



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOÍDES
MAGNÉTICOS EM ELEVADAS FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS**

Priscilla Coppola de Souza Rodrigues

Orientador: Prof^a. Dr^a Renata Aquino da Silva de Souza

Brasília – DF
2010



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ANALÍTICA

APRESENTADA POR:

Priscilla Coppola de Souza Rodrigues

ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOÍDES
MAGNÉTICOS EM ELEVADAS FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS

BANCA EXAMINADORA:

PROF^a. DR^a. RENATA AQUINO DA SILVA DE
SOUZA

(ORIENTADOR – FUP – UnB)

PROF. DR. FÁBIO LUÍS DE OLIVEIRA PAULA

(MEMBRO – IF – UnB)

PROF. DR. RICARDO BASTOS CUNHA

(MEMBRO – IQ – UnB)

PROF. DR. FRANCISCO AUGUSTO TOURINHO

(MEMBRO – IQ – UnB)

*“O Senhor é o meu pastor; nada me faltará.
Deitar-me faz em pastos verdejantes; guia-me mansamente a águas tranqüilas.
Refrigera a minha alma; guia-me nas veredas da justiça por amor do seu nome.
Ainda que eu ande pelo vale da sombra da morte, não temerei mal algum, porque tu
estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam.
Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus inimigos; unges com óleo a
minha cabeça, o meu cálice transborda.
Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão todos os dias da minha
vida, e habitarei na casa do Senhor por longos dias.”*

Salmo 23

**Aos meus pais pelo amor incondicional e por uma vida de
superação e dedicação.**

*“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode
começar agora e fazer um novo fim.”*

Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora.

Ao meu amado Fábio Celso pelo incentivo, por seu apoio nos momentos mais difíceis, por me compreender, me dar força, amor e carinho.

Aos meus queridos e amados pais, Mário Antônio e Maria Beatriz pelo amor de todos esses anos, pela educação e valores que me ensinaram. Pelas palavras de força, por todas as orações e por estarem sempre ao meu lado me encorajando a seguir em frente.

A minha querida irmã Ludmilla pela amizade e torcida.

A minha orientadora, professora Renata Aquino pelas oportunidades ofertadas, por sua dedicação à pesquisa, pela competência, seus conselhos, por me passar conforto e calma nos momentos mais difíceis. Agradeço por todos os ensinamentos ao longo desses anos.

Ao professor Francisco Augusto Tourinho que iniciou a pesquisa sobre os fluidos magnéticos no Brasil. Pela confiança, pela competência, pelo incentivo, pelos momentos de descontração e pelos ensinamentos de vida.

Ao professor Jérôme Depeyrot, do Instituto de Física da Universidade de Brasília. Muito obrigada por sua dedicação nas discussões dos meus resultados e pelas soluções inteligentes dadas a eles.

Ao professor Fábio Luís por aceitar participar da banca examinadora, por suas observações e sugestões, pelas perspectivas deixadas em sua tese de doutorado que me motivaram para realizar meu trabalho e, sobretudo sobre os ensinamentos sobre a técnica de SAXS.

Ao professor Ricardo Bastos por ter aceitado participar da banca examinadora, pelo cuidado e atenção na leitura e suas observações.

Aos professores do Grupo de Fluidos Complexos, Cleilton e Alex.

Ao colega de laboratório Epitácio por toda ajuda prestada ao longo desses anos, sua calma e paciência ajudam a todos.

Ao colega Cleber por me ajudar com as dosagens químicas e por ser essa pessoa sempre prestativa.

Ao colega Franciscarlos pelas orações e por me ajudar com os gráficos.

A colega Anailde pela companhia durante as medidas realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Ao colega Luiz Eduardo pelos arquivos que foram muito úteis.

Aos colegas de laboratório Marcelo e Rodolpho e a todos os colegas que já deram sua contribuição para o Grupo. O trabalho de cada um ajudou e facilitou a construção do meu.

A amiga Angélica, por dividir comigo momentos de angústia e de felicidade. Obrigada pela amizade e orações.

A CAPES pelo apoio financeiro

Aos demais professores e funcionários do Instituto de Química da Universidade de Brasília por todo auxílio.

RESUMO

Em ferrofluidos, bem como nos sistemas de soluções coloidais, tem havido um constante interesse sobre a estabilidade da dispersão, tanto teórica quanto experimental: sua estrutura, as interações entre partículas, e seu comportamento de fase. Em tais sistemas é essencial descrever o seu comportamento de fase em função de diferentes parâmetros que podem influenciar o alcance e as interações interpartículas. Na verdade a forma e a amplitude do potencial interpartículas podem ser ajustadas a partir de parâmetros como pH, força iônica, e a pressão osmótica. Além disso, durante a síntese de ferrofluidos é possível controlar esses parâmetros experimentais, bem como variar a fração molar das partículas ϕ . Por conseguinte, soluções coloidais devem, portanto, levar ao mesmo tipo de diagramas de fase de sistemas atômicos: gás, líquido, fluido e fase sólida. A pressão osmótica Π substitui a pressão P e a fração volumétrica em partículas ϕ substitui o volume V . A fase gasosa corresponde a uma solução de baixa fração volumétrica, a fase líquida corresponde a uma solução densa, mas não organizada, e a fase cristalina é uma fase sólida organizada. Neste contexto, este trabalho concentra-se na elaboração de amostras de ferrofluido, utilizando a técnica de compressão osmótica, onde a dispersão coloidal é colocada na membrana ou saco de diálise que consiste de uma rede de celulose entrelaçada. O limiar de permeabilidade da membrana é entre 12.000 e 14.000 g/mol, o que corresponde a um diâmetro de poro de 25 Å. Assim, o saco de diálise é colocado dentro de um reservatório, considerado infinito; contendo um polímero neutro (PEG com massa molar M_w de 35000 u) e a pressão osmótica depende apenas da concentração do polímero e fixa o potencial químico. Ainda foram mantidos constantes parâmetros como pH e força iônica. A concentração em massa usada para definir a pressão osmótica é determinada a partir do PEG 35000. A fração volumétrica ϕ em partículas foi determinada levando em consideração o modelo químico núcleo-superfície de composição das nanopartículas. Além disso, temos sido capazes de obter ferrofluidos com ϕ entre 2 a 30%, apresentando fases fenomenológicas de gás, líquido e sólido.

ABSTRACT

In ferrofluids as well as in the colloidal solutions systems, there has been a constant interest on the dispersion stability, both from theoretical and experimental: their structure, the interactions between particles, and their phase behavior. In such systems is essential to depict their phase behavior as a function of the different parameters that can influence the range and strength of interparticle interactions. Indeed the shape and the amplitude of the interparticle potential can be tuned by adjusting parameters such as pH, ionic strength, and the osmotic pressure. Moreover during synthesis method of ferrofluids it is possible to control these experimental parameters as well as to vary the molar fraction of particles ϕ . Therefore colloidal solutions should thus lead to the same kind of phase diagrams as atomic systems: gas, liquid, fluid, and solid phases should exist. The osmotic pressure Π replaces the pressure P and the volume fraction of particles ϕ replaces the volume V . The gas phase corresponds to a solution of low volume fraction, the liquid phase corresponds to a dense but not organized solution, and the crystal phase is an organized solid phase. In this context we report the elaboration of concentrated ferrofluid samples, using the technique of osmotic compression, where the ferrofluid colloidal dispersion is placed in membrane bag that consists of a network of interwoven cellulose. The threshold of permeability of the membrane is between 12000 and 14000 g / mol, which correspond to a pore diameter of 25 Å. Thus the membrane bag is placed in a reservoir, considered infinite; containing a neutral polymer (PEG with a molar mass M_w of 35000 u) and the osmotic pressure depends only on the concentration of the polymer and fixes the chemical potential of water. Still has been kept constant parameters as pH and ionic strength. The mass concentration used to set the osmotic pressure is determined from the PEG 35000. The volume fraction of particles ϕ was determined taking into consideration the chemical core/shell model of nanoparticle composition. Furthermore we have been able to obtain ferrofluids with ϕ between 2 to 30%, presenting phenomenological phases of gas, liquid and solid.

ÍNDICE GERAL

INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO 1 – Nanocoloides Magnéticos: Síntese e Caracterização Estrutural e Morfológica.....	6
1.Introdução	8
2.Estado da Arte:Obtenção e Aplicações de Fluidos Magnéticos	9
3. Esquema geral de síntese de um Nanocoloide Magnético	11
3.1.Obtenção das nanopartículas	12
3.2.Tratamento químico de superfície.....	14
3.3. Peptização das nanopartículas.....	15
3.4. Carga de superfície em EDL-MF	16
4.Estudo estrutural e morfológico das nanopartículas.....	18
4.1. Rendimento em material magnético	18
4.2. Caracterização Estrutural	20
4.2.1.Estrutura cristalina das ferritas.....	20
4.2.2.Estudo por difração de Raios X	23
4.2.3.Propriedades magnéticas das ferritas.....	25
4.3. Caracterização morfológica	27
5.Estabilidade Coloidal.....	30
5.1. Forças Interpartículas	30
5.2. Potencial de Interação de Par	33
6.Conclusão	35
7.Referências Bibliográficas	36
CAPÍTULO 2 – Elaboração e Caracterização Físico-Química de Nanocoloides Magnéticos Concentrados.....	38
1.Introdução	40
2.Diagrama de fase de Nanocoloides Magnéticos	42
3.Elaboração de Nanocoloides Magnéticos Concentrados	44
3.1. Diálise.....	45

3.2. Compressão Osmótica: Técnica de Parsegian.....	46
4. Caracterização Química de Nanocoloides Magnéticos Concentrados.....	49
4.1. Modelo núcleo-superfície de composição química: Cálculo da fração volumétrica.....	49
4.2. Determinação da densidade de nanocoloides magnéticos.....	51
4.2.1. Medidas na fase líquida	51
4.2.2. Medidas na fase sólida	53
5. Nanocoloides Concentrados e Diagrama de Fase	58
6. Conclusão	62
7. Referências Bibliográficas	62

CAPÍTULO 3 – Estudo por Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo de Nanocoloides Magnéticos Concentrados.....64

1. Introdução	66
2. Princípios do espalhamento a baixo ângulo	67
3. Espalhamento por uma dispersão coloidal.....	68
3.1. Dispersão diluída e fator de forma.	70
3.1.1. Conjunto monodisperso de esferas.....	71
3.1.2. Função global de espalhamento e a equação unificada	72
3.2. Dispersão concentrada e fator de estrutura.....	74
4. Medidas de saxs para fluidos magnéticos diluídos	76
4.1. Montagem experimental.....	76
4.2. Amostras	76
4.3. Tratamento de dados	78
4.3.1. Curvas experimentais.....	78
5. Medidas de saxs para fluidos magnéticos concentrados	80
5.1. Intensidade espalhada e fatores de estrutura.....	80
5.2. Estrutura das soluções coloidais e transição líquido sólido	84
6. Conclusão	85
7. Referências Bibliográficas	85

CONCLUSÃO GERAL.....87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Características da estrutura espinélio.....	22
Tabela 1.2	Diâmetros e parâmetros de malha calculados para as amostras estudadas neste trabalho.....	25
Tabela 1.3	Características de magnetização de saturação para as ferritas maciças. Os valores de magnetização à saturação experimental, são para o “bulk” a 20°C.....	27
Tabela 1.4	Parâmetros característicos da distribuição log-normal para as amostras estudadas neste trabalho.....	29
Tabela 2.1	Valores calculados com base no modelo núcleo-superfície. Onde χ_M é a fração molar em metal divalente e e sendo a espessura da camada rica em ferro para as amostras de ferrita de cobalto e manganês.....	51
Tabela 2.2	Valores de densidade encontrados para o caso de duas amostras líquidas.....	52
Tabela 3.1	Contraste calculado para os materiais investigados nesse trabalho.....	77
Tabela 3.2	Parâmetros geométricos deduzidos utilizando o modelo de Beaucage.....	80
Tabela 3.3	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 as amostras em fase líquida, (S) corresponde as amostras que se apresentam em uma fase sólida do ponto de vista macroscópico.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Observação macroscópica do fenômeno de instabilidade de pico para um ferrofluido sob a ação de um forte campo magnético aplicado.....	8
Figura 1.2	Vetorização magnética de fármacos.....	11
Figura 1.3	Diagrama esquemático da síntese de um fluido magnético do tipo EDL-MF	12
Figura 1.4	Variação da densidade superficial de carga em função do pH para um ferrofluido à base de nanopartículas de CoFe_2O_4	17
Figura 1.5	Desenho esquemático da balança de Gouy.....	19
Figura 1.6	Rendimento em material magnético (normalizado) em função da fração molar em metal divalente e ajuste teórico.....	20
Figura 1.7	Representação dos interstícios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio.....	21
Figura 1.8	Figura de difração de raios X para as duas amostras estudadas nesse trabalho. No caso dos nanomateriais, os espectros são obtidos após a etapa 1 (etapa de coprecipitação). A intensidade do feixe difratado é representada em função do ângulo de espalhamento, 2θ , em graus. (Radiação utilizada $\lambda=2,0633\text{\AA}$)	24
Figura 1.9	Micrografia de nanopartículas de Ferrita de Cobalto, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	28
Figura 1.10	Histograma de distribuição em tamanho a partir dos dados de TEM, onde a linha sólida representa o ajuste com uma curva do tipo log-normal.....	28
Figura 1.11	Competição entre a força gravitacional e a agitação térmica de uma partícula coloidal.....	30
Figura 1.12	Interação entre os momentos magnéticos de duas partículas separadas por uma distância r	32
Figura 1.13	Potencial de interação de par calculado para o caso de ferrofluido a base de nanopartículas de ferrita com diâmetro médio de 10nm. O pH da solução é igual a 2 (densidade superficial de carga máxima).....	34
Figura 2.1	Diagrama de fase de uma dispersão coloidal baseada em	43

nanopartículas de maguemita. As partes em cinza são as zonas não acessíveis. As zonas G, L e S são respectivamente, os domínios onde as partículas formam uma fase respectivamente Gasosa, Líquida e Sólida, relativo à descrição de um “gás de soluto”. A zona F corresponde a um fluido supercrítico. A zona G+L é um domínio bifásico onde coexistem gás e líquido. A linha tracejada mostra a coexistência ou o limite entre as fases.

.....	
Figura 2.2	Esquema do princípio da compressão osmótica. Foto de um dos reservatórios utilizados nos experimentos de compressão osmótica descrito acima. Onde o reservatório é o béquer que contém, neste caso, solução de PEG a 6% e os sacos de diálise presos por presilhas contendo as amostras de Fluido Magnético estudadas..... 47
Figura 2.3	Modelo núcleo-superfície de composição química. Sendo e a espessura da camada superficial rica em ferro, D_C o diâmetro do núcleo de ferrita estequiométrica e D_{RX} o diâmetro da partícula..... 49
Figura 2.4	Densímetro utilizado para as medidas de densidade na fase líquida..... 52
Figura 2.5a	Peso de um béquer contendo um líquido de densidade conhecida: peso Ma 54
Figura 2.5b	Peso do mesmo béquer com excesso de peso do líquido deslocado pelo objeto suspenso: peso Mb 54
Figura 2.6	Vista do sistema de medida da densidade na fase sólida colocado sobre a balança..... 55
Figura 2.7	Protocolo das quatro pesagens sucessivas. Sendo mR_{ext} a massa do recipiente externo; $m_{amostra}$ a massa da amostra que se quer determinar a densidade; $d_{dodéc}$ a densidade do dodecano e mR_{int} a massa do recipiente interno..... 56

Figura 2.8	Gráfico da variação da fração volumétrica do Fluido Magnético de cobalto em função do tempo em dias em quatro concentrações diferentes de polímero ω 1%, 2%, 3% e 6%.....	59
Figura 2.9	Gráfico da variação da fração volumétrica do Fluido Magnético de manganês em função do tempo em dias em três concentrações diferentes de polímero ω 1%, 3% e 6%.....	59
Figura 2.10	Diagrama de fase de uma suspensão coloidal baseada em nanopartículas de maguemita (Círculos pequenos \rightarrow [cit] = 0,03 mol/l; Losangos maiores \rightarrow [cit] = 0,003 mol/l). Os pontos referentes às amostras estudadas neste trabalho, nos casos em que $\Pi_{polímero} = \Pi_{colóide}$, foram sobrepostos na figura e os símbolos são quadrado azul para as amostras de Manganês e círculo vermelho para as amostras de Cobalto.....	60
Figura 3.1	Esquema da montagem experimental para medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo. \vec{K}_0 é o vetor de onda que representa a direção do raio incidente, \vec{K} é o vetor de onda que representa a direção do raio espalhado e D é a distância amostra-detector.....	67
Figura 3.2	Intensidade espalhada $I(\vec{q})$ e sua decomposição em fator de estrutura $S(\vec{q})$ e em fator de forma $P(\vec{q})$. O fator de forma foi multiplicado por $(\Delta\rho)^2\phi V_p$ para ser comparável a $I(\vec{q})$. Sendo que Q corresponde a \vec{q} (vetor espalhamento).....	69
Figura 3.3	Espalhamento teórico de sistema formado por partículas esféricas de diâmetro de 10 nm e monodispersa em tamanho, como característica de fator de forma esférica evidencia a inclinação q^{-4} .	72
Figura 3.4	Curvas de SAXS de uma esfera de micelas contendo moléculas de fármaco fenotiazínicos (Trifluoperazina e Clorpromazina),. A curva vermelha representa o sistema de interação atrativa, a curva azul a interação repulsiva e a curva preta evidenciam a forma da partícula. No <i>insert</i> do gráfico encontram-se $S(\vec{q})$ para um sistema de interação atrativo (curva vermelha) e repulsivo	75

	(curva azul).....	
Figura 3.5	$I(q)$ em função de q , em escala log-log, para amostra diluída, constituídas de partículas de ferrita de cobalto dispersas em água.....	79
Figura 3.6	Ajuste experimental utilizando a equação global de espalhamento, para as amostras de Manganês.....	79
Figura 3.7a	Intensidade $I(q, \phi)$ da amostra QCo4 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.	81
Figura 3.7b	Padrão 2D da amostra QCo4 com $\phi = 23,5\%$	81
Figura 3.8	Fator de estrutura das amostras QCo4 em concentrações variáveis.....	82

INTRODUÇÃO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL

Dispersões coloidais iônicas e magnéticas são constituídas por partículas nanométricas dispersas em um líquido carreador. As partículas são submetidas a diversas forças e, devido ao movimento browniano, não ocorre a sedimentação. Essas partículas ditas coloidais possuem um tamanho compreendido entre 1 nm e 500 nm¹. 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 coloidais². Neste trabalho é considerado unicamente o caso das suspensões coloidais (dispersões de partículas sólidas em um líquido).

Estas dispersões coloidais podem ser descritas como esferas sólidas suspensas em um meio contínuo, o solvente. Isto permite fazer uma analogia entre o comportamento da fase das dispersões coloidais e sistemas atômicos. Embora as escalas espaciais sejam muito diferentes, o potencial interpartículas tem uma forma semelhante em ambos os sistemas. Portanto, pode-se esperar o mesmo tipo de fases para dispersões coloidais como para átomos: gás (com partículas de baixa concentração), líquido (concentração de partículas grandes), fluido (superior a um ponto crítico) e sólido (amorfo ou fase cristalina densa). Na verdade, o diagrama de fase destes sistemas coloidais é parecido com o diagrama de fase de sistemas atômicos, com transições gás-líquido e fluido-sólido³.

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 contrabalanceiam estas atrações. Entretanto, qualquer que seja a natureza dessas repulsões, o potencial 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 partículas⁴.

As suspensões coloidais são parte integrante do nosso ambiente cotidiano, pois elas são constituintes de numerosos produtos de utilização

frequente 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. Estas propriedades dependem essencialmente da forma e do tamanho das partículas, assim como da forma e do alcance do potencial de interação entre as partículas. Os primeiros estudos eram dedicados principalmente aos sistemas de aparência mais simples, a saber, as suspensões de esferas interagindo via potenciais de interação 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 têm então interesse em suspensões mais complexas compostas por partículas de forma anisotrópica (plaquetas e bastonetes) ou interagindo via potencial anisotrópico (esferas dipolares). Dispomos, assim agora, de uma boa descrição de todos os 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 1970, como de suspensões de bastonetes ou plaquetas que apresentam fases variadas descritas em numerosos trabalhos efetuados ao longo dos últimos 10 anos⁵.

Atualmente os colóides são objeto de estudo da chamada *Interface and Colloid Science*, que possui ramificações em diversos setores: indústria química e farmacêutica, biotecnologia, cerâmicas, minerais, nanotecnologia etc. Nesta última, destacam-se os avanços no estudo de colóides magnéticos. Esses materiais, também chamados de fluidos magnéticos (FM), são dispersões coloidais estáveis de nanopartículas magnéticas (geralmente ferritas) em um líquido carreador⁶. Graças a sua grande versatilidade, os FM encontram aplicações em ramos diversos da ciência e tecnologia de ponta: da indústria⁷ à medicina⁸. Entretanto, para que os FM possam ser empregados com desempenho satisfatório, a garantia da estabilidade coloidal é fundamental, assim como o conhecimento da estrutura local e do diagrama de fase do nanocoloide.

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. Por outro lado o comportamento de fase destes nanocoloides na região de altas frações volumétricas, isto é na zona de transição fluido-sólido, foi recentemente estudado e pode ser associado a um sistema estabilizado por repulsões eletrostáticas de longo alcance. Diante deste contexto, o presente trabalho engloba três partes distintas:

O primeiro capítulo apresenta inicialmente os aspectos gerais dos Fluidos Magnéticos e o método de síntese utilizado para obter as amostras de nanocoloides a base de ferritas de cobalto e manganês. Em seguida, é feita a caracterização morfológica e estrutural dessas nanopartículas obtidas através de métodos como a microscopia eletrônica e a difração de raios X. Por fim, recordamos a descrição das forças de interação presentes nesses sistemas coloidais.

O segundo capítulo apresenta o método experimental que permite a preparação de nanocoloides magnéticos concentrados, utilizando a técnica de compressão osmótica. Mostramos o modelo núcleo-superfície de composição química, que leva em conta a não homogeneidade de composição química das nanopartículas de Fluidos Magnéticos, permitindo assim determinar a fração volumétrica em partículas. Em seguida é apresentado o protocolo utilizado para determinar a densidade dos nanocoloides magnéticos concentrados. E, por fim, apresentamos os resultados obtidos no estudo da variação da fração volumétrica dos nanocoloides em função do tempo.

O terceiro capítulo apresenta a técnica de espalhamento a baixo ângulo de raios X (SAXS) destacando a sua adequação para o estudo das estruturas locais desses sistemas coloidais. Ainda são apresentadas as curvas de

espalhamento obtidas para as amostras concentradas, bem como o fator de estrutura calculado.

¹Pusey, P. N. *Colloidal suspensions em Liquids, Freezing and Glass Transitions*; Hansen, J. P.; Levesque, D.; Zinn-Justin, J.; eds.; North-Holland: Amsterdam, 1991.

² Daniel, J. C.; Audebert, R. *La juste argile*; Editions de Physique, 1995.

³Cousin, F.; Dubois, E.; Cabuil, V.; Boué, F.; Perzynsk, R.; *Braz. J. Phys.* **2001**, 31, 350.

⁴ Paula, F.L.O.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2009.

⁵ Cousin, F.; Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, 2000.

⁶ Rosensweig, R. In *Ferrohydrodynamics*; Cambridge University Press: Cambridge, 1995.

⁷ Odenbach, S. In *Ferrofluids: magnetically controllable fluids and their applications*; Springer: Berlin, 2003.

⁸ Elaissari, A. In *Colloidal Nanoparticles in Biotechnology*; John Wiley & Sons: Oxford, 2008.

CAPÍTULO 1

NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

Índice

1. Introdução	8
2. Estado da Arte: Obtenção e Aplicações de Fluidos Magnéticos	9
3. Esquema geral de síntese de um Nanocoloide Magnético	11
3.1. Obtenção das nanopartículas	12
3.2. Tratamento químico de superfície.....	14
3.3. Peptização das nanopartículas	15
3.4. Carga de superfície em EDL-MF.....	16
4. Estudo estrutural e morfológico das nanopartículas	18
4.1. Rendimento em material magnético.....	18
4.2. Caracterização estrutural	20
4.2.1. Estrutura cristalina das ferritas	20
4.2.2. Estudo por difração de Raios X.....	23
4.2.3. Propriedades magnéticas das ferritas	25
4.3. Caracterização morfológica	27
5. Estabilidade Coloidal.....	30
5.1. Forças Interpartículas	30
5.2. Potencial de Interação de Par.....	33
6. Conclusão	35
7. Referências Bibliográficas.....	36

1. Introdução

Nas últimas décadas o homem passou a se interessar pelo estudo e, sobretudo pelas aplicações tecnológicas na escala nanométrica, a bilionésima parte do metro. Neste cenário, uma classe muito interessante de nanomateriais vem ganhando importante destaque: os Nanocoloides Magnéticos ou Fluidos Magnéticos (FM), genericamente chamados de Ferrofluidos (FF), que são dispersões coloidais de partículas magnéticas com diâmetro médio de 10 nm em um líquido carreador¹.

Neste nanomaterial coloidal devido à conjugação original de propriedades líquidas e magnéticas surge uma resposta macroscópica do líquido a um parâmetro externo extremamente potente, o campo magnético (ver Figura 1.1), podendo assim ser confinados, deslocados, deformados e controlados. Essa é a grande peculiaridade dos ferrofluidos em relação aos fluidos comuns.

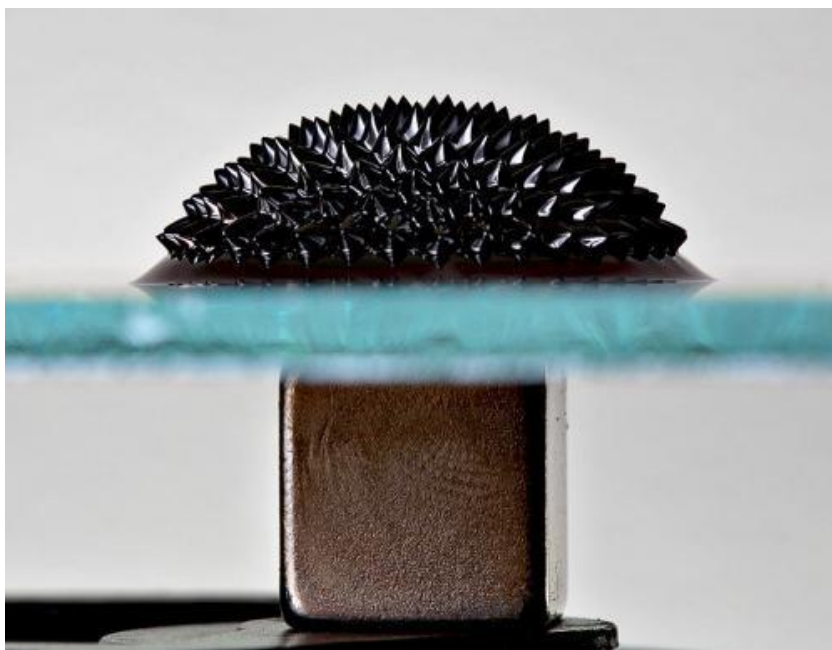


Figura 1.1 - Observação macroscópica do fenômeno de instabilidade de pico para um ferrofluido sob a ação de um forte campo magnético aplicado.

Assim, neste capítulo apresentamos inicialmente o histórico e o estado da arte no que diz respeito à obtenção e aplicação de nanocoloides magnéticos. Em seguida são apresentadas as etapas do processo selecionado para elaborar os fluidos magnéticos que serão investigados neste trabalho de dissertação, em particular: a obtenção das nanopartículas, o tratamento químico de superfície e sua posterior peptização. Ainda são apresentadas e descritas as caracterizações estrutural e morfológica das nanopartículas. E por fim, será apresentada e discutida a estabilidade coloidal do material.

2. Estado da Arte: Obtenção e Aplicações de Fluidos Magnéticos

Na natureza não encontramos fluidos homogêneos com propriedades ferromagnéticas. As propriedades magnéticas sempre estiveram relacionadas a certos materiais, como exemplo, o ferro no estado sólido. A ideia de um líquido magnético não é recente, mas permanece sendo amplamente estudada.

Em 1779, Wilson² realizou a primeira tentativa de obtenção de um fluido magnético, que consistia em obter partículas micrométricas de ferro, através da moagem de blocos sólidos de ferro, que eram dispersas diretamente em água. Um grande problema deste procedimento era que o colóide obtido não era estável, devido ao tamanho das partículas (estabilidade coloidal) e a oxidação do ferro (estabilidade química). A partir de 1930, utilizando o mesmo método de moagem, Bitter³ e Elmore⁴ tentaram preparar um ferrofluido aquoso à base de partículas de magnetita. Entretanto, esse material ainda não era estável com o tempo, devido ao tamanho ainda muito grande dos grãos. Historicamente, a produção de ferrofluidos estáveis só foi conseguida algumas décadas depois, em virtude do aumento da tecnologia dos processos de obtenção das partículas, de tamanhos nanométricos, e a utilização de novos procedimentos de peptização.

Nos anos sessenta, Rosensweig⁵ desenvolveu, pela NASA, um método do tipo “top down”, que consistia na moagem de um material magnético maciço, em geral magnetita, em larga escala até a escala nanométrica na presença de

surfactantes e a sua posterior solubilização em um meio apolar. Entretanto, este método era muito lento e dispendioso, além de não produzir fluidos magnéticos estáveis por um longo período. Nesse caso, os ferrofluidos são chamados de surfactados em referência à presença de surfactantes adsorvidos na superfície das partículas, introduzindo uma repulsão do tipo estérica para contrabalançar as atrações interpartículas.

No início dos anos oitenta, Massart⁶ propôs outro método de síntese de fluidos magnéticos, baseado em uma metodologia do tipo “bottom-up”, na qual as nanopartículas são quimicamente sintetizadas e dispersas em um meio aquoso. Neste caso, as superfícies das mesmas são ricas em sítios metálicos hidratados capazes de trocar prótons com a dispersão, podendo gerar uma densidade de carga negativa, segundo o pH do meio. As cargas geradas introduzem forças de caráter repulsivo entre as partículas evitando a sua agregação e permitindo a formação de uma dupla camada elétrica. Esta nova classe de fluidos magnéticos recebe o nome de Electric double layered magnetic fluids (EDL-MF)¹.

Do ponto de vista das aplicações, os fluidos magnéticos são destacados na literatura por apresentarem diversas aplicações tecnológicas e biomédicas. Dentre as aplicações tecnológicas mais conhecidas temos, por exemplo, a fabricação de tintas antiradar⁷, uma vez que essas nanopartículas absorvem o comprimento de onda na região de microondas e são usadas para pintar os aviões que são invisíveis aos radares. Outra grande utilização é em informática⁸ como lacre ou selo magnético de discos rígidos, pois esses materiais sofrem uma mudança de densidade com a aplicação do campo, fazendo lacres ideais e ajustáveis às condições de uso. Ainda, uma aplicação tecnológica clássica desses nanomateriais é na indústria de transformadores e alto falantes⁹ como trocadores de calor, diminuindo a temperatura em que esses equipamentos trabalham e aumentando a qualidade do som.

Recentemente os fluidos magnéticos estão sendo usados para aplicações biomédicas¹⁰ como vetores de drogas anticancerígenas neste caso, as nanopartículas são recobertas com um agente farmacológico de interesse e através da localização de uma ponta magnética extremamente forte (ver Figura

1.2) próxima da região do corpo a ser tratada, ou seja, do tumor a ser tratado ocorre uma localização magnética deste nanomaterial recoberto com fármaco. Ainda existem estudos em terapia local de alguns tipos de câncer por hipertermia¹¹. Também é possível o aumento de contraste em imagens de ressonância magnética (MRI) ou radioterapia¹² em diagnóstico de tumores por imagem. E ainda recentemente, foram sintetizados fluidos magnéticos com dupla camada elétrica dopados com átomos de Samário e Ítrio que podem ser ativados por feixe de nêutrons e ficarem radioativos por até três dias, abrindo caminho para uma possível nanoradioterapia¹³.

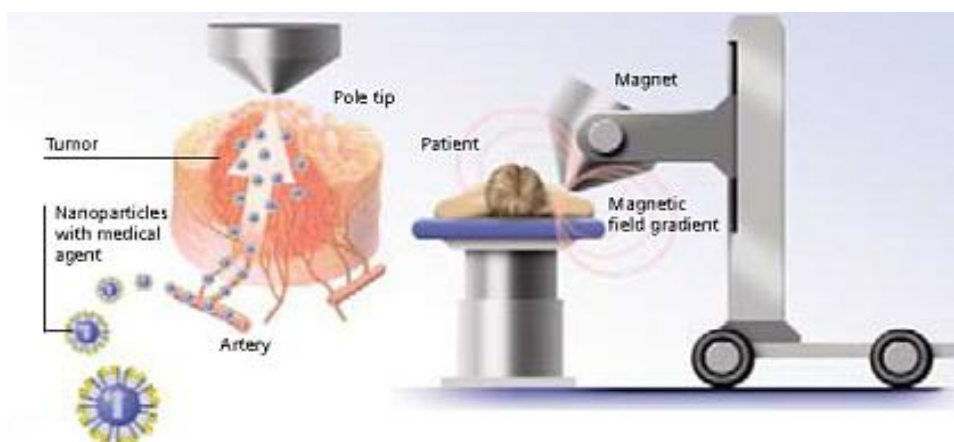


Figura 1.2 – Vetorização magnética de fármacos¹⁴.

3. Esquema geral de síntese de um Nanocoloide Magnético

O processo de elaboração de nanocoloides magnéticos consiste em três etapas (ver Figura 1.3): obtenção de nanopartículas (etapa 1), acidificação (etapa 2a), tratamento de superfície (etapa 2b) e, finalmente a peptização das nanopartículas (etapa 3) em uma solução coloidal estável.

3.1. Obtenção das nanopartículas

A síntese química¹⁵ de nanopartículas de ferrita, MFe_2O_4 , com $M^{+2} = Mn^{+2}$, Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} é obtida a partir da condensação química de uma mistura de cátions divalentes M^{+2} e de Fe^{+3} em meio alcalino. Trata-se de uma coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, que chamaremos de agora em diante de etapa 1 (ver Figura 1.3). 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.

É importante destacar uma diferença essencial entre o íon Fe^{2+} e os outros metais divalentes: a coprecipitação de soluções de Fe^{2+} e Fe^{3+} (partículas de magnetita) ocorre à temperatura ambiente enquanto no caso de soluções de outros metais divalentes, as nanopartículas de ferrita são obtidas após ebulição.

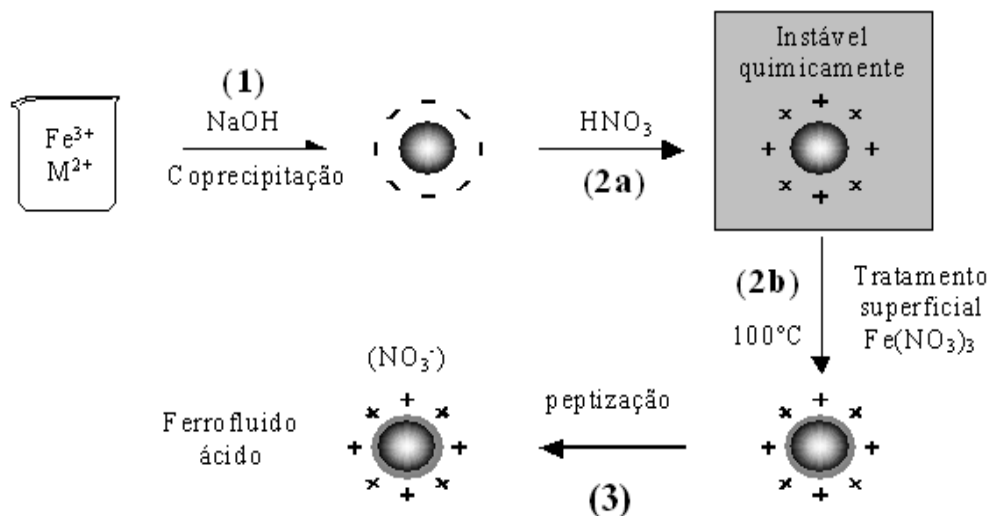


Figura 1.3 – Diagrama esquemático da síntese de um fluido magnético do tipo EDL-MF.

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

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, 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.

Nesta etapa o pH inicial da mistura precisa ser controlado para evitar a hidrólise do metal à medida que a mistura é aquecida. Ainda, a concentração inicial da mistura deve atender a estequiometria da ferrita. Este parâmetro é corroborado pelas medidas de rendimento em material magnético, como será mostrado nesta dissertação.

Outro parâmetro que pode gerar efeitos importantes no produto final obtido é a natureza e a concentração da base utilizada, ou seja, o pH de síntese vai influenciar diretamente no tamanho da partícula. Em pH mais elevado ocorre o favorecimento do crescimento cristalino, partículas maiores serão obtidas. Em pH mais baixo, ou seja, na utilização de bases mais fracas ocorre o favorecimento da nucleação e a formação de partículas menores.

A velocidade de adição dos reagentes também tem um papel importante na influência do tamanho da partícula. Se a adição é rápida, instantânea, ocorrerá a formação de vários núcleos ao mesmo tempo, com isso há a formação de

partículas pequenas. Em contrapartida, se a velocidade de adição dos reagentes for lenta, ocorre primeiramente a formação de núcleos e como a segunda adição será feita em um tempo posterior, ocorrerá o crescimento cristalino sobre esses primeiros núcleos formados, tendo-se assim a formação de partículas grandes.

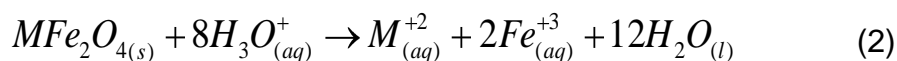
O processo escolhido para a variação do tamanho dos nanogrãos, nas ferritas estudadas nesse trabalho, é baseado nas propriedades termodinâmicas dos ferrofluidos. Tal método considera as transições de fase do tipo líquido-gás, onde sob aumento da força iônica da solução, um ferrofluido inicial separa-se 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 apresentada por coloides magnéticos.

3.2. Tratamento 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 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 Na^+) impossibilita a peptização das partículas, devido à possibilidade de adsorção¹⁶.

Nesse sentido, torna-se necessário remover o excesso de co-íons e contra-íons do meio, o que é feito pela lavagem das partículas com água, reduzindo-se ao máximo o volume de sobrenadante. Em seguida, o sistema é acidificado com ácido nítrico (HNO₃) 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 ferritas¹⁷. 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, mas não podem ser dispersas em meio ácido, pois são termodinamicamente instáveis, isto é, degradam-se espontaneamente com o tempo. Esta evolução ocorre por um processo de dissolução das nanopartículas, favorecido em pH's baixos, que pode ser representado genericamente pela seguinte 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 ferrita¹⁸.

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 fervida a 100 C na presença de uma solução de nitrato férrico (Fe(NO₃)₃), por aproximadamente 15 minutos¹⁹.

3.3. Peptização das nanopartículas

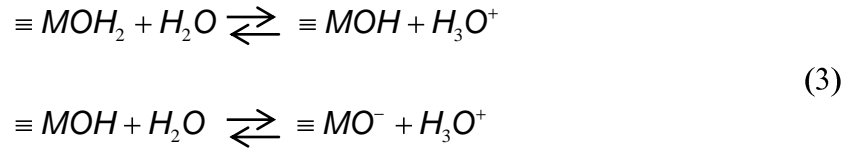
Após a etapa 2b, a força iônica é muito grande para permitir a peptização das partículas. Para obtermos soluções coloidais estáveis, é preciso realizar sucessivas lavagens para diminuir a força iônica: as partículas são agitadas dentro

de uma mistura água/acetona, em seguida decantadas sobre uma placa magnética antes da aspiração do sobrenadante. Após vários tratamentos desse tipo, a força iônica é suficientemente pequena para permitir a dispersão dos nanogrãos dentro de uma solução de pH aproximadamente 2. Esse procedimento corresponde à etapa 3 da Figura 1.3.

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. Essa questão da estabilidade coloidal dos fluidos magnéticos será comentada detalhadamente e analisada na seção 5 deste capítulo. No capítulo 2 deste trabalho abordaremos de forma detalhada este diagrama de fase para o caso dos nanocoloides magnéticos.

3.4. Carga de superfície em EDL-MF

Em coloides 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 superfície²⁰. 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 proposto¹⁶ 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, $\equiv \text{MOH}_2^+$ fortemente ácido (densidade superficial de carga positiva), $\equiv \text{MO}^-$ em meio fortemente básico (densidade superficial de carga negativa) e $\equiv \text{MOH}$ em meio neutro.

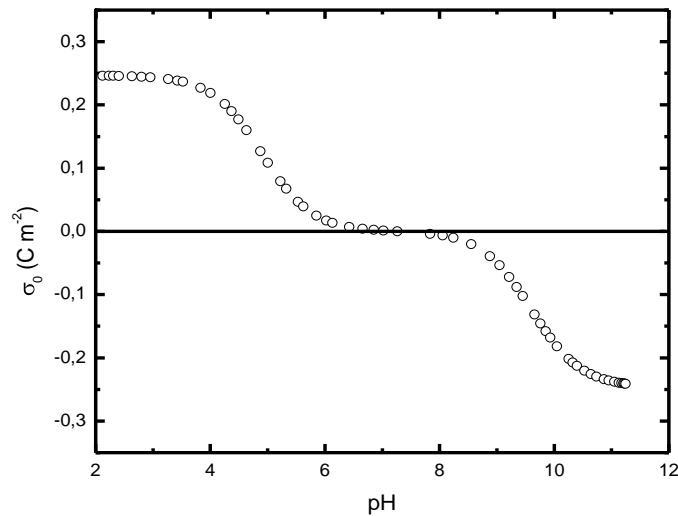


Figura 1.4 – Variação da densidade superficial de carga em função do pH para um ferrofluido à base de nanopartículas de CoFe_2O_4 .

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 das constantes de equilíbrio termodinâmico relativas aos equilíbrios descritos pelas equações (3) e da concentração total de sítios superficiais. Utilizando-se medidas simultâneas de potenciometria e condutimetria²¹ é possível determinar a variação da densidade superficial de carga em função do pH. A figura 1.4 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 coloide.

4. Estudo estrutural e morfológico das nanopartículas

4.1. Rendimento em material magnético

O procedimento experimental utilizado para determinar a estequiometria das nanopartículas de ferrita e o melhor valor da fração molar em metal divalente é uma adaptação do método das variações contínuas, ou *método de Job*²².

Neste caso, uma série de soluções com a mesma concentração total em íons metálicos $[Fe^{3+} + M^{+2}]$, mas com quantidades variáveis de cada um dos metais é colocada para reagir em meio fortemente alcalino a fim de se obter partículas de ferrita. Para cada solução, o rendimento em material magnético correspondente é determinado utilizando uma adaptação do *método de Gouy*²³ (a Figura 1.5 mostra o desenho esquemático da balança de Gouy). Neste experimento, devido à força que atua em uma amostra magnética quando submetida a um gradiente de campo magnético, um aparente aumento em massa Δm pode ser detectado na presença de campo utilizando uma balança de precisão. Deste modo, é possível obter o rendimento em material magnético, proporcional a Δm , em função da fração molar em metal divalente:

$$\chi_{II} = \frac{M^{+2}}{M^{+2} + Fe^{+3}} \quad (4)$$

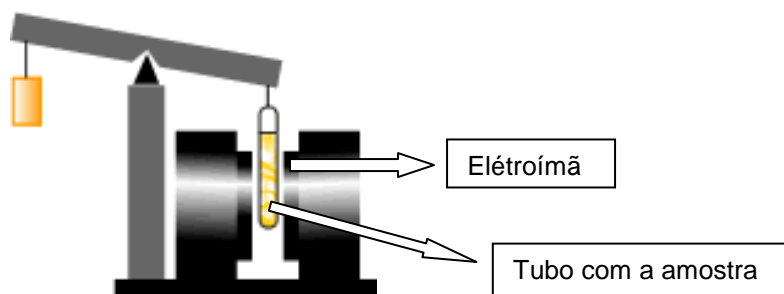


Figura 1.5 – Desenho esquemático da balança de Gouy²⁴.

A reação de formação das ferritas pode ser representada por:



A reação de síntese acima possui uma constante de formação K_f extremamente grande (o precipitado é praticamente insolúvel), neste caso, o equilíbrio está totalmente deslocado para a direita e o rendimento em material magnético é então diretamente proporcional a concentração de MFe_2O_4 :

$$\Delta m = \alpha_M \left[MFe_2O_4 \right] \quad (6)$$

onde α_M depende principalmente do tamanho da partícula e da magnetização do material. Em seguida, utilizando as expressões de K_f e X_{II} , o rendimento em material magnético se escreve como a seguinte função polinomial:

$$\Delta m = \alpha_M K_f \left[M^{+2} + Fe^{+3} \right] \left[X_{II}^3 - 2X_{II}^2 + X_{II} \right] \quad (7)$$

A Figura 1.6 apresenta as variações no valor normalizado do rendimento em material magnético em função da fração molar em manganês obtidas em relação à síntese de nanopartículas de ferrita de manganês. Foi constatado um excelente acordo entre os resultados experimentais e a curva teórica obtida utilizando a equação (7). Esse resultado mostra, do ponto de vista teórico, que o valor da fração molar em metal divalente que induz o melhor rendimento em material magnético corresponde à estequiometria da ferrita, ou seja, $X_{II} = 0,33$.

Portanto, podemos concluir que a composição das nanopartículas sintetizadas, após a etapa de coprecipitação respeita perfeitamente a fórmula química estequiométrica MnFe_2O_4 .

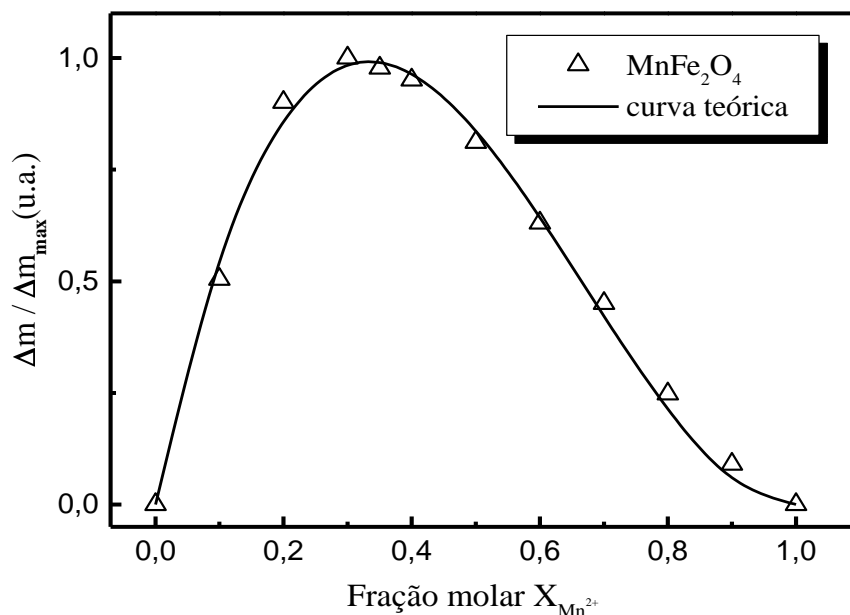


Figura 1.6 - Rendimento em material magnético (normalizado) em função da fração molar em metal divalente, e ajuste teórico obtido através da equação (7).

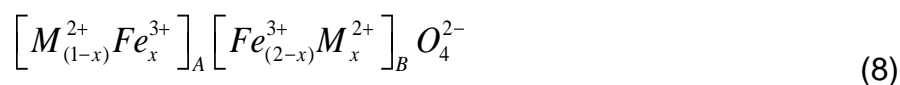
4.2. Caracterização estrutural

4.2.1. Estrutura cristalina das ferritas

Os EDL-MF estudados neste trabalho são constituídos de nanopartículas à base de ferritas que têm estrutura cristalina do tipo espinélio, assim designada por ser análoga a do “mineral espinélio” (MgAl_2O_4). Esse arranjo é formado por um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica, geralmente representados pela letra A e 32 interstícios de simetria octaédrica, representados pela letra B (ver Figura 1.7)

parcialmente preenchidos. Esses sítios são parcialmente ocupados: 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos por cátions metálicos²⁵.

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 que no caso dos Fluidos Magnéticos é um metal de transição, geralmente do período 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 geral é insuficiente para representar, de forma correta, a relação entre os constituintes de um espinélio. A estrutura cristalina das ferritas é melhor representada a partir da representação cristalográfica, sendo mais completa e podendo ser utilizada para indicar os componentes de um espinélio, bem como a disposição destes nos interstícios:



onde x é o parâmetro de ocupação dos sítios pelos íons metálicos.

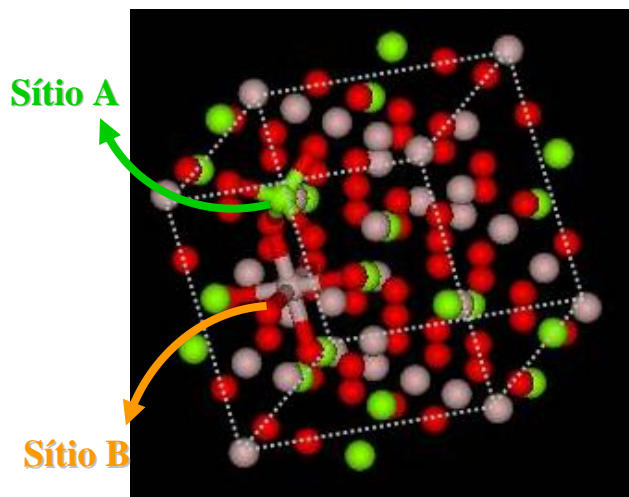


Figura 1.7 - Representação dos interstícios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio.

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 $M^{2+}_A Fe^{3+}_B O_4$. 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 $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+} M^{2+})_B O_4$.

A cristalização em uma estrutura espinélio, normal ou inversa, pelos metais estudados é governada pela energia de estabilização, que resulta da influência do campo cristalino²⁶. Dependendo dos elementos, a configuração mais favorável será um ambiente tetraédrico ou octaédrico. No caso das ferritas estudadas aqui, o metal trivalente é o ferro, de configuração d^5 , que não tem preferência entre os sítios A e B. Se M^{2+} tem uma configuração d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 , a estrutura inversa é preferida e se a configuração é d^{10} , a estrutura normal é privilegiada. Dessa forma, as ferritas de níquel (d^8) e de cobre (d^9) cristalizam numa estrutura inversa contrariamente a ferrita de zinco (d^{10}) que apresenta uma estrutura normal. Ainda, as estruturas normal e inversa representam os casos extremos e existem freqüentemente estruturas onde a distribuição catiônica é intermediária e chamadas de ferritas mistas.

	<i>Sítio Intersticiais</i>		<i>Distribuição dos Cátions</i>	
	Quantidade	Ocupação	Normal $[M]_A[Fe]_B O_4$	Inverso $[Fe]_A[M Fe]_B O_4$
Sítios A Tetraédricos	64	8	8 M^{2+}	8 Fe^{3+}
Sítios B Octaédricos	32	16	16 Fe^{3+}	8 Fe^{3+} 8 M^{2+}

Tabela 1.1 – Características da estrutura espinélio.

4.2.2. Estudo por difração de Raios X

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 induz 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 2θ , o comprimento de onda λ da radiação X e as distâncias interplanares da estrutura d_{hkl} é dada pela Lei de Bragg²⁶:

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

onde n é a ordem da interferência.

Uma primeira análise consiste em conhecendo o ângulo de difração e o comprimento de onda calcular as distâncias interplanares por meio da equação (9), avaliar 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.

A Figura 1.8 mostra os difratogramas de pós para amostras de nanopartículas de ferritas de manganês (QPMn9), cobalto (QCo4). Por comparação às fichas ASTM, podemos concluir que se trata de estruturas espinélios. Ambos os 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 (ver tabela 1.2).

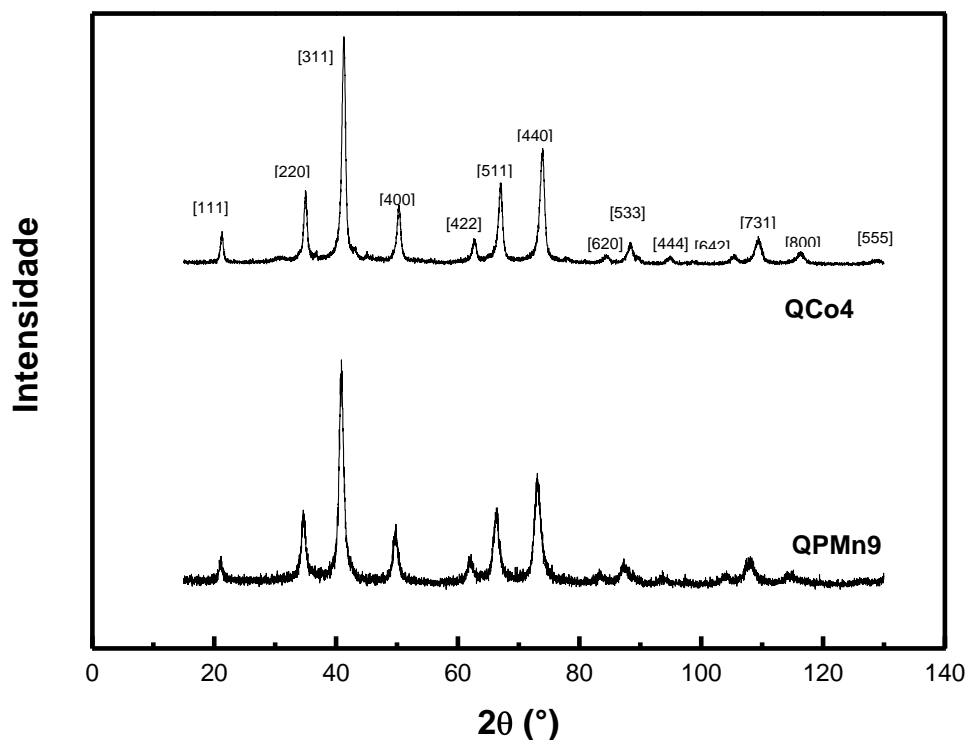


Figura 1.8 – Figura de difração de raios X para as duas amostras estudas nesse trabalho. No caso dos nanomateriais, os espectros são obtidos após a etapa 1 (etapa de coprecipitação). A intensidade do feixe difratado é representada em função do ângulo de espalhamento, 2θ , em graus. (Radiação utilizada: $\lambda = 2,0633$ Å).

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 a meia altura do pico de difração mais intenso, pela chamada “fórmula de Scherrer”²⁷:

$$D_{RX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (10)$$

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 refletores, da definição particular usada para a largura do feixe assim como daquela relativa à dimensão da partícula. No caso das nanopartículas estudadas como elas são aproximadamente esféricas, o valor usado da constante é 0,9. β é a largura a meia altura do pico de Bragg (2θ em radianos). Vale ressaltar que acima de certo tamanho (>500 nm), esse tipo de alargamento é desprezível. Os valores de diâmetros das amostras estudadas neste trabalho determinado utilizando-se a equação (9) encontram-se na tabela 1.2 abaixo.

Amostra	Ferrita	D_{RX} (nm)	a experimental (Å)	a ASTM (Å)
QPMn9	$MnFe_2O_4$	12,38	8,42	8,40
QCo4	$CoFe_2O_4$	12,37	8,45	8,51

Tabela 1.2 – Diâmetros e parâmetros de malha calculados para as amostras estudadas neste trabalho.

4.2.3. Propriedades magnéticas das ferritas

As propriedades magnéticas desses materiais 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 alinhamento paralelo ou antiparalelo dos spins eletrônicos. Entretanto, nos óxidos espinélicos, os cátions não estão em contato direto, pois eles têm sempre um átomo de oxigênio como vizinho. Dessa maneira, as interações de troca dentro desses materiais só podem ser possíveis pelo intermédio dos elétrons do oxigênio e são chamadas de interações de super-troca¹⁸.

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 ferrimagnético². As ferritas estudadas neste trabalho apresentam esse tipo de comportamento.

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:

$$m_s(0) = \frac{Nd}{M_M} \left[\sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right] \mu_B \quad (11)$$

onde $n_{B,i}$ é o número de magnétons de Bohr μ_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 1.3 apresenta para as ferritas investigadas neste 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 (11) e a magnetização de saturação experimentalmente determinada a 300 K.

Ferrita	Estrutura	Sítios A	Sítios B	μ_B /malha Calculado	m_S (kA/m) Calculada	m_S (kA/m) Experimental
CoFe ₂ O ₄	Misto ²⁸ (x=0,8)	Co ²⁺ Fe ³⁺ 3 5 → →	Co ²⁺ Fe ³⁺ 3 5 ← ←	3,8	475	475
MnFe ₂ O ₄	Normal ²⁹	Mn ²⁺ 5 →	Fe ³⁺ Fe ³⁺ 5 5 ← ←	5,0	601	560

Tabela 1.3 – Características de magnetização de saturação para as ferritas maciças. Os valores de magnetização à saturação experimental, retirados da referência³⁰, são para o “bulk” a 20°C.

4.3. Caracterização morfológica

Mostramos anteriormente que o tamanho das nanopartículas pode ser obtido a partir dos espectros de raios X. Entretanto, esse método fornece um tamanho médio e nenhuma informação sobre a polidispersão, parâmetro muito importante para as propriedades das nanopartículas. A microscopia eletrônica por transmissão permite complementar os resultados obtidos por difração, pois dá informações a respeito da forma e da distribuição em tamanho das partículas.

Desta maneira, medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), permitem a visualização de imagens diretas das nanopartículas. A Figura 1.9 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 instalado na Universidade Pierre et Marie Curie (Paris). Para obter uma micrografia, uma gota diluída de fluido magnético é depositada e dispersa por ultra-som sobre uma tela recoberta com uma rede de carbono e logo após a água é evaporada sob vácuo.

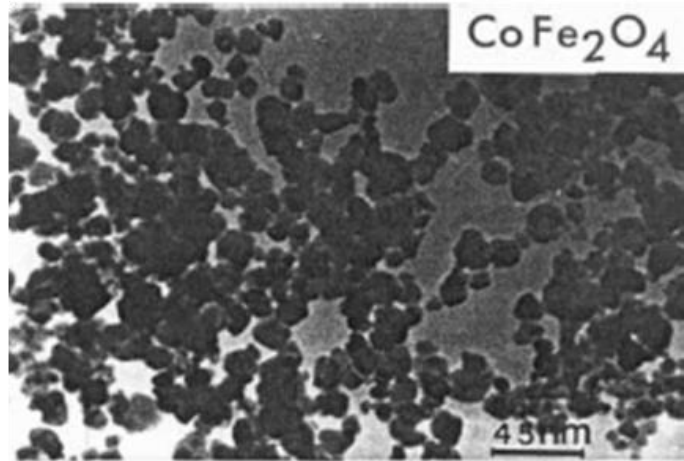


Figura 1.9 - Micrografia de nanopartículas de Ferrita de Cobalto, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Esta micrografia indica que as nanopartículas são aproximadamente esféricas e estas apresentam certa polidispersão em tamanho. A dedução da distribuição em tamanho para as amostras foi feita calculando-se o perímetro de aproximadamente 500 nanopartículas, tomadas em diferentes micrografias e com auxílio de um programa que analisa semi-automáticamente as imagens, o perímetro destas partículas é estimado.

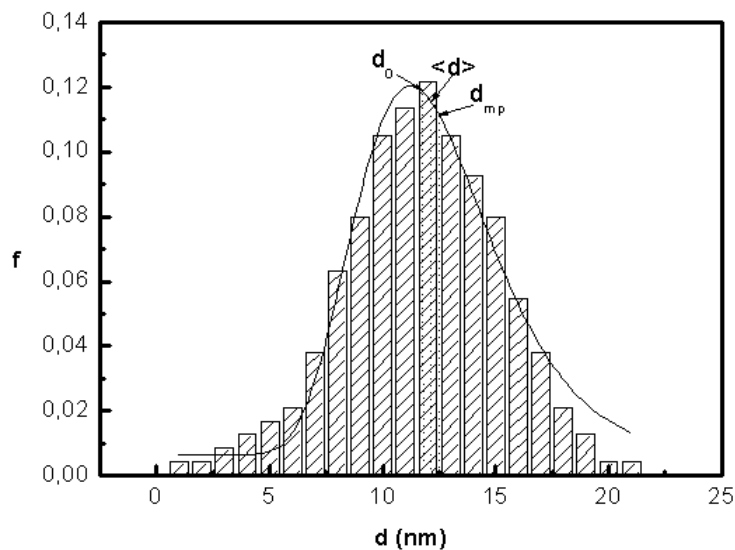


Figura 1.10 – Histograma de distribuição em tamanho a partir dos dados de TEM, onde a linha sólida representa o ajuste com uma curva do tipo log-normal.

A Figura 1.10 apresenta um histograma típico da distribuição em tamanho correspondente às partículas da micrografia. A função que melhor ajusta o histograma é uma distribuição do tipo log-normal, dada pela expressão:

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sD} \exp\left[-\frac{1}{2s^2}\left(\ln\frac{D}{D_0}\right)^2\right] \quad (12)$$

onde D_0 é o diâmetro característico ($\ln D_0 = \langle \ln D \rangle$) e s corresponde a largura característica da polidispersão associada à distribuição. Ainda é possível definir um diâmetro mais provável para a distribuição $D_{mp} = D_0 \exp(-s^2)$ e o diâmetro médio $\langle D \rangle = D_0 \exp(-s^2/2)$. Ainda, 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 relação³¹ $D_{RX} = D_0 \exp(2,5s^2)$, considerando o erro de 10% no valor do diâmetro associado a medida de difração de raios X. Para as amostras estudadas neste trabalho, a tabela 1.4 apresenta os parâmetros obtidos do ajuste log-normal da distribuição.

Amostra	D_{RX} (nm)	D_0 (nm)	s	D_{RX}^{calc} (nm)
QPMn9	12,38	11,8	0,24	12,9
QCo4	12,37	10,9	0,25	12,75

Tabela 1.4 – Parâmetros característicos da distribuição log-normal para as amostras estudadas neste trabalho.

5. Estabilidade Coloidal

5.1. Forças Interpartículas

A dispersão das partículas nanométricas em um solvente permite a formação de uma solução macroscopicamente homogênea ainda que microscopicamente bifásica – a solução coloidal³², aqui chamada de ferrofluido em razão das propriedades magnéticas das partículas. 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 este tipo de dispersão é a grande relação superfície/volume dos grãos que implica em uma grande interface entre a fase dispersa e o meio de dispersão. Nesta interface pode se produzir diversos fenômenos, como as reações do tipo ácido-base ou a adsorção de espécies químicas (íons, moléculas, polímeros). Os fenômenos que se produzem na interface são determinantes para a estabilidade da solução coloidal uma vez que elas controlam as repulsões entre as partículas. Nos ferrofluidos, como em outras suspensões coloidais, a estabilidade depende das forças atrativas (desestabilizantes) e repulsivas (estabilizantes). Em primeiro lugar, para evitar a sedimentação do colóide o tamanho das partículas deve ser tal que a energia de agitação Browniana seja superior à energia gravitacional (ver Figura 1.11).

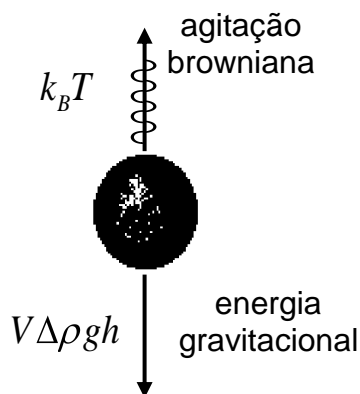


Figura 1.11 – Competição entre a força gravitacional e a agitação térmica de uma partícula coloidal.

Se $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre o material magnético e o líquido carreador, h é a altura do grão de volume V no campo gravitacional de aceleração g , se supõem partículas esféricas ($V = \frac{\pi d^3}{6}$), pode se deduzir o diâmetro máximo que as partículas magnéticas devem ter para não sedimentarem sob a ação de um campo gravitacional: $d_{\max} < \left(\frac{6k_B T}{\pi \Delta\rho g h} \right)^{\frac{1}{3}}$. No caso dos líquidos magnéticos, dada a elevada densidade da partícula, seria necessário um diâmetro em torno de 10 a 15 nm para contrabalançar o efeito gravitacional pela agitação térmica⁵.

Por outro lado, as partículas são submetidas, como em todas as soluções coloidais, às interações de van der Waals, sempre atrativas entre duas partículas de mesma natureza. A energia de interação de van der Waals entre duas partículas esféricas idênticas de diâmetro d e onde a distância centro a centro é r , normalizada pela energia de agitação térmica $k_B T$, é dada pela relação³¹:

$$\frac{U_{vW}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left[\frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right] \quad (13)$$

onde $\alpha = \frac{2r}{d}$ e A é a constante de Hamaker da ordem de 10^{-19} J para as ferritas do tipo espinélio utilizadas na elaboração dos ferrofluidos estudados neste trabalho³³.

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

Se considerarmos duas partículas esféricas idênticas, portando os dipolos μ_1 e μ_2 separadas por uma distância r (ver Figura 1.12), o potencial de interação

dipolar magnético normalizado pela energia de agitação térmica $k_B T$ será dado por³⁴:

$$\frac{U_{Mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma}{4\pi} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi) \quad (14)$$

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

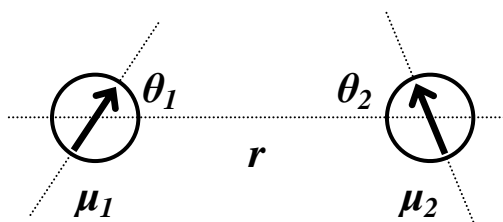


Figura 1.12 – Interação entre os momentos magnéticos de duas partículas separadas por uma distância r .

Calculando-se a média global da interação dipolar em todas as direções no espaço, encontram-se as expressões seguintes, nos casos limites de acoplamento magnético³⁵:

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

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

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

Para obter uma solução coloidal estável, é necessário contrabalançar as atrações que acabamos de descrever, adicionando uma componente repulsiva. Os colóides magnéticos utilizados neste trabalho são estabilizados pela introdução de uma repulsão eletrostática que resulta da densidade superficial de carga elétrica

presente nas nanopartículas. Assim, os grãos portadores de cargas são considerados como macro-íons e a natureza da força repulsiva eletrostática depende da distribuição de cargas em torno das partículas. Para calcular o potencial, é necessário resolver a equação de Poisson-Boltzmann que é linearizada para simplificar, conduzindo para objetos de tamanho finito, a expressão³⁶:

$$\frac{U_{Elec}}{k_B T} = \frac{\sigma^2 \pi d^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T \kappa^2 r} \exp \kappa(d-r) \quad (15)$$

onde r é a distância centro a centro entre as partículas, σ é a densidade superficial de cargas da partícula, $\epsilon_0 \epsilon_r$ a permissividade dielétrica do solvente e κ^{-1} é o comprimento de Debye, ou seja, a espessura da dupla camada difusa. Este

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

(pontuais) de cargas z_i por unidade de volume.

Nos ferrofluidos do tipo EDL, as atrações dependem do material constituinte das partículas ao passo que as repulsões dependem, das condições físico-químicas da solução: o pH modifica a carga da superfície influenciando o equilíbrio ácido-base existente entre a superfície e a solução, a força iônica é importante para a natureza e a disposição da dupla camada elétrica em torno da partícula. O controle destes dois parâmetros permite uma repulsão eficaz, para contrabalançar as atrações e teremos uma solução coloidal estável.

5.2. Potencial de Interação de Par

A abordagem que, comumente, é empregada na caracterização e na compreensão da estabilidade de coloides carregados convencionais foi desenvolvida há mais de 50 anos por *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*^{37,38,39} (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*. Dessa forma, o potencial repulsivo está fortemente relacionado ao comprimento de *Debye* (D_L), que delimita a extensão da parte difusa da dupla camada elétrica. No sentido de descrever a estabilidade de um ferrofluido EDL se adiciona à teoria DLVO um acoplamento magnético fraco obtendo assim um perfil típico de potencial total de interação de par calculado e representado na Figura 1.13. O potencial de interação apresenta um mínimo primário, uma barreira de potencial intensa (que confirma a existência de uma repulsão eficaz que impede a agregação das partículas no mínimo primário) e um mínimo secundário bastante profundo (visível no *insert* da Figura 1.13).

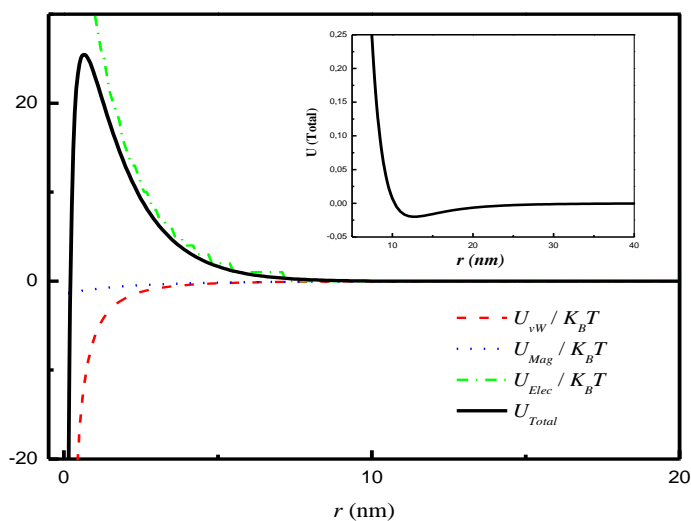


Figura 1.13 – Potencial de interação de par calculado para o caso de ferrofluido a base de nanopartículas de ferrita com diâmetro médio de 10nm. O pH da solução é igual a 2 (densidade superficial de carga máxima)²¹.

A existência de uma barreira de potencial suficientemente alta é necessária para a obtenção de sois estáveis. De fato, desde que a altura da barreira se torne da ordem de alguns $k_B T$, as flutuações térmicas são suficientes para vencer a barreira e desestabilizar o colóide que coalesce no mínimo primário. Essa altura depende de vários parâmetros: no que concerne a interação eletrostática, é o pH que fixa o valor do potencial de superfície e a força iônica que controla a

“blindagem” deste potencial, mais ainda é necessário levar em conta as interações atrativas que dependem dentre outros do tamanho e do material. Nos ferrofluidos usuais, o pH é fixado entre 2 e 2,5, a força iônica é inferior a 10^{-2} . Essas condições garantem geralmente uma altura de barreira máxima¹⁶, as superfícies das partículas sendo saturadas em carga e a blindagem suficientemente pequena para garantir uma repulsão eficaz.

6. Conclusão

Neste capítulo inicial foi apresentada 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. A elaboração de um EDL-MF depende da qualidade das partículas sintetizadas (estrutura cristalina, polidispersão) como também das condições físico-químicas da solução, que condicionam uma repulsão eletrostática eficaz. Trata-se de fato de um trabalho de síntese coloidal de ponta.

Mostramos que podemos sintetizar nanopartículas de ferritas do tipo espinélio e dispersá-las em meio ácido. Ainda, foram expostas as principais características cristalográficas e magnéticas das ferritas sob a forma de material maciço. Além disso, apresentamos as características estruturais, morfológicas e magnéticas das amostras que estão sendo estudadas neste trabalho. Particularmente, é importante destacar que as nanopartículas que compõem os coloides magnéticos apresentam forma aproximadamente esférica, como pode ser comprovado por micrografias obtidas por TEM.

Ao final foram discutidas 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 a teoria DLVO estendida por levar em conta a possibilidade da existência das interações do tipo dipolares magnéticas.

7. Referências Bibliográficas

- ¹ Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; *Braz. J. Phys.* **1998**, 28, 413.
- ² Woltharth, E. P.; *Ferromagnetic Materials*, Vol III, Nort-Holland Publishing Company: Amsterdam, 1982.
- ³ Bitter, F.; *Phys. Rev.* **1932**, 41, 507.
- ⁴ Elmore, W. C.; *Phys. Rev.* **1938**, 54, 309.
- ⁵ Rosensweig, R.; *Ferrohydrodynamics*, Cambridge Univ. Press: Cambridge, 1985.
- ⁶ Massart, R.; *IEEE Trans. on Magn.* **1981**, 17, 1247.
- ⁷ <http://www.liquidsresearch.com> acessado em Abril 2010.
- ⁸ Odenbach, S.; *Ferrofluids: magnetically controllable fluids and their applications*, Springer: Berlin, 2003.
- ⁹ www.ferrofluidics.com , acessado em Abril 2010.
- ¹⁰ Massart, R.; Roger, J.; Cabuil, V.; *Braz. J. Phys.* **1995**, 25(2), 135.
- ¹¹ Gallo, J. M.; Hafeli, U.; *Cancer. Res.* **1997**, 57, 3063.
- ¹² Van Hecke, P.; Marchal, G.; Decrop, E.; Baert, A. L.; *Invest. Radiol.* **1989**, 24, 397.
- ¹³ Aquino, R.; Gomes, J. A.; Tourinho, F. A.; Dubois, E.; Perzynski, R.; Silva, G. J.; Depeyrot, J.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 289, 431.
- ¹⁴ http://a1.siemens.com/innovation/en/publikationen/publications_pof/pof_spring_2007/molecular_medicine/molecular_therapy.htm, acessado em Abril 2010.
- ¹⁵ Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart, R.; *J. Mater. Sci.* **1990**, 25, 3249.
- ¹⁶ Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L. ; Depeyrot, J.; *Eur. Phys. J. E.* **2001**, 6, 29.
- ¹⁷ Aquino, R.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 1998.
- ¹⁸ Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *The Iron Oxides – Structure, Properties Reactions, Occurrence and Uses*, John Wiley & Sons: New York, 1996.
- ¹⁹ Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 1168.
- ²⁰ Israelachvili, J. N.; *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press: New York, 1985.
- ²¹ Campos, A. F. C.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2005.
- ²² Angelici, R. J.; *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry I*, 2ª edição, University Science Books: California, 1986.
- ²³ Bedê, F. V. O.; Tese de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 1973.
- ²⁴ <http://200.156.70.12/sme/cursos/EQU/EQ20/modulo1/aula0/aula07/01.html>, acessado em Agosto de 2010.
- ²⁵ Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C.H.; *Inorganic Chemistry*, 2ª ed. Oxford University Press: London, 1995.
- ²⁶ Hammond, C.; *The basics of Crystallography and diffraction*, Oxford University Press: New York, 1997.

- ²⁷ Scherrer, P.; *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*. **1918**, 26, 98.
- ²⁸ Inoue, T.; *J. Electrochem. Soc. Japan*. **1955**, 23, 24.
- ²⁹ Passerini, L.; *Gazzetta Chimica Italiana*. **1930**, 60, 189.
- ³⁰ Cullity, B. D.; *Introduction to Magnetic Material*. Addison-Wesley Publishing Company Inc.: Massachusetts, 1972.
- ³¹ Tronc, E.; Bonnin, D. *J. Phys. Lett.* **1985**, 46, L437.
- ³² Hunter, R. J.; *Foundations of Colloid Science*, vol 1. Oxford University Press: Oxford, 1999.
- ³³ Sholten, P. C.; *Colloid Chemistry of Magnetic Fluids dans Thermomechanics of the Magnetic Fluids*, Berkovsky Ed., Hemisphere Publishing Corporation: Bristol, 1978.
- ³⁴ Berkovsky, B. M.; Mendvedev, V. F.; Krakov, M. S.; *Magnetic Fluids – Engineering Applications*, Oxford Press: Oxford, 1993.
- ³⁵ Dubois, E.; Cabuil, V.; Boué, F.; Perzynski, R.; *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 7147.
- ³⁶ Israelachvili, J. N.; *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press: Londres, 1985.
- ³⁷ Chaikin, P. M.; Pincus, P.; Alexander, S.; Hone, D.; *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, 89, 555.
- ³⁸ Hone, D.; Alexander, S.; Chaikin, P. M.; Pincus, P.; *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1474.
- ³⁹ Robbins, M. O.; Kremer, K.; Grest, G. S.; *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 3286.

CAPÍTULO 2

ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE NANOCOÍDES MAGNÉTICOS CONCENTRADOS

Índice

1. Introdução	40
2. Diagrama de fase de Nanocoloides Magnéticos	42
3. Elaboração de Nanocoloides Magnéticos Concentrados	44
3.1 Diálise	45
3.2 Compressão Osmótica: Técnica de Parsegian	46
4. Caracterização Química de Nanocoloides Magnéticos Concentrados.....	49
4.1 Modelo núcleo-superfície de composição química: Cálculo da fração volumétrica	49
4.2 Determinação da densidade de nanocoloides magnéticos	51
4.2.1 Medidas na fase líquida	51
4.2.2 Medidas na fase sólida.....	53
5. Nanocoloides Concentrados e Diagrama de Fase	58
6. Conclusão	62
7. Referências Bibliográficas.....	62

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 coloides são assimilados por moléculas de gás e o solvente por um meio contínuo que somente participa do cálculo do potencial entre colóides através de suas propriedades macroscópicas (constante dielétrica, densidade, viscosidade,...)¹. O modelo primitivo trata de forma explícita os pequenos objetos em solução (tais como os íons nos sistemas eletrostáticos) e leva em conta as interações entre todas as espécies, o solvente permanecendo tratado como contínuo. Levar em conta o aspecto molecular do solvente ainda vem complicar a descrição.

O *modelo com um componente* é baseado na analogia entre o arranjo de átomos e as dispersões coloidais. Nesse caso, a estrutura das dispersões, ou seja, a disposição 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 coloides, 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. Entretanto, 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 5×10^{13} objetos por cm^3 enquanto nos sistemas atômicos, a densidade é da ordem de 5×10^{22} por 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 por 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 numa 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. Esse resultado implica que em geral os líquidos coloidais são não *newtonianos* podendo apresentar comportamentos reológicos variados.

Trabalhos teóricos^{2,3} mostram que o comportamento de fases de soluções de objetos esféricos é somente governado pela intensidade e o alcance relativo das atrações quando comparado com as 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.

Neste contexto, este capítulo apresenta a obtenção e caracterização química de nanocoloides magnéticos em frações volumétricas elevadas. Utilizamos neste caso a técnica da compressão osmótica que permite impor uma pressão osmótica a uma dispersão coloidal e controlar as interações do sistema e assim obter fluidos em altas concentrações. Ainda, apresentamos e discutimos a determinação da fração volumétrica destes nanocoloides concentrados a partir de um modelo núcleo-superfície químico de composição das nanopartículas. Complementarmente, a determinação da densidade deste nanocoloides representou um desafio que foi solucionado através de uma montagem que utiliza

o princípio de Arquimedes para a determinação de densidade. Por fim, as concentrações em nanopartículas encontradas para as amostras concentradas são apresentadas em função do tempo e da magnitude da compressão osmótica imposta.

2. Diagrama de fase de Nanocoloides Magnéticos

Recentemente um diagrama de fase $(IV/k_B T) \times \phi$ foi proposto para nanocolóides magnéticos a base de maguemita^{4, 5} (ver Figura 2.1). Nesse diagrama, saindo da região “fluido homogêneo” em uma fração volumétrica constante, uma diminuição da pressão osmótica através do aumento da força iônica, por exemplo, pode conduzir a uma separação de fases, uma densa em partículas e outra diluída, que são 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 inter-partículas. Uma interação anisotrópica dominante favorece a formação de cadeias⁶ enquanto uma atração isotrópica dominante induz 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^{7, 8}.

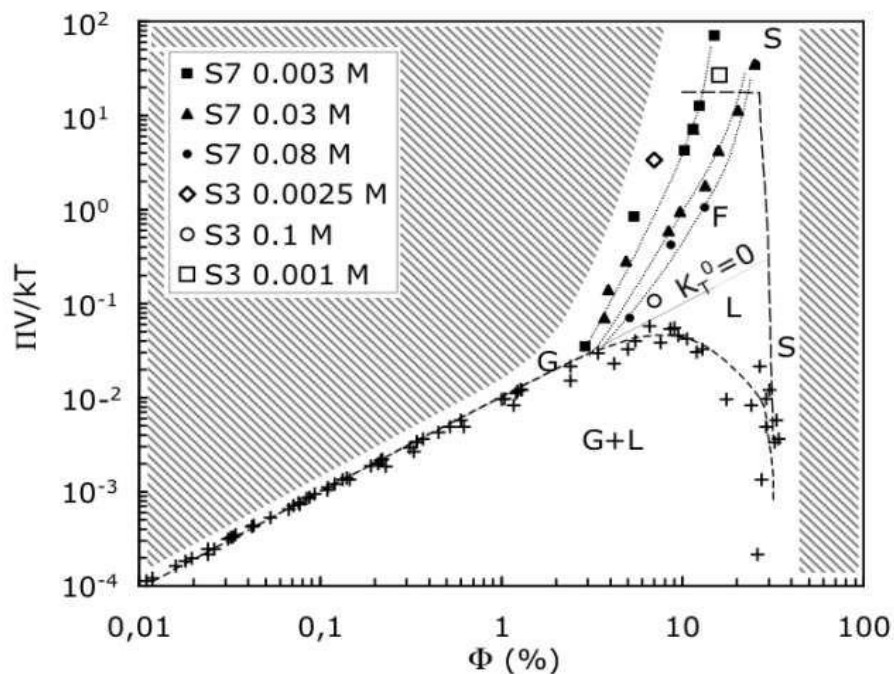


Figura 2.1 - Diagrama de fase⁴ de uma dispersão coloidal baseada em nanopartículas de maguemita. As partes em cinza são as zonas não acessíveis. As zonas G, L e S são respectivamente, os domínios onde as partículas formam uma fase Gasosa, Líquida e Sólida, relativo à descrição de um “gás de soluto”. A zona F corresponde a um fluido supercrítico. A zona G+L é um domínio bifásico onde coexistem gás e líquido. A linha tracejada mostra a coexistência ou o limite entre as fases.

Em altas frações volumétricas, foi prevista⁹ uma transição “fluido-sólido cristalino” que foi observada pela primeira vez em 1986, em dispersões de esferas de ppma de 325 nm em decanol¹⁰. 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 já que cada uma pode se mover livremente. Na 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. Entretanto, 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 poder efetuar movimentos suficientemente amplos, para poder explorar todo o espaço das fases no sentido de encontrar uma configuração otimizada que corresponde 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 impede a propagação de uma ordem de longo alcance. Existe, portanto um valor crítico a partir do qual a fase sólida obtida é sempre um vidro.

3. Elaboração de Nanocoloides Magnéticos Concentrados

Neste trabalho foram elaborados nanocoloides magnéticos concentrados a partir de amostras de Fluidos Magnéticos obtidas através da síntese apresentada no capítulo anterior deste trabalho. Para isso foi utilizada a técnica da compressão osmótica que permite impor uma pressão osmótica a uma dispersão coloidal. Sendo o princípio utilizado o mesmo da diálise, onde a dispersão coloidal é colocada dentro de uma membrana, também chamada de saco de diálise. Uma vez obtidas as amostras, será apresentado no capítulo seguinte o estudo do

espalhamento de raios X a baixo ângulo que permite determinar a estrutura dessas dispersões coloidais.

3.1 Diálise

É o processo físico-químico no qual duas soluções que possuem concentrações diferentes, são separadas por uma membrana semipermeável, também chamada de saco de diálise, que permite a passagem de pequenos íons e de solvente, mas não permite a passagem de macromoléculas por seus poros. Após um determinado período de tempo os íons e o solvente passam pelos poros da membrana igualando as concentrações.

A diálise é utilizada para impor uma força iônica escolhida a uma dispersão coloidal diluída. A dispersão coloidal é colocada dentro de um saco de diálise feito de celulose regenerada natural de algodão, fechado por presilhas de polipropireno em cada extremidade. A membrana que forma o saco de diálise consiste em uma rede entrelaçada de celulose. O limiar de permeabilidade da membrana está entre 12.000 e 14.000 g/mol, que corresponde a um diâmetro de poro de 25Å. Dessa forma, a membrana é permeável ao solvente e aos íons pequenos. O saco de diálise é colocado dentro de um reservatório, considerado infinito, contendo uma solução de força iônica desejada. Ele irá ter um fluxo de íons e de solvente através da membrana com a finalidade de que os potenciais químicos dos íons se igualem. Quando o equilíbrio é atingido, a força iônica dentro do saco de diálise é sensivelmente a mesma que no reservatório porque estamos trabalhando em um regime diluído.

Na prática, a membrana de diálise é lavada com água destilada durante alguns minutos antes da diálise para remover a glicerina e o polissulfeto que ela contém. Formalmente, a solução não está em equilíbrio no final da diálise, e as forças iônicas no reservatório e no saco de diálise não são equivalentes devido ao efeito Donnan¹¹, pois a presença das nanopartículas da dispersão coloidal dentro do saco de diálise originaria uma condição de equilíbrio diferente, na qual a distribuição das espécies iônicas não seria equitativa. No entanto para dispersões

diluídas e para forças iônicas no reservatório muito baixas, o sistema está próximo do equilíbrio. Então nós vamos utilizar a diálise para impor uma força iônica às dispersões diluídas. Para trabalhar em equilíbrio, é preciso fixar o potencial químico da solução, por meio de um experimento de compressão osmótica, técnica que nós detalharemos a seguir.

3.2 Compressão Osmótica: Técnica de Parsegian

Esta técnica, originalmente desenvolvida por Parsegian^{12,13,14} e colaboradores, permite impor a uma dispersão coloidal o potencial químico da solução, e, portanto a pressão osmótica. O princípio é o mesmo que aquele da diálise, mas em nossos experimentos adicionamos ao reservatório um polímero compressor neutro cuja pressão osmótica $\Pi_{polímero}$ é independente do pH e da força iônica. Este polímero irá, portanto fixar a pressão osmótica da solução e no equilíbrio tem-se que $\Pi_{polímero} = \Pi_{colóide}$.

Nesse trabalho a pressão osmótica Π é imposta por um polímero compressor, onde se conhece a lei de variação da pressão osmótica em função da fração em massa em solução aquosa⁴. O polímero utilizado durante os experimentos descritos é o polietileno glicol (PEG 35000 da Fluka), de massa molar 35000 g/mol. A pressão osmótica do polímero não depende da força iônica da solução e segue a seguinte lei semi-empírica da variação da pressão osmótica em função da fração em massa em solução aquosa:

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

sendo Π a pressão osmótica em dinas/cm² (10 dinas/cm² = 1 Pa) e ω a fração em massa de polímero em % em solução. Essa lei foi determinada de forma semelhante à Tejero e colaboradores³, onde se utilizavam curvas conhecidas de $\log \Pi$ em função de ω , para vários PEGs sendo assim possível a extrapolação para o PEG 35000 utilizado.

Em nossos experimentos as duas amostras de Fluidos Magnéticos, que são objeto de estudo deste trabalho, sendo uma de cobalto e outra de manganês foram colocadas dentro de sacos de diálise e estes foram introduzidos na solução contendo o polímero. Usamos reservatórios contendo diferentes concentrações de polímero, 0,5%, 1%, 2%, 3%, 6%, em todos os casos o pH do meio foi mantido constante e igual a 2. O experimento está esquematizado na figura seguinte³ (ver Figura 2.2).

A técnica da compressão osmótica permite assim preparar dispersões coloidais com pressão osmótica e força iônica controladas, ou seja, interações controladas. A consequência do balanço entre estas interações determina o estado da dispersão coloidal, e este estado será caracterizado, para o caso das amostras concentradas, no próximo capítulo deste trabalho.

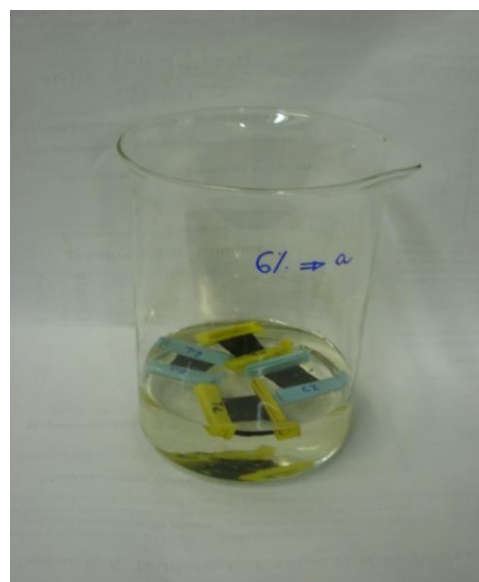
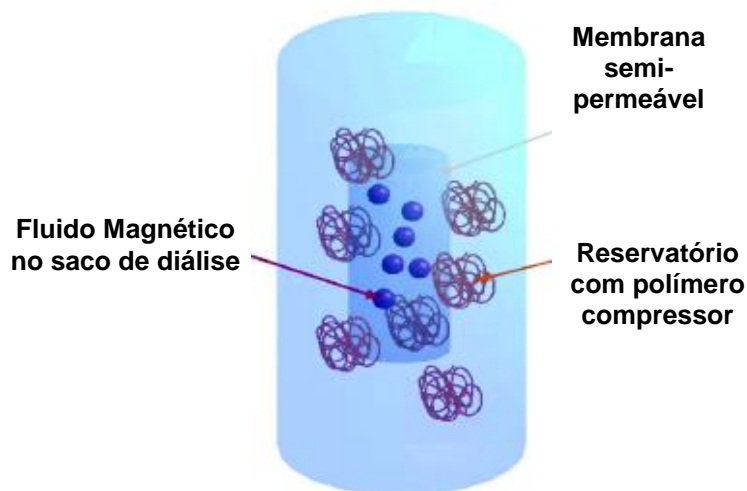


Figura 2.2 - Esquema do princípio da compressão osmótica. Foto de um dos reservatórios utilizados nos experimentos de compressão osmótica descrito acima. Onde o reservatório é o béquer que contém, neste caso, solução de PEG a 6% e os sacos de diálise presos por presilhas contendo as amostras de Fluido Magnético estudadas.

Uma descrição prática e usual na área de dispersões coloidais é a do modelo do “gás de soluto”. Neste modelo, nós consideramos as partículas dispersas em um fluido carreador como as partículas de um gás. É então possível construir, de maneira análoga àquela utilizada para um gás real, os diagramas de fase $P-\rho$, onde ρ é a densidade. No entanto no caso de uma dispersão coloidal, não é a pressão real que é relevante, mas a pressão osmótica Π que dá origem às partículas em suspensão é por isso que se traçam diagramas de fase $\Pi-\phi$, onde ϕ é a fração volumétrica de partículas.

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

- Impõem-se a pressão osmótica e o pH dentro do banho de diálise. Neste trabalho foram elaborados cinco banhos a pH constante (pH em torno de 2, sendo este controlado pela adição de HNO_3) e em concentração de polímero crescente 0,5%, 1%, 2%, 3%, 6%, conseqüentemente em pressões osmóticas crescentes.
- Deixou-se o sistema equilibrar durante duas semanas. Durante este período foram retiradas alíquotas em diferentes dias, com a finalidade de se verificar a evolução da fração volumétrica dos nanocoloides em função do tempo e em função da concentração de polímero.
- Determina-se a densidade do fluido, através das técnicas apresentadas nas seções a seguir, possibilitando assim encontrar o volume associado a uma massa de amostra.
- Em seguida a amostra é dosada quimicamente por espectrometria de absorção atômica e por dicromatometria, obtendo-se respectivamente a concentração de metal divalente e a concentração de ferro em mol/L da amostra.
- Dessa forma, utilizamos esses resultados no cálculo da fração volumétrica em nanopartículas (ϕ), considerando o modelo núcleo superfície de composição química apresentado na próxima seção.

4. Caracterização Química de Nanocoloides Magnéticos Concentrados

4.1 Modelo núcleo-superfície de composição química: Cálculo da fração volumétrica

A abordagem¹⁵ apresentada a seguir considera a nanopartícula (ver Figura 2.3), como sendo formada por um núcleo de composição química relativa à estequiometria da ferrita de estrutura espinélio (MFe_2O_4), envolvido por uma camada superficial rica em ferro composta basicamente por óxido de ferro de mesma simetria do núcleo, neste caso, a única estrutura possível é a estrutura da maguemita ($\gamma-Fe_2O_3$) que é uma estrutura do tipo espinélio.

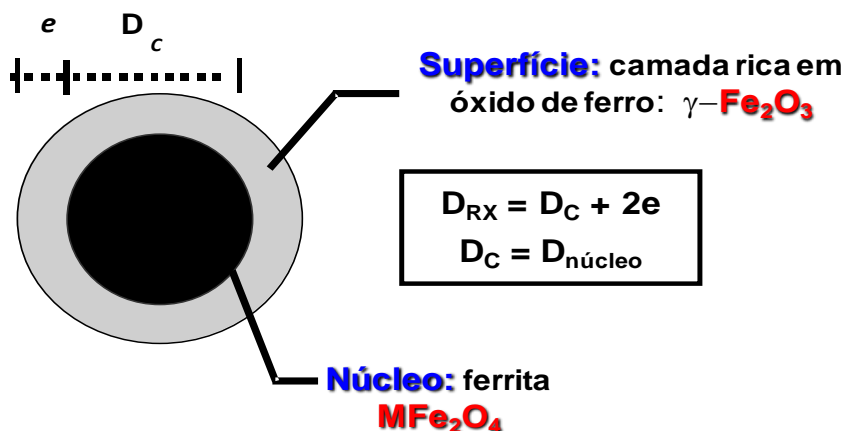


Figura 2.3 – Modelo núcleo-superfície de composição química. Sendo e a espessura da camada superficial rica em ferro, D_C o diâmetro do núcleo de ferrita estequiométrica e D_{RX} o diâmetro da partícula.

Neste caso a fração volumétrica ϕ_C do núcleo é proporcional ao teor de metal divalente $[M^{2+}]$ e a fração volumétrica da camada superficial ϕ_S é proporcional ao teor de ferro da superfície. A fração volumétrica das nanopartículas magnéticas é dada então por:

$$\phi_P = \phi_C + \phi_S \quad (2)$$

Onde:

$$\phi_C = [M^{+2}] \cdot V_M^C \quad (3)$$

$$\phi_S = 0.5([Fe^{+3}] - 2[M^{+2}]) V_M^S \quad (4)$$

V_M^C e V_M^S sendo respectivamente o volume molar do núcleo e da superfície, dados pela razão entre a massa molar pela densidade do material. A determinação de ϕ_P é efetuada a partir das dosagens químicas dos íons metálicos se os volumes molares são conhecidos. O volume molar do material do núcleo é o volume molar da ferrita associada. No caso da camada superficial, considera-se a massa e a densidade da maguemita, de fórmula $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, o único óxido de ferro com estrutura espinélio compatível com os resultados de difração de raios X.

Usando a relação $\phi_S / \phi_P = 1 - \frac{(r-e)^3}{r^3}$ sendo r o raio da partícula, é possível calcular o valor da espessura da camada superficial rica em ferro. A proporção relativa da camada de óxido de ferro, que somente depende da fração molar de metal divalente, aumenta com a diminuição do tamanho. Este resultado pode ser consequência do comportamento em nanoescala, pois a relação de volume e superfície torna-se maior para partículas menores.

Amostras	Nome	D_{RX} (nm)	χ_M	ϕ_s/ϕ_p	e (nm)
CoFe ₂ O ₄	QCo4	12,377	0,24	0,30	0,69
MnFe ₂ O ₄	QPMn9	12,380	0,19	0,45	1,13

Tabela 2.1 - Valores calculados com base no modelo núcleo-superfície. Onde χ_M é a fração molar em metal divalente e e sendo a espessura da camada rica em ferro para as amostras de ferrita de cobalto e manganês.

4.2 Determinação da densidade de nanocoloides magnéticos

De fato, para expressar a concentração em nanopartículas de um fluido magnético, é usual utilizar a fração volumétrica em nanopartículas, como apresentado na seção anterior. Neste caso, uma das quantidades experimentais a ser determinada é a densidade dos nanocoloides magnéticos. Particularmente, as amostras concentradas após a compressão osmótica apresentam densidade muito maior do que a densidade da água podendo ser sólidas ou líquidas com viscosidade elevada. Nesta seção, são apresentadas duas técnicas para determinação da densidade dos nanocoloides: uma utilizada para medir a densidade de amostras na fase líquida e outra, que será enfatizada, utilizada para medir a densidade de amostras na fase sólida.

4.2.1 Medidas na fase líquida

Os densímetros são aparelhos que permitem a medida direta da densidade dos líquidos. Neste trabalho foi utilizado um densímetro digital de bancada DMA 38 ANTON PAAR para medir a densidade das amostras na fase líquida. Sendo um equipamento de simples operação, a injeção da amostra é feita via seringa, o descarte da amostra é feito através da injeção de solvente. A célula de medição

de densidade é um tubo em U, com termômetro de Platina, oferecendo assim extrema precisão nas medidas de temperatura e densidade.

É apresentada abaixo uma foto do equipamento instalado no Laboratório do Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília e uma tabela (ver Tabela 2.2) contendo os valores das densidades das amostras líquidas estudadas.

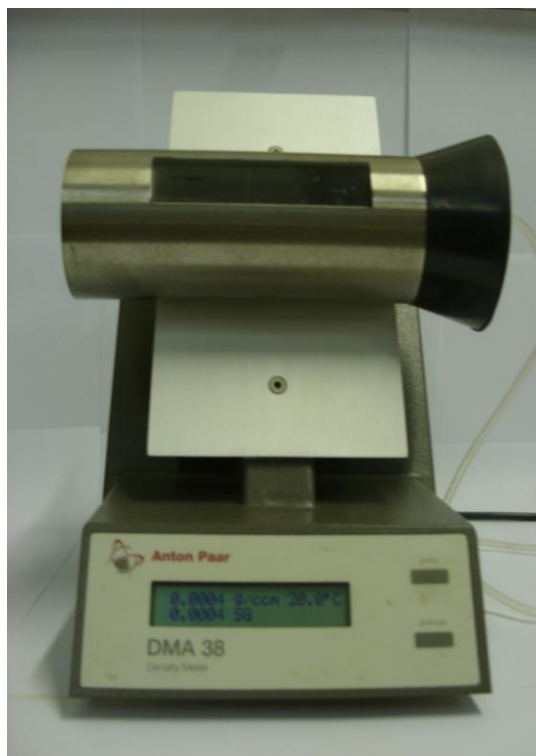


Figura 2.4 – Densímetro utilizado para as medidas de densidade na fase líquida.

Amostra	Nome	$\phi\%$	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm³)
CoFe ₂ O ₄	QCo4	5,77 %	20	1,2493
MnFe ₂ O ₄	QPMn9	5,63 %	20	1,2394

Tabela 2.2 – Valores de densidade encontrados para o caso de duas amostras líquidas.

4.2.2 Medidas na fase sólida

O protocolo proposto neste trabalho é uma alternativa para a pesagem de alta precisão através da imersão em um líquido de densidade conhecida. A densidade do sólido ou do líquido que constitui a amostra é calculada a partir de duas medidas, de volume e de massa, com base no princípio de Arquimedes.

A densidade absoluta¹⁶ é definida como a quantidade de massa em uma unidade de volume. A densidade de sólidos e líquidos, segundo o Sistema Internacional de Unidades é expressa em quilograma por metro cúbico kg/m^3 . Entretanto, é comumente expressa em unidades de grama por centímetro cúbico g/cm^3 ou gramas por mililitro g/mL . A densidade absoluta é uma propriedade específica, isto é, cada substância pura tem uma densidade própria, que a identifica e a diferencia das outras substâncias. A densidade relativa de um material é a relação entre a sua densidade absoluta e a densidade absoluta de uma substância estabelecida como padrão. No cálculo da densidade relativa de sólidos e líquidos, o padrão usualmente escolhido é a densidade absoluta da água, que é igual a $1,000 \text{ g/cm}^3$ a $4,0^\circ\text{C}$.

A determinação da densidade de um sólido pode ser muito simples se a amostra disponível se apresentar em uma forma geométrica regular, pois assim o seu volume e sua massa podem ser rigorosamente determinados. Entretanto, esta não é a situação mais comum, quando as amostras são irregulares, apresentando inclusive saliências e reentrâncias, impedindo a determinação precisa de seu volume. O Princípio de Arquimedes ajuda a minimizar os problemas desta natureza como será mostrado no protocolo a seguir.

O Princípio de Arquimedes torna possível a determinação indireta do volume de uma amostra suspensa em um líquido de densidade conhecida por duas pesagens sucessivas. Se o objeto está suspenso e totalmente imerso no líquido ele desloca um volume. Em seguida é medido o peso do líquido deslocado por duas medidas sucessivas, como ilustrado nas figuras 2.5a e 2.5b.

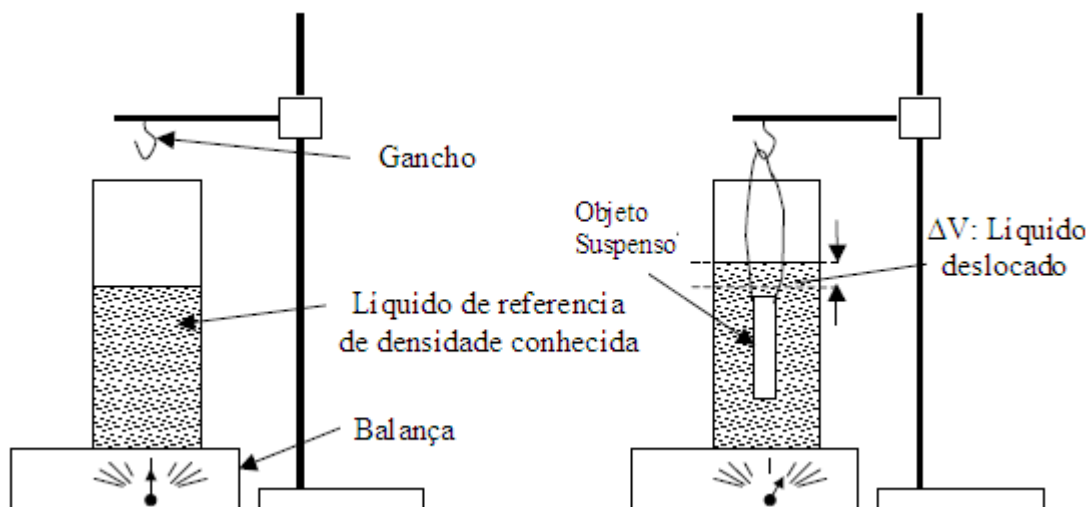


Figura 2.5a – Peso de um béquer contendo um líquido de densidade conhecida: peso **Ma**

Figura 2.5b – Peso do mesmo béquer com excesso de peso do líquido deslocado pelo objeto suspenso: peso **Mb**

Primeiramente é pesado um béquer contendo um líquido de densidade conhecida, neste trabalho foi utilizado dodecano: peso **Ma**. Em seguida é pesado o mesmo béquer com um excesso de peso do líquido deslocado por um objeto suspenso: peso **Mb**.

Sendo assim:

$$M_b - M_a = \text{massa do líquido deslocado pelo recipiente} \quad (5)$$

$$\Delta V = (M_b - M_a) / \text{densidade do líquido deslocado} \quad (6)$$

Podemos definir assim a massa aparente quando se pesa o líquido deslocado pelo volume de um objeto suspenso.

É apresentada abaixo a figura (ver Figura 2.6) que descreve a montagem utilizada nas medidas de densidade da fase sólida. O sistema é composto por seis elementos:

- i. Uma balança de precisão;
- ii. Um béquer contendo dodecano.
- iii. Um pequeno recipiente que contenha a amostra com um sistema que o mantenha suspenso;

- iv. Um fio de suspensão;
- v. Um termômetro;
- vi. A amostra que se queira obter a densidade.

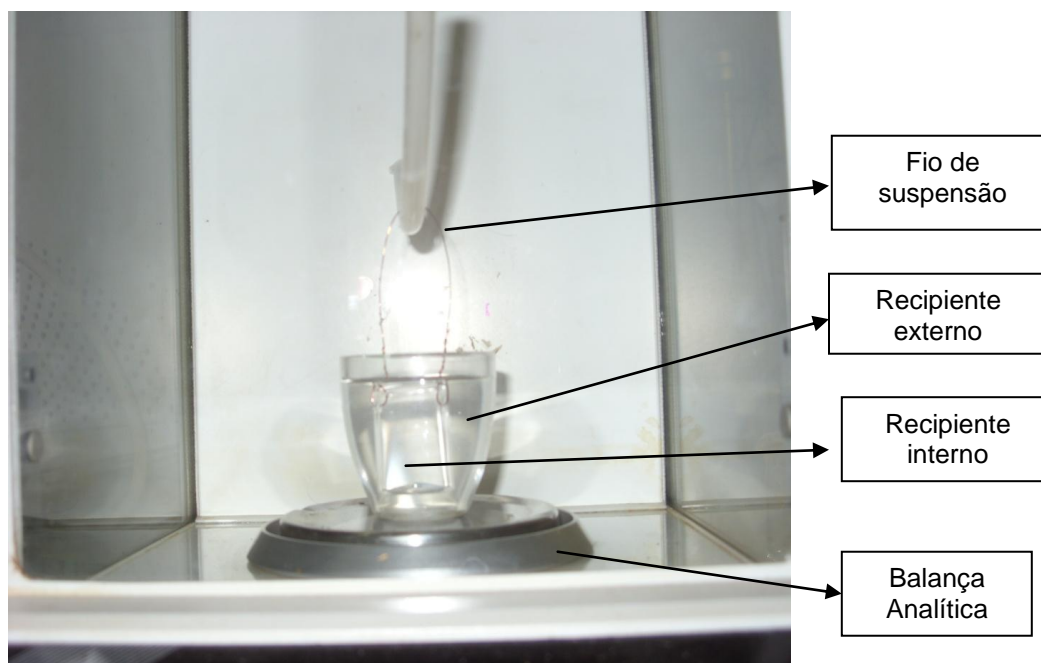


Figura 2.6 - Vista do sistema de medida da densidade na fase sólida colocado sobre a balança.

Para se realizar as medidas de densidade foram realizadas quatro pesagens sucessivas. Sendo que duas pesagens nos dão a massa e as duas outras nos dão o volume. Em seguida é deduzida a densidade da amostra de nanocoloide magnético concentrado. Além disso, a medida exata da temperatura ambiente é essencial para determinar a densidade do líquido deslocado usado nas condições experimentais.

É apresentada na Figura 2.7 uma ilustração do sistema das quatro pesagens sucessivas. Deste modo a massa da amostra é obtida através de:

$$M_{\text{amostra}} = m_3 - m_1 \quad (7)$$

O volume da amostra é dado por:

$$V_{\text{amostra}} = (m_4 - m_2) / (\text{densidade do dodecano } (t^{\circ}\text{C})) \quad (8)$$

Podemos deduzir a densidade da amostra através da relação:

$$\text{Densidade da amostra} = (M_{\text{amostra}} / V_{\text{amostra}}) / \text{Densidade da água} \quad (9)$$

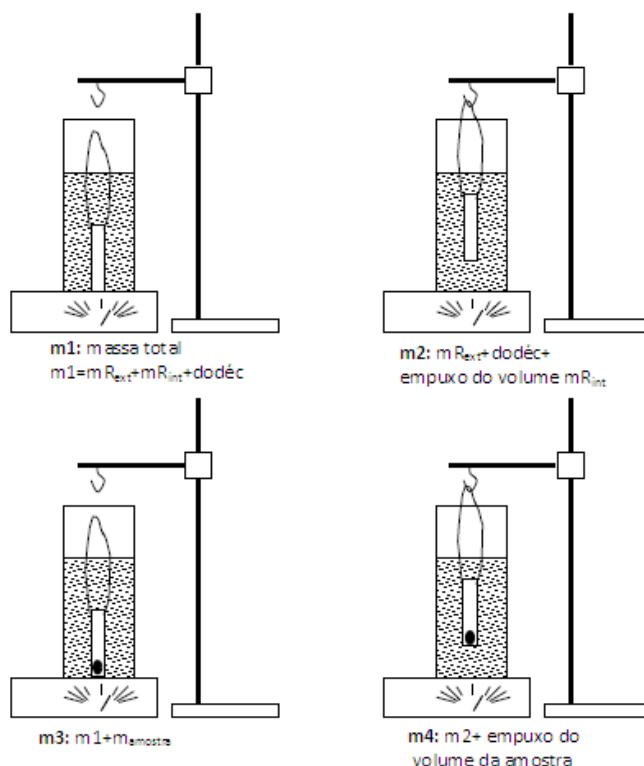


Figura 2.7 – Protocolo das quatro pesagens sucessivas. Sendo mR_{ext} a massa do recipiente externo; m_{amostra} a massa da amostra que se quer determinar a densidade; ddodéc a densidade do dodecano e mR_{int} a massa do recipiente interno.

Para se realizar essas medidas é importante observar as condições e as fontes de erros das medidas. Essas condições são:

i. Escolha do líquido de densidade conhecida:

O líquido escolhido deve ter uma densidade inferior à da amostra, caso contrário, o sólido iria flutuar o que tornaria impossível a medida. A evaporação do líquido deve ser a mais baixa possível, pois senão parte do líquido desapareceria com o tempo.

Neste trabalho foi utilizado dodecano, pois apresenta três vantagens:

1. Possui densidade baixa de $0,75 \text{ g/cm}^3$ à temperatura ambiente.
2. Possui evaporação muito baixa.
3. Ele não é miscível à água.

ii. Escolha do fio de suspensão:

O fio que detém o recipiente interior introduz um erro pelo volume que se move durante a medida da massa aparente da amostra, medida m_3 . Este erro depende do volume da amostra, do diâmetro do fio de suspensão e do diâmetro do recipiente exterior.

iii. Sensibilidade à evaporação dos produtos:

Diferentes produtos, em particular os solventes, evaporam e depois podem distorcer a pesagem. Por exemplo, um resto de etanol em cima do prato da balança depois da limpeza evapora em poucos minutos. A redução do peso em função do tempo pode alterar as medidas de massa. Além disso, o líquido de referência (dodecano) introduz igualmente um erro devido à sua própria evaporação.

Para evitar esses problemas devemos assegurar que nenhuma mancha visível de solvente esteja sobre o prato da balança. Outro ponto a ser observado é se existe corrente de ar próximo a balança. Devem-se realizar as quatro pesagens em um tempo relativamente curto.

iv. Sensibilidade devido a vibrações e em relação à temperatura:

As medidas devem ser realizadas em um ambiente de trabalho sem vibrações, pois as medidas podem variar se a balança não estiver corretamente isolada.

A densidade de todo líquido varia em função da temperatura, deve-se então assegurar a estabilidade da temperatura do laboratório e da medida. Uma variação significativa da densidade do ferrofluido ocorre quando nos aproximamos

de uma fonte de calor ou de frio. A massa aparente varia então em função de mudanças de densidade.

Para evitar qualquer fonte de erro devemos primeiro garantir que não se alterou a massa aparente e trabalhar com ferramentas de longa distância do líquido, como pinças e conta gotas, e, portanto evitar a transmissão de calor da mão de quem estiver fazendo a medida. Da mesma forma, é importante que a amostra esteja a temperatura ambiente.

Visando calcular o erro experimental associado à determinação de densidade, de nanocolóides magnéticos concentrados, usando o protocolo aqui descrito, foram realizadas medidas (em triplicata) de uma amostra de densidade conhecida. Neste caso, utilizamos como uma solução de água/glicerol a 20% cuja densidade medida com o densímetro Anton Paar DMA 38 a 20°C é de 1,0559 g/cm³. Verificamos que os valores de densidade encontrados com o aparato experimental, baseado no princípio de Arquimedes, variavam em torno do valor exato com uma dispersão de 2,5%. Assim fazendo a propagação do erro no cálculo da fração volumétrica temos uma barra de erro de 5%, que foi considerada nas curvas apresentadas na próxima seção.

5. Nanocoloides Concentrados e Diagrama de fase

As Figuras 2.8 e 2.9 apresentam gráficos da variação da fração volumétrica ($\phi\%$) em função do tempo em dias, para o caso de nanocoloides magnéticos comprimidos em diferentes taxas de estresse osmótico. Foram retiradas alíquotas das amostras dos Fluidos Magnéticos de cobalto QCo4 e de manganês QPMn9 em diferentes dias. Em todos os casos, observamos que a região inicial da curva corresponde ao período de diálise, e que esta antecede a compressão osmótica e ainda sua duração depende da concentração de polímero. Ainda, verifica-se que após quinze dias os valores da fração volumétrica quase não variam mais, indicando que o equilíbrio do sistema é atingido.

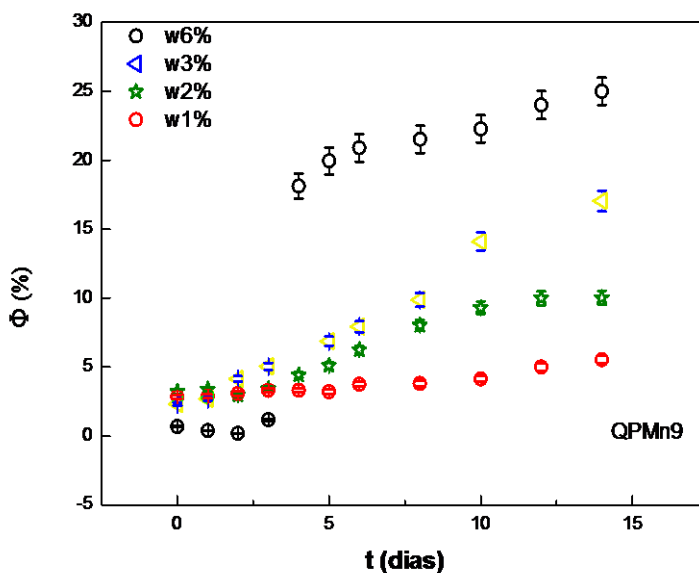


Figura 2.8 – Gráfico da variação da fração volumétrica do Fluido Magnético de manganês em função do tempo em dias em quatro concentrações diferentes de polímero ω 1%, 2%, 3% e 6%.

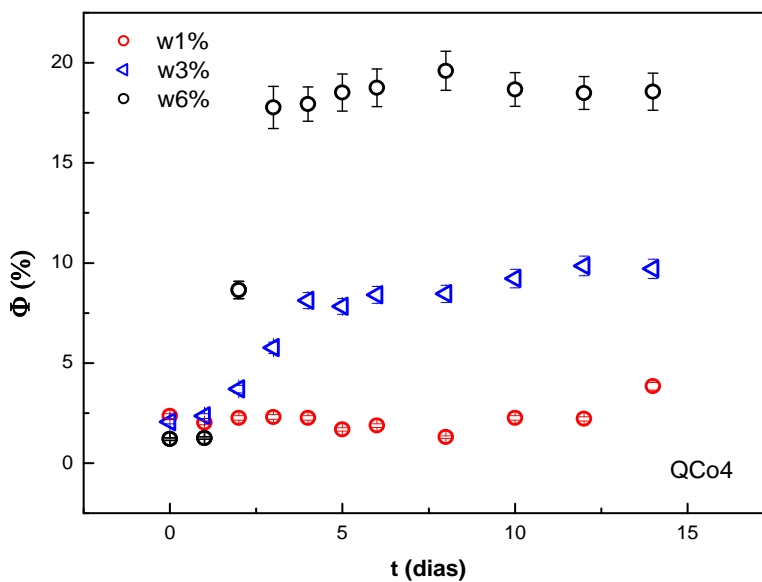


Figura 2.9 - Gráfico da variação da fração volumétrica do Fluido Magnético de cobalto em função do tempo em dias em três concentrações diferentes de polímero ω 1%, 3% e 6%.

A Figura 2.10 apresenta o diagrama de fase⁴, para duas séries de dispersões, baseadas em nanopartículas de maguemita, mas com diferentes concentrações de citrato livre na solução (Círculos cinza → [cit] = 0,03 mol/l; Losangos cinza → [cit] = 0,003 mol/l). Neste 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, Fluida e Sólida, relativas 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^{17, 18}.

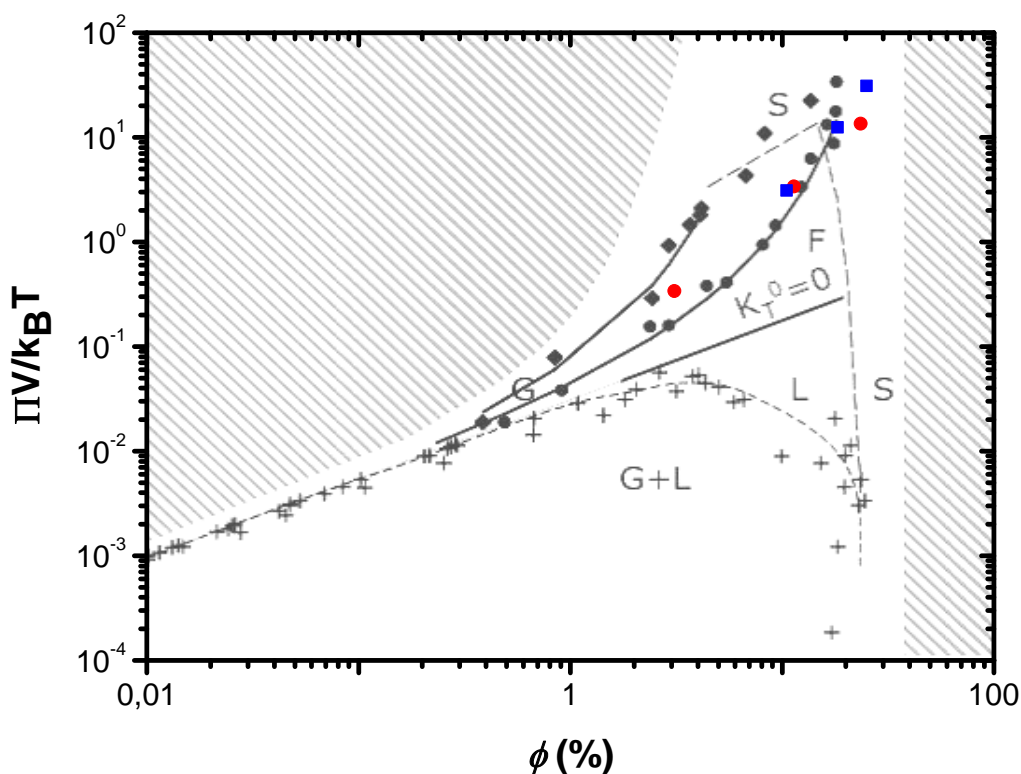


Figura 2.10 – Diagrama de fase³ de uma suspensão coloidal baseada em nanopartículas de maguemita (Círculos cinza → [cit] = 0,03 mol/l; Losangos cinza → [cit] = 0,003 mol/l). Os pontos referentes às amostras estudadas neste trabalho, nos casos em que $\Pi_{polímero} = \Pi_{colóide}$, foram sobrepostos na figura e os símbolos são quadrado azul para as amostras de Manganês e círculo vermelho para as amostras de Cobalto.

O efeito da blindagem da concentração de citrato livre, evidenciando a natureza eletrostática da repulsão, é claramente visível: a um dado ϕ , quanto menor for a concentração de sal, maior será a repulsão e, conseqüentemente, maior a pressão. Além disso, a Figura 2.10 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 (parâmetro de interação). Por último, para altas frações volumétricas, um aumento acentuado da pressão osmótica é observado, como é mostrado na Figura 2.10, 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, sólida e frágil como o vidro. 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 (Π) calculado pela equação (1) deste capítulo, e considerando que o valor de Π imposto pela solução de polímero é igual à pressão osmótica do nonocolóide foi possível, para efeito didático, superpor na Figura 2.10, os pontos referentes às amostras concentradas elaboradas neste trabalho e cuja preparação foi descrita neste capítulo. Deve-se ressaltar que esses pontos são referentes às amostras de Fluidos Magnéticos ácidos não citratados. 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 ϕ aumenta, conjuntamente com a pressão osmótica, temos a passagem da condição da dispersão coloidal da fase fluida para a fase sólida.

6. Conclusão

Foram apresentadas neste capítulo as etapas da elaboração de nanocoloides magnéticos concentrados através da técnica da compressão osmótica. Ainda, foi descrita a determinação da densidade dos nanocoloides concentrados utilizando um arranjo experimental baseado no princípio de Arquimedes. Verificou-se, a partir das curvas de fração volumétrica em função do tempo de permanência do colóide dentro da solução de polímero, que a etapa inicial de diálise depende da intensidade do estresse osmótico induzido. Ainda verificou-se que o equilíbrio do sistema é atingido em aproximadamente duas semanas. Ainda, considerando que $\Pi_{polímero} = \Pi_{colóide}$, foi possível localizar nossas partículas em um diagrama de fase experimental apresentado na literatura, onde as amostras passam da fase líquida para a fase sólida, sempre em regime repulsivo.

No próximo capítulo será apresentado um estudo da estrutura local dos coloides magnéticos concentrados utilizando a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo. Este estudo poderá confirmar o diagrama de fase apresentado no final deste capítulo, identificando a possível existência de uma estrutura do tipo vidro coloidal.

7. Referências Bibliográficas

¹ Pusey, P. N.; *Colloidal suspensions, in "Liquids, Freezing and Glass Transitions"*; Hansen, J-P.; Levesque, D.; Zinn-Justin, J., eds.; North Holland :Amsterdam, 765, 1991.

² Tejero, C. F.; Daanoun, A.; Lekkerkerker, H. N. W.; Baus, M.; *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 752.

³ Tejero, C. F.; Daanoun, A.; Lekkerkerker, H. N. W.; Baus, M.; *Phys. Rev.E.* **1995**, 51, 558.

⁴ Meriguet, G.; Dubois, E.; Dupuis, V.; Perzynski, R.; *J. Phys :Condens. Matter.* **2006**, 18, 10119.

⁵ Dubois, E.; Perzynski, R.; Boué, F.; Cabuil, V.; *Langmuir.* **2000**, 13, 5617.

⁶ de Gennes, P. G.; Pincus, P.A.; *Phys. Kondes. Materie.* **1970**, 11, 189.

- ⁷ Bacri, J. C.; Perzynski, R.; Salin, D.; Cabuil, V.; Massart, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 132, 43.
- ⁸ Dubois, E.; Cabuil, V.; Boué, F.; Perzynski, R.; *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 7147.
- ⁹ Kirkwood, J.G.; *J. Chem Phys.* **1939**, 7, 919.
- ¹⁰ Pusey, P. N.; Van Megen, W.; *Nature.* **1986**, 320, 340.
- ¹¹ Dubois, M.; Zemb, T.; Belloni, L.; Delville, A.; Levitz, P.; Setton, R.; *J. Chem. Phys.* **1992**, 96(3), 2278.
- ¹² LeNeveu, D. M.; Rand, R. P.; Parsegian, V. A.; *Nature.* **1976**, 259, 601.
- ¹³ LeNeveu, D. M.; Rand, R. P.; Parsegian, V. A.; Gingell, D.; *Biophys. J.* **1977**, 18, 209.
- ¹⁴ Parsegian, V. A.; Fuller, N.; Rand, R. P.; *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1979**, 76(6), 2750.
- ¹⁵ Gomes, J. A.; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Aquino, R.; Silva, G. J.; Depeyrot, J.; Dubois, E.; Perzynski, R.; *J. Phys. Chem. C.* **2008**, 112, 6220.
- ¹⁶ Hewitt, P. G.; *Física Conceitual*, 9^{ed}, Editora Bookman: Porto Alegre, 2002.
- ¹⁷ Cousin, F.; Dubois, E.; Cabuil, V.; *Phys. Rev. E.* **2003**, 68, 021405.
- ¹⁸ Cousin, F.; Dubois, E.; Cabuil, V.; Boué, F.; Perzynski, R.; *Braz. J. Phys.* **2001**, 31, 350.

CAPÍTULO 3

ESTUDO POR ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO DE NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS CONCENTRADOS

Índice

1. Introdução	66
2. Princípios do espalhamento a baixo ângulo.....	67
3. Espalhamento por uma dispersão coloidal.....	68
3.1. Dispersão diluída e fator de forma	70
3.1.1. Conjunto monodisperso de esferas	71
3.1.2. Função global de espalhamento e a equação unificada	72
3.2. Dispersão concentrada e fator de estrutura	74
4. Medidas de saxs para fluidos magnéticos diluídos	76
4.1. Montagem experimental.....	76
4.2. Amostras	77
4.3. Tratamento dos dados	78
4.3.1. Curvas experimentais	78
5. Medidas de saxs para fluidos magnéticos concentrados	80
5.1. Intensidade espalhada e fatores de estrutura	80
5.2. Estrutura das soluções coloidais e transição líquido sólido.....	84
6. Conclusão	85
7. Referências Bibliográficas.....	85

1. Introdução

Os Fluidos Magnéticos, como todas as dispersões coloidais de partículas sólidas em um líquido carreador, são desordenados a longo alcance, mas podem apresentar uma estrutura de curto alcance. Os experimentos de espalhamento de radiação constituem 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)^{1,2}. Neste capítulo apresentaremos a descrição dos elementos teóricos de espalhamento de raios X a baixo ângulo (“*Small Angle X-Ray Scattering*” ou SAXS). Dois tipos de informações são acessíveis por esta técnica: por um lado informações sobre a geometria das partículas (tamanho e forma), por outro, informações sobre a estrutura da dispersão a curta distância, ou seja, sobre a posição das partículas em relação umas às outras. Esta estrutura está diretamente ligada às interações entre os objetos, estas mesmas são funções de parâmetros externos como pH, temperatura e campo magnético.

Essa técnica é bem adequada para o estudo das interações entre partículas em um Fluido Magnético em função das condições impostas. Duas formas de análise 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. Beaucage³ que inclui as análises com a região de Guinier (consiste em uma aproximação válida para a parte da curva de espalhamento correspondente a pequenos valores do vetor espalhamento \vec{q}) e o limite de Porod (refere-se à parte final da curva de espalhamento correspondente a grandes valores do vetor espalhamento \vec{q} e que, portanto, está relacionada com a estrutura fina da partícula espalhadora, ou seja, contém apenas informações sobre as características da interface).

Neste capítulo, apresentamos as curvas de espalhamento para as amostras cuja preparação foi descrita no capítulo anterior, que são analisadas utilizando-se uma função global de espalhamento que fornece uma equação unificada da intensidade espalhada. Uma das vantagens desse modelo é a de

não precisar definir uma lei de distribuição em tamanho. Por fim, investigamos a estrutura das dispersões coloidais em mais altas frações volumétricas (acima de 2 %) mostrando a ausência da fase cristal coloidal.

2. Princípios do espalhamento a baixo ângulo

O princípio da técnica de espalhamento é descrito na Figura 3.1. Consiste em enviar sobre uma amostra um feixe de raios X e medir a distribuição espacial do espalhamento produzida pela amostra. A causa do espalhamento dos raios X a baixo ângulo está na presença de heterogeneidades na densidade eletrônica do sistema coloidal irradiado, quando aproximamos a pequenos valores de 2θ . A direção do feixe incidente é caracterizada por um vetor, chamado vetor de onda \vec{K}_0 , tal que $|\vec{K}_0| = 2\pi/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda do feixe de raios X. 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 de onda espalhado \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 θ , de tal maneira que podemos definir o vetor de espalhamento $\vec{q} = (\vec{K} - \vec{K}_0)$, onde $|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}(\theta)$.

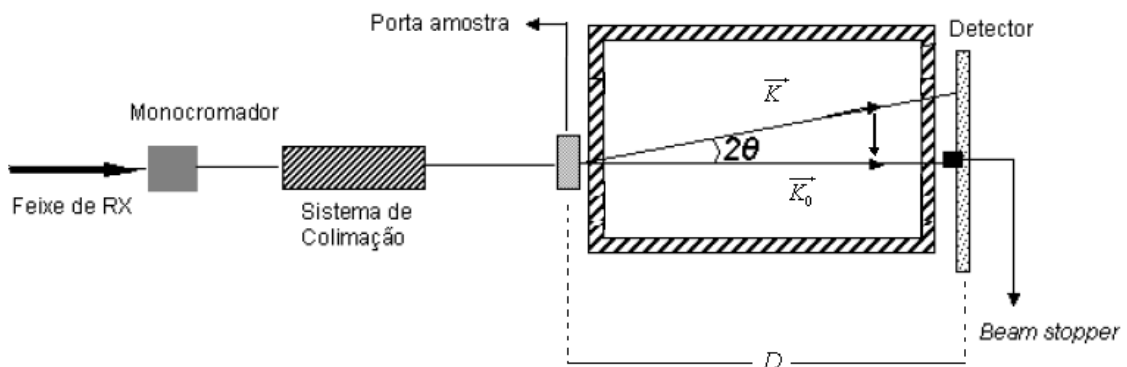


Figura 3.1 – Esquema da montagem experimental para medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo. \vec{K}_0 é o vetor de onda que representa a direção do raio incidente, \vec{K} é o vetor de onda que representa a direção do raio espalhado e D é a distância amostra-detector.

Diversos valores de λ e D (distância amostra-detector) podem ser escolhidos para a aquisição de dados na faixa $\vec{q} \leq 0,25 \text{ \AA}^{-1}$. Nessa escolha, é preciso considerar que, aumentando o comprimento de onda, aumenta-se também a resolução angular do espectro, mas isso normalmente é acompanhado por um aumento rápido da absorção pela amostra e pelo ar. Pequenos comprimentos de onda, por outro lado, comprimem o espectro em uma pequena região angular, mas a resolução pode ser melhorada aumentando-se a distância amostra-detector. Assim, as condições experimentais são determinadas por um compromisso entre vários fatores, entre eles a espessura e a composição da amostra, o comprimento de onda incidente, a distância amostra-detector e a eficiência de detecção.

Essa técnica fundamenta-se sobre os mesmos princípios físicos que a difração, apresentada no Capítulo 1. 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.

3. Espalhamento por uma dispersão coloidal

Os raios X interagem com a matéria por intermédio da nuvem eletrônica dos átomos. As ondas incidentes são transmitidas de forma coerente, ou seja, quando há uma relação de fase entre as ondas espalhadas e incidentes que conduzem a interferências, ou de forma incoerente, quando não existe uma relação de fase. O espalhamento coerente contém informações, enquanto que o incoerente, independentemente do ângulo de espalhamento, constituirá um ruído de fundo a se eliminar.

A intensidade de espalhamento, a qual é medida experimentalmente, é dada pela multiplicação entre a amplitude de espalhamento e seu conjugado dado por:

$$I(\vec{q}) = F(\vec{q}).F(\vec{q})^* \quad (1)$$

sendo $I(\vec{q})$ a intensidade de espalhamento e $F(\vec{q})$ a amplitude de espalhamento.

A intensidade de espalhamento por uma dispersão coloidal de partículas esféricas é dada por:

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

onde $(\Delta\rho)^2$ é o quadrado da diferença da densidade de espalhamento entre a partícula e o solvente, ϕ é a fração volumétrica em partículas, V_p é o volume de uma partícula, $P(\vec{q})$ é o fator de forma, característico da geometria dos objetos e $S(\vec{q})$ é o fator de estrutura que leva em conta as interações entre as partículas.

Um exemplo da variação da intensidade espalhada para uma dispersão coloidal é representado na seguinte figura:

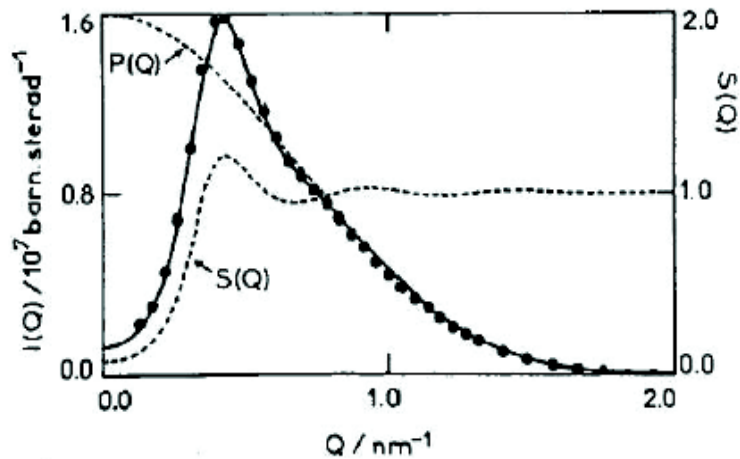


Figura 3.2 – Intensidade espalhada $I(\vec{q})$ e sua decomposição em fator de estrutura $S(\vec{q})$ e em fator de forma $P(\vec{q})$. Figura retirada da referência⁴. O fator de forma foi multiplicado por $(\Delta\rho)^2 \phi V_p$ para ser comparável a $I(\vec{q})$. Sendo que Q corresponde a \vec{q} (vetor espalhamento).

As curvas $P(\vec{q})$ e $S(\vec{q})$ possuem comportamentos diferentes. 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 $S(\vec{q})$ que predomina na intensidade espalhada, ou seja, as correlações interpartículas que impõem a forma da curva de intensidade de espalhamento $I(\vec{q})$, pois para grandes valores de q , o fator de estrutura $S(\vec{q})$ 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 $P(\vec{q})$ que é sondada.

3.1. Dispersão diluída e fator de forma

Como vimos na equação (2), a intensidade de espalhamento é proporcional ao fator de forma $P(\vec{q})$, que caracteriza a forma da partícula. A comparação entre esta função e a 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:

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

onde V é o volume de uma partícula. Entretanto, muitas outras formas de objetos espalhadores podem ser estudadas⁵. No entanto, esta expressão é válida para todas as partículas idênticas. Mas, contrariamente, se as partículas são polidispersas em tamanho, a intensidade para o sistema toma a seguinte forma:

$$I(\vec{q}) = \sum_i n_i (\rho_i - \rho_0)^2 . P_i(\vec{q}) \quad (4)$$

sendo n o número de partículas espalhadas por unidade de volume (cm^3) e i refere-se a cada classe de partículas de diâmetro dado. Então, as medidas da intensidade espalhada em regime diluído conduzem às grandezas médias R_W (quando q tende a zero corresponde ao raio de uma partícula esférica), R_g (lei de Guinier válida para q pequenos permite calcular o raio de giro) e R_p (região de q grandes define o raio de Porod) como função da distribuição em tamanho.

Esses tamanhos correspondem com efeito à diferentes momentos da distribuição:

$$R_w^6 = \frac{\sum_i n_i R_i^6}{\sum_i n_i}, R_g^2 = \frac{\sum_i n_i R_i^8}{\sum_i n_i R_i^6} e R_p = \frac{\sum_i n_i R_i^3}{\sum_i n_i R_i^2} \quad (5)$$

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

$$R_w = 0,5.d_0.\exp(3\sigma^2), R_g = 0,5.d_0.\exp(7\sigma^2) e R_p = 0,5.d_0.\exp(2,5\sigma^2) \quad (6)$$

Assim, nem sempre é fácil medir o raio de giro em sistemas polidispersos, especialmente se existem objetos grandes que espalham fortemente a pequenos valores de \bar{q} . Em compensação, o raio de Porod será menos sensível às partículas maiores que o raio de giro.

3.1.1. Conjunto monodisperso de esferas

Cada partícula contribui independentemente para a intensidade de espalhamento e como todas as partículas são idênticas (monodispersas), somente uma única partícula precisa ser considerada. O espalhamento de n -partículas é n -vezes o espalhamento de uma partícula. Dessa forma a intensidade de espalhamento é proporcional ao fator de forma $P(\bar{q})$, que caracteriza a forma da partícula. Para partículas esféricas de raio R a intensidade de espalhamento pode ser escrita como:

$$I(\bar{q}) = V_p (\Delta\rho)^2 \phi \left[3 \frac{\text{sen}(qR) - qR\cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (7)$$

onde V_p é o volume da partícula.

A figura 3.3 representa o fator de forma calculado para uma suspensão de esferas monodispersas de 10 nm de diâmetro.

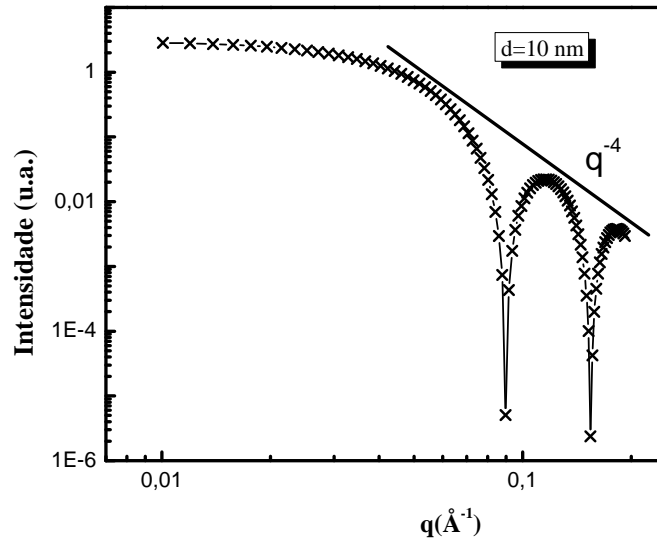


Figura 3.3 - Espalhamento teórico de sistema formado por partículas esféricas de diâmetro de 10 nm e monodispersa em tamanho, como característica de fator de forma esférica evidencia a inclinação q^{-4} .

3.1.2. 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^{6,7,8,9,10,11,12}. Nesse contexto, privilegamos uma análise proposta por G. Beaucage³, 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 agregados¹³, o comportamento fractal de agregados de partículas¹⁴ assim como distinguir entre partículas polidispersas individuais e partículas polidispersas em agregados¹⁵.

Desta forma, a lei de Guinier, válida somente para q pequenos, permite assim calcular um raio de giro R_g , definido por: $I(\vec{q}) = I(\vec{q} = 0) \cdot \exp(-q^2 R_g^2 / 3) = I(\vec{q} = 0) \cdot (1 - q^2 R_g^2 / 3)$ se $qR_g < 1$. Isso está ligado de forma mais ou menos complexa aos parâmetros geométricos que definem a partícula: para uma esfera de raio R , temos $R_g^2 = 3R^2 / 5$. Na região de q -grandes (região de Porod), se a interface é bem definida, a intensidade pode ser escrita na forma $I(\vec{q} \rightarrow \infty) = \Delta\rho^2 \Phi \frac{2\pi}{q^4} \frac{3}{R_p}$, que define um novo raio R_p , chamado raio de Porod.

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:

$$I(q) = G \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) + \frac{B}{q_o^n} + y_0, \quad q_o = \frac{q}{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{qR_g}{\sqrt{6}}\right)\right]^3} \quad (8)$$

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^{16,17,18,19}. 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 σ podem ser determinados utilizando-se os valores dos parâmetros da função global de espalhamento obtidos por meio do melhor ajuste com a intensidade espalhada:

$$\sigma = \left(\frac{\ln PDI}{12}\right)^{1/2} = \left\{ \frac{\ln [BR_g^4 / (1,62G)]}{12} \right\}^{1/2} \quad (9)$$

$$R_0 = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \exp(-7\sigma^2) \quad (10)$$

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 dispersões concentradas, a intensidade espalhadora dependerá da estrutura das nanopartículas na amostra. Assim, o fator de estrutura $S(\vec{q})$ expressa a estrutura do coloide, ou seja, a distribuição espacial dos centros de massa das nanopartículas, cada uma submetida as interações mútuas com outras. No entanto, determinamos experimentalmente o fator de estrutura $S(\vec{q})$ pela razão entre a intensidade da curva de espalhamento da amostra mais concentrada pela mais diluída, sendo representado por:

$$S(\vec{q}) = \frac{I(q, \phi_2) / \phi_2}{I(q, \phi_1) / \phi_1} \quad (11)$$

onde ϕ é a fração volumétrica em partículas.

O fator de estrutura $S(\vec{q})$ nos permite identificar a natureza do sistema estudado, ou seja, para valores de $S(q = 0)$ determinamos se o sistema apresenta interação atrativa ou repulsiva entre as partículas. A figura 3.4 mostra um exemplo de como seriam tais interações em um sistema composto por esferas idênticas ($R=30 \text{ \AA}$) de amostras de micelas contendo moléculas de fármacos fenotiazínicos (Trifluoperazina e Clorpromazina).

Em sistemas com interação repulsiva levando em consideração a Lei de Bragg $2d \sin \theta = \lambda \Rightarrow \sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$ e a equação do vetor de espalhamento

$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \Rightarrow \sin \theta = \frac{q\lambda}{4\pi}$, igualando essas duas equações é possível determinar

a distância média de separação entre as partículas, a partir da seguinte relação:

$$r_{m\acute{a}x} = \frac{2\pi}{q_{m\acute{a}x}} \quad (12)$$

onde $q_{m\acute{a}x}$ é o vetor de onda que representa o valor máximo. Ainda, a distância até o primeiro vizinho pode ser calculada por:

$$r_{viz} = \left(\frac{V_p}{\phi} \right)^{1/3} \quad (13)$$

sendo V_p o volume da partícula e ϕ a fração volumétrica.

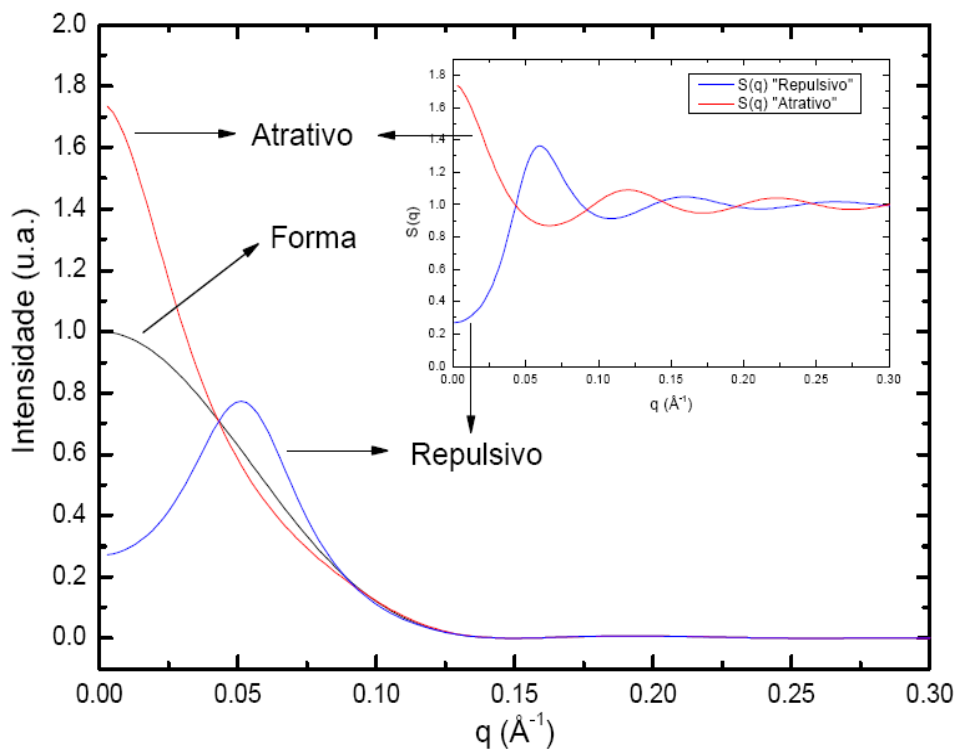


Figura 3.4 - Curvas de SAXS de uma esfera de micelas contendo moléculas de fármaco fenotiazínicos (Trifluoperazina e Clorpromazina)²⁰. A curva vermelha representa o sistema de interação atrativa, a curva azul, a interação repulsiva e a curva preta evidencia a forma da partícula. No *insert* do gráfico encontram-se $S(\vec{q})$ para um sistema de interação atrativo (curva vermelha) e repulsivo (curva azul).

Para sistemas de interação atrativa ou repulsiva, o fator de estrutura $S(q)$ quando $q = 0$ pode ser analisado da seguinte forma:

- $S(0) < 1 \Rightarrow A_2 > 0$, 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.

onde A_2 é o segundo coeficiente de Virial.

O significado físico do coeficiente de Virial radica na sua relação direta com as forças interpartículas. Por exemplo, em um gás ideal, as moléculas não interagem umas com as outras. No mundo real não existem gases ideais, mas quando as densidades são baixas e a distância entre as moléculas é maior, todos os gases tendem a assemelhar o seu comportamento ao do gás ideal, porque as forças intermoleculares são proporcionais à distância que separa as moléculas. No entanto, quando a densidade começa a aumentar e as moléculas ficam mais próximas umas das outras, as forças intermoleculares passam a ser relevantes e começam a produzir interações entre as moléculas. Os coeficientes de Virial representam essas interações: assim, em uma dispersão coloidal, o segundo coeficiente de Virial representa os desvios da idealidade provocados por interações entre duas partículas.

4. Medidas de SAXS para fluidos magnéticos diluídos

4.1. Montagem experimental

As medidas experimentais de espalhamento de raios X a baixo ângulo (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 de 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 esteve, dessa forma, compreendido entre $5,08 \times 10^{-3}$ e $0,124 \text{ \AA}^{-1}$ e a detecção foi feita em duas dimensões, a qual permite estudar espectros anisotrópicos.

4.2. 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 (H₂O). 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 cobalto.

As nanopartículas estão em suspensão em um solvente e desse modo o espalhamento surge do contraste de densidade eletrônica entre as nanopartículas e o solvente. Sendo assim, o contraste é um parâmetro importante e não pode ser desconsiderado sendo dado por:

$$\rho_i = \frac{r_o N_A}{M} \sum_i n_i z_i \quad (14)$$

onde N_A é o número de Avogadro, r_o é um valor constante referente a unidade de espalhamento Thomson, M é a massa molecular, n_i é o número de átomos do tipo i e z_i é o número atômico para o elemento i . De posse dos valores de densidades de comprimento de espalhamento foi possível calcular o contraste para cada ferrita, conforme Tabela 3.1 e, conseqüentemente, a intensidade espalhada.

Composto	Fórmula Química	Contraste (x 10 ¹⁰ cm ⁻²)
Ferrita de Cobalto	CoFe ₂ O ₄	41,95
Ferrita de Manganês	MnFe ₂ O ₄	38,92
Água	H ₂ O	9,36

Tabela 3.1 – Contraste calculado para os materiais investigados nesse trabalho.

As amostras que se encontravam no estado líquido foram colocadas dentro de capilares de quartzo com diâmetro de 1,5 mm. Já para as amostras concentradas, as quais se encontravam no estado gel ou quase sólida, foi

utilizado um porta-amostra com cavidade 1,5 mm, delimitado por micas. O tempo de contagem variava de amostra para amostra, indo de poucos segundos até alguns minutos, dependendo da concentração.

4.3. 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 ϕ é a fração volumétrica em partículas. Obteremos então, no fim desse tratamento, a intensidade espalhada pelas partículas.

4.3.1. Curvas experimentais

Durante os experimentos no LNLS foram obtidas medidas em ferrofluidos à base de nanopartículas de ferrita de cobalto e manganês, elaborados após o processo de compressão osmótica (ver Capítulo 2). A Figura 3.5 mostra uma curva típica de espalhamento para uma amostra diluída à base de ferrita de cobalto. Podemos destacar que para grandes valores de q ,

as curvas apresentam inclinação aproximadamente -4 , em razão da forma esférica das nanopartículas.

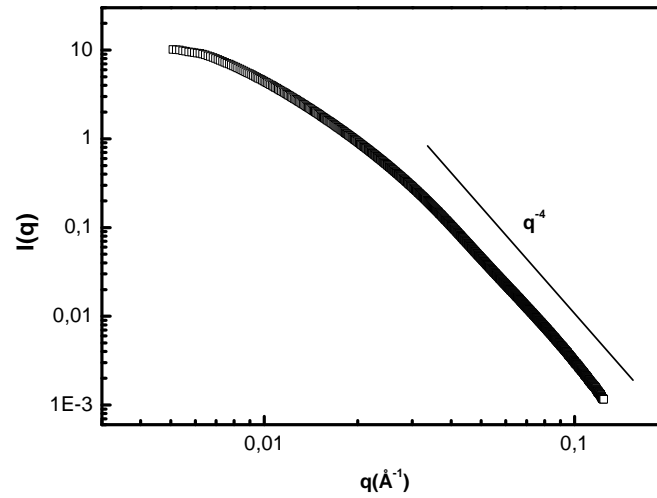


Figura 3.5 – $I(q)$ em função de q , em escala log-log, para amostra diluída, constituídas de partículas de ferrita de cobalto dispersas em água.

Apresentamos, na Figura 3.6, o ajuste utilizando a função global de espalhamento proposta por Beaucage para uma curva típica de nanocoloide magnético diluído à base de ferrita de manganês.

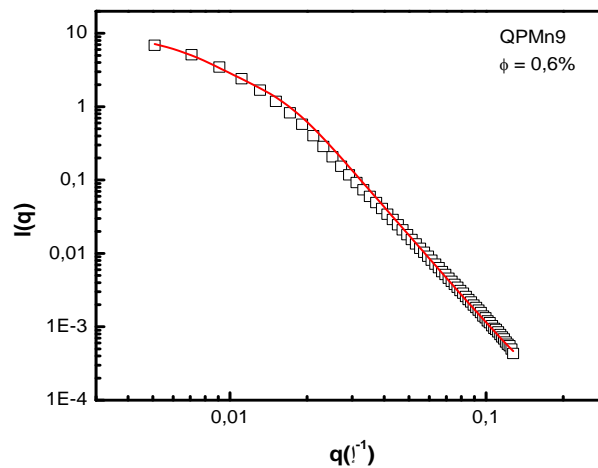


Figura 3.6 - Ajuste experimental utilizando a equação global de espalhamento, para as amostras de Manganês.

	Amostra	D_{RX} (nm)	n	d_0 (nm)	σ	R_g (nm)
Ferrita de Cobalto	QCo4	12,37	4,6	12,3	0,44	17,9
Ferrita de Manganês	QPMn9	12,38	4,0	13,1	0,46	22,0

Tabela 3.2 – Parâmetros geométricos deduzidos utilizando o modelo de Beaucage.

Os valores de R_g encontrados estão em bom acordo com os diâmetros de raio-X, levando-se em conta que o raio de giro é uma grandeza hidrodinâmica, pois reflete também a camada de água solvatada à partícula.

5. Medidas de SAXS para fluidos magnéticos concentrados

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.

O fator de estrutura $S(\vec{q}, \phi)$ traduz a estrutura do coloide, ou seja, a distribuição espacial dos centros de massa das nanopartículas, cada uma submetida às interações mútuas com outras. Para valores de q altos, o fator de estrutura torna-se independente de q e de ϕ e se aproxima do valor 1; no limite dos pequenos valores de q , o fator de estrutura pode ser expandido em q^2 .

5.1. Intensidade espalhada e fatores de estrutura

Inicialmente, é importante notar que para todas as amostras, de fração volumétrica de partículas variando tipicamente entre 2% e 30%, o

espalhamento em ausência de campo é sempre isotrópico como mostra a Figura 3.7b, no caso da amostra QCo4 ($\phi = 23,5\%$). A intensidade $I(q, \phi)$, obtida após se obter a média calculada em um anel de raio q constante, é obtida conforme mostrado na Figura 3.7a, no caso da mesma amostra em várias concentrações.

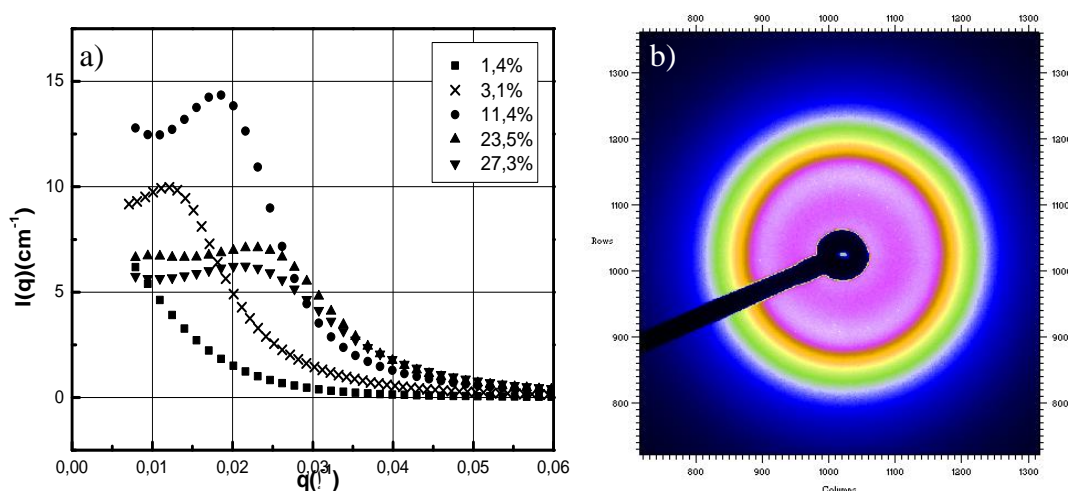


Figura 3.7 - a) Intensidade $I(q, \phi)$ da amostra QCo4 em concentrações diferentes. Até $\phi=11,4\%$ as amostras são líquidas e para $\phi \geq 23,5\%$, as amostras se apresentam na forma de um sólido, do ponto de vista macroscópico. **b)** Padrão 2D da amostra QCo4 com $\phi = 23,5\%$.

Na fração volumétrica de partículas igual a 1,4%, a intensidade de espalhamento é uma função que decresce à medida que q aumenta e apresenta para os maiores ϕ , um pico de correlação em valores intermediários do vetor de espalhamento. Nas frações volumétricas de $\phi = 3,1\%$ e $\phi = 11,4\%$, a intensidade de espalhamento é uma função crescente da fração volumétrica de nanopartículas, qualquer que seja o valor de q . Esse comportamento deixa claro que as amostras escoam e se apresentam na fase líquida. 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.

O comportamento das curvas de espalhamento está relacionado ao fator de estrutura $S(\bar{q})$, indicando o tipo de transição de fase presente na amostra.

Dessa forma, as curvas que apresentam o perfil do fator de estrutura das amostras a base de nanopartículas de ferrita de cobalto QCo4 (ver Figura 3.8) foram obtidas fazendo-se a razão entre a curva de espalhamento de maior fração volumétrica com a curva de espalhamento correspondente ao menor ϕ .

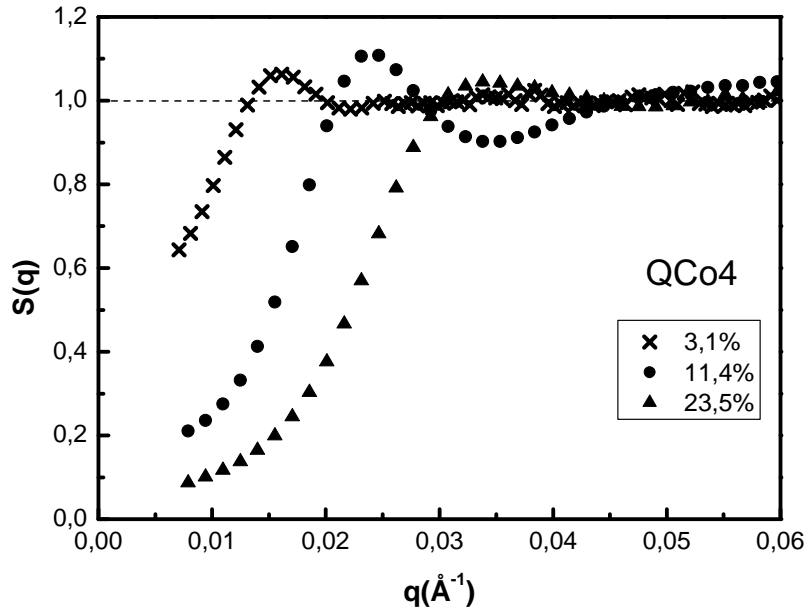


Figura 3.8 - Fator de estrutura das amostras QCo4 em concentrações variáveis.

Inicialmente, o aumento de fração volumétrica, de 3,1 % para 11,4 %, conduz a uma organização da estrutura da dispersão coloidal, 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 a fração volumétrica. 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 $r_{max} = 2\pi/q_{max}$, dessa forma o aumento da concentração induz logicamente a uma aproximação das partículas. Esse comportamento está claramente evidenciado pelas distâncias interpartículas

determinadas experimentalmente e mostradas na tabela 3.3 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 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.

Ferrita	Amostra	ϕ (%)	q_{max} (Å)	r_{max} (Å)	r_{viz} (Å)	Estado da Dispersão
CoFe ₂ O ₄	QCo4	3,1	0,0161	389,5	352,2	L
	$d_{RX}=12,37nm$	11,4	0,0242	259,6	228,1	L
		23,5	0,0351	179,0	179,3	S
MnFe ₂ O ₄	QPMn9	10,5	0,0225	278,4	271,1	L
	$d_{RX}=12,38nm$	18,3	-	-	225,3	S
		25,1	-	-	202,8	S

Tabela 3.3 - 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 as amostras em fase líquida, (S) corresponde as amostras que se apresentam em uma fase sólida do ponto de vista macroscópico.

No caso das amostras que se encontram 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 3.7a.), quanto do pico de correlação (ver Figura 3.8). Esse mesmo efeito é observado em todas as nossas amostras, como no caso de soluções muito concentradas de partículas de maguemitita^{21,22,23}.

5.2. 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^{23,24}. Ambos os 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%^{24,25}. 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 teóricos²⁶ e simulações por dinâmica molecular²⁷ 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.

6. Conclusão

Apresentamos, neste capítulo, os princípios da técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo. Utilizamos esta técnica experimental para 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.

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 se comportam como 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%, o que é provavelmente devido à alta polidispersão em tamanho dos nanocoloides magnéticos investigados.

7. Referências Bibliográficas

-
- ¹ Lindner, P.; Zemb, T. *Neutron, X-ray and Light Scattering*, Elsevier, 1991.
 - ² Lairez, D.; *J. Phys. France* **2003**, IV 103, 253.
 - ³ Beaucage, G.; *J. Appl. Cryst.* **1995**, 28, 717.
 - ⁴ Hayter, J. B.; *J. Appl. Cryst.* **1988**, 21, 737.
 - ⁵ Svergun, D. *Nêutron, X-Ray and Light Scattering*, North-Holland, Delta Series, Elsevier Science Publisher, 1991.
 - ⁶ Espinat D.; *Revue de l'Institut Français du Pétrole*. **1990**, 6, 45.
 - ⁷ Bolze J.; *Langmuir*. **2002**, 18, 8364.
 - ⁸ Damaschun, G.; Moller, J.; Porschell, H.; Sommer, G.; *Monatsch. Chem.* **1969**, 100, 1701.
 - ⁹ Haubold, H.; Vad, T.; Waldofner, N.; Bonnermann, H.; *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 617.
 - ¹⁰ Kranold, R.; *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 410.
 - ¹¹ Mulato, M.; Tygel, D.; Chambouleyron, I.; *J. Appl. Cryst.* **1998**, 31, 149.
 - ¹² Mulato, M.; Chambouleyron, I.; *J. Appl. Cryst.* **1996**, 29, 29.
 - ¹³ Beaucage, G.; *J. Appl. Cryst.* **1996**, 29, 134.
 - ¹⁴ Beaucage, G.; *Physical Review E*. **2004**, 70, 031401.
 - ¹⁵ Beaucage, G.; *J. Appl. Cryst.* **2004**, 37, 523.

- ¹⁶ Schmidt, P. W.; *J. Appl. Cryst.* **1992**, 15, 567.
- ¹⁷ Debye, P.; Henderson, H. R.; Brumberger, H.; *J. Appl. Phys.* **1967**, 28, 669.
- ¹⁸ Koberstein, J. T.; Morra, B.; Stan, R.S.; *J. Appl. Cryst.* **1945**, 13, 34.
- ¹⁹ Fisher, M. E.; Burford, J.R.; *Phys. Rev.* **1967**, 156, 593.
- ²⁰ Barbosa, L. R. S.; Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2008.
- ²¹ Gazeau, F.; Dubois, E.; Bacri, J.C.; Boué, F.; Cebers, A.; Perzynski, R.; *Phys. Rev. E.* **2002**, 65, 031403 .
- ²² Mériguet, G.; Dubois, E.; Jardat, M.; Bourdon, A.; Demouchy, G.; Dupuis, V.; Farago, B.; Perzynski, R.; Turq, P.; *J. Phys.: Condens. Matter.* **2006**, 18, S2685.
- ²³ Mériguet, G.; Cousin, F.; Dubois, E.; Boué, F.; Cebers, A.; Farago, B.; Perzynski, R.; *Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 4378.
- ²⁴ Bolhuis, P.G.; Kofke, D.A.; *J. Phys.: Condens. Matter.* **1996**, 8, 9627.
- ²⁵ Bartlett, P.; *J. Phys : Condens. Matter.* **2000**, 12, A275.
- ²⁶ Fasolo, M.; Sollich, P.; *Phys. Rev. E.* **2004**, 70, 041410.
- ²⁷ Sears, R.P.; *J. Chem. Phys.* **2000**, **113**, 4732.

CONCLUSÃO GERAL

CONCLUSÃO GERAL

As aplicações tecnológicas dos materiais magnéticos são numerosas, mais particularmente, o emprego dos nanocolóides magnéticos apresentou um desenvolvimento importante nessas 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. De fato, a nanociência e a nanotecnologia, atualmente, 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. Nesse sentido, é de fundamental importância produzir 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 elaborar e investigar detalhadamente nanocolóides magnéticos constituídos por dispersões de esferas magnéticas em meio aquoso estabilizados eletrostaticamente em altas frações volumétricas. Nesse sentido, é necessário inicialmente determinar o diagrama de fase das dispersões de nanoesferas magnéticas, em pequenas e altas frações volumétricas. As investigações experimentais do estado 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.

No primeiro capítulo foi apresentada 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. A elaboração de um EDL-MF depende da qualidade das partículas sintetizadas (estrutura cristalina, polidispersão) como também das condições físico-químicas da solução, que condicionam uma repulsão eletrostática eficaz. Trata-se de fato de um trabalho de síntese coloidal de ponta.

Mostramos que podemos sintetizar nanopartículas de ferritas do tipo espinélio e dispersá-las em meio ácido. Essa tática foi imposta pelo modelo núcleo-superfície, pois o tratamento com nitrato férrico provoca um

enriquecimento superficial em íons Fe e protege as nanopartículas contra a dissolução em meio ácido. Ainda, foram expostas as principais características cristalográficas e magnéticas das ferritas sob a forma de material maciço. Além disso, apresentamos as características estruturais, morfológicas e magnéticas das amostras que estão sendo estudadas neste trabalho. Particularmente, é importante destacar que as nanopartículas que compõem os colóides magnéticos apresentam forma aproximadamente esférica, como pode ser comprovado por micrografias obtidas por TEM.

Ao final foram discutidas 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 a teoria DLVO estendida para levar em conta a possibilidade da existência das interações do tipo dipolares magnéticas.

Em seguida, no segundo capítulo, apresentamos as etapas da elaboração de nanocolóides magnéticos concentrados através da técnica da compressão osmótica. Ainda, foi descrita a determinação da densidade dos nanocolóides concentrados utilizando um arranjo experimental baseado no princípio de Arquimedes. Verificou-se a partir das curvas de fração volumétrica em função do tempo de permanência do colóide dentro da solução de polímero, que a etapa inicial de diálise depende da intensidade do estresse osmótico induzido. Ainda verificamos que o equilíbrio do sistema é atingido em aproximadamente duas semanas. Ainda, considerando que $\Pi_{polimero} = \Pi_{colóide}$ foi possível localizar nossas partículas no diagrama de fase experimental apresentado na literatura, onde as amostras passam da fase líquida para a fase sólida, sempre em regime repulsivo.

Por fim, no terceiro capítulo, apresentamos inicialmente os princípios da técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo. Utilizamos esta técnica experimental para 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.

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 em tamanho dos nanocoloides magnéticos investigados.