



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB  
INSTITUTO DE FÍSICA – IF

**INVESTIGAÇÃO DA ORDEM LOCAL DE NANOCOLÓIDES  
MAGNÉTICOS POR ESPALHAMENTO EM BAIXO ÂNGULO**

FÁBIO LUÍS DE OLIVEIRA PAULA

BRASÍLIA, DF



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB

INSTITUTO DE FÍSICA – IF

TESE DE DOUTORADO EM FÍSICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA

APRESENTADA POR:

FÁBIO LUÍS DE OLIVEIRA PAULA

**INVESTIGAÇÃO DA ORDEM LOCAL DE NANOCOLÓIDES  
MAGNÉTICOS POR ESPALHAMENTO EM BAIXO ÂNGULO**

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. JÉRÔME DEPEYROT

(ORIENTADOR-IF-UNB)

PROF. DR. JOSÉ MESTNIK FILHO

(MEMBRO-IPEN-USP)

PROF. DR. ALEX FABIANO CORTEZ CAMPOS

(MEMBRO-FUP-UNB)

PROF. DR. FRANCISCO AUGUSTO TOURINHO

(MEMBRO-IQ-UNB)

PROF. DR. GERALDO JOSÉ DA SILVA

(MEMBRO-IF-UNB)

BRASÍLIA, DF

2009

Paula, Fábio Luís de Oliveira  
Investigação da ordem local de Nanocolóides Magnéticos por  
Espalhamento em baixo ângulo / Fábio Luís de Oliveira Paula. –  
Brasília: [s.n.], 2009.  
144 f ; 30 cm

Trabalho apresentado à Universidade de Brasília, UnB para  
doutorado em Física, 2009.  
Orientador: Jérôme Depeyrot

1. SAXS. 2. SANS. 3. Diagrama de fase coloidal. 4. Ferrofluido.

Título. Investigação da ordem local de Nanocolóides Magnéticos por  
Espalhamento em baixo ângulo

**INVESTIGAÇÃO DA ORDEM LOCAL DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS POR  
ESPALHAMENTO EM BAIXO ÂNGULO**

**Por**

**Fabio Luis de Oliveira Paula**

Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos  
requisitos para a obtenção do grau de doutor em Física

Aprovada por:



Prof. Dr. Jérôme Depeyrot  
(Orientador) – IF/UnB



Prof. Dr. José Mestnik Filho  
IPEN



Prof. Dr. Alex Fabiano Cortes Campos  
FUP



Prof. Dr. Francisco Augusto Tourinho  
IQ/UnB



Prof. Dr. Geraldo José e Silva  
IF/UnB



Profa. Dra. Vanessa Carvalho de Andrade  
Coordenadora de Pós-Graduação  
Instituto de Física

A Deus, porque Dele, por meio Dele e  
para Ele são todas as coisas.

Guarda-te que não te esqueças do Senhor teu Deus,  
deixando de guardar os seus mandamentos, e os seus juízos,  
e os seus estatutos que hoje te ordeno;  
Para não suceder que, havendo tu comido e fores farto, e  
havendo edificado boas casas, e habitando-as,  
E se tiverem aumentado os teus gados e os teus rebanhos, e  
se acrescentar a prata e o ouro, e se multiplicar tudo quanto tens,  
Se eleve o teu coração e te esqueças do Senhor teu Deus,  
que te tirou da terra do Egito, da casa da servidão;  
Que te guiou por aquele grande e terrível deserto de  
serpentes ardentes, e de escorpiões, e de terra seca,  
em que não havia água; e tirou água para ti  
da rocha pederneira;  
Que no deserto te sustentou com maná,  
que teus pais não conheceram; para te humilhar, e  
para te provar, para no fim te fazer bem;  
E digas no teu coração: A minha força, e a fortaleza da minha mão,  
me adquiriu este poder. Antes te lembrarás do Senhor teu Deus,  
que ele é o que te dá força para adquirires riqueza;  
para confirmar a sua aliança, que jurou a teus pais,  
como se vê neste dia.

**Deuteronomio 8.11-18**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por seu amor infinito, cujos mandamentos inspiram a minha vida.

À minha amada esposa Aldenora por suas constantes orações, pelo incentivo diário e amor incondicional.

Aos meus queridos filhos, Mateus e Guilherme por, ainda pequenos, compreenderem minhas ausências.

Aos meus pais, José Ávila e Dulcinéia de Oliveira por terem me ensinado “no caminho em que se deve andar”, pelo apoio e carinho.

Aos meus queridos irmãos: Ronaldo, Ricardo, Bruno e Júnior pela dedicação e torcida.

Aos meus professores e amigos que opinaram sobre os caminhos trilhados e me fortaleceram quando eu mais precisava.

Ao meu orientador Jérôme Depeyrot, pelo brilhantismo, pelos sábios conselhos, pelas inúmeras oportunidades ofertadas, pelo comprometimento irrestrito, pela generosidade. Sua maneira visionária de conduzir este trabalho foi uma fonte inesgotável de incentivo. Suas críticas contribuíram sobremaneira para a concretização deste sonho.

Ao professor Francisco Augusto Tourinho, por dividir conosco seu pioneirismo na pesquisa sobre ferrofluido em nosso país. Pela competência, pela preocupação, pelo bom-humor que, muitas vezes, ajudou a suavizar os momentos de tensão e dúvida, pelas discussões enriquecedoras e por sua constante presença.

À professora Renata Aquino pelos anos de companheirismo que enriqueceram nossa amizade, pelos inúmeros auxílios, inteligência e dedicação em aprimorar esta pesquisa, pelo incentivo ilimitado.

Ao amigo Juliano Gomes, pela valiosa contribuição, por estar sempre disposto a me ouvir, pela paciência, dedicação e apoio. Pelo companheirismo nos congressos e seminários que participamos e pela leitura atenta deste material.

Ao professor Geraldo José da Silva, pela compreensão, gentileza e companhia durante as medidas de espalhamento de raios X, realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Sua ajuda foi imprescindível para o êxito desta tese.

Ao professor Alex Fabiano por aceitar participar da banca examinadora de minha tese e pelo exemplo irrepreensível de dedicação e competência.

Ao professor José Mestnik Filho por ter aceitado participar da banca examinadora e pela disposição em contribuir para o aprimoramento deste trabalho.

Aos demais amigos do laboratório, Cleilton Rocha, Epitácio, Priscilla, Franciscarlos Marcelo Ataíde, Fernando, pela companhia durante todos esses anos e pela troca de experiências durante nossas conversas científicas.

À CAPES e ao CNPq pelo generoso apoio financeiro.

Aos demais professores e funcionários do Instituto de Física da Universidade de Brasília, por todo o auxílio.

Neste trabalho, investigamos por espalhamento em baixo ângulo, a estabilidade coloidal e a ordem local (tipicamente entre 10 nm e 100 nm) de nanocolóides magnéticos, constituídos por soluções de nanoesferas magnéticas de ferrita e sistemas mistos de nanoesferas magnéticas e nanoplaquetas de Laponita. O balanço de interações interpartículas foi caracterizado quantitativamente e relacionado com o estado coloidal. Em ferrofluidos diluídos, predominam as atrações interpartículas induzindo a um comportamento do tipo esferas adesivas. A aplicação de um campo externo em soluções, inicialmente monofásicas, induz a uma transição de fase líquido-gás e um padrão de espalhamento anisotrópico. Em soluções mais concentradas, as dispersões são fluidas em concentrações mais baixas e apresentam uma transição vítrea fluido-sólido quando a concentração aumenta. O balanço das interações é completamente governado pelas repulsões eletrostáticas de longo alcance: as dispersões se comportam como dispersões de esferas duras. A fase sólida obtida é sempre um vidro coloidal com transição vítrea ocorrendo sempre abaixo de 20 % em decorrência da alta polidispersão de tamanhos. Em soluções mistas, o comportamento observado globalmente atrativo, de longo alcance, entre as nanopartículas magnéticas, é associado à presença de nanoplaquetas de Laponita e pode ser devido a um processo de segregação que resulta em exclusão espacial dos dois tipos de nanoestruturas

In this work, we investigate using small angle scattering measurements the colloidal stability and the local order (typically between 10 nm and 100 nm) of magnetic nanocolloids, made of solution of magnetic ferrite nanospheres and mixed systems of magnetic nanospheres and laponite nanoplatelets. The balance of interparticles interactions has been quantitatively characterized and related to the colloidal state. In diluted ferrofluids, the interparticles attractions are dominating and induce a behavior typical of adhesive spheres. An external magnetic field applied to solutions initially monophasic induces a liquid-gas phase transition and an anisotropic 2D scattering pattern. In more concentrated solutions, the dispersions are fluid for the lower concentration and present a vitreous transition fluid-solid when the concentration increases. The interactions balance is completely governed by the long range electrostatic repulsion and the dispersions behave as a hard-spheres system. The solid phase is always a colloidal glass with a glassy transition occurring always below 20 % due to the high size polydispersity. In mixed systems, the behavior presents effective attractive interactions between magnetic nanoparticles on a longer scale, induced by the presence of Laponite platelets, which lead to a segregation phenomenon and a progressive spatial exclusion of the two kinds of nanostructures.

# INVESTIGAÇÃO DA ORDEM LOCAL DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS POR ESPALHAMENTO EM BAIXO ÂNGULO

---

## SUMÁRIO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO I - NANOPARTÍCULAS E NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS .....	7
CAPÍTULO II - ESPALHAMENTO EM BAIXO ÂNGULO DE DISPERSÕES COLOIDAI.....	46
CAPÍTULO III – ESPALHAMENTO EM BAIXO ÂNGULO DE DISPERSÕES DE NANOESFERAS MAGNÉTICAS .....	64
CAPÍTULO IV - INVESTIGAÇÃO DE DISPERSÕES COLOIDAI DE NANOPARTÍCULAS E NANOPLAQUETAS DE LAPONITA .....	118
CONCLUSÃO .....	141

## **INTRODUÇÃO GERAL**

Um sistema coloidal é uma dispersão em um meio carreador de objetos submetidos a uma agitação browniana para evitar a sedimentação. As fumaças (partículas sólidas em um gás), as espumas (objetos gasosos em um líquido) ou as emulsões (objetos líquidos em um líquido) são exemplos de suspensões coloidais<sup>1</sup>. Neste trabalho é considerado unicamente o caso das suspensões coloidais (dispersões de partículas sólidas em um líquido).

As partículas ditas coloidais possuem um tamanho compreendido entre 1 nm e 500 nm<sup>2</sup>. O limite inferior é imposto pela obrigação de poder considerar a suspensão como um sistema cujas escalas de tamanho entre as partículas e as moléculas do meio carreador são bastante diferentes. O limite superior é imposto pela obrigação de poder considerar o movimento das partículas como completamente brownianos e não perturbáveis por efeitos gravitacionais ou de interação hidrodinâmica.

Há, em todas as suspensões coloidais, atrações entre as partículas devido às forças de van der Waals. A estabilidade das suspensões em relação à agregação entre partículas é garantida por repulsões interparticulares que contrabalançam estas atrações. Entretanto, qualquer que seja a natureza dessas repulsões, o potencial entre interpartículas é atrativo na vizinhança da partícula, pois as forças de van der Waals são muito intensas a curto alcance: o estado de equilíbrio fundamental de uma suspensão coloidal é então a agregação macroscópica de todas as partículas.

Contudo, se as repulsões possuem uma intensidade suficientemente importante a logo alcance, o sistema encontra-se bloqueado em um estado metaestável por uma barreira termodinâmica. Os tempos de desestabilização são então, tão longos diante do tempo de observação ou de experimentação, que podemos considerar o sistema em um estado de equilíbrio estável. O exemplo usualmente dado é o caso das suspensões coloidais de ouro preparada por Faraday no início do século XIX, conservadas no museu britânico, que continuam estáveis. Tipicamente, este pseudo estado de equilíbrio estável é atingido, se a energia necessária a ser fornecida ao colóide para vencer a barreira repulsiva é da ordem<sup>2</sup> de  $20 k_B T$ .

Em seguida, uma vez que iremos estudar as transições de fase, essas serão sempre reversíveis, o que corresponde a estados termodinamicamente metaestáveis e a agregação

irreversível não será considerada, mas devemos guardar na memória que o sistema permanece fundamentalmente fora do equilíbrio.

As suspensões coloidais fazem parte integrante do nosso ambiente cotidiano, pois são constituintes de numerosos produtos de utilização corrente tais como tintas, colas, lama, etc. Esses são também objetos de numerosos trabalhos, após a segunda metade do século XIX, cuja finalidade era a compreensão dos mecanismos que regulam as estabilidades em suas propriedades, mecânicas, óticas, adesivas, etc<sup>1</sup>.

Tais propriedades dependem essencialmente da forma e do tamanho das partículas, assim como da forma e do alcance do potencial de interação entre partículas<sup>2</sup>. Os primeiros estudos foram essencialmente relativos aos sistemas de aparência mais simplificados, a saber, as suspensões de esferas interagindo via potenciais isotrópicos de curto alcance (suspensões de esferas estabilizadas estericamente) ou de longo alcance (suspensões de esferas estabilizadas eletrostaticamente). Esses estudos permitiram a obtenção de uma visão clara do comportamento destas suspensões. Estudos recentes voltaram-se então a suspensões mais complexas compostas por partículas de forma anisotrópica (plaquetas e bastonetes) ou interagindo via potencial anisotrópico (esferas dipolares).

Dispomos, neste momento, de uma boa descrição dos comportamentos observados para suspensões coloidais, tanto no nível de suspensões de esferas dipolares que foram objetos de numerosos trabalhos, essencialmente teóricos, desde o início dos anos<sup>3,4,5</sup> 1970, quanto de suspensões de plaquetas ou bastonetes que apresentam fases variadas descritas em numerosos trabalhos efetuados ao longo dos últimos 10 anos<sup>6,7,8,9,10</sup>.

Esses estudos se concentravam apenas em suspensões constituídas de um só tipo de partículas e o foco atual é direcionado à compreensão do comportamento de sistemas mistos constituídos por dois tipos de partículas. Diversas alianças coloidais associando suspensões possuindo propriedades interessantes (magnéticas, óticas...) são, de fato, muitas vezes, sintetizadas a fim de se obter suspensões que combinem as propriedades dos sistemas individuais<sup>11,12,13</sup>. Trabalhos muito recentes realizados sobre sistemas mistos de partículas anisotrópicas compostos de esferas e de bastonetes interagindo por meio de interações de distâncias muito curtas colocaram em evidência o papel determinante desempenhado pela entropia sobre o comportamento de fase de tais suspensões. Desse modo, assim que as densidades dos dois tipos de objetos são importantes, a presença das esferas atrapalha a rotação dos bastonetes e pode ser melhor para o sistema separar em duas fases, uma contendo as esferas e outra contendo os bastonetes, se o ganho de entropia

de rotação dos bastonetes for superior à perda de entropia do sistema. Essa separação pode ser microscópica ou macroscópica<sup>14,15,16</sup>.

Os mecanismos que regem o comportamento de fase dos sistemas mistos podem revelar complexidades, sendo assim, é fundamental tentar direcionar o foco sobre as questões que concernem aos sistemas individuais antes dos estudos de um sistema misto, propriamente dito. Nesse contexto, a parte mais importante deste trabalho consiste, de fato, em estudar as suspensões coloidais magnéticas em regimes diluídos e concentrados (capítulo 3).

A principal questão levantada pelo comportamento de fase de suspensões aquosas de nanopartículas magnéticas diz respeito à possibilidade de se observar, nestes sistemas, transições nas quais as suspensões, inicialmente monofásicas, se separam, sob efeito da adição de sal, da redução de temperatura ou da aplicação de um campo magnético aplicado, em duas fases fluidas, uma densa e outra diluída. Essas transições descritas como do tipo “gás-líquido”, por analogia com sistemas atômicos, são possíveis apenas, se o potencial de interação entre os objetos apresenta atrações a longo alcance, condição necessária à formação de uma fase líquida densa em um sistema de objetos em interação. A suspensão de nanopartículas magnéticas é estabilizada por repulsões eletrostáticas de longo alcance, e nesse caso, tentaremos responder às seguintes questões: qual a origem da transição gás-líquido em nanocolóides magnéticos? O comportamento de fase desses nanocolóides na região de altas frações volumétricas, isto é, na zona de transição fluido-sólido é característico de sistema estabilizado por repulsões eletrostáticas de longo alcance? Qual é o efeito da aplicação de um campo magnético sobre o comportamento dessas suspensões?

Este trabalho se articula em quatro partes distintas:

O primeiro capítulo é dedicado a uma introdução geral sobre a síntese e caracterização física e química das amostras de nanocolóides a base de ferritas de cobalto e manganês. O método experimental que permite a preparação de nanocolóides em altas concentrações, utilizando a técnica de compressão osmótica é também apresentado. Por fim, recordamos a descrição das forças de interação presentes nesses sistemas coloidais.

O segundo capítulo apresenta a técnica de espalhamento em baixo ângulo de raios X e nêutrons (SAXS e SANS) destacando a sua adequação para o estudo das estruturas locais desses sistemas coloidais. O referencial teórico envolvendo os modelos de análise das curvas de espalhamento também é apresentado.

O terceiro capítulo trata do comportamento de nanocolóides esféricos magnéticos: essas suspensões são descritas em uma larga gama de frações volumétricas, destacando-se o estudo em fase diluída que permitiu extrair o fator de forma do objeto espalhador para essas suspensões. Desse modo, utilizando esse fator de forma foi possível estudar nanocolóides com elevadas concentrações e, a partir da determinação do fator de estrutura, identificar a transição de uma fase do tipo fluido-sólido vítreo. Por fim, a modificação do comportamento dessas suspensões pela aplicação de um campo magnético é descrita e associada à transição gás-líquido induzida pelo campo.

Finalmente, no capítulo quatro, tratamos de um sistema coloidal misto de plaquetas e esferas. Esse capítulo é organizado em duas partes. Na primeira, descrevemos a obtenção de sistemas compósitos obtido pela mistura de colóides magnéticos e dispersões de plaquetas de Laponita. Em um segundo momento, a estrutura local e a separação de fase nesses sistemas compósitos são estudadas por intermédio de medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo utilizando os modelos apresentados no capítulo 2.

---

<sup>1</sup> J. C. Daniel, R. Audebert, *La juste argile*, Editions de Physique, **3**, 85, (1995).

<sup>2</sup> P. N. Pusey, Colloidal suspensions, em *Liquids, Freezing and Glass Transitions*, J. P. Hansen, D. Levesque and J. Zinn-Justin (eds), North-Holland (Amsterdam), 765-942, (1991).

<sup>3</sup> P. G. de Gennes, P. A. Pincus, *Phys. Kondens. Materie*, **11**, 189 (1970).

<sup>4</sup> M. E. van Leeuwen, B. Smit, *P. R. L.*, **71**, 3991 (1993).

<sup>5</sup> M. J. Stevens, G. S. Grest, *P. R. E.*, **51**, 5962 (1995).

<sup>6</sup> P. Davidson, C. Bourgaux, L. Schouffet, P. Sergot, C. Williams, J. Livage, *Journal de Physique II*, **5**, 1577 (1995).

<sup>7</sup> P. A. Buining, A. P. Philipse, H. N. W. Lekkerkerker, *Langmuir*, **10**, 2106 (1994).

<sup>8</sup> F. Van der Kooij., H. N. W. Lekkerkerker, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7829 (1998).

<sup>9</sup> A. Mourchid, A. Delville, J. Lambard, E. Lécolier, P. Levitz, *Langmuir*, **11**, 1942 (1995).

<sup>10</sup> A. B. D. Brown, S. M. Clarke, A. R. Rennie, *Langmuir*, **14**, 3129 (1998).

<sup>11</sup> P. Fabre, C. Casagrande, M. Veyssié, V. Cabuil, R. Massart, *P. R. L.*, **64**, 539 (1990).

<sup>12</sup> C. Ménager, L. Belloni, V. Cabuil, M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki and T. Zemb, *Langmuir*, **12**, 3519 (1996).

<sup>13</sup> I. Grillo, *These de l'Université Pierre et Marie Curie Paris XI*, (1998).

<sup>14</sup> H. N. W. Lekkerkerker, A. Stroobants, *Nature*, **393**, 349 (1998).

---

<sup>15</sup> M. Adams, Z. Dogic, S. Keller, S. Fraden, *Nature*, **393**, 349 (1998).

<sup>16</sup> G. H. Koenderink, G. A. Vliegthart, S. G. J. M. Kluijtmans, A. Van Blaaderen, A. P. Philipse, H. N. W. Lekkerkerker, *Langmuir*, **15**, 4693 (1999).

# CAPÍTULO 1

## NANOPARTÍCULAS E NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS

---

### SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	7
<b>2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DA FERRITA MACIÇA</b> .....	9
2.1. ESTRUTURA CRISTALINA DO TIPO ESPINÉLIO .....	9
2.2. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS FERRITAS .....	11
<b>3. ESQUEMA GERAL DE SÍNTESE DE UM FLUIDO MAGNÉTICO</b> .....	12
3.1. OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS .....	12
3.2. CONDICIONAMENTO QUÍMICO DE SUPERFÍCIE .....	14
3.3. PEPTIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS .....	15
3.4. CARGA DE SUPERFÍCIE EM EDL-MF .....	15
3.5. ELABORAÇÃO DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS CITRATADOS .....	17
3.6. REDUÇÃO DA POLIDISPERSÃO .....	18
<b>4. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM UM EDL-MF</b> .....	20
4.1. IDENTIFICAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA .....	20
4.2. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS PARTÍCULAS: MEDIDAS DE MICROSCOPIA....	22
4.3. MODELO NÚCLEO-SUPERFÍCIE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA .....	24
<b>5. OBTENÇÃO DE NANOCOLÓIDES CONCENTRADOS POR COMPRESSÃO OSMÓTICA</b> .....	26
<b>6. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DO FERROFLUIDO</b> .....	29
6.1. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FLUIDOS MAGNÉTICOS .....	29
6.2. CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE.....	31
<b>7. ESTABILIDADE COLOIDAL DOS FLUIDOS MAGNÉTICOS</b> .....	32
7.1. AGITAÇÃO BROWNIANA X ENERGIA TÉRMICA .....	35
7.2. INTERAÇÃO ATRATIVA DE VAN DER WAALS ( $U_{VDW}$ ) .....	36
7.3. INTERAÇÃO DIPOLAR MAGNÉTICA ( $U_{MAG}$ ).....	37
7.4. INTERAÇÃO REPULSIVA ELETROSTÁTICA ( $U_E$ ) .....	39
7.5. POTENCIAL DLVO ESTENDIDO (X-DLVO) EM EDL-MF .....	39
<b>8. CONCLUSÃO</b> .....	41
<b>9. BIBLIOGRAFIA</b> .....	42

## 1. INTRODUÇÃO

Muito embora o enorme interesse do homem pelo estudo e aplicação tecnológica de objetos na escala nanométrica seja bastante recente, podemos afirmar que a nanotecnologia está presente na natureza há bilhões de anos, desde quando os átomos e moléculas começaram a se organizar em estruturas mais complexas que terminaram por dar origem à vida. Por exemplo, o processo de fotossíntese, pelo qual as folhas transformam a luz do sol em energia bioquímica utilizável pelas plantas, ocorre em células que possuem em seu interior verdadeiras nanomáquinas-verdes, um complexo sistema de centros moleculares ativos presentes em camadas organizadas, que são responsáveis pela absorção da energia luminosa, por seu armazenamento sob forma de energia química e por sua posterior liberação controlada para uso pelo organismo como um todo.

Mesmo que de forma empírica, ainda podemos considerar que o homem pratica a nanotecnologia há milênios. Sabemos hoje que a tinta nanquim desenvolvida pelos chineses há mais de dois mil anos, é constituída de nanopartículas de carvão suspensas em uma solução aquosa. Embora normalmente as nanopartículas dissolvidas em um líquido se agreguem, formando micro e macropartículas que tendem a se depositar, se separando do líquido, os chineses antigos descobriram que era possível estabilizar a tinta nanquim pela mistura de uma cola (goma arábica) na solução com pó de carvão e água. Hoje é possível entender que, ao se ligarem à superfície das nanopartículas de carvão, as moléculas de cola impedem sua agregação e, portanto, sua separação do meio do líquido. Da mesma forma, as brilhantes cores dos vitrais das igrejas medievais são resultantes da diferenciada forma de absorção da luz por partículas coloidais de ouro de tamanhos distintos: empiricamente, os artesãos, de então, perceberam que diferentes manipulações com soluções de ouro levavam à produção de vidros com cores variadas, mesmo sem poderem entender que eram os efeitos do confinamento quântico que ditavam quais cores estariam associadas a que tamanho de partículas de ouro coloidal. Assim, além de exemplos de nanossistemas biológicos que podem ser identificados na natureza, é também extensa a lista de nanodispositivos empiricamente fabricados pelo homem, desde os primórdios da civilização.

Na contemporaneidade, a nanociência e a nanotecnologia não são mais promessas para o futuro, elas já estão presentes no mercado mundial sob a forma de produtos tecnologicamente sofisticados e, principalmente, no desenvolvimento de novos fármacos. A Fundação Nacional de Ciências Norte-Americana estima que o mercado mundial para materiais, produtos e processos industriais baseados na nanotecnologia irá gerar cerca de 1 trilhão de dólares em 2015. Do ponto de vista da produção de conhecimento, a pesquisa mundial em nanociência e nanotecnologia é responsável pela publicação de aproximadamente 20.000 artigos científicos em revistas internacionais nos últimos 7 (sete) anos, segundo o portal *ISI Web of Knowledge*.

Dentro desse cenário promissor, uma categoria de nanomateriais inteligentes vem ganhando importante destaque nas últimas décadas: os Fluidos Magnéticos, genericamente chamados de Ferrofluidos. Esses novos materiais apresentam uma grande versatilidade, pois unem propriedades dos materiais no estado líquido com propriedades magnéticas só presentes em sólidos metálicos. Algumas das utilizações dos ferrofluidos incluem, por exemplo, a Biomedicina, onde os mesmos podem ser usados como vetores de drogas.

Gerar um líquido fortemente magnético não é, de fato, tão simples quanto apenas fundir um ímã, já que os mesmos perdem suas propriedades magnéticas acima da temperatura de *Curie*, cujo valor é bem inferior aos dos pontos de fusão desses materiais. Os ferrofluidos são dispersões de partículas magnéticas de tamanho nanométrico, principalmente à base de compósitos de óxidos metálicos (ferritas), em um meio líquido. Nesse sentido, eles também têm sido designados como colóides magnéticos. As nanopartículas sintetizadas apresentam, geralmente, estrutura cristalina do tipo mineral espinélio e constituem monodomínios magnéticos com momento resultante da ordem de  $10^4 \mu_B$ . Por associarem o magnetismo, característico de sólidos, a uma matriz líquida, os fluidos magnéticos constituem uma classe interessantíssima de novos materiais com inúmeras aplicações apreciáveis em diversos setores tecnológicos. Desse modo, apresentamos neste capítulo os materiais investigados durante a pesquisa para a elaboração dessa tese. As amostras utilizadas foram desenvolvidas no Laboratório de Fluidos Complexos, da Universidade de Brasília (LFC-UnB), em Brasília. Trata-se de fluidos magnéticos com dupla camada elétrica (EDL-MF) à base de nanopartículas de ferrita de cobalto e manganês.

Sendo assim, a primeira seção apresenta as propriedades estruturais e magnéticas das ferritas na forma de material maciço. Logo após, as etapas do processo selecionado para

elaborar os fluidos magnéticos investigados são detalhados, em particular: a obtenção das nanopartículas via coprecipitação hidrotérmica, o condicionamento químico de superfície que permite proteger as partículas da dissolução em meio ácido e sua posterior peptização para obter um colóide magnético estável. São destacados também, os métodos utilizados para controlar o tamanho médio das nanopartículas. Ainda apresentamos a estratégia de obtenção de nanocolóides magnéticos em regime de alta concentração por meio de uma técnica que aplica um stress osmótico nas suspensões. Em seguida, são descritas a investigação química, estrutural e morfológica dos nanogrãos magnéticos obtidos, bem como a caracterização magnética do fluido magnético. Por último, apresentamos as questões relacionadas à estabilidade coloidal do material.

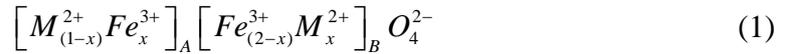
## **2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DA FERRITA MACIÇA**

### **2.1. ESTRUTURA CRISTALINA DO TIPO ESPINÉLIO**

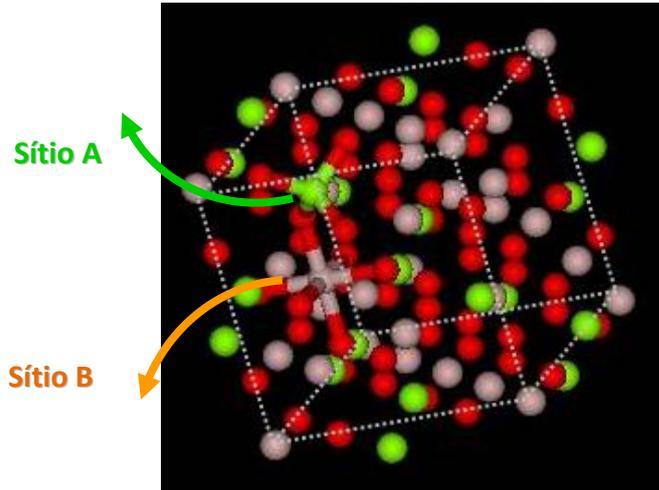
Os EDL-MF estudados neste trabalho são constituídos de nanopartículas à base de ferritas que têm estrutura cristalina do tipo espinélio, assim designadas por serem análogas a do “mineral espinélio” ( $MgAl_2O_4$ ). Esse arranjo é formado por um empacotamento cúbico compacto de 32 ânions de oxigênio, criando 64 interstícios de simetria tetraédrica, geralmente designados pela letra A e 32 interstícios de simetria octaédrica, designados pela letra B (vide figura 1). Esses sítios são parcialmente ocupados: 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos por cátions metálicos<sup>1</sup>.

Quando um dos cátions metálicos é o ferro trivalente, esses materiais são chamados de ferritas. As ferritas do tipo espinélio têm fórmula geral  $MFe_2O_4$ , onde M é um metal, especificamente em se tratando de FM, é um metal de transição, geralmente do grupo do ferro ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ ). Os espinélios podem ser classificados como diretos ou inversos, de acordo com a disposição dos cátions nos interstícios, de tal maneira que a fórmula química é insuficiente para representar, de forma correta, a relação entre os constituintes de um espinélio.

A representação cristalográfica é mais completa e pode ser utilizada para indicar os componentes de um espinélio, bem como a disposição desses nos interstícios:



onde  $x$  é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos.



**Figura 1** – Representação dos interstícios tetraédricos (A) e octaédricos (B), na estrutura espinélio.

Quando existem somente os íons divalentes  $M^{2+}$ , nos sítios tetraédricos, e íons  $Fe^{3+}$ , nos sítios octaédricos ( $x = 0$ ), o espinélio é chamado de normal ou direto e sua fórmula pode ser representada por  $(M^{2+})_A (Fe_2^{3+})_B O_4$ . No caso dos íons  $Fe^{3+}$  ocuparem os sítios A, bem como metade dos sítios B e os íons divalentes a outra metade dos sítios B ( $x = 1$ ), o espinélio é classificado como inverso, podendo ser representado por  $(Fe^{3+})_A (Fe^{3+}M^{2+})_B O_4$ . Sendo assim, as estruturas normal e inversa representam os casos extremos e existem frequentemente estruturas onde a distribuição catiônica é intermediária e chamadas de ferritas mistas.

A cristalização em uma estrutura espinélio, normal ou inversa, pelos metais estudados é governada pela energia de estabilização, que resulta da influência do campo cristalino<sup>1</sup>. Dependendo dos elementos, a configuração mais favorável será um ambiente tetraédrico ou octaédrico. No caso das ferritas aqui estudadas, o metal trivalente é o ferro, de configuração  $d^5$ , que não tem preferência entre os sítios A e B.

## 2.2. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS FERRITAS

As propriedades magnéticas das ferritas dependem dos spins eletrônicos dos metais e de suas interações. Dentro de um sólido metálico, as interações de troca entre os átomos situados dentro de sítios adjacentes induzem um alinhamento paralelo ou antiparalelo dos spins eletrônicos. Contudo, nos óxidos espinélicos, os cátions não estão em contato direto, pois eles sempre têm um átomo de oxigênio como vizinho. Dessa maneira, as interações de troca dentro desses materiais só são possíveis pelo intermédio dos elétrons do oxigênio e são chamadas de interações de super-troca<sup>2</sup>.

Os íons dos sítios A, assim como os íons dos sítios B, ocupam os nós de duas sub-redes de spins com ordenamento ferro ou antiferromagnético. As interações de super-troca entre estas duas sub-redes favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins conduzindo a uma ordem antiferromagnética. Entretanto, devido à diferença entre o número de sítios A e B, o comportamento global é ferrimagnético<sup>3</sup>.

Conhecendo então a distribuição dos cátions metálicos nos sítios intersticiais e o momento magnético de cada íon, é possível calcular a magnetização de saturação de cada ferrita, a partir da soma dos momentos magnéticos por unidade de volume. A diferença entre os momentos magnéticos associados a cada sub-rede permite escrever a magnetização de saturação, em kA/m, somando as contribuições de todos os sítios A e B:

$$m_s(0) = \frac{Nd}{M_M} \left[ \sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right] \mu_B \quad (2)$$

onde  $n_{B,i}$  é o número de magnétons de Bohr  $\mu_B$  associado ao sítio  $i$  por malha elementar,  $M_M$  a massa molar da ferrita,  $d$  a densidade e  $N$  é o número de Avogadro.

A tabela 1 apresenta para as ferritas investigadas nesse trabalho o preenchimento dos sítios pelos cátions metálicos, a contribuição de cada sítio para o momento magnético, a magnetização de saturação calculada utilizando a equação 2 e a magnetização de saturação experimentalmente determinada a 300 K.

Ferrita	Estrutura	Sítios A	Sítios B	$\mu_B$ /malha Calculado	$m_s$ (kA/m) Calculada	$m_s$ (kA/m) Experimental
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Misto <sup>4</sup> (x=0,8)	Co <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> 3 5 → →	Co <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> 3 5 ← →	3,8	475	475
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Normal <sup>5</sup>	Mn <sup>2+</sup> 5 →	Fe <sup>3+</sup> Fe <sup>3+</sup> 5 5 ← →	5,0	601	560

**Tabela 1** – Características de magnetização de saturação para as ferritas maciças. Os valores de magnetização à saturação experimental, retirados da referência 6, são para o “bulk” a 20°C.

### 3. ESQUEMA GERAL DE SÍNTESE DE UM FLUIDO MAGNÉTICO

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

#### 3.1. OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

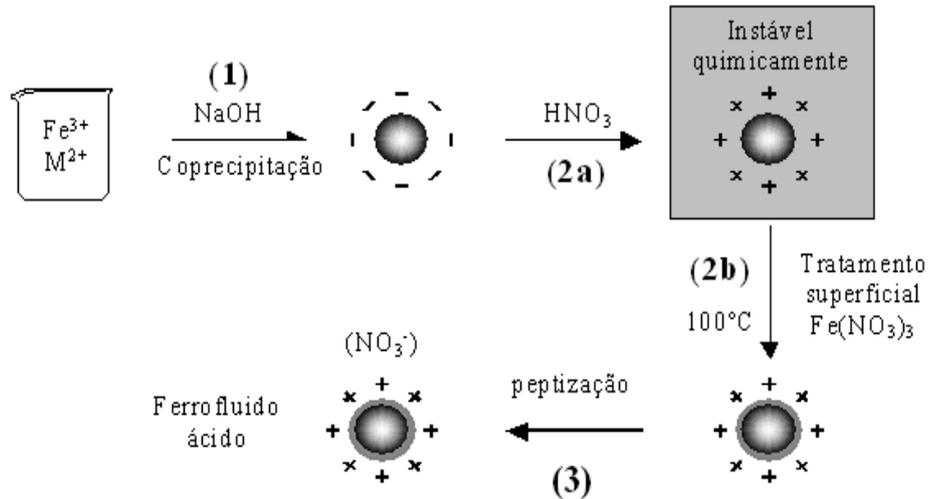
As nanopartículas de ferritas, MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, são obtidas a partir da condensação química de uma mistura de cátions divalentes (M<sup>+2</sup> = Co<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> e Zn<sup>+2</sup>) e de Fe<sup>+3</sup> em meio alcalino. Trata-se de uma coprecipitação, que chamaremos de agora em diante de etapa 1 (ver figura 2). O balanço global da coprecipitação é o seguinte:



A reação acima não revela as etapas intermediárias complexas de policondensação inorgânica. Durante essas etapas é que se pode controlar, dependendo da natureza e das condições físico-químicas do meio de síntese (pH, concentração, temperatura, etc), a composição do nanomaterial, seu tamanho e sua morfologia. Vale ressaltar uma diferença entre o íon Fe<sup>2+</sup> e os outros metais divalentes: a coprecipitação de soluções de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> (partículas de magnetita) ocorre na temperatura ambiente, enquanto no caso de soluções de outros metais divalentes, as nanopartículas de ferrita são obtidas após ebulição.

No mecanismo de condensação das partículas, a etapa de nucleação ou de formação dos germes cristalinos é crucial no controle do tamanho e da polidispersão dos objetos, que

serão obtidos após crescimento cristalino. A nucleação é iniciada logo após a supersaturação das espécies iniciais e cessa quando a concentração dessas espécies torna-se bastante pequena. O crescimento cristalino vem a ser o fenômeno predominante quando os precursores condensam-se em torno dos germes existentes.



**Figura 2** – Diagrama esquemático de elaboração de ferrofluido ácido do tipo EDL-MF.

Tais mecanismos de crescimento e de nucleação podem ocorrer simultaneamente. Se a nucleação é predominante em detrimento do crescimento cristalino, torna-se preferencial a formação de partículas pequenas. Se ocorrer o caso inverso, partículas com maiores tamanhos são esperadas. O monitoramento desses dois fenômenos permite o controle de várias propriedades das partículas elaboradas, tais como morfologia e distribuição geométrica. Em decorrência desses mecanismos, algumas propriedades do fluido resultante como a magnetização de saturação e a anisotropia ótica (birrefringência) também podem ser monitoradas, uma vez que são principalmente governadas pelas características estruturais e morfológicas das nanopartículas sintetizadas.

O processo escolhido para a variação do tamanho dos nanogrãos, nas ferritas estudadas nesse trabalho, é baseado nas propriedades termodinâmicas dos ferrofluidos. Tal método considera as transições de fase do tipo líquido-gás, onde sob aumento da força iônica da solução, um ferrofluido inicial separa-se em uma fase concentrada (líquido) contendo partículas de maior tamanho e em uma fase diluída (gás) contendo partículas de menor tamanho. Além de permitir um controle do tamanho médio, esse método é utilizado para reduzir a polidispersão apresentado por colóides magnéticos (ver seção 4.1).

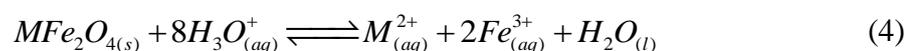
### 3.2. CONDICIONAMENTO QUÍMICO DE SUPERFÍCIE

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

A carga das nanopartículas é negativa, em meio básico, e positiva, em meio ácido. Entretanto, nesse estágio sua estabilização ainda não é possível. Frente à alta força iônica presente no seio da dispersão, resultado dos co-íons e contra-íons dissociados pelos reagentes da síntese, a dupla camada elétrica é fortemente comprimida levando à formação de coágulos. Ainda, a presença de um excesso de íons polarizantes (como os cátions de sódio  $\text{Na}^+$ ) impossibilita a peptização das partículas, devido à possibilidade de adsorção<sup>7</sup>.

Nesse sentido, torna-se necessário remover o excesso de co-íons e contra-íons do meio, o que é feito por meio da lavagem das partículas com água, reduzindo-se ao máximo o volume de sobrenadante. Em seguida, o sistema é acidificado com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 2 mol/L e deixado em repouso por 12 horas, em média (etapa 2a). Esse procedimento empírico promove a dissolução de alguns produtos secundários que são formados durante o processo de síntese, cuja composição estequiométrica é diferente daquela das ferritas<sup>8</sup>. Concluído esse repouso, novamente as partículas são lavadas com água para se retirar o excesso de ácido adicionado.

Após a etapa 2a, as partículas são positivamente carregadas, contudo não podem ser dispersas em meio ácido, pois são termodinamicamente instáveis, isto é, degradam-se espontaneamente com o tempo. Essa evolução acontece por um processo de dissolução das nanopartículas, favorecido em pH's baixos, que pode ser representado genericamente pela equação:



As taxas de dissolução das partículas em meio ácido variam dependendo principalmente do tamanho das mesmas, do pH do meio e da natureza da partícula sintetizada, reflexo das estabilidades termodinâmicas de cada ferrita<sup>9</sup>.

A prevenção do ataque ácido às nanopartículas é alcançada na etapa 2b por meio de um método empírico, no qual a dispersão coloidal magnética é aquecida a 100 C, na presença de uma solução de nitrato férrico ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), por aproximadamente 15 minutos.

### **3.3. PEPTIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS**

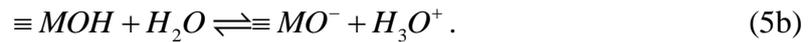
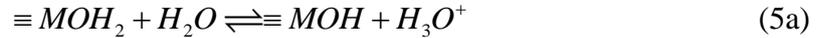
Após a etapa 2b, a força iônica é muito alta para permitir a peptização das partículas. Para obtermos soluções coloidais estáveis, é preciso realizar sucessivas lavagens para diminuir a força iônica: as partículas são agitadas dentro de uma mistura água/acetona, em seguida decantadas sobre uma placa magnética antes da aspiração do sobrenadante. Após vários tratamentos, a força iônica é suficientemente baixa para permitir a dispersão dos nanogrãos dentro de uma solução de pH aproximadamente 2. Esse procedimento corresponde à etapa 3, da figura 2.

As partículas assim colocadas em solução são caracterizadas por sua carga superficial, a qual por meio das repulsões eletrostáticas controla a estabilidade coloidal dos ferrofluidos, prevenindo a aglomeração das mesmas. Nesse sentido, a estabilidade coloidal de um EDL-MF pode ser explicada pela superposição do potencial DLVO, que leva em consideração as interações atrativas de *van der Waals* e repulsiva do tipo eletrostática, ao termo de interação dipolar magnético. Esse balanço energético é interpretado por meio de um potencial de interação de par entre partículas, cujo perfil permite compreender, de forma geral o diagrama de fase dos sistemas coloidais. Na seção 6 deste capítulo abordaremos de forma mais detalhada este diagrama de fase para o caso dos nanocolóides magnéticos.

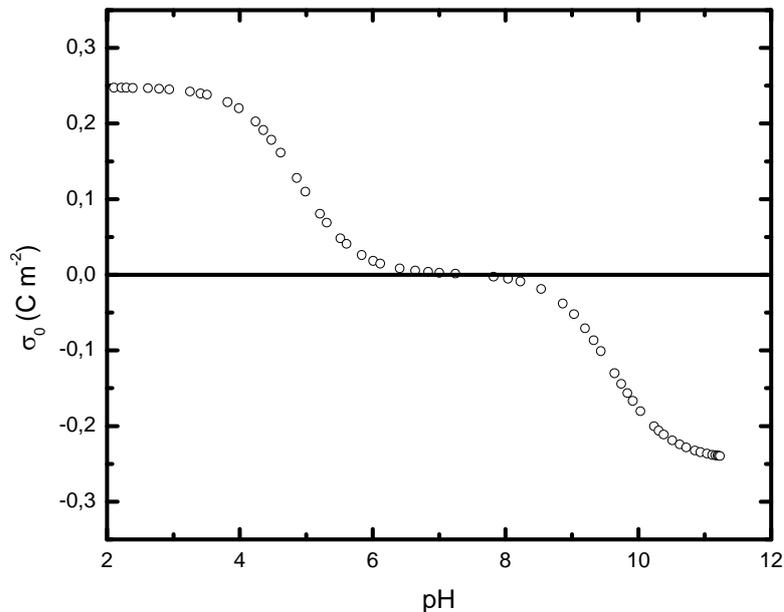
### **3.4 - CARGA DE SUPERFÍCIE EM EDL-MF**

Em colóides convencionais, a densidade superficial de carga das partículas pode ser obtida por ionização ou dissociação de grupos superficiais ou ainda, por adsorção de íons da solução na superfície<sup>10</sup>. No caso dos EDL-MF, observam-se, experimentalmente sóis estáveis em meio ácido ou básico, e em meio neutro ocorre coagulação, demonstrando assim que a densidade superficial de carga é pH dependente. Em pH baixo (ácido) as

partículas são positivamente carregadas, e em pH alto (básico) têm carga negativa. Essa carga de superfície é consequência das propriedades ácido-básicas dos grupos superficiais dos nanocristais. Foi recentemente proposto<sup>7</sup> que a superfície das partículas se comporta como um ácido diprótico de Brønsted que conduz a partir dos equilíbrios ácido-básicos:



aos três tipos de sítios superficiais,  $\equiv MOH_2^+$  fortemente ácido (densidade superficial de carga positiva),  $\equiv MO^-$  em meio fortemente básico (densidade superficial de carga negativa) e  $\equiv MOH$  em meio neutro.



**Figura 3** – Variação da densidade superficial de carga em função do pH para um ferrofluido à base de nanopartículas de  $CoFe_2O_4$ .

A análise dos equilíbrios existentes entre a superfície e a dispersão permitem determinar a dependência da densidade superficial de carga em função do pH do meio as constantes de equilíbrio termodinâmico relativas aos equilíbrios descritos pelas equações 5a e 5b e da concentração total de sítios superficiais. Utilizando-se medidas simultâneas de potenciometria e condutimetria<sup>11</sup>, é possível determinar a variação da densidade superficial de carga em função do pH. A figura 3 ilustra essa variação típica no caso de um ferrofluido à base de nanopartículas de  $CoFe_2O_4$ . Em meio neutro, essa densidade é fraca, as repulsões

coulombianas entre as partículas são pouco eficazes e os colóides magnéticos não são estáveis. Para valores de pH inferiores a 3,5 e superiores a 10,5 a superfície das nanopartículas está eletricamente saturada e a interação eletrostática entre partículas é suficiente para estabilizar o colóide.

### 3.5 - ELABORAÇÃO DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS CITRATADOS

No capítulo 4 apresentaremos o estudo da estrutura local de sistemas compósitos, obtidos da mistura de nanocolóides e suspensões de plaquetas de Laponita. No sentido de elaborar estes compósitos foi necessário utilizar um fluido magnético que fosse um colóide estável no pH, ideal para a obtenção de uma suspensão de Laponita<sup>12</sup>, ou seja, para pH entre 9 e 10. Dessa forma, e como já mencionado, os EDL-MF não são estáveis no mesmo intervalo de pH que as suspensões de Laponita.

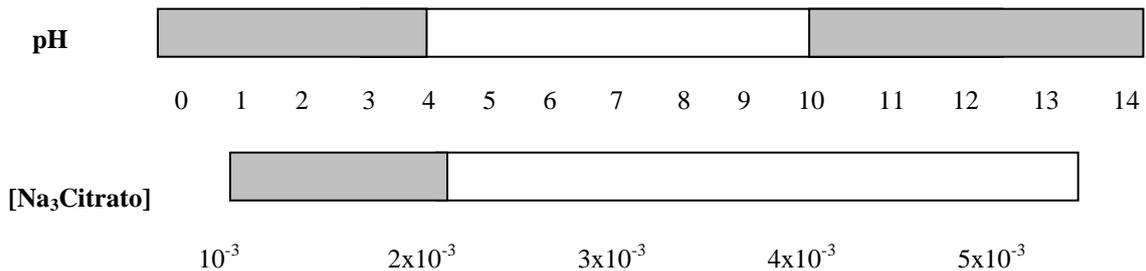
Nesse contexto, os fluidos magnéticos, utilizados no capítulo 4 deste trabalho, tiveram suas propriedades ácido/base modificadas pela adsorção de íons de citrato.<sup>13</sup> A adsorção de moléculas à superfície das partículas é possível, se os compostos escolhidos possuírem funções químicas capazes de complexar os metais superficiais das partículas de ferrita, por exemplo, a função carboxilato<sup>14</sup> ( $\text{COO}^-$ ) que se ligam facilmente à superfície das partículas, via reação ácido-base de *Lewis*. A simples adsorção de íons à superfície das partículas não é suficiente para sua peptização. Os íons adsorvidos devem ser do tipo “polieletrólitos”, ou seja, devem possuir mais de um grupo funcional, encarregados de fornecer cargas elétricas, por intermédio de equilíbrios químicos, na maioria dos casos do tipo ácido-base de Bronsted, a fim de peptizar as partículas em um meio escolhido. Este modelo de peptização, baseia-se, principalmente, na repulsão eletrostática entre as partículas, proveniente da densidade de cargas elétricas gerada em sua superfície.

Particularmente, considerando-se o caso dos fluidos magnéticos citratados utilizados neste trabalho, ou seja, recobertos por moléculas de ácido cítrico<sup>15</sup>. Devido aos pK's (ver tabela 2) desse ácido, o fluido dito citratado possui cargas a partir de pH = 4, as três funções carboxílicas estão desprotonadas à pH = 7 e a maioria do citrato em excesso na solução apresenta três cargas negativas. A superfície das partículas está também carregada negativamente devido à função  $\text{COO}^-$  e os contra íons, neste caso, são os íons sódio. Nestes fluidos, verifica-se um equilíbrio entre os íons citrato adsorvidos e os íons

citrato livres em solução. Nesse sentido, resultados anteriores<sup>12</sup> apontam que a concentração de citrato livre para evitar a desorção dos íons citrato da superfície das partículas deve ser superior a  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Ainda, para os fluidos magnéticos citratados foi observado, em regiões de  $\text{pH} > 10$ , a desorção dos íons citrato da superfície da partícula devido à substituição destes por íons  $\text{OH}^-$ . Dessa forma, a região de estabilidade coloidal em função do  $\text{pH}$  para os fluidos magnéticos citratados corresponde ao intervalo de  $\text{pH}$  entre 4 e 10, como pode ser visto na figura 4.

<i>MOLÉCULA LIGANTE</i>	<i>FÓRMULA</i>	<i>PK<sub>1</sub></i>	<i>PK<sub>2</sub></i>	<i>PK<sub>3</sub></i>
Ácido Cítrico	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	3,09	4,75	5,41

**Tabela 2:** Fórmula e constante de ionização para ácido cítrico (da ref.<sup>16</sup>).



**Figura 4** –Domínio de estabilidade coloidal de um fluido citratado em função do  $\text{pH}$  e da Força iônica. A parte escura representa o sistema coagulado.

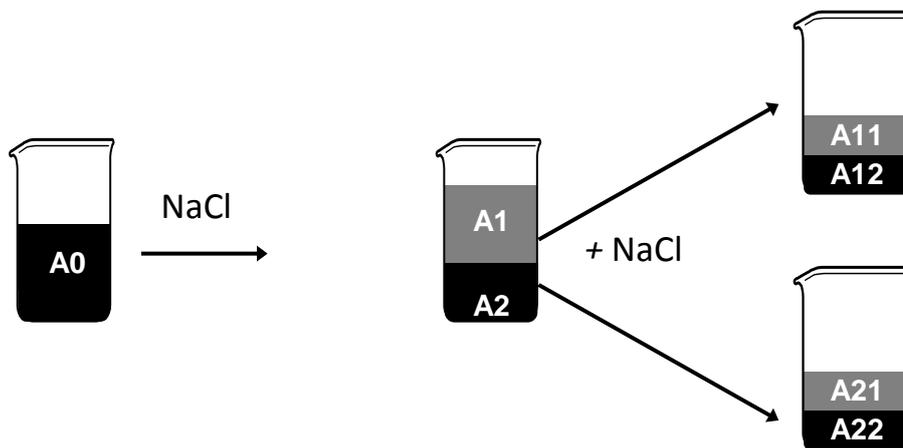
### 3.6 - REDUÇÃO DA POLIDISPERSÃO

Para se reduzir a polidispersão, escolhemos um método de separação de tamanhos baseado nas propriedades de transição de fase dos colóides magnéticos<sup>17</sup> e efetuado após a síntese dos ferrofluidos. Essas transições podem ser induzidas pelo aumento da força iônica, diminuição da temperatura ou aplicação de um campo magnético, o que aumenta a relação atração/repulsão entre as interações inter-partículas.

Em conseqüência, o sistema é separado em uma fase diluída, do tipo “gás” e uma fase concentrada, do tipo “líquido”. De fato, os sistemas coloidais, que podemos descrever como gás de partículas dentro de um meio contínuo, são análogos aos sistemas atômicos e

as transições observadas aqui são equivalentes às transições gás-líquido dos sistemas atômicos. Elas dependem do tamanho dos nanogrãos. Assim, dentro de um sistema polidisperso, a fase gás é mais rica em pequenas partículas, de maneira que a fase líquida é mais rica em partículas maiores.

Experimentalmente, as separações são aqui induzidas pelo aumento da força iônica. Após várias separações sucessivas, obtemos frações de tamanho médio diferente e com polidispersão reduzida. Para aumentar a força iônica nos ferrofluidos ácidos, adicionamos geralmente ácido nítrico<sup>18</sup>. Entretanto, esse procedimento necessita adicionar ácido nítrico bastante concentrado, o que pode degradar quimicamente as partículas magnéticas. Utilizamos então um método menos agressivo que consiste em adicionar NaCl como eletrólito em ferrofluidos à base de partículas quimicamente modificadas, os ferrofluidos citratados<sup>19</sup>.



**Figura 5** – Esquema do “tri en taille” efetuado para o ferrofluido. A fase concentrada está sendo representada em preto e a fase diluída em cinza.

Nesse trabalho, aplicamos esse procedimento nos ferrofluidos estudados. A figura 5 mostra as separações sucessivas de fase efetuadas. Após cada separação as duas fases são isoladas (amostra A1 e A2), sendo que as partículas menores se encontram no sobrenadante (A1). Para se reduzir ainda mais a polidispersão, uma segunda etapa é então utilizada. O mesmo procedimento é então aplicado sobre cada uma das frações e conduz a amostras com pequena polidispersão. A utilização de duas etapas constitui um compromisso entre a redução da polidispersão e o rendimento.

## 4. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM UM EDL-MF

### 4.1. IDENTIFICAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA

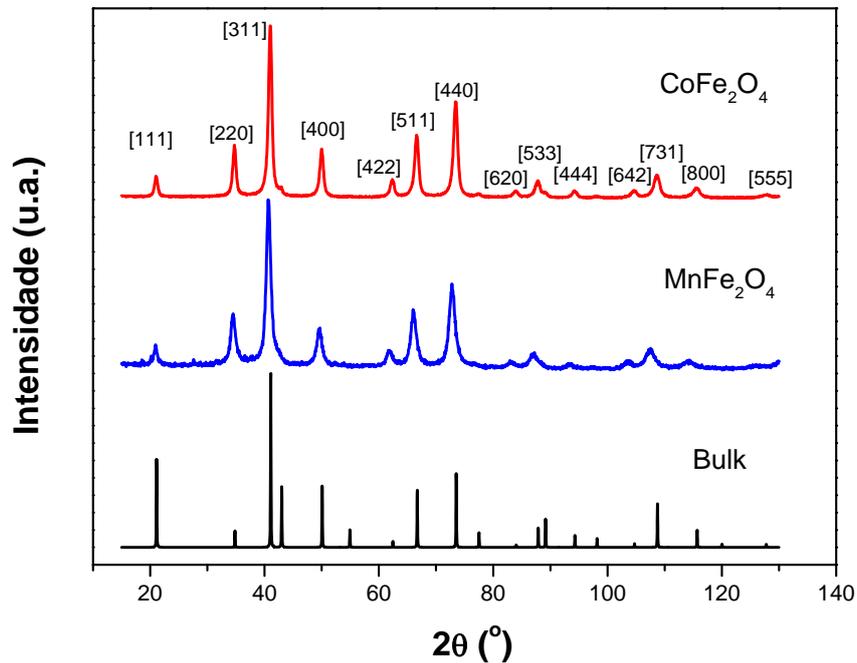
Quando um precipitado é obtido por coprecipitação, a difração de raios X permite determinar a natureza do sólido. Essa técnica é baseada na interação da radiação eletromagnética com a estrutura cristalina, cujas dimensões características são comparáveis com os comprimentos de onda da radiação. A periodicidade da rede cristalina permite a existência de um feixe difratado (interferência construtiva) dentro de certas direções do espaço e essas direções são características do edifício cristalino. A relação entre o ângulo de difração  $2\theta$ , o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação X e as distâncias interplanares da estrutura  $d_{hkl}$  é dada pela lei de Bragg<sup>20</sup>:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (6)$$

onde  $n$  é a ordem da interferência. Uma primeira análise consiste em calcular as distâncias inter-reticulares avaliando a intensidade relativa dos picos de difração e comparar seus valores àqueles das fichas ASTM (*American Society for Testing Materials*) para cada material. Esse método permite a indexação dos picos característicos associados às famílias de plano ( $hkl$ ) da estrutura cristalina. Para estruturas de simetria cúbica como o caso das ferritas do tipo espinélio, a distância inter-reticular está relacionada de maneira simples com os índices de Miller,  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ , equação que permite deduzir, uma vez o difratograma indexado, o parâmetro de malha cúbico  $a$  e comparar seu valor aos valores de referência dados pelas fichas ASTM.

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

A figura 6 mostra difratogramas de pós para amostras de nanopartículas de ferritas de manganês (RFMn<sub>2</sub>), cobalto (RFCo<sub>2</sub>) e um espectro padrão de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> retirado da referência 21. Por comparação às fichas ASTM, podemos concluir que se trata de estruturas espinélios. Todos espectros correspondem à estrutura do tipo espinélio e os valores experimentais obtidos para o parâmetro de malha  $a$ , em cada caso, estão de acordo com os tabelados pela ASTM (vide tabela 3).



**Figura 6** – Figura de difração de raios X, para duas das amostras estudadas nesse trabalho. O espectro do bulk ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) foi retirado da referência 21. A intensidade do feixe difratado é representada em função do ângulo de espalhamento,  $2\theta$ , em graus. (Radiação utilizada:  $\lambda = 1,77115 \text{ \AA}$ ).

Um cristal perfeito é constituído pela repetição infinita e periódica de uma base utilizando-se as operações de simetria pontual e translação. Nesse caso, a intensidade difratada corresponde a uma linha infinitamente fina (pico de Dirac). A redução da extensão do cristal conduz a um alargamento do pico de difração, como observado primeiramente por Scherrer, em 1918. O tamanho cristalino é relacionado com a largura do pico, pela chamada “fórmula de Scherrer”<sup>22</sup>:

$$D_{RX} = \frac{K\lambda}{\{\beta \cos \theta\}} \quad (7)$$

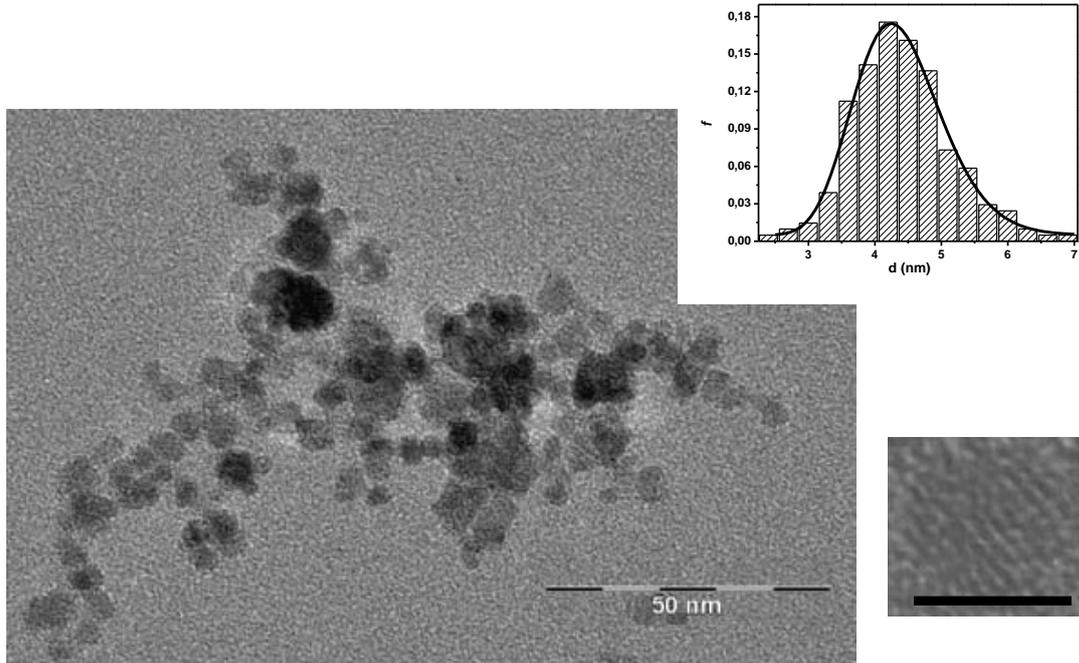
onde  $K$  é o fator de correção ( $0,7 \leq K \leq 1,7$ ) que depende da forma da partícula, dos índices ( $hkl$ ) dos planos refletoras, da definição particular usada para a largura do feixe assim como daquela relativa à dimensão da partícula. No nosso caso (partículas esféricas), o valor adotado da constante é 0,9.  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de Bragg ( $2\theta$  em radianos). Vale ressaltar que acima de certo tamanho ( $>500 \text{ nm}$ ), esse tipo de alargamento é desprezível. Os valores de diâmetros das amostras estudadas neste trabalho determinado utilizando-se a equação 6 encontram-se na tabela 3 abaixo.

<i>Amostras</i>	<i>Nome</i>	<i>D<sub>RX</sub></i> <i>(nm)</i>	<i>a experimental</i> <i>(Å)</i>
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	QCo11	10,6	8,38
	QCo12	11,7	8,37
	QCo21	12,8	8,38
	QCo22	13,7	8,38
	RFCo1	6,5	8,39
	RFCo2	12,9	8,38
<b>MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Q2A1	11,1	8,44
	Q2A2	8,5	8,44
	Q1B1	12,0	8,49
	Q2B	7,8	8,51
	RFMn1	7,0	8,49
	RFMn2	12,5	8,49

**Tabela 3** – Diâmetros e parâmetros de malha calculados para algumas amostras estudadas. O valor do parâmetro de malha tabelado pela ASTM para as ferritas estudadas são: ferrita de cobalto 8,40 Å e ferrita de manganês 8,515 Å.

#### **4.2 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS PARTÍCULAS: MEDIDAS DE MICROSCOPIA**

Mostramos que o tamanho das nanopartículas pode ser obtido a partir dos espectros de difração de raios X. Entretanto, esse método fornece um tamanho médio e nenhuma informação sobre a polidispersão, parâmetro muito importante para as propriedades das nanopartículas. A microscopia eletrônica por transmissão permite complementar a difração e corroborar os resultados obtidos pelo espalhamento de raios X a baixo ângulo.



**Figura 7** – Microscopia eletrônica de transmissão (TEM): a) micrografia para uma amostra de ferrita de manganês; b) distribuição em tamanho a partir dos dados de TEM, onde a linha sólida representa o ajuste com uma curva do tipo log-normal e c) HRTEM de uma das nanopartículas de (a) mostrando os planos cristalinos – a linha sólida corresponde a um tamanho de 4 nm.

Dessa maneira, medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), que permitem a visualização de imagens diretas das nanopartículas, foram efetuadas para algumas amostras. A figura 7a exibe uma micrografia típica para uma amostra de EDL-MF à base de ferrita de manganês obtida com a utilização de um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 100 CX2, da Universidade Pierre et Marie Curie (Paris). Esta micrografia indica que as nanopartículas são aproximadamente esféricas e, de fato, apresentam certa polidispersão em tamanho. A dedução da distribuição em tamanho para essa amostra foi feita calculando-se o perímetro de aproximadamente 200 nanopartículas, tomadas em diferentes micrografias. Esse processamento é feito com o auxílio de um “software” de análise semi-automática de imagens.

A figura 7b apresenta o histograma de tamanho correspondente às partículas da micrografia ao lado. A função que melhor ajusta o histograma é uma distribuição do tipo log-normal, dada pela expressão:

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sD} \exp \left[ -\frac{1}{2s^2} \left( \ln \frac{D}{D_0} \right)^2 \right] \quad (8)$$

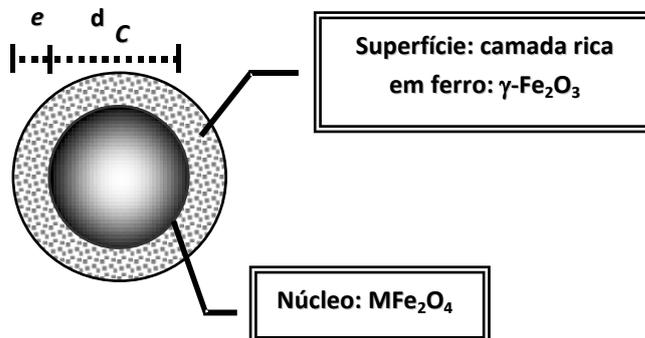
onde  $D_0$  é o diâmetro característico ( $\ln D_0 = \langle \ln D \rangle$ ) e  $s$  é a largura característica da polidispersão relacionada à distribuição. O diâmetro mais provável para a distribuição é dado por  $D_{mp} = D_0 \exp(-s^2)$  e o diâmetro médio  $\langle D \rangle = D_0 \exp(-s^2/2)$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

De modo geral, essa análise mostra que a polidispersão é em torno de 0,32 e os parâmetros da distribuição em tamanho, obtidos pela análise de microscopia, são bem comparados com os tamanhos determinados a partir de medidas de difração de raios X, utilizando a relação  $D_{RX} = D_0 \exp(2,5s^2)^{23}$ .

A figura 7c permite visualizar em alta resolução a imagem de uma só partícula. Essa imagem mostra uma família de planos reticulares e atesta a boa qualidade da cristalinidade das partículas sintetizadas. Ainda, é possível determinar a distância entre os planos da ordem de 2,94 Å, assim como os índices de Miller associados [220] por comparação com as tabelas ASTM.

### 4.3 - MODELO NÚCLEO-SUPERFÍCIE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A abordagem apresentada a seguir considera a nanopartícula como sendo formada (ver figura 8) por um núcleo de composição química relativa a uma ferrita estequiométrica ( $MFe_2O_4$ ), envolvido por uma camada superficial rica em ferro de composição química média  $Fe_2O_3$ .



**Figura 8** – Modelo “núcleo-superfície” de composição química:  $e$  é a espessura da camada superficial rica em ferro e  $d_C$  é o diâmetro do núcleo de ferrita estequiométrica de modo que  $d_{RX} = d_C + 2e$ .

Nesse contexto, a fração volumétrica de nanopartículas magnéticas é dada por  $\phi_p = \phi_c + \phi_s$ :

$$\phi_c = [M^{2+}]V_M^c \quad (9a)$$

$$\phi_s = \left( [Fe^{3+}] - 2[M^{2+}] / 2 \right) V_M^s, \quad (9b)$$

$\phi_c$  sendo a fração volumétrica de núcleo, proporcional à concentração de metal divalente  $[M^{2+}]$  e  $\phi_s$  a fração volumétrica de camada superficial, proporcional à concentração de ferro fora do núcleo de ferrita  $\left( [Fe^{3+}] - 2[M^{2+}] / 2 \right)$ . Os coeficientes de proporcionalidade são os volumes molares  $V_M^C$  e  $V_M^S$ , associados a cada material. O volume molar do material do núcleo é o volume molar da ferrita associada. No caso da camada superficial, propomos um material de composição química média  $Fe_2O_3$ , de densidade média igual a  $5 \text{ g/cm}^3$  (massa molar equivalente  $M_M^S \sim 160 \text{ g/mol}$  e volume molar  $V_M^S \sim 32 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , correspondente à maguemita). A partir das dosagens químicas dos íons metálicos, é possível obter a proporção relativa de núcleo de ferrita e de camada superficial de óxido de ferro, bem como a espessura desta, deduzida utilizando o valor médio de tamanho cristalino.

<i>Amostras</i>	<i>Nome</i>	<i>D<sub>RX</sub></i> (nm)	<i>s</i>	<i>X<sub>M</sub></i>	$\phi_s/\phi_p$	<i>e</i> (nm)
<b>MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Q2A1	11,1	0,22	0,21	0,38	0,81
	Q2A2	8,5	0,25	0,22	0,35	0,57
	Q1B1	12,0	0,32	0,21	0,38	0,88
	Q2B	7,8	0,30	0,24	0,29	0,42

**Tabela 4** – Fração volumétrica da superfície normalizada pela fração de partícula,  $X_M$  fração molar em metal divalente e o valor da espessura da camada rica em ferro para as amostras de ferrita de manganês de diferentes tamanhos obtidas após a separação em tamanhos.

Os valores calculados de  $\phi_s/\phi_p$  e  $e$  são reunidos na tabela 4, no caso das amostras de nanopartículas de ferritas de manganês com diâmetros diferentes. Podemos observar que a camada superficial, representa uma proporção significativa do volume total das partículas,

entre 40 % e 50 % aproximadamente. Os valores encontrados para a espessura da camada de óxido de ferro são, em geral, da ordem de uma malha cristalina da estrutura espinélio. Este comportamento é típico para todas as amostras estudadas neste trabalho. Entretanto, devido à proximidade dos tamanhos médios ao alto índice de polidispersão das amostras, mesmo após a etapa de separação em tamanhos, não podemos efetuar uma avaliação do comportamento da espessura da camada de óxido de ferro ( $e$ ) em função do tamanho das nanopartículas.

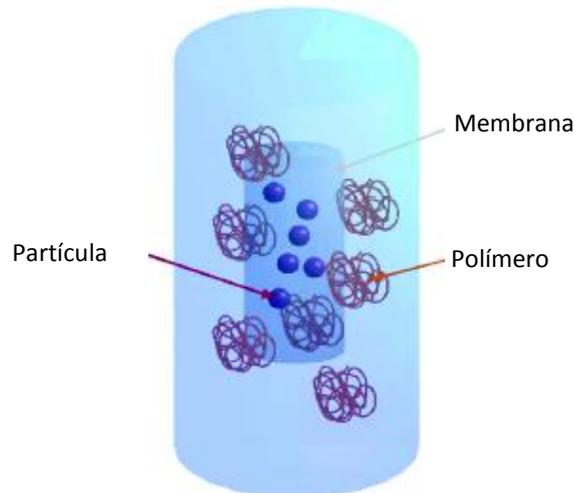
## 5. OBTENÇÃO DE NANOCOLÓIDES CONCENTRADOS POR COMPRESSÃO OSMÓTICA

Esta técnica, originalmente proposta por Parsegian<sup>24,25,26</sup> permite impor a uma dispersão coloidal o potencial químico da solução e, desse modo, a pressão osmótica. O princípio é o mesmo da diálise, onde a dispersão coloidal é colocada dentro de um saco de diálise feito de celulose, fechado nas extremidades e inserido em reservatório, considerado infinito, contendo a força iônica desejada (ver figura 9). A membrana que forma o saco de diálise é constituída de uma rede de celulose entrelaçada. O limiar de permeabilidade da membrana está entre 12000 e 14000 g/mol, o que corresponde a um diâmetro de poro de 25 Å. Desse modo, a membrana é permeável ao solvente e aos íons pequenos. Contudo, no caso da compressão osmótica, é ainda adicionado ao reservatório um polímero neutro cuja pressão osmótica  $\Pi$  é independente do pH e da força iônica. Este polímero fixa então o potencial químico da solução e no equilíbrio temos  $\Pi_{\text{polímero}} = \Pi_{\text{colóide}}$ .

Neste trabalho a pressão osmótica  $\Pi$  é imposta por um polímero compressor, onde se conhece a lei de variação da pressão osmótica em função de sua fração massiva em solução aquosa<sup>27</sup>. Nesse caso, utilizamos o polietileno glicol (PEG 35000 da Fluka), de massa molar 35000 g/mol, onde a pressão osmótica é independente da força iônica da solução e segue a lei semi-empírica seguinte:

$$\log \Pi = 3,326 + 1,198\varpi^{0,343} \quad (10)$$

com  $\Pi$  em dinas/cm<sup>2</sup> (0,1 Pa) e  $\omega$  a fração massiva em polietileno glicol em %. Essa lei foi determinada semelhantemente à referência<sup>28</sup>, onde se utilizavam curvas conhecidas de  $\log\Pi$  em função de  $\omega$ , para vários PEGs sendo, dessa forma, possível a extrapolação para o PEG 35000 utilizado.



**Figura 9** – Esquema do princípio de uma compressão osmótica.

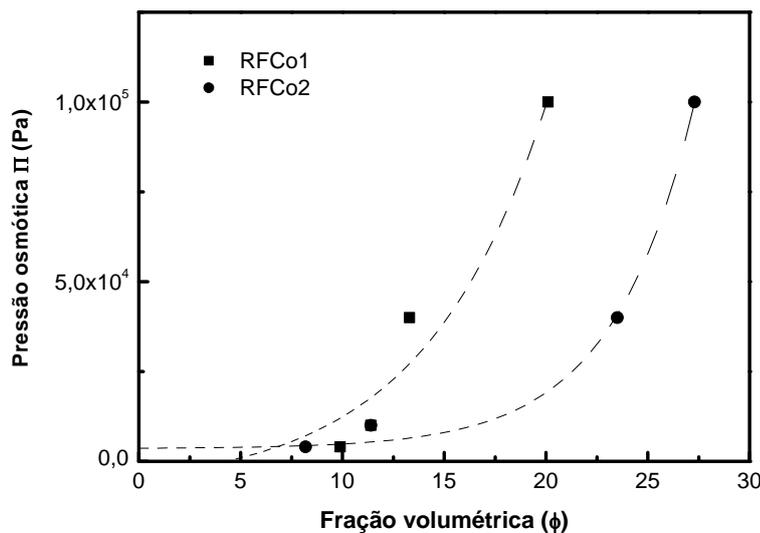
Uma descrição usual e prática no domínio das suspensões coloidais é a do modelo do “gás de soluto”. Nesse modelo, consideremos as partículas dispersas dentro do fluido portador como as partículas de um gás. Dessa forma, é possível construir, de maneira análoga àquela utilizada por um gás real, diagramas de fase  $P$ - $\rho$ , onde  $\rho$  é a densidade (massa volumétrica). Entretanto, no caso de uma dispersão coloidal, não é a pressão real que é pertinente, mas a pressão osmótica  $\Pi$  que permite que as partículas permaneçam dispersas. É por isso que se traçam, usualmente, diagramas de fase  $\Pi$ - $\phi$ , onde  $\phi$  é a fração volumétrica de partículas.

Para se obter valores da pressão osmótica em função da fração volumétrica  $\Pi$ - $\phi$ , em partículas, procede-se da seguinte maneira:

- Impõe-se a pressão osmótica e o pH dentro do banho de diálise. Neste trabalho foram elaborados quatro banhos a pH constante e em concentração de polímero crescente, conseqüentemente em pressões osmóticas crescentes;
- Deixa-se o sistema equilibrar durante três semanas;

- Determina-se a densidade do fluido, possibilitando assim encontrar o volume associado a uma massa de amostra;
- Em seguida, a amostra é dosada quimicamente por espectrometria de absorção atômica e a concentração de ferro e metal divalente em mol/L de amostra é obtida.
- Assim, utilizamos esses resultados no cálculo à fração volumétrica em nanopartículas ( $\phi$ ), considerando o modelo núcleo superfície de composição química apresentado na seção 4.4.

Após a compressão osmótica, é então possível traçar as curvas  $\Pi$ - $\phi$ , a pH constante, em vez de isotermas, visto que a temperatura tem fraca influência sobre as propriedades das dispersões coloidais de EDL-MF em relação ao pH. Estas curvas são apresentadas na figura 10, para o caso das amostras a base de ferrita de cobalto. Nestas verificamos que, para o caso das amostras de menor diâmetro médio, onde as repulsões interpartículas são mais fracas<sup>28</sup>, para a mesma condição de pH, é mais fácil de comprimir as dispersões, ou seja, para uma mesma pressão osmótica, maior é a nanopartícula, mais concentrado é o nanocolóide. Este comportamento é típico para todas as amostras estudadas em regime de altas concentrações. O efeito da exclusão espacial, no caso das nanopartículas maiores, contribui de forma decisiva para um aumento da entropia da dispersão. Sendo maiores, as partículas deslocam-se uma grande quantidade de moléculas de solvente.



**Figura 10** – Gráfico típico do comportamento da pressão osmótica em função da fração volumétrica para amostra de diferentes tamanhos (entre 6,5 nm e 12,6 nm) de ferrita de cobalto. As linhas tracejadas são guias para os olhos.

## 6. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DO FERROFLUIDO

As partículas sintetizadas se comportam como grãos com graus de liberdade de rotação mecânica no líquido carreador para se orientarem. Desse modo, tais partículas são totalmente livres para orientar seus momentos magnéticos  $\mu$  ao longo de um campo aplicado. O modelo que descreve de maneira mais adequada o comportamento magnético de um FM a base nanopartículas é o formalismo proposto por Langevin para substâncias paramagnéticas. Faz-se necessário ressaltar que tal descrição não leva em conta diversos aspectos relacionados à existência de uma superfície livre e da não homogeneidade da magnetização dentro da partícula. Sendo assim, é apresentado, na seção seguinte, um modelo cuja suposição é a de que cada partícula de um FM tem um núcleo homogêneo que forma um monodomínio magnético perfeito.

### 6.1. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FLUIDOS MAGNÉTICOS

#### *MODELO DE LANGEVIN DA MAGNETIZAÇÃO DOS FM*

Em um FM, cada partícula se comporta, em uma primeira aproximação, como um nano-ímã onde o momento magnético associado é determinado pelo volume da partícula e pela magnetização do material magnético. Na temperatura ambiente e na ausência de campo magnético, os momentos magnéticos das partículas estão orientados de maneira aleatória e a magnetização global do fluido é nula.

Em presença de campo, ao contrário, cria-se uma direção privilegiada para a orientação dos momentos e o fluido adquire uma magnetização. Devido à competição entre a energia térmica e magnética, a direção de cada momento oscila em torno do campo em um “cone de flutuação”. Com o aumento do campo, o ângulo do cone diminui e para valores altos de campo obtêm-se a saturação da magnetização do fluido magnético  $M_S$ , cada momento sendo então paralelo ao campo aplicado.

Se o campo é anulado, não há histerese e a magnetização global relaxa para um valor nulo, uma vez que os momentos magnéticos das partículas estão novamente orientados

aleatoriamente devido à agitação térmica. O comportamento da magnetização é, portanto, reversível e o fluido apresenta sempre um paramagnetismo gigante, frequentemente chamado de *superparamagnetismo*.

Consideramos aqui um modelo simplificado, válido para a temperatura ambiente em soluções diluídas de ferrofluidos onde as interações dipolares magnéticas interpartículas são desprezíveis<sup>29</sup>. As partículas são monodomínios magnéticos, de forma esférica, de diâmetro  $d$  idêntico e possuem um momento magnético  $\vec{\mu}$  de módulo  $m_s V$  onde  $m_s$  é a magnetização de saturação da partícula e  $V = \frac{\pi d^3}{6}$ .

A distribuição de orientação dos momentos  $\vec{\mu}$  resulta da competição entre a energia térmica  $k_B T$  e a energia magnética  $E_{mag} = -\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}$ . No caso de um sistema monodisperso, esta é dada, no equilíbrio termodinâmico, por uma distribuição de Boltzmann do tipo<sup>30</sup>:

$$\frac{\langle M \rangle}{M_s} = \frac{\int \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \exp\left(-\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega} \quad (11)$$

onde  $d\Omega$  é o ângulo sólido. Portanto, a magnetização de uma solução coloidal de fração em volume  $\phi$  é dada por:

$$M = M_s L_1(\xi), \quad (12)$$

$M_s = m_s \phi$  sendo a magnetização de saturação da solução, onde  $\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}$  o parâmetro de

Langevin e  $L_1(\xi) = \coth \xi - \frac{1}{\xi}$  a primeira função de Langevin.

Entretanto, este não é suficiente para interpretar o comportamento magnético observado experimentalmente para os Fluidos Magnéticos, pois a polidispersão modifica a descrição simples de Langevin. Esta pode ser levada em conta introduzindo-se uma função de distribuição de momentos magnéticos  $Q(\mu)$  do tipo log-normal<sup>31</sup>, de largura  $S_\mu$ :

$$Q(\mu) = \frac{1}{\mu S_\mu \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2(\mu/\mu^0)}{2S_\mu^2}\right] \quad (13)$$

onde  $\ln \mu^0 = \langle \ln \mu \rangle$ .

A magnetização da solução coloidal magnética de fração volumétrica  $\phi$  é então a soma ponderada das diversas contribuições de cada partícula de momento magnético  $\mu$  e escreve-se:

$$\frac{M}{m_s \phi} = \frac{\int L_1[\xi(\mu, S_\mu)] Q(\mu) d\mu}{\int Q(\mu) d\mu} \quad (14)$$

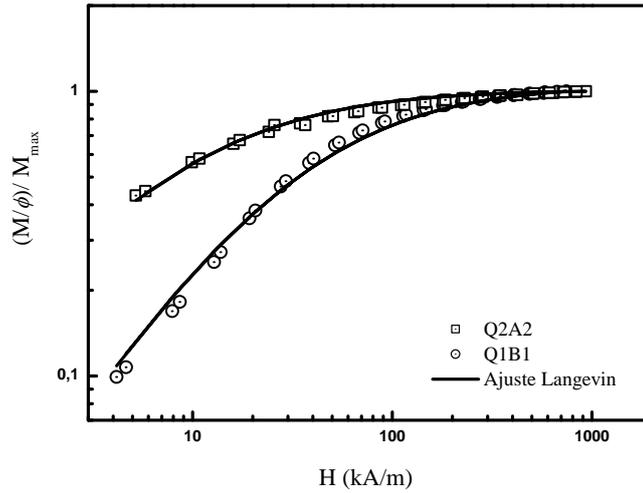
## 6.2 - CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE

As curvas de magnetização à temperatura ambiente foram realizadas utilizando um magnetômetro do tipo FONER instalado na Université Pierre et Marie Curie – Paris VI. A magnetização dos ferrofluidos normalizada pelo seu valor máximo  $\frac{M}{M_{max}}$  é apresentada na figura 11 em função do campo magnético aplicado para alguns fluidos magnéticos estudados neste trabalho. Ainda, na figura 11 o traço contínuo representa o melhor ajuste com a equação 14.

Análises das curvas de magnetização, utilizando o modelo de Langevin, permitem deduzir os parâmetros da distribuição em tamanhos magnéticos das nanopartículas<sup>32</sup>. Nesse sentido, podemos transformar a distribuição log-normal de momentos magnéticos numa distribuição log-normal de diâmetros através das seguintes expressões,

$$d_{mag}^0 = \left( \frac{6\mu_{mag}^0}{\pi m_s} \right)^{0,333} \quad (\text{onde } \ln(d_{mag}^0) = \langle \ln(d_{mag}) \rangle) \quad \text{para o diâmetro característico e}$$

$S_d = S_\mu / 3$  para a largura da distribuição.



**Figura 11** – Curvas de magnetização normalizadas por  $M_{\max}$  típicas para os fluidos magnéticos, objeto de estudo desse trabalho. O traço contínuo representa o melhor ajuste Langevin.

A tabela 5 apresenta as características da distribuição em tamanho deduzidas das análises, bem como o diâmetro de raios X,  $D_{RX}$ , e a magnetização de saturação para algumas das amostras estudadas neste trabalho.

Amostra	$D_{RX}$ (nm)	$d_{mag}^0$ (nm)	$S_d$	$m_s$ (kA/m)
Q2A1	11,1	11,4	0,40	329
Q2A2	8,5	12,8	0,42	172
Q1B1	12,0	8,2	0,42	375
Q2B	7,8	8,9	0,35	178

**Tabela 5**-Tamanhos médios deduzidos das curvas de magnetização e tamanhos determinados pela difração de raios X.

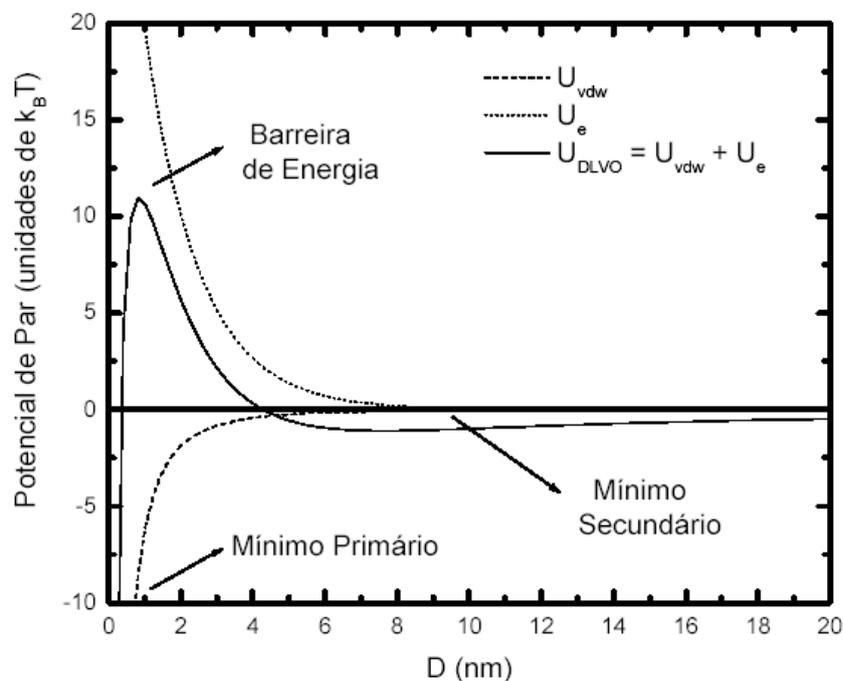
## 7. ESTABILIDADE COLOIDAL DOS FLUIDOS MAGNÉTICOS

Um dos grandes desafios da ciência coloidal é prever e monitorar a estabilidade termodinâmica do sistema disperso, associando modelos teóricos a dados obtidos de procedimentos experimentais. Esse tipo de sistema permite a formação de uma solução macroscopicamente homogênea, mas microscopicamente heterogênea, ou seja, a matéria é

parcialmente desordenada: não se coloca em evidência ordem a longas distâncias como, por exemplo, nos monocristais. Entretanto, a repartição espacial da matéria não é totalmente aleatória: ela apresenta heterogeneidades a escalas que podem variar de um a centenas de nanômetros.

A estabilidade das dispersões coloidais depende de um complexo contrabalanço entre as energias atrativas (que tendem a desestabilizar o sistema) e repulsivas (que tendem a estabilizar o sistema), efetuado durante o processo de síntese. Os parâmetros que influenciam a estabilidade da dispersão são: a dimensão e a morfologia das nanopartículas, o estado químico da sua superfície e as interações partícula-partícula e partícula-solvente. Uma particularidade comum a esse tipo de dispersão é a grande relação superfície/volume dos grãos que implica numa larga interface entre a fase dispersada e o meio de dispersão.

A abordagem que é comumente empregada na caracterização e na compreensão da estabilidade de colóides carregados convencionais foi desenvolvida há mais de 50 anos por *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*<sup>33,34,35</sup> (teoria DLVO). Essa teoria avalia as interações entre partículas por meio de um potencial de par que inclui as interações repulsiva eletrostática, resultante da superposição das duplas camadas elétricas difusas das partículas; e atrativa de *van der Waals*.



**Figura 12** – Perfil do potencial DLVO para um par de partículas de maguemita de 20 nm de diâmetro em função da distância ( $D$ ) entre as superfícies das mesmas (figura retirada da referência 11). Podem-se distinguir três regiões: dois mínimos, sendo que um primário e outro secundário, relacionados a fenômenos de agregação; uma barreira de energia cuja altura determina o acesso aos mínimos mencionados.

O perfil do potencial DLVO (figura 12) apresenta um mínimo primário a curtas distâncias interpartículas e um mínimo secundário localizado a uma distância mais afastada, ambos relacionados a fenômenos de agregação. No caso de partículas de maior tamanho, em geral, o mínimo secundário é moderadamente profundo, enquanto para partículas menores é bastante raso ou até mesmo inexistente<sup>36</sup>. Evidencia-se ainda, uma barreira de energia, cuja altura determina o acesso aos mínimos.

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

i) Superfícies altamente carregadas em sistemas diluídos apresentam intensa repulsão, mesmo a longas distâncias. Nesse caso prevalecem as interações de dupla camada elétrica (figura 13a);

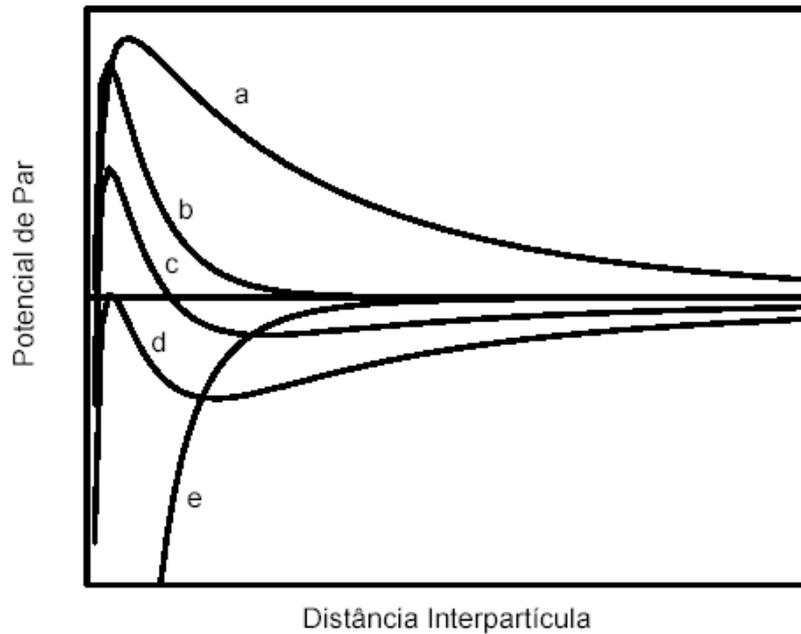
ii) Aumentando-se a concentração de eletrólito da dispersão, isto é, a força iônica, ou diminuindo-se a temperatura do meio, forma-se um mínimo secundário raso. Nessa situação, as partículas alcançam a estabilidade cinética: mantêm-se dispersas e não têm tendência em se agregar fortemente, já que não possuem energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia e serem conduzidas ao mínimo primário (figura 13b);

iii) O contínuo aumento da força iônica ou diminuição da temperatura da dispersão promove um decréscimo significativo da altura da barreira de energia com decorrente formação de um mínimo secundário sensivelmente profundo, principalmente no caso de partículas de maior tamanho<sup>36</sup>. Nessas condições, o sistema é conduzido a uma lenta e reversível forma de agregação, conhecida como floculação (figura 13c).

iv) Acima de uma concentração específica, a concentração crítica de coagulação, a barreira de energia cai abaixo de zero, provocando uma agregação rápida e irreversível, chamada de coagulação, que leva ao mínimo primário (figura 13d);

v) Quando o potencial superficial aproxima-se de zero, a interação torna-se exclusivamente de *van der Waals*. Os mínimos primário e secundário colapsam-se e as partículas se atraem, coagulando-se mesmo para grandes separações (figura 13e).

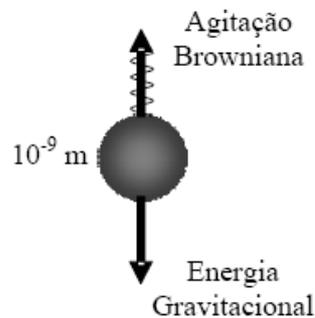
No caso dos fluidos magnéticos com dupla camada elétrica, além das forças repulsiva do tipo eletrostática e atrativa de *van der Waals*, as partículas interagem magneticamente (potencial DLVO estendido ou potencial X-DLVO<sup>37</sup>). Dentro dessa perspectiva, discutiremos algumas questões de estabilidade coloidal em EDL-MF. Assim, apresentamos as diferentes forças de interação que existem entre as partículas dentro do sistema coloidal magnético em termos do potencial X-DLVO.



**Figura 13** – Perfil do potencial DLVO (em unidades arbitrárias) em função da distância interpartícula para as diversas situações físico-químicas (figura retirada da referência 36)

### 7.1. AGITAÇÃO BROWNIANA X ENERGIA TÉRMICA

Em primeiro lugar, para evitar a sedimentação do colóide, o tamanho das partículas deve ser tal que a energia de agitação *Browniana* seja superior a energia gravitacional (figura 14).



**Figura 14** – Competição entre a força gravitacional e à agitação térmica para uma partícula coloidal.

Cálculos hidrodinâmicos determinam o diâmetro máximo que uma nanopartícula esférica deve possuir para permanecer em suspensão<sup>38</sup>, em função da viscosidade do líquido  $\eta$ , da diferença de densidade da fase sólida e da fase líquida  $\Delta d$  e da densidade da fase sólida  $d_s$ :

$$D \leq \left( \frac{\eta^2 k_B T}{d_s (\Delta d)^2 g^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (15)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $g$  é a aceleração da gravidade. No nosso caso, dada a densidade elevada das partículas, é preciso um diâmetro inferior a 15 nm para conter o efeito gravitacional pela agitação térmica.

## 7.2. INTERAÇÃO ATRATIVA DE VAN DER WAALS ( $U_{vdw}$ )

Por outro lado, as partículas são submetidas, como dentro de toda suspensão coloidal, a interações de *van der Waals*, formalizadas por *London*<sup>39</sup>, sempre atrativas entre duas partículas de mesma natureza. A energia de interação entre duas partículas de óxidos de ferro, esféricas, idênticas de diâmetro  $D$ , em meio aquoso, separadas por uma distância centro a centro  $r$  e normalizada pela energia de agitação térmica  $k_B T$ , foi estimada por *Scholten*<sup>40</sup>, e é dada pela seguinte relação:

$$\frac{U_{vdw}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left[ \frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right] \quad (16)$$

onde  $\alpha = 2r/D$  e  $A$  é a constante de *Hamaker* da ordem de  $10^{-19}$  J para o material estudado<sup>41</sup>.

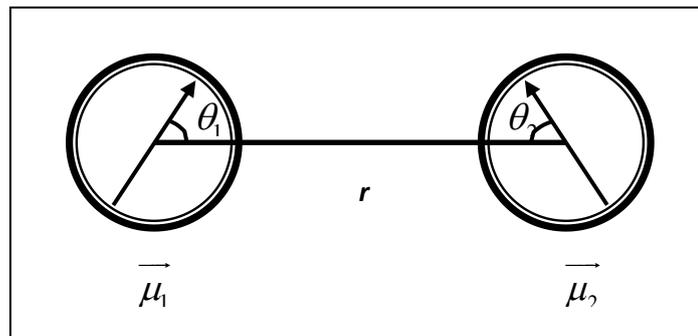
### 7.3. INTERAÇÃO DIPOLAR MAGNÉTICA ( $U_{MAG}$ )

Em se tratando de ferros fluidos existe, contrariamente às outras soluções coloidais convencionais, interações dipolares magnéticas, pois cada partícula pode ser considerada como um pequeno dipolo permanente possuindo um momento magnético  $\mu = m_s V$ , onde  $m_s$  é a magnetização, a saturação do nanomaterial. Essas interações dipolares magnéticas apresentam uma particularidade são dependentes da orientação dos respectivos momentos.

Então, se considerarmos duas partículas esféricas idênticas, possuindo dipolos  $\vec{\mu}_1$  e  $\vec{\mu}_2$  e separadas por uma distância  $r$ , o potencial de interação dipolar magnético dividido pela energia de agitação térmica  $k_B T$  toma a seguinte forma<sup>42</sup>:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -X (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \text{sen} \theta_1 \text{sen} \theta_2 \cos \varphi) \quad (17)$$

em que  $X = \frac{1}{k_B T} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$  é um parâmetro adimensional que caracteriza a intensidade do acoplamento magnético, sendo  $\mu_0$  a permeabilidade magnética do vácuo. As direções dos dois dipolos são definidas a partir da figura 15:  $\theta_1$  é o ângulo entre  $\vec{\mu}_1$  e  $r$  enquanto  $\varphi$  é o ângulo azimutal entre os momentos magnéticos. A uma dada distância entre os dipolos, o potencial normalizado  $U_{mag}/k_B T$  é orientacional e varia entre  $-2X$  e  $+2X$ , quando os mesmos estão girando. A máxima atração ( $U_{mag} = -2X k_B T$ ) ocorre quando os dipolos estão alinhados nos mesmos sentidos e direção, o que pode ser obtido por aplicação de um campo magnético externo.



**Figura 15** – Representação dos momentos magnéticos e suas orientações relativas.

No caso de um acoplamento magnético fraco ( $X \ll 1$ ), característicos de sistemas diluídos, ou seja, nos quais a distância entre os dipolos é grande, a energia térmica torna-se preponderante sobre a energia de interação dipolar, de modo que os dipolos podem girar livremente. A energia de interação magnética pode ser, então, calculada a partir do teorema da distribuição de potencial<sup>43</sup> que considera uma média dos ângulos de orientação dos dipolos. O potencial decai com  $r^6$  e pode ser escrito como:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -\frac{X^2}{3} = -\frac{1}{3} \frac{(k_B T)^2 \mu_0^2 (\mu_1 \mu_2)^2}{16\pi^2 r^6} \quad (18)$$

Para dois dipolos idênticos, podemos reescrever a equação acima como:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma_0^2}{48\pi^2} \quad (19)$$

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

No caso oposto, ou seja, para um forte acoplamento magnético ( $X \gg 1$ ), relativo a momentos de grande magnitude separados por pequenas distâncias, o potencial normalizado decai com  $r^3$  e resume-se a<sup>41</sup>:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -2X = -\frac{\gamma_0}{2\pi} \quad (20)$$

No caso dos ferrofluidos com dupla camada elétrica que possuem momentos magnéticos  $\mu \leq 10^4 \mu_B$ , o comportamento dipolar magnético pode ser considerado como globalmente atrativo e isotrópico. Desta forma, em termos da interação magnética, o EDL-MF deve ser visto como um sistema de partículas isoladas, em que o caso de um fraco acoplamento magnético é suficiente para descrever o potencial dipolar magnético entre as nanopartículas, em ausência de campo aplicado.

#### 7.4. INTERAÇÃO REPULSIVA ELETROSTÁTICA ( $U_E$ )

Para obtermos uma suspensão coloidal estável, é necessário contrabalançar as atrações que acabamos de descrever, ajuntando uma componente repulsiva. Os colóides magnéticos utilizados nesse trabalho são estabilizados pela introdução de uma repulsão eletrostática que resulta numa densidade superficial de carga elétrica presente na superfície das nanopartículas. Dessa maneira, os grãos portadores de cargas são considerados como macro-íons cuja natureza das repulsões eletrostáticas depende da distribuição dos íons em torno das partículas.

A magnitude do componente de interação repulsiva é obtida com a aproximação de *Debye-Hückel*<sup>44</sup> que permite a resolução da equação de Poisson-Boltzmann, em sua forma linearizada. Dessa forma, o potencial repulsivo está fortemente relacionado ao comprimento de Debye, que delimita a extensão da parte difusa da dupla camada elétrica e é dado por<sup>45</sup>:

$$\frac{U_{Ele}}{k_B T} = \frac{\sigma^2 \pi d^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T \kappa^2 r} \exp[\kappa(d-r)] \quad (21)$$

onde  $r$  é a distância centro a centro entre as partículas,  $\sigma$  é a densidade superficial de cargas das partículas,  $\epsilon_0 \epsilon_r$  a permissividade dielétrica do solvente e  $\kappa^{-1}$  é o comprimento de Debye, ou seja, a espessura da camada difusa. Esse comprimento é dado por:

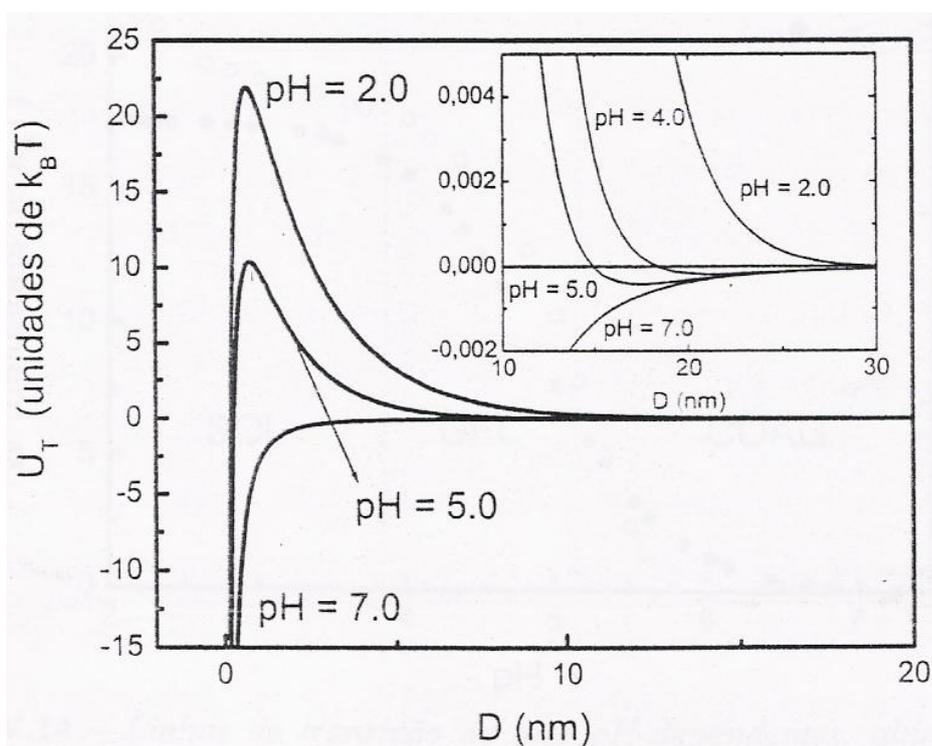
$$\kappa^{-1} = \left( \frac{e^2 \sum_i c_i z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{onde } c_i \text{ é o número de íons } i \text{ de carga } z_i \text{ por unidade de volume.}$$

#### 7.5. POTENCIAL DLVO ESTENDIDO (X-DLVO) EM EDL-MF

A figura 16 representa o potencial de interação de par calculado para uma amostra típica de EDL-MF. Essa figura apresenta um mínimo primário, uma barreira de potencial intensa (que confirma a existência de uma repulsão eficaz que impede a agregação das

partículas que entram no mínimo primário) e um mínimo secundário muito pouco profundo (visível no anexo da figura 16). A existência de uma barreira suficientemente alta é necessária para a obtenção de sóis estáveis.

De fato, quando a altura da barreira se torna da ordem de alguns  $k_B T$ , as flutuações térmicas são suficientes para vencer a barreira e para desestabilizar o colóide que coagula dentro do mínimo primário. Essa altura da barreira depende de vários parâmetros: no que concerne à interação eletrostática, é o pH que fixa o valor da densidade superficial de carga e a força iônica que controla a blindagem, mas é preciso também levar em conta as interações atrativas que dependem, entre outros, do tamanho dos nanogrãos e do material. Dentro de soluções usuais, o pH é fixado em 2 (força iônica sendo inferior a  $10^{-2}$  mol/L). Essas condições garantem geralmente uma altura de barreira máxima, a superfície das partículas sendo saturadas em carga e a blindagem suficientemente fraca.



**Figura 16** – Perfis de potencial de interação de par  $U_T$  calculados, em algumas condições de pH, para uma amostra típica de EDL-MF<sup>37</sup>.

Um fator de fundamental importância que deve ser ressaltado relaciona-se ao efeito da polidispersão em tamanho das nanopartículas de EDL-MF na energia de interação interpartículas. Como vimos independentemente do método de elaboração, um colóide magnético sempre apresenta uma distribuição em diâmetros na dispersão coloidal. Uma vez que o potencial de interação de par considera duas partículas idênticas, a existência

dessa polidispersão provavelmente influencia, dentre outros aspectos, a difusão das partículas no solvente, a estabilidade das fases do sistema, e, evidentemente, as interações interpartículas, o que tende a alterar sensivelmente o perfil da energia potencial de interação entre as nanopartículas.

## **8. CONCLUSÃO**

Neste capítulo elencamos a técnica utilizada para a síntese de partículas magnéticas, em tamanhos nanométricos, destinadas à elaboração de fluidos magnéticos do tipo EDL à base de nanopartículas de ferrita. Desse modo, vimos que a elaboração de um EDL-MF depende da qualidade das partículas sintetizadas (estrutura cristalina, polidispersão), do estado da superfície das nanopartículas, assim como das condições físico-químicas da solução que condicionam uma repulsão eletrostática eficaz.

Sendo assim, demonstramos que podemos sintetizar nanopartículas de ferritas do tipo espinélio e dispersá-las em meio ácido graças a uma estratégia “núcleo-superfície” de composição química. Tal estratégia foi imposta pela instabilidade química das nanopartículas em meio ácido. Todavia, o método utilizado para proteger as partículas da dissolução induz a um enriquecimento com ferro, o que dificulta o acesso às propriedades individuais. Ainda, apresentamos a metodologia utilizada para obtenção de nanocolóides de concentração elevada, tipicamente da ordem de 15 a 20 %, utilizando-se a técnica de compressão osmótica. Nesse caso, observamos que para partículas menores a compressão é mais rápida, ou seja, para uma mesma pressão osmótica os colóides à base de partículas maiores apresentam uma fração volumétrica em material magnético maior.

Em seguida, as principais especificidades cristalográficas e magnéticas das ferritas foram elencadas sob a forma de material maciço. Além disso, apresentamos as características estruturais, morfológicas e magnéticas das amostras que serão objetos de estudo neste trabalho. Neste caso, particularmente, é importante destacar que as nanopartículas que compõem os colóides magnéticos apresentam forma aproximadamente esférica, como pode ser comprovado pelas micrografias obtidas por TEM.

Por último, discutimos algumas questões relacionadas à estabilidade coloidal dos fluidos magnéticos. Sendo assim, apresentamos as interações atrativas e repulsivas responsáveis pelo perfil do potencial de interação de par, utilizando uma teoria DLVO

estendida para levar em conta a possibilidade da existência das interações do tipo dipolares magnéticas. Nesse contexto, destacamos a importância dos parâmetros pH do fluido magnético e polidispersão em tamanho das nanopartículas, para garantir a estabilidade coloidal do sistema.

## 9. BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> D.F. Shriver, P.W. Atkins and C.H. Langford. “*Inorganic Chemistry*”. 2ª ed. Oxford University Press, London, (1995).
- <sup>2</sup> R.M. Cornell and U. Schwertmann. “*The Iron Oxides*”. John Wiley & Sons, New York (1997).
- <sup>3</sup> E. P. Wohlfarth. “*Ferromagnetic materials*”. Volume III, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1982).
- <sup>4</sup> T. Inoue. *J. Electrochem. Soc. Japan.* **23**, 24 (1955).
- <sup>5</sup> L. Passerini. *Gazzetta Chimica Italiana.* **60**, 189 (1930).
- <sup>6</sup> B.D. Cullity. “*Introduction to Magnetic Material*”, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts (1972).
- <sup>7</sup> A.F.C. Campos, F.A. Tourinho, G.J. da Silva, M.C.F.L. Lara and J. Depeyrot. *Eur. Phys. J. E.* **6**, 29 (2001)
- <sup>8</sup> R. Aquino, *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília (1998).
- <sup>9</sup> R.M. Cornell and U. Schwertmann, “*The Iron Oxides – Structure, Properties Reactions, Occurrence and Uses*”, Wiley-VCH, Weinheim (1996).
- <sup>10</sup> J.N. Israelachvili. “*Intermolecular and Surface Forces*”. Academic Press, New York (1985).
- <sup>11</sup> A.F.C. Campos, *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília (2005).
- <sup>12</sup> F. Cousin, V. Cabuil, I. Grillo, P. Levitz, *Langmuir*, **24**, 11422 (2008).
- <sup>13</sup> E. Dubois, *Thèse de Doctorat, Université Pierre et Maie Curie* (Paris 6), 1997.
- <sup>14</sup> C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Franck, V. Cabuil and R. Massart, *J. Chem. Research.* 126,1209 (1987)
- <sup>15</sup> E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski. *J. Chem. Phys.* 111, 7147 (1999).

- <sup>16</sup> D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler. *Analytical Chemistry*, 6<sup>a</sup> ed., Saunders College Publishing, Philadelphia (1992)
- <sup>17</sup> R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil and E. Hasmonay. *J. Magn. Magn. Mater.* **149**, 1 (1995).
- <sup>18</sup> S. Léfèbure, *Thèse de Doctorat*, Université Paris 6 (1996).
- <sup>19</sup> R. Massart, J. Roger. V. Cabuil. *Braz. J. Phys.* **25(2)**, 120 (1995).
- <sup>20</sup> C. Hammond. “*The basics of Crystallography and diffraction*”, Oxford University Press. New York USA, (1997).
- <sup>21</sup> “*Inorganic Crystal Structure Data (ICSD)*”, FindIt, version 1.3.1 (2003).
- <sup>22</sup> P. Scherrer. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **26**, 98 (1918).
- <sup>23</sup> E. Tronc and D. Bonnin. *J. Phys. Lett.* **46**, L437 (1985).
- <sup>24</sup> D. M. LeNeveu, R. P. Rand, V. A. Parsegian, Measurement of forces between lecithin bilayers, *Nature* **259**, 601 (1976).
- <sup>25</sup> D. M. LeNeveu, R. P. Rand, V. A. Parsegian, D. Gingell, Measurements and modification of forces between lecithin bilayers, *Biophys.J.* **18**, 209 (1977).
- <sup>26</sup> V. A. Parsegian, N. Fuller, R. P. Rand, Measured work of deformation and repulsion of lecithin bilayers, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **76(6)**, 2750 (1979).
- <sup>27</sup> M. Dubois, T. Zemb, L. Belloni, A. Delville, P. Levitz, R. Setton, Osmotic pressure and salt exclusion in electrostatically swollen lamellar phases, *J. Chem. Phys.* **96(3)**, 2278 (1992).
- <sup>28</sup> G. Mériguet, Structure et dynamique des colloïdes magnétiques: détermination expérimentale et modélisation brownienne, Tese, Université Pierre et Marie Curie (2005).
- <sup>29</sup> Magnetic Fluids and Applications – Handbook, edited by B. Berkovsky.
- <sup>30</sup> É. du Trémolet de Lacheisserie, Dir., Magnétisme – I Fondements, Collection Grenoble Sciences, Grenoble, p.121 (1999).
- <sup>31</sup> R. J. Hunter. *Foundations of Colloid Science – Vol. I*. Clarendo Press, Oxford (1989).
- <sup>32</sup> G. A. Digenis. *J. Congr. Int. Tech Pharm 5<sup>th</sup>*. **4**, 80 (1989).
- <sup>33</sup> P.M. Chaikin, P. Pincus, S. Alexander and D. Hone, *J. Colloid Interface Sci.* **89**, 555 (1982).
- <sup>34</sup> D. Hone, S. Alexander, P.M. Chaikin and P. Pincus, *J. Chem. Phys.* **79**, 1474 (1983).
- <sup>35</sup> M.O. Robbins, K. Kremer and G.S. Grest, *J. Chem. Phys.* **88**, 3286 (1988).
- <sup>36</sup> R. Hogg and J.C. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* **56**, 573 (1976).

- <sup>37</sup> A.F.C. Campos, F.A. Tourinho, G.J. da Silva and J. Depeyrot. *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 171 (2005).
- <sup>38</sup> M.I. Shiliomis. *Sov. Phys. Usp.* **17**, 153 (1974).
- <sup>39</sup> F.M. Folkes, “*The Interaction of Polar Molecules, Micelles and Polymers in non-Aqueous Media in Surfactant Science Series. Vol. 2 Solvent Properties of Surfactant Solutions*”, Shunoda, K. Dekker (1967).
- <sup>40</sup> P.C. Scholten, “*Colloid Chemistry of Magnetic Fluids. Thermomechanics of magnetic fluids*”. Berkovsky, Hemisphere Publishing Corporation, Bristol (1978).
- <sup>41</sup> C. Menager, L. Belloni, V. Cabuil, M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki and Th. Zemb, *Langmuir* **12**, 3516 (1996).
- <sup>42</sup> B.D. Cullity, “*Introduction to Magnetic Materials*”. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts (1972).
- <sup>43</sup> L.D. Landau and E.M. Lifshitz. “*Statistical Physics*”. Pergamon, Oxford (1980).
- <sup>44</sup> R.J. Hunter, “*Zeta Potential in Colloid Science*”, Academic Press, London (1981).
- <sup>45</sup> W.B. Russel, D.A. Saville and W.R. Schowalter. “*Colloidal Dispersions*”, Cambridge University Press, Great Britain (1989).

## CAPÍTULO 2

### ESPALHAMENTO EM BAIXO ÂNGULO DE DISPERSÕES COLOIDAIS

---

#### SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	46
<b>2. PRINCÍPIOS DO ESPALHAMENTO EM BAIXO ÂNGULO</b> .....	46
2.1. INTERFERÊNCIA – PRINCÍPIO DO MÉTODO .....	48
2.2 - ESPALHAMENTO EM BAIXO ÂNGULO .....	51
2.2.1. <i>Aproximação de Guinier</i> .....	51
2.2.2 <i>Limite de Porod</i> .....	52
<b>3. ESPALHAMENTO POR UMA DISPERSÃO COLOIDAL</b> .....	53
3.1. DISPERSÃO DILUÍDA E FATOR DE FORMA.....	55
3.1.1. <i>Conjunto monodisperso de esferas</i> .....	56
3.1.2. <i>Conjunto polidisperso de esferas</i> .....	57
3.1.3. <i>Função Global de espalhamento e a equação unificada</i> .....	57
3.2. DISPERSÃO CONCENTRADA E FATOR DE ESTRUTURA .....	59
<b>4. DETERMINAÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DE VIRIAL</b> .....	60
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	61
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b> .....	61

## 1. INTRODUÇÃO

Os Fluidos Magnéticos, como todas as dispersões coloidais de partículas em um meio portador, são desordenados a longo alcance, mas podem apresentar uma estrutura de curto alcance. O espalhamento de radiação é uma ferramenta muito útil para examinar objetos coloidais, sua estrutura e organização (espalhamento estático) e sua dinâmica, quando há o intercâmbio de energia da radiação com a matéria (espalhamento quase elástico).<sup>1,2</sup> Neste capítulo apresentaremos a descrição dos elementos teóricos de espalhamento de raios X a baixo ângulo (“*Small Angle X-Ray Scattering*” ou SAXS). Trataremos somente do espalhamento elástico e do espalhamento coerente, negligenciando assim o espalhamento Compton que é sempre pequeno em ângulos pequenos. Dois modelos de informações são acessíveis por esta técnica: por um lado informações sobre a geometria das partículas (tamanho e forma), por outro, informações a respeito da estrutura da dispersão a curta distância, ou seja, sobre a posição das partículas em relação umas às outras. Tal estrutura é diretamente relacionada às interações entre os objetos, estas mesmas são funções de parâmetros externos como pH, temperatura e campo magnético.

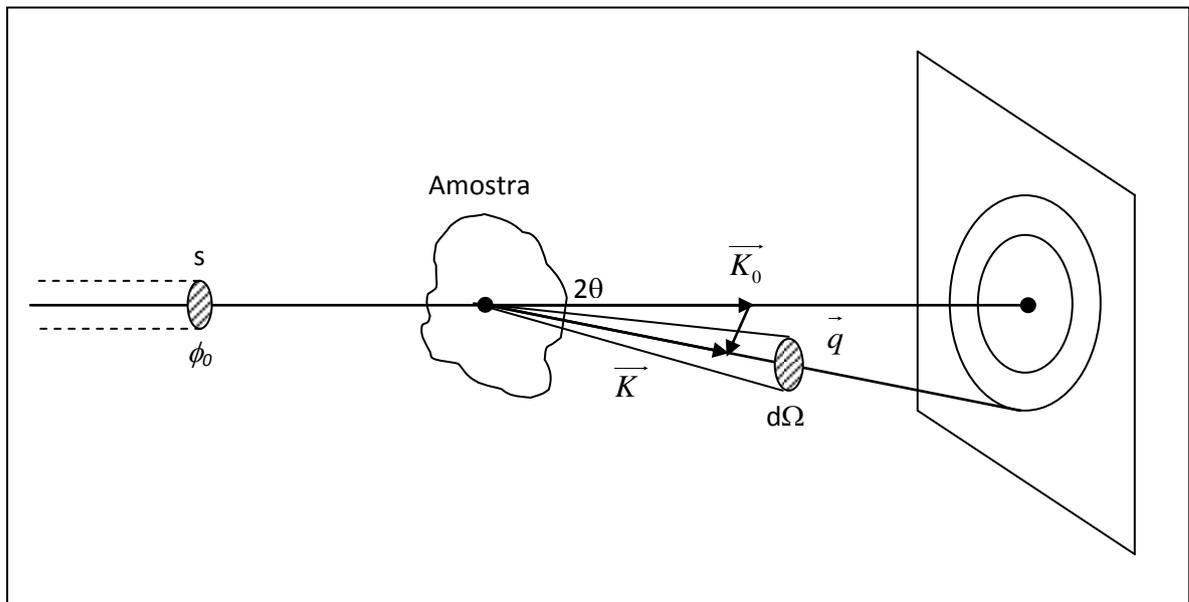
Discutiremos na primeira parte, somente o processo de um único espalhamento, desconsiderando assim os fenômenos de múltiplos espalhamentos<sup>3,4</sup>. Em seguida, abordamos o espalhamento associado a uma dispersão coloidal incluindo, neste caso, uma função de distribuição de tamanho. Particularmente, nesta situação, duas formas de análises das curvas de espalhamento são apresentadas, uma utilizando uma função de forma esférica ponderada por uma distribuição log-normal e outra, utilizando uma função global de espalhamento proposta por G. Beaucage<sup>5</sup> que inclui as análises com a região de Guinier e o limite de Porod.

## 2. PRINCÍPIOS DO ESPALHAMENTO EM BAIXO ÂNGULO

O princípio da experiência de espalhamento, relativamente simples, é descrito pela figura 1. Consiste em enviar sobre uma amostra um feixe de raios X e medir a distribuição

especial do espalhamento produzida pela amostra. A direção incidente do feixe é determinada por um vetor, chamado vetor de onda  $\vec{K}_0$ , tal que  $|\vec{K}_0| = 2\pi/\lambda$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe utilizado. A direção do feixe espalhado é determinada pelo vetor  $\vec{K}$ .

Se a interação do feixe com a matéria é de natureza elástica, sem transferência de energia, o vetor  $\vec{K}$  terá o mesmo módulo que o vetor de onda incidente  $\vec{K}_0$ . O ângulo entre  $\vec{K}_0$  e  $\vec{K}$ , chamado ângulo de espalhamento, é notado como  $\theta$ , de tal maneira que podemos definir o vetor de espalhamento  $\vec{q} = (\vec{K} - \vec{K}_0)$ , por  $|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}(\theta)$ .



**Figura 1-** Princípio de uma experiência de espalhamento.  $\vec{K}_0$  define a direção do raio incidente,  $\vec{K}$  a direção do raio espalhado e  $\vec{q}$  é o vetor de espalhamento.

Quando aproximamos a pequenos valores de  $2\theta$ , surge um halo espalhado que caracteriza o espalhamento central: é essa parte do espectro de espalhamento que vai nos interessar nesse capítulo (figura 2). Ela corresponde às heterogeneidades presentes dentro do sistema coloidal.

Essa técnica fundamenta-se sobre os mesmos princípios físicos que a difração já evocada anteriormente. Entretanto, uma diferença é essencial: a configuração da montagem

de espalhamento, em particular a distância amostra-detector, que permite a sondagem das heterogeneidades sobre distâncias entre 5 e 100 nm. No caso da difração de pó, as distâncias sondadas são da ordem de 1 nm permitindo o estudo da organização estrutural à escala atômica.

O espalhamento de raios X interage com a matéria por intermédio da nuvem eletrônica dos átomos. As ondas incidentes são espalhadas, seja de maneira coerente, portanto com uma relação de fase entre as ondas espalhadas e incidentes que conduz a interferências, seja de maneira incoerente, quando não existe relação de fase. Ao contrário do espalhamento incoerente que, independente do ângulo de espalhamento, constituirá um ruído de fundo a eliminar, o espalhamento coerente contém informações.

### 2.1. INTERFERÊNCIA – PRINCÍPIO DO MÉTODO

Assumindo que uma onda plana monocromática  $A_0 \exp(ik_0 r)$  incide em um ponto “O e P” (figura 2), com uma diferença de fase,  $\varphi$ , entre a onda incidente  $\vec{K}_0$  e a onda espalhada  $\vec{K}$ ,  $\varphi$  pode ser escrito como:  $\varphi = (\vec{K}_0 - \vec{K}) \cdot \vec{r} = \vec{q} \cdot \vec{r}$ .

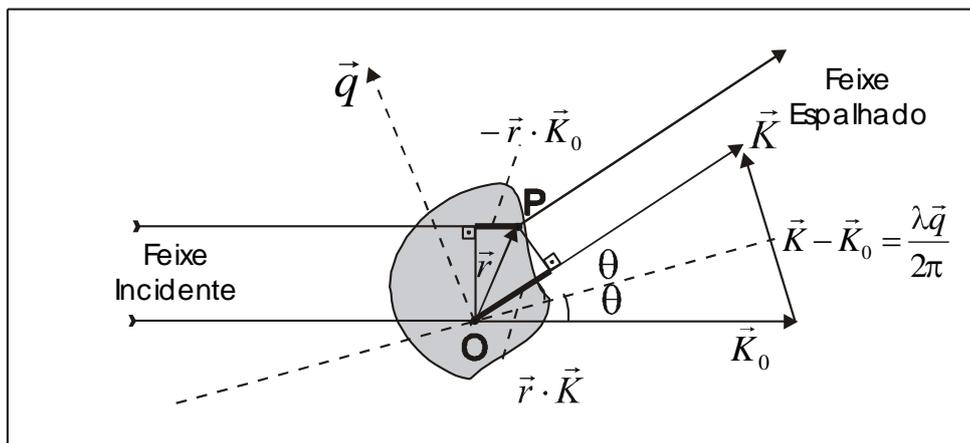


Figura 2 - Espalhamento a baixo ângulo.

Dessa forma, a amplitude espalhada para um sistema de dois elétrons será obtida por  $F(\vec{q}) = -r_0(1 + e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}})$ , onde  $r_0 = (e^2/4\pi\epsilon_0 mc^2) = 2.82 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ , é conhecido como

comprimento de espalhamento de Thomson, ou, alternativamente, como raio clássico do elétron. O sinal negativo na equação significa que o processo de espalhamento sofre um deslocamento de fase de  $\pi$ , entre o feixe incidente e espalhado.

Numa situação realística, obviamente, os elétrons são ligados formando átomos e a amplitude espalhada para um sistema de mais de dois elétrons é dada por:

$$F(\vec{q}) = -\sum_j A_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (1)$$

Onde  $A_j = f_j(\vec{q}) r_0$  é a amplitude de espalhamento dos elétrons em unidades do comprimento de espalhamento de Thomson,  $r_0$ .

No caso de um cristal, devido ao grande número de elétrons e ao fato de que um único elétron não pode ser exatamente localizado, é conveniente introduzir o conceito de densidade eletrônica, denotada por  $\rho(\vec{r})$ , definida como o número de elétrons por unidade de volume [ $\text{cm}^3$ ]. Logo, a densidade eletrônica é dada pela seguinte expressão

$\rho_i = \frac{r_0 N_A}{M} \sum_i n_i z_i$ , onde  $M$  é a massa molecular,  $n_i$  é o número de átomos do tipo  $i$ ,  $N_A$  é o número de Avogadro, e  $z_i$  é o número atômico para o elemento  $i$ .

Em um elemento de volume  $dV$ , a uma posição  $\vec{r}$  conterá  $\rho(\vec{r})dV$  elétrons. Assim, a soma pode ser substituída por uma integral, sobre todo o volume  $V$  irradiado pelo feixe incidente:

$$F(\vec{q}) = \iiint \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV \quad (2)$$

Matematicamente falando, a amplitude da difração  $F(q)$ , em uma direção  $\vec{q}$ , é a transformada de Fourier da distribuição de densidade eletrônica. Como a intensidade espalhadora é proporcional ao quadrado do módulo da amplitude de espalhamento, temos:

$$I(q) = F(\vec{q}) \cdot F(\vec{q})^* = \int_{V_1} dV_1 \int_{V_0} dV_0 \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_0) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_0)} \quad (3)$$

Esta é uma integral de Fourier, envolvendo somente as distâncias relativas  $\vec{r}_1 - \vec{r}_0$  para cada par de pontos. É conveniente resolver a integral  $\iiint \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)dV_1$ , onde a operação matemática correspondente ao quadrado da convolução ou autocorrelação e a função resultante é bem conhecida como função de Patterson,  $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$ .

$$I(q) = \iiint \tilde{\rho}^2(\vec{r}) e^{(-i\vec{q}\cdot\vec{r})} dV \quad (4)$$

No caso de espalhamento a baixo ângulo (SAS), há duas restrições importantes: o sistema é estatisticamente isotrópico e não existe correlação de longo alcance. Isto significa que não há correlação entre dois pontos muito separados. Como consequência, temos que a distribuição  $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$  no espaço recíproco depende somente do módulo da distância  $r$ . O fator de fase  $e^{(-i\vec{q}\cdot\vec{r})}$  deve ser substituído pela fórmula fundamental de Debye<sup>6</sup>

$$\langle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rangle = \frac{\text{sen}(qr)}{qr} \quad (5)$$

Finalmente, a intensidade é descrita:

$$I(q) = \int 4\pi r^2 dV \cdot \tilde{\rho}^2(r) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} \quad (6)$$

## 2.2 - ESPALHAMENTO EM BAIXO ÂNGULO

### 2.2.1. Aproximação de Guinier

Em uma situação onde se aplica a expressão de Debye (Eq. 7) e considerando valores de  $q$  próximos de zero, podemos expandir a função seno em uma série de potências de tal maneira que se torna:

$$I(q) = \sum_{i,j}^N A_i A_j \frac{\text{sen}(qr_{ij})}{qr_{ij}} = \sum_{i,j}^N A_i A_j \frac{1}{qr_{ij}} \left[ qr_{ij} - \frac{1}{3!} q^3 r_{ij}^3 + \frac{1}{5!} q^5 r_{ij}^5 - \dots \right] \quad (7)$$

$$I(q) = \sum_{i,j}^N A_i A_j - \frac{1}{3!} q^2 \sum_{i,j} A_i A_j r_{ij}^2 + \frac{1}{5!} q^4 \sum_{i,j} A_i A_j r_{ij}^4 - \dots \quad (8)$$

O termo  $\sum_{i,j} A_i A_j = \left( \sum_m A_m \right)^2 = I(0)$ .

Considerando-se a origem no centro de massa eletrônico da partícula resulta que

$\sum A_i r_i = 0$ , e, definindo o parâmetro  $R_g$  como sendo  $R_g^2 = \frac{\sum A_i r_i^2}{\sum A_i}$ , podemos escrever o

segundo termo da equação acima como:

$$- \frac{1}{3} q^2 \left( \sum_i A_i \right)^2 R_g^2 = - \frac{1}{3} q^2 I(0) R_g^2 \quad (9)$$

O  $R_g$  é um parâmetro geométrico característico da partícula que independe de qualquer suposição a respeito de sua forma. Este parâmetro, chamado de raio de giração, é por definição, a raiz quadrada da média dos quadrados das distâncias de cada elétron, da partícula ao seu centro de massa eletrônico.

O terceiro termo da série, de maneira semelhante, ao definir o parâmetro  $R_N$  como

$$R_N^4 = \frac{\sum_i A_i r_i^4}{\sum_i A_i}, \text{ teremos para o próximo termo:}$$

$$\frac{1}{5!} q^4 \sum_{i,j} A_i A_j r_{ij}^4 = \frac{1}{5!} q^4 \left( \sum_j A_j \right)^2 (2R_N^4 + 6R_g^4) \quad (10)$$

Resulta, portanto, que a expansão para  $I(q)$  será

$$I(q) = I(0) \left[ 1 - \frac{q^2}{3} R_g^2 + \frac{q^4}{60} (R_N^4 + 3R_g^4) - \dots \right] \quad (11)$$

Nos ângulos menores, podemos considerar apenas os dois primeiros termos e a expressão para  $I(q)$  será então:

$$I(q) = I(0) e^{-q^2 R_g^2 / 3} \quad (12)$$

Esta relação é conhecida como lei de Guinier onde  $R_g$  é obtido fazendo-se um gráfico de  $\ln I(q) \times q^2$  :  $R_g$  é proporcional à raiz quadrada da inclinação da tangente no limite quando  $2\theta$  tende a zero. Tal análise é válida quando  $qR_g \ll 1$ . A. Guinier mostrou que a intensidade espalhada na vizinhança do feixe direto está relacionada ao raio de giração da partícula,  $R_g$ , análogo ao raio de giração, para uma distribuição de massa, da mecânica.

### 2.2.2 Limite de Porod

O limite de Porod consiste na análise da região da curva de espalhamento, onde os valores de  $q$  são muito maiores que o inverso do tamanho médio das partículas espalhadoras. Logo, nesta região, a intensidade espalhada contém apenas informações sobre as características da interface. Nesse sentido, se a interface é bem definida, a intensidade pode ser escrita como:

$$I(q \rightarrow \infty) = \Delta\rho^2 \Phi \frac{2\pi}{q^4} \frac{3}{R_p} \quad (13)$$

de forma que definimos um novo raio  $R_p$ , chamado raio de Porod.

### 3. ESPALHAMENTO POR UMA DISPERSÃO COLOIDAL

No caso de objetos esféricos, é possível desmembrar as correlações interpartículas e intrapartículas introduzindo as distâncias ao centro de massa  $\vec{r}_i = r_{ci} + \vec{R}_i$ , onde  $\vec{r}_{ci}$  é a posição do centro de massa e  $\vec{R}_i$  é o vetor que liga o centro de massa ao volume elementar considerado. Dessa forma, podemos escrever  $n_p(\vec{r})$  como a convolução entre uma distribuição de centros pontuais é um preparo, constituindo o resto da partícula, aqui esférico:

$$n_p = \int_{\vec{R} \in \text{Partícula}} n_c(\vec{r}_c) n(\vec{r}_c - \vec{R}) d\vec{R} \quad (14)$$

Sendo  $n$  a densidade no interior da partícula. Para uma esfera homogênea, temos  $n(\vec{r}_c - \vec{R}) = 1$  no interior da partícula ( $|\vec{r}_c - \vec{R}| \leq d/2$ ) e zero para o exterior, o que equivale a integrar unicamente sobre o volume da partícula considerada. É também possível fazer um cálculo parecido para partículas com uma estrutura do tipo núcleo-superfície.

No caso de esferas homogêneas, podemos escrever:

$$\frac{I(\vec{q})}{V} = (\Delta\rho)^2 \iiint_{V_p} \int_{V_p} n_c(\vec{r}_{c1}) n_c(\vec{r}_{c2}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_{c2} - \vec{r}_{c1})} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_2 - \vec{R}_1)} d\vec{r}_{c1} d\vec{r}_{c2} d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 \quad (15)$$

Ainda, se em torno de cada centro de distribuição da matéria for idêntico, caso das esféricas monodispersas, temos:

$$\frac{I(\vec{q})}{V} = (\Delta\rho)^2 V_p^2 P(q) \iint n_c(\vec{r}_{c1}) n_c(\vec{r}_{c2}) e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_{c2}-\vec{r}_{c1})} d\vec{r}_{c1} d\vec{r}_{c2} \quad (16)$$

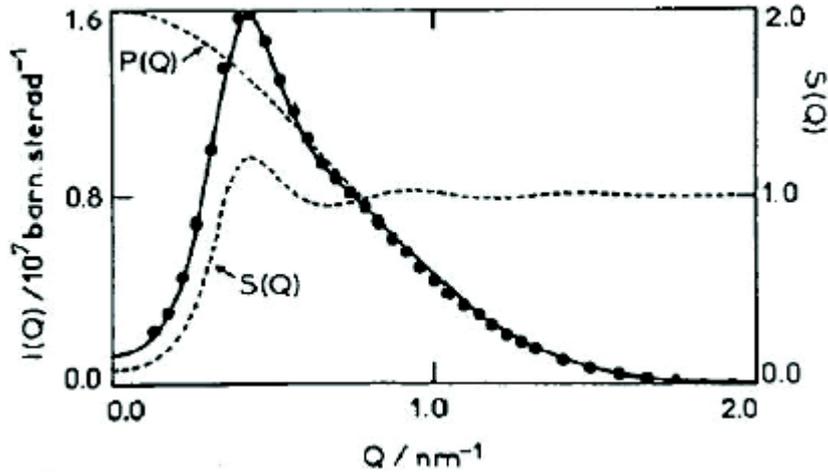
onde  $P(\vec{q}) = |F(\vec{q})|^2 = \left| \frac{1}{V_p} \int_{V_p} n(\vec{R}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} d\vec{R} \right|^2$  é o fator de forma correspondente à estrutura interna da partícula. O termo restante dentro da integral nada mais é que a transformada de Fourier da autocorrelação das posições dos centros das partículas  $G(\vec{r}_{c1}, \vec{r}_{c2}, t=0)$ . Cada centro sendo estatisticamente idêntico, uma integral se simplifica em  $N_p$  e resta, finalmente, a transformada de Fourier de  $G(\vec{r}, 0)$ , a qual pode ser escrita, com a ajuda da função de correlação de par  $g(\vec{r})$ , da seguinte maneira:

$$I(\vec{q}) = (\Delta\rho)^2 V_p^2 P(\vec{q}) \frac{N_p}{V} \left[ 1 + \frac{N_p}{V} \int g(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right] \quad (17)$$

O termo entre colchetes trata-se do fator de estrutura  $S(\vec{q})$ . Finalmente, a intensidade espalhada pode, neste caso, ser escrita da seguinte forma:

$$I(\vec{q}) = (\Delta\rho)^2 \phi V_p P(\vec{q}) S(\vec{q}) \quad (18)$$

Um exemplo da variação da intensidade espalhada para uma suspensão coloidal é representada na seguinte figura:



**Figura 3** – Intensidade espalhada  $I(q)$  e sua decomposição em fator de estrutura  $S(q)$  e de forma  $P(q)$ <sup>2</sup>. O fator de forma foi multiplicada por  $(\Delta\rho)^2 \phi V_p$  para ser comparável a  $I(q)$ .

Podemos ver que a influência dos dois termos não se apresenta na mesma escala. Para pequenos valores do vetor de espalhamentos  $q$ , isto é, para grandes distâncias no espaço real, é o fator de estrutura  $S(q)$  que predomina na intensidade espalhada, ou seja, as correlações interpartículas que impõem a forma da curva de intensidade  $I(q)$ , pois para grandes valores de  $q$ , o fator de estrutura tende a 1. Desta forma, para grandes valores de  $q$ , as distâncias sondadas são muito mais fracas que as distâncias interpartículas e trata-se da forma da partícula  $P(q)$  que é sondada.

### 3.1. DISPERSÃO DILUÍDA E FATOR DE FORMA

Como vimos na equação 18, a intensidade é proporcional ao fator de forma  $P(q)$ , que caracteriza a forma da partícula. A comparação dessa função e da curva experimental fornece também informações a respeito da geometria dos objetos. O caso mais simples é de partículas esféricas de raio  $R$ , onde o fator de forma pode ser escrito como:

$$P(q) = 9V^2 \left( \frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \quad (19)$$

onde  $V$  é o volume de uma partícula. Entretanto, numerosas outras formas de objetos espalhadores podem ser estudados<sup>8</sup>. Essa expressão é válida somente para partículas idênticas. Mas contrariamente, se as partículas são polidispersas em tamanho toma a seguinte forma:

$$I(q) = \sum_i n_i \cdot (\rho_i - \rho_0)^2 \cdot P_i(q) \quad (20)$$

onde  $i$  designa cada classe de partículas de diâmetros dado. Então, as medidas da intensidade espalhadas em regime diluído conduzem a grandezas médias  $R_w$ ,  $R_g$  e  $R_p$ , como função da distribuição em tamanho. Esses tamanhos correspondem, de fato, a diferentes momentos da distribuição:

$$R_w^6 = \frac{\sum_i n_i R_i^6}{\sum_i n_i}, R_g^2 = \frac{\sum_i n_i R_i^8}{\sum_i n_i R_i^6} \text{ e } R_p = \frac{\sum_i n_i R_i^3}{\sum_i n_i R_i^2} \quad (21)$$

No caso de uma distribuição log-normal de diâmetros, que descreve bem o caso dos ferrofluidos, temos:

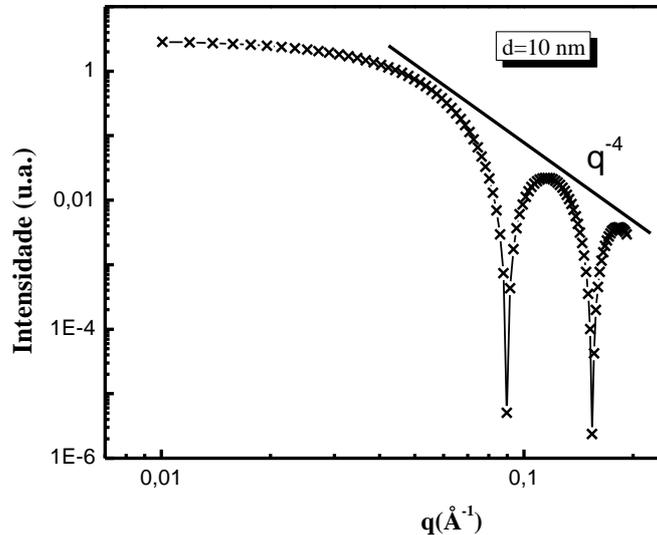
$$R_w = 0,5 \cdot d_0 \cdot \exp(3\sigma^2), R_g = 0,5 \cdot d_0 \cdot \exp(7\sigma^2) \text{ e } R_p = 0,5 \cdot d_0 \cdot \exp(2,5\sigma^2) \quad (22)$$

Assim, nem sempre é fácil medir o raio de giro em caso polidisperso, em particular se existem objetos grandes que se espalham em pequenos valores de  $q$ . Em compensação, o raio de Porod será menos sensível às grandes partículas que o raio de giro.

### 3.1.1. Conjunto monodisperso de esferas

Há extinções na intensidade espalhada para um conjunto de esferas monodispersas, quando os vetores de onda obedecem à seguinte lei:  $\sin qR = qR \cos qR$ . As primeiras extinções são para  $qR = 4.52$ ,  $qR = 7.73$ ,  $qR = 10.87$ , etc. Para  $qR \gg 1$ , é possível fazer um desenvolvimento limitado da intensidade espalhada e temos:  $\mathbf{I}(\mathbf{q}) \propto \mathbf{q}^{-4}$ , a  $q$  grandes. A figura 4

representa o fator de forma calculado para uma suspensão de esferas monodispersas de 10 nm de diâmetro.



**Figura 4** - Espalhamento teórico de sistema formado por partículas esféricas de diâmetro 10 nm e monodispersa em tamanho, como característica de fator de forma esférica evidencia a inclinação  $q^{-4}$  na região de Porod ( $q$ -grande).

### 3.1.2. Conjunto polidisperso de esferas

Para um sistema de esferas polidispersas, os fatores de forma se superpõem e as extinções desaparecem. Da mesma forma que os sistemas monodispersos, a intensidade espalhadora obedece à uma lei de decaimento de  $q^{-4}$ .

### 3.1.3. Função Global de espalhamento e a equação unificada

Considerando-se um conjunto de objetos espalhadores polidispersos, uma das mais simples abordagens consiste em considerar uma função de distribuição e somar as contribuições ponderadas de cada objeto para a obtenção da intensidade de espalhamento<sup>9,10,11,12,13,14,15</sup>. Nesse contexto, privilegiamos uma análise proposta por G. Beaucage<sup>5</sup>, que utiliza uma função global de espalhamento, originando uma equação unificada que

descreve ambos os regimes de Guinier e de lei de potência. Esse modelo já foi utilizado com sucesso para caracterizar estruturas desordenadas de agregados<sup>16</sup>, o comportamento fractal de agregados de partículas<sup>17</sup> assim como distinguir entre partículas polidispersas individuais e partículas polidispersas em agregados<sup>18</sup>.

As leis locais de espalhamento, lei de Guinier e lei de potência, descritas anteriormente, são diretamente utilizadas para escrever a função global de espalhamento por intermédio de uma equação unificada:

$$I(q) = G \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) + \frac{B}{q_o^n} + y_0, \quad q_o = \frac{q}{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{q R_g}{\sqrt{6}}\right)\right]^3} \quad (23)$$

onde  $\operatorname{erf}(x)$  é a função erro,  $G$  é o pré-fator de Guinier, proporcional à concentração de objetos espalhadores e ao quadrado do volume,  $B$  é um pré-fator específico do tipo de lei de potência e  $y_0$  é um termo que leva em conta o ruído incoerente. Em geral, o valor do expoente  $n$  é compreendido entre 3 e 4, no caso de superfícies fractais, inferior a 3 para massas fractais e superior a 4 no caso de interfaces difusas.<sup>19,20,21,22</sup> No caso da lei de Porod, considerando-se esferas rígidas,  $n = 4$ .

No caso de um sistema bem descrito por uma distribuição log-normal, os dois parâmetros  $R_0$  e  $\sigma$  podem ser determinados utilizando-se os valores dos parâmetros da função global de espalhamento obtidos por meio do melhor ajuste com a intensidade espalhada:

$$\sigma = \left(\frac{\ln PDI}{12}\right)^{1/2} = \left\{ \frac{\ln \left[ BR_g^4 / (1,62G) \right]}{12} \right\}^{1/2} \quad (24)$$

$$R_0 = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \exp(-7\sigma^2) \quad (25)$$

Entretanto, vale ressaltar que o índice de polidispersão,  $PDI$ , é independente da escolha de uma função de distribuição em tamanhos e da forma da partícula.

### 3.2. DISPERSÃO CONCENTRADA E FATOR DE ESTRUTURA

Em suspensões concentradas, a intensidade espalhadora dependerá da estrutura das partículas na amostra. Dessa forma é possível relacionar o fator de forma  $P(q)$  e o fator de estrutura  $S(q)$  à intensidade medida e dividida pelo fator de forma para obtenção do fator de estrutura Experimentalmente, determinamos o fator de estrutura  $S(q)$ , pela razão entre a curva de espalhamento de uma partícula de amostra mais concentrada pela mais diluída, onde  $\phi$  é a fração volumétrica.

$$S(q) = \frac{I(q, \phi_2) / \phi_2}{I(q, \phi_1) / \phi_1} \quad (26)$$

Após a renormalização do fator de forma, o sistema pode ser constituído de  $N$ -partículas. Baseado na definição da função  $g(r)$ .  $\langle \rho(\vec{r}) * \rho(-\vec{r}) \rangle = N(\delta(\vec{r}) + \rho g(\vec{r}))$ .

$$I(q) = Nb^2(1 + \rho \tilde{g}(q)) \text{ onde } \tilde{g}(q) = \int g(r) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} dr^3 \quad (27)$$

O fator de estrutura é igual  $1 + \rho \tilde{g}(q)$ . Essa é a transformada 3D de Fourier da  $g(r)$ . O estudo de  $S(q)$  nos permite averiguar a natureza do sistema estudado, ou seja, para valores de  $S(q=0)$  determinamos a característica atrativa ou repulsiva do sistema.

Para sistemas de interação atrativa, repulsiva podemos analisar  $S(0)$ :

- $S(0) < 1 \Rightarrow A_2 > 0$ , para sistemas repulsivos;
- $S(0) > 1 \Rightarrow A_2 < 0$ , para sistemas atrativos;
- $S(0) = 1 \Rightarrow A_2 = 0$ , para sistemas sem interação aparente.

Para sistemas repulsivos é possível determinar a distância média entre as partículas, a partir da relação, onde  $q_{max}$  representa o valor máximo:

$$d = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (28)$$

Desde quando  $q$  tende para 0, para grandes distâncias o valor de  $S(q)$  quando  $q \rightarrow 0$  é relacionado à densidade das flutuações no sistema. O valor  $S(q)_{q \rightarrow 0}$  é diretamente

relacionado à compressibilidade isotérmica da suspensão:  $\frac{\partial \Pi}{kT \partial \rho} = \frac{1}{S(0)}$ . Para dispersões

diluídas, a pressão osmótica é descrita em função do segundo coeficiente de virial

$$\frac{\Pi}{kT} = \rho + \rho^2 A_2 \text{ e } \frac{1}{S(0)} = 1 + 2\rho A_2.$$

#### 4. DETERMINAÇÃO DO SEGUNDO COEFICIENTE DE VIRIAL

O segundo coeficiente de Virial pode ser *a priori*, determinado por intermédio do estudo dos valores do fator de estrutura  $S(q)$ , no limite termodinâmico  $q \rightarrow 0$ . Na prática, procedemos de outra maneira, principalmente por razões de erros numéricos devido à divisão da intensidade pelo fator de forma. O estudo do limite de  $\phi/I$ , sendo  $I$  a intensidade espalhadora em  $q \rightarrow 0$ , conduz ao resultado seguinte:

$$\left(\frac{\phi}{I}\right)_{q \rightarrow 0} = \frac{1}{(\Delta\rho)^2} \left( \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right) = \frac{1}{V_p (\Delta\rho)^2} \frac{1}{S(0)} \quad (29)$$

Sabemos que para frações volumétricas suficientemente fracas, é possível fazer um desenvolvimento do Virial, da pressão osmótica ou da compressibilidade:

$$\frac{1}{S(0, \phi)} \sim 1 + \kappa_T \phi \quad (30)$$

Dessa forma, a equação 29 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{\phi}{I}\right)_{q \rightarrow 0} \sim \frac{1}{V_P(\Delta\rho)^2}(1 + \kappa_T\phi) \quad (31)$$

O estudo a pequenos ângulos dos espectros de uma série de amostras à fração volumétrica variável permite, dessa forma, determinar o segundo coeficiente de Virial e, então, quantificar as interações entre nanopartículas.

## 5. CONCLUSÃO

Apresentamos, neste capítulo, os princípios da técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo. Utilizaremos esta técnica experimental o estudo do fator de forma das nanopartículas que constituem os ferrofluidos, bem como, para o exame das interações entre partículas, ou seja, a análise do fator de estrutura do fluido.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- 
- <sup>1</sup> P. Lindner et T. Zemb eds. *Neutron, X-ray and Light Scattering*, Elsevier, (1991).
  - <sup>2</sup> D. Lairez, *J. Phys. France* **IV 103**, 253-290 (2003).
  - <sup>3</sup> A. Guinier, G. Fournet., *Small-Angle Scattering of X-rays*, New York: Wiley. (1955).
  - <sup>4</sup> Als-Nielsen, J., Des McMorrow. (2001). *Elements of Modern X-rays Physics*, New York: Wiley
  - <sup>5</sup> G. Beaucage, *J. Appl. Cryst*, **28**,717-728, (1995).
  - <sup>6</sup> P. Debye. *Ann. Physik*, **46**, 809, (1915).
  - <sup>7</sup> J. B. Hayter, Interparticle Interactions and Polarization Effects in Colloids, *J. Appl. Cryst.* **21**, 737-743 (1988).

- <sup>8</sup> D. Svergun. “*Nêutron, X-Ray and Light Scattering*”, North-Holland, Delta Series, Elsevier Science Publisher (1991).
- <sup>9</sup> D. Espinat, *Revue de l’Institut Français du Pétrole*, **45**, nº6, (1990).
- <sup>10</sup> J. Bolze, B et al, *Langmuir*, **18**, 8364-8369, (2002).
- <sup>11</sup> G. Damaschun, J. Moller, H. Porschell, G. Sommer, *Monatsch. Chem*, **100**, 1701-1714, (1969).
- <sup>12</sup> H. Haubold, T. Vad, N. Waldofner, H. bonnermann, *J. Appl. Cryst*, **36**,617-620,(2003).
- <sup>13</sup> R. Kranold et al, *J. Appl. Cryst*, **36**,410-414, (2003).
- <sup>14</sup> M. Mulato, D. tygel, I. Chambouleyron, *J. Appl. Cryst*, **31**,149-153, (1998).
- <sup>15</sup> M. Mulato, I. Chambouleyron, *J. Appl. Cryst*, **29**,29-36, (1996).
- <sup>16</sup> G. Beaucage, *J. Appl. Cryst*, **29**,134-146, (1996).
- <sup>17</sup> G. Beaucage, *Physical Review E*, **70**,031401, (2004).
- <sup>18</sup> G. Beaucage, *J. Appl. Cryst*, **37**,523-535, (2004).
- <sup>19</sup> P. W. Schimidt, *J. Appl. Cryst*, **15**, 567-569, (1992).
- <sup>20</sup> P.Debye, H. R. Henderson, H. Brumberger, *J. Appl. Phys*, **28**,669-683, (1967).
- <sup>21</sup> J. T. Koberstein, B. Morra, R. S. Stan, *J. Appl. Cryst*, **13**, 34-45, (1945).
- <sup>22</sup> M. E. Fisher, J. R. Burford, *Phys. Rev*, **156**, 593-622, (1967).

## CAPÍTULO 3

### ESPALHAMENTO EM BAIXO ÂNGULO DE DISPERSÕES COLOIDAIS DE NANOSFERAS MAGNÉTICAS

---

#### SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	64
<b>2. COMPORTAMENTO DE FASES E GRANDEZAS ESTRUTURAIS</b> .....	67
2.1. GRANDEZAS ESTRUTURAIS E DINÂMICAS .....	67
2.1.1. <i>Função de correlação</i> .....	68
2.1.2. <i>Expansão de Virial</i> .....	71
2.1.3. <i>Resultados experimentais – Estado da arte</i> .....	72
2.2. INDUZINDO TRANSIÇÕES DE FASE EM FLUIDOS MAGNÉTICOS .....	74
2.2.1. <i>Estabilidade em função da Força Iônica</i> .....	74
2.2.2. <i>Estabilidade em Função da Temperatura</i> .....	76
2.2.3. <i>Estabilidade em Função do Campo Magnético</i> .....	77
2.3. DIAGRAMA DE FASE DOS NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS .....	78
<b>3. SEÇÃO EXPERIMENTAL</b> .....	80
3.1. MONTAGEM EXPERIMENTAL.....	80
3.2. AMOSTRAS.....	81
3.3. TRATAMENTO DOS DADOS.....	81
3.4. CURVAS EXPERIMENTAIS .....	82
<b>4. FATOR DE FORMA</b> .....	83
4.1. LIMITE Q- PEQUENO: ANÁLISE DE GUINIER .....	84
4.2. LIMITE DE $Q \rightarrow \infty$ : DOMÍNIO DE POROD .....	85
4.3. FUNÇÃO GLOBAL DE ESPALHAMENTO: PROPOSIÇÃO DE BEAUCAGE .....	87
4.4. FATOR DE FORMA ESFÉRICO.....	88
4.4.1. <i>Uma população monodispersa</i> .....	88

4.4.2. Uma população polidispersa .....	89
4.4.3. Duas populações de esferas monodispersas .....	94
<b>5. COMPORTAMENTO DE FASE E ESTRUTURAS DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS .....</b>	<b>96</b>
5.1. ESTRUTURAS DE DISPERSÕES CONCENTRADAS EM CAMPO ZERO.....	96
5.1.1. Elementos de análise do fator de estrutura em campo zero.....	97
5.1.2. Intensidade espalhada e fatores de estrutura .....	99
5.1.3. Comprimento característico de correlação .....	102
5.1.4. Estrutura das soluções coloidais e transição líquido sólido.....	105
5.2. TRANSIÇÃO DE FASE LÍQUIDO-GÁS INDUZIDA POR CAMPO.....	106
5.2.1. Introdução.....	106
5.2.2. Estabilidade da dispersão em presença de campo.....	107
5.2.3. Padrões bidimensionais de espalhamento .....	108
5.2.4. Intensidade espalhada e fatores de estrutura .....	109
<b>6. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>112</b>

## 1. INTRODUÇÃO

As dispersões coloidais podem ser descritas com vários graus de refinamento. O modelo mais simples é *um modelo com um componente* que faz analogia entre as dispersões coloidais e um gás de partículas. Os colóides são assimilados por moléculas de gás e o solvente por um meio contínuo que somente participa do cálculo do potencial entre colóides por meio de suas propriedades macroscópicas (constante dielétrica, densidade, viscosidade...)¹. O modelo primitivo trata de forma explícita os pequenos objetos em solução (íons nos sistemas eletrostáticos) e leva em conta as interações entre todas as espécies, o solvente permanecendo tratado como contínuo. Entretanto, é mister esclarecer que considerar o aspecto molecular do solvente dificulta a descrição.

O *modelo com um componente* é baseado na analogia entre as assembléias de átomos e as dispersões coloidais. Nesse caso, a estrutura das dispersões, ou seja, a repartição espacial das partículas, umas em relação às outras, se identifica com a estrutura dos átomos e podem ser observadas em sistemas coloidais fases fluidas, gasosas, líquidas, vítreas ou cristalinas. Apesar do potencial interparticular ser função de vários parâmetros experimentais no caso dos colóides, seu perfil é geralmente similar, do ponto de vista qualitativo, ao potencial atômico de Lennard-Jones, no caso de suspensões de esferas isotrópicas. Portanto, as dispersões coloidais apresentam os mesmos tipos de transições de fase que os átomos. Todavia, ao contrário dos átomos, os parâmetros experimentais que influenciam o potencial (salinidade, temperatura...) podem ser modificados experimentalmente; assim sendo, as suspensões coloidais se tornam sistemas típicos para o estudo das transições de fase num contexto mais amplo.

Algumas das propriedades das suspensões coloidais podem ser bem diferentes de seus equivalentes atômicos quando, por exemplo, são relacionadas com a densidade de objetos em solução ou com a escala desses objetos. Nas dispersões coloidais, a densidade é da ordem de  $5 \times 10^{13}$  objetos por  $\text{cm}^3$ , enquanto nos sistemas atômicos, a densidade é da ordem de  $5 \times 10^{22}$  por  $\text{cm}^3$ . Assim, por exemplo, a resistência de vidros ou cristais coloidais é em torno de  $10^9$  vezes menor que a resistência de vidros ou cristais atômicos e é possível modificar a estrutura de sólidos coloidais pela aplicação de pequenas distorções. Ainda é importante ressaltar uma diferença importante a respeito do tempo de relaxação estrutural, que é equivalente ao tempo necessário para uma partícula difundir-se em uma

distância equivalente ao seu raio. Este é da ordem de  $10^{-2}$  s, no caso dos colóides, e de  $10^{-11}$  s, no caso dos átomos. Tal resultado implica que, em geral, os líquidos coloidais são não *newtonianos* podendo apresentar comportamentos reológicos variados.

Trabalhos teóricos<sup>2, 3</sup> mostram que o comportamento de fases de soluções de objetos esféricos é somente governado pela intensidade e o alcance relativo das atrações, quando comparado às repulsões. Um diagrama de fase teórico  $\Pi \times \phi$ , utilizando um potencial de Lennard Jones, pode ser obtido e apresenta características de atrações dominantes de longo alcance, identicamente aos sistemas atômicos. É efetivamente observada uma fase “fluida” em alta pressão e baixa fração volumétrica, eventualmente, em coexistência em baixa pressão e baixa concentração e uma fase sólida em alta fração volumétrica, com um ponto crítico e um ponto triplo fluido-sólido-sólido. No caso de dispersões coloidais, os diagramas de fase experimentais são, geralmente, apresentados em função dos parâmetros que são modificados durante a investigação, tais como força iônica ou temperatura, pois a pressão osmótica é difícil de ser medida ao contrário do caso dos sistemas atômicos.

Recentemente, um diagrama de fase  $(\Pi V/k_B T) \times \phi$  foi proposto em nanocolóides magnéticos a base de maguemita<sup>4,5</sup>. Nesse diagrama, saindo da região “fluido homogêneo” em uma fração volumétrica constante, uma diminuição da pressão osmótica por meio do aumento da força iônica, por exemplo, pode conduzir a uma separação de fases, uma densa em partículas e outra diluída, respectivamente chamadas “líquido” e “gás” por analogia com os átomos. Ainda simulações numéricas mostram que a estrutura das dispersões depende do peso relativo das contribuições isotrópicas e anisotrópicas nas interações interpartículas. Uma interação anisotrópica dominante favorece a formação de cadeias<sup>6</sup> enquanto uma atração isotrópica dominante induz a separações de fase do tipo “gás-líquido”. De fato, essas transições são investigadas em ferrofluidos desde 1989 e utilizadas, desde então, para afinar a distribuição em tamanhos<sup>7,8</sup>.

Em altas frações volumétricas, foi prevista<sup>9</sup> uma transição “fluido-sólido cristalino” que foi observada pela primeira vez em 1986, em dispersões de esferas de ppma de 325 nm em decanol<sup>10</sup>. Essa transição é governada pela entropia, já que o sistema é sem interações. Quando a densidade (concentração) de esferas é pequena, a entropia do sistema é maximizada por uma repartição homogênea de esferas, pois cada uma pode se mover livremente. À medida em que a concentração de esferas aumenta, o espaço que uma partícula possui para efetuar seus próprios movimentos é fortemente limitado pela presença

das outras. Em uma dada concentração, as esferas preenchem completamente o espaço, estas estão bloqueadas e a entropia do sistema é nula. Contudo, a organização espacial dessas esferas é aleatória e um edifício compacto do mesmo conjunto de esferas apresentando ordem cristalina conduziria a mais espaço acessível para o sistema. Torna-se, portanto favorável para o sistema uma separação em duas fases, uma cristalina cujo arranjo otimizado permite que as esferas da segunda fase, líquida, tenha espaço para se deslocar, assim ganhando graus de liberdade de translação: trata-se do cristal coloidal. O surgimento desse estado cristalino supõe que as esferas tenham acesso a bastante espaço, de maneira a podem efetuar movimentos suficientemente amplos, para poder explorar todo o espaço das fases no sentido de encontrar uma configuração otimizada que corresponda à minimização da energia do sistema. Se o sistema é demasiadamente concentrado, os deslocamentos das esferas são extremamente limitados e o sistema fica em um estado fora do equilíbrio, vítreo. Quando uma dispersão coloidal é concentrada muito rapidamente, é possível atravessar a região de fração volumétrica característica do estado cristalino sem chegar a formar o cristal, se o sistema não teve o tempo de explorar o espaço das fases. Vale ainda ressaltar que esse comportamento considera esferas monodispersas. Se a polidispersão for muito importante, a presença das partículas maiores cria defeitos importantes que impedem a propagação de uma ordem de longo alcance. Há, portanto um valor crítico a partir do qual a fase sólida obtida é sempre um vidro.

Esse capítulo se insere dentro do contexto que acabamos de descrever e propõe a exploração do diagrama de fases de nanocolóides magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de cobalto e manganês utilizando-se a técnica de espalhamento de raios X em baixo ângulo. Nesse sentido, os conceitos fundamentais associados às propriedades estruturais das dispersões coloidais são brevemente abordados na segunda sessão, assim como os comportamentos de fase observados em nanocolóides magnéticos. Mais particularmente, o diagrama de fase, recentemente obtido no caso de ferrofluido a base de nanopartículas de maguemita é comentado. Após uma apresentação dos procedimentos experimentais necessários para recolher os dados experimentais, a quarta sessão desse capítulo trata dos resultados obtidos e sua análise, no caso de amostras com baixa fração volumétrica de partículas. Mais especificamente, combinamos vários modelos para determinar de forma precisa o fator de forma das nanopartículas. Enfim, a quinta sessão investiga a estrutura das dispersões coloidais em frações volumétricas mais altas (acima de 2 %), mostrando a

ausência da fase cristal coloidal. Ainda o efeito de um campo magnético é explorado em soluções pouco concentradas.

## **2. COMPORTAMENTO DE FASES E GRANDEZAS ESTRUTURAIS**

Os ferrofluidos, devido ao fato do tamanho das partículas dispersas pertencerem ao domínio coloidal, podem ser estudados, pelos métodos experimentais e teóricos de toda dispersão coloidal. Em um primeiro momento, interessa-nos, neste tópico, descrever as grandezas estruturais e dinâmicas que caracterizam as dispersões coloidais. Em seguida, faremos uma sucinta descrição do perfil de estabilidade dos EDL-MF, em termos da força iônica, temperatura e campo magnético externo. E posteriormente, discutiremos o diagrama de fase dos nanocolóides magnéticos com base nos resultados obtidos até os dias de hoje.

### **2.1. GRANDEZAS ESTRUTURAIS E DINÂMICAS**

As dispersões coloidais são constituídas de partículas com tamanhos e espécimes bastante diversas: nanoestruturas, solvente, moléculas, orgânicos, etc. A descrição exhaustiva de tais sistemas ainda permanece um desafio. Contudo, a maior parte das técnicas experimentais são freqüentemente mais sensíveis às propriedades das nanopartículas do que às pequenas moléculas. Nesse sentido, é particularmente interessante a redução à uma descrição com um componente que considera unicamente as nanopartículas, de forma que o solvente e as outras pequenas moléculas sejam considerados como um contínuo. Essa aproximação é possível por intermédio de certas aproximações<sup>11,12</sup>, onde se consideram as partículas como um “*gás de soluto*”, em analogia ao “*gás atômico*”, com suas propriedades termodinâmicas próprias: volume  $V$ , densidade volumétrica de partículas  $n$  e pressão osmótica  $\Pi$ .

### 2.1.1. Função de correlação

O conhecimento das propriedades estruturais e dinâmicas de dispersões coloidais pode ser reduzido a algumas funções características, a partir das quais todas as outras propriedades podem ser deduzidas. Nesse sentido, consideremos uma dispersão de  $N$  partículas coloidais, cuja principal informação estrutural está contida na densidade local em partículas e pode ser definida por<sup>13</sup>:

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (1)$$

onde  $\vec{r}_i(t)$  é a posição da partícula  $i$  no instante  $t$ . A fórmula anterior pode ser interpretada da seguinte maneira: se considerarmos a integração de  $n(\vec{r}, t)$  sobre um elemento de volume, a função vale 1 se existe uma base de partículas incluída dentro desse elemento de volume e zero, caso contrário. Para as partículas anisotrópicas, uma informação sobre a orientação deve ser adicionada para se ter um conhecimento exaustivo da estrutura da suspensão. Por exemplo, para partículas de simetrias lineares ou dipolares, podemos generalizar a equação precedente da seguinte maneira:

$$n(\vec{r}, \vec{u}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \delta(\vec{u} - \vec{u}_i(t)) \quad (2)$$

onde  $\vec{u}_i(t)$  é um vetor unitário que representa a orientação da partícula  $i$  no instante  $t$ . Essas duas últimas funções apresentam, certamente, uma imagem exaustiva da organização da suspensão. Entretanto, é mais fácil trabalhar com grandezas médias deduzidas das densidades. Geralmente, interessamos pelas funções de correlações, as quais permitem a comparação de várias posições dentro da suspensão ou vários instantes e, assim, conhecer a influência mútua de uma partícula sobre a outra e a dinâmica resultante:

$$\phi(\{\vec{r}, \vec{u}\}, \{\vec{r}', \vec{u}'\}, t) = \frac{1}{N} \langle n(\vec{r}, \vec{u}, t) n(\vec{r}', \vec{u}', 0) \rangle \quad (3)$$

onde  $\langle \dots \rangle$  representa uma média do conjunto.

Infelizmente, poucas técnicas experimentais permitem o estudo simultâneo das propriedades de translação e de orientação. Por isso, a discussão deve, freqüentemente, ser feita sobre grandezas já medianas sobre um dos graus de liberdade. Por exemplo, se integrarmos a expressão acima sobre as orientações, no sentido de retomar uma descrição da dispersão coloidal mais usual, nos resta a expressão mais clássica<sup>14</sup>:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', t) = \frac{1}{N} \langle n(\vec{r}, t) n(\vec{r}', 0) \rangle \quad (4)$$

No caso de uma dispersão homogênea, não existe dependência na escolha da origem e, então, é possível se integrar sobre  $\vec{r}'$  para se obter a expressão seguinte:

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_j(t) - \vec{r}_i(0)) \right\rangle \quad (5)$$

A interpretação física de  $G$  é que  $G(\vec{r}, t) d\vec{r}$  é proporcional à probabilidade de encontrar uma partícula  $i$  no instante  $t$ , deslocada de  $\vec{r}$  da posição da partícula  $j$  no instante  $0$ . Essa grandeza resulta de uma soma dupla e, dessa forma, é possível isolar os termos diagonais,  $i = j$ , dos termos cruzados, segundo a decomposição abaixo:

$$G(\vec{r}, t) = G_s(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t) \quad (6)$$

com

$$\begin{aligned} G_s(\vec{r}, t) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)) \right\rangle \\ G_d(\vec{r}, t) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_j(t) - \vec{r}_i(0)) \right\rangle \end{aligned} \quad (7)$$

$G_s(\vec{r}, t)$  constitui a parte individual ( $s = self$ ), ou seja, a correlação de uma só partícula, ao passo que,  $G_d(\vec{r}, t)$  significa uma correlação distinta de duas partículas diferentes ( $d = distinct$ ). O estudo separado dessas duas grandezas equivale a se informar sobre a dinâmica individual e coletiva do sistema. O limite  $t = 0$  é particularmente interessante para a contribuição distinta, pois esta revela a estrutura instantânea do sistema:

$$G_s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) \quad G_d(\vec{r}, 0) = ng(\vec{r}) \quad (8)$$

onde  $n = N/V$  e  $g(\vec{r})$  é a função de distribuição de par, de onde dependem numerosas grandezas estruturais e dinâmicas. Por exemplo, o conhecimento da função de correlação de par, chamada também de distribuição radial para o caso do sistema isotrópico, permite o cálculo, conhecendo o potencial de interação  $V(\vec{r})$ , da energia interna e da pressão do sistema, ou mais precisamente, da pressão osmótica  $\Pi^{12,13}$ :

$$\begin{aligned} \frac{U}{N} &= \frac{n}{2} \int_0^\infty g(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} \\ \Pi &= nk_B T \left( 1 - \frac{n}{6k_B T} \int_0^\infty r g(\vec{r}) \frac{dV(\vec{r})}{dr} d\vec{r} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

Nessa última expressão, podemos distinguir o termo ideal de origem puramente entrópico  $\Pi = nk_B T$ , análogo à equação do “gás perfeito” para o “gás de soluto”, e, um segundo termo, resultante das interações entre partículas.

Um cálculo dentro do conjunto grande canônico  $(\mu, V, T)$  mostra<sup>13</sup> que também é possível calcular a compressibilidade isotérmica  $\chi_T = -1/V (\partial V / \partial P)_{T, N}$  por meio da integral da função de distribuição radial:

$$nk_B T \chi_T = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = 1 + n \int_0^\infty [g(\vec{r}) - 1] d\vec{r} \quad (10)$$

O termo  $[g(\vec{r})-1]$  é a função de correlação total. Nessa expressão, a compressibilidade mede as flutuações de concentração em partículas dentro do limite termodinâmico, a saber, para um volume infinito.

### 2.1.2. Expansão de Virial

Os casos em que a suspensão coloidal é suficientemente diluída é possível efetuar um desenvolvimento das grandezas termodinâmicas em função da densidade ou da fração volumétrica. No caso da pressão osmótica  $\Pi$ , esse desenvolvimento é chamado desenvolvimento de virial:

$$\Pi \simeq nk_B T [1 + A_2 n + A_3 n^2 + \dots] \quad (11)$$

os coeficientes  $A_i$  são os  $i$ -ésimos coeficiente de virial e quantificam as interações entre  $i$  partículas. Uma maneira mais prática é um desenvolvimento em fração volumétrica, utilizando-se a relação  $\phi = nV_p$ , onde  $V_p$  é o volume da partícula. Este fornece coeficientes do desenvolvimento adimensionais:

$$\Pi \simeq nk_B T \left[ 1 + \frac{A_2}{V_p} \phi + \frac{A_3}{V_p^2} \phi^2 + \dots \right] \quad (12)$$

É também possível fazer tal desenvolvimento para a compressibilidade, ou mais precisamente, para seu inverso, derivando a equação anterior:

$$\frac{1}{nk_B T \chi_T} \simeq \frac{1}{S(0)} \simeq 1 + \frac{2A_2}{V_p} \phi + \frac{3A_3}{V_p^2} \phi^2 + \dots = 1 + \kappa_T \phi + \dots \quad (13)$$

Na seqüência desse capítulo, é especialmente esse desenvolvimento que será explorado, com a notação  $\kappa_T = \frac{2A_2}{V_p}$ . O segundo coeficiente de virial, o qual marca a

primeira derivação com relação ao componente ideal, pode ser facilmente determinado experimentalmente e calculado com a ajuda da fórmula seguinte, sendo conhecido o potencial interpartícula  $V(\vec{r})$ :

$$\kappa_T = \frac{1}{V_P} \int_0^\infty 1 - e^{-\beta V(\vec{r})} d\vec{r} \quad (14)$$

Quanto mais o potencial de interação será repulsivo, mais o valor de  $\kappa_T$  será elevado. Para esferas duras, por exemplo, o cálculo conduz ao valor de  $\kappa_T = 8$ <sup>13,15</sup> devido ao volume excluído.

Vimos que a compressibilidade, nada mais é, que uma medida da flutuação da concentração. De fato, os métodos experimentais de espalhamento de raios são sensíveis a essas mesmas flutuações, mas na escala dos vetores de onda  $q$  utilizados.

### 2.1.3. Resultados experimentais – Estado da arte

A utilização de técnicas experimentais que permitem elucidar a estrutura dos ferrofluidos foi desenvolvida com mais dificuldade que as investigações teóricas. De um lado, o desenvolvimento das técnicas e, de outro, a preparação de amostras com propriedades controladas limitaram o progresso. A dificuldade principal na preparação das amostras reside na estabilidade coloidal, no sentido de se evitar a coagulação, além do controle da dispersão das partículas, isto é, a presença ou ausência de agregados. Esses dois parâmetros devem ser verificados com a aplicação de um campo magnético externo.

Em conseqüência, somente recentemente foi possível vislumbrar as propriedades estruturais características. As principais técnicas utilizadas baseiam-se no espalhamento a baixo ângulo de raios X<sup>16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26</sup> ou nêutrons<sup>27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37</sup>. Até agora, nenhum desses estudos foi capaz de identificar de maneira unívoca uma das múltiplas estruturas de agregados possíveis no ferrofluido: aglomerados, cadeias, anéis etc.

Na ausência de campo magnético, para sistemas muito magnéticos, não existem muitas imagens diretas dessas estruturas de agregados a campo nulo, na fase líquida, obtidas por CryoTEM (microscopia eletrônica de transmissão após banhar a amostra com

nitrogênio líquido). Trata-se de partículas isoladas de bactérias magnetotáticas<sup>38</sup>, onde a dispersão em suspensão não é estável, devido ao seu tamanho, além de partículas de ferro metálico em suspensão dentro de solventes orgânicos<sup>39,40</sup> ou até mesmo, partículas de magnetita com tamanhos suficientemente grandes ( $d > 16$  nm) dentro de solventes orgânicos<sup>41</sup>.

De modo geral, o principal critério para se observar tais estruturas reside no controle preciso de todas as interações entre partículas e, em particular, da relação entre as interações isotrópicas, a qual assegura a estabilidade da suspensão e a parte dipolar. Então, a elaboração, com esse último apontamento, de amostras suficientemente concentradas, para que o efeito das interações se manifeste, está longe de ser atingido. Dessa forma, a grande maioria dos estudos se preocupa com as propriedades individuais das partículas<sup>30,31,33,34,36,37</sup>: forma, tamanho da camada superficial (oxidação ou surfactantes), propriedades magnéticas, etc. Uma aproximação mais recente foi a de garantir, em primeiro lugar, a estabilidade coloidal da dispersão com a ajuda de fortes repulsões eletrostáticas, moderadas pela salinidade da solução, seja para nanopartículas de óxidos brutos<sup>28,29,32</sup>, seja para partículas do tipo núcleo-superfície constituídas de um núcleo magnético e uma camada de silício<sup>24,25,26</sup>. É próximo desse último caso que está localizado nosso estudo. Nesse limite, a presença de agregados, em ausência de campo externo, pode ser excluída, devido ao fato de existir a presença das repulsões eletrostáticas. A interação dipolar é uma perturbação mais ou menos forte dessa repulsão. Resultados recentes obtidos por diversos grupos em ferrofluidos, utiliza a técnica de espalhamento a baixo ângulo de raios X ou nêutrons, onde a densidade de carga superficial e, desse modo, a estabilidade controlada pelo pH, mostram a existência de um regime onde a suspensão é composta de agregados de dimensões fractais 1,62<sup>42</sup>. A origem desses agregados parece ser a interação dipolar.

Na presença de um campo magnético aplicado, é válido esperar que, dada a forma do potencial, haja a formação de cadeias alinhadas no sentido do campo. É isso que é observado para fluidos magneto-reológicos<sup>43</sup>. Para os ferrofluidos, na referência 18, a formação de aglomerados é sugerida a partir das medidas dinâmicas sob campo magnético. Estudos paralelos de espalhamento de raios X<sup>21</sup>, de medidas dielétricas<sup>22</sup> acopladas a uma simulação do tipo Monte-Carlo sobre sistemas polidispersos<sup>19,20,23</sup>, mostram que para o sistema escolhido o potencial dipolar nada mais é que um fator desencadeador de uma agregação, dominada pelas forças de van der Waals. A simulação do tipo Monte-Carlo faz

aparecer aglomerados mesmo a campo nulo, sendo que a existência destes foi confirmada pelo espalhamento de raios X a baixo ângulo. A amostra utilizada foi uma suspensão dentro de um ácido oléico comercial, onde a dispersão de partículas não era controlada. Um estudo de espalhamento de nêutrons polarizados a baixo ângulo<sup>44</sup> permitiu aparecer sob o efeito de um campo magnético aplicado uma organização pseudo-cristalina com uma simetria hexagonal para amostras surfactadas. O resultado é um tanto surpreendente, devido à concentração moderada de nanopartículas ( $\phi = 0,01 - 0,06$ ) e a natureza da estabilização. O papel dos surfactantes, em particular das moléculas livres, na formação dessas estruturas alargadas resta ser determinado. Finalmente, estudos acoplados de espalhamento de nêutrons e de reologia em presença de um campo magnético exterior, recorrem à existência de cadeias para poder interpretar os resultados obtidos<sup>35</sup>. É importante frisar que outras técnicas, mais macroscópicas, foram empregadas para colocar em evidência essas estruturas<sup>45</sup>.

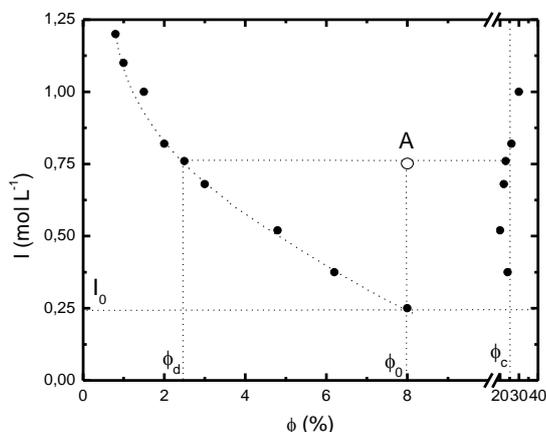
## **2.2. INDUZINDO TRANSIÇÕES DE FASE EM FLUIDOS MAGNÉTICOS**

Dentro da área de fluidos magnéticos, a imensa maioria dos trabalhos se dedica ao estudo das transições de fase na ausência de campo magnético, promovendo o controle da estabilidade coloidal por meio do ajuste da força iônica ou da temperatura da dispersão. Dessa forma, neste tópico, faremos um breve resumo da descrição do perfil de estabilidade dos EDL-MF em função desses parâmetros.

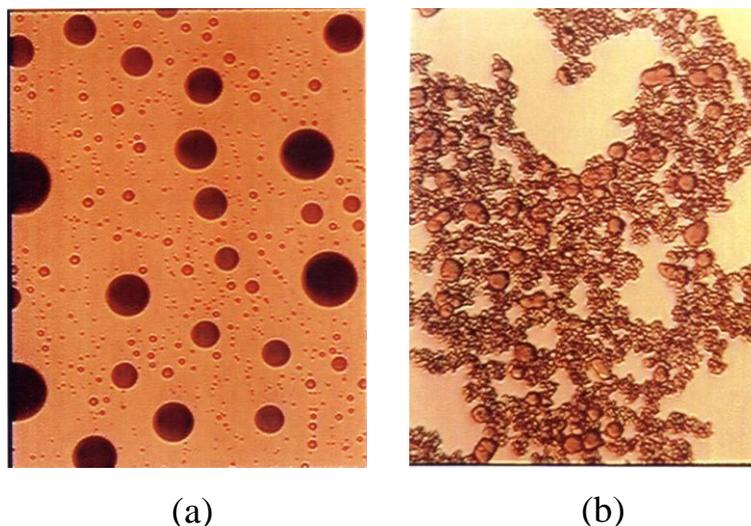
### **2.2.1. Estabilidade em função da Força Iônica**

O diagrama de fase experimental a seguir<sup>46</sup> (Fig. 1) ilustra o efeito da força iônica na estabilidade de um colóide magnético. Nessa figura, apresenta-se a variação da força iônica  $I$  de uma amostra de EDL-MF em meio alcalino à base de partículas de maguemita ( $d_0 = 8,8$  nm,  $s = 0,4$ ) em função da fração volumétrica  $\phi$  das fases da dispersão. Inicialmente, o sistema é monofásico e apresenta  $\phi_0 = 8\%$ . Por adição de solução de cloreto de sódio, a força iônica da dispersão é aumentada de modo que acima de um valor limite  $I_0$  o sistema torna-se bifásico, originando uma fase concentrada que contém as

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



**Figura 1** – Diagrama de fase experimental<sup>46</sup> da força iônica versus a fração volumétrica das partículas nas fases gás e líquido. A título de ilustração, no ponto A, a dispersão apresenta força iônica 0,75 mol L<sup>-1</sup>, de forma que as fases diluída e concentrada apresentam frações volumétricas iguais a 2,5% e 24%, respectivamente.



**Figura 2** - Fotografias de microscopia óptica obtida de uma amostra de EDL-MF em meio básico à base partículas de maguemita na caracterização das transições de fase induzidas por aumento de força iônica<sup>47</sup>. Em (a) evidencia-se a transição gás-líquido, onde gotas densas representam a fase concentrada, rica em partículas de maior tamanho. Em altas forças-iônicas (b) ocorre uma transição fluido-sólido e o meio torna-se trifásico.

Com o auxílio da figura<sup>47</sup> 2(a), pode-se caracterizar nitidamente a transição gás-líquido: verifica-se a coexistência das fases diluída e concentrada, esta última na forma de gotas densas. O contínuo aumento da força iônica extrapola a concentração crítica de coagulação, o que induz a uma transição fluido-sólido, com formação de coágulos,

originando um sistema trifásico (Fig. 2(b)). O mesmo efeito é evidenciado por outros autores<sup>48</sup> pela adição de polímeros não complexantes em dispersões de látex.

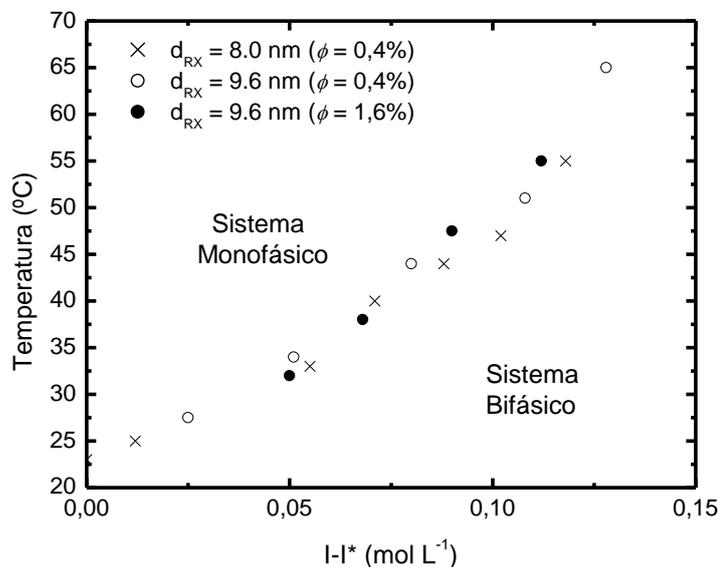
A adição do eletrólito à dispersão coloidal magnética comprime sensivelmente as partes difusas das duplas camadas elétricas que envolvem as partículas, isto é, reduz sensivelmente o comprimento de *Debye*. Consequentemente, a carga efetiva das mesmas decresce, por efeito de blindagem (*screening effect*), e a distância interpartícula é encurtada, de forma que as interações atrativas (*van der Waals* + dipolar magnética) tornam-se mais significativas, induzindo os fenômenos de agregação. Desse modo, o valor de força iônica limite  $I_0$  para transição de fase gás-líquido depende fortemente da distribuição em tamanho das nanopartículas. Os métodos de redução da polidispersão do sistema coloidal magnético, que têm sido propostos na literatura, utilizam essa abordagem fenomenológica, onde a partir da dependência do diagrama de fase com o diâmetro das partículas, pode-se fazer uma triagem em tamanho.

É importante destacar que a concentração crítica de coagulação da dispersão é extremamente dependente da valência  $z$  e da natureza do contra-íon dissociado pelo eletrólito empregado. Dessa forma, de acordo com a regra empírica de *Schulze-Hardy*<sup>49</sup>, essa concentração crítica varia com  $z^{-6}$ . Isto significa, por exemplo, que para eletrólitos cujos contra-íons apresentam valências 1, 2 e 3, respectivamente, as concentrações críticas de coagulação estão entre si, aproximadamente, na proporção de 1 : 0,016 : 0,0014. Esta sensível dependência relaciona-se, dentre outros aspectos, à maior eficácia que contra-íons de valência superior apresentam na compressão da dupla camada elétrica das partículas.

### 2.2.2. Estabilidade em Função da Temperatura

Modificações na temperatura do sistema afetam significativamente a estabilidade da dispersão coloidal magnética. Mais precisamente, um decréscimo de temperatura pode induzir transições de fase na amostra de EDL-MF. Por outro lado, um sol magnético bifásico pode se tornar monofásico por meio do aumento controlado da temperatura do sistema. Esses fenômenos, dentre outras razões, são reflexo principalmente do valor do comprimento de *Debye* associado à região difusa das duplas camadas elétricas entre as partículas. Quanto mais baixa a temperatura, mais curto é  $D_L$ , o que favorece os processos

de agregação. Portanto, em termos de estabilidade coloidal, uma diminuição na temperatura é equivalente a um aumento de força iônica no fluido magnético.



**Figura 3** – Variação das temperaturas de início da transição de fase gás-líquido em função da força iônica  $I$  para amostras monodispersas de EDL-MF básicas à base maguemitas de tamanhos variados<sup>47</sup>. Quanto menor a força iônica da dispersão, mais baixa deve ser a temperatura para tornar o sistema bifásico. As transições de fase foram observadas por meio de um microscópio óptico durante o decréscimo da temperatura.  $I^*$  é a concentração de NaCl no início da transição à temperatura ambiente.

A figura 3 exibe as temperaturas verificadas no início da transição da fase gás-líquido plotadas em função da força iônica para amostras de EDL-MF, básicas à base de maguemitas, de tamanhos variados<sup>47</sup>. De acordo com a figura, a temperatura no início da transição de fase aumenta com o aumento da força iônica. Com isso, em amostras com baixa força iônica é preciso reduzir mais a temperatura do sistema para torná-lo bifásico. Vale ressaltar, como se pode constatar, que a fração volumétrica da amostra, bem como o tamanho das nanopartículas, não modifica a forma da curva.

### 2.2.3. Estabilidade em Função do Campo Magnético

A aplicação de um campo magnético suficientemente intenso torna a componente atrativa do potencial interpartícula bastante significativa, de modo que se costuma observar transições do tipo gás-líquido em amostras de EDL-MF na presença de campo magnético externo (Fig. 4): desse modo, formam-se longas linhas de uma fase densa em um meio

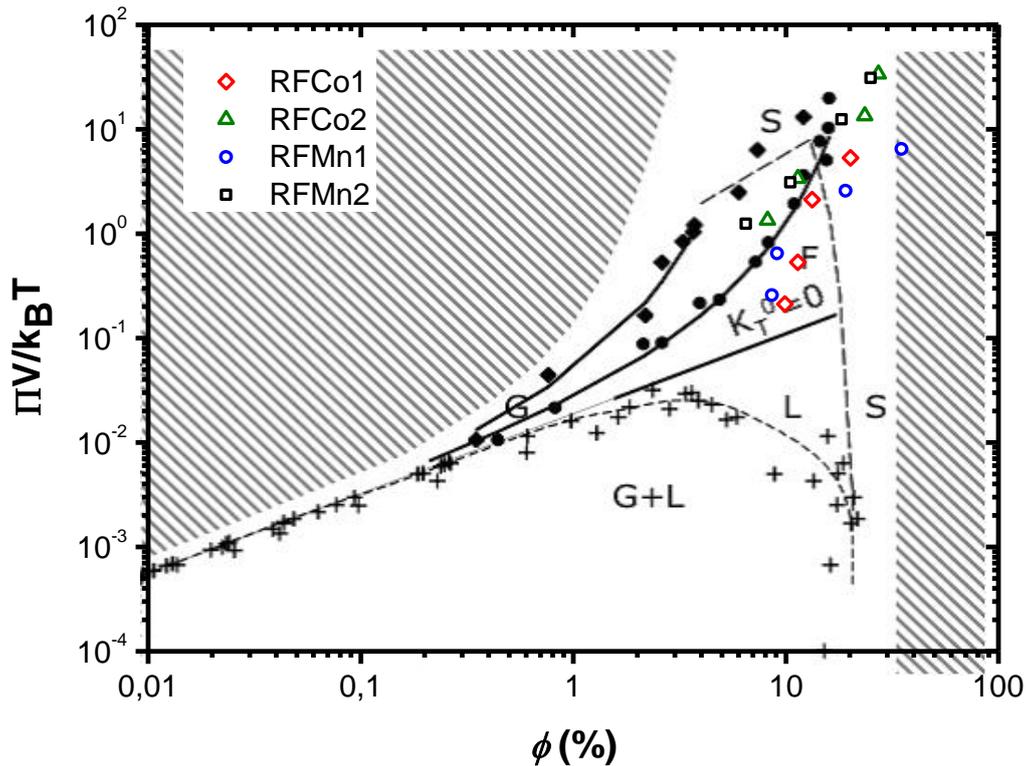
diluído. O fenômeno é extremamente correlacionado à distribuição em tamanho das nanopartículas bem como à força iônica da dispersão. Para partículas<sup>50</sup> com diâmetro da ordem 12 nm, a transição de fase pode ser evidenciada na presença de campos cujos módulos são ligeiramente inferiores a 0,1 T. No entanto, para partículas de menor tamanho e/ou amostras com força iônica reduzida, é necessária a aplicação de campo magnético de módulo mais intenso. Já para nanopartículas com diâmetros abaixo de 6 nm, não se verifica a transição de fase, nem mesmo para campos aplicados superiores a 1,8 T.



**Figura 4** – Transição gás-líquido obtida por meio da aplicação de campo magnético em amostra básica de EDL-MF à base maguemita com 12 nm de diâmetro.<sup>47</sup> A transição foi observada com um microscópio óptico em campo magnético com módulo ligeiramente inferior a 0,1 T.

### 2.3. DIAGRAMA DE FASE DOS NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS

Os diagramas de fase obtidos para ferrofluidos do tipo EDL-MF apresentam características parecidas com os diagramas de fase de gás atômicos reais. A curva  $\Pi-\phi$  da figura 5, retirada da referência<sup>50</sup>, destaca duas séries de dispersões, baseadas em nanopartículas de maguemita, mas com diferentes concentrações de citrato livre na solução (Círculos  $\rightarrow$  [cit] = 0,03 mol/l; Losangos  $\rightarrow$  [cit] = 0,003 mol/l).



**Figura 5** – Diagrama de fase de uma suspensão coloidal baseada em nanopartículas de maguemita (Círculos  $\rightarrow$  [cit] = 0,03 mol/l; Losangos  $\rightarrow$  [cit] = 0,003 mol/l). As partes em cinza são as zonas não acessíveis. As zonas G, L, F e S são, respectivamente, os domínios onde as partículas formam uma fase Gasosa, Líquida e Sólida, relativo à descrição de um “gás de soluto”. A zona G + L é um domínio bifásico onde coexistem gás e líquido. A linha tracejada mostra a coexistência ou o limite entre fases. A linha cheia corresponde a esferas duras efetivas, onde a expressão Carnahan-Starling para a pressão osmótica foi utilizada (veja referências <sup>51</sup> e <sup>52</sup>). Os pontos referentes às amostras estudadas neste trabalho foram sobrepostos a figura e os símbolos são os mesmos utilizados na seção 5.1 deste capítulo.

O efeito da blindagem da concentração de citrato livre, evidenciando a natureza eletrostática da repulsão, é claramente visível: a um dado  $\phi$ , menor é a concentração de sal, maior a repulsão e, conseqüentemente, maior a pressão. Além disso, a figura 5 mostra, sem dúvidas, que a dispersão examinada na referência é globalmente repulsiva. Além disso, a pressão osmótica é muito maior do que a ideal, ou seja, sem qualquer interação entre as partículas, o que está sendo representada pela linha sólida  $K_T^0 = 0$ , onde  $K_T^0$  é o segundo coeficiente de virial adimensional. Por último, para altas frações volumétricas, um aumento acentuado da pressão osmótica é observado, como é mostrado na figura 5, o que corresponde a uma súbita mudança de aparência macroscópica: a dispersão, fluida a pequenas frações volumétricas, torna-se viscosa, pastosa, como borracha, e, finalmente, sólidas e frágeis como o vidro de uma janela. As últimas amostras, uma vez que nenhum fluxo é observado no prazo de uma semana, foram classificadas como “sólidos

macroscópicos”, sendo que o limiar dessa disposição é fortemente dependente da concentração de citrato livre.

Ainda, a partir do valor da pressão osmótica ( $\Pi$ ) calculado pela equação 10 do capítulo 1, e considerando que o valor de  $\Pi$  imposto pela solução de polímero é igual à pressão osmótica do nonocolóide foi possível, para efeito didático, superpor na figura 5, os pontos referentes às amostras concentradas elaboradas neste trabalho e cuja preparação foi descrita no capítulo 1, seção 5. Neste caso, podemos notar que todas as amostras concentradas, estudadas neste trabalho, estão na região acima de  $K_T^0 = 0$  e conseqüentemente em regime repulsivo. Por outro lado, à medida que o valor de  $\phi$  aumenta, conjuntamente com a pressão osmótica, temos a passagem da condição da dispersão coloidal da fase fluida para a fase sólida.

### **3. SEÇÃO EXPERIMENTAL**

#### **3.1. MONTAGEM EXPERIMENTAL**

As medidas experimentais de espalhamento a baixo ângulo de raios X (Small Angle X-Ray Scattering – SAXS) foram realizadas em Campinas, São Paulo, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os experimentos foram feitos na linha D11A – SAXS.

O comprimento de onda utilizado na aquisição de todos os dados experimentais foi 1,7556 Å. Ainda, a distância entre amostra e detector foi de 2,250 m para as medidas efetuadas em amostras diluídas e de 1,480 m para as medidas em amostras concentradas. O vetor de espalhamento está, dessa forma, compreendido entre  $5,08 \cdot 10^{-3}$  e  $0,124 \text{ \AA}^{-1}$  e a detecção foi feita em duas dimensões, a qual permite estudar espectros anisotrópicos. Ainda, foram coletadas medidas sob ação de um campo magnético aplicado perpendicularmente à direção do feixe, o qual variava entre 30 e 540 mT.

### 3.2. AMOSTRAS

Os ferrofluidos utilizados nesta seção e estudados por medidas de SAXS estão, em sua maior parte, no estado líquido, sendo o solvente a água (H<sub>2</sub>O). Como objetivamos estudar a estrutura de ferrofluidos concentrados, há algumas amostras que formam um gel e, outras poucas, que estão começando a se solidificar (vidro de spin). Aqui os objetos espalhadores da solução são nanopartículas de ferrita de manganês e de ferrita de cobalto.

Como vimos no capítulo precedente, o parâmetro importante é o contraste entre as nanopartículas e o solvente. De posse dos valores de densidades de comprimento de espalhamento foi possível calcular o contraste para cada ferrita (vide tabela 1) e, conseqüentemente, a intensidade espalhada.

<b>Composto</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Contraste (x 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>)</b>
Ferrita de Cobalto	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	32,66
Ferrita de Manganês	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30,60

**Tabela 1** – Contraste calculado para os materiais investigados nesse trabalho.

As amostras que se encontravam no estado líquido foram colocadas dentro de capilares de quartz com diâmetro de 1,5 mm. Já para as amostras concentradas, as quais se encontravam no estado gel ou quase sólida, foram utilizados um porta-amostra com cavidade 1,5 mm, delimitadas por micas. O tempo de contagem variava de amostra para amostra, indo de poucos segundos até alguns minutos, dependendo da concentração.

### 3.3. TRATAMENTO DOS DADOS

Quando o feixe de raios X atravessa o porta-amostra, o fenômeno de espalhamento observado é, em grande parte, devido às partículas, mas existe ainda uma contribuição não nula do solvente e, às vezes, do próprio porta-amostra. Para se obter informações quantitativas é necessário subtrair o espalhamento do solvente e do porta-amostra. Nesse

sentido, o sinal é então corrigido pela contribuição do porta-amostra vazio e, posteriormente, normalizado utilizando-se o espalhamento da água. Esse tratamento corresponde à fórmula seguinte:

$$I_{\text{água+partículas}} = \frac{\frac{I_{\text{amostra}}}{T_{\text{amostra}} E_{\text{amostra}}} - \frac{I_{\text{porta amostra vazio}}}{E_{\text{amostra}}}}{\frac{I_{\text{água}}}{T_{\text{água}}} - \frac{I_{\text{porta amostra vazio}}}{T_{\text{porta amostra vazio}}}} \quad (15)$$

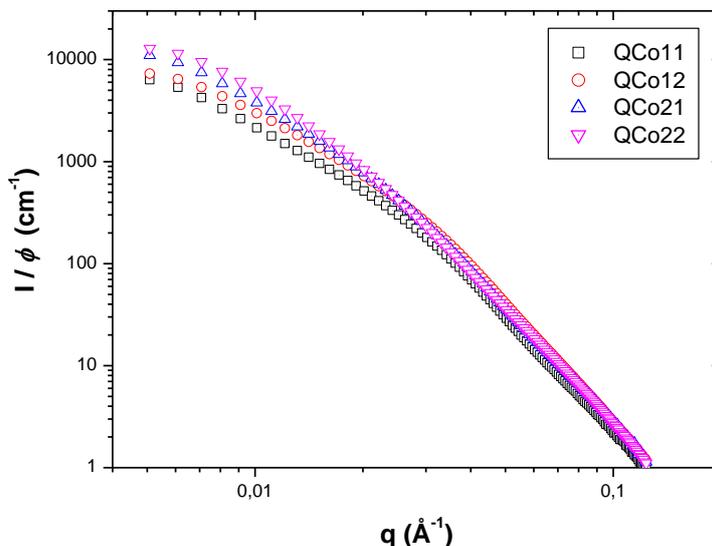
onde  $T$  é a transmissão,  $E$  é a espessura do porta-amostra e  $I$ , a intensidade. Obtivemos, no fim dessa primeira etapa, o sinal das partículas e da água.

Em uma segunda etapa, a contribuição do solvente é subtraída de maneira a eliminar o ruído incoerente. A quantidade subtraída é  $(1-\phi)I_{\text{Solvente}}$ , onde  $\phi$  é a fração volumétrica em partículas. Obteremos então, no fim desse tratamento, a intensidade espalhada pelas partículas.

### 3.4. CURVAS EXPERIMENTAIS

Durante os experimentos no LNLS foram obtidas medidas em ferrofluidos à base de nanopartículas de ferrita de cobalto e manganês de diferentes tamanhos médios, elaborados após o processo de separação de tamanhos utilizando-se a transição de fase (ver capítulo 1). A figura 6 mostra a evolução da intensidade espalhada pela dispersão em função do tamanho das nanopartículas, para amostras à base de ferrita de cobalto.

De modo geral, as curvas apresentam comportamento análogo e indicam perfeitamente a influência do tamanho dos objetos espalhadores na intensidade espalhada: quanto maior for o objeto espalhador (maior tamanho dos nanogrãos), maior será o deslocamento da intensidade para maiores valores em  $q$  pequeno. Em  $q$ -grandes, as curvas colapsam em uma curva só, com inclinação aproximadamente  $-4$ , em razão da forma esférica das nanopartículas.



**Figura 6** –  $I/\phi$  em função de  $q$ , em escala log-log, para amostras relativamente diluídas, constituídas de partículas de ferrita de cobalto dispersas em água.

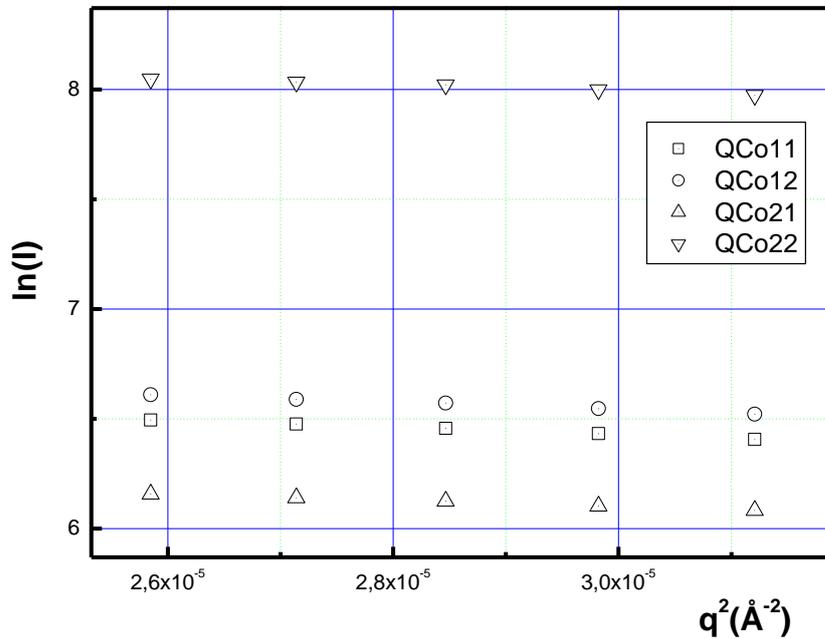
#### 4. FATOR DE FORMA

Quando consideramos o espalhamento de um sistema de partículas, o caso mais simples é aquele onde o meio é suficientemente diluído, de tal maneira que não se é observada a correlação entre as partículas. O sinal de espalhamento contém, nesse caso, somente informações das nanoestruturas e a intensidade espalhada é a soma da intensidade de cada objeto. A intensidade pode ser escrita da seguinte forma  $I(q) = n \cdot \Delta\rho^2 \cdot P(q)$ , onde  $\Delta\rho^2$  é o contraste ( $\text{cm}^{-4}$ ),  $n$  o número de objetos espalhadores por unidade de volume ( $\text{cm}^{-3}$ ) e  $P(q)$  o fator de forma ( $\text{cm}^6$ ), característico da geometria do objeto espalhador. Dessa forma, a intensidade é expressa em  $\text{cm}^{-1}$ .

Nos parágrafos abaixo, iremos estudar o fator de forma dos objetos espalhadores utilizando-se diferentes análises das curvas de SAXS, a saber: lei de Guinier, domínio de Porod, análise de Beaucage e análise da curva toda, considerando-se partículas esféricas. No fim desse tópico, utilizaremos imagens de microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HR-TEM) para corroborar as análises de SAXS.

#### 4.1. LIMITE q- PEQUENO: ANÁLISE DE GUINIER

Traçando o logaritmo neperiano da intensidade em função de  $q^2$ , a exemplo da figura 7, poderemos determinar o valor do raio de giro. O ajuste dos dados tem que ser feito com uma reta cuja inclinação  $-\frac{R_g^2}{3}$  permite determinar o valor de  $R_g$ . Entretanto, é necessário verificar a hipótese  $qR_g < 1$ , que não deixa um intervalo de valores de q muito extenso para o ajuste (ver figura 7). Os valores calculados de  $R_g$  são apresentados na tabela 2.



**Figura 7** - Análise de Guinier para obtenção do  $R_g$ :  $\ln[I(q)]$  em função  $q^2$  para todas amostras de Cobalto de fração volumétrica 0,5%, no intervalo de  $q$ , cuja hipótese  $qR_g < 1$  é válida.

Os valores de  $R_g$  deduzidos do espalhamento são muito maiores quando comparados com os valores de  $D_{RX}$ . Esse resultado é provavelmente devido ao efeito das interações entre as nanopartículas, efeito mais aparente na região de Guinier que sonda, principalmente, objetos espalhadores de grande tamanho.

#### 4.2. LIMITE DE $q \rightarrow \infty$ : DOMÍNIO DE POROD

No cálculo do raio de Porod, consideramos um modelo núcleo-superfície, o contraste do núcleo, sendo o contraste da ferrita e o contraste da superfície, sendo um contraste de valor significativamente inferior, considerando-se as especificidades da superfície enriquecida com ferro e apresentando moléculas de citrato adsorvidas. Essa camada de moléculas poli-funcionalizadas deve ser incluída no cálculo da intensidade espalhada e é proveniente do modo de síntese que inclui uma separação de tamanho por separação de fase coloidal (ver capítulo 1). Na região de grandes vetores de espalhamento (domínio de Porod), a intensidade espalhada pode ser escrita no caso de um material heterogêneo:

$$I(q) = (\rho - \rho_0)^2 \phi \frac{2\pi}{q^4} \frac{3}{R_p} \left[ 1 + \frac{(\rho' - \rho)(\rho' - \rho_0)}{(\rho' - \rho_0)^2} (q\varepsilon)^2 \right] \quad (16)$$

onde  $\rho$  caracteriza a ferrita,  $\rho'$  a camada superficial,  $\rho_0$  o solvente e  $\varepsilon$  é uma média da espessura da camada superficial. Podemos escrever de maneira simplificada a expressão acima da seguinte maneira:

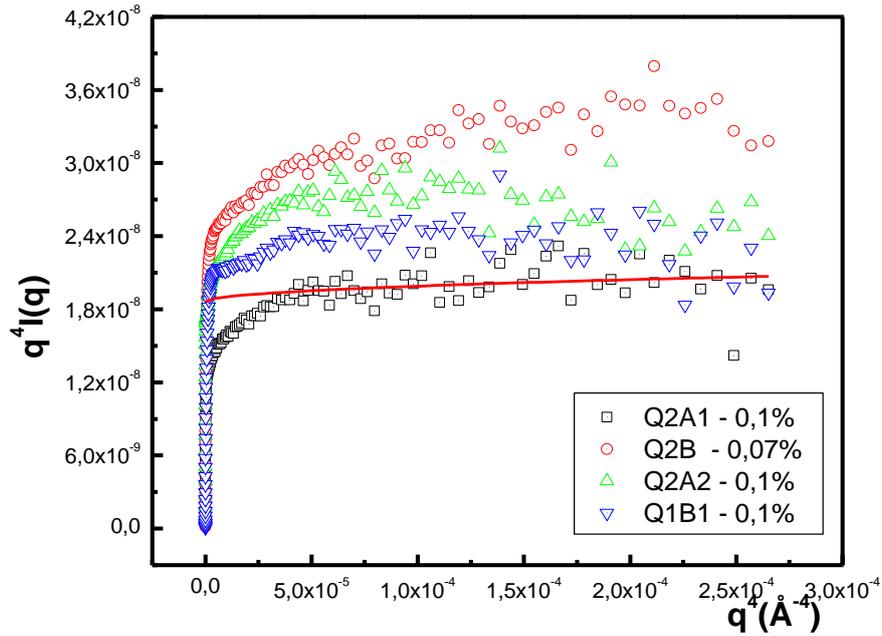
$$I(q) = \frac{a}{q^4} (1 + c\varepsilon^2 q^2) \quad (17)$$

onde  $a = (\rho - \rho_0)^2 \Phi \frac{6\pi}{R_p}$  e  $c = \frac{(\rho' - \rho)(\rho' - \rho_0)}{(\rho - \rho_0)^2}$ . Essa expressão mostra que é

teoricamente possível determinar uma espessura para essa camada superficial a partir de resultados em  $q$ -grandes. Entretanto, medidas nessa região dão um sinal espalhado fraco, muito sensível a um erro na correção do ruído incoerente. Como vimos, essa correção corresponde à subtração de uma constante. Se essa é mal estimada, a intensidade toma a seguinte forma:  $I(q) = \frac{a}{q^4} (1 + c\varepsilon^2 q^2) + b$  onde  $b$  corresponde ao ruído incoerente, e podemos escrever:

$$q^4 I = a + ac\varepsilon^2 q^2 + bq^4 \quad (18)$$

Dessa forma, traçamos  $q^4 I$  em função de  $q^4$  e ajustamos utilizando a equação acima (figura 8). O ajustamento dos dados experimentais deixando o parâmetro  $b$  livre conduz, para todas nossas amostras, a  $b = 0$ , isso quer dizer que a subtração do ruído foi feita de maneira bem satisfatória. A tabela 2 resume para todas as amostras com tamanhos diferentes os valores de  $R_p$  deduzidos utilizando-se o modelo descrito anteriormente.



**Figura 8** - Análise de Porod para obtenção do  $R_p$ :  $[I(q) q^4]$  em função  $q^4$  para as amostras de Manganês de vários diâmetros, para valores de  $q$ -grande, cuja o domínio de Porod é válido.

<i>Amostra</i>	$D_{RX} (nm)$	$R_p (nm)$	$R_g (nm)$
QCo11	10,6	5,7	19,6
QCo12	11,7	6,5	19,8
QCo21	12,8	6,6	21,7
QCo22	13,7	6,9	21,9
Q2A1	11,1	6,8	16,8
Q2B	8,5	6,0	12,0
Q2A2	12,0	7,5	18,3
Q1B1	7,8	5,0	9,7

**Tabela 2** – Parâmetros geométricos deduzidos utilizando a análise de Guinier e o limite de Porod.

Ao contrário da região de Guinier, no domínio de Porod, o raio determinado corresponde a objetos espalhadores de menor tamanho (tabela 2), o valor sendo

comparável com o valor determinado por difração de raios X. Desta forma, na região de Porod a intensidade  $I(q)$  depende basicamente da contribuição do fator de forma  $P(q)$ , sendo assim o parâmetro geométrico  $R_p$  se torna mais evidente, já na região de Guinier a maior contribuição para formação do perfil das curvas de espalhamento e a contribuição do fator de estrutura.

### 4.3. FUNÇÃO GLOBAL DE ESPALHAMENTO: PROPOSIÇÃO DE BEAUCAGE

Apresentamos o ajuste utilizando a função global de espalhamento, para as amostras de ferritas de manganês para diversos diâmetros, apresentado na figura 9.

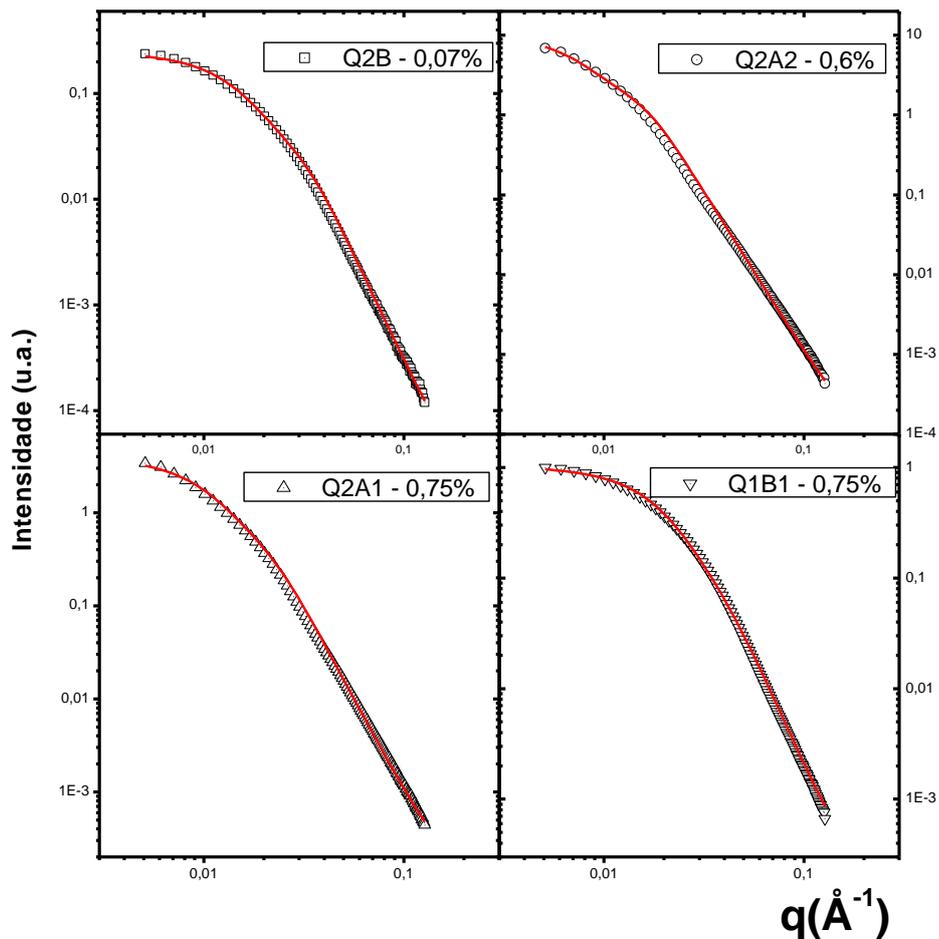


Figura 9 - Ajuste experimental utilizando a equação global de espalhamento, para as amostras de Manganês.

	<i>Amostra</i>	<i>D<sub>RX</sub></i>	<i>n</i>	<i>d<sub>0</sub> (nm)</i>	<i>σ</i>	<i>R<sub>g</sub> (nm)</i>
		(nm)				
Ferrita de Cobalto	QCo11	10,6	4,0	10,5	0,38	11,0
	QCo12	11,7	4,0	11,8	0,39	14,0
	QCo21	12,8	4,6	12,3	0,44	17,9
	QCo22	13,7	4,0	11,7	0,42	16,1
Ferrita de Manganês	Q2A1	11,1	4,0	10,7	0,44	16,0
	Q2B	8,5	4,0	8,6	0,40	10,2
	Q2A2	12,0	4,0	13,1	0,46	22,0
	Q1B1	7,8	4,0	7,5	0,40	8,8

**Tabela 3** – Parâmetros geométricos deduzidos utilizando o modelo de Beaucage.

Os valores de  $R_g$  encontrados (tabela3) são menores que os determinados pela aproximação de Guinier, isto se dá, pela contribuição efetiva do fator de forma no perfil da curva de espalhamento.

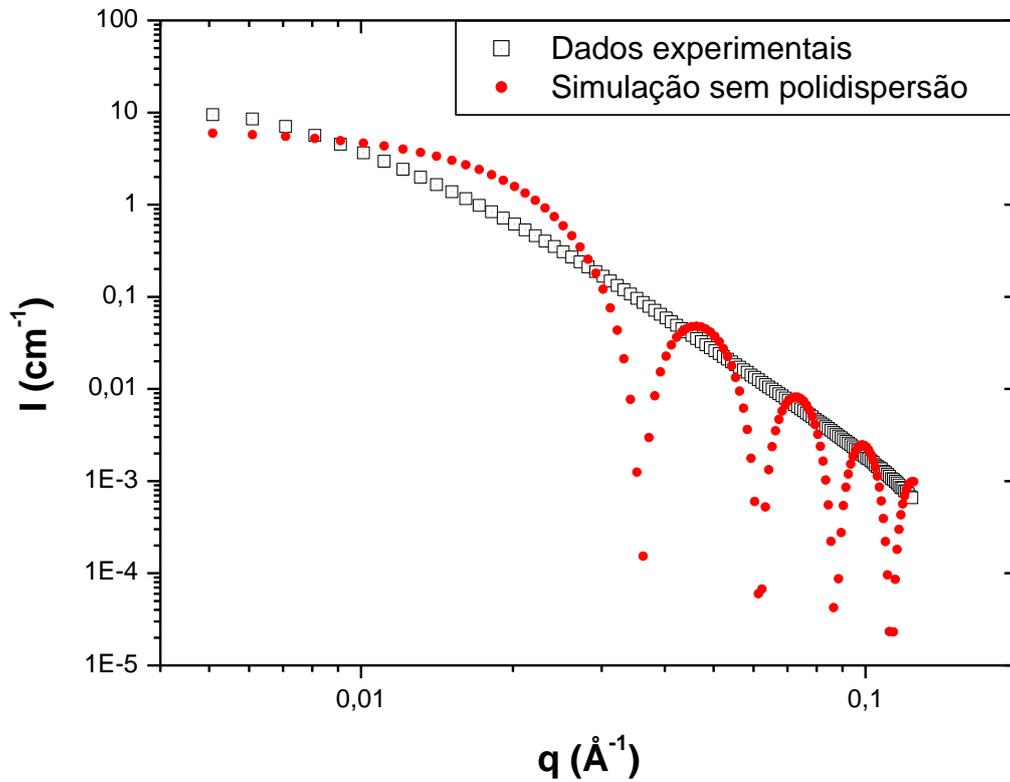
#### 4.4. FATOR DE FORMA ESFÉRICO

Calculamos o fator de forma de três maneiras diferentes: primeiramente, considerando uma população de nanopartículas monodispersas, depois uma população de nanopartículas incluindo um polidispersão em tamanho e, por último, duas populações de nanopartículas com tamanhos diferentes. E os resultados dessas simulações foram comparados aos resultados experimentais.

Consideramos que as partículas são esféricas: os clichês de microscopia eletrônica (ver seção 4.6 deste capítulo), de fato, mostram que as partículas são grosseiramente esféricas. Ainda nesse cálculo, consideramos somente as densidades de comprimento de espalhamento relativas ao núcleo de ferrita e da água.

##### 4.4.1. Uma população monodispersa

Inicialmente foi feito um ajuste considerando os objetos espalhadores como sendo constituídos por esferas monodispersas. O ajuste é mostrado na figura 10 para a amostra QCo22.



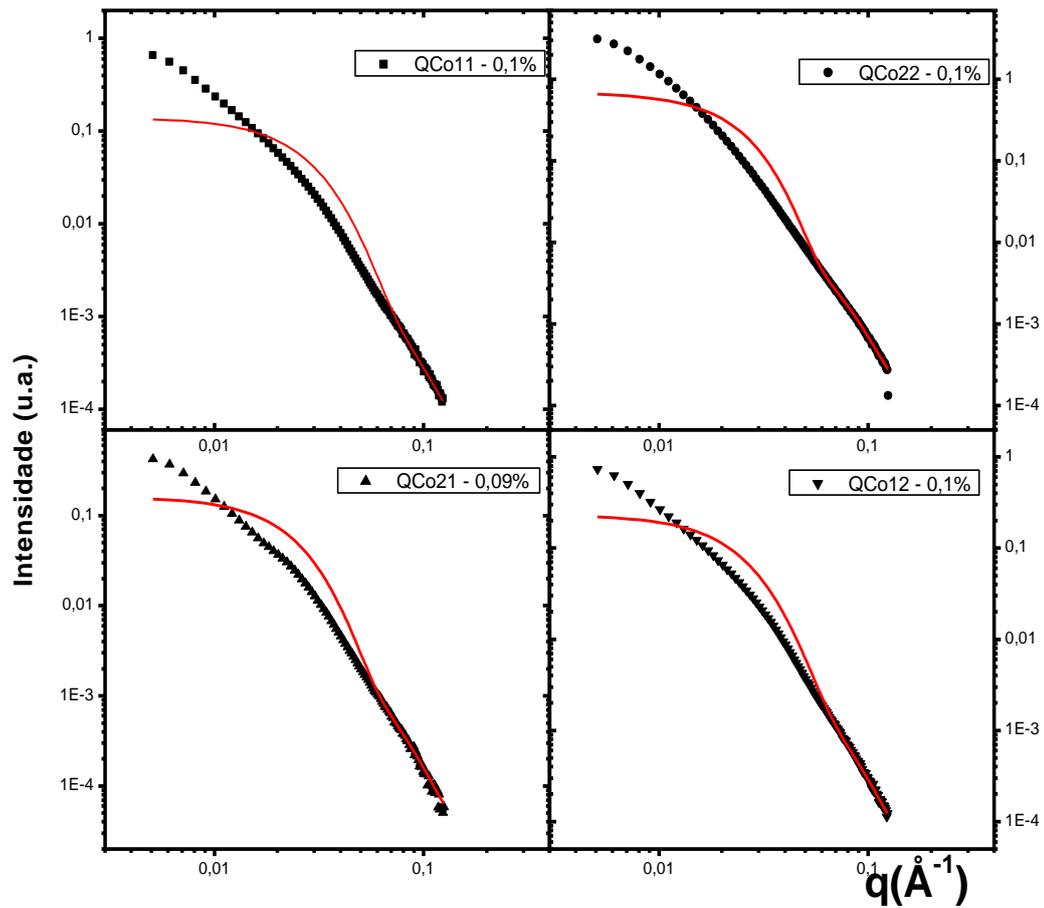
**Figura 10** – Ajuste experimental da amostra QCo22 considerando esferas monodispersas e  $d_0 = 25$  nm.

O resultado do ajuste indica fortes discrepâncias entre o cálculo e os resultados experimentais. O valor encontrado para  $d_0$  é da ordem de 25 nm, muito maior ao diâmetro médio determinado, utilizando a técnica de difração de raios x ( $D_{RX} = 13,7$  nm).

#### 4.4.2. Uma população polidispersa

Efetuamos um ajuste incluindo agora a distribuição log-normal de tamanho e o resultado, para as amostras de ferritas de cobalto em função do tamanho, é apresentado na figura 11. O efeito da polidispersão é visualizado na região de  $q$  grande, agora bem ajustada, que não apresenta mais as oscilações características de sistemas monodispersos. Entretanto, na região de  $q$ - pequenos o nosso cálculo continua apresentando discrepâncias com a intensidade experimental. Vários parâmetros podem tentar explicar essas diferenças.

Como discutido anteriormente, nossas nanopartículas são recobertas por uma camada rica em ferro e, algumas, possuem moléculas de citrato adsorvidas na superfície: isso quer dizer que são esferas não homogêneas. Além disso, as amostras podem não estar diluídas o suficiente para negligenciar as interações<sup>53</sup>. Essa diferença a pequenos valores de  $q$  pode corresponder também à presença de grandes objetos dentro da solução: esses objetos teriam de fato uma contribuição muito forte nessa zona.



**Figura 11** - Ajuste experimental das amostras de ferrita de cobalto para vários diâmetros, considerando-se o fator de forma esfera e sendo formada por um conjunto de partículas polidispersas em tamanho.

São apresentados, na tabela 4, os valores para os parâmetros  $d_0$  e  $\sigma$  determinados a partir do ajuste da intensidade espalhada, considerando-se o modelo de esferas polidispersas. Ainda essa tabela reúne os mesmos parâmetros geométricos deduzidos a partir das características da distribuição de tamanho determinadas por medidas de magnetização.

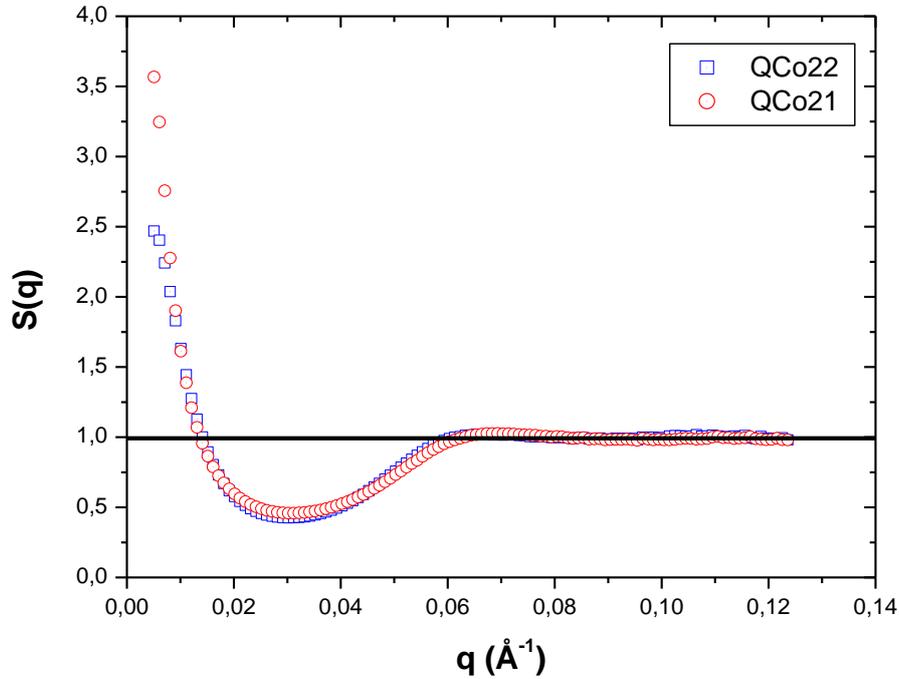
É interessante lembrar que o ajuste na figura 11 representa o “caso ideal”, ou seja, o espalhamento de uma partícula isolada. Claramente vemos na figura que ainda existe uma divergência entre os dados experimentais e o modelo utilizado. Esse desacordo é provavelmente devido ao efeito das interações entre as partículas, que pode ter admitido que estas se aglomerem, permitindo objetos espalhadores de maiores dimensões. Dividindo-se então a curva experimental pela teórica, podemos obter a curva do fator de estrutura para estas amostras (ver figura 12).

	Amostra	$D_{RX}$ (nm)	Espalhamento	
			$d_0$ (nm)	$\sigma$
Ferrita de Cobalto	QCo11	10,6	10,1	0,29
	QCo12	11,7	11,5	0,28
	QCo21	12,8	12,8	0,26
	QCo22	13,7	13,2	0,26
Ferrita de Manganês	Q2A1	11,1	11,5	0,27
	Q2B	8,5	8,8	0,25
	Q2A2	12,0	13,0	0,30
	Q1B1	7,8	7,5	0,28

**Tabela 4** - Parâmetros geométricos deduzidos utilizando o modelo de espalhamento a baixo ângulo acima mencionado, para ferrofluidos à base de nanopartículas de ferrita de cobalto e manganês de tamanhos médio diferentes.

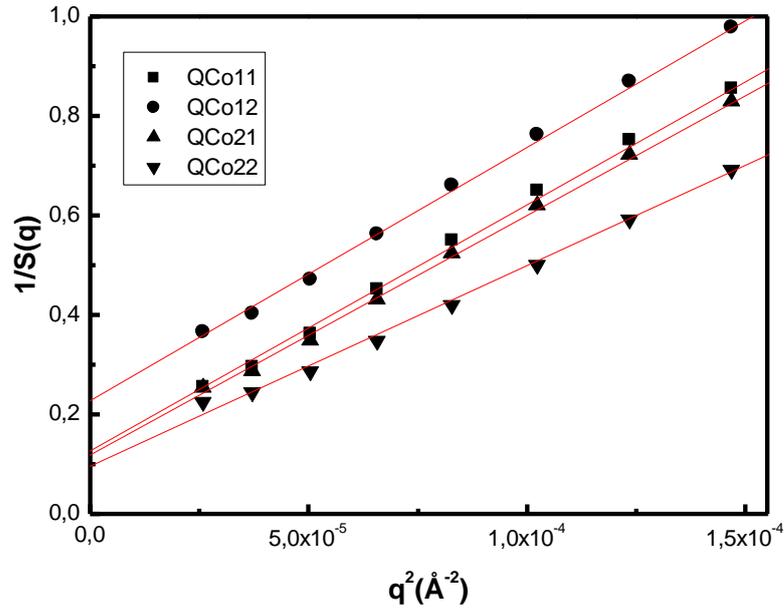
A figura 12 apresenta curvas de  $S(q)$  para algumas amostras de ferrita de cobalto. Vale ressaltar aqui que as demais amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  apresentam aspectos bastante próximos, sendo que esse comentário também é válido para as amostras à base de ferrita de manganês. A aparência da curva é característica de amostras em regime atrativo, pois à medida que  $q \rightarrow 0$ , o valor de  $S(q)$  é positivo. Os valores de  $S(q \rightarrow 0)$  indica o número médio de aglomerados na dispersão. Os valores obtidos variam de amostra para amostra,

sendo que são maiores para as amostras pequenas e menores para as amostras de maior tamanho médio, fato que pode ser explicado pela facilidade de amostras com menores diâmetros se aglomerarem, este sistema é reversível.



**Figura 12** - Fator de estrutura para algumas amostras baseadas em nanopartículas de ferrita de cobalto.

Também é importante salientar, que o vetor de onda associado ao segundo máximo pode ser relacionado com a distância média do primeiro vizinho de uma partícula pela expressão  $d = 2\pi/q$ . Nesse sentido, as curvas experimentais da figura 12 atingem o segundo máximo próximo de  $q = 0,06 \text{ \AA}^{-1}$ , o que equivale a uma distância de aproximadamente 11 nm, ou seja, praticamente o tamanho médio de uma partícula (o que significa dizer que estas estão se “tocando” formando aglomerados). Vale ressaltar também que a posição do pico independe da fração volumétrica. Dessa forma, podemos concluir, a partir da análise do fator de estrutura, que estas amostras estão em regime globalmente atrativo.



**Figura 13** –  $1/S(q)$  em função de  $q^2$  e a extrapolação para  $q = 0$ .

Medidas de espalhamento de raios X permitem quantificar a importância da flutuação da densidade, pois a compressibilidade está diretamente ligada às flutuações de densidade dentro do sistema. Supondo que à grande distância, o decrescimento espacial da correlação das flutuações é rápida, é possível escrever a função distribuição de par da seguinte forma:

$$g(r) \propto \frac{e^{-r/\xi}}{r} \quad (19)$$

Onde  $\xi$  é o comprimento de correlação do sistema. Então, o fator de estrutura pode ser escrito sobre a forma de uma Lorentziana:

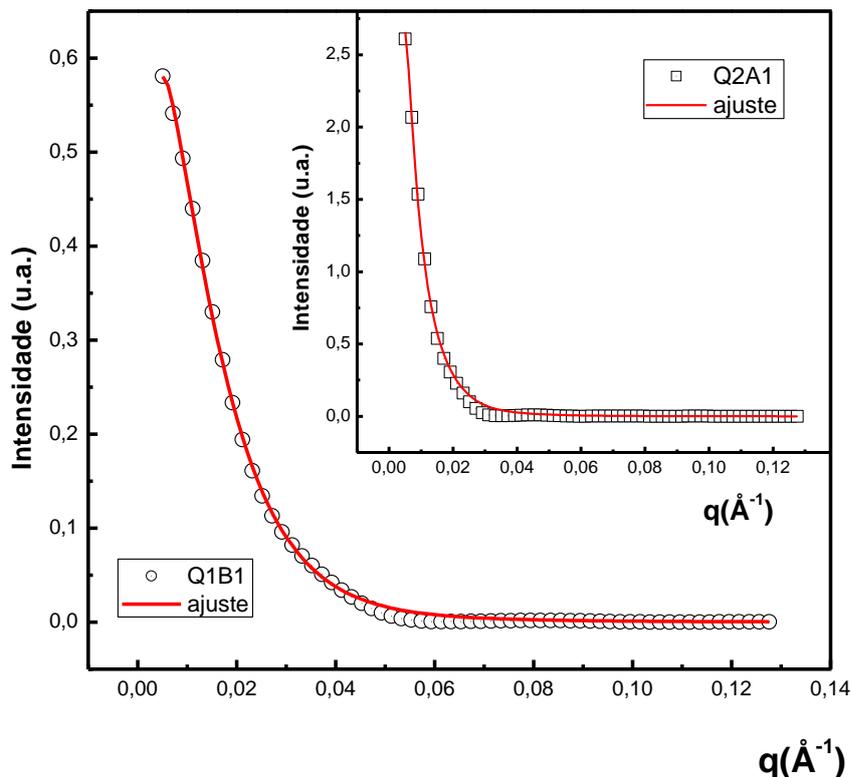
$$S(q) \propto \frac{1}{q^2 + \xi^{-2}} \quad (20)$$

A equação acima permite determinar o comprimento de correlação do sistema e, dessa forma, avaliar a importância das flutuações de correlação dentro do sistema<sup>54</sup>. Assim, o gráfico de  $1/S(q)$  em função de  $q^2$ , para pequenos valores de  $q$ , é linear (veja figura 13, no

caso da ferrita de cobalto com diferentes tamanhos e mesma fração volumétrica,  $\phi = 1,0\%$ ) e permite calcular o comprimento de correlação do sistema,  $\xi$ . Os valores calculados, próximos de 3 nm, são comparáveis com os valores obtidos da literatura para amostras de ferrofluidos à base de nanopartículas de maguemita com a mesma fração volumétrica ( $\xi = 5$  nm). Esse resultado nos mostra que as flutuações de densidades são menos intensas dentro das dispersões estudadas por nós, quando comparáveis com a região crítica (em torno de 9% para  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>55</sup>. Vale ressaltar aqui, que a localização do ponto crítico está ligado à polidispersão do sistema, no sentido de que, quanto mais polidisperso for o sistema, menor será o valor da fração volumétrica do ponto crítico. Assim, podemos concluir, que estamos bem fora dos limiares da região do ponto crítico, ou seja, não há formação de gotas nas nossas amostras.

#### 4.4.3. Duas populações de esferas monodispersas

Como vimos na figura 11 do tópico anterior, existe uma estreita diferença entre pequenos valores de  $q$ , que pode corresponder a presença de objetos maiores dentro da dispersão: isso teria uma contribuição muito forte dentro dessa zona. Dessa forma, poderemos ajustar as curvas experimentais, em regime diluído, através da equação:  $I(q) = (x \cdot V_{p,1} + (1-x) \cdot V_{p,2}) \phi \Delta \rho^2 ((x)P_1(q) + (1-x)P_2(q))$ , utilizando uma mistura de dois tipos de partículas com tamanhos diferentes ( $V_{p,1}$  e  $V_{p,2}$  são os volumes das partículas 1 e 2). Uma proporção de partículas ( $x$ ) referente à contribuição a  $q$  grandes (domínio de Porod), com diâmetros aproximadamente do tamanho obtido pela difração de raios X; e outra proporção de partículas esféricas grandes, com tamanho aproximadamente do dobro do obtido pela técnica de difração raios X. Na figura 14, podemos vislumbrar o ajuste utilizando o modelo descrito acima. Vemos que existe um bom acordo entre a curva experimental e a teórica. Os valores utilizados para as curvas ajustadas são dados na tabela 5.



**Figura 14** - Ajuste experimental para duas amostras de ferrita de cobalto, considerando um fator de forma esférico constituídos por partículas de raios  $R1$  e  $R2$ , ou seja, uma distribuição bimodal.

As esferas maiores de raio  $R2$  podem corresponder a dímeros. O fator de forma de um dímero constituído por duas esferas idênticas é próximo da soma do fator de estrutura de uma esfera e do fator de estrutura de uma esfera de raio dobrado<sup>56</sup>.

O que é interessante observar nessa tabela 5 é a última coluna, que corresponde à divisão do raio médio (determinado pela porcentagem de cada contribuição de esferas de raios  $R1$  e  $R2$ ) pelo diâmetro de raios  $X$  (na realidade, é o valor do raio de raios  $X$ ). Esse resultado está de acordo com os valores obtidos da figura 12 (fator de estrutura) para todos os ferrofluidos estudados aqui e mostra que, mesmo as amostras estando diluídas, estas estão no regime pouco repulsivo e permitem, então, a presença de alguns aglomerados na solução. Mas vale a pena ressaltar, que mesmo com esses aglomerados o fluido continua estável, ou seja, os nanogrãos não se coagularam com o decorrer do tempo.

	<i>Amostra</i>	$R_1$ (nm)	$R_2$ (nm)	% ( $R_1$ )	$R_m$ (nm)	$D_{RX}$ (nm)	$N$
Ferrita de Cobalto	QCo11	15,0	30,0	0,31	25,3	10,6	4,8
	QCo12	13,5	27,1	0,30	23,0	11,7	3,9
	QCo21	14,0	27,9	0,28	24,0	12,8	3,7
	QCo22	11,1	22,3	0,21	19,8	13,7	2,9
Ferrita de Manganês	Q2A1	12,9	25,9	0,34	21,5	11,1	3,9
	Q2B	8,6	17,2	0,37	14,0	8,5	3,3
	Q2A2	13,9	27,9	0,30	23,8	12,0	4,0
	Q1B1	7,2	14,4	0,38	11,7	7,8	3,0

**Tabela 5** – Dados utilizados para o cálculo das curvas da figura 14:  $R_1$  corresponde ao raio das menores esferas,  $R_2$  o raio das esferas maiores, a próxima coluna a porcentagem de esferas com raios  $R_1$ . Depois o raio médio, calculado utilizando as proporções de ambas contribuições. Na última coluna, temos a divisão de  $R_m$  por  $D_{RX}$ , para saber, em média, qual ( $N$ ) o número médio de partículas por aglomerado.

## 5. COMPORTAMENTO DE FASE E ESTRUTURAS DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS

### 5.1. ESTRUTURAS DE DISPERSÕES CONCENTRADAS EM CAMPO ZERO

Em nossos sistemas, a forma da partícula coloidal individual não depende da concentração. Ainda, consideramos que os pequenos agregados que estão presentes em dispersão também não são modificados pelo aumento da fração volumétrica de partícula. Essa hipótese parece razoável, pois as interações interpartículas são globalmente repulsivas ( $A_2 > 0$ ).

O fator de estrutura  $S(q, \phi)$  traduz a estrutura do colóide, ou seja, a distribuição espacial dos centros de massa das nanopartículas, cada uma submetida às interações

mútuas com outras. Em valores de  $q$  altos, o fator de estrutura é independente de  $q$  e de  $\phi$  e vale 1; no limite dos pequenos valores de  $q$ , o fator de estrutura pode ser expandido em  $q^2$  como vamos ver agora<sup>32</sup>.

### 5.1.1. Elementos de análise do fator de estrutura em campo zero

Inicialmente, é possível escrever a densidade de energia livre da solução coloidal como uma expansão de Ginzburg-Landau em  $\phi$  e  $\delta\phi$ <sup>57</sup>. A variação de  $f$ , até a segunda ordem em flutuações de concentração se expressa:

$$\frac{1}{2}\delta^2 f = \frac{1}{2\phi} \frac{\partial \Pi}{\partial \phi} (\delta\phi)^2 + \frac{b_0}{2} (\nabla(\delta\phi))^2 \quad (21)$$

onde  $\Pi$  é a pressão osmótica da solução definida na seção 2.1. Esse funcional da energia descreve as flutuações de concentração no limite do *continuum*. O segundo termo é o custo energético das inhomogeneidades espaciais. Expressando-se a energia livre por meio de seus componentes de Fourier  $\delta\phi_q = \frac{1}{\sqrt{V}} \int \delta\phi \exp(i\vec{q}\cdot\vec{r}) dV$  das flutuações de concentração, o fator de estrutura em valores pequenos de  $q$  pode ser escrito<sup>32</sup>:

$$S^{-1}(q, \phi) = \frac{\phi V_w}{\langle |\delta\phi_q|^2 \rangle} = \frac{V_w}{k_B T} \left( \frac{\partial \Pi}{\partial \phi} + b_0 q^2 \phi \right) \quad (22)$$

É importante ressaltar que quando  $q \rightarrow 0$ ,  $S(q, \phi)$  é proporcional à compressibilidade osmótica da solução coloidal.  $\frac{\partial \Pi}{\partial \phi}$  é, geralmente, escrito em valores pequenos de  $\phi$  por intermédio de uma expansão do virial:

$$\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \cong k_B T \left[ \frac{1}{V_w} + 2\rho^2 A_2 N_a \phi \right] \quad (23)$$

$\rho$  sendo a densidade da partícula,  $A_2$  o segundo coeficiente do virial relativo à pressão osmótica e  $N_a$  constante de Avogadro. Combinando essas duas últimas equações, o fator de estrutura é dado por:

$$S^{-1}(q, \phi) \cong 1 + K_T \phi (1 - q^2 \kappa_0^{-2}) \quad (24)$$

onde  $K_T = 2\rho^2 A_2 V_w N_a$  e  $-K_T \kappa_0^{-2} = \frac{b_0 V_w}{k_B T}$ ,

$\kappa_0^{-1}$  sendo um comprimento característico e  $V_w$  o volume descrito por  $R_w$  na equação 22 no capítulo 2. Aqui, o potencial interpartícula é globalmente repulsivo,  $K_T$  é positivo e  $b_0$  negativo. Nesse caso, em  $q \rightarrow 0$ , não existe domínio de correlação associado às flutuações de concentração. O caso oposto corresponderia a flutuações de grande escala e a um sistema próximo da separação de fase. As flutuações de posição das partículas correspondem aqui a flutuações individuais associadas a uma correlação da ordem de  $\kappa_0^{-1}$ .

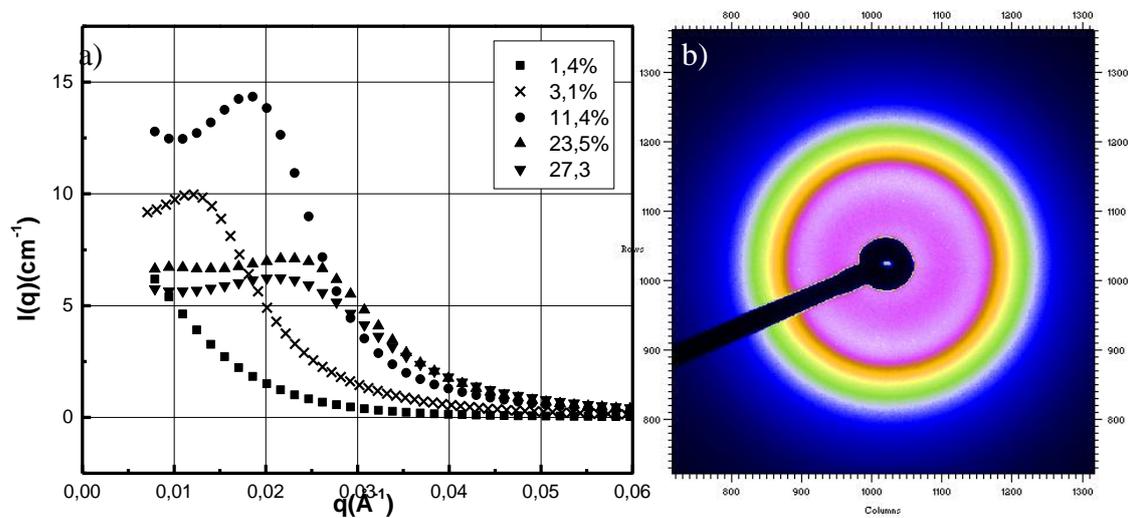
É importante ressaltar o significado do comprimento  $\kappa_0^{-1}$ . Nesse sentido, pode ser introduzida a função de correlação direta  $C(q) = \frac{V_w}{\phi} [1 - S^{-1}(q, \phi)]$ .  $C(q)$  é a transformada de Fourier de  $C(r)$ , função relacionada com o potencial interpartícula  $V(r)$ : em primeira aproximação  $C(r) = -V(r)/k_B T$ . Se  $V(r) \approx \frac{\exp(-\kappa_0 r)}{r}$  com um alcance do potencial  $\kappa_0^{-1}$ , então  $C(q) = -V_w K_T (1 - q^2 \kappa_0^{-2})$ .

Entretanto, a descrição do potencial interpartícula é mais complicada por várias razões: os objetos espalhadores não são pontuais, eles têm uma extensão espacial e o tamanho finito das nanopartículas não pode ser desprezado. Este potencial é uma combinação de repulsão entre esferas duras (ED), atração de Van der Waals (VdW), repulsão eletrostática (elec) e interação dipolar (dip). Portanto, é possível escrever  $\kappa_0^{-2} = \sum A_i \kappa_i^{-2}$ , onde os coeficientes  $A_i$  são característicos de cada tipo de interação  $i$ . Em todos os casos,  $\kappa_0^{-1}$  é característico do alcance das interações entre partículas; se a

concentração de sal é baixa (baixa força iônica),  $\kappa_{elec}^{-1}$  domina. Devido ao tamanho finito das partículas,  $\kappa_{elec}^{-1}$  não é exatamente o comprimento de Debye, mas depende dele. Se a concentração de sal é alta,  $A_{elec}$  é desprezível; se  $A_{vdW}$  e  $A_{dip}$  são desprezíveis quando comparado com  $A_{ED}$ , então  $\kappa_0^{-1}$  se reduz a  $\kappa_{ED}^{-1} = d / \sqrt{10}$ , d sendo o diâmetro das esferas duras.

### 5.1.2. Intensidade espalhada e fatores de estrutura

Inicialmente, é importante notar que para todas as amostras, de fração volumétrica de partículas variando tipicamente entre 9 % e 30 %, o espalhamento em ausência de campo é sempre isotrópico como mostra a Figura 15b, no caso da amostra RFCo2 ( $\phi = 23,5\%$ ). A intensidade  $I(q, \phi)$  obtida após obter a média calculada em um anel de raio  $q$  constante é dada na Figura 15<sup>a</sup>, no caso da mesma amostra em várias concentrações.

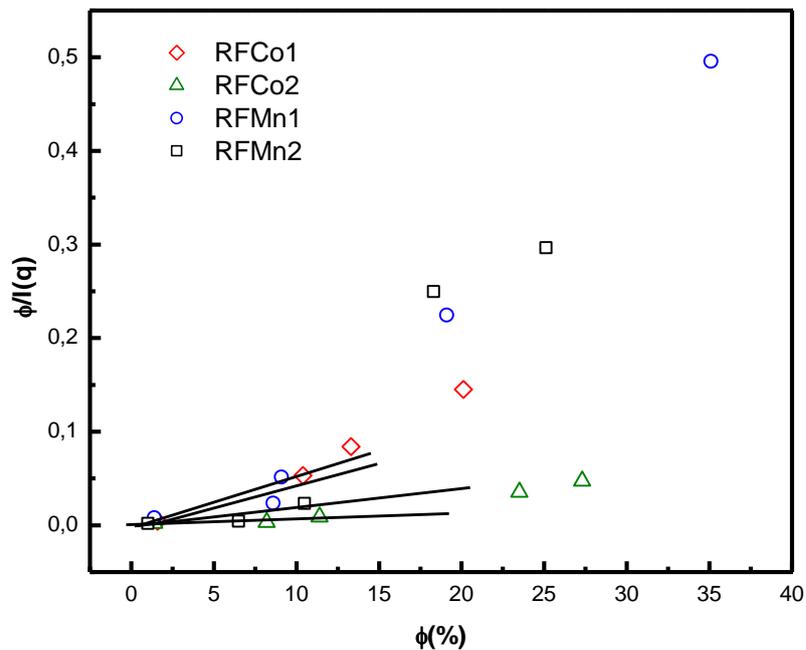


**Figura 15:** a) Intensidade  $I(q, \phi)$  da amostra RFCo2 em concentrações diferentes. Até  $\phi = 11,4\%$  as amostras são líquidas e para  $\phi \geq 23,5\%$ , as amostras se apresentam na forma de um sólido, do ponto de vista macroscópico. b) Padrão 2D da amostra RFCo2 com  $\phi = 23,5\%$ , sem aplicação de campo externo.

Na fração volumétrica de partículas igual a 1,4%, a intensidade espalhada é uma função decrescente de  $q$ , de forma monótona, e apresenta para os maiores  $\phi$ , um pico de correlação em valores intermediários do vetor de espalhamento. Nas frações volumétricas de  $\phi = 3,1\%$  e  $\phi = 11,4\%$ , a intensidade é uma função crescente da fração volumétrica de nanopartículas, qualquer que seja o valor de  $q$ . Nesses casos, as amostras escoam e se

apresentam líquidas. No caso dos dois últimos valores,  $\phi = 23,5\%$  e  $\phi = 27,3\%$ , é observado um colapso do pico da intensidade espalhada e as amostras se apresentam em uma fase sólida, pelo menos do ponto de vista macroscópico.

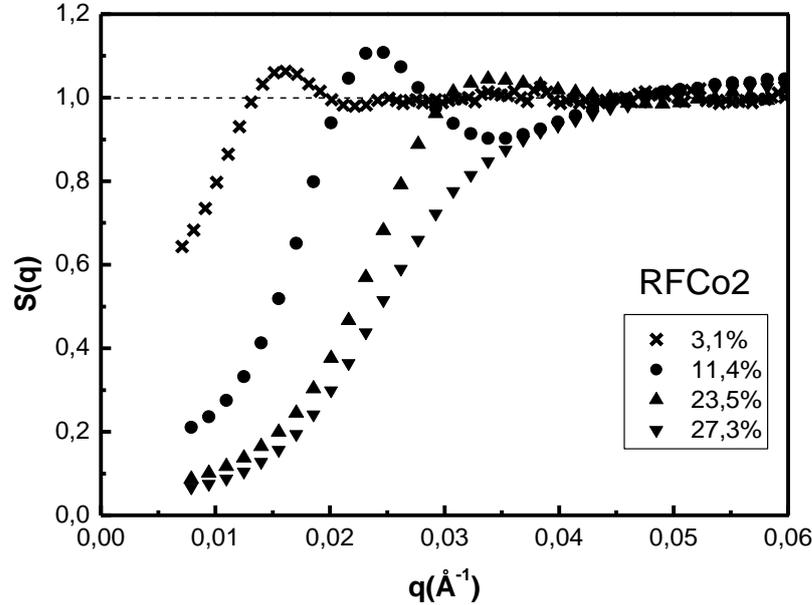
Um ajuste linear de  $[\phi/I(q, \phi)]$  versus  $\phi$  pode ser realizado em  $q \rightarrow 0$  permitindo determinar ambos o sinal e o valor do parâmetro de interação  $K_T$  e, portanto do segundo coeficiente do virial<sup>58,59,60</sup>. Quando  $q \rightarrow 0$ ,  $F(q)$  vale 1 e  $[\phi/I(q, \phi)]_{q_{min}}$  é assimilado a  $\lim_{q \rightarrow 0} [\phi/I(q, \phi)] = (1/\Delta l^2 V_w) S^{-1}(q=0, \phi)$ . Este resultado é ilustrado pela Figura 16 no caso das amostras com concentrações variáveis, onde o valor da intensidade é obtido em  $q_{min} = 0,008 \text{ \AA}^{-1}$ . No regime inicial linear de pequenas frações de volume (linhas contínuas), a inclinação é proporcional ao segundo coeficiente do virial.



**Figura 16:**  $(\phi/I)_{q \rightarrow 0}$  em função da fração volumétrica de partículas. No regime inicial linear (linhas contínuas), a inclinação é proporcional ao segundo coeficiente do virial.

No caso das quatro amostras aqui investigadas, o coeficiente deduzido  $K_T$  é positivo assim como o segundo coeficiente do virial  $A_2$ , um resultado que indica que globalmente o potencial interpartícula é repulsivo. Ainda esse resultado é confirmado pelo perfil do fator de estrutura das soluções obtidas. Sua extração é efetuada utilizando-se a curva de espalhamento obtido para o menor valor de  $\phi$ . O comportamento dos fatores de

estrutura em função da fração volumétrica é tipicamente representado pela figura 17 que apresenta os resultados obtidos no caso da amostra RFeCo2.



**Figura 17:** Fatores de estrutura das amostras RFeCo2 em concentrações variáveis

Inicialmente, o aumento de fração volumétrica, de 3,1 % para 11,4 %, conduz a uma organização da estrutura da dispersão comprovada por meio da intensidade do pico de correlação que é uma função crescente da concentração. Ainda, a compressibilidade, que varia como  $S^{-1}(0, \phi)$ , aumenta com  $\phi$ . Essas características reforçam o resultado já indicado pelo sinal positivo de  $K_T$ , e são típicas de regime globalmente repulsivo de interações associado a uma estrutura do tipo líquido. A essa modificação da amplitude junta-se também um deslocamento do vetor de onda  $q_{max}$  do máximo para maiores valores. Já que  $q_{max}$  corresponde à distância média de separação entre partículas  $r_{max} = 2\pi/q_{max}$ , o aumento da concentração induz logicamente a uma aproximação das partículas. Esse comportamento está claramente evidenciado pelas distâncias interpartículas determinadas e coletadas na tabela 6 para todas as amostras aqui investigadas. Ainda essa distância entre primeiro vizinho pode ser calculada por meio da relação  $r_{viz} = (V_p/\phi)^{1/3}$ . Utilizando-se a fração volumétrica (ver seção 4.2.) e o tamanho  $d_0$  das nanopartículas determinado pelo fator de forma, os resultados obtidos estão de acordo com as distâncias interpartículas deduzidas da posição do pico de correlação (ver tabela 6).

<i>Amostra RFCo1, d<sub>RX</sub> = 6,5 nm</i>					<i>Amostra RFCo2, d<sub>RX</sub> = 12,9 nm</i>				<i>Estado da Dispersão</i>
	$\phi$ (%)	$q_{max}$ (Å)	$r_{max}$ (Å)	$r_{viz}$ (Å)	$\phi$ (%)	$q_{max}$ (Å)	$r_{max}$ (Å)	$r_{viz}$ (Å)	
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,6	-	-	-	3,1*	0,0161	389,5	352,2	L
	9,9	0,0254	247,4	205,5	11,4	0,0242	259,6	228,1	L
	13,3	0,0347	181,1	186,2	23,5	0,0351	179,0	179,3	S
	20,1	0,0427	147,1	162,3	27,3	-	-	170,5	S
<i>Amostra RFMn1, d<sub>RX</sub> = 7,0 nm</i>					<i>Amostra RFMn2, d<sub>RX</sub> = 12,5 nm</i>				<i>Estado da Dispersão</i>
	$\phi$ (%)	$q_{max}$ (Å)	$r_{max}$ (Å)	$r_{viz}$ (Å)	$\phi$ (%)	$q_{max}$ (Å)	$r_{max}$ (Å)	$r_{viz}$ (Å)	
<b>MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	8,6	0,02676	234,8	235,0	10,5	0,0225	278,4	271,1	L
	19,1	0,03762	167,0	180,1	18,3	-	-	225,3	S
	35,1	0,04485	140,1	147,0	25,1	-	-	202,8	S

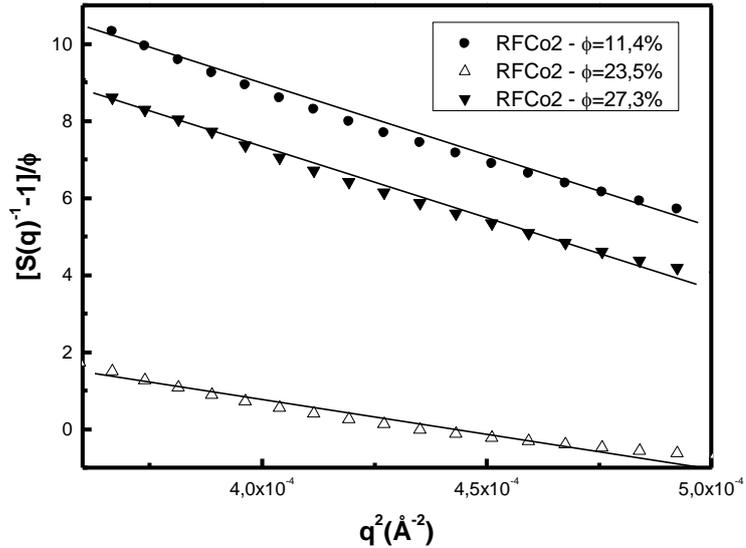
**Tabela 6:** Valores da distância média entre partículas, deduzidos da posição do pico de correlação ( $r_{max}$ ) comparados com valores calculados a partir do volume e da fração volumétrica de partículas ( $r_{viz}$ ). (L) corresponde a amostras em fase líquida. (S) corresponde a amostras se apresentando em uma fase sólida do ponto de vista macroscópico

No caso das amostras se encontrando em fase sólida, o fator de estrutura obtido apresenta um perfil similar aos fatores de estrutura das fases líquidas; entretanto a intensidade do pico de correlação é menor que em fases líquidas e para os maiores valores da concentração, é observado um colapso tanto da intensidade espalhada (ver figura 15a.), quanto do pico de correlação (ver figura 17). Esse mesmo efeito é observado em todas as nossas amostras, como no caso de soluções muito concentradas de partículas de maguemita<sup>32,61,62</sup>.

### 5.1.3. Comprimento característico de correlação

O fator de estrutura  $S(q, \phi)$  das soluções coloidais pode também ser utilizado quando  $q \rightarrow 0$  para determinar o coeficiente  $b_0$  do termo de flutuação da expansão da energia livre que é diretamente relacionado com o comprimento característico  $\kappa_0^{-1}$  da

equação 24. A função  $\left(\frac{1}{\phi}\right)[S^{-1}(q, \phi) - 1] = -C(q)/V_w$  é representada em função de  $q^2$ , na figura 23, no caso da amostra RfCo2 para vários valores da fração volumétrica de partículas. Mais uma vez esse comportamento é aqui ilustrado, no caso específico dessa amostra, entretanto as três outras apresentam o mesmo perfil.



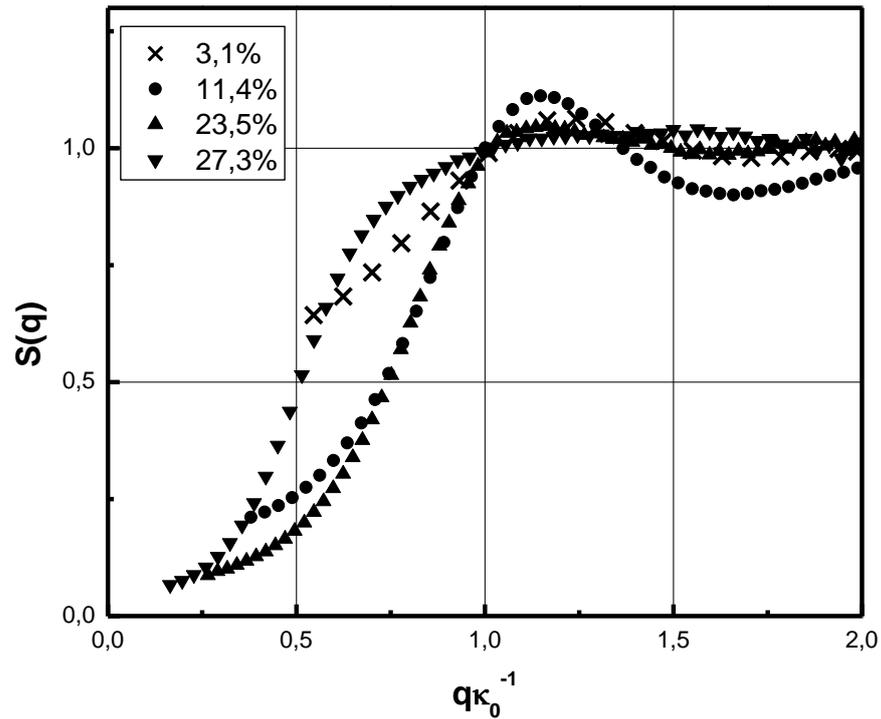
**Figura 23** – Representação da função  $[S^{-1}(q, \phi) - 1]/\phi$  versus  $q^2$  no caso da amostra RfCo2 em várias concentrações

A Figura 23 mostra que, em pequenos valores de  $q$ , até um valor máximo de  $q \approx 0,022 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $-C(q, \phi)/V_w$  decresce linearmente como função de  $q^2$ , de um valor  $K_T$  em  $q = 0$  e com uma inclinação igual a  $b_0 V_w / k_B T = -K_T \kappa_0^{-2}$  (ver equação 24). Os valores do parâmetro de interação  $K_T$  e do comprimento característico de correlação  $\kappa_0^{-1}$  são apresentados na tabela 7

Amostras	RfCo1			RfCo2			RfMn1			RfMn2	
$\phi$ (%)	9,9	13,3	20,1	11,4	23,5	27,3	8,6	19,1	35,1	10,5	18,1
$K_T$	16,0	9,5	5,1	10,4	8,8	1,6	25,0	7,5	3,8	21,2	2,7
$\kappa_0^{-1}$ (Å)	49,5	35,0	27,4	48,1	33,5	20,8	45,1	31,5	25,0	50,9	37,0

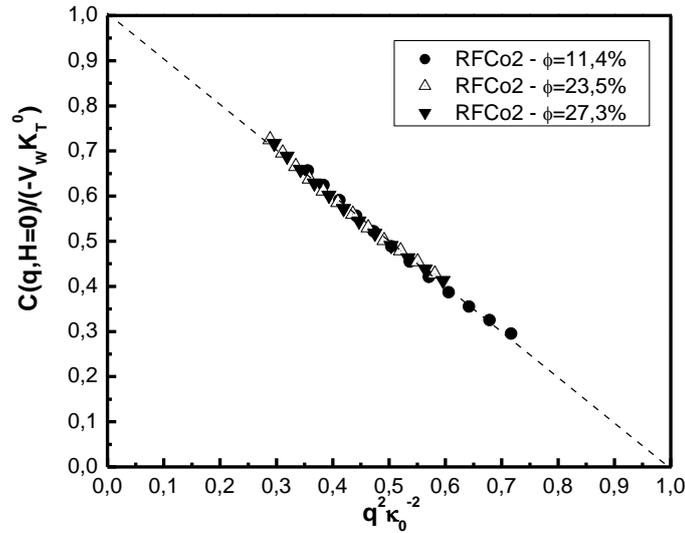
**Tabela 7** – Parâmetro de interação  $K_T$  e comprimento característico de correlação  $\kappa_0^{-1}$  determinados a partir das curvas de espalhamento

A determinação do comprimento característico de correlação  $\kappa_0^{-1}$  permite reescalar os fatores de estruturas  $S(q, \phi)$ ; quando representadas em função de  $q\kappa_0^{-1}$ , todas as curvas se cruzam em  $q\kappa_0^{-1} = 1$  onde  $S(q, \phi) \approx 1$  como verificado pela figura 24.



**Figura 24** – Fatores de estrutura  $S(q, \phi)$  em função do parâmetro reduzido  $q\kappa_0^{-1}$  no caso da amostra RFCO2 em varias concentrações

Ainda, a representação de  $-C(q, \phi)/K_T V_w$  versus  $q^2 \kappa_0^{-2}$  fornece, qualquer que seja a fração volumétrica de partículas, uma curva mestre linear no intervalo  $0 < q\kappa_0^{-1} < 1$  como ilustrado pela figura 25 no caso da amostra RFCo2.



**Figura 25** – Função de correlação direta  $-C(q)/K_T V_w = [S^{-1}(q, \phi) - 1]/K_T \phi$  em função de  $q^2 \kappa_0^{-2}$ . A linha contínua.

Essas duas representações mostram por um lado que a equação 24, que expressa o fator de estrutura, é válida até  $q = \kappa_0$ , ou seja, para valores de  $q$  maiores que o esperado, e consolidam por outro lado a determinação experimental de  $\kappa_0^{-1}$ . Qualquer que seja a amostra e sua fração volumétrica de partículas,  $b_0$  é negativo,  $K_T > 0$  e  $\kappa_0^{-1}$  é, portanto definido. Os valores de  $\kappa_0^{-1}$  reunidos na tabela 7 mostram que o alcance das interações globalmente repulsivas diminui com o aumento da fração volumétrica, mesmo após a transição para o vidro coloidal. Esses valores ainda se comparam com os valores obtidos para partículas de maguemita<sup>32,61,62</sup>.

#### 5.1.4. Estrutura das soluções coloidais e transição líquido sólido

A análise que acabamos de apresentar mostra que mesmo as amostras que são macroscopicamente sólidas apresentam um fator de estrutura com perfil de líquido. Portanto, a estrutura das fases sólidas obtidas corresponde a uma estrutura amorfa: trata-se de um vidro coloidal. Essa observação é coerente com várias investigações similares efetuadas em soluções concentradas de nanocolóides magnéticos a base de maguemita<sup>61,62</sup>. Ambos resultados são consistentes com previsões teóricas que indicam a ausência de

transição entre a fase líquida e o cristal coloidal, quando a polidispersão ultrapassa um valor crítico da ordem de 12 %<sup>63,64</sup>. É importante ressaltar que em todas as dispersões investigadas, nesse trabalho, a polidispersão é sempre superior a 30 %.

Ainda, nessas fases sólidas, se  $q_{max}$  é maior (menor distância média interparticular), quando comparado com as fases concentradas líquidas, a amplitude do pico de correlação é menor. Essa observação, que vai ao contrário de nossa intuição, é sistemática e indica que as fases sólidas obtidas são menos organizadas que os líquidos. O colapso do pico de correlação observado em todos os casos, a partir de uma dada concentração poderia ser associado a um fenômeno de segregação da dispersão em microdomínios com densidades e polidispersão diferentes. Nesse caso, a segregação poderia induzir a uma contribuição ao espalhamento, relativa a um meio não homogêneo que causaria a diminuição da amplitude do pico de correlação. Vale salientar que resultados teóricos<sup>65</sup> e simulações por dinâmica molecular<sup>66</sup> mostraram que a polidispersão induz um fracionamento da dispersão em *clusters* ou microdomínios por um lado de pequenas partículas rápidas e por outro lado de partículas grandes e lentas. Tal fenômeno de segregação seria, portanto, acompanhado de heterogeneidades dinâmicas.

## 5.2. TRANSIÇÃO DE FASE LÍQUIDO-GÁS INDUZIDA POR CAMPO

### 5.2.1. Introdução

A estabilidade coloidal dos ferrofluidos em presença de um campo magnético externo pode ser investigada (observações por microscopia ótica, por exemplo) e relacionada, via medidas de espalhamento em baixo ângulo, com a estrutura local da dispersão. Atualmente, os estudos já efetuados, mais particularmente em dispersões de nanopartículas de maguemita, permitem deduzir que três situações distintas podem ser encontradas para um ferrofluido inicialmente monofásico em campo zero<sup>58,59</sup>:

- i) a repulsão interpartículas é tão grande que um campo aplicado não tem nenhum efeito tanto na estabilidade coloidal, quanto no fator de estrutura do nanocolóide. Essas situações correspondem ao caso das altas pressões osmóticas;

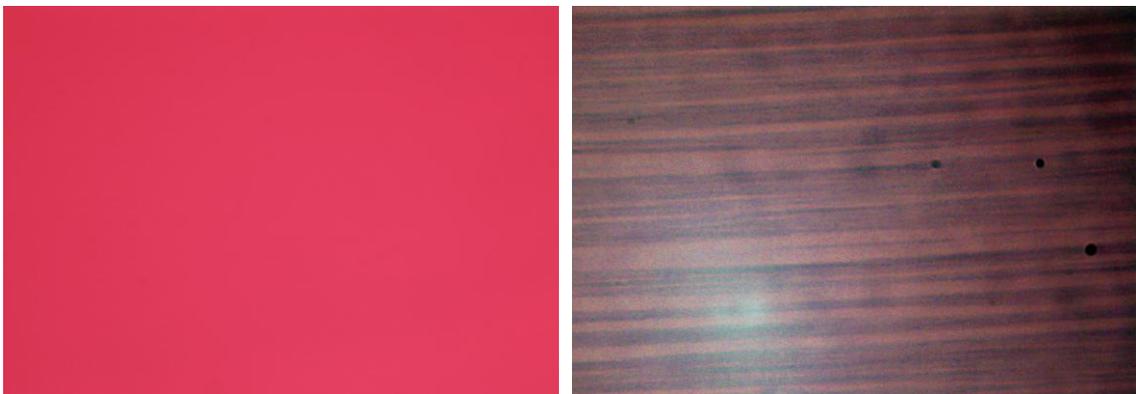
ii) a repulsão interpartícula é pouco intensa e, nesse caso, um campo magnético (tanto quanto uma diminuição de temperatura) pode induzir a uma separação de fase coloidal. Isto conduz (ver seção 2.2.3) a observação de agulhas alongadas ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) de fase líquida concentrada em coexistência com uma fase diluída. Este caso corresponde às pressões osmóticas da região crítica onde  $K_T$  é negativo;

iii) um caso intermediário é quando o balanço das interações interpartículas em campo zero é globalmente repulsivo, onde  $K_T$  é positivo, e permanece repulsivo sob aplicação de campo.

Do ponto de vista experimental, foi demonstrado há mais de vinte anos e confirmado, mais recentemente, que o fator de estrutura de um colóide magnético pode ser anisotrópico<sup>67,68</sup>. Entretanto, nesses trabalhos, a fase do sistema coloidal não é claramente estabelecida. Nesse contexto, realizamos experimentos de espalhamento em baixo ângulo na presença de um campo magnético externo na amostra QCo22 ( $\phi = 1\%$ ), à base de nanopartículas de ferrita de cobalto.

### 5.2.2. Estabilidade da dispersão em presença de campo

A figura 26 apresenta duas fotos de microscopia ótica, em ausência e em presença de um campo magnético externo.

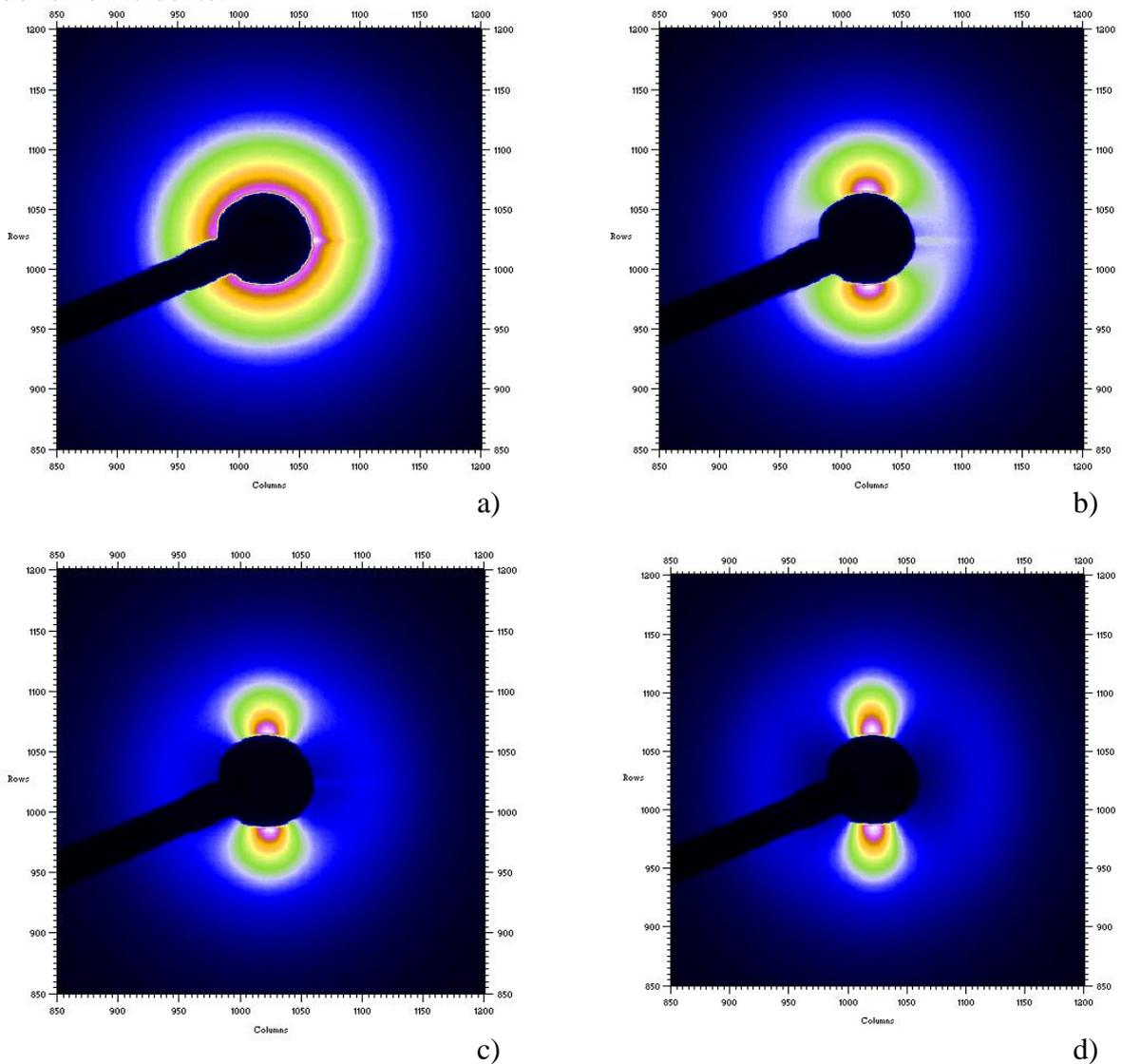


**Figura 26** – Imagem por microscopia ótica da solução em ausência de campo (esquerda) e em presença de uma campo magnético aplicado horizontalmente (direita).

A imagem obtida em ausência de campo apresenta uma dispersão aparentemente monofásica, sem a presença de gotas concentradas. A aplicação de um campo magnético externo, aplicado horizontalmente, desestabiliza a dispersão monofásica em  $H = 0$  e surgem longas linhas de uma fase densa em um meio diluído paralelamente à direção do campo externo.

### 5.2.3. Padrões bidimensionais de espalhamento

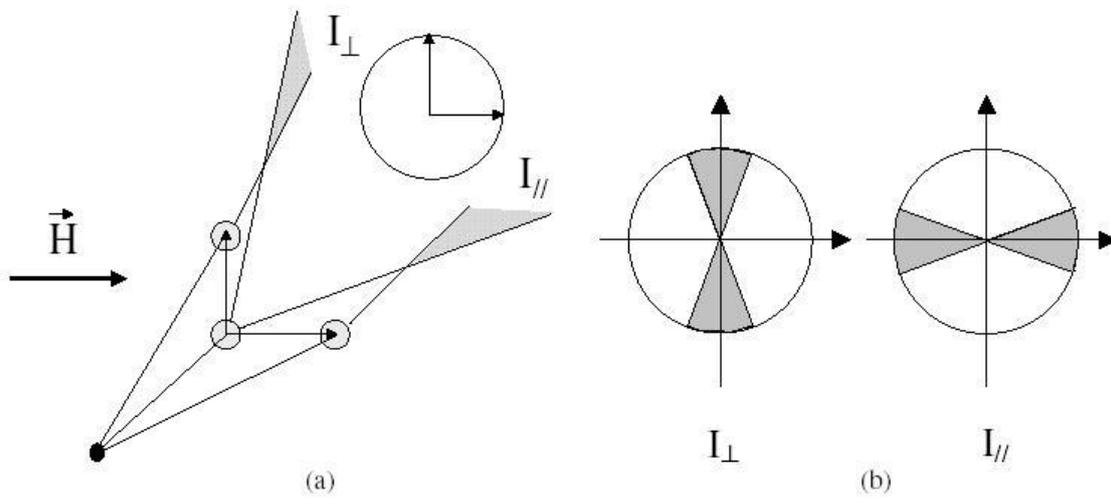
A figura 22 apresenta os padrões bidimensionais de espalhamento obtidos em campo zero (a) e em presença de um campo externo de intensidade variada (b, c e d, respectivamente, 47, 103 e 538 mT), aplicado perpendicularmente à direção de propagação do feixe incidente.



**Figura 22** - Padrões bidimensionais de espalhamento de raios X para um ferrofluido à base de nanopartículas de ferrita de cobalto (QCo22) de fração volumétrica 1 %. a) Sem a aplicação de um campo magnético externo; b, c, d. Com a aplicação de um campo magnético externo de 47, 103 e 538 mT, respectivamente.

Em campo zero, o padrão bidimensional é isotrópico, como já mencionado na seção anterior. Quando se aplica um campo magnético, as partículas da dispersão, globalmente superparamagnética, se orientam paralelamente ao campo e os padrões de espalhamento se tornam anisotrópicos, anisotropia que aumenta com a intensidade do campo aplicado.

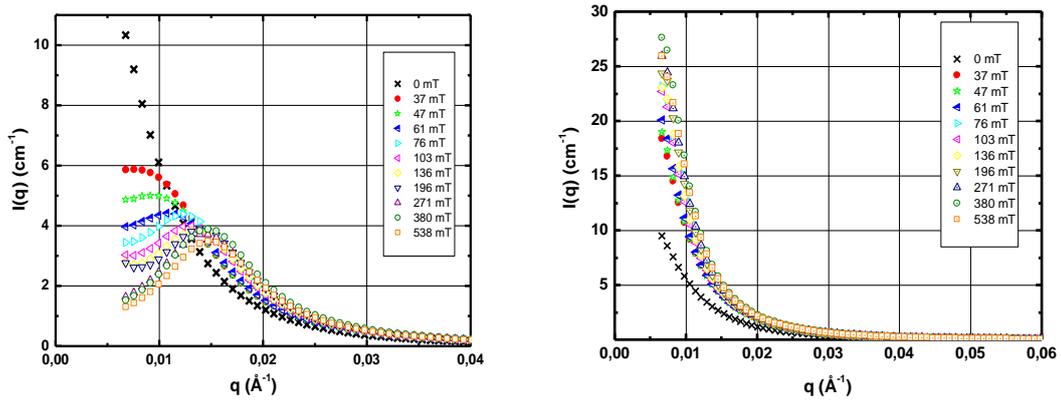
Os espectros bidimensionais sendo anisotrópicos, não podem integrar toda a superfície do detector para a obtenção dos espectros  $I(q)$ . Portanto, os espectros anisotrópicos foram reunidos, como apresentado na figura 23, em regiões do detector correspondentes aos setores angulares associados às direções paralela ( $I_{//}$ ) e perpendicular ( $I_{\perp}$ ) ao campo aplicado.



**Figura 23** – Espalhamento em baixo ângulo em presença de um campo magnético externo. (a) Intensidades perpendicular e paralela ao campo aplicado. (b) os espectros nas direções paralela e perpendicular são agrupados nas regiões do detector representadas em cinza.

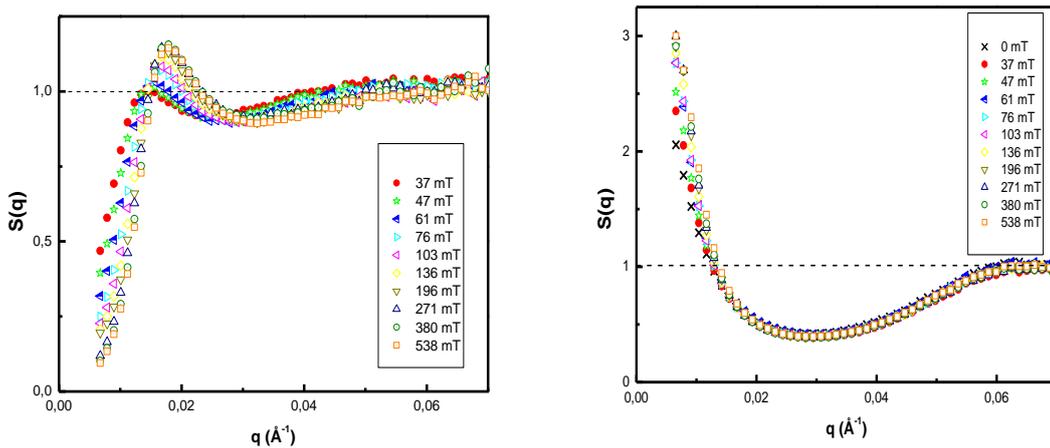
#### 5.2.4. Intensidade espalhada e fatores de estrutura

A figura 24 mostra a intensidade espalhada nas direções perpendicular e paralela ao campo aplicado, em função do vetor de onda, obtida após integração em um setor angular de  $\pm 20^\circ$ . Claramente, dois comportamentos distintos são evidenciados. Quando  $I_{//}(q, H)$  decresce de forma monótona,  $I_{\perp}(q, H)$  não apresenta variações monótonas. Portanto, a anisotropia de  $I(q)$  deve ser relacionada a uma anisotropia do fator de estrutura. Ainda,  $I_{//}(q \rightarrow 0, H)$  aumenta com o aumento do campo enquanto  $I_{\perp}(q \rightarrow 0, H)$  diminui.



**Figura 24** – Curvas de espalhamento nas direções perpendicular ( $I_{\perp}$ ) e paralelo ( $I_{\parallel}$ ) ao campo aplicado à esquerda e à direita, respectivamente.

A figura 25 compara o fator de estrutura isotrópico  $S(q)$ , obtido em  $H = 0$ , com os fatores correspondentes em presença do campo aplicado,  $S_{\parallel}(q, H) = I_{\parallel}(q, H)/P(q)$  e  $S_{\perp}(q, H) = I_{\perp}(q, H)/P(q)$ , onde  $P(q)$  é o fator de forma, independente do campo, determinado de acordo com o tamanho do nanocrystal. Nesse sentido, é importante notar que  $I_{\perp}(q, H)$  é sempre inferior à intensidade teórica de uma solução de nanopartículas não interativas, um resultado que traduz em média a ausência de aglomerados induzidos pelo campo aplicado. A Figura 25 mostra que a dispersão apresenta uma estrutura anisotrópica.



**Figura 25** – Fatores de estrutura nas direções perpendicular ( $S_{\perp}$ ) e paralelo ( $S_{\parallel}$ ) ao campo aplicado à esquerda e à direita, respectivamente.

Na direção perpendicular ao campo, a estrutura observada é uma estrutura de líquido com uma interação interpartícula globalmente repulsiva. O fator de estrutura

$S_{\perp}(q, H)$  apresenta um pico de correlação cuja intensidade aumenta e cuja posição se desloca no sentido dos maiores valores de  $q$ , à medida em que o campo aumenta. Esse comportamento indica um líquido mais concentrado e mais estruturado. A tabela 8 apresenta em função do campo aplicado, a posição do pico de correlação  $q_{max}$  e a distância média interpartícula  $r_{max}$  deduzida. Os valores devem ser comparados com a distância média deduzida da fração volumétrica da solução monofásica em campo zero  $r_{viz} \approx 645 \text{ \AA}$ . Ainda  $S_{\perp}(q \rightarrow 0, H)$  diminui com o aumento do campo traduzindo uma diminuição da compressibilidade, à medida em que o sistema se torna mais repulsivo e mais concentrado.

$H \text{ (mT)}$	$q_{max}(\text{\AA})$	$r \text{ (\AA)}$
538	0,01818	345,6
380	0,01739	361,3
271	0,01707	368,0
196	0,01700	369,6
136	0,01675	375,1
103	0,01628	386,0
76	0,01612	389,8
61	0,01564	401,7
47	0,01500	418,9
37	0,01430	439,4

**Tabela 8** - Posição do pico de correlação  $q_{max}$  e distância média interpartícula  $r_{max}$  deduzida em função do campo aplicado.

Na direção paralela ao campo aplicado, o comportamento observado é típico de um sistema com interação interpartícula globalmente atrativa. O aumento do fator de estrutura em  $q$  pequenos indica um aumento importante da compressibilidade. Ainda a posição do pico de correlação é deslocada para alto valor de  $q$ , independente da intensidade do campo aplicado e sua intensidade é pequena. O valor da distância média interpartícula é da ordem de  $100 \text{ \AA}$  que corresponderia ao contato de duas partículas, como em um sistema de esferas duras. Portanto, a soma das interações é dominada, em muito curto alcance, por repulsões. O forte aumento da compressibilidade indica que, para distâncias mais importantes, as interações são globalmente atrativas. Ainda é importante notar que a anisotropia de  $S(\vec{q})$  é

mais pronunciada em valores pequenos de  $q$ , um resultado que sugere uma anisotropia de compressibilidade e, portanto de flutuações espaciais de concentração.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> P. N. Pusey, Colloidal suspensions, in “Liquids, Freezing and Glass Transitions”, J-P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin (eds), North Holland (Amsterdam),765 (1991).
- <sup>2</sup> C. F. Tejero, A. Daanoun, H. N. W. Lekkerkerker, M. Baus, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 752 (1994).
- <sup>3</sup> C. F. Tejero, A. Daanoun, H. N. W. Lekkerkerker, M. Baus, *Phys. Rev.E* **51**, 558 (1995).
- <sup>4</sup> G. Meriguet, E. Dubois, V. Dupuis, R. Perzynski, *J. Phys :Condens. Matter* **18**, 10119 (2006).
- <sup>5</sup> E. Dubois, R. Perzynski, F. Boué, V. Cabuil, *Langmuir* **13**, 5617 ( 2000).
- <sup>6</sup> P. G. de Gennes, P. A. Pincus, *Phys. Kondes. Materie* **11**, 189 (1970).
- <sup>7</sup> J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, *J. Colloid Interface Sci.* **132**, 43 (1989).
- <sup>8</sup> E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski, Structural analogy between aqueous and oily magnetic fluids, *J. Chem. Phys.* **111**, 7147 (1999).
- <sup>9</sup> J. G. Kirkwood, *J. Chem Phys.* **7**, 919 (1939).
- <sup>10</sup> P. N. Pusey, W. Van Megen, *Nature* **320**, 340 (1986).
- <sup>11</sup> L. Belloni, Electrostatic interactions in colloidal solutions: comparison between primitive and one-component model. *J. Chem. Phys.* **85(1)**, 519 (1986).
- <sup>12</sup> L. Belloni, Colloidal interaction. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, R549 (2000).
- <sup>13</sup> J. P. Hansen, I. R. Mac Donald, Theory of simple liquids, **Academic Press**, (1986).
- <sup>14</sup> L. Van Hove, Correlations in Space and Time and Born approximation scattering in systems of interacting particles, *Phys. Rev.* **95(1)**, 249 (1954).
- <sup>15</sup> J. –P. Barrat, J. –P. Hansen, Basic concepts for simple and complex liquids, **Cambridge University Press**, (2003).
- <sup>16</sup> C.Petitpas, in Thermomechanics of magnetic fluids – Theory and Applications, B. Berkovsky ed, **Hemisphere publishing corporation – Mc Graw-Hill**, cap. Small-Angle X-Ray Scattering in Magnetic Colloids, pp. 115-137, (1997).
- <sup>17</sup> J. –P. Jolivet, J. Livage, M. Henry, de la solution à l’oxyde, **CNRS éditions (Paris)**, (1994).

- <sup>18</sup> J. Lal, D. Abernathy, L. Auvray, O. Diat, G. Grubel, Dynamics and correlation in magnetic colloidal systems studied by X-Ray photon correlation spectroscopy, *Eur. Phys. J. E* **4**, 263, (2001).
- <sup>19</sup> T. Kruse, H. –G. Krauthauser, A. Spanoudaki, R. Pelster, Agglomeration and chain formation in ferrofluids: two-dimensional x-ray scattering, *Phys. Rev. B* **67**, 094206, (2003).
- <sup>20</sup> T. Kruse, A. Spanoudaki, R. Pelster, Monte Carlo simulations of polydisperse ferrofluids: cluster formation and field-dependent microstructure, *Phys. Rev. B* **68**, 054208, (2003).
- <sup>21</sup> T. Kruse, Strukturuntersuchungen an Ferrofluiden, Tese, Universidade de Cologne – Alemanha (2000).
- <sup>22</sup> A. Spanoudaki, Dielektische untersuchugen an Ferrofluiden, Tese, Universidade de Cologne – Alemanha (2002).
- <sup>23</sup> R. Pelster, A. Spanoudaki, T. Kruse, Microstructure and effective properties of nanocomposites: ferrofluids as tunable model system, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 307 (2004).
- <sup>24</sup> T. Autenrieth, J. Wagner, R. Hempelmann, W. Hartl, A. Robert, G. Grubel, Cobalt ferrite-silica core-shell colloids: a magnetic Yukawa system, *Appl. Organometal. Chem.* **18(10)**, 520 (2004).
- <sup>25</sup> J. Wagner, T. Autenrieth, A. Robert, W. Hartl, G. Grubel, Structure and dynamics of complex liquids with magnetic dipole-dipole interactions by means of static an dynamic x-ray scattering, *J. Magn. Magn. Mat.* **289**, 54 (2005).
- <sup>26</sup> A. Robert, J. Wagner, T. Autenrieth, W. Hartl, G. Grubel, Structure and dynamics of electrostatically interacting magnetic nanoparticles in suspension, *J. Chem. Phys.* **122**, 084701 (2005).
- <sup>27</sup> R. Pynn, J. B. Hayter, S. W. Charles, Determination of a ferrofluid structure by neutron polarization analysis, *Phys. Rev. Lett.* **51(8)**, 710 (1983).
- <sup>28</sup> E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski, Structural analogy between aqueous and oily magnetic fluids, *J. Chem. Phys.* **111(15)**, 7147 (1999).
- <sup>29</sup> F. Cousin, E. Dubois, V. Cabuil, Approach of the critical point of gas-liquid transitions in an electrostatically stabilized colloidal suspension, *J. Chem. Phys.* **115(13)**, 6051 (2001).
- <sup>30</sup> A. Wiedenmann, Structure of magnetite ferrofluids investigated by SANS with polarized neutrons, *Scripta mater.* **44**, 2341 (2001).

- <sup>31</sup> A. Wiedenmann, Small-angle neutron scattering investigations of magnetic nanostructures and interfaces using polarized neutrons, *Physica B* **297**, 226 (2001).
- <sup>32</sup> F. Gazeau, E. Dubois, J. –C. Bacri, F. Boué, A. Cebers, R. Perzynski, Anisotropy of the structure factor of magnetic fluids under a field probed by small-angle neutron scattering, *Phys. Rev. E* 031403 (2002).
- <sup>33</sup> V. Aksenov, M. Avdeev, M. Balasoiu, L. Rosta, G. Torok, L. Vekas, D. Bica, V. Garamus, J. Kohlbrecher, SANS study of concentration effect in magnetite/oleic acid/benzene ferrofluid, *Appl. Phys. A* **74**, S943 (2002).
- <sup>34</sup> M. Avdeev, M. Balasoiu, G. Torok, D. Bica, L. Rosta, V. L. Aksenov, L. Vekas, SANS study of particle concentration influence on ferrofluid nanostructure, *J. Magn. Magn. Mat.* **252**, 86 (2002).
- <sup>35</sup> L. M. Pop, J. hilljegerdes, S. Odenbach, A. Wiedenmann, The microstructure of ferrofluids and their rheological properties, *Appl. Organometal. Chem.* **18(10)**, 523 (2004).
- <sup>36</sup> M. Balasoiu, M. V. Avdeev, V. L. Aksenov, V. M. Garamus, J. Kohlbrecher, D. Bica, L. Vekas, D. Hasegan, Structural studies of ferrofluids by small-angle neutron scattering, *Romanian Reports in Physics* **56(4)**, 601 (2004).
- <sup>37</sup> M. V. Avdeev, M. Balasoiu, V. L. Aksenov, V. M. Garamus, J. Kohlbrecher, D. Bica, L. Vekas, On the magnetic structure of magnetite/oleic acid/benzene ferrofluids by small-angle neutron scattering, *J. Magn. Magn. Mat.* **270**, 371 (2004).
- <sup>38</sup> A. P. Philipse, D. Maas, Magnetic colloids from magnetotactic bacteria: chain formation and colloidal stability, *Langmuir* **18**, 9977 (2002).
- <sup>39</sup> K. Butter, P. H. Bomans, P. M. frederiks, G. J. Vroege, A. P. Philipse, Direct observation of dipolar chains in ferrofluids in zero field using cryogenic electron microscopy, *J. Phys.: Condens. Matter.* **15**, S1451 (2003).
- <sup>40</sup> K. Butter, P. H. Bomans, P. M. frederiks, G. J. Vroege, A. P. Philipse, Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy, *Nature Mater.* **2**, 88 (2003).
- <sup>41</sup> M. Klokkenburg, C. Vonk, E. M. Claesson, J. D. Meeldijk, B. H. Ern e, A. P. Philipse, Direct imaging of zero-field dipolar structures in colloidal dispersions of synthetic maghemite, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 16706 (2004).
- <sup>42</sup> F. Cousin, E. Dubois, F. Bou e, A. B e, A. Ponton, R. Perzynski, Dipolar chaining in magnetic nanocolloids via pH controlled interparticle repulsion: SAXS ans SANS probing of gas of chains and thixotropic magnetic gels, in press (2005).

- <sup>43</sup> C. Métayer, V. A. Sterlingov, A. Meunier, G. Bossis, J. Persello, S. V. Svechnikov, Field induced structures and phase separation in electrorheological and magnetorheological colloidal suspensions, *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, S3975 (2004).
- <sup>44</sup> A. Wiedenmann, A. Hoell, M. Kammel, P. Boesecke, Field-induced pseudocrystalline ordering in concentrated ferrofluids, *Phys. Rev. E* **68**, 031203 (2003).
- <sup>45</sup> B. R. Jennings, M. Xu, P. J. Ridler, Ferrofluid structures: a magnetic dichroism study, *Proc. R. Soc. Lond. A* **456**, 891 (2000).
- <sup>46</sup> J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, *J. Colloid Interface Sci.* **132**, (1989) 43.
- <sup>47</sup> R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, E. Hasmonay, *J. Magn. Magn Mater.* **149**, 1 (1995).
- <sup>48</sup> W. C. K. Poon, J. S. Selfe, M. B. Robertson, S. M. Ilett, A. D. Pirie, P. N. Pusey, *J. Phys. II* **3** (1993) 1075.
- <sup>49</sup> J. Israelachvili, Intermolecular & Surface Forces, **Academic Press, London**, (1992).
- <sup>50</sup> G. Meriguet, E. Dubois, V. Dupuis and R. Perzynski. *J. Phys.: Condens. Matter.* **18**, 10119 (2006).
- <sup>51</sup> F. Cousin, E. Dubois, V. Cabuil, *Phys. Rev. E* **68**, 021405 (2003).
- <sup>52</sup> F. Cousin, E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski, *Braz. J. Phys.* **31**, 350 (2001).
- <sup>53</sup> E. Dubois. *Thèse de Doctorat*, Université Paris 6 (1997).
- <sup>54</sup> P. Papon, J. Leblond, *Thermodynamique dès états de la matière*, Hermann Editeurs, 1990.
- <sup>55</sup> F. Cousin, E. Dubois, V. Cabuil, *Journal of Chemical Physics*, **115**, 13 (2001).
- <sup>56</sup> O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* **12**, 166 (1979).
- <sup>57</sup> L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Pergamon Press, 367 (1959).
- <sup>58</sup> E. Dubois, *Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI*, (1997).
- <sup>59</sup> F. Cousin, *Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI*, (2000).
- <sup>60</sup> E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, and R. Perzynski, *J. Chem. Phys.*, **111**, 7147 (1999).
- <sup>61</sup> G. Mériguet, E. Dubois, M. Jardat, A. Bourdon, G. Demouchy, V. Dupuis, B. Farago, R. Perzynski and P. Turq, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **18**, S2685 (2006).
- <sup>62</sup> G. Mériguet, F. Cousin, E. Dubois, F. Boué, A. Cebers, B. Farago, R. Perzynski, *Phys. Chem. B* **110**, 4378 (2006).
- <sup>63</sup> P. G. Bolhuis, D. A. Kofke, Numerical study of freezing in polydisperse colloidal suspensions, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 9627 (1996).

- <sup>64</sup> P. Bartlett, Freezing in polydisperse colloidal suspension, *J. Phys : Condens. Matter* **12**, A275 (2000).
- <sup>65</sup> M. Fasolo, and P. Sollich, *Phys. Rev. E*, **70**, 041410 (2004).
- <sup>66</sup> R. P. Sears, *J. Chem. Phys.*, **113**, 4732–9 (2000).
- <sup>67</sup> R. Anthore, C. Petipas, D. Chandesris, and A. Martinet, *J. Phys. (Paris), Colloq.* **38**, C2-203 (1997).
- <sup>68</sup> R. Anthore, S. Gauthier, A. Martinet, and C. Petipas, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-16**, 197 (1980).

## **CAPÍTULO 4**

# **INVESTIGAÇÃO DE DISPERSÕES COLOIDAIS DE NANOPARTÍCULAS E NANOPLAQUETAS DE LAPONITA**

---

### **SUMÁRIO**

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	118
<b>2. ELABORAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO LAPONITA FERROFLUIDO</b> .....	120
2.1. ESTRUTURA CRISTALINA DAS PLAQUETAS DE LAPONITA .....	120
2.2. DISPERSÃO COLOIDAL DE LAPONITA .....	121
2.3. MISTURAS FERROFLUIDO-LAPONITA .....	124
<b>3. ESTUDO DE MISTURAS DE FERROFLUIDO-ARGILA POR ESPALHAMENTO A BAIXO ÂNGULO (SAXS E SANS)</b> .....	127
3.1. MEDIDAS DE ESPALHAMENTO A BAIXO ÂNGULO DE NÊUTRONS .....	127
3.2. CÁLCULO DOS CONTRASTES DOS ENTES ESPALHADORES .....	128
3.3. CURVAS DE ESPALHAMENTO DO FERROFLUIDO E DA DISPERSÃO DE LAPONITA .....	129
3.4. ESTUDO POR SAXS DA SEPARAÇÃO DE FASE EM COMPÓSITOS FERROFLUIDO- LAPONITA .....	131
<b>4. BIBLIOGRAFIA</b> .....	138

## **1. INTRODUÇÃO**

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

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

Nesse contexto, o trabalho descrito neste capítulo insere-se dentro da área de elaboração de materiais compósitos ditos “inteligentes”, já que se trata de introduzir nanopartículas magnéticas em uma matriz constituída por dispersão de plaquetas de argilas. O nosso objetivo é, portanto, o de associar dois sistemas constituídos por dispersões coloidais em meio aquoso, mais particularmente no intuito de se obter um produto final apresentando um comportamento magnético. Cada um desses sistemas possui a sua própria química e o seu comportamento característico de fase em função de diversos

parâmetros, fortemente monitorado por interações do tipo polar e eletrostática<sup>1</sup>. As nanopartículas introduzidas são partículas de ferrita que já foram associadas a outros fluidos complexos como cristais líquidos<sup>3</sup>. Uma vez que, tanto a síntese química<sup>4</sup> e a estabilidade coloidal dessas nanopartículas magnéticas em água, quanto à elaboração de dispersão coloidal de Laponita<sup>12</sup>, são processos bem estabelecidos, é possível controlar o diagrama de fase dos dois sistemas que constituem o compósito.

Como todas as suspensões de partículas sólidas em um líquido, como os ferrofluidos e as suspensões de argilas, há um desordenamento a longo alcance, entretanto pode existir uma estrutura de curto alcance, dependendo de parâmetros externos como quantidade de eletrólito, pH, temperatura e campo magnético externo. Medidas de espalhamento fornecem ferramentas indispensáveis permitindo a exploração da estrutura microscópica dessas soluções<sup>5</sup>. Dois tipos de informações são acessíveis utilizando-se essa técnica: por um lado, informações sobre a geometria da partícula (tamanho, forma...) e por outro lado, informações sobre a estrutura da solução de curto alcance, ou seja, sobre a posição das partículas, umas em relação às outras. Essa estrutura é diretamente relacionada às interações entre objetos, dependentes dos parâmetros externos. Nesse trabalho, utilizamos a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo, bem adaptada para a investigação das interações inter-partículas em ferrofluidos<sup>6</sup>. Esse tipo de estudo é fundamental para um melhor entendimento da estabilidade coloidal de nanopartículas magnéticas em dispersões de argilas.

Nesse contexto, apresentamos inicialmente as condições físico-químicas utilizadas para a elaboração de soluções de nanopartículas magnéticas e nanoplaquetas de Laponita assim como alguns resultados de observações macroscópicas. Em seguida, apresentamos as curvas de espalhamento obtidas, junto com a sua análise de acordo com os modelos propostos no capítulo 2. Nesse caso, a análise da intensidade espalhada é realizada combinando dois modelos, um baseado no espalhamento função global e outro que permite a extração do fator de estrutura das misturas. O estudo do fator de estrutura das misturas mostra que, em escala local, as misturas comportam-se como um gás de nanopartículas magnéticas isoladas. Também indica a presença de interações entre nanopartículas magnéticas mediada pela presença das nanoplaquetas.

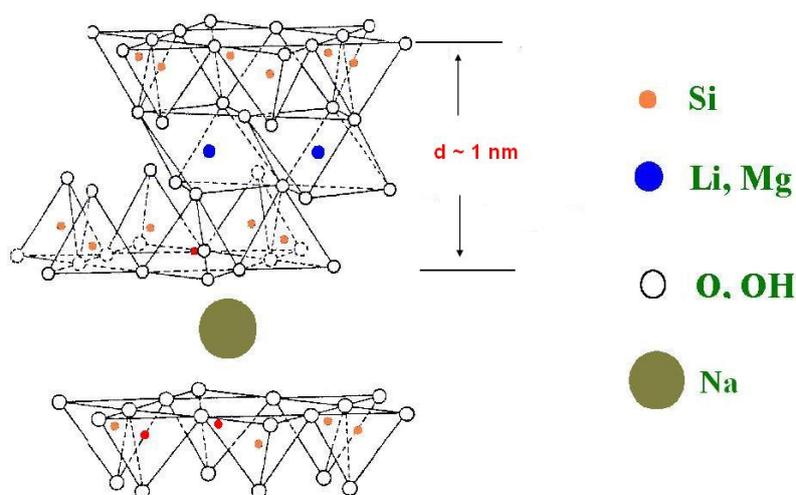
## **2. ELABORAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO LAPONITA FERROFLUIDO**

Dispersões coloidais de argilas estão presentes em um grande número de aplicações tais como: agentes gelificantes, tintas, fluidos utilizados na perfuração de petróleo, cerâmicas e outras aplicações industriais. Seu grande interesse é originado pela diversidade de fases que este material coloidal pode apresentar. Desse modo, pode-se obter um líquido newtoniano<sup>7</sup>, um gel viscoelástico ou uma dispersão floclada<sup>8,9</sup> variando alguns parâmetros como a concentração em argila ou a concentração do eletrólito usado para dispersão. Ainda, a forma e o tamanho das partículas coloidais de argila desempenham um papel fundamental na transição e ocorrência das diversas fases verificadas. Neste sentido, as suspensões de Laponita surgem como um material bastante interessante para o estudo fundamental das dispersões coloidais de argilas. Nesta seção apresentaremos primeiramente, a estrutura cristalografia das plaquetas de Laponita e, em seguida, o diagrama de fase das suspensões aquosas Laponita e os intervalos de estabilidade em força iônica e pH.

### **2.1. ESTRUTURA CRISTALINA DAS PLAQUETAS DE LAPONITA**

A Laponita é uma argila sintética, com alta pureza química, aproximadamente monodispersa em tamanho e suas partículas apresentam uma anisotropia menor do que outras argilas naturais.

A Laponita possui fórmula geral  $\text{Si}_8\text{Mg}_{5.45}\text{Li}_{0.4}\text{H}_4\text{O}_{24}\text{Na}_{0.7}$ , tem formato de disco cujas dimensões são 25 nm de diâmetro e aproximadamente 1nm de espessura. Sua estrutura cristalina é constituída de três camadas atômicas, geralmente uma de hidróxido metálico octaédrico em sanduíche entre duas camadas idênticas de óxido de silício tetraédrico (Figura 1).



**Figura 1** - A estrutura cristalina da argila, com uma dupla camada de sítios tetraédricos e no meio uma camada octaédrica.

## 2.2. DISPERSÃO COLOIDAL DE LAPONITA

A carga estrutural nas faces das plaquetas de Laponita é negativa. A carga na “borda” da plaqueta depende do comportamento ácido-base dos grupos anfotéricos Si—OH e Mg—OH, que são as espécies principais nesta região. Por exemplo, a  $\text{pH} = 10$  a superfície da “borda” é fracamente positiva, e dessa forma a carga superficial média das plaquetas é negativa<sup>10</sup>. A Laponita está entre as argilas classificadas como “swelling-group”, pois nestas, a água pode intercalar-se nas plaquetas e/ou camadas de plaquetas. Várias estruturas podem ser construídas por meio dos conjuntos dessas plaquetas carregadas e intercaladas com água em um ambiente rico de contra íons. No caso da Laponita<sup>11</sup>, resultados teóricos e experimentais têm demonstrado a existência de uma estrutura do tipo “castelo de cartas” originada da atração eletrostática entre as plaquetas conectando as “faces” e as “bordas” das mesmas (Figura 2). Este arranjo ou fase cooperativa possui uma semelhança organizacional com as fases verificadas em alguns tipos de cristais líquidos e que originam as propriedades óticas utilizadas nas aplicações de CL em *LCD-displays*.

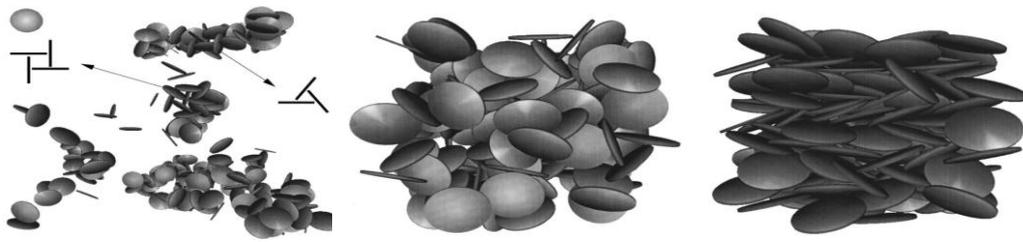


Figura 2 – Arranjos do tipo “castelo de cartas” entre plaquetas de Laponita.

Recentemente<sup>12</sup>, o diagrama de fase das suspensões aquosas Laponita tem sido discutido, principalmente no que diz respeito à transição líquido-sólido verificada para uma dada concentração de Laponita e em função da força iônica. A Figura 3 apresenta o diagrama de fase de suspensões de Laponita em água, utilizando como eletrólito o NaCl. Neste, quatro fases distintas são experimentalmente observadas em função da concentração de Laponita e do eletrólito, a saber: líquido isotrópico (IL), gel isotrópico (IG), gel nemático (NG) e floculação (F).

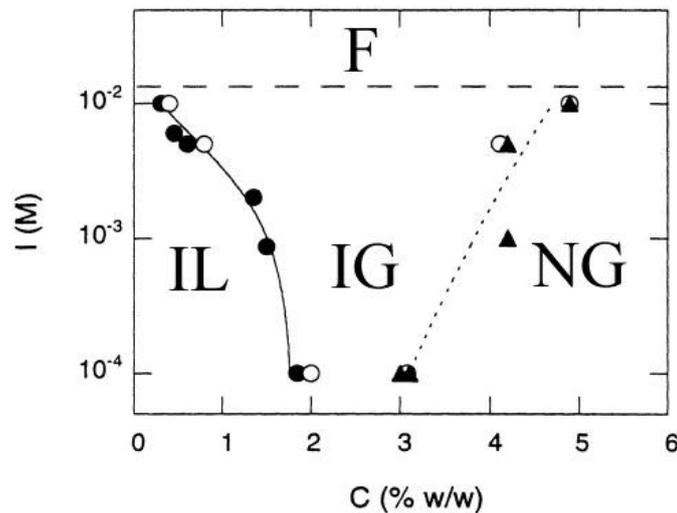


Figura 3 - Diagrama de fase da argila-eletrólito, onde C é a concentração em peso de Laponita, I é força iônica que depende da concentração do eletrólito em mol L<sup>-1</sup> (NaCl, neste caso).

O diagrama de fase da figura 3 pode ser analisado utilizando o modelo DLVO tradicional. Transições, agregados e suas fases podem ser discutidas em termos do potencial de interação individual entre as plaquetas, resultado da adição da atração de van der Waals para um eletrólito independente e a repulsão entre duplas camadas elétricas, esta

última sendo caracterizada pela variação do comprimento de Debye com a concentração do eletrólito.

Nota-se, na *região F*, da figura 3, que para qualquer quantidade de Laponita em concentrações de eletrólito acima de  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> a suspensão não é estável e verifica-se a separação da fase água-argila. Nestes o nível de sedimentação é ampliado por meio do aumento da concentração de eletrólito, isto pode ser entendido a partir da teoria DLVO, uma vez que o comprimento de Debye diminui com o aumento da força iônica.

Na *região IL*, os agregados formados por várias plaquetas de Laponita estão suspensos pelo movimento Browniano, e a interação eletrostática entre eles, via repulsão entre duplas camadas elétricas garante a estabilidade coloidal. O tamanho e a densidade destes agregados dependem da concentração eletrolítica, pois esta influencia o comprimento de Debye. Os agregados presentes nesta fase são, em geral, bem pequenos, e verifica-se um líquido transparente com uma viscosidade dependente da concentração do sal. Esta fase pode se tornar birrefringente pela aplicação de altos valores de campo elétrico. Em regime diluído, este parece ser um líquido Newtoniano, entretanto próximo à linha de transição IL-IG, a fase IL pode apresentar um comportamento não Newtoniano inclusive tixotrópico.

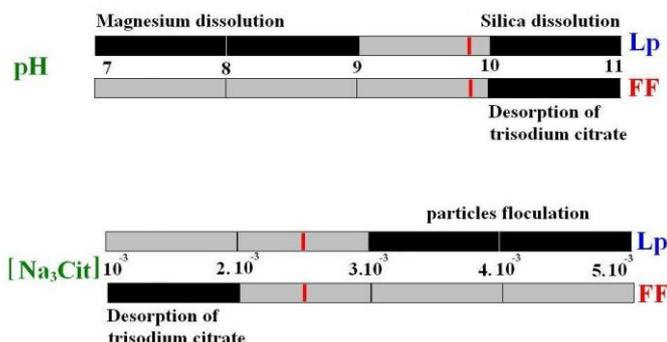
Na linha de transição IL-IG, a estrutura de agregados gelifica, quando a concentração em argila aumenta. A natureza dessa transição ainda não é bem entendida e tem sido motivo de diversos estudos experimentais<sup>13,14</sup>. Na região de IG observa-se um gel no qual as plaquetas de Laponita possuem orientação randômica do ponto de vista macroscópico e onde o arranjo detalhado local das plaquetas depende da concentração do eletrólito. Em baixas concentrações eletrolíticas, abaixo de 0,001-0,01 mol/L, esta fase é transparente ao olho, mas ao se aproximar da região F, a estrutura local dos agregados dentro do gel torna-se micrométrica espalhando a luz visível, desse modo o gel se torna opaco.

Na região IG-NG, as plaquetas ou pequenos agregados empilhados de plaquetas são orientados um em relação ao outro em domínios de escala macroscópica. A natureza dessa transição é menos clara que o caso da transição IL-IG. Na fase NG, uma ordem nemática macroscópica das plaquetas foi observada, por exemplo, por birrefringência. Nesse caso, há poucos estudos experimentais detalhados desta fase, exceto em concentração alta de argila próxima à desidratação, onde estas argilas devem ser discutidas no contexto geral de intercalação composta e não mais como colóides.

As fases apresentadas pelas dispersões coloidais de argila, como descritas a partir do diagrama da figura 3, são bastante semelhantes àquelas encontradas nos cristais líquidos. O fato das propriedades físico-químicas dessas suspensões serem dependentes de parâmetros como pH, concentração de Laponita e concentração do eletrólito, propiciou a utilização pioneira de partículas de maguemita recobertas com citrato como sondas na investigação da estrutura microscópica da argila coloidal<sup>15</sup>.

### **2.3. MISTURAS FERROFLUIDO-LAPONITA**

Para a obtenção de uma dispersão estável, de nanopartículas magnéticas em dispersão de Laponita, é necessário ajustar o pH e a força iônica de cada colóide constituinte, ou seja, do ferrofluido e da suspensão de argila. A Figura 4 apresenta a comparação entre os intervalos de estabilidade, para o pH e a força iônica, de cada solução coloidal. Devido ao equilíbrio de adsorção entre o Na<sub>3</sub>Cit e a superfície das nanopartículas de ferrita, a força iônica é imposta pela quantidade de íons sódio e citrato. O intervalo de pH dentro do qual, pode ser elaborada uma mistura estável, é estreito (Fig. 4.a): abaixo de pH igual a 9, há dissolução das plaquetas de Laponita (dissolução de íons magnésio) e acima de 10, há dissorção do trisódio citratado da superfície das partículas devido ao equilíbrio químico pH dependente entre a superfície e o seio da solução, assim como dessorção das plaquetas de Laponita (dissolução da sílica na Laponita). O intervalo de compatibilidade relativo à força iônica também fica estreito (Fig. 4.b). Por um lado, o isoterma de adsorção do citrato pela superfície das nanopartículas apresenta uma saturação acima de  $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Sendo assim, é impossível utilizar concentrações menores nas misturas. Por outro lado, as dispersões de Laponita coagulam em condições de força iônica acima de  $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , um valor correspondente a  $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 3,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . O intervalo de compatibilidade em relação à força iônica corresponde a:  $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} < [\text{Na}_3\text{Cit}] < 3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .



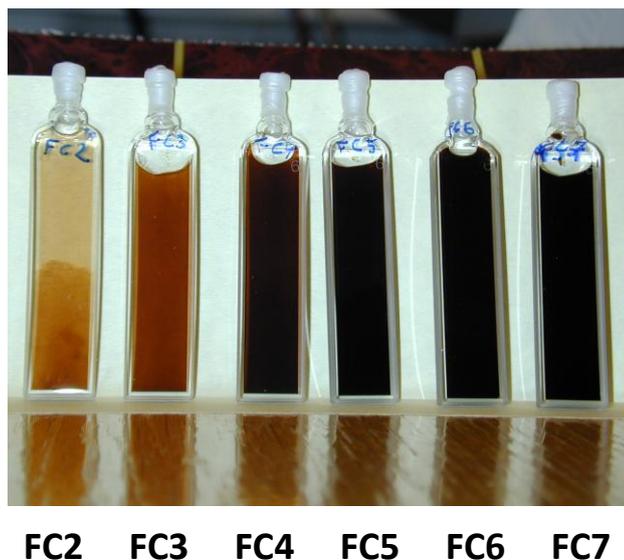
**Figura 4** - Faixas de estabilidades da suspensão de Laponita e da suspensão de ferrofluido.

De acordo com a Figura 4, as condições físico-químicas de todos os sóis elaborados (misturas de dispersões de argila e nanopartículas magnéticas) correspondem a  $\text{pH} = 10$  e  $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Essa concentração de citrato é equivalente a um valor de força iônica:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (1)$$

de  $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c_i$  sendo a concentração de espécies e  $z_i$  a sua valência. Nessas condições, a transição líquido-sólido das dispersões de Laponita é deslocada em regime muito diluído.

Neste contexto, foram elaboradas soluções coloidais aquosas à base de nanopartículas magnéticas e plaquetas de Laponita, a partir de uma dispersão de Laponita 0,1 % em peso e para diferentes frações volumétricas ( $\phi$ ) de nanopartículas de ferrita a base de cobalto citratadas (amostra T6Co). As amostras foram obtidas pela adição do fluido magnético a uma solução 0,1%(p/p) de Laponita com agitação vigorosa por 10 minutos. Todas as amostras foram mantidas em atmosfera inerte para prevenir a formação de  $\text{CO}_3^{2-}$  e mantidas em observação por um mês antes dos experimentos de SANS e SAXS.



**Figura 5** - Fotografias das amostras em cubetas de 2 mm de espessura, enumeradas de FC2 a FC7. Note que as nanopartículas magnéticas absorvem opticamente o vermelho, o contrário das nanoplaquetas de Laponita.

A figura 5 apresenta os compósitos investigados neste trabalho formado por partículas magnéticas e plaquetas de argila, organizados de FC2 a FC7 de acordo com o aumento da concentração de nanopartículas magnéticas. Para todas as amostras, foi observada uma região concentrada e outra região diluída em nanopartículas magnéticas. Este fato fica evidente no caso da amostra FC2, onde visualizamos a formação dessas regiões, podemos ainda identificar, na parte inferior da cubeta, domínios concentrados misturados com domínios diluídos. As características das amostras estudadas são apresentadas na tabela 1.

<i>Amostras</i>	<i>C (grãos/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>φ (%)</i>	<i>Razão dos números (Plaquetas/Partículas)</i>	<i>Razão dos Volumes (Laponita/Ferrita)</i>
<b>FC2</b>	0.932 x 10 <sup>14</sup>	0,010	11,93.	3,37
<b>FC3</b>	2.33 x 10 <sup>14</sup>	0,025	4,76	1,34
<b>FC4</b>	4.66 x 10 <sup>14</sup>	0,050	2,38	0,67
<b>FC5</b>	6.99 x 10 <sup>14</sup>	0,075	1,58	0,44
<b>FC6</b>	9.33 x 10 <sup>14</sup>	0,100	1,18	0,33
<b>FC7</b>	23.33 x 10 <sup>14</sup>	0,250	0,47	0,13
<b>FF</b>	405 x 10 <sup>14</sup>			
<b>Laponita</b>	11.1 x 10 <sup>14</sup>			

**Tabela 1-** Concentrações de partículas magnéticas e argila em cada uma das amostras e a razão entre o número de partículas e seus volumes.

A tabela 1 apresenta as amostras elaboradas e reúne os valores respectivos da concentração em nanopartículas magnéticas grãos/cm<sup>3</sup>, a fração volumétrica correspondente, a razão entre o número de plaquetas de Laponita e o número de nanopartículas de ferrita assim como a razão entre os volumes de cada tipo de nanomaterial (ferrita e Laponita). Vale notar que o número de plaquetas de Laponita é maior que o número de partículas magnéticas, exceto no caso da amostra FC7, onde o número de plaquetas é metade do número de partículas magnéticas. Entretanto, a quantidade de ferrita é maior que a quantidade de Laponita exceto para as amostras FC2 e FC3.

### **3. ESTUDO DE MISTURAS DE FERROFLUIDO-ARGILA POR ESPALHAMENTO A BAIXO ÂNGULO (SAXS E SANS)**

Nesta seção, apresentaremos inicialmente o cálculo dos contrastes entre os objetos espalhadores presentes nas misturas de nanopartículas e nanoplaquetas. E, em seguida, apresentaremos os dados analisados de acordo com os modelos e elementos teóricos a respeito da técnica de espalhamento a baixo ângulo já mencionado anteriormente no capítulo 2.

#### **3.1. MEDIDAS DE ESPALHAMENTO A BAIXO ÂNGULO DE NÊUTRONS**

As experiências de espalhamento de nêutrons a baixo ângulo foram conduzidas nas instalações de SANS do reator do IFE em Kjeller, Noruega. Esta instalação é equipada com um moderador térmico de hidrogênio líquido ( $T = 21.5$  K), que troca o D<sub>2</sub>O moderaram espectro de nêutron térmico (a intensidade máxima é aproximadamente 1 Å), isso para os comprimentos de onda mais altos. Para o resfriamento é utilizado nitrogênio líquido, um filtro duplo, está instalado no caminho do feixe para remover nêutrons mais rápidos (ou seja, com 4 Å), e um filtro adicional de 15 cm é utilizado para remover a radiação de gama. A metodologia utilizada para fixar o comprimento de onda consiste em ajustar a velocidade, para isso fazemos uso do seletor de velocidade (Dornier), usando um FWHM para o feixe transmitido ( $\Delta\lambda/\lambda = 20$  %) e o fluxo máximo para a amostra. O feixe

divergente é fixado por um colimador (18.4 ou 12.2 diâmetro de mm) localizado a 2.2 mm da amostra. Junto com a amostra é colocado um colimador fixo de 4.9 mm. Um tubo longo de 1.8 m, com vácuo separa os colimadores.

As suspensões são colocadas em celas de 1 mm de quartzo. Esta cela é colocada dentro de uma câmara para a amostra, que contém uma porta cela de cobre, cuja finalidade é para que haja um bom contato térmico. A câmara é evacuada para reduzir o espalhamento pelo ar. O detector é um 128 x 128 pixel, com o diâmetro de 59 cm, que é montado em trilhos dentro da câmara e evacuado. A distância é variada de 1.0 m para 3.4 m, coberta pelos comprimentos de onda entre 5.1 Å e 10.2 Å.

Cada curva completa de espalhamento é composta por três séries independentes de medidas, empregando-se três comprimentos de onda diferentes, em diferentes combinações de distância (5.1 Å/ 1.0 m, 5.1 Å / 3.4 m e 10.2 Å/3.4 m). Usando as combinações dadas acima, o módulo de  $\vec{q}$  varia tipicamente de 0.008 até 0.8 Å<sup>-1</sup>. O modelo de análise de dados de espalhamento, leva em conta a correlação do fator de transmissão, que é obtida por meio dos dados de celas vazias e o uso do background. Quando relevante, os dados foram transformados para uma escala absoluta (seção transversal diferencial coerente  $(d\Sigma/d\Omega)$ ) e calculado o espalhamento normalizado utilizando as medidas do feixe direto.

### **3.2. CÁLCULO DOS CONTRASTES DOS ENTES ESPALHADORES**

É fundamental utilizar uma função que descreve a densidade de fatores de forma atômicos em um elemento de volume. No caso do espalhamento de raios X, o fator de forma é proporcional ao número de elétrons por átomo. Portanto, a densidade eletrônica é um parâmetro conveniente, pois reflete o potencial sentido por um fóton X. No caso dos nêutrons, utilizamos o comprimento de espalhamento, ver tabela 2. As amostras investigadas contêm nanopartículas de ferrita de cobalto recobertas de citrato de sódio, plaquetas de Laponita e água. Cada um desses constituintes é caracterizado por sua densidade de comprimento de espalhamento ou mais simplesmente, densidade de espalhamento dada pela equação  $\rho_i = \frac{r_o N_A}{M} \sum_i n_i z_i$ , apresentada inicialmente no capítulo 2, seção 2.1.

<i>Partículas</i>	<i>Fórmula Química</i>	<i>SANS</i>	<i>SAXS</i>
		$\rho \times 10^{10}(\text{cm}^{-2})$	$\rho \times 10^{11}(\text{cm}^{-2})$
Laponita	$\text{Si}_8\text{Mg}_{5.45}\text{Li}_{0.4}\text{H}_4\text{O}_{24}\text{Na}_{0.7}$	4,05	2,29
Ferrita de Cobalto	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	6,02	4,22
Água	$\text{H}_2\text{O}$	-0,53	0,94
Citrato de Sódio	$\text{NaC}_6\text{H}_8\text{O}_7$	2,0	1,66

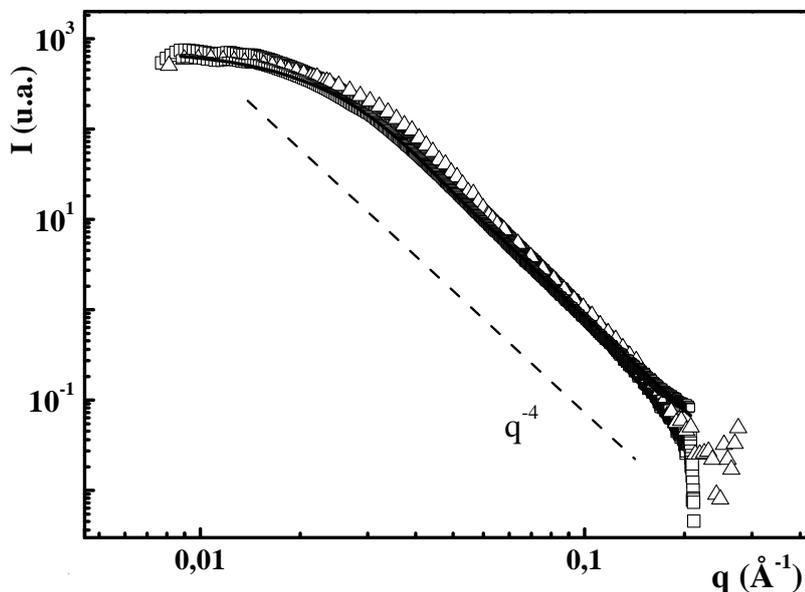
**Tabela 2-** Valores de densidade de comprimento de espalhamento de nêutrons e o contraste em raios X, para diversos materiais utilizados neste trabalho.

No caso das nanopartículas de ferrita, dois mecanismos poderiam, *a priori*, contribuir para a intensidade espalhada: a interação dos nêutrons com o núcleo de cada átomo (descrito pelo comprimento de espalhamento) e a interação com os momentos magnéticos. Na realidade, essas duas contribuições podem ser separadas e analisadas utilizando-se o espalhamento de nêutrons polarizados, assim mostrando que o sinal de espalhamento das nanopartículas é dominado pelo espalhamento nuclear<sup>16</sup>.

### 3.3. CURVAS DE ESPALHAMENTO DO FERROFLUIDO E DA DISPERSÃO DE LAPONITA

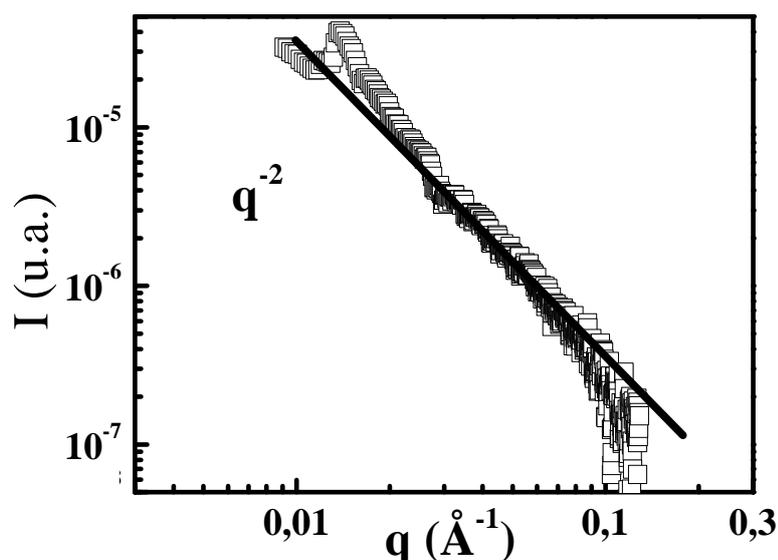
A figura 6 apresenta a curva de espalhamento em função de  $q$ , em escala log-log, para o fluido magnético à base de nanopartículas de ferrita de cobalto citratadas na concentração de  $\phi = 1\%$ . Utilizando-se um fator de escala entre as curvas de SAXS e SANS é possível coincidir as duas em uma curva mestra. Ainda, em ambos os casos, observamos (não mostrado aqui) que a intensidade de espalhamento é proporcional à fração volumétrica em nanopartículas, indicando que estamos em um regime de partículas não interativas. Para pequenos valores de  $q$ , tipicamente para  $q < 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ , a curva de espalhamento apresenta um patamar, também indicando a ausência de agregados e de interação de objetos espalhadores. Para altos valores de  $q$ , a intensidade de espalhamento escala-se bem com  $q^{-4}$ , indicando como esperado que os objetos espalhadores sejam esferas. A linha contínua na figura 6 representa o melhor ajuste utilizando a equação global

de espalhamento apresentada no capítulo 2, equação 23, desse modo, obtivemos os parâmetros da distribuição log-normal:  $R_0 = 5,52 \text{ nm}$  e  $\sigma = 0,326$ .



**Figura 6** - Espalhamento observado para amostra de ferrofluido citratado 1%, SANS (triângulos) e SAXS (quadrados). A linha pontilhada é um guia de olhos indicando a inclinação  $-4$ . A linha contínua corresponde ao melhor ajuste usando a equação apresentada no capítulo 2, equação 23. Nesse caso, a curva de SAXS foi multiplicada pelo fator 35.000 para coincidir com a curva de SANS. A escala do eixo vertical está em unidades arbitrárias para a curva de SAXS, enquanto para a curva de SANS está em unidades absolutas em  $\text{cm}^{-1}$ .

A Figura 7 apresenta a curva de SAXS para a amostra mãe de Laponita cuja concentração é de 0,1 % (p/p) e a força iônica  $I = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ . Nessas condições, a dispersão se encontra na fase líquida isotópica (ver figura 3, deste capítulo). A linha contínua, na figura 7, indica que a intensidade espalhada pela dispersão de Laponita apresenta um comportamento em  $q^{-2}$ , como é esperado para uma solução de plaquetas orientadas aleatoriamente. Contudo, a intensidade de espalhamento verificada para a amostra de Laponita pura é muito pequena, e conseqüentemente muito sensível a contribuições de espalhamentos originados pelo *Beamstop*, pelas paredes do capilar, etc. Desse modo, para este trabalho escolhemos não considerar esta contribuição, mas sim observar que a intensidade de espalhamento da Laponita nesta concentração é fraca e que uma dependência em  $q^{-2}$  está de acordo com observações anteriores.<sup>17</sup>



**Figura 7-** Curva de SAXS para dispersão de Laponita de concentração 0,1 % (p/p). O traço contínuo é um guia para os olhos e indica um comportamento em  $q^{-2}$ .

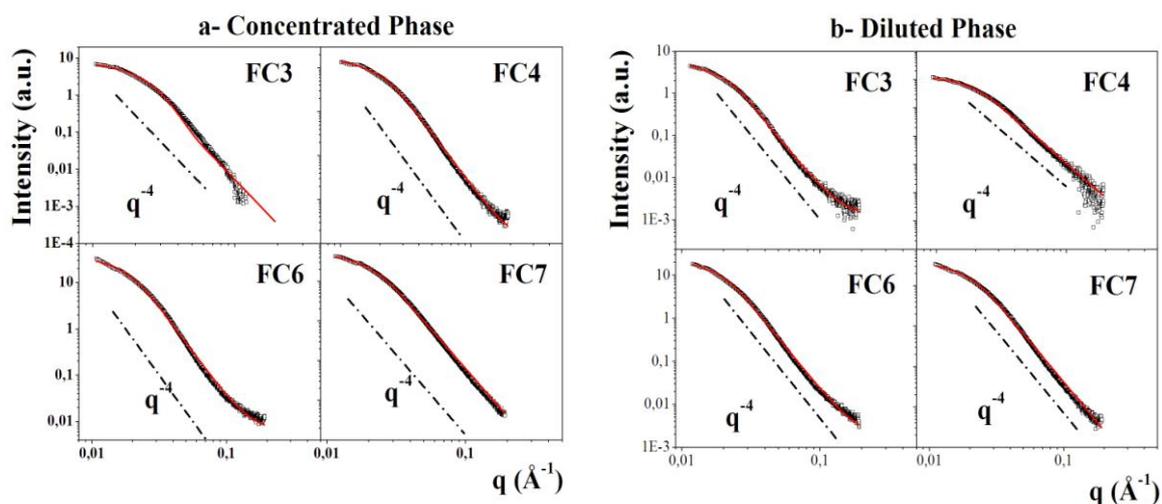
### 3.4 ESTUDO POR SAXS DA SEPARAÇÃO DE FASE EM COMPÓSITOS FERROFLUIDO-LAPONITA

Na seção anterior, apresentamos a análise das curvas de espalhamento para o ferrofluido citratado e para a dispersão de laponita. Estas análises permitem, principalmente, considerar que a intensidade de espalhamento associada às nanoplaquetas de Laponita é muito inferior, portanto praticamente negligenciável em comparação com a intensidade de espalhamento originada pelas nanopartículas em um ferrofluido. Desse modo, para o caso dos compósitos ferrofluido-laponita é possível esperar que o espalhamento observado será devido às nanopartículas, que neste caso, agem com sonda local do meio. Ainda, tanto para o ferrofluido de  $\phi = 1\%$ , quanto para a dispersão de laponita a 0,1% (p/p), verificamos que o espalhamento é caracterizado por esferas e plaquetas individuais orientados aleatoriamente.

Como podemos evidenciar, na seção 2.3 deste capítulo (ver figura 5), todas as amostras de compósitos ferrofluido-laponita apresentam uma separação de fase em uma fase diluída e outra concentrada. Esta mesma separação em fase diluída e concentrada foi também verificada quando a mistura é submetida a um campo magnético externo. Nessa seção estudaremos as curvas de SAXS obtidos para cada uma das fases, as análises foram

realizadas combinando dois modelos, um baseado na função global de espalhamento (ver capítulo 2, equação 22) e outro extraído da função de forma dos objetos espalhadores.

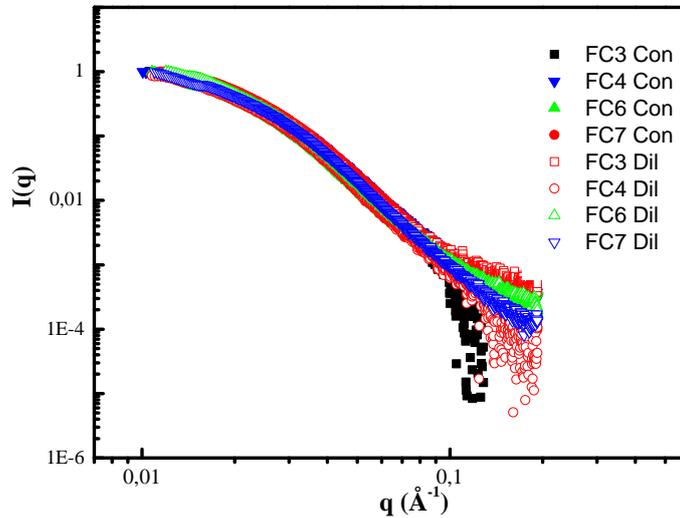
A figura 8(a) e 8(b) apresenta as curvas de SAXS obtidas para ambas as fases, concentrada e diluída, e para diferentes amostras com concentração crescente em nanopartículas magnéticas (ver tabela 1). Em todos os casos, observa-se que a região de altos valores de  $q$  está de acordo com uma lei em  $q^{-4}$  (linha pontilhada na figura 8). Este resultado era esperado para uma região de Porod originada pelo espalhamento associado a um conjunto de nanopartículas macias e não interativas. Por conseguinte, confirmando que o espalhamento observado para os compósitos Ferrofluido-Laponita é principalmente devido à nanopartículas magnéticas isoladas. Esta conclusão é ainda reforçada pelo resultado apresentado na figura 9, onde, por meio da utilização de um fator de escala apropriado a cada caso, as curvas de espalhamento de cada umas das fases diluída e concentrada coincidem em uma curva mestra.



**Figura 8** - Curvas de espalhamento obtidas para ambas as fases = a) concentrada e b) diluída. Para as amostras FC3, FC4, FC6 e FC7. Os quadrados representam os dados experimentais, a linha contínua é o ajuste utilizando-se a equação global de espalhamento e a linha pontilhada é uma guia que indica o comportamento em  $q^{-4}$  para a região de Porod.

A linha contínua na figura 8(a) e 8(b) representa o melhor ajuste da curva utilizando a função global de espalhamento, nesse caso, podemos destacar o bom acordo entre os dados experimentais e o ajuste com a equação global de espalhamento. Sendo assim, o expoente  $n$  foi fixado como igual a 4, o valor de Porod para esferas, e os demais parâmetros  $G$ ,  $R_g$  e  $PDI$  foram variados livremente. O valor do parâmetro de polidispersão

$\sigma$  da amostra foi então deduzido a partir do valor de  $PDI$  e usando a equação 24 do capítulo 2.

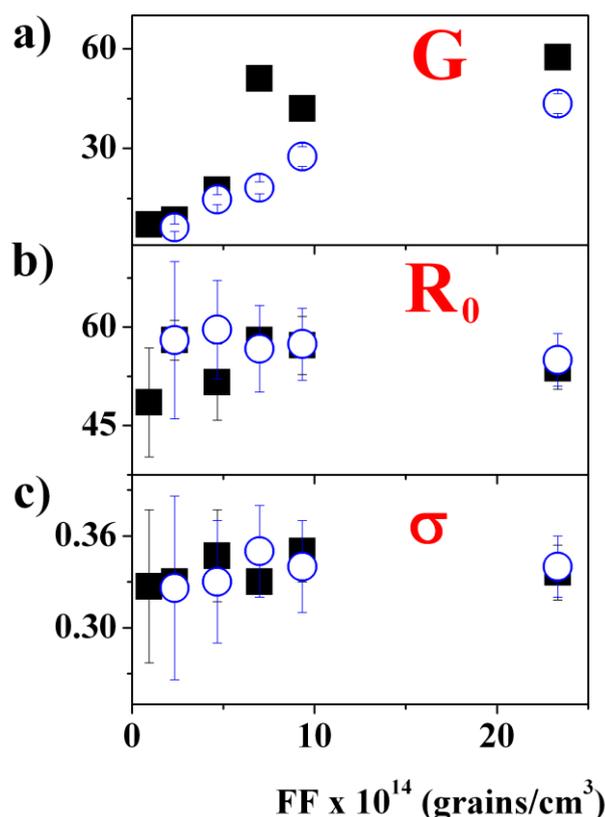


**Figura 9** - Curva mestra de SAXS para todas as amostras investigadas.

A figura 10 apresenta os valores obtidos do ajuste das curvas de espalhamento para os parâmetros  $G$ ,  $R_0$  e  $\sigma$  em função da concentração em nanopartículas magnéticas. A razão entre os pré-fatores de Guinier encontrados estão associados à razão entre a concentração em objetos espalhadores nas duas partes (concentrada e diluída) da amostra. Os valores ajustados para  $R_0$  e  $\sigma$  estão de acordo com aqueles encontrados para o ferrofluido puro. Ainda, os valores pra  $R_0$ , deduzidos a partir da lei de Guinier, corroboram com os valores encontrados utilizando-se a função global de espalhamento. Além disso, ambas determinações estão de acordo com o valor de  $R_{XR}$  calculado usando a relação<sup>15</sup>  $R_{XR} = R_0 \exp(2.5\sigma^2)$ . Isso, portanto, mostra que para todas as amostras de compósitos ferrofluido-laponita, a distribuição de objetos espalhadores em ambas as partes da amostra é a mesma e está composta de esferas com o mesmo  $R_0$  de aproximadamente 5,5 nm que apresentam um índice de polidispersão igual a 0,34.

Passaremos agora a um modelo de análise, onde utilizamos como fator de forma a superposição da contribuição associada a cada partícula esférica ponderada pelo quadrado do volume da partícula (ver capítulo 2, seção 3, equação 20), visando a iluminar a discussão sobre a estrutura da dispersão dos compósitos ferrofluido-laponita. A figura 11 mostra, para a amostra FC4 concentrada (quadrados) e diluída (círculos) o melhor fator de

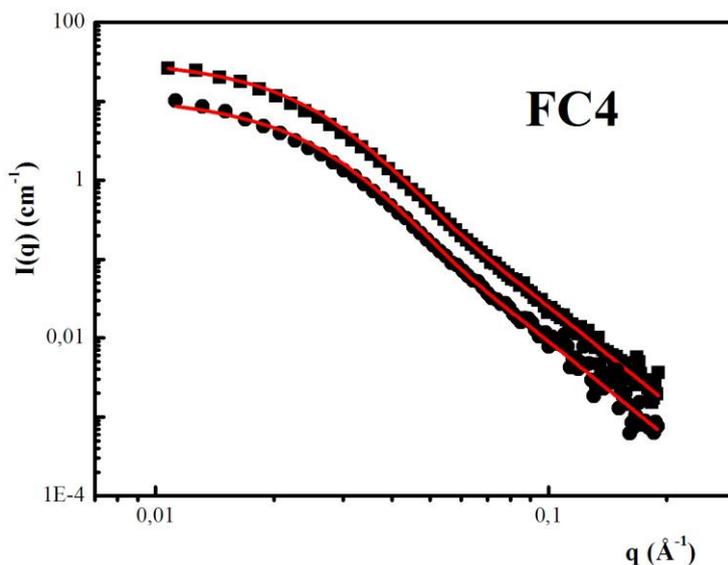
forma esférico (traço contínuo) calculado usando uma função de distribuição do tipo log-normal. Este resultado indica que a intensidade de espalhamento observada assemelhasse àquela esperada para um conjunto de esferas não-interativas, uma vez que as curvas calculadas coincidem com os pontos experimentais. Resultados similares foram obtidos para as amostras de FC3 a FC7 e os parâmetros utilizados para o cálculo são coletados na tabela 3.



**Figura 10** - Parâmetros ajustados em função da concentração em nanopartículas magnéticas para as amostras de compósito ferrofluido-laponita (FC). Nesse caso, os quadros são usados para as amostras concentradas e os círculos para as amostras diluídas em nanopartículas magnéticas. (O valor de  $R_0$  é apresentado em Å)

Para todas as amostras, os valores de  $d_0$  e  $\sigma$  e apresentados na tabela 3, obtidos para as fases concentrada e diluída convergem para o mesmo valor e se comparam aos parâmetros da distribuição em tamanho do ferrofluido puro. Além disso, esses valores estão de acordo com aqueles encontrados a partir do ajuste com a função global de espalhamento. Novamente, esses resultados indicam que o espalhamento nesses compósitos acontecem, principalmente, devido à presença na dispersão das nanopartículas

magnéticas, e no caso de nossas amostras a contribuição das nanoplaquetas de laponita para o espalhamento total pode ser negligenciada.



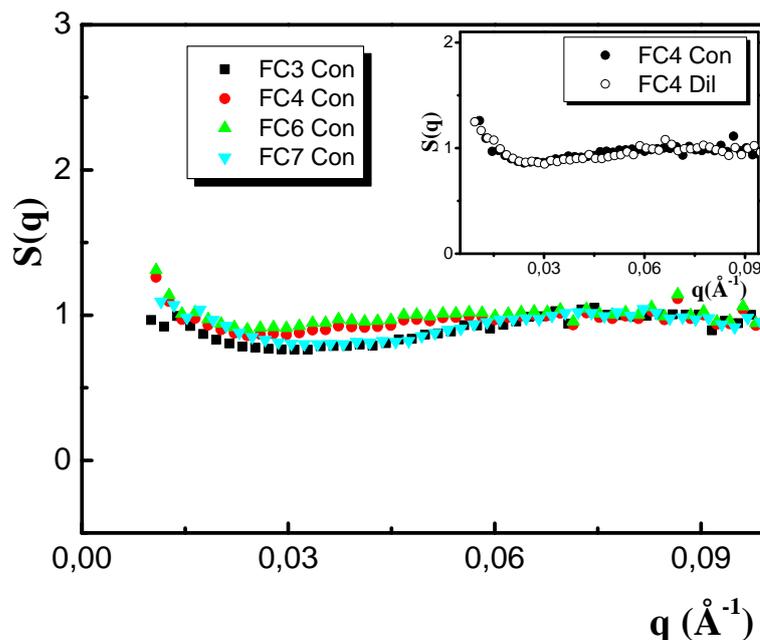
**Figura 11-** Curvas de SAXS obtidas para as fases concentrada (quadrado) e diluída (círculo) da amostra FC4. A linha contínua representa o melhor ajuste obtido, utilizando-se um fator de forma esférico calculado e usando uma distribuição log-normal (ver equação 20, capítulo 2).

	<i>Amostra</i>	<i>Concentrada</i>	<i>Diluída</i>
$d_0$ (nm)	FC3	11,0	11,0
	FC4	11,8	11,7
	FC6	11,6	11,2
	FC7	10,4	10,6
$\sigma$	FC3	0,33	0,35
	FC4	0,34	0,34
	FC6	0,36	0,36
	FC7	0,35	0,36

**Tabela 3** - Parâmetros de distribuição em tamanho dos objetos espalhadores, obtidos pelos ajustes das curvas de SAXS com a equação 20 do capítulo 2.

Como o fator de forma foi determinado e coincide com aquele esperado para as nanopartículas magnéticas, podemos agora calcular o fator de estrutura efetiva da mistura, que, por sua vez, deve levar em conta as interações efetivas induzidas pela presença das nanoplaquetas de laponita entre as nanopartículas magnéticas. O fator de estrutura  $S(q)$  é

apresentado na figura 12 para o caso da fase concentrada de todas as amostras FC. Este fator é obtido dividindo-se a intensidade espalhada pelas misturas pelo fator de forma calculado para as nanopartículas magnéticas. A inserção na figura 12 mostra para amostra FC4 a comparação entre o fator de forma obtido para a fase diluída e concentrada, esse comportamento é típico para todas as amostras.

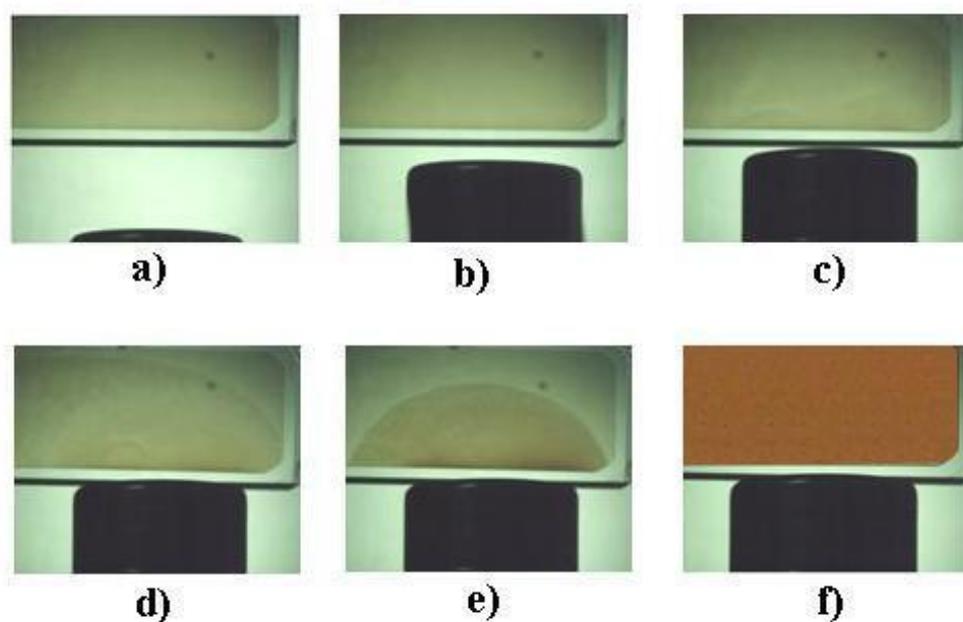


**Figura 12** - Fator de estrutura calculado para as fases concentradas de todas as amostras FC. A inserção apresenta a comparação do fator de estrutura para a fase concentrada e diluída da amostra FC4.

O fator de estrutura apresentado na figura 12 é aproximadamente 1 para uma grande região de  $q$ , mostrando um perfil bastante plano quando  $q > 0,015$   $\text{\AA}^{-1}$ , indicando que nas nossas misturas ferrofluido-argila as nanopartículas de cobalto não são sensíveis às atrações efetivas de curta distância. Assim, em uma escala local, as misturas se comportam perfeitamente como um gás de nanopartículas magnéticas isoladas. Este é o caso tanto para a fase concentrada quanto para a fase diluída. No entanto, para  $q < 0,015$   $\text{\AA}^{-1}$  o fator de estrutura apresenta um ligeiro aumento, até 1,3. Um comportamento semelhante, com um aumento mais pronunciado para valores pequenos de  $q$ , foi recentemente observado em suspensões de nanoplaquetas de Laponita e nanopartículas de maguemita<sup>18</sup>. Este aumento, para pequenos valores de  $q$ , foi relacionado à existência de interações atrativas efetivas entre as nanopartículas magnéticas, induzidas pela presença das nanoplaquetas de Laponita na solução, o que leva a uma progressiva exclusão espacial dos dois tipos de

nanoestruturas. Esta separação, fase parcial entre as esferas (nanopartículas magnéticas) e os discos (nanoplaquetas de Laponita), não poderia ser excluída no presente trabalho, não obstante tais efeitos atrativos parecem ser mais fracos em nossas amostras, devido ao menor conteúdo de ambos os tipos de nanoestruturas nas misturas.

Nossa observação visual (ver figura 5) também parece indicar a existência de interações com a presença de regiões mais escuras ou mais claras dentro da fase mais concentrada, o que pode ser associado a um fenômeno de segregação progressiva, em vez da formação de agregados densos. Na verdade, para agregados densos, seria esperado um fator estrutura com um pico de correlação para os grandes valores de  $q$  devido ao contato entre as partículas e um vale de correlação para valores intermediários de  $q$ , características que não são observadas aqui.



**Figura 13** -: a-e) Dinâmica da separação para o compósito FC3, à medida que um imã permanente de terra rara se aproxima da cubeta de quartzo. O tempo total decorrido entre a-e foi cerca de 3 minutos. Figura 8(f) apresenta o fluido magnético puro original submetido ao mesmo campo magnético.

Além disso, na presença de gradiente de campo magnético externo, verificamos que todas as amostras de compósito ferrofluido-laponita apresentam separação em uma fase diluída com menor suscetibilidade magnética e uma fase concentrada, cuja forma geométrica é consequência das linhas do campo magnético (ver figura 13(e)). Ainda, observamos que todos compósitos retornam a um estado monofásico, aparentemente homogêneo do ponto de vista visual, em aproximadamente 10 segundos, após a retirada do

campo magnético externo. Nesse caso, cabe destacar que não se trata de um estudo quantitativo, devido a não homogeneidade do campo magnético aplicado, gerada pela forma em disco do ímã permanente, que resulta em uma força translacional líquida. A figura 13 (a-e) ilustra a dinâmica dessa separação para o caso da amostra de compósito FC3.

Visualmente este comportamento é muito diferente do observado para o ferrofluido puro, mostrado na figura 8(f), onde não há evidência de separação. Isso indica que a separação observada em duas regiões diferentes é devida às interações atrativas entre as nanopartículas magnéticas induzidas pela presença das plaquetas de Laponita. No entanto, o comportamento dessas misturas, na presença de um campo magnético aplicado irá requerer mais investigações utilizando o espalhamento a baixos ângulos.

#### **4. BIBLIOGRAFIA**

- <sup>1</sup> J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, (Academic Press, London, 1992).
- <sup>2</sup> P. N. Pusey, J. P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin, *Liquids Freezing and Glass Transitions*, (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- <sup>3</sup> C. Y. Matuo, F. A. Tourinho, M. H. Sousa, J. Depeyrot, A. M. Figueiredo Neto, *Braz. J. Phys.* **32**, 458 (2002).
- <sup>4</sup> F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, *J. Mater. Sci.* **25**, 3249 (1990).
- <sup>5</sup> F. Gazeau, E. Dubois, J. C. Bacri, A. Cebers, R. Perzynski, *Phys. Rev. E* **65**, 031403 (2002).
- <sup>6</sup> F. Cousin, E. Dubois, V. Cabuil, *Phys. Rev. E* **68**, 021405 (2003).
- <sup>7</sup> V. Olphen, “*An Introduction on Clay Colloid Chemistry*”, Wiley: New York, (1997)
- <sup>8</sup> B. Rand et al, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1* ,**76**,225, (1980)
- <sup>9</sup> R. Sohm. *J. Colloid Interface Sci.*, **132**,62, (1989)
- <sup>10</sup> W. Stumm, “*Chemistry of the Solid-Liquid interface*”, Wiley e Sons: New York, (1992)
- <sup>11</sup> S.A .Solín, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **27**, 89-115 (1997).
- <sup>12</sup> A .Mourchid, E. Lecolier and H. van Damme, P. Levitz, *Langmuir* **14**, 4718-4723 (1998).
- <sup>13</sup> M. Kroon, G.H. Wegdam and R. Sprik, *Phys. Rev. E* **54**, 6541-6550 (1996).

---

<sup>14</sup> D. Bonn, H. Tanaka, G. Wegdam, H. Kellay and J. Meunier, *Europhys. Lett.* , **45**, 52-57 (1999).

<sup>15</sup> F. Cousin, V. Cabuil, P. Levitz, *Langmuir*, **18**, 1466 (2002).

<sup>16</sup> F. Gazeau, F. Boué, E. Dubois, R. Perzynski, *J. Phys. Cond. Mat.* **15**, S1305 (2003).

<sup>17</sup> B. J. Lemaire, P. Panine, J. C. P. Gabriel, P. Davidson, *Europhys.Lett.* **59**, 55–61 (2002).

<sup>18</sup> F. Cousin, V. Cabuil, I. Grillo, P. Levitz, *Langmuir*, **24**, 11422 (2008).

## **CONCLUSÃO GERAL**

## CONCLUSÃO

As inúmeras aplicações tecnológicas dos materiais magnéticos são evidentes. O uso dos nanocolóides magnéticos, particularmente, evidencia um desenvolvimento essencial nas últimas décadas. A investigação desses materiais sintéticos é de evidente interesse no que tange à pesquisa fundamental assim como à pesquisa mais aplicada, principalmente na área de biociências. Desse modo, a nanociência e a nanotecnologia são utilizadas em diversos produtos tecnologicamente sofisticados e, principalmente, na evolução de novos fármacos. Sendo assim, é de fundamental importância a produção de novos materiais com propriedades bem definidas, em particular no caso dos líquidos magnéticos, um controle preciso do estado da dispersão, já que eles apresentam comportamentos de fase variados.

Nesse trabalho objetivamos investigar detalhadamente a estrutura local dos nanocolóides magnéticos que sintetizamos no Grupo de Fluidos Complexos da UnB. Esses nanocolóides são constituídos por dispersões de esferas magnéticas em meio aquoso e por um sistema misto, coloidal de plaquetas de laponita e esferas magnéticas, ambos os sistemas estabilizados eletrostaticamente. Desse modo, é necessário inicialmente determinar o diagrama de fase das dispersões de nanoesferas magnéticas, em pequenas e altas frações volumétricas, antes de sintetizar e investigar o material nanocomposito. As investigações experimentais das dispersões coloidais foram efetuadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron por espalhamento de raios X em baixo ângulo. Os resultados obtidos permitiram sondar a ordem local dos nanocolóides tipicamente entre 100 Å e 800 Å.

Inicialmente mostramos que podemos sintetizar nanopartículas de ferrita de cobalto e manganês e dispersá-las em meio ácido graças a uma estratégia do tipo “núcleo-superfície”. Essa tática foi imposta pela não estabilidade química das nanopartículas em meio ácido. Contudo, o método utilizado para proteger as partículas da dissolução induz a um enriquecimento com ferro dessa superfície, dificultando o acesso das propriedades individuais. Um modelo que leva em conta um núcleo de ferrita estequiométrica envolvido por uma camada superficial de maguemita, permite avaliar de forma satisfatória a fração volumétrica em material magnético. Essas partículas são dispersas em meio ácido ou uma vez citratadas em meio neutro.

O controle do tamanho médio e da polidispersão foi efetuado combinando dois métodos. Inicialmente, realizamos a síntese de nanopartículas por coprecipitação hidrotérmica em meios básicos diferentes (pH diferentes) e aplicamos em cada ferrofluido elaborado um processo de separação de fase coloidal. Sob o aumento da força iônica da solução, um ferrofluido inicial separa-se em uma fase concentrada (líquido) contendo partículas de maior tamanho e uma fase diluída (gás) contendo partículas de menor tamanho. Além de permitir um controle do tamanho médio, esse método é utilizado para reduzir a polidispersão apresentado por colóides magnéticos. Dessa forma, obtivemos partículas à base de ferritas de cobalto e manganês com um tamanho médio variando tipicamente entre 7 nm e 14 nm. Ainda, apresentamos a metodologia utilizada para obtenção de nanocolóides de concentração elevada, tipicamente da ordem de 15 a 20 %, utilizando a técnica de compressão osmótica. Nesse caso, observamos que para partículas menores a compressão é mais rápida, ou seja, para uma mesma pressão osmótica os colóides a base de partículas maiores apresentam uma fração volumétrica em material magnético maior.

Os experimentos de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS), de microscopia ótica, assim como as observações macroscópicas, se completam para dar uma visão global do comportamento de fase dos nanocolóides magnéticos. Em particular, os experimentos de SAXS se revelaram de fundamental importância no controle de qualidade de nossas dispersões. Tal resultado é extremamente relevante neste trabalho, na medida em que fornece uma metodologia adequada para garantir o estado coloidal dos materiais sintetizados. Em particular, as análises dos dados de SAXS permitiram caracterizar de forma quantitativa o balanço de interações interpartículas e relacioná-las ao estado coloidal. Portanto, demonstramos que é possível controlar a microestrutura das dispersões magnéticas sintetizadas por meio de vários parâmetros físico-químicos como: tamanho dos nanogrãos (momento magnético e interação dipolar), pH e força iônica (densidade de carga superficial e blindagem do potencial de superfície).

Em regime diluído, as determinações dos tamanhos médios efetuadas estão em acordo com os valores determinados pela técnica da difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Ainda, a análise mostra que a polidispersão não pode ser desconsiderada. Entretanto, a presença de uma proporção de grandes objetos espalhadores não pode também ser descartada. Por outro lado, é possível extrair um fator de estrutura, quando o fator de forma é conhecido. Os resultados obtidos em regime diluído ( $\phi \leq 1-2\%$ )

mostram que as amostras investigadas se apresentam quase sempre em regime globalmente pouco repulsivo, onde predominam as atrações interpartículas, regime observado nessas concentrações em baixa pressão osmótica (alta força iônica). As atrações dipolares magnéticas atrativas, de médio alcance, induzem a um comportamento do tipo esferas adesivas. Portanto, o perfil do potencial permite as transições do tipo gás-líquido. Todavia, em campo zero, a observação por microscopia ótica indica a ausência de gotas e de sistema bifásico líquido-gás, ou seja, ainda não atingimos a linha de transição. Na presença de um campo, o padrão de espalhamento dessas soluções apresenta forte anisotropia que vai aumentando com o campo. Essa anisotropia é associada a um sistema bifásico de gotas de solução concentrada estiradas na direção do campo, como observado por microscopia ótica. É a aplicação do campo em soluções inicialmente monofásicas, em regime globalmente pouco repulsivo, que induz a uma transição de fase líquido-gás e a anisotropia, assim observada do padrão de espalhamento. A extração dos fatores de estrutura, nas direções perpendicular e paralela ao campo aplicado, mostra que na direção perpendicular, a estrutura observada é uma estrutura de líquido com uma interação interpartícula globalmente repulsiva. O comportamento indica também uma diminuição da compressibilidade, quando o campo aumenta, na medida em que o sistema se torna mais repulsivo e mais concentrado.

No caso das soluções mais concentradas com pressão osmótica alta (baixa força iônica), as dispersões são fluidas em menores concentrações e apresentam uma transição vítrea fluido-sólido, quando a concentração aumenta. O balanço das interações é completamente governado pelas repulsões eletrostáticas de longo alcance: as dispersões comportam dispersões de esferas duras, com um raio efetivo, soma de seu raio e do alcance das interações. A fase sólida obtida é sempre um vidro coloidal com transição vítrea ocorrendo sempre abaixo de 20 %, um resultado provavelmente devido à alta polidispersão de tamanhos dos nanocolóides magnéticos investigados. Um modelo baseado em uma expansão de Ginzburg-Landau da energia livre em função das flutuações de concentração permite mostrar que não há agregação de partículas, não há domínios de correlação associados às flutuações de concentração, mas sim, flutuações individuais de posição das partículas.

Em outros experimentos com diferentes ferritas, diferentes tamanhos são necessários, juntamente com uma fina exploração da variação do pH e da força iônica, para permitir uma modelização mais completa.

Foram obtidos, com sucesso, materiais compósitos a partir da mistura de uma fase líquida isotrópica de laponita com uma solução diluída de ferrofluido citratado, para diversas frações volumétricas em nanopartículas magnéticas. Este tipo de compósito ferrofluido-laponita levanta questões gerais relativas à estrutura local e estabilidade coloidal. Durante a elaboração das misturas, o pH e a força iônica, parâmetros do sistema, foram otimizados a fim de se respeitar o limite de estabilidade de cada componente.

Os experimentos de espalhamento a baixo ângulo (com nêutrons-SANS ou raios X-SAXS) foram escolhidos, pois permitem estudar a estrutura local das amostras de compósito produzidas. A intensidade de espalhamento medida é muito maior para as nanopartículas magnéticas do que para as nanoplaquetas de laponita, desse modo o sinal de espalhamento das amostras compósitos é principalmente devido às partículas magnéticas. O ajuste das curvas de SAS com uma função global de espalhamento, incluindo a polidispersão em tamanho, e usando o fator de forma ponderado por uma função de distribuição do tipo log-normal, permitiu deduzir os parâmetros  $R_0$  e  $\sigma$  do objeto espalhador presente nas amostras de compósito e estão em bom acordo com os valores obtidos para o ferrofluido puro. O uso de fator de forma calculado pela superposição das contribuições de cada partícula esférica ponderada pelo quadrado do volume da partícula auxilia na discussão sobre a estrutura da dispersão ferrofluido-argila. Em primeiro lugar, são encontrados os parâmetros da distribuição, tamanho e polidispersão da nanopartículas magnéticas que correspondem àqueles encontrados utilizando a função espalhamento global. Posteriormente, o cálculo do fator de estrutura efetivo da mistura permite verificar uma interação atrativa efetiva entre as nanopartículas, induzida pela presença das nanoplaquetas de Laponita. Os resultados mostram que, em escala local, as misturas se comportam com um gás de nanopartículas magnéticas isoladas. Este é o caso tanto para a parte concentrada, quanto para a parte diluída das amostras de ferrofluido-argila. O perfil do fator de estrutura calculado para as amostras de compósitos na região de  $q$  pequeno apresenta um ligeiro aumento, o que pode ser associado à existência de uma interação em longa escala atrativa efetiva entre as nanopartículas magnéticas, induzida pela presença das nanoplaquetas na solução, o que leva a uma exclusão espacial progressiva dos dois tipos de nanoestruturas. Ainda, por fim, nossas observações qualitativas visuais confirmam os resultados obtidos da análise das curvas de espalhamento.