratação. A partir dos histogramas com o ajuste à função Log-Normal, que estão dispostos na Figura 15, também foi possível obter a polidispersão do sistema, nos quais estes, se encontram de acordo com a literatura para ambas as amostras, considerando o tipo de síntese utilizado.

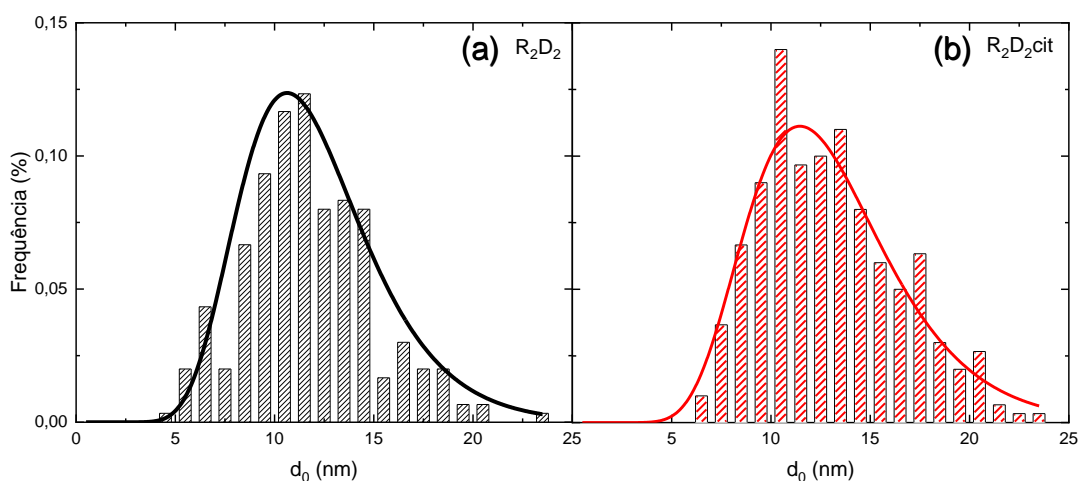


Figura 15: Histograma de distribuição de tamanhos ajustados a função de distribuição Log-Normal, das amostras (a) R₂D₂ e (b) R₂D₂cit.

Os dados obtidos pelas técnicas de DRX e MET foram reunidos na Tabela 2. Observa-se que os resultados não apresentam discrepâncias entre si. Enquanto o MET nos fornece um diâmetro característico a partir de um histograma junto a frequência de tamanho que elas aparecem, o DRX nos informa o diâmetro médio, cristalino. Como são técnicas diferentes de análise, já é esperado que os valores tenham algum tipo de variação.

Tabela 2: Diâmetros obtidos a partir das técnicas de DRX e MET, com polidispersão

Amostra	d_{rx} (nm)	$\langle a \rangle$ (nm)	d_0 (nm)	σ
R ₂ D ₂	12,6	0,832	11,6	0,29
R ₂ D ₂ cit	12,6	0,835	11,5	0,29

5.1.3. Espectroscopia de Absorção Atômica

As dosagens elementares das amostras foram realizadas a partir da espectroscopia de absorção atômica. A seguir foi montada a Tabela 3, mostrando os valores em porcentagem (%) e (mol/L) para concentração dos metais.

Tabela 3: Fração volumétrica e molar do EAA

Amostra	$[Fe^{3+}]$ mol/L	$[Co^{2+}]$ mol/L	ϕ (%)	ϕ_{shell}/ϕ	ϕ_{core}/ϕ	e (nm)	χ_m
R₂D₂	1,58	0,58	3,2	0,21	0,79	0,53	0,27
R₂D₂cit	1,55	0,56	3,1	0,22	0,78	0,55	0,26

Os valores de [Fe] e [Co] se mantêm aproximadamente os mesmos após a citratação. Com isso, é possível validar o modelo núcleo-superfície, citado na seção 4.3.3.

Os valores relacionados a fração molar (χ_m) se encontram dentro do esperado. Para uma ferrita pura esse valor seria de 0,33 - de acordo com dados na literatura. Entretanto, como as ferritas de cobalto possuem uma fina camada de maguemita (γ -Fe₂O₃) por conta do tratamento superficial com íons de Fe³⁺ realizado na etapa 2 do processo de síntese, já é esperado que esse valor sempre se encontre abaixo de 0,33. Outro fator que também pode modificar o valor de χ_m é o tamanho médio da nanopartícula, já que há uma modificação da área superficial das nanopartículas, que está diretamente relacionado com o enriquecimento de Fe³⁺ da superfície da NP.

5.1.4. Magnetometria SQUID

A Figura 16 apresenta as curvas de magnetização em função do campo H nas temperaturas de 5 K e 300 K. Os valores extraídos para a magnetização de saturação, magnetização de remanência e coercividade estão reunidos na Tabela 4. É possível observar que a curva não apresenta diferença de

comportamento entre as amostras, inferindo que o processo de funcionalização não alterou o comportamento magnético.

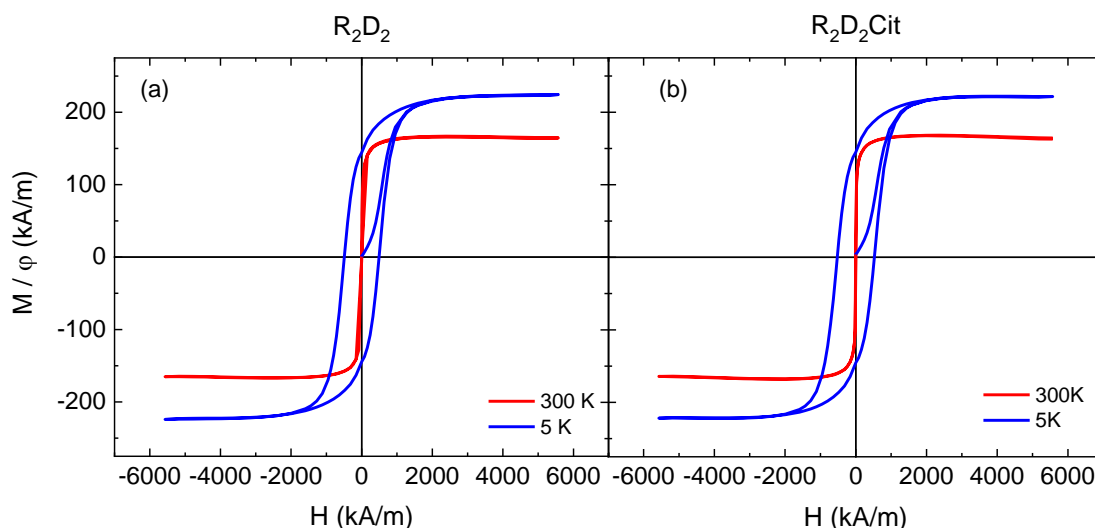


Figura 16: Ciclos de histerese das amostras R_2D_2 e R_2D_2Cit , em baixa temperatura (5 K) e temperatura ambiente (300 K).

A magnetização de saturação de um material é equivalente ao valor máximo de magnetização obtido quando um campo magnético suficientemente alto é aplicado e esse valor estima o quão magnético esse material pode ser (CALLISTER; RETHWISCH, 2015; KITTEL, 2006). Para as amostras antes e após o processo de funcionalização, os valores de M_s foram de 164,7 e 163,6 kA/m à temperatura ambiente, enquanto em baixas temperaturas, obteve-se 224,3 e 221,7 kA/m, respectivamente. Os valores obtidos se encontram abaixo do valor retratado na literatura, o que pode ser resultado do tratamento superficial após o tratamento ácido, ainda na etapa de síntese (AGUIAR et al., 2020; LÓPEZ-ORTEGA et al., 2015). À temperatura ambiente, um comportamento típico superparamagnético foi observado, porém, a presença do campo coercivo indica que há uma fração de nanopartículas que não estão no regime superparamagnético (BEAN; LIVINGSTON, 1959; PILATI et al., 2018).

Ainda, uma análise da curva de histerese em baixa temperatura para as amostras em pó, apresentada na Figura 17, mostra que as nanopartículas funcionalizadas apresentam valores levemente inferiores de M_s , confirmando a presença de material orgânico nos nanoadsorventes.

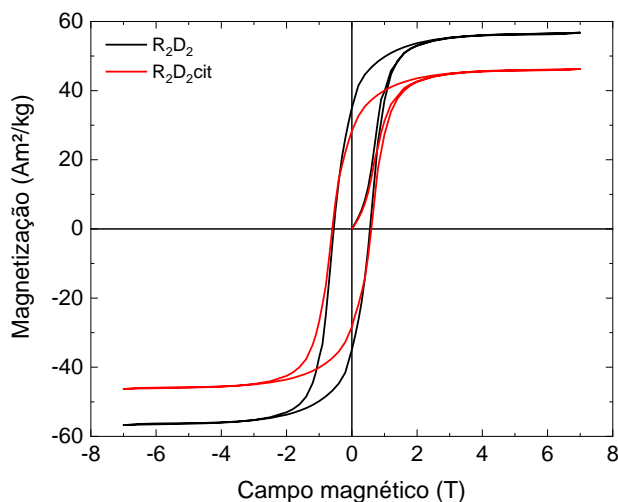


Figura 17: Curva de histerese em baixa temperatura das amostras R_2D_2 e R_2D_2Cit em pó.

Por meio desta técnica foi possível determinar a quantidade de massa referente à camada orgânica formada pelo processo de citratação da amostra. Esse valor corresponde a aproximadamente 23% da massa da nanopartícula estudada.

Ainda, foi possível obter informações acerca da constante de anisotropia magnética por meio da análise dos valores do campo coercitivo em diferentes temperaturas. Para isso, curvas de histerese foram realizadas em diversas temperaturas, e a coercividade extraída para cada valor de T . A dependência da coercividade das amostras com a temperatura é apresentada na Figura 18.

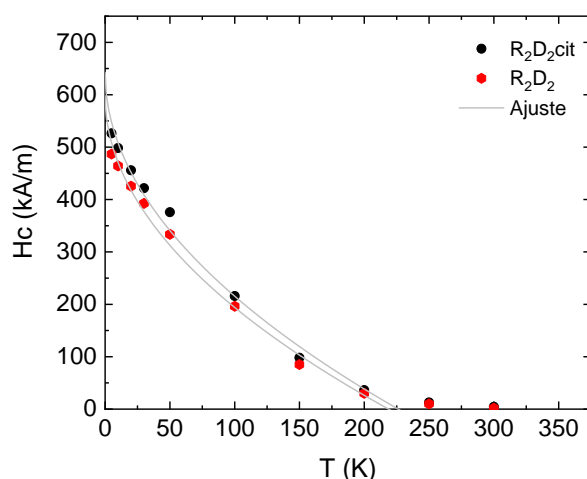


Figura 18: Coercividade experimental em função da temperatura. As linhas representam o ajuste com a lei de Kneller para as amostras R_2D_2 e R_2D_2Cit .

Para obtenção da constante de anisotropia (K), foi utilizada a Equação 30. Observa-se que os valores obtidos se encontram próximos ao ajuste teórico, verificando que o modelo utilizado é apropriado. O valor de K encontrado para amostra R₂D₂ foi de 1,86x10⁵ J/m³ e para amostra R₂D₂Cit 1,75x10⁵ J/m³ e se encontram no intervalo dos valores reportados na literatura para nanopartículas de ferrita de cobalto diâmetro semelhante às investigadas neste estudo (GOMIDE et al., 2022).

Tabela 4: Dados de magnetização obtidos a partir das técnicas de magnetometria SQUID

Amostra	T (K)	M _r (kA/M)	M _s (kA/M)	H _c (kA/M)	M _r /M _s	K (x10 ⁵ J/m ³)
R ₂ D ₂	5K	144,24	224,3	492	0,64	1,86
	300K	-	164,7	3,29		
R ₂ D ₂ cit	5K	144,8	221,7	524,6	0,65	1,75
	300K	-	163,6	4,2		

5.2. Ensaio de estabilidade coloidal

5.2.1. Espalhamento de Luz Dinâmico

5.2.1.1. Amostras estabilizadas em meio ácido

A Figura 19 apresenta os gráficos da função de correlação $G1(\tau)$ para as amostras estabilizadas com nitrato de sódio, nomeadas R₂D₂NaNO₃, para diferentes forças iônicas (10⁻³, 10⁻² e 10⁻¹ mol/L) em diferentes temperaturas no intervalo de 25 °C a 60°C.

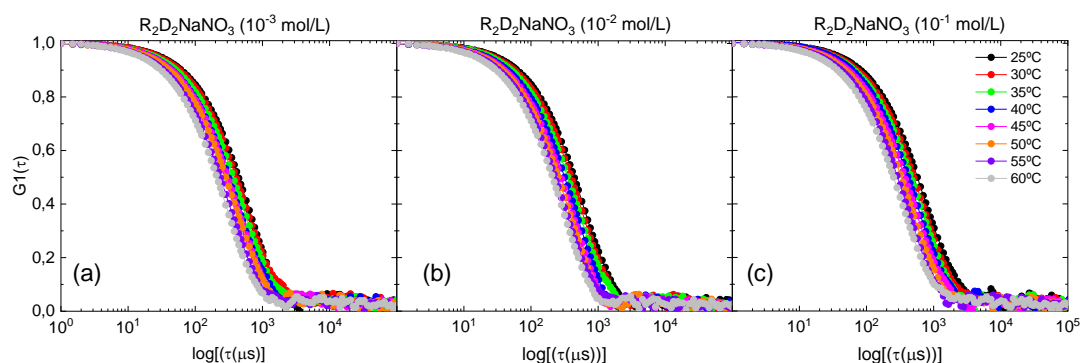


Figura 19: Função de correlação do campo elétrico para a amostra $R_2D_2NaNO_3$ nas respectivas concentrações iônicas 10^{-3} , 10^{-2} e 10^{-1} mol/L.

Como se pode observar, as amostras exibem comportamento semelhante entre si, acompanhado da diminuição do tempo de correlação com o aumento da temperatura. Em princípio, isso poderia indicar a variação de tamanho dos objetos espalhadores, as nanopartículas, caso as medidas fossem realizadas a uma temperatura constante. Entretanto, o aumento da temperatura reduz a viscosidade do meio, e, conseqüentemente, obtém-se um menor tempo de correlação. Assim a mudança do comportamento da curva de $G_1(\tau)$ com o aumento da temperatura é um efeito dominado pela viscosidade e não pelo tamanho das nanopartículas.

O mesmo ocorre para as amostras estabilizadas com nitrato de tetrametilamônio, nomeadas $R_2D_2TMANO_3$ e suas respectivas forças iônicas, reunidas na Figura 20. Novamente, nenhuma mudança significativa é observada entre as amostras, ao se variar a força iônica. Porém, quando se analisa a variação da temperatura, observa-se novamente a diminuição do tempo de correlação, como efeito da redução da viscosidade do meio.

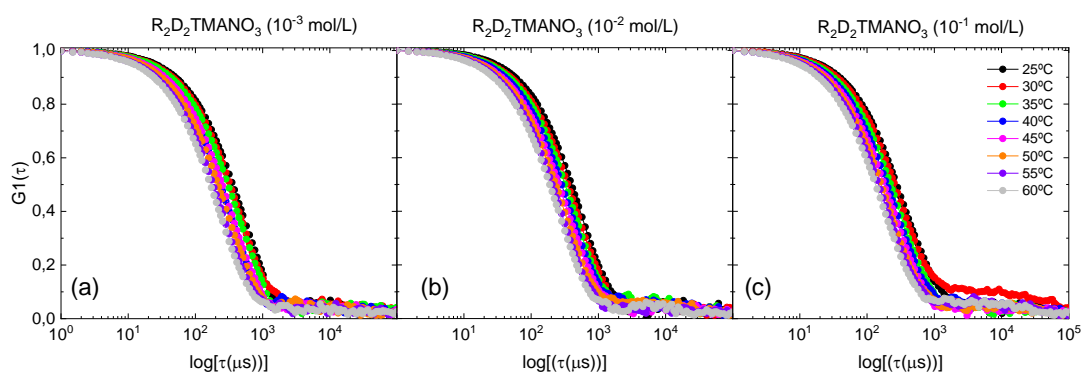


Figura 20: Função de correlação do campo elétrico para a amostra $R_2D_2TMANO_3$ nas respectivas concentrações iônicas 10^{-3} , 10^{-2} e 10^{-1} mol/L.

É possível extrair também informações sobre o índice de polidispersão (PDI) do sistema a partir das inflexões das curvas. Na Figura 19 e Figura 20, observa-se que as declividades do decaimento de $G_1(\tau)$ são similares entre si para todas as amostras, o que significa que o PDI não sofre variações significativas, mesmo com a modificação dos parâmetros temperatura, força iônica e natureza dos co-íons. Para uma análise mais aprofundada, foram plotados na Figura 21 os gráficos de PDI em função da temperatura.

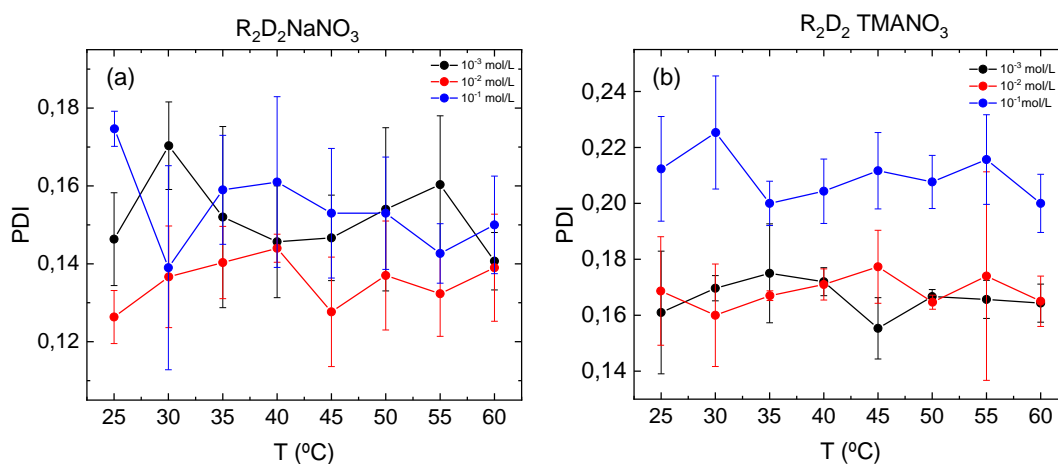


Figura 21: Gráfico do índice de polidispersão (PDI) em função da temperatura das amostras $R_2D_2NaNO_3$ e $R_2D_2TMANO_3$

Primeiramente, será analisado o efeito da força iônica na polidispersão do sistema para uma dada temperatura. No caso da amostra com $NaNO_3$, os valores de PDI encontram-se em geral na mesma faixa, dentro da precisão da determinação. Já na amostra com $TMANO_3$, observa-se um índice de polidispersão mais elevado para força iônica mais elevada (10^{-1} mol/L).

Entretanto, de maneira absoluta, essa variação não é significativa, considerando-se a precisão da determinação. Esse resultado sugere um possível processo de aglomeração de nanopartículas devido à força iônica mais elevada no meio, que tende a alargar a distribuição de tamanho. Enfim, para uma dada temperatura, os valores de PDI não sofrem variações importantes, mesmo com a variação iônica e uso de diferentes co-íons.

Com relação à variação da temperatura para a mesma força iônica, esse parâmetro não modifica significativamente o PDI, como já esperado e observado nos gráficos de correlação a partir das inclinações das curvas de $G1(\tau)$. Isso corrobora o fato de a mudança no tempo de correlação das medidas ser um efeito da redução da viscosidade com o aumento da temperatura.

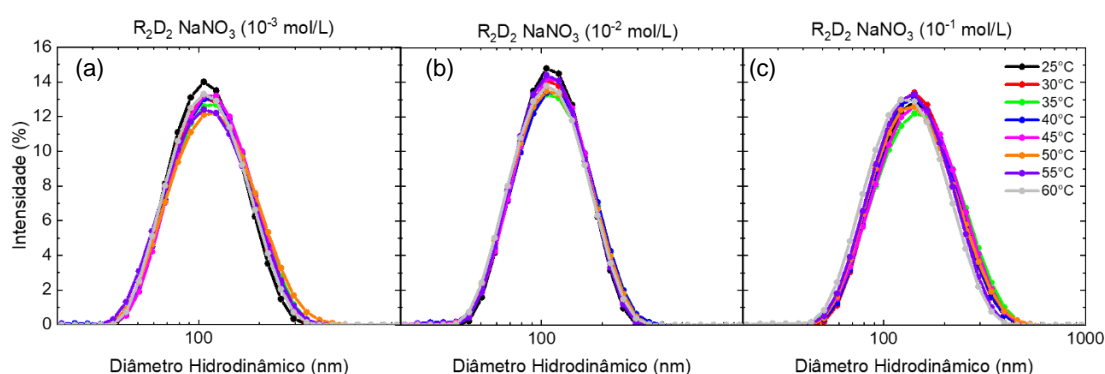


Figura 22: Distribuição da intensidade pelo tamanho para amostras estabilizadas com NaNO_3 em diferentes temperaturas.

Para se avaliar os tamanhos médios dos objetos espalhadores, pode-se inicialmente avaliar a distribuição da intensidade pelo tamanho, que é obtida pelo gráfico da intensidade relativa da luz espalhada por partículas em várias classes de tamanho. A Figura 22 apresenta os resultados da distribuição de diâmetro hidrodinâmico para a amostra em meio NaNO_3 . Observa-se que há um leve deslocamento da curva para maiores tamanhos com a elevação da força iônica do meio. O comportamento inverso ocorre com as amostras estabilizadas com TMANO_3 , como pode ser observado na Figura 23. O efeito da força iônica na distribuição de diâmetros hidrodinâmicos está relacionado fundamentalmente à compressão da dupla camada elétrica, que pode não somente afetar a velocidade de difusão das nanopartículas do meio como também induzir fenômenos de aglomeração.

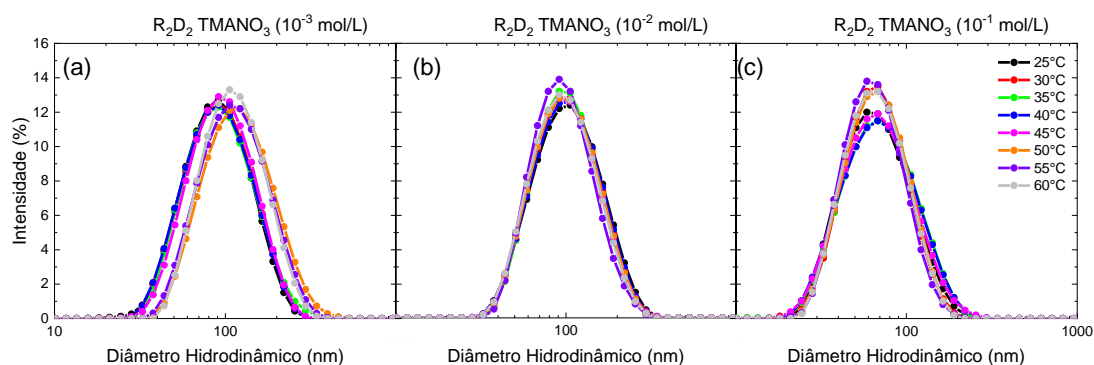


Figura 23: Distribuição da intensidade pelo tamanho para amostras estabilizadas com $TMANO_3$ em diferentes temperaturas.

Em primeiro lugar, é importante destacar que os valores de diâmetro hidrodinâmico mais provável, que corresponde ao pico da distribuição, são muito diferentes dos encontrados pelas técnicas de DRX e MET. Como discutido previamente, mesmo em um coloide que se apresente estável, é possível a existência de clusters e aglomerados no sistema (POCHAPSKI et al., 2021). Comparando os valores do diâmetro cristalino das nanopartículas da amostra R_2D_2 , 12,6 nm (DRX) e 11,6 nm (MET), observa-se um diâmetro hidrodinâmico mais provável aproximadamente 10 vezes maior, em alguns casos, o que corresponde à existência de aglomerados contendo aproximadamente 10 nanopartículas suspensas no meio dispersante.

A maior parte da literatura atual não leva em consideração esta análise de tamanho e continua utilizando apenas o diâmetro cristalino para uma estimativa de parâmetros importantes na caracterização do comportamento coloidal do sistema. Entretanto, isso tem uma implicação direta na determinação do potencial zeta, por exemplo, pois os modelos teóricos necessitam de informações sobre o diâmetro efetivo das partículas, devido à contribuição da dupla camada elétrica, e a correta expressão desse tamanho efetivo permite a obtenção de resultados mais sólidos para descrever o comportamento de sistemas coloidais (POCHAPSKI et al., 2021).

Para se analisar a variação de diâmetro entre as amostras é necessário verificar as contribuições dos parâmetros envolvidos que modificam a extensão da dupla camada elétrica e o comportamento global do sistema. Na Figura 24 é plotado o valor de Z_{AVE} , obtido da análise da função de autocorrelação pelo

método de expansão de cumulantes, no intervalo de temperatura estipulado. Nesse método, a parte inicial (até 10%) da função de autocorrelação é ajustada em um único decaimento exponencial, em que o primeiro e o segundo termos cumulantes fornecem o tamanho médio Z_{AVE} e o PDI, respectivamente (BHATTACHARJEE, 2016). Portanto, o método sempre fornece um valor único Z_{AVE} para cada amostra. É importante destacar que a análise de cumulantes é apropriada para sistemas com PDI baixo, como o das amostras $R_2D_2NaNO_3$ e $R_2D_2TMANO_3$.

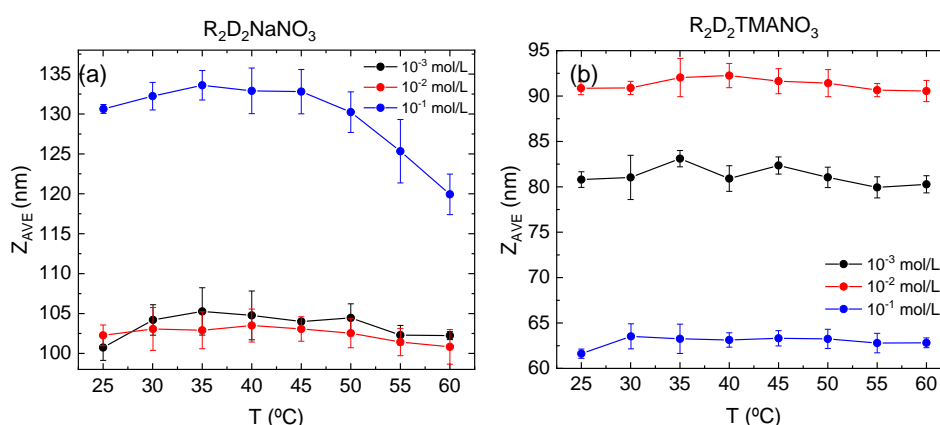


Figura 24: Z_{AVE} em função da temperatura para amostras (a) $R_2D_2NaNO_3$ e (b) $TMANO_3$ em diferentes forças iônicas.

Como já observado, para uma dada temperatura, enquanto a amostra em $R_2D_2NaNO_3$ segue um perfil de aumento de Z_{AVE} com o aumento da força iônica, na amostra $R_2D_2TMANO_3$, verifica-se uma redução de Z_{AVE} nesse sentido. Somando-se a isso, os valores de Z_{AVE} para as amostras em $NaNO_3$ são sempre mais elevados do que para as amostras em $TMANO_3$. Dessa forma, conclui-se que os efeitos na variação de diâmetro hidrodinâmico observados não estão somente relacionados à variação força iônica, mas também à natureza do co-íon utilizado.

Na amostra $R_2D_2NaNO_3$, para a mesma temperatura, os menores valores de forças iônicas não impactam na variação de Z_{AVE} . Todavia em um regime de alta força iônica, os valores de Z_{AVE} são marcadamente mais elevados. Esse comportamento está provavelmente relacionado à diminuição da magnitude do potencial repulsivo, devido à forte compressão da dupla camada elétrica, dando chances à formação de aglomerados, aumentando-se assim o Z_{AVE} . Esse

resultado é corroborado pelo fato de os íons sódio serem reconhecidamente nefastos para a estabilização de um ferrofluido aquoso (LUCAS et al., 2008b), o que está em bom acordo com a obtenção de maiores valores de Z_{AVE} em meio com NaNO_3 , para todas as forças iônicas.

Para a amostra em TMANO_3 observa-se um efeito globalmente diferente. Entre as faixas de mais baixa força iônica, 10^{-3} e 10^{-2} mol/L, verifica-se um aumento de Z_{AVE} com a adição de eletrólito. Entretanto, em regime de alta força iônica observa-se uma redução significativa de Z_{AVE} . Como discutido anteriormente, o efeito da força iônica no tamanho hidrodinâmico está relacionado fundamentalmente à compressão da dupla camada elétrica e pode ser refletir de duas maneiras: indução de fenômenos de aglomeração, o que tende a aumentar o Z_{AVE} ; e aumento da velocidade de difusão dos objetos espalhadores no meio, o que tende a reduzir o Z_{AVE} . No conjunto de resultados obtidos, é plausível concluir que, mesmo em alta força iônica, o sistema em TMANO_3 é suficientemente estável do ponto de vista coloidal, de modo que os agregados se mantêm suspensos e difundem no meio com uma rapidez maior, comparado às forças iônicas mais baixas, o que ocasiona um Z_{AVE} aparente mais baixo. Esse resultado também é compatível com o fato de os íons tetrametilamônio serem reconhecidamente íons estabilizantes da dupla camada elétrica e, portanto, utilizados na produção de coloides magnéticos estáveis (LUCAS et al., 2008b).

Um outro parâmetro relevante para análise de tamanho via DLS com instrumentos da *Malvern®* é o *Derived Count Rate*² (DCR), ou, em tradução livre, a taxa de contagem derivada. Trata-se de um parâmetro calculado no software *Zetasizer*, que representa a intensidade de espalhamento que seria medida no detector na ausência do filtro de atenuação do laser. Por definição, corresponde à razão entre a taxa de contagem medida e o fator de atenuação. Em experimentos de DLS, é importante que a medição seja realizada em condições em que o detector exiba sensibilidade ideal às flutuações da intensidade da luz. Para amostras que exibem grandes sinais de espalhamento, muitas vezes é necessário reduzir a quantidade de radiação que chega ao detector para manter

² Disponível em: <<https://www.materials-talks.com/derived-count-rate-what-is-it/>>. Acesso em: 28 de fevereiro de 2022.

o sinal dentro da faixa linear desse dispositivo. Nesse sentido, o DCR se torna importante, pois uma comparação significativa entre diferentes amostras só pode ser realizada se os efeitos de atenuação dos filtros de luz forem normalizados. Dessa forma, o DCR mostra-se uma ferramenta a mais para se entender a influência de diferentes parâmetros físico-químicos no comportamento coloidal, uma vez que ele depende fundamentalmente do tamanho e/ou da quantidade de objetos espalhadores no meio.

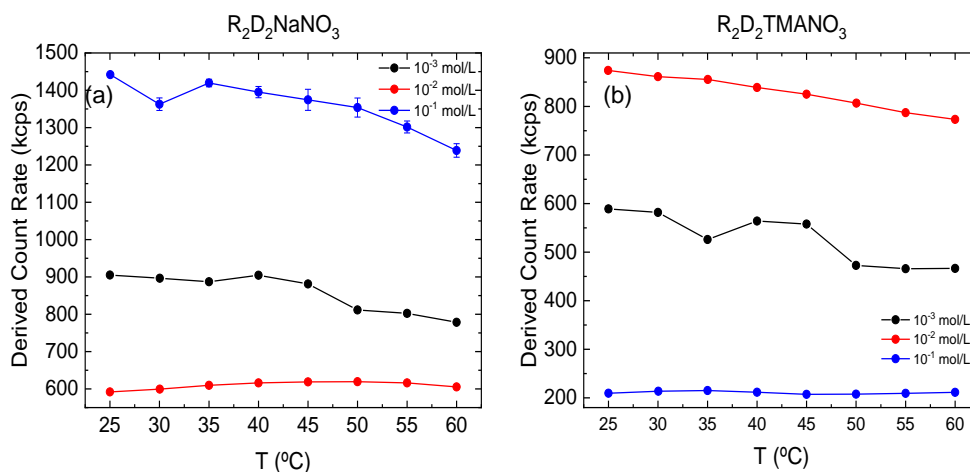


Figura 25: *Derived Count Rate* em função da variação da temperatura (T) para as amostras (a) $R_2D_2NaNO_3$ e (b) $TMANO_3$ em diferentes forças iônicas.

A Figura 25 exibe o perfil da variação de DCR com a temperatura para as amostras em $NaNO_3$ e $TMANO_3$ em diferentes forças iônicas. Na amostra $R_2D_2NaNO_3$, observa-se que, para a força iônica de 10^{-2} mol/L, o DCR é praticamente constante com a temperatura, enquanto, para a força iônica de 10^{-3} mol/L, uma leve queda de aproximadamente 12% com a elevação da temperatura é verificada. Esses resultados são compatíveis com a dependência térmica de Z_{AVE} para essas amostras, conforme Figura 24. Para a força iônica de 10^{-1} mol/L, observa-se um aumento significativo do valor do DCR para uma dada temperatura, comparado às demais forças iônicas, o que corrobora o maior valor de Z_{AVE} nessa condição. Já com relação à dependência térmica, verifica-se uma queda mais acentuada do DCR com o aumento da temperatura, aproximadamente 15%, o que está em acordo com a variação de Z_{AVE} para essa amostra (Figura 24). Esse resultado pode ser relacionado à fragmentação de parte dos agregados suspensos por ação da energia térmica, o que implica

diminuição do tamanho médio dos agregados. No caso da amostra $R_2D_2TMANO_3$, a variação do DCR com a temperatura mostra uma queda para as forças iônicas 10^{-3} e 10^{-2} mol/L, mais acentuada para a primeira, comportamento que não está correlacionado à variação de Z_{AVE} no mesmo intervalo de temperatura, como mostrado na Figura 24. Finalmente, deve-se destacar o comportamento da amostra em força iônica 10^{-1} mol/L, que apresenta DCR praticamente constante com a temperatura e com o menor valor absoluto, em acordo com a variação de Z_{AVE} observada na Figura 24.

5.2.1.2. Amostra funcionalizada com íon citrato

O perfil observado com as amostras estabilizadas em $NaNO_3$ e $TMANO_3$ não se repete nas amostras funcionalizadas com o íon citrato, R_2D_2cit , que serão discutidas a seguir.

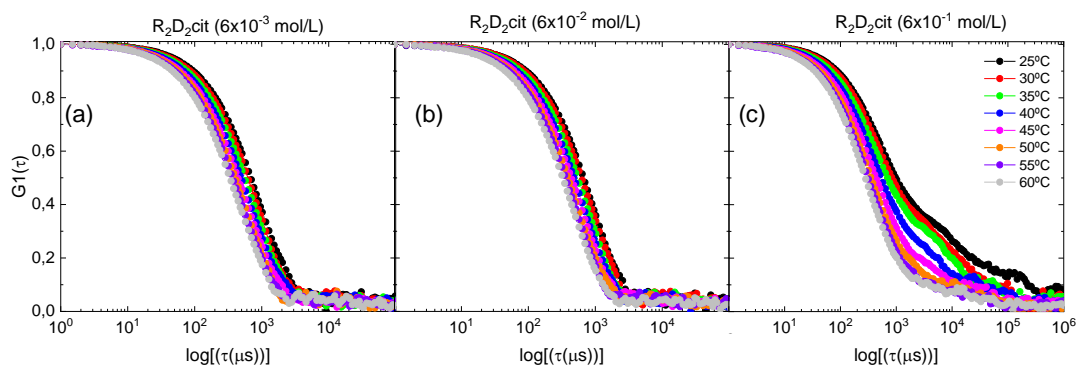


Figura 26: Função de correlação do campos elétrico para a amostra R_2D_2Cit nas respectivas concentrações iônicas (a) 6×10^{-3} , (b) 6×10^{-2} e (c) 6×10^{-1} mol/L.

Na Figura 26 observa-se que as amostras com forças iônicas de 6×10^{-2} e 6×10^{-3} mol/L apresentam comportamento semelhante. Novamente este é um efeito causado pela redução da viscosidade com o aumento de temperatura. Entretanto, uma grande modificação no comportamento é verificada na amostra de força iônica mais elevada, 6×10^{-1} mol/L. A inclinação da curva se acentua e ruídos na parte inferior do gráfico são observadas na curva de $G_1(\tau)$, característicos da presença de grandes agregados na dispersão coloidal. Nesse

caso, trata-se não somente da mudança da viscosidade gerada pela variação da temperatura, mas também da modificação do índice de polidispersão do sistema.

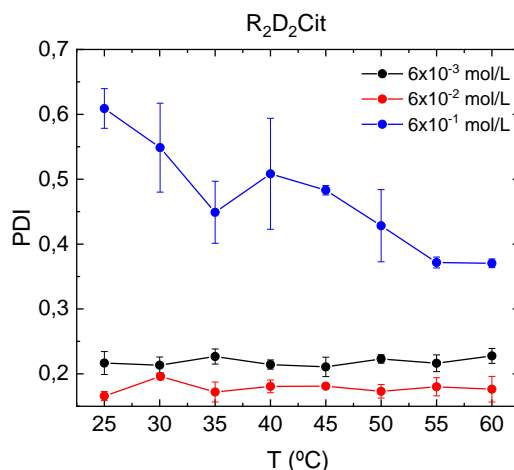


Figura 27: Gráfico do índice de polidispersão (PDI) em função da temperatura (T) da amostra R₂D₂cit em diferentes forças iônicas 6x10⁻³, 6x10⁻² e 6x10⁻¹ mol/L.

A Figura 27 traz o gráfico do PDI da dispersão em função da temperatura para as amostras citratadas. As amostras de menor força iônica apresentam PDI próximos e praticamente constantes com a temperatura. Para amostra de maior força iônica (6x10⁻¹ mol/L) é possível observar uma grande variação do índice de polidispersão, compatível com a variação da declividade das curvas de $G1(\tau)$. Esses efeitos somados aos observados no gráfico de correlação da são causados não apenas pela variação da viscosidade do meio, mas também pela modificação do tamanho médio dos objetos espalhadores. Em sistemas de força iônica elevada, como neste caso, podem se formar grandes e numerosos aglomerados de nanopartículas com geometria fractal, interferindo assim no tempo de correlação e na polidispersão do sistema. Como se pode verificar, o aumento de temperatura reduz o PDI e a declividade das curvas de $G1(\tau)$. Esse fenômeno está provavelmente associado à redução do tamanho médio dos agregados por efeito térmico. De toda forma, é importante frisar que, em todo intervalo de temperatura, o PDI para a amostra de maior força iônica encontra-se na faixa de 0,35 a 0,60, o que é característico de sistemas altamente polidispersos.

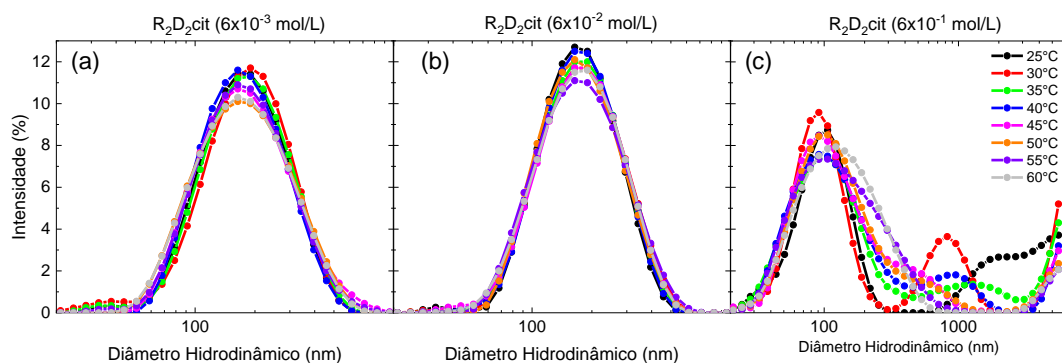


Figura 28: Distribuição da intensidade pelo tamanho para amostra R₂D₂cit em diferentes temperaturas, nas forças iônicas (a) 6×10^{-3} , (b) 6×10^{-2} e (c) $6,0 \times 10^{-1}$ mol/L respectivamente.

A Figura 28 apresenta a distribuição da intensidade pelo tamanho no caso da amostras citratada. É possível observar que para as forças iônicas de 6×10^{-3} e 6×10^{-2} mol/L não há uma variação significativa nem no diâmetro hidrodinâmico mais provável das nanopartículas, nem na largura da distribuição. Porém, para a amostra de mais alta força iônica, 6×10^{-1} mol/L, observa-se uma distribuição bimodal, em que os diâmetros hidrodinâmicos mais prováveis se situam aproximadamente na região de 100 e 1000 nm, respectivamente. Esse resultado concorda com os valores de PDI elevados para essa amostra, conforme verificado na Figura 27. O comportamento observado para essa amostra resulta da formação de grandes aglomerados devido à compressão da dupla camada elétrica. Com efeito, por conta da valência do citrato, a força iônica é 6 vezes maior quando comparada aos sais nitrato de sódio e nitrato de tetrametilamônio.

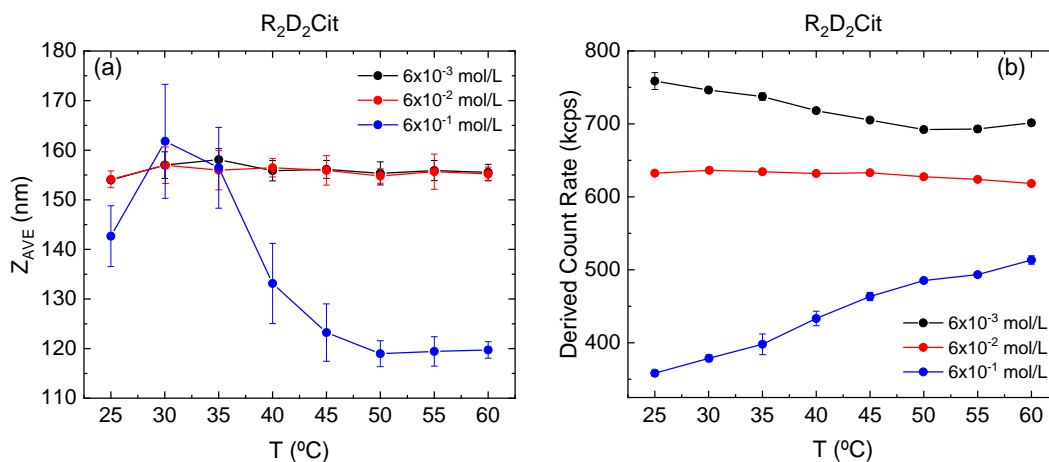


Figura 29: (a) Z_{AVE} e (b) *Derived Count Rate* em função da temperatura para a amostra R₂D₂cit em diferentes forças iônicas.

A Figura 29 mostra a variação de (a) Z_{AVE} com a temperatura para as amostras citradas. Primeiramente, deve-se destacar que, em geral, os valores de Z_{AVE} para essas amostras são mais elevados quando comparados aos das amostras em nitrato de sódio e nitrato de tetrametilamônio, independentemente da força iônica do meio. Isso é resultado da presença dos íons citrato ligados à superfície das nanopartículas, cujas cadeias carbônicas contribuem para o aumento do diâmetro hidrodinâmico, em relação às nanopartículas não funcionalizadas. Para as forças iônicas 6×10^{-3} e 6×10^{-2} mol/L, as nanopartículas apresentam mesmo valor de Z_{AVE} , dentro da precisão da determinação, e este praticamente não varia com a temperatura, comportamento também verificado na curva de (b) DCR. No caso da amostra de mais alta força iônica, os valores de PDI são muito elevados, como já discutido, de modo que os resultados de Z_{AVE} obtidos pelo método de expansão de cumulantes não são confiáveis. Entretanto, no conjunto dos resultados, infere-se uma tendência de diminuição de Z_{AVE} com aumento da temperatura. Mais uma vez, essa redução do diâmetro hidrodinâmico médio pode estar ligada à fragmentação de grandes aglomerados, devido à energia térmica, gerando-se aglomerados menores e um sistema menos polidisperso, o que está de acordo com redução do PDI na Figura 27. Com relação à *Derived Count Rate*, verifica-se que o DCR sofre um aumento de aproximadamente 40% no intervalo de temperatura estudado. Como o DCR é proporcional ao tamanho e/ou à quantidade dos objetos espalhadores, e nessa

amostra o Z_{AVE} diminui com a temperatura, é plausível supor que o aumento de temperatura pode estar ressuspensando alguns agregados potencialmente sedimentados a menores temperaturas, aumentando, portanto, o número de objetos espalhadores. Essa hipótese se justifica considerando que as amostras sob as temperaturas mais baixas apresentam populações elevadas de grandes aglomerados, como mostrado na Figura 28. Possivelmente, nesse caso já há uma quantidade relevante de amostra sedimentada, que, com o aumento da temperatura, pode ser ressuspensada, aumentando o número de objetos espalhadores e, portanto, o sinal do DCR.

5.2.2. Potencial zeta

5.2.2.1. Amostras estabilizadas em meio ácido

A Figura 30 apresenta os resultados obtidos do potencial zeta em função da variação da temperatura para as amostras $R_2D_2NaNO_3$ e $R_2D_2TMANO_3$ em diferentes forças iônicas.

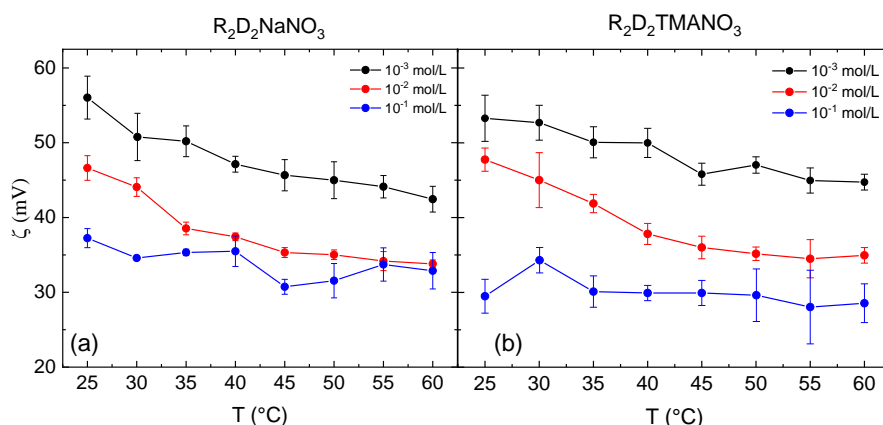


Figura 30: Potencial zeta em função da temperatura estabilizadas com (a) $NaNO_3$ e (b) $TMANO_3$ em diferentes forças iônicas.

Observa-se que o comportamento do aumento da força iônica, para uma determinada temperatura, é um efeito global para todas as amostras, independentemente do sal utilizado (a) $NaNO_3$ ou (b) $TMANO_3$. Este é um comportamento bem conhecido e descrito na literatura, em que a redução da

magnitude do potencial zeta é causada pela compressão da dupla camada elétrica, gerado pela blindagem de carga e redução da carga efetiva da nanopartícula (BHATTACHARJEE, 2016; KONTOGEORGIS, 2016).

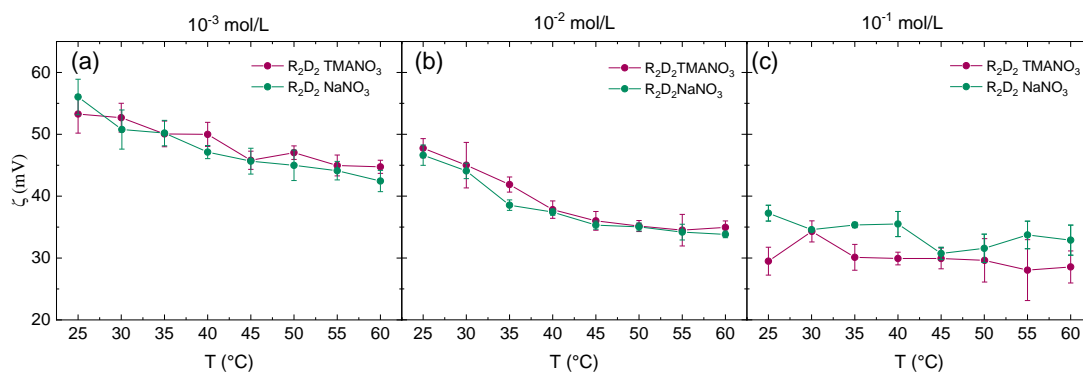


Figura 31: Influência da natureza do co-íon no potencial zeta em função da temperatura, em diferentes forças iônicas (a) 10^{-3} (b) 10^{-2} e (c) 10^{-1} mol/L.

Na Figura 31 é possível verificar a influência do tipo de co-íon utilizado no ajuste de força iônica das amostras. Deve-se destacar que o nitrato é o contra-íon comum a todas as amostras estabilizadas em meio ácido. Como se pode verificar, o valor absoluto do potencial zeta não sofre variações significativas ao se utilizar Na^+ ou TMA^+ para as amostras em força iônica de 10^{-3} e 10^{-2} mol/L. Entretanto, para a condição de mais elevada força iônica 10^{-1} mol/L, a amostra $\text{R}_2\text{D}_2\text{NaNO}_3$ apresenta valores de potencial zeta moderadamente mais elevados comparado à $\text{R}_2\text{D}_2\text{TMANO}_3$. Esse comportamento pode estar relacionado ao raio de hidratação dos co-íons utilizados, cujos valores tabelados são 0,276 nm e 0,630 nm para o Na^+ e o TMA^+ , respectivamente (WANG; WEINSTOCK, 2012). Conceitualmente, a determinação do potencial zeta considera os contra-íons e co-íons que se situam até o plano de cisalhamento da nanopartícula. Assim, quando ocorre a compressão da EDL, em sistemas de alta força iônica, os co-íons de menor raio de hidratação tendem a se acumular em maior número nessa região, comparado aos co-íons de maior raio de hidratação. No caso das amostras estabilizadas com o Na^+ , portanto, mais co-íons conseguirão ocupar a região até o plano de cisalhamento, contribuindo para um valor de potencial zeta mais positivo.

Outro comportamento que se pode verificar na Figura 30 é a redução potencial zeta com aumento da temperatura do sistema. Os mecanismos que

interferem no potencial zeta, quando se varia a temperatura, possuem diferentes origens, que resultam de um complexo balanço de efeitos relacionados à partícula coloidal (propriedades eletrostáticas da EDL) e ao meio na qual ela se encontra dispersa (propriedades eletroforéticas). Com relação às propriedades dependentes da partícula e da EDL, deve-se destacar o potencial elétrico da superfície, o comprimento de Debye e os efeitos entrópicos relacionados aos coe e contra-íons. Paralelamente, com respeito às propriedades eletroforéticas, deve-se destacar a viscosidade do solvente e a permissividade elétrica do meio.

A Figura 32 apresenta a variação percentual da viscosidade e da permissividade elétrica do meio com a temperatura para as amostras de coloides magnéticos estudados. Os cálculos foram feitos a partir dos valores tabelados dessas grandezas, corrigidos automaticamente pelo software do equipamento *Zetasizer*® para as diferentes temperaturas. É importante ressaltar que, devido ao reduzido valor de fração volumétrica das amostras, a influência da presença das nanopartículas nos valores de viscosidade e permissividade elétrica foi desconsiderada.

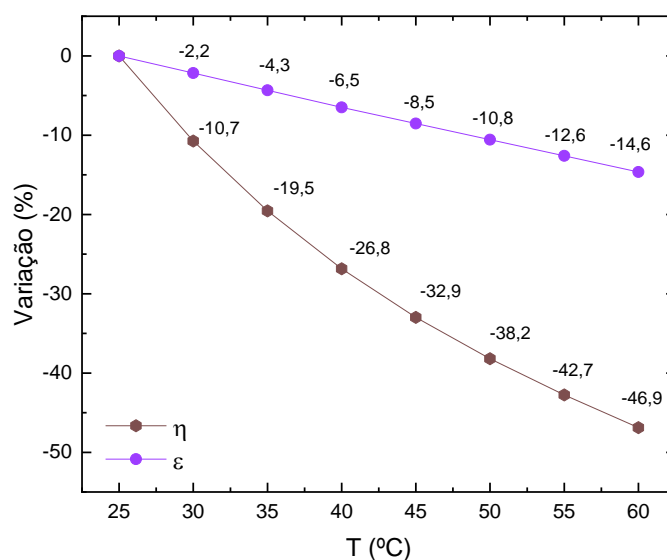


Figura 32: Variação percentual da viscosidade (η) e permissividade elétrica (ϵ_r) do meio em função da temperatura (HAYNES, 2015).

Como se pode verificar, tanto a viscosidade quanto a permissividade elétrica do meio diminuem com o aumento da temperatura, sendo que a viscosidade mostra uma redução abrupta de quase 47 %, dentro do intervalo de

temperatura investigado. Nos líquidos, o principal fator microscópico que afeta a viscosidade é a coesão entre as moléculas. Com o aumento da temperatura, a intensidade das interações intermoleculares diminui à medida que a energia cinética média das moléculas aumenta. Dessa forma, o movimento das moléculas de solvente se torna mais livre e fácil, diminuindo a viscosidade. Com relação à permissividade, sua variação com a temperatura é complexa. Todavia, no caso de líquidos em intervalos de temperatura como o estudado neste trabalho, essa redução da permissividade elétrica do meio com a temperatura pode ser associada à diminuição do alinhamento médio dos dipolos elétricos das moléculas de solvente devido à sua maior energia cinética média.

Quanto ao efeito combinado da viscosidade e da permissividade no valor do potencial zeta, deve-se analisar a equação de Henry (Equação 16), que mostra que o valor absoluto do potencial zeta é proporcional à razão (η/ϵ_r). Dessa forma, como a redução da viscosidade é mais significativa que a da permissividade elétrica do meio, infere-se que a diminuição do potencial zeta observada resulta majoritariamente de um efeito de redução drástica do efeito de arrasto viscoso devido ao aumento da temperatura. Portanto, do ponto de vista eletroforético, a dependência térmica do potencial zeta é dominada pela viscosidade do dispersante. Na literatura atual, vários estudos desconsideram a contribuição da variação da viscosidade no comportamento do potencial zeta com a temperatura. Porém, este é um parâmetro que deve ser quantificado para melhor descrição da estabilidade de um coloide (DUY THANH, 2017; RODRIGUEZ-SANTIAGO; FEDKIN; LVOV, 2012; SUGANTHI; RAJAN, 2012).

No que tange aos aspectos dependentes da partícula para a variação do potencial zeta com a temperatura, deve-se considerar o potencial elétrico da superfície, o comprimento de Debye e efeitos entrópicos. Com relação ao potencial elétrico da superfície, este parâmetro é modificado a partir da protonação e desprotonação dos sítios superficiais da partícula, na qual pode reduzir ou aumentar a densidade superficial de carga. No caso das amostras estabilizadas em pH ácido, o equilíbrio de protonação e desprotonação é descrito pela Equação 1. Como se trata de um processo endotérmico (BÉRUBÉ; BRUYN, 1968), o aumento de temperatura desloca esse equilíbrio para a direita, diminuindo levemente a concentração de sítios protonados e, portanto, a carga

superficial das partículas, o que impacta diretamente na redução do potencial zeta. Cumpre-se destacar que esse efeito não é muito significativo, visto que, do ponto de vista termodinâmico, a variação de temperatura considerada é pequena para permitir um deslocamento expressivo do equilíbrio de protonação/desprotonação dos sítios superficiais.

No caso do comprimento de Debye, deve-se frisar que esse parâmetro depende não somente da força iônica, mas também da temperatura (Equação 3). Em termos práticos, uma elevação de temperatura é equivalente a uma redução de força iônica. Novamente, a variação de temperatura considerada no presente trabalho não é suficiente para modificar de forma significativa o comprimento de Debye, e, portanto, o potencial zeta das nanopartículas.

Por último é necessário verificar a contribuição dos efeitos entrópicos devido aos co- e contra-íons do meio. A partir da Figura 31, foram calculadas as variações de potencial zeta ($\Delta\zeta$) no intervalo de temperatura estudado, para as amostras $R_2D_2NaNO_3$ e $R_2D_2TMAO_3$ em diferentes forças iônicas, cujos resultados estão reunidos na Tabela 5.

Tabela 5: $\Delta\zeta$ em função da força iônica

Amostra	10^{-3} mol/L	10^{-2} mol/L	10^{-1} mol/L
$R_2D_2NaNO_3$	13,85	12,82	4,34
$R_2D_2TMAO_3$	8,55	12,8	0,94

Observa-se que para as diferentes temperaturas, as amostras estabilizadas com $NaNO_3$ possuem uma variação maior de potencial zeta em todas as forças iônicas, quando comparadas às amostras em $TMAO_3$. Esse resultado pode ser explicado com base nos valores de mobilidade iônica desses co-íons, sendo estes, $5,19 \times 10^{-8}$ e $4,65 \times 10^{-8}$ m/s V, para o Na^+ e TMA^+ , respectivamente (ATKINS; DE PAULA; KEELER, 2018). Com aumento de temperatura, os íons sódio, por terem maior mobilidade iônica, tendem a atravessar o plano de cisalhamento com mais facilidade, ocasionando maior $\Delta\zeta$ para as amostras em $NaNO_3$.

Em resumo, o efeito da temperatura no valor absoluto do potencial zeta das amostras de coloides magnéticos estabilizados em meio ácido decorre de um complexo balanço de efeitos eletroforéticos e eletrostáticos. Com relação aos primeiros, o comportamento é dominado pela variação de viscosidade do solvente. No caso dos efeitos eletrostáticos, estes são dominados pelo potencial elétrico da superfície e pelos efeitos entrópicos dos co-íons.

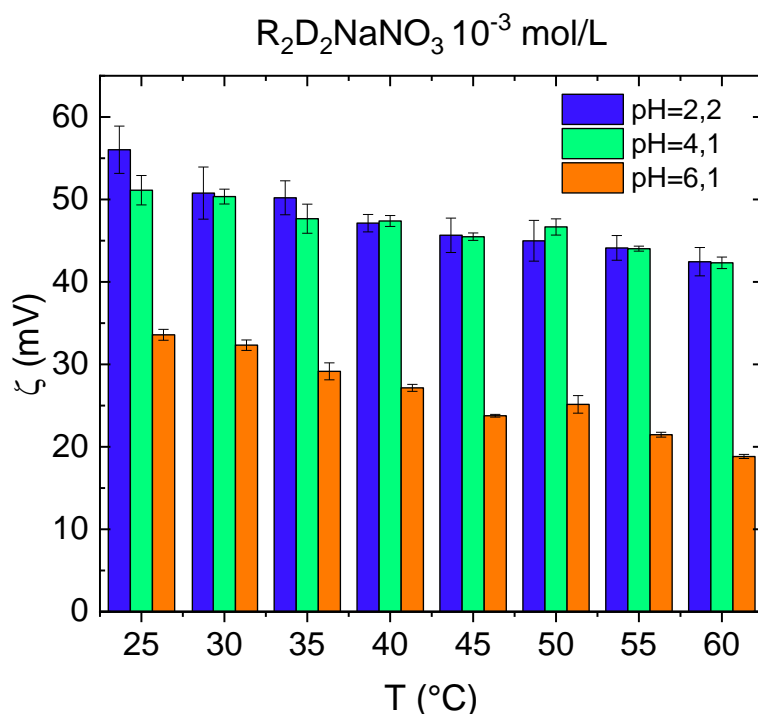


Figura 33: Potencial zeta da amostra R₂D₂NaNO₃ 10⁻³ mol/L em função da temperatura em diferentes pH's.

Para a análise da estabilidade coloidal em diferentes pH's foram investigadas somente as amostras R₂D₂NaNO₃ e R₂D₂TMANO₃ com força iônica 10⁻³ mol/L. A Figura 33 mostra a variação do potencial zeta com a temperatura em diferentes condições de pH para a amostra R₂D₂NaNO₃. Como se pode observar, para uma dada temperatura, a elevação do pH até 6,1 reduziu o valor do potencial zeta. Para pH > 6,1 houve coagulação das nanopartículas com subsequente transição de fase fluido-sólido e sedimentação da amostra, inviabilizando a determinação do potencial zeta em região alcalina.

A Figura 34 exibe a variação do potencial zeta com a temperatura em diferentes de pH's para a amostra R₂D₂TMANO₃. Para essa amostra foi possível realizar as medidas no intervalo de pH de 2,2 a 10,0. Dentro da faixa de pH ácido,

novamente, o potencial zeta diminuiu com o aumento de pH. Já na região alcalina, a elevação do pH ocasionou aumento do módulo do potencial zeta. É importante frisar que, para um dado pH, o aumento de temperatura ocasionou a redução do potencial zeta para ambas as amostras, como já observado e discutido nas seções anteriores.

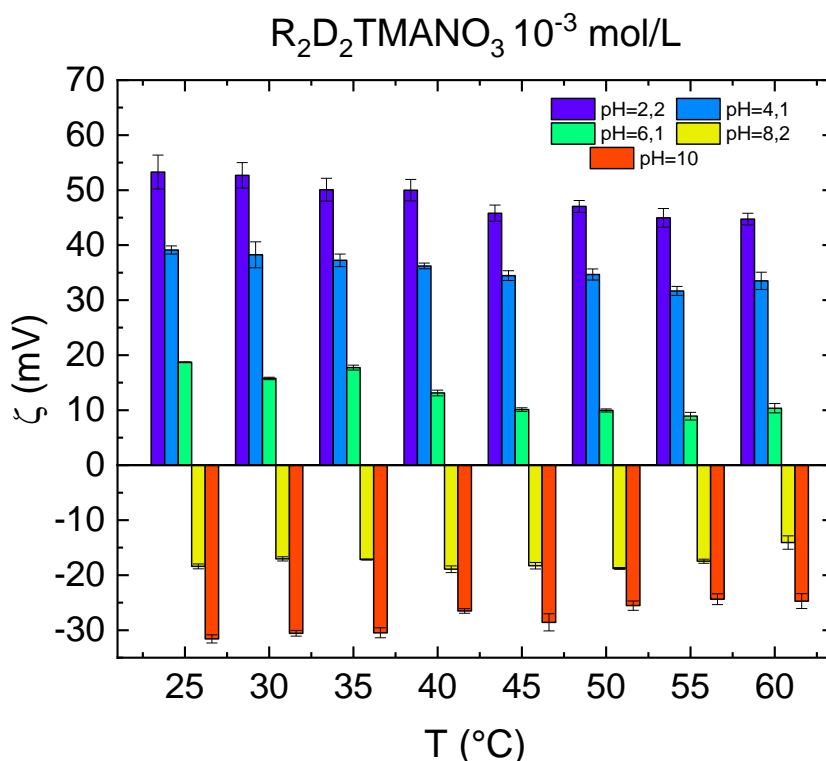


Figura 34: Potencial zeta da amostra $R_2D_2TMAO_3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ em função da temperatura em diferentes pH's.

No que concerne à diferença de estabilidade coloidal das amostras em função do pH, os resultados obtidos não são uma surpresa. Esse comportamento já é bem descrito na literatura e mostra a importância da escolha dos co- e contra-íons utilizados no processo de elaboração das amostras. Enquanto o Na^+ é reconhecidamente causador de coagulação de ferrofluidos em meio alcalino por conta do seu tamanho diminuto, o TMA^+ é descrito como um íon que permite a estabilidade em sistemas ácidos e básicos (LUCAS et al., 2007).

O pH é um parâmetro intimamente relacionado à densidade de carga superficial da partícula e, portanto, à estabilidade do coloide, visto que permite variar o potencial elétrico de superfície e assim ajustar as interações repulsivas

entre as nanopartículas. Como já discutido, o mecanismo responsável pela geração de carga superficial em coloides magnéticos são os equilíbrios de protonação e desprotonação dos sítios superficiais anfotéricos (Equação 1 e Equação 2), cujos pK 's são aproximadamente iguais a $pK_1 = 5,0$ e $pK_2 = 9,5$. (CAMPOS et al., 2017). Esse comportamento pode ser mais bem explicado analisando-se o diagrama de especiação da superfície das nanopartículas (Figura 35), que mostra a fração dos sítios superficiais em função do pH meio. A partir do diagrama, infere-se que, em meio ácido, a carga da superfície é regida principalmente pelo equilíbrio da Equação 1 ($\equiv MOH_2^+ / \equiv MOH$), enquanto em meio alcalino é regida principalmente pelo equilíbrio da Equação 2 ($\equiv MOH / \equiv MO^-$).

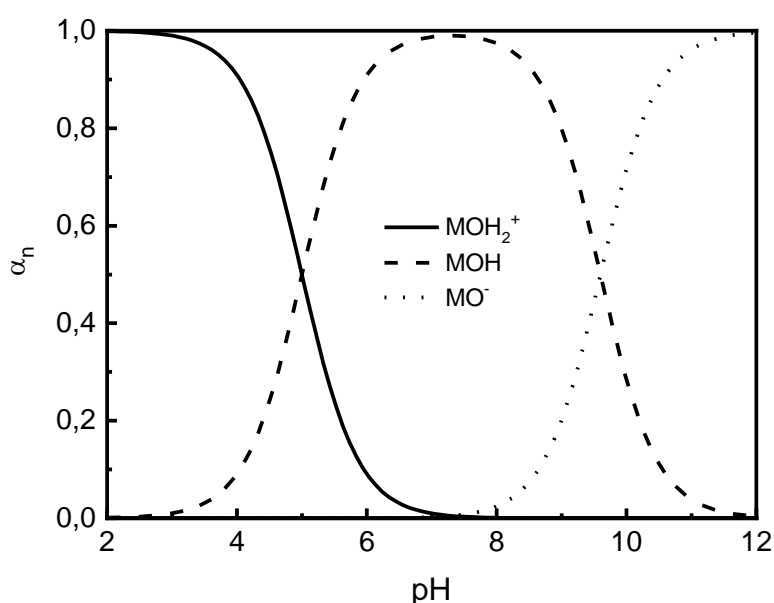


Figura 35: Diagrama de especiação da superfície das nanopartículas de ferrofluidos aquosos, em que $\equiv MOH_2^+$, $\equiv MOH$ e $\equiv MO^-$ são os sítios superficiais (CAMPOS et al., 2009).

O diagrama de especiação mostra que a densidade de carga superficial atinge seu máximo (valor de saturação) em pH's extremos, onde se obtém a máxima concentração de sítios carregados: $\equiv MOH_2^+$ em meio ácido e $\equiv MO^-$ em meio básico. Na região de neutralidade, em $pH \approx 7$, a densidade de carga superficial tende a zero, onde encontra-se o ponto de carga nula (PCN), situação em que todos os sítios estão na forma $\equiv MOH$. Nessa região, devido à ausência de carga, os coloides perdem estabilidade e tendem formar grandes agregados,

resultando na sua sedimentação (BHATTACHARJEE, 2016; CAMPOS et al., 2001, 2009).

Na Figura 36 e na Figura 37 são plotadas a variação do potencial zeta com o pH em diferentes temperaturas para as amostras $R_2D_2NaNO_3$ e $R_2D_2TMANO_3$, respectivamente. Com base no diagrama de especiação, infere-se que, em ambos os casos, a queda do valor de potencial zeta dentro da faixa ácida é explicada pela redução da concentração de sítios $\equiv MOH_2^+$ devido à desprotonação pelo aumento do pH. No caso da amostra $R_2D_2TMANO_3$, o aumento do módulo do potencial zeta dentro da faixa alcalina se deve ao aumento da concentração de sítios $\equiv MO^-$ com o pH. Para essa amostra, o ponto isoelétrico (PIE), valor de pH em que ζ é igual a zero, situou-se na faixa de 6,8 a 7,1 no intervalo de temperatura investigado. Portanto, a variação de temperatura não impacta significativamente no valor do PIE. Somando-se a isso, deve-se destacar que os valores de PIE obtidos são muito próximos ao PCN típico desses nanocoloides, o que afasta a possibilidade de adsorção específica dos co- e contra-íons utilizados na elaboração das amostras na condição de força iônica estudada (BULLARD; CIMA, 2006; CAMPOS et al., 2017). Para a amostra $R_2D_2NaNO_3$ não foi possível se determinar o PIE, visto que a amostra sofreu coagulação, como já discutido.

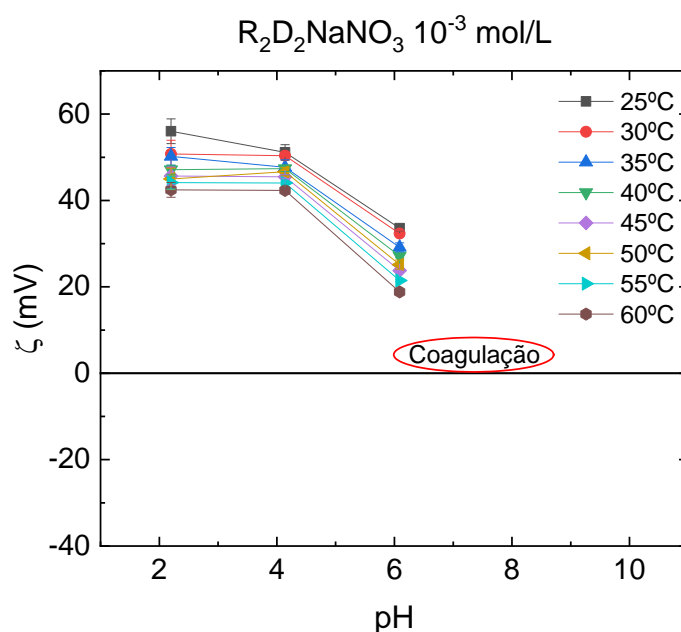


Figura 36: Potencial zeta da amostra $R_2D_2NaNO_3$ em força iônica de 10^{-3} mol/L em função do pH em diferentes temperaturas.

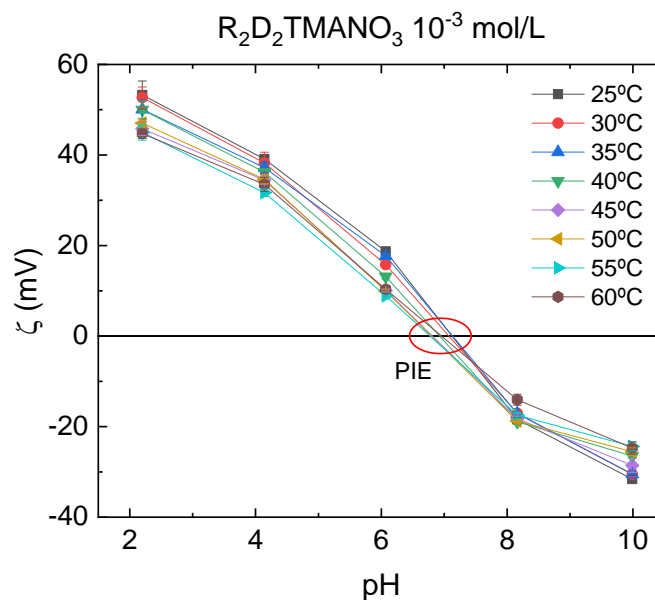


Figura 37: Potencial zeta da amostra R₂D₂TMANO₃ em força iônica de 10⁻³ mol/L em função do pH em diferentes temperaturas.

Em síntese, a modificação do potencial elétrico de superfície é o fator dominante para variação do potencial zeta com o pH, e o efeito da variação de temperatura não é relevante neste contexto.

5.2.2.2. Amostra funcionalizada com íon citrato

Na amostra R₂D₂cit, observa-se um comportamento semelhante ao das amostras ácidas, quando avaliada a variação da força iônica, como mostrado na Figura 38. O aumento da força iônica reduz o potencial zeta para uma dada temperatura. Como discutido, este efeito está relacionado à compressão da dupla camada elétrica, causando uma blindagem de carga superficial e consequente carga efetiva do sistema, resultando em um menor potencial zeta.

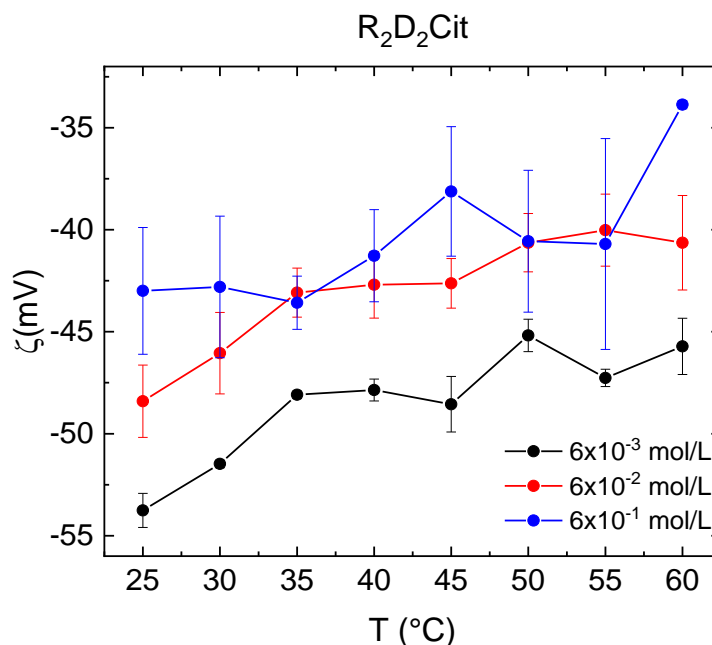


Figura 38: Potencial zeta das amostras funcionalizadas com íon citrato em diferentes temperaturas, nas forças iônicas 6×10^{-3} , 6×10^{-2} e 6×10^{-1} mol/L.

O efeito da temperatura na diminuição do valor do potencial zeta tem como origem o mesmo complexo balanço de efeitos eletroforéticos e eletrostáticos, em que o comportamento é globalmente dominado pela redução da viscosidade do solvente pelo aumento da temperatura. Todavia, nessas amostras, o potencial elétrico superficial das nanopartículas é dado por grupos químicos distintos dos das nanopartículas estabilizadas em meio ácido. No caso das nanopartículas funcionalizadas, a carga superficial é dado pelos grupos carboxilato do citrato, oriundos da ionização do ácido cítrico, cujos valores de pK_a são $pK_{a1} = 3,13$, $pK_{a2} = 4,76$ e $pK_{a3} = 6,40$ (PAPANASTASIOU; ZIOGAS, 1989). Como as medidas foram realizadas em $pH = 8,8$, infere-se que todos os grupos carboxilato estão desprotonados, de forma que o aumento da temperatura não resulta em mudança da concentração de grupos superficiais carregados.

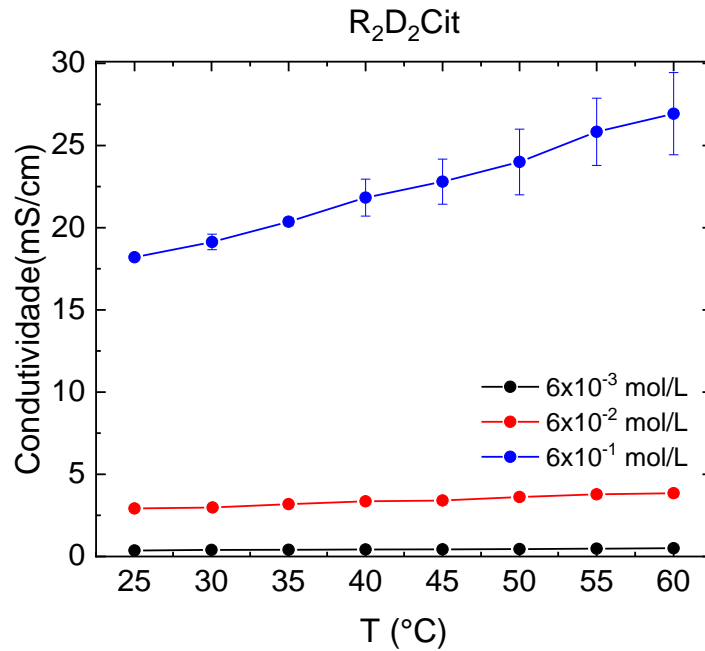


Figura 39: Condutividade em função da temperatura (T) da amostra R₂D₂Cit em diferentes força iônicas.

Pode-se especular sobre a possibilidade de dessorção dos íons carboxilato da superfície e consequente impacto na queda do valor absoluto de potencial zeta com a temperatura. Todavia, como se pode observar na Figura 39, essa hipótese pode ser descartada, visto que a variação da condutividade do meio com a temperatura na amostra citratada é monótona. Uma possível dessorção de citrato ocasionaria um aumento abrupto de condutividade elétrica do meio, devido à elevada valência dos íons citrato, o que não foi observado. Portanto, não há contribuições significativas do potencial elétrico da superfície na variação de potencial zeta com a temperatura para a amostra citratada e o comportamento global é dominado pela viscosidade do meio.

6. Conclusão e Perspectivas

No presente estudo foram elaboradas duas amostras de nanocoloides magnéticos à base de nanopartículas magnéticas do tipo *core@shell*, utilizando-se do método de coprecipitação hidrotérmica. Uma das amostras foi estabilizada em meio ácido (R_2D_2) e a outra foi estabilizada em meio alcalino (R_2D_2Cit), por meio do processo de funcionalização das nanopartículas com o íon citrato. Na análise estrutural via DRX verificou-se um diâmetro cristalino médio de 12,6 nm para as nanopartículas de ambas as amostras. Com a técnica de MET confirmou-se a morfologia aproximadamente esférica das nanopartículas para as duas amostras, com diâmetro característico de 11,6 nm e 11,5 nm para as amostras R_2D_2 e R_2D_2Cit , respectivamente, e grau de polidispersão de 0,29.

As demais técnicas de caracterização permitiram acesso às propriedades físico-químicas dos nanocoloides. Por meio da técnica de EAA foi possível confirmar a característica *core@shell* das nanopartículas, cuja espessura é aproximadamente igual a 0,53 e 0,56 nm para as amostras R_2D_2 e R_2D_2Cit , respectivamente, com χ_m 0,27 e 0,26. Os estudos de magnetometria SQUID confirmaram a característica superparamagnética das amostras R_2D_2 e R_2D_2Cit respectivamente, com valores de M_s iguais a 164,7 e 163,6 kA/m a temperatura ambiente (300K) e 224,3 e 221,7 kA/m em baixa temperatura (5K). Os valores de M_s são levemente menores para a amostras citratada, confirmando-se a presença de camada orgânica, que corresponde aproximadamente a 23% da massa da nanopartícula.

Com os estudos de estabilidade coloidal foi possível investigar os principais parâmetros que modificam o comportamento do coloide, como força iônica, natureza do co-íon e temperatura. Por meio da técnica de DLS, verificou-se, na distribuição de intensidade pelo tamanho, que o diâmetro hidrodinâmico mais provável das nanopartículas é muito superior aos diâmetros cristalino e característico obtidos por DRX e TEM, respectivamente. Isso indica inequivocamente que as amostras não são formadas por nanopartículas isoladas, mas sim por agregados, contendo 10 ou mais nanopartículas em alguns casos. Com relação à força iônica, confirmou-se que seu efeito de compressão da dupla camada elétrica foi mais significativo nas amostras de

força iônica mais elevada. Nesse contexto, foi possível caracterizar a influência do co-íon nos diâmetros hidrodinâmicos. Na amostra $R_2D_2NaNO_3$ foi observado o aumento do Z_{AVE} com a força iônica, possivelmente associado à formação de aglomerados maiores, enquanto a amostra $R_2D_2TMAO_3$ se mostrou estável na faixa de força iônica estudada, com redução do Z_{AVE} . Esse comportamento pode ser relacionado ao fato de, por um lado, o Na^+ ser reconhecidamente nefasto para estabilização de ferrofluidos aquosos, e, por outro lado, o TMA^+ ser um íon estabilizante da dupla camada elétrica. Nesse contexto, verificou-se que os valores de Z_{AVE} para a amostra $R_2D_2NaNO_3$ foram mais elevados comparado à amostra $R_2D_2TMAO_3$, independentemente da força iônica. O aumento de temperatura para uma dada força iônica não impactou de forma importante do valor de Z_{AVE} para ambas as amostras. No entanto, para a amostra $R_2D_2NaNO_3$ em mais elevada força iônica foi verificada uma redução um pouco mais significativa de Z_{AVE} com a temperatura, o que ser relacionado à fragmentação de parte dos agregados suspensos por ação da energia térmica.

No caso da amostra R_2D_2Cit em mais elevada força iônica, verificou-se claramente a ocorrência fenômenos de aglomeração e a formação de uma segunda população de diâmetros hidrodinâmicos constituída de grandes aglomerados, superiores a 1000 nm, implicando o aumento da polidispersão e do Z_{AVE} . Esse comportamento está relacionado à trivalência do citrato, que promove uma força iônica 6 vezes maior compara a das outras amostras. O aumento de temperatura induziu uma tendência de diminuição de Z_{AVE} e PDI, que, mais uma vez, pode estar associada à fragmentação de grandes aglomerados, devido à energia térmica.

A partir da mobilidade eletroforética verificou-se também o comportamento coloidal das amostras por meio do potencial zeta a partir da investigação dos mesmos parâmetros. Como já previsto, a elevação da força iônica implicou a redução do valor absoluto potencial zeta para todas as amostras investigadas, efeito causado pela compressão da dupla camada elétrica, blindagem da carga superficial e conseqüente redução da carga efetiva das nanopartículas. Nas amostras estabilizadas e meio ácido, o tipo de co-íon, Na^+ e TMA^+ na dupla camada elétrica não resultou em diferenças significativas de potencial zeta. Todavia, em força iônica elevada, observou-se um valor de ζ

moderadamente mais elevado para a amostra $R_2D_2NaNO_3$. Esse comportamento pode estar associado ao raio de hidratação dos co-íons, em que os íons Na^+ , por terem menor raio de hidratação, tendem a se acumular em maior número na região da dupla camada elétrica até o plano de cisalhamento, gerando um potencial zeta mais positivo.

Outro parâmetro investigado foi a influência da temperatura no potencial zeta, que é regida por um complexo balanço de efeitos eletroforético e eletrostático. Para todas as amostras, verificou-se uma redução do valor absoluto de ζ com a temperatura, efeito dominado fundamentalmente pela redução abrupta da viscosidade do dispersante. Outra contribuição que merece destaque são os efeitos entrópicos devido aos co- e contra-íons do meio. Observou-se um maior $\Delta\zeta$ na amostra $R_2D_2NaNO_3$ quando comparadas à amostra $R_2D_2TMANO_3$. Esse comportamento pode estar associado à diferente mobilidade iônica desses co-íons, no qual os íons Na^+ , por apresentarem maior mobilidade iônica, tendem a atravessar o plano de cisalhamento com mais facilidade, resultando assim em maior $\Delta\zeta$.

Por último, a estabilidade coloidal também foi analisada a partir da variação do pH, para as amostras $R_2D_2NaNO_3$ e $R_2D_2TMANO_3$ com força iônica 10^{-3} mol/L. Observou-se a redução do potencial zeta com o aumento do pH para faixa ácida, enquanto para faixa alcalina, ocorreu um aumento do potencial zeta em módulo. Esse comportamento está relacionado à especiação dos sítios superficiais das nanopartículas, em que, na faixa ácida (básica) ocorre redução (aumento) da concentração de sítios carregados com o aumento de pH. O aumento de temperatura, para um mesmo pH, implicou redução do valor de ζ , efeito dominado pela redução de viscosidade do dispersante. Novamente foi possível observar a importante contribuição dos efeitos do co-íon. Na amostra $R_2D_2NaNO_3$, para $pH > 6,1$, verificou-se uma transição de fase fluído-sólido, decorrente da coagulação e sedimentação das nanopartículas. Já a amostra $R_2D_2TMANO_3$ se manteve cineticamente estável na ampla faixa de pH investigado ($2,2 \leq pH \leq 10$). Para essa amostra, verificou-se que os pontos isoelétricos ficam na faixa de 6,8 a 7,1, em função da temperatura, valores próximos ao ponto de carga nula das nanopartículas. Isso indica que as nanopartículas não apresentam adsorção específica dos co- e contra-íons

utilizados na elaboração das amostras nas respectivas condições iônicas estudadas.

O presente trabalho abre perspectivas para investigação de outros parâmetros relacionados à estabilidade coloidal por meio da investigação de diferentes propriedades, por exemplo, com a técnica de Espalhamento de Raios X a Baixo-Ângulo (SAXS). É necessário ainda investigar os efeitos que podem resultar a partir de diferentes diâmetros ou diferentes solventes, como líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos. Além disso, o comportamento termofílico pode ser investigado para conversão de energia térmica para aplicações em pequenos dispositivos e termoeletricidade.

7. Referências Bibliográficas

AGUIAR, A. S. et al. The use of a laponite dispersion to increase the hydrophilicity of cobalt-ferrite magnetic nanoparticles. **Applied Clay Science**, v. 193, p. 105663, ago. 2020.

ALBÉRIC, M. et al. Non-invasive quantitative micro-PIXE–RBS/EBS/EBS imaging reveals the lost polychromy and gilding of the Neo-Assyrian ivories from the Louvre collection. **Talanta**, v. 137, p. 100–108, maio 2015.

ALIOFKHAZRAEI, M. (ED.). **Handbook of Nanoparticles**. Cham: Springer International Publishing, 2016.

ATKINS, P. W.; DE PAULA, J.; KEELER, J. **Atkins' Physical Chemistry**. [s.l.] Oxford University Press, 2018.

AUCOUTURIER, M. et al. Intentional patina of metal archaeological artefacts: non-destructive investigation of Egyptian and Roman museum treasures. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 45, n. 5, p. 314–321, out. 2010.

BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. **Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 4, p. S120–S129, abr. 1959.

BERKOVSKI, B. ., Bashtovoi, V. G. .. ,. **Magnetic fluids and applications handbook**. New York; Wallingford: Begell House, Inc., 1996.

BÉRUBÉ, Y. G.; BRUYN, P. L. DE. Adsorption at the rutile-solution interface: I. Thermodynamic and Experimental Study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 27, n. 2, p. 305–318, 1968.

BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337–351, ago. 2016.

BHUSHAN, B. (ED.). **Springer Handbook of Nanotechnology**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017.

BULLARD, J. W.; CIMA, M. J. Orientation Dependence of the Isoelectric Point of TiO₂ (Rutile) Surfaces. **Langmuir**, v. 22, n. 24, p. 10264–10271, 1 nov. 2006.

CABUIL, V. et al. **Phase separation in aqueous magnetic colloidal solutions**. (J. Appell, G. Porte, Eds.)Trends in Colloid and Interface Science IX. **Anais...: Progress in Colloid & Polymer Science**.Darmstadt: Steinkopff, 1995.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction -9/E**. 2015.

CAMPOS, A. F. C. et al. Nanoparticles superficial density of charge in electric double-layered magnetic fluid: A conductimetric and potentiometric approach. **The European Physical Journal E**, v. 6, n. 1, p. 29–35, set. 2001.

CAMPOS, A. F. C. et al. X-DLVO Interactions between nanocolloidal magnetic particles: the quantitative interpretation of the pH-dependent phase diagram of EDL-MF. **Brazilian Journal of Physics**, v. 39, p. 230–235, abr. 2009.

CAMPOS, A. F. C. et al. Surface Charge Density Determination in Water Based Magnetic Colloids: a Comparative Study. **Materials Research**, v. 20, n. 6, p. 1729–1734, 9 out. 2017.

CAMPOS, A. F. C. et al. Core-Shell Bimagnetic Nanoadsorbents for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, p. 82–91, 15 jan. 2019.

CHATTERJEE, K. et al. Core/shell nanoparticles in biomedical applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 8–39, 1 jul. 2014.

DANIYAL, M.; AZAM, A.; AKHTAR, S. Application of Nanomaterials in Civil Engineering. Em: KHAN, Z. H. (Ed.). . **Nanomaterials and Their Applications**. Advanced Structured Materials. Singapore: Springer, 2018. p. 169–189.

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

DHAND, C. et al. Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview. **RSC Advances**, v. 5, n. 127, p. 105003–105037, 10 dez. 2015.

DIEHL, A.; LEVIN, Y. Effective charge of colloidal particles. **J. Chem. Phys.**, v. 121, n. 23, p. 5, 2014.

DUBOIS, E. et al. Structural analogy between aqueous and oily magnetic fluids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 111, n. 15, p. 7147–7160, 15 out. 1999.

DUY THANH, L. The temperature dependence of the zeta potential in porous media. **VNU Journal of Science: Mathematics - Physics**, v. 33, n. 4, 25 dez. 2017.

FAUCONNIER, N. et al. Adsorption of gluconic and citric acids on maghemite particles in aqueous medium. Em: SOLANS, C.; INFANTE, M. R.; GARCÍA-CELMA, M. J. (Eds.). . **Trends in Colloid and Interface Science X**. Progress in Colloid & Polymer Science. Darmstadt: Steinkopff, 1996. p. 212–216.

FILOMENO, C. L. et al. Electrodeic reduction of core–shell ferrite magnetic nanoparticles. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 7, p. 6405–6413, 4 jul. 2016.

FREESTONE, I. et al. The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology. **Gold Bulletin**, v. 40, n. 4, p. 270–277, 1 dez. 2007.

FULTZ, B.; HOWE, J. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**. [s.l.: s.n.].

GOMES, J. DE A. et al. Synthesis of Core–Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 16, p. 6220–6227, 1 abr. 2008.

GOMIDE, G. et al. Nanoparticle Size Distribution and Surface Effects on the Thermal Dependence of Magnetic Anisotropy. **The Journal of Physical Chemistry C**, 14 jan. 2022.

GUND, S. N. et al. **Applications of Nanotechnology in Computers**. Rochester, NY: Social Science Research Network, 2020. Disponível em: <<https://papers.ssrn.com/abstract=3712986>>. Acesso em: 31 jan. 2022.

HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition**. [s.l.] CRC Press, 2015.

HSU, J.-P. et al. Importance of Temperature Effect on the Electrophoretic Behavior of Charge-Regulated Particles. **Langmuir**, v. 28, n. 1, p. 1013–1019, 10 jan. 2012.

JAMKHANDE, P. G. et al. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 53, p. 101174, 1 out. 2019.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. São Paulo, SP: Grupo Gen, 2006.

KNELLER, E. F.; LUBORSKY, F. E. Particle Size Dependence of Coercivity and Remanence of Single-Domain Particles. **Journal of Applied Physics**, v. 34, n. 3, p. 656–658, mar. 1963.

KONTOGEORGIS, G. M., , Kiil, S??ren,,. **Introduction to applied colloid and surface chemistry**. Disponível em: <<http://site.ebrary.com/id/11189908>>.

LIU, X.-L. et al. Magnetic Nanomaterials for Advanced Regenerative Medicine: The Promise and Challenges. **Advanced Materials**, v. 31, n. 45, p. 1804922, 2019.

LÓPEZ-ORTEGA, A. et al. Exploring the Magnetic Properties of Cobalt-Ferrite Nanoparticles for the Development of a Rare-Earth-Free Permanent Magnet. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 11, p. 4048–4056, 9 jun. 2015.

LUCAS, I. T. et al. Surface Charge Density of Maghemite Nanoparticles: Role of Electrostatics in the Proton Exchange. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 50, p. 18568–18576, 1 dez. 2007.

LUCAS, I. T. et al. Reactivity of nanocolloidal particles γ -Fe₂O₃ at charged interfaces: Part 2. Electrochemical conversion. Role of the electrode material. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 22, p. 3274, 2008a.

LUCAS, I. T. et al. Reactivity of nanocolloidal particles γ -Fe₂O₃ at the charged interfaces: Part 1. The approach of particles to an electrode. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 22, p. 3263, 2008b.

MAMUSA, M. et al. Microstructure of colloidal dispersions in the ionic liquid ethylammonium nitrate: influence of the nature of the nanoparticles' counterion. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. 28, p. 284113, jun. 2014.

MANGEMATIN, V.; WALSH, S. The future of nanotechnologies. **Technovation, Nanotechnology: Introducing the Future**. v. 32, n. 3, p. 157–160, 1 mar. 2012.

MANOHARAN, M. Research on the frontiers of materials science: The impact of nanotechnology on new material development. **Technology in Society**, China, India, and the United States. v. 30, n. 3, p. 401–404, 1 ago. 2008.

MIODOWNNIK, M. **Stuff matters: exploring the marvelous materials that shape our manmade world**. [s.l: s.n.].

MOKRUSHIN, S. G. Thomas Graham and the Definition of Colloids. **Nature**, v. 195, n. 4844, p. 861–861, 1 set. 1962.

PAPANASTASIOU, G.; ZIOGAS, I. Acid-base equilibria in ternary water/methanol/dioxane solvent systems: Determination of pK Values of Citric Acid at 25°C. **Analytica Chimica Acta**, v. 222, n. 1, p. 189–200, 1989.

PAPELL, S. S. Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles Patent. 1965.

PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. **Applied Colloid and Surface Chemistry: Pashley/Applied Colloid and Surface Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

PILATI, V. et al. Core/Shell Nanoparticles of Non-Stoichiometric Zn–Mn and Zn–Co Ferrites as Thermosensitive Heat Sources for Magnetic Fluid Hyperthermia. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 5, p. 3028–3038, 8 fev. 2018.

POCHAPSKI, D. J. et al. Zeta Potential and Colloidal Stability Predictions for Inorganic Nanoparticle Dispersions: Effects of Experimental Conditions and Electrokinetic Models on the Interpretation of Results. **Langmuir**, v. 37, n. 45, p. 13379–13389, 16 nov. 2021.

RIEDL, J. C. et al. Design of concentrated colloidal dispersions of iron oxide nanoparticles in ionic liquids: Structure and thermal stability from 25 to 200 °C. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 607, p. 584–594, 1 fev. 2022.

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

SALEZ, T. J. et al. Can charged colloidal particles increase the thermoelectric energy conversion efficiency? **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 14, p. 9409–9416, 2017.

SÁNCHEZ-DOMÍNGUEZ, M.; RODRÍGUEZ-ABREU, C. (EDS.). **Nanocolloids: a meeting point for scientists and technologists**. Amsterdam: Elsevier, 2016.

STETEFELD, J.; MCKENNA, S. A.; PATEL, T. R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. **Biophysical Reviews**, v. 8, n. 4, p. 409–427, dez. 2016.

SUGANTHI, K. S.; RAJAN, K. S. Temperature induced changes in ZnO–water nanofluid: Zeta potential, size distribution and viscosity profiles. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 55, n. 25–26, p. 7969–7980, dez. 2012.

TOMÉ, L. I. N. et al. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. **Applied Materials Today**, v. 10, p. 30–50, 1 mar. 2018.

TOURINHO, F. et al. **Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids**. (P. Bothorel, E. J. Dufourc, Eds.) Trends in Colloid and Interface Science III. **Anais...: Progress in Colloid & Polymer Science**. Darmstadt: Steinkopff, 1989.

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

VAN LOON, J. C. **Analytical atomic absorption spectroscopy: selected methods**. New York: Academic Press, 1980.

VASILAKAKI, M. et al. Towards high-performance electrochemical thermal energy harvester based on ferrofluids. **Applied Materials Today**, v. 19, p. 100587, 1 jun. 2020.

WANG, Y.; WEINSTOCK, I. A. Polyoxometalate-decorated nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 22, p. 7479, 2012.

YEH, L.-H. et al. Field Effect Control of Surface Charge Property and Electroosmotic Flow in Nanofluidics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 6, p. 4209–4216, 16 fev. 2012.