



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

**"ELABORAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-
QUÍMICA E CONDUÇÃO ELÉTRICA AC DE
COLÓIDES MAGNÉTICOS DO TIPO EDL-MF À
BASE DE FERRITA DE COBALTO"**

LUIZ EDUARDO CELINO BENEDITO

ORIENTADOR: PROF. DR. FRANCISCO AUGUSTO TOURINHO
CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ALEX FABIANO CORTEZ CAMPOS

BRASÍLIA – DF
2010



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ANALÍTICA

APRESENTADA POR:

LUIZ EDUARDO CELINO BENEDITO

**"ELABORAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-
QUÍMICA E CONDUÇÃO ELÉTRICA AC DE
COLÓIDES MAGNÉTICOS DO TIPO EDL-MF À
BASE DE FERRITA DE COBALTO"**

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. FRANCISCO AUGUSTO TOURINHO	(ORIENTADOR – IQ – UnB)
PROF. DR. RENATA AQUINO DA SILVA DE SOUZA	(MEMBRO – FUP – UnB)
PROF. DR. TAÍS AUGUSTO PITTA COTTA	(MEMBRO – IQ – UnB)
PROF. DR. JÉRÔME DEPEYROT	(MEMBRO – IF – UnB)

"A dor é apenas temporária, pode durar uma hora, um dia, um ano, mas por fim ela diminui e desaparece.

Porém, se você desistir ela vai durar para sempre, porque o ato de entregar os pontos, por menor que seja, permanecerá sempre com você.

Por isso, quando sinto uma vontade doida de desistir, me faço a seguinte pergunta: Com o que prefiro viver, com a dor ou com a consciência torturante de que fui derrotado?"

Lance Armstrong

À minha família, por todo o amor de vocês e por vocês serem essas pessoas maravilhosas que vocês são.

"Saiba que quem não se altera na tristeza ou na alegria, e em ambas se mantém firme, é digno da eternidade."

Bhagavad Gita 2:15

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador, professor Francisco Augusto Tourinho. Muito obrigado por me acolher desde cedo no GFC-UnB e por todo incentivo ao longo da minha vida acadêmica. Obrigado pela força nos momentos difíceis e pelas soluções brilhantes propostas para contornar os vários obstáculos encontrados na realização deste trabalho. Vou lembrar com muita alegria e satisfação essa etapa da minha vida, mas certo de que ainda vou aprender muito com você e com as pessoas geniais que integram seu grupo de pesquisa.
- Ao professor Jérôme Depeyrot, do IF-UnB. Obrigado por todo tempo dedicado as discussões e por me aceitar no GFC-UnB.
- À prof.^a Renata Aquino. Acho que uma das pessoas mais competentes com quem já trabalhei. Sei que não seria possível a realização deste trabalho sem sua ajuda. Obrigado por toda a ajuda com a parte escrita, por todas as correções, por todo o incentivo e apoio nos momentos mais difíceis. Tenha certeza que sua disposição é motivadora para todos nós do GFC-UnB.
- Ao meu co-orientador neste trabalho: prof. Alex F. C. Campos. Obrigado pelo tempo dedicado às discussões e por toda ajuda na parte escrita deste trabalho, sempre com contribuições construtivas e muito bem embasadas. Obrigado por suas contribuições valiosas tão bem fundamentadas em sua tese e muito obrigado por todo o incentivo e confiança. Continue sempre sendo o exemplo de orientador e pesquisador que você é.
- À prof.^a Taís A. Pitta Cotta. Obrigado por aceitar fazer parte da minha banca examinadora e por todas as sugestões durante a fase de correção.
- Ao colega/amigo/companheiro Cléber: obrigado pelo incentivo, ajuda e pela companhia no dia-a-dia.
- Aos colegas da pós do GFC-UnB: Priscilla, Eptácio, Marcelo, Franciscarlos, Anaílde. Obrigado pelos momentos de descontração e por toda a ajuda. É muito bom poder conviver com pessoas tão serenas e atenciosas como vocês.

- Aos amigos de longa data: Diogo, Yuri, Júlia, Tati, Victor, Carlos (soneca), Carlos (molico), Alexandre (cabeludo), Xande (rosa), Cristiano, Fernanda, Luciane, Pedro Paulo (PP), Gabi, Sarah, Raihana, Raíssa, Shalom, Lívia, Vanessa.
- À Olívia Bueno da Costa, muito obrigado por todo o amor e amizade. Impossível descrever aqui a importância que você tinha, teve, tem na minha vida. Continue sendo essa pessoa que me cativa por sua simplicidade e me fascina por suas emoções.
- Aos colegas da FAV: Catarina, Márcio, Nila, Marina, Luciana, Ana Paula, Cícero, Sebastião, Tairone, Hernandes, Gustavo. Obrigado por toda a força que vocês me deram nessa reta final. E muito obrigado por me acolherem com tanto carinho e amizade e pela alegria diária com a qual vocês enriquecem meu dia-a-dia e meu trabalho.
- À galera do climb. Valeu por todos os momentos de diversão que muitas vezes me ajudaram a descarregar o stress dessa vida louca.
- A CAPES, CNPQ e FINATEC pelo apoio financeiro.

RESUMO

Fluidos magnéticos do tipo EDL-MF (Electric Double Layered Magnetic Fluids) são dispersões coloidais de nanopartículas do tipo ferritas espinélio peptizadas em meio aquoso ácido ou básico. Como sendo um material ímbar, magnético e fluido ao mesmo tempo, vem sendo empregado em nanotecnologia na indústria e mais recentemente na medicina e áreas afins. Avanços na caracterização deste tipo de material têm sido primordial neste sentido. O fato de serem amostras muito absorventes limita o emprego de técnicas espectroscópicas convencionais de análise na região do UV-VIS. Por outro lado, o recente emprego de técnicas eletroquímicas que, diferentemente, exploram as propriedades elétricas do meio, se torna neste caso uma ferramenta poderosa. Neste trabalho procuramos investigar a condução elétrica de um EDL-MF a base de ferrita de cobalto. As amostras investigadas foram sintetizadas quimicamente utilizando-se o método “*bottom-up*” e caracterizadas à luz de um modelo “*core-shell*” onde um *background* teórico-experimental é apresentado. Em seguida, exploramos questões de estabilidade coloidal das mesmas segundo um modelo do tipo DLVO a partir de medidas experimentais de titulações condutimétricas e potenciométricas simultâneas, com a determinação da densidade superficial de carga elétrica e as constantes de equilíbrio dos sítios ácidos superficiais que lhe dão origem. Finalmente, através de medidas condutimétricas AC procuramos investigar a contribuição das nanopartículas para a condução elétrica de um EDL-MF. Num primeiro experimento as nanopartículas foram floculadas e a condutividade AC do sobrenadante comparada àquela do colóide original. Em um segundo experimento a condutividade AC da amostra foi medida em função do aumento da viscosidade pela adição de glicerol no sentido de reduzir uma possível contribuição das nanopartículas para a condução elétrica do meio pela redução drástica de sua mobilidade em relação àquela dos íons do meio carreador. A partir da análise destes resultados nenhuma evidência foi encontrada no sentido de uma contribuição das partículas para a condutividade AC global do meio.

ABSTRACT

Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF) are colloidal dispersions of spinel ferrites nanoparticles peptized in aqueous acid or base medium. As being an odd material, magnetic and fluid at the same time, it has been used in industrial nanotechnology and more recently in medicine and related areas. In this regard, advances in characterization have been of paramount importance. The fact that they are highly absorbent samples limits the use of conventional spectroscopic analysis in the UV-VIS range. However, the recent use of electrochemical techniques that, unlike spectroscopic ones, explore the electrical properties of the medium, becomes a powerful tool. In this work we investigate the electrical conduction of an EDL-MF based on cobalt ferrite. The investigated samples were chemically synthesized using a bottom-up method and characterized by a core-shell model. In this context, a theoretical and experimental background is first presented. Then, we explore the colloidal stability using a DLVO approach using experimental measurements of simultaneous conductimetric and potentiometric titration. It allows the determination of the equilibrium constants of surface acid sites and the consequent surface density of electric charge. Finally, by using AC conductivity measurements, we investigated the contribution of nanoparticles to the electric conduction of EDL-MF. In a first experiment, the dispersion has been flocculated and the AC conductivity of the supernatant was compared to that of the original colloid. In a second experiment, AC conductivity has been measured as a function of the sample viscosity which has been tuned by adding glycerol. Indeed, the decrease of the nanoparticles mobility would drastically reduce the nanoparticles contribution to the electrical conduction of the medium when compared to that of ions. The analysis of these results have shown no evidence towards a contribution of particles to the total AC conductivity of the medium.

SUMÁRIO GERAL

Agradecimentos	iv
Resumo	vi
Abstract	vii
Sumário Geral	viii
Lista de Tabelas	xi
Lista de Figuras	xii
INTRODUÇÃO GERAL.....	14
CAPÍTULO 1 – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE EDL-MF À BASE DE FERRITA DE COBALTO.....	20
1. Introdução.....	22
2. Síntese de Fluidos Magnéticos com Dupla Camada Elétrica.....	23
2.1 Obtenção das nanopartículas CoFe ₂ O ₄ (Etapa 1).....	24
2.2 Tratamento químico da superfície (Etapa 2a e 2b).....	25
2.3 Peptização.....	26
3. Caracterização Estrutural e Morfológica das Nanopartículas Sintetizadas.....	27
3.1 Estrutura Cristalina da Ferrita de Cobalto.....	27
3.2 Difração de Raios-X.. ..	29
3.3 Caracterização morfológica e distribuição em tamanho.....	31
4. Modelo Core-Shell.....	33
4.1 Cálculo da fração volumétrica (ϕ) em material magnético das amostras.....	33
4.2 Dosagem química dos cátions metálicos.....	34

5. Conclusão.....	37
6. Referências Bibliográficas.....	38

CAPÍTULO 2 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ESTABILIDADE COLOIDAL DE EDL-MF À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_439

1. Introdução.....	41
2. Origem da carga superficial em EDL-MF.....	43
2.1 Comportamento ácido-base da superfície das partículas.....	44
2.2 Modelo teórico para densidade superficial de carga pH-dependente.....	45
3. Determinação das constantes de dissociação ácida da superfície das nanopartículas.....	48
3.1 Condições experimentais.....	48
3.2 Análise da curva de titulação de EDL-MF à base de CoFe_2O_4	49
4. Determinação da densidade superficial de carga em EDL-MF.....	51
4.1 Densidade superficial de carga e pH-dependência.....	51
4.2 Diagrama de especiação da superfície.....	54
5. Conclusões.....	56
6. Referências Bibliográficas.....	57

CAPÍTULO 3 – MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE AC EM AMOSTRAS DE EDL-MF À BASE DE CoFe_2O_458

1. Introdução.....	60
2. Considerações acerca da estabilidade coloidal em fluidos magnéticos.....	61
3. Estudos de birrefringência óptica dinâmica magneto-induzida – dinâmica rotacional (Efeito Cotton-Mouton) em amostras de EDL-MF a base CoFe_2O_4 : estado da dispersão coloidal.....	64
4. Condução elétrica em soluções.....	68
4.1 Condutividade elétrica em soluções verdadeiras.....	68
4.2 Eletrólitos fortes.....	69
4.3 Mobilidade iônica.....	70

4.4 Eletroforese.....	71
5. Investigação da condutividade AC de um EDL-MF eletro-induzida – dinâmica translacional em amostras de EDL-MF a base de ferrita de cobalto.....	73
5.1 Comparação das medidas de condutividade AC do sol e do floculado.....	74
5.2 Medidas condutimétricas em função da viscosidade do meio.....	76
6. Conclusões.....	78
7. Referências Bibliográficas.....	79
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Diâmetro médio, concentração molar dos íons metálicos, X_{II} fração molar em metal divalente, fração volumétrica da amostra e da superfície normalizada pela fração de partícula e o valor da espessura da camada rica em ferro	36
Tabela 3.1	Parâmetros deduzidos do ajuste da curva de birrefringência dinâmica. $I_0 = 1$	67
Tabela 3.2	Valores de mobilidade iônica limite para alguns íons a 25 °C	71
Tabela 3.3	Valores de condutividade medidos para: 1) amostra de EDL-MF a 1%; 2) amostra de EDL-MF a 1% na presença de $TMANO_3$ 0,6M; e 3) solução de $TMANO_3$ 0,6M	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Diagrama esquemático de elaboração de ferrofluido ácido do tipo EDL-MF.....	24
Figura 1.2	Representação dos interstícios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio	28
Figura 1.3	Difratograma de raios-X Síncrotron das nanopartículas de uma amostra de EDL-MF. As linhas características da estrutura espinélio são indexadas	30
Figura 1.4	Micrografia de nanopartículas de ferrita de cobalto obtida por microscopia eletrônica de transmissão	31
Figura 1.5	Histograma da distribuição em tamanho de nanopartículas a base de ferrita de cobalto. A curva traçada representa o ajuste empregando uma função do tipo log-normal	32
Figura 1.6	Representação do modelo core-shell: o diâmetro total da partícula (D_{RX}) é dado pela soma do diâmetro do núcleo (D_c) mais o dobro da espessura da camada superficial (e)	33
Figura 1.7	Curva de adição-padrão de Ferro e a respectiva equação da reta obtida para a amostra EpCO4	35
Figura 1.8	<i>Curva de adição-padrão de Cobalto e a respectiva equação da reta obtida para a amostra EpCO4</i>	36
Figura 2.1	Perfis do potencial de interação par U_T calculados, em algumas condições de pH, para as partículas de nanocolóides magnéticos baseados em nanoferritas de cobalto	42
Figura 2.2	Representação esquemática da configuração dos sítios da superfície da nanopartícula em função do pH do meio, de acordo com o modelo Two-pK	45
Figura 2.3	Primeira curva de titulação potenciométrica direta publicada envolvendo EDL-MF. Como se pode notar, a curva não exhibe pontos de inflexão definidos impedindo a determinação gráfica do ponto de equivalência	48
Figura 2.4	Curva de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas	

	para a amostra EpCo4	49
Figura 2.5	pH-dependência da densidade superficial de carga da amostra de EDL-MF investigada	50
Figura 2.6	Evidências qualitativas das transições de fase pH-dependentes em colóides magnéticos do tipo EDL baseados em nanopartículas de CoFe_2O_4	52
Figura 2.7	Linhas de transição de fase pH-dependentes, altura de barreira de energia (W) e variação da densidade superficial de carga σ_0 em função do pH, para a amostra de EDL-MF à base de nanopartículas de CoFe_2O_4 . Os rótulos SOL, GEL e COAG referem-se às fases sol, gel e coagulada, respectivamente	53
Figura 2.8	Diagrama de especiação dos sítios superficiais das nanopartículas da amostra investigada	55
Figura 3.1	Curvas de birrefringência dinâmica para amostras de ferrita de cobre em água e em glicerol, o traço contínuo representa o ajuste dos pontos experimentais usando uma exponencial estendida	66
Figura 3.2	Soluções utilizadas no experimento. Da esquerda para a direita temos: o tubo 1 com a dispersão de EDL-MF a 1%, o tubo 2 com a dispersão de EDL-MF na presença de TMANO3 0,6 mol/L e o tubo 3 com a solução de TMANO3 a 0,6 mol/L. Observa-se claramente no tubo 2 a presença de 2 fases: no fundo as nanopartículas aglomeradas e um sobrenadante transparente e aparentemente livre de nanopartículas	74
Figura 3.3	Medidas de condutividade elétrica AC em diversas concentrações de glicerol para o branco e para as amostras de EDL-MF a mesmo pH	76

INTRODUÇÃO GERAL

Colóides são dispersões de partículas (fase dispersa, $1\text{ nm} < d < 1\text{ }\mu\text{m}$) em um solvente (fase de dispersão). As partículas coloidais são muito maiores do que a maior parte das moléculas, e, no entanto, pequenas demais para serem vistas com um microscópio óptico. As partículas pequenas dão ao colóide uma aparência homogênea, mas são suficientemente grandes para provocar espalhamento de luz.¹

A utilização dos colóides pelo homem teve início muito antes do surgimento da ciência moderna. A tinta nanquim, por exemplo, conhecida na China desde o século IV A.C., é composta por partículas nanométricas de carvão suspensas em água. As propriedades antimicrobianas da prata coloidal já eram descritas por Hipócrates e utilizadas pelos gregos no tratamento de doenças e na conservação de água e leite.

Os sistemas coloidais foram inicialmente estudados por Thomas Graham, que, em 1861, introduziu um campo de estudo dedicado a esses materiais e foi, posteriormente, considerado o pai da química dos colóides. Suas contribuições no campo da diálise representaram um avanço inquestionável nas áreas da química e da bioquímica. Mais recentemente, os colóides foram também assunto de interesse da Química Analítica Clássica. Em determinações gravimétricas a formação de precipitados coloidais é, por motivos óbvios, indesejada. Por outro lado, devido a suas propriedades de espalhamento da luz, se mostram muito úteis em determinações turbidimétricas, como, por exemplo, na determinação de enxofre.²

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 carreador.³ Graças a sua grande versatilidade, os FM encontram aplicações em ramos diversos da ciência e tecnologia de ponta: da indústria⁴ à medicina.⁵

Dentre as principais aplicações podemos destacar: a utilização como selo magnético para eixos rotatórios em máquinas e dispositivos eletrônicos, de discos rígidos de computadores a satélites; aplicação em sistemas de alto-falante para dissipação de calor; tintas magnéticas para impressão; separação de materiais

etc.^{4,6} No campo da biomedicina as aplicações são ainda mais promissoras: marcação de células⁶, vetorização de drogas⁷ e tratamento localizado de alguns tipos de câncer por hipertermia⁸ são apenas alguns dos potenciais avanços que esse material proporciona.

Entretanto, para que os FM possam ser empregados com desempenho satisfatório, a garantia da estabilidade coloidal é fundamental. Para entendermos os principais parâmetros que governam a estabilidade coloidal nesse material é necessário conhecer um pouco o processo de produção dos FM.

A produção de FM envolve fundamentalmente dois processos: obtenção das nanopartículas e peptização no líquido carreador. A obtenção das partículas pode se dar através de duas metodologias distintas: *top-down* ou *bottom up*. A metodologia *top-down* foi a primeira a surgir e consiste na obtenção das partículas através de técnicas de moagem do material *bulk*. Já no método *bottom-up* as nanopartículas são obtidas através de síntese química. Desde que surgiu, essa estratégia se mostrou uma opção bem mais atrativa que a metodologia *top-down*, pois além de ser mais rápida e apresentar menor custo, o controle dos parâmetros de síntese permite obter materiais de diversas composições e menos polidispersos em tamanho. Atualmente, o processo de síntese é feito por coprecipitação em meio alcalino e permite a obtenção de ferritas a base de Cobalto, Manganês, Níquel, Cobre e Zinco de diversos diâmetros.^{9,10} A estabilização das nanopartículas, que visa impedir a aglomeração, pode ser feita através de um surfactante ou, mais recentemente, através de uma dupla camada elétrica¹¹. A geração de uma dupla camada elétrica se mostrou um método muito mais eficaz para peptização em água, dando origem a uma nova classe de FM, os *Electric double layered magnetic fluids* (EDL-MF).¹² Aspectos relativos ao processo de síntese e caracterização dos FMs utilizados neste trabalho serão aprofundados no primeiro capítulo. Este capítulo apresenta inicialmente as três etapas envolvidas na síntese dos EDL-MF: a obtenção das nanopartículas via coprecipitação hidrotérmica, o condicionamento químico de superfície que permite proteger as partículas da dissolução em meio ácido e sua posterior peptização para obter um colóide magnético estável. Ainda, destacamos como o tratamento superficial afeta a composição química das nanopartículas. Neste contexto, a fração volumétrica em nanopartículas dos EDL-MF é calculada a partir de um modelo do tipo “núcleo-superfície” de composição

química¹³ onde a partícula é descrita como um núcleo com a estequiometria da ferrita de cobalto e uma “casca” de composição média $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ainda, no capítulo 1 são apresentadas as propriedades estruturais e morfológicas das nanopartículas de ferrita de cobalto, neste caso são utilizadas medidas de difração de raio-X e microscopia de transmissão eletrônica.

EDL-MF são compostos por nanopartículas coloidais ultra-estáveis de ferrita do tipo espinélio dispersas em água. Nestes compostos a estabilização é atingida através do balanceamento das forças atrativas (*van der Waals*, dipolo magnético) e da força repulsiva eletrostática (introduzida através da dupla camada elétrica).¹⁴

Dessa maneira, as diferentes interações entre as partículas magnéticas e a fase aquosa constituem um dos pontos críticos para compreender e prever fenômenos relacionados à estabilidade coloidal dos EDL-MF, uma vez que a densidade de carga superficial da partícula (DCS, σ_0), responsável por impedir fenômenos de aglomeração, está intimamente ligada ao equilíbrio ácido-base entre a superfície da partícula e o meio aquoso.

Nesse sentido, apresentamos no segundo capítulo a temática da determinação da densidade superficial de carga em EDL-MF e a caracterização físico-química de sua estabilidade coloidal. Inicialmente, focaremos a discussão no processo de carregamento das nanopartículas de EDL-MF a partir do modelo de dois pK's (Two-pK Model¹⁵), onde será destacado que a origem da carga superficial nas partículas é decorrência de equilíbrios termodinâmicos do tipo ácido-base de *Brønsted*, que envolvem transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão coloidal. Então, aplicaremos um método original de determinação da densidade superficial de carga das nanopartículas baseado em titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas.¹⁶ Neste contexto, será discutido o diagrama de especiação da superfície das nanopartículas, que permite se caracterizar a pH-dependência da densidade superficial de carga. Então, a partir de um potencial DLVO estendido (X-DLVO), que inclui as interações repulsiva do tipo eletrostática e atrativa de *van der Waals* somadas ao termo de interação magnética¹⁷, proporemos o cálculo e a interpretação quantitativa de um perfil de potencial de interação de par na compreensão das transições de fase pH-dependentes, experimentalmente evidenciadas em EDL-MF.

A utilização de titulações condutimétricas na aplicação do *two-pK model* levou em conta, em uma primeira avaliação, que a contribuição das nanopartículas magnéticas na condutividade elétrica de um EDL-MF era negligenciável se comparada à contribuição dos íons.¹⁸

Nesse contexto, com objetivo de verificar o fenômeno de migração como forma de transporte de massa em fluidos magnéticos na presença de um campo elétrico, no capítulo 3 descrevemos e discutimos as teorias atuais para este tipo de sistema. Ainda, apresentamos resultados da literatura sobre birrefringência dinâmica magneto induzida em EDL-MF, em que a variação de viscosidade do meio interfere nos graus de liberdade mecânica da nanopartícula dispersa do colóide. Mais especificamente estas medidas evidenciam a frenagem da rotação browniana da partícula. Este comportamento serviu de inspiração para o *design* de experimentos de condutividade AC em EDL-MF em função da viscosidade do meio. Também foram realizadas medidas de condutividade AC em fases distintas da amostra (sol/floculado). Todos os resultados são discutidos e comparados numa tentativa de determinar a real contribuição das nanopartículas magnéticas para a condutividade elétrica AC do EDL-MF.

- [1] Junior, M. J.; Varanda, L. C.; Química Nova na Escola. **1999**, 9, 9.
- [2] Vogel, A. *Química Analítica Qualitativa*, Mestre Jou: São Paulo, 1981.
- [3] Rosensweig, R. *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press: Cambridge, 1995.
- [4] Odenbach, S. *Ferrofluids: magnetically controllable fluids and their applicatios*, Springer: Berlin, 2003.
- [5] Elaissari, A. *Colloidal Nanoparticles in Biotechnology*, John Wiley & Sons: Oxford, 2008.
- [6] <http://www.liquidsresearch.com>, acessado em maio de 2009.
- [7] Berry, C. C.; Curtis, A. S. G.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, 198.
- [8] Gazeau, F.; Levy, M.; Wilhelm, C.; *Nanomedicine*. **2008**, 3, 831.
- [9] Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart, R.; *J. Mater. Sci.* **1990**, 25, 3249.
- [10] Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; *J. Phys. Chem. B*. **2001**, 105, 1168.
- [11] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*; Academic Press: New York, 1985.
- [12] Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; *Braz. J. Phys.* **1998**, 28, 413.
- [13] Gomes, J. A.; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Aquino, R.; Silva, G. J.; Depeyrot, J.; Dubois, E.; Perszynski, R.; *J. Phys. Chem. C*. **2008**, 112, 6220.
- [14] Pivovarov, S. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*; Marcel Dekker: Santa Barbara, 2002.
- [15] Zuyi, T., Wenming, D. J.; *Colloid Inter. Sci.* **1998**, 208, 248.
- [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] Campos, A. F. C.; Marinho, E. P.; Ferreira, M. de A.; Tourinho, F. A.; Paula, F. L. de O.; Depeyrot, J. *Braz. J. Phys.* **2009**, 39, 230.
- [18] Tourinho, F. A.; Campos, A. F. C.; Aquino, R.; Lara, M. C. F. L.; Silva, G. J. da; Depeyrot, J. *Braz. J. of Phys.* **2002**, 32, 501.

CAPÍTULO 1

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
DE AMOSTRAS DE EDL-MF À BASE
DE FERRITA DE COBALTO**

SUMÁRIO

1. Introdução	22
2. Síntese de Fluidos Magnéticos com Dupla Camada Elétrica.....	23
2.1. Obtenção das nanopartículas CoFe_2O_4 (Etapa 1).....	24
2.2. Tratamento químico da superfície (Etapa 2a e 2b)	25
2.3. Peptização	26
3. Caracterização Estrutural e Morfológica das Nanopartículas Sintetizadas	27
3.1. Estrutura Cristalina da Ferrita de Cobalto	27
3.2. Difração de Raios-X	29
3.3. Caracterização morfológica e distribuição em tamanho.....	31
4. Modelo Core-Shell Químico	33
4.1. Cálculo da fração volumétrica (ϕ) em material magnético das amostras	33
4.2. Dosagem química dos cátions metálicos	34
5. Conclusão	37
6. Referências Bibliográficas.....	38

1. Introdução

Atualmente a nanociência e a nanotecnologia não são mais promessas para o futuro, elas já estão presentes no mercado mundial sob a forma de produtos tecnologicamente sofisticados e principalmente no desenvolvimento de novos fármacos. A Fundação Nacional de Ciências Norte-Americana estima que o mercado mundial para materiais, produtos e processos industriais baseados na nanotecnologia irá gerar cerca de 1 trilhão de dólares em 2015. Do ponto de vista da produção de conhecimento a pesquisa mundial em nanociência e nanotecnologia é responsável pela publicação de aproximadamente 20.000 artigos científicos em revistas internacionais nos últimos 07 (sete) anos, segundo o portal ISI Web of Knowledge.

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

Este capítulo trata da síntese dos Colóides Magnéticos à base de ferrita de cobalto investigados neste trabalho e dos resultados de medidas de caracterização estrutural, como a microscopia eletrônica e a difração de raios X, combinadas com dosagens químicas dos cátions metálicos. As etapas do processo escolhido para elaborar os fluidos magnéticos investigados são detalhadas, em particular a obtenção das nanopartículas via coprecipitação hidrotérmica, o condicionamento químico de superfície que permite proteger as partículas contra a dissolução em meio ácido e sua posterior peptização para obter um colóide magnético estável. Mostraremos também de que maneira o tratamento superficial afeta a composição química das nanopartículas através de uma investigação das concentrações metálicas durante cada etapa de síntese. Esse método permite elaborar um modelo

do tipo “núcleo-superfície” para descrever a não homogeneidade de composição química das nanopartículas do ferrofluido.

2. Síntese de Fluidos Magnéticos com Dupla Camada Elétrica

Historicamente, os FM foram desenvolvidos na década de 60 pela NASA, com o objetivo de possibilitar o transporte de combustíveis na ausência de gravidade¹. Esses eram constituídos de partículas de magnetita (Fe_3O_4), obtidas por moagem do material maciço até dimensões coloidais, estabilizadas em líquidos apolares pelo uso de surfactantes². Na década de 70, com a introdução do método químico para obtenção das partículas³, o processo de produção de fluidos magnéticos se tornou mais barato e rápido. No entanto, ainda se tratavam de fluidos magnéticos surfactados (S-MF) obtidos em meio apolar ou polar (dupla surfactação).

No início dos anos 80, foi proposto⁴ um método de estabilização em meio aquoso que utiliza a criação de uma densidade de carga ajustável na superfície das nanopartículas e a conseqüente formação de uma dupla camada elétrica (*Electric Double Layered Magnetic Fluids*, EDL-MF).⁵ Inicialmente à base de partículas de magnetita sintética, esses fluidos tinham um tempo de estabilidade limitado devido à oxidação da magnetita em maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Entretanto, um processo de oxidação forçado efetuado antes das partículas serem peptizadas permitiu a obtenção de sois estáveis⁶. Desde o final da década de 80, o aprimoramento da síntese química dos EDL-MF⁷, resultou, na elaboração de ferrofluidos a base de nanopartículas de ferrita de manganês, cobalto⁸, zinco, níquel e cobre⁹, assim completando o ciclo de preparação de ferrofluidos a base de nanopartículas de ferritas de metais do tipo d-block.

Atualmente, o processo de síntese de um fluido magnético é composto fundamentalmente por 3 etapas: obtenção das nanopartículas, tratamento químico da superfície, e peptização no líquido carreador. O processo pode ser representado pelo seguinte diagrama.

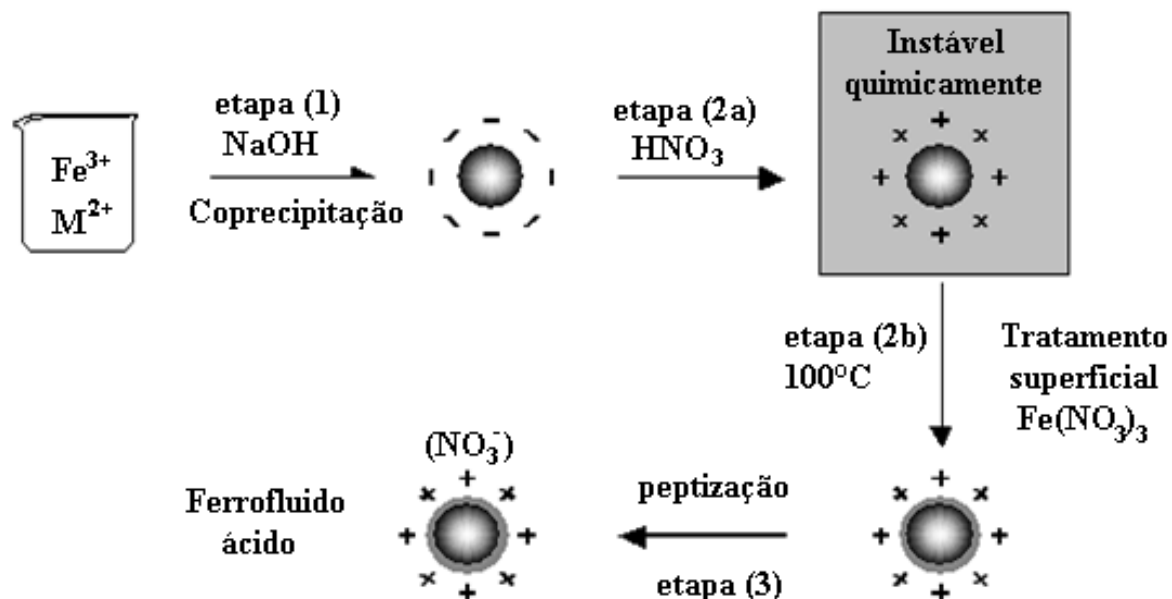
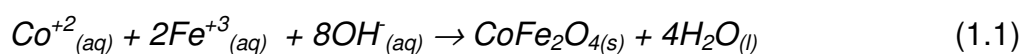


Figura 1.1. Diagrama esquemático de elaboração de ferrofluido ácido do tipo EDL-MF.

As etapas envolvidas na síntese serão discutidas a seguir, com o devido aprofundamento.

2.1. Obtenção das nanopartículas CoFe_2O_4 (Etapa 1)

A síntese das nanopartículas magnéticas a base de ferritas começa com uma reação de coprecipitação de uma mistura de sais de M^{+2} e de Fe^{+3} em meio alcalino, onde o metal divalente (M^{+2}) pode ser manganês, níquel, cobre ou zinco. No entanto, neste trabalho optou-se por utilizar apenas ferritas de Cobalto (CoFe_2O_4) para realização das medidas experimentais. Assim, para fins de discussão nesta dissertação será utilizado o caso desta ferrita em particular. A reação global para síntese de CoFe_2O_4 pode ser expressa da seguinte maneira:



Porém essa reação não expressa às complexas reações intermediárias de policondensação e polimerização que precedem a precipitação. Nesta dissertação

não há de se aprofundar nas discussões relacionadas aos mecanismos dessas reações, uma vez que as mesmas ainda não são bem descritas pela literatura.

Durante essas reações pode-se controlar o crescimento do cristal, e, conseqüentemente, o diâmetro das nanopartículas obtidas. Sabe-se que dois fenômenos governam o surgimento de um precipitado cristalino: a nucleação e o crescimento cristalino. Apesar de ocorrerem simultaneamente, as taxas relativas com que os dois processos estão ocorrendo vão determinar o diâmetro final do cristal formado. Dessa maneira, o aumento da supersaturação relativa favorece o processo de nucleação, formando partículas com menor diâmetro. Já uma diminuição na supersaturação relativa favorece o crescimento cristalino, originando partículas com maior diâmetro.

Através do controle de parâmetros como pH, temperatura, natureza da base, agitação da mistura de reação, concentração e velocidade de adição dos reagentes, é possível favorecer um ou outro processo, obtendo assim diâmetros específicos que podem variar de 2 a 15nm.

2.2. Tratamento químico da superfície (Etapa 2a e 2b)

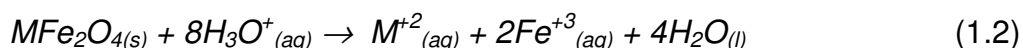
As nanopartículas obtidas através do processo descrito anteriormente se encontram em um meio fortemente alcalino e estão carregadas negativamente. Nesse momento a carga das partículas é contrabalanceada por íons Na^+ mas não é possível sua dispersão em água uma vez que a força iônica da solução está altíssima em função dos co e contra-íons provenientes dos reagentes empregados na síntese, neste caso a dupla camada elétrica é fortemente comprimida levando à formação de coágulos.

De fato, 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. Ainda, a presença de um excesso de íons polarizantes (como os cátions de sódio Na^+) impossibilita a peptização das partículas, devido à possibilidade de adsorção¹⁰.

Nesse sentido, torna-se necessário remover o excesso de co-íons e contra-íons do meio, o que é pela lavagem das partículas com água, reduzindo-se ao

máximo o volume de sobrenadante. Em seguida, o sistema é acidificado com ácido nítrico (HNO_3) 2 mol/L e deixado em repouso por 12 horas, em média (etapa 2a). Após o repouso o excesso de ácido é removido e as partículas são novamente lavadas com água.

Agora, apesar de estarem carregadas positivamente, as partículas ainda não são termodinamicamente estáveis para serem dispersas em meio ácido. Isso significa que as nanopartículas degradam-se espontaneamente com o tempo, processo favorecido em baixos valores de pH e que pode ser genericamente representado pela seguinte equação:



Para impedir a dissolução ácida das partículas é realizado um tratamento empírico que consiste em ferver (100 °C) por 15 minutos a solução contendo as partículas na presença de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$). Esse processo introduz uma quebra de homogeneidade na composição química da nanopartícula, associada a um “enriquecimento” em ferro da camada superficial com composição média do tipo $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_4$. A nanopartícula então é estável frente a ataques ácidos e, juntamente com o núcleo de CoFe_2O_4 , constitui a base para o modelo recentemente proposto de composição química do tipo *core-shell* (apresentado na seção 3.3 deste capítulo).

2.3. Peptização

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, 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 1.1.

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

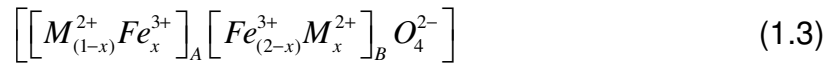
3. Caracterização Estrutural e Morfológica das Nanopartículas Sintetizadas

3.1. Estrutura Cristalina da Ferrita de Cobalto

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 ânions de oxigênio, criando 64 interstícios de simetria tetraédrica, geralmente designados pela letra A e 32 interstícios de simetria octaédrica, designados pela letra B (ver figura 1.2). Esses sítios são parcialmente ocupados: 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos por cátions metálicos¹¹.

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

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



onde x é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos.

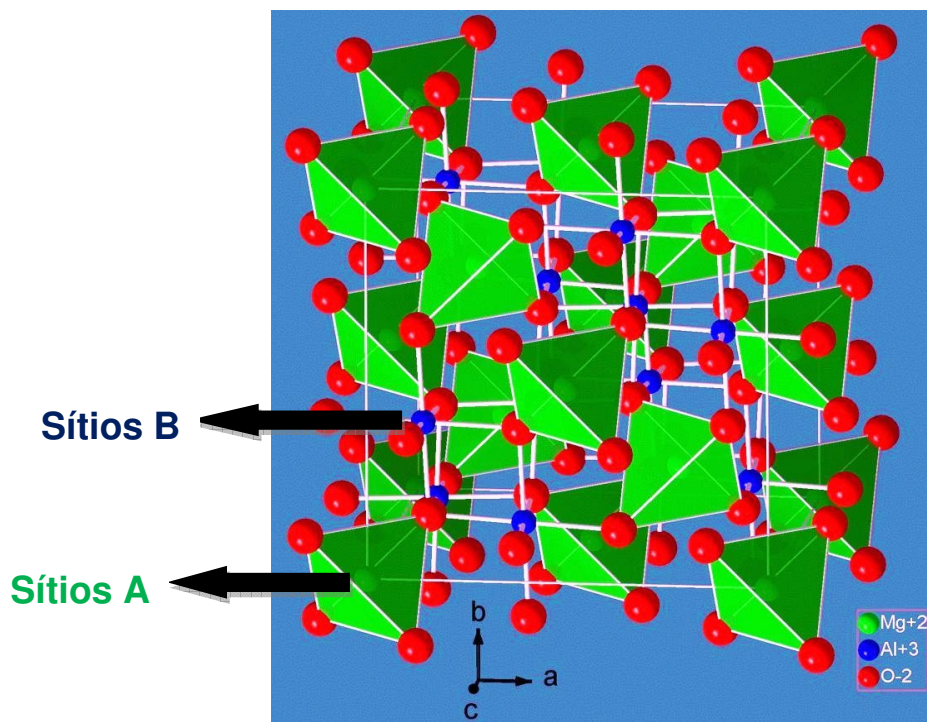


Figura 1.2. Representação dos interstícios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio.

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

A cristalização em uma estrutura espinélio, normal ou inversa, pelos metais estudados é governada pela energia de estabilização, que resulta da influência do campo cristalino¹¹. No caso dos metais envolvidos a cristalização em uma estrutura espinélio, normal ou inversa é governada pela energia de estabilização, que resulta da influência do campo cristalino. 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. Dependendo dos elementos, a configuração mais favorável será um ambiente tetraédrico ou octaédrico. Dessa forma, as ferritas de cobalto (d^7) estudadas neste trabalho se cristalizam numa estrutura inversa. Ainda, as estruturas normais e inversas representam os casos extremos e existem freqüentemente estruturas, onde a distribuição catiônica é intermediária, chamadas de ferritas mistas.

3.2. Difração de Raios-X

A difração de Raios-X é a técnica usual para determinação das estruturas cristalinas de um sólido. Permite determinar aspectos como simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares, defeitos estruturais etc. O fenômeno de difração só é possível porque o comprimento de onda utilizado é da mesma ordem de grandeza que a distância entre os átomos. A relação entre o ângulo de difração medido (θ), o comprimento de onda utilizado (λ) e as distâncias interplanares (d_{hkl}) da estrutura cristalina é dada pela Lei de Bragg¹²:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1.4)$$

onde n é a ordem de interferência. Uma vez calculados os valores das distâncias interplanares e de posse das respectivas intensidades relativas, estes são comparados aos valores das tabelas ASTM (*American Society for Testing Materials*) para a ferrita de Cobalto¹³. Dessa maneira se consegue indexar os picos característicos associados as famílias de planos reticulares (hkl) da estrutura cristalina. No caso das ferritas do tipo espinélio (estruturas de simetria cúbica) a

relação entre a distância inter-reticular e os índices de Miller é dada pela seguinte equação:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1.5)$$

Com o difratograma indexado é possível determinar o parâmetro de malha cúbico (a) que deve ser comparado com o valor de referência das fichas ASTM para confirmar a estrutura cristalina obtida no processo de síntese.

Na figura 1.3 podemos observar um difratograma típico obtido para nanopartículas de CoFe_2O_4 :

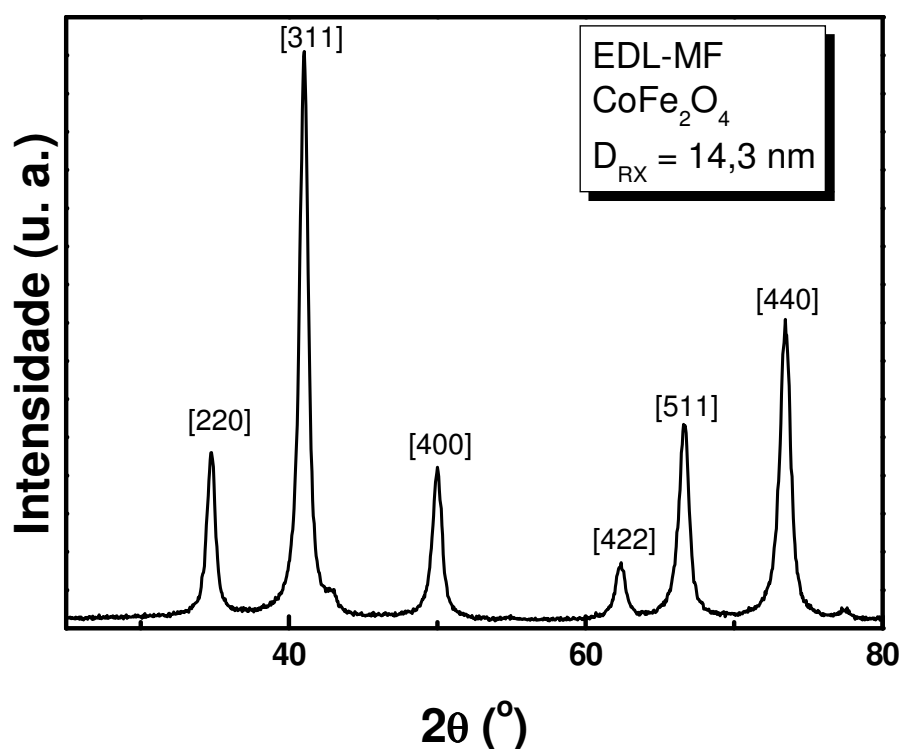


Figura 1.3. Difratograma de raios-X Síncrotron das nanopartículas de uma amostra de EDL-MF. As linhas características da estrutura espinélio são indexadas.

Um cristal perfeito é constituído pela repetição infinita e periódica de uma base utilizando-se as operações de simetria de posição 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, assim o tamanho cristalino é relacionado com a largura do pico, pela chamada “fórmula de Scherrer”¹⁴:

$$D_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1.6)$$

onde β é a largura a meia altura do pico de difração mais intenso, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e k é uma constante relacionada à geometria das partículas (no caso das nanopartículas esféricas $k = 0,9$). Assim, para a amostra de EDL-MF a base de ferrita de cobalto estudada neste trabalho o diâmetro médio encontrado foi de 14,3 nm.

3.3. Caracterização morfológica e distribuição em tamanho

A difração de raios-x permite estimar o diâmetro médio das nanopartículas, no entanto, não fornece informações a respeito da polidispersão em tamanho do material obtido. Para determinar este parâmetro é necessário recorrer à microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A figura 1.4 representa uma micrografia obtida para uma amostra de ferrofluido a base de ferrita de cobalto. O equipamento utilizado foi um microscópio de transmissão JEOL 100 CX2 da Universidade *Pierre et Marie Curie* (Paris, França). Na imagem é possível ver que as nanopartículas são aproximadamente esféricas e apresentam certa polidispersão em tamanho.

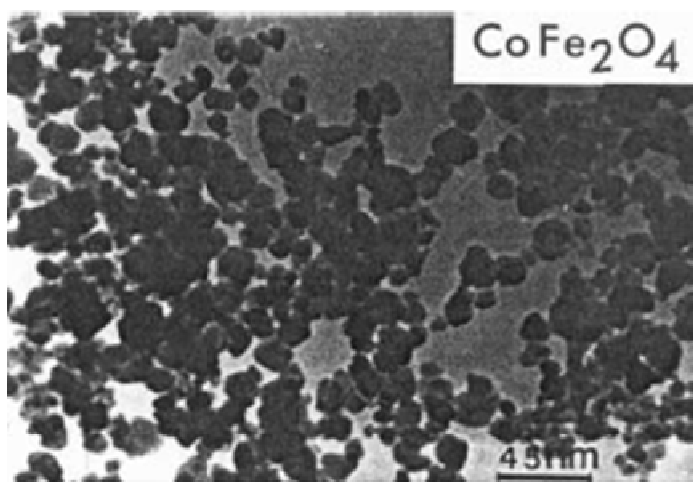


Figura 1.4. Micrografia de nanopartículas de ferrita de cobalto obtida por microscopia eletrônica de transmissão.

A determinação da distribuição em tamanho é feita com base no perímetro de cerca de 500 partículas, tomadas de diferentes micrografias. Essa distribuição pode ser representada na forma de um histograma:

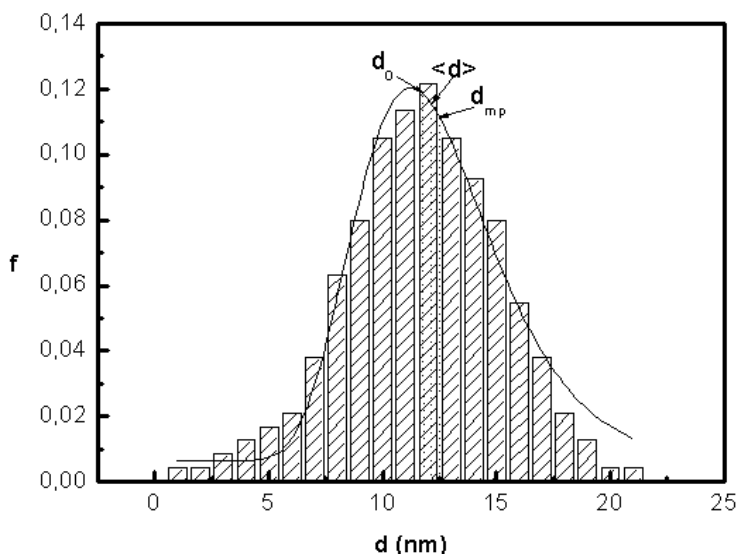


Figura 1.5. Histograma da distribuição em tamanho de nanopartículas a base de ferrita de cobalto. A curva traçada representa o ajuste empregando uma função do tipo log-normal.

A função que melhor se ajusta ao histograma obtido é do tipo log-normal, que fornece um diâmetro característico D_0 . Assim, é possível determinar o diâmetro médio:

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sD} \exp \left[-\frac{1}{2s^2} \left(\ln \frac{D}{D_0} \right)^2 \right] \quad (1.7)$$

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

Os diâmetros característicos e de raios X (D_{RX}) podem ser correlacionados por¹⁵ $D_{RX}^{calc} = D_0 \exp(2,5s^2)$. Para a amostra em questão os valores obtidos são os seguintes: $D_0 = 11,8$ nm; $D_{MP} = 12,5$ nm; $\langle D \rangle = 12,1$ nm; $s = 0,24$, ainda, vale ressaltar que os diâmetros de raios X medido ($D_{RX} = 14,3$ nm) e calculado a partir da distribuição log-normal ($D_{RX}^{calc} = 12,9$ nm) são próximos, considerando o erro de 10% no valor do diâmetro associado a medida de difração de raios-x.

4. Modelo Core-Shell Químico

4.1. Cálculo da fração volumétrica (ϕ) em material magnético das amostras

Por se tratar de um colóide, utiliza-se normalmente a fração volumétrica para expressar a concentração das nanopartículas em um FM. Estudos mostram que a etapa de síntese referente ao condicionamento químico da superfície com nitrato férrico promove um enriquecimento em ferro na composição química do material, fato que é atribuído formação de uma camada superficial de recobrimento enriquecida com ferro. Esta camada é fundamental na prevenção do ataque ácido às partículas. Porém este tratamento altera a composição estequiométrica das partículas.

Em razão dessa não homogeneidade na composição química das partículas, recentemente, foi apresentado um modelo químico do tipo núcleo-superfície¹⁶ (*core-shell*) das nanopartículas, visando a determinação da fração volumétrica das amostras de EDL-MF. Neste modelo a nanopartícula seria formada por um núcleo de composição definida já na síntese (no caso deste trabalho CoFe_2O_4), que estaria coberto por uma camada superficial rica em ferro, de composição química média ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que reflete a substituição dos cátions divalentes (no caso Co^{+2}) por íons de Fe^{+2} .

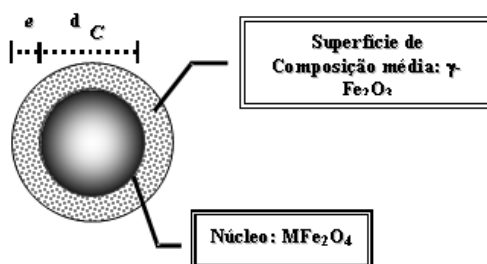


Figura 1.6. Representação do modelo core-shell: o diâmetro total da partícula (D_{RX}) é dado pela soma do diâmetro do núcleo (D_c) mais o dobro da espessura da camada superficial (e).

A fração volumétrica do colóide magnético $\phi_{particula}$ é expressada como uma soma das frações volumétricas relativas ao núcleo e à camada superficial:

$$\phi_{partícula} = \phi_{núcleo} + \phi_{superfície} \quad (1.8)$$

De acordo com a composição de cada fase que compõe a partícula, ϕ pode ser expresso em função da concentração molar dos cátions metálicos ($[Co]$ e $[Fe]$) e do volume molar (V_m) do material de cada fase, cujos valores são tabelados¹⁷:

$$\phi = [Co] V_m^{núcleo} + \frac{[Fe] - 2[Co]}{2} V_m^{superfície} \quad (1.9)$$

em que $[Co]$ e $\frac{[Fe] - 2[Co]}{2}$ correspondem estequiometricamente às concentrações do núcleo e da superfície, respectivamente, determinadas por medidas de absorção atômica na seção anterior.

Os coeficientes de proporcionalidade são os volumes molares $V_M^{núcleo}$ e $V_M^{Superfície}$, associados a cada material. Considera-se para o núcleo o volume molar correspondente a uma partícula de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_3$) na ordem de $43,53 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}$. No caso da camada superficial, é proposto um material de composição química média $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_4$, de densidade aproximada de 5 g/cm^3 (massa molar $M_M^{Superfície} = 160 \text{ g/mol}$ e volume molar $V_M^{Superfície} = 32,00 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}$) que corresponde a maguemita.

Neste contexto, apresentamos na seção seguinte a metodologia adotada e os resultados obtidos para a determinação das concentrações molares dos cátions metálicos ($[Co]$ e $[Fe]$).

4.2. Dosagem química dos cátions metálicos

Após a caracterização estrutural e morfológica, é necessário quantificar a quantidade de material magnético em função do volume de dispersão. Como vimos na seção anterior, por se tratar de um sol, a concentração em nanopartículas é comumente expressada em função de sua fração volumétrica (Φ) em relação ao volume de dispersão utilizando o modelo *Core-Shell*. Este modelo expressa o

volume de partículas em razão das concentrações molares do Fe^{+3} e do metal divalente. Assim, nesta seção será descrita a determinação das concentrações destas espécies através da técnica de espectroscopia de absorção atômica.

Para determinar a concentração de Ferro e Cobalto no fluido magnético foi escolhido o método da adição padrão¹⁸. O procedimento adotado para dosagem da amostra utilizada neste trabalho foi o seguinte:

- Uma alíquota de 100 μL da amostra foi digerida com aproximadamente 15 mL de HCl concentrado sob fervura.
- A solução resultante foi resfriada e diluída para um volume final de 250 mL em um balão volumétrico.
- Da solução anterior pipetou-se 500 μL em cinco balões volumétricos de 50 mL.
- Em cada balão foram feitas adições-padrão utilizando soluções padronizadas de 1000 ppm de Ferro e Cobalto.
- Os balões foram completados com água e levadas ao equipamento para medidas de absorbância.

Os valores de absorbância obtidos para a amostra utilizada neste trabalho foram expressos em um gráfico de absorbância *versus* concentração da espécie (figuras 1.6 e 1.7):

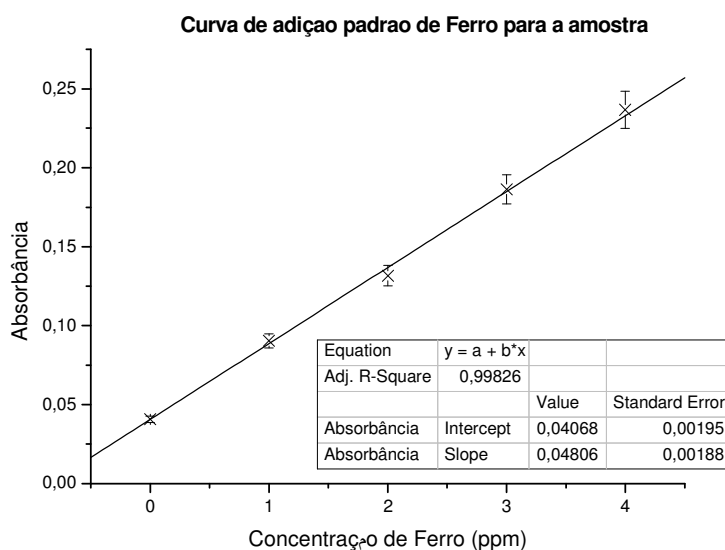


Figura 1.7. Curva de adição-padrão de Ferro e a respectiva equação da reta obtida para a amostra EpCO4.

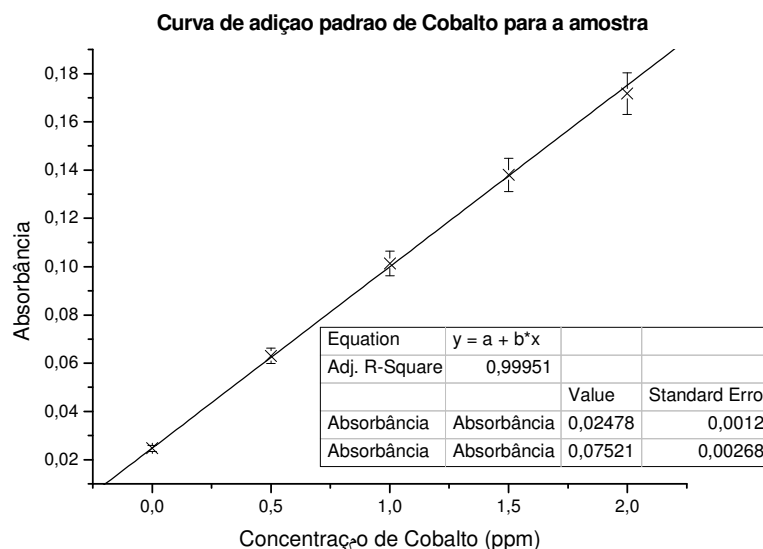


Figura 1.8. Curva de adição-padrão de Cobalto e a respectiva equação da reta obtida para a amostra EpCO4.

As medidas foram feitas em um espectrômetro de absorção atômica fabricado por *Buck Scientific*, modelo 200A equipado com lâmpadas próprias para ferro e cobalto. A chama utilizada foi obtida através de uma mistura ar/acetileno.

De posse das curvas de adição foi possível calcular a concentração dos metais na amostra de ferrofluido utilizada. Para a amostra estudada neste trabalho as concentrações de ferro e cobalto, o valor da fração molar em metal divalente (X_{II}), os valores de $\phi_{particula}$, $\phi_{superficie}/\phi_{particula}$ e da espessura da camada superficial (e) são apresentados na tabela 1.1.

Amostra	D_{RX} (nm)	[M] mol/L	[Fe] mol/L	X_{II}	ϕ	ϕ_s/ϕ_p	e (nm)
EpCo4	14,3	1,49	3,62	0,29	7,51%	0,14	0,38

Tabela 1.1: Diâmetro médio, concentração molar dos íons metálicos, X_{II} fração molar em metal divalente, fração volumétrica da amostra e da superfície normalizada pela fração de partícula e o valor da espessura da camada rica em ferro.

5. Conclusão

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

Sendo assim, demonstramos que podemos sintetizar nanopartículas de ferritas de cobalto do tipo espinélio e dispersá-las em meio ácido graças a uma estratégia “núcleo-superfície” de composição química. Tal estratégia foi imposta pela instabilidade química das nanopartículas em meio ácido. Todavia, o método utilizado para proteger as partículas da dissolução induz a um enriquecimento com ferro, o que dificulta o acesso às propriedades individuais.

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

Por fim, apresentamos o modelo de composição química do tipo core-shell que leva em conta um núcleo de ferrita estequiométrica envolvido por uma camada superficial de óxido de ferro, de composição média $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$, que permite avaliar de forma satisfatória a fração volumétrica em material magnético. Neste contexto, utilizamos a espectroscopia de absorção atômica e o método de adição padrão para determinar as concentrações molares de Fe e Co na amostra sintetizada neste trabalho. O valor da fração volumétrica do colóide magnético foi então determinado e a razão superfície/partícula foi encontrada como sendo da ordem de 14%.

6. Referências Bibliográficas

- [1] Kaiser, R.; Rosensweig, R. E. *NASA Report*, NASA CR-1407, **1969**.
- [2] Papell, S.; US pat. 3215572, **1965**.
- [3] Khlafalla, S. E.; Reimers, G. W.; US pat. 3764540, **1973**.
- [4] Massart, R. *IEEE Trans. Magnetics*. **1981**, 17, 1247.
- [5] Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; *Braz. J. Phys.* **1998**, 28, 413.
- [6] Cabuil, V. Tese de Doutorado de Estado, Universidade Paris VI, França, 1987.
- [7] Tourinho, F. A. Tese de Doutorado de Estado, Univesidade Paris VI, França, 1988.
- [8] Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart R.; Perzynski, R.; *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1989**, 79, 128.
- [9] Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; Silva, G. J.; Lara M.C.F.L.; *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 1168.
- [10] Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Silva, G. J.; Lara M. C. F. .L.; Depeyrot, J.; *Eur. Phys. J. E*. **2001**, 6, 29.
- [11] Atkins, P. W. *Inorganic Chemistry*, 2^a ed., Oxford University Press: London, 1995.
- [12] Hammond, C. *The basics of Crystallography and diffraction*, Oxford University Press: New York, USA, 1997.
- [13] ASTM card: 22-1086.
- [14] Scherrer, P.; *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*. **1918**, 26, 98.
- [15] Tronc E., Bonnin D.; *J. Phys. Lett.* **1985**, 46, L437.
- [16] Gomes, J. A; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Aquino, R.; Silva, G. J.; Depeyrot, J.; Dubois, E.; Perszynski, R.; *J. Phys. Chem. C*. **2008**, 112, 6220.
- [17] Cornell, R. M. *Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization*, VCH – Verlagsgesellschaft: Weinhein, 1991.
- [18] Skoog, D. A., Holler, E. J.; Nieman, T. A.. *Principles of Instrumental Analysis*, 5^a ed., Saunders College Publishing: London, 1998.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DA ESTABILIDADE COLOIDAL DE EDL-MF À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_4

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	41
2.	Origem da carga em EDL-MF	43
2.1.	Comportamento ácido-base da superfície das partículas	44
2.2.	Modelo teórico para densidade superficial de carga pH-dependente	45
3.	Determinação das constantes de dissociação ácida da superfície das nanopartículas.....	48
3.1	<u>Condições experimentais</u>	48
3.2	<u>Análise da curva de titulação de EDL-MF à base de CoFe_2O_4</u>	49
4	Determinação da densidade superficial de carga em EDL-MF	51
4.1	Densidade superficial de carga e pH-dependência	51
4.2	Diagrama de especiação da superfície.....	54
5	Conclusões	56
6	Referências Bibliográficas	57

1. Introdução

A garantia da estabilidade é fundamental para o desempenho satisfatório dos nanocolóides magnéticos em suas diversas aplicações. Nos EDL-MF, a estabilidade coloidal resulta de um complexo balanço entre interações atrativas de curto alcance (desestabilizantes) e repulsivas de longo alcance (estabilizantes). Desta forma, monitorando-se determinados parâmetros experimentais como força iônica, temperatura, pH do meio e campo magnético, podem ser observadas fases líquidas, do “tipo gás”, gelificadas e sólidas em colóides magnéticos.^{1,2,3,4}

Nos ferrofluidos do tipo EDL, a intensidade das interações atrativas (van der Waals e dipolar magnética) depende decisivamente das características físico-químicas do material constituinte da fase dispersa, como o tamanho médio e a morfologia das nanopartículas, e o tipo de ferrita em se baseiam. Para contrabalançar essas interações atrativas, introduz-se um componente de interação repulsivo que tem origem na dupla camada elétrica das nanopartículas: a densidade superficial de carga elétrica. O ajuste fino deste componente repulsivo, por meio do controle da força iônica e do pH do meio, permite se evitarem fenômenos de aglomeração reversíveis (gelificação) e irreversíveis (coagulação) no sistema, promovendo um monitoramento bastante eficaz da estabilidade coloidal do sistema EDL-MF.

Muito recentemente¹, foi proposto um potencial de interação de par do tipo DLVO estendido para simular a ação combinada das interações atrativas e repulsivas nos EDL-MF, em função do pH do meio, sob temperatura constante e na ausência de campo magnético externo. Esse potencial, que considera a superposição das interações atrativa de van der Waals e repulsiva eletrostática ao termo de interação magnética, revela um mínimo primário a curtas distâncias interpartícula e uma barreira de energia em distâncias intermediárias (Fig. 2.1). Dependendo do pH do sistema coloidal, a altura da barreira de energia é alterada e o sistema pode exibir forte repulsão de longo alcance, via interação entre as duplas camadas elétricas das nanopartículas, ou agregação irreversível no mínimo primário (coagulação). A figura anexada permite a identificação de um mínimo secundário a

maiores distâncias interpartícula. Se esse mínimo for moderadamente profundo, fenômenos de agregação reversíveis podem ocorrer, como a gelificação.

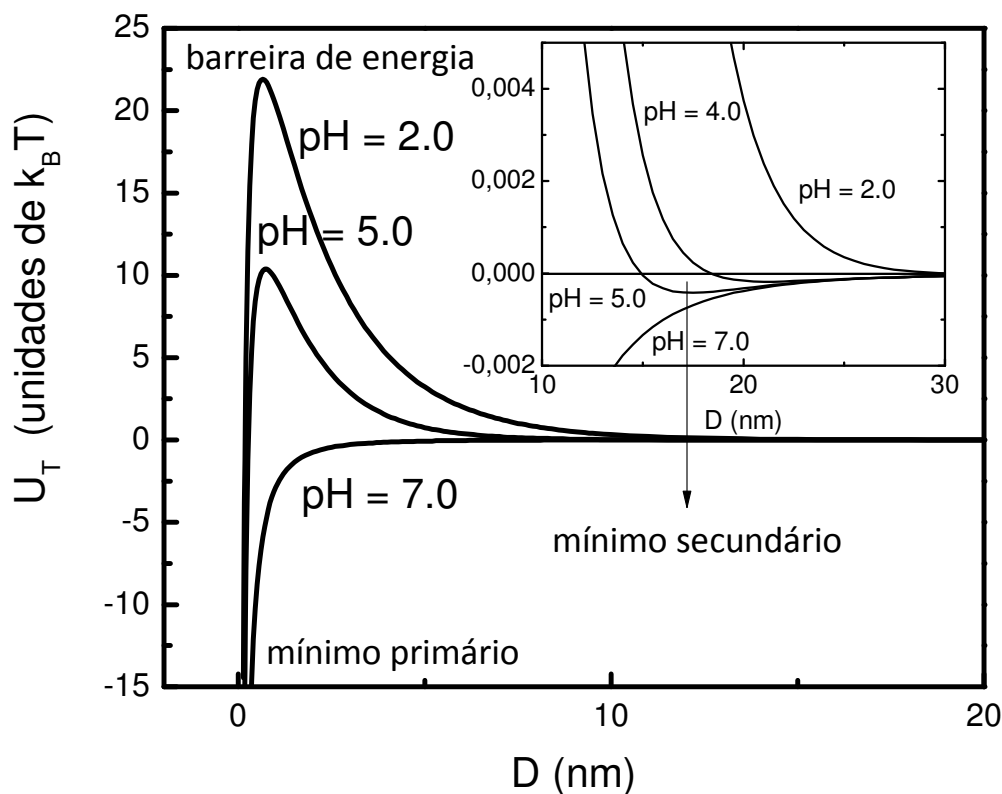


Figura 2.1. Perfis do potencial de interação par U_T calculados, em algumas condições de pH, para as partículas de nanocolóides magnéticos baseados em nanoferritas de cobalto.¹

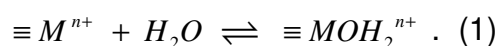
Para melhor compreender os processos envolvidos na formação da dupla camada e seu papel na estabilidade coloidal dos EDL-MF, o Grupo de Fluidos Complexos da UnB (GFC/UnB) desenvolveu um modelo inédito, baseado em medidas potenciométricas e condutimétricas simultâneas, que permite se caracterizar a dependência da densidade de carga superficial com o pH da dispersão coloidal⁵. Graças a esse esforço é possível, utilizando técnicas eletroquímicas relativamente simples, determinar as constantes de dissociação ácida da superfície da partícula e estabelecer os domínios de estabilidade coloidal dos EDL-MF.

Inserido neste contexto, o presente capítulo apresenta o modelo e os procedimentos propostos por Campos e colaboradores para a determinação da

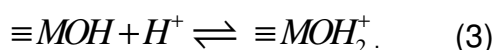
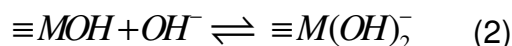
densidade superficial de carga em EDL-MF no caso de amostras à base nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4). Inicialmente serão discutidos a origem da carga nas nanopartículas dos EDL-MF e o modelo teórico proposto para determinação da densidade superficial de carga. Em seguida serão tratadas as técnicas utilizadas para a determinação das constantes de dissociação ácida de superfície: potenciometria e condutimetria. Finalmente são apresentados as curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas e os resultados experimentais para a densidade superficial de carga da amostra utilizada neste trabalho, incluindo-se o respectivo diagrama de especiação.

2. Origem da carga em EDL-MF

Em dispersões coloidais aquosas de partículas de óxidos metálicos, o formalismo usualmente associado à origem da carga superficial relaciona-se a fenômenos de adsorção e dessorção superficial das espécies H^+ e OH^- (íons determinantes do potencial).^{6,7,8,9} Nessa abordagem, assume-se que no processo de síntese das partículas a superfície do óxido é quimiosorvida por moléculas de água, por reações de *aquation*, de acordo com o equilíbrio genérico a seguir, em que M é o metal superficial:¹⁰



A ionização dos grupos superficiais conduz à formação de grupos hidroxil ($\equiv MOH$), de forma que a densidade superficial de carga é gerada de acordo com os equilíbrios de adsorção a seguir:¹¹

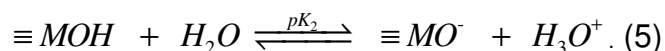
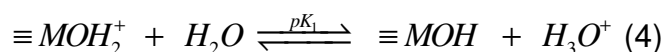


A partir do formalismo anterior, infere-se que a superfície da partícula mostra-se carregada negativamente em meio básico e positivamente em meio ácido. Esse resultado confirma as observações experimentais em que são obtidos sóis estáveis

apenas em meios ácidos ou básicos. Em regiões próximas a neutralidade ou nas imediações do ponto de carga nula (PCN)^{*}, em que predomina o grupo superficial $\equiv MOH$, ocorre coagulação das nanopartículas e conseqüente desestabilização do sistema coloidal.

2.1. Comportamento ácido-base da superfície das partículas

Diferentemente do formalismo de quimiossorção freqüentemente aplicado aos colóides convencionais, no caso de nanocolóides magnéticos do tipo EDL, admite-se que a carga superficial das partículas resulta de um mecanismo de transferência de prótons entre os grupos superficiais e o seio da dispersão, por meio de reações de hidrólise, de acordo com equilíbrios⁵:



Nesse modelo, reportado na literatura como *Two-pK Model*¹², a superfície da partícula comporta-se como um ácido fraco diprótico de *Brønsted*, cujas constantes de dissociação pK_1 e pK_2 dependem da natureza da superfície das partículas ($pK = -\log K$). De acordo com o formalismo, a superfície da partícula é formada por três tipos de sítios, em que predomina $\equiv MOH_2^+$ em meio fortemente ácido, $\equiv MOH$ (anfotérico) em região de neutralidade e $\equiv MO^-$ em meio fortemente básico. Portanto, a superfície está positivamente carregada em $pH < pH_{PCN}$ (meio ácido) e negativamente carregada em $pH > pH_{PCN}$ (meio alcalino).

A figura 2.2¹³ traz uma representação esquemática da superfície da partícula de EDL-MF, que visa a ilustrar a dependência da carga superficial com o pH da dispersão: em (a) meio fortemente ácido (os sítios superficiais encontram-se predominantemente protonados), (b) meio neutro (maior parte dos sítios são anfóteros) e (c) meio fortemente básico (os sítios encontram-se predominantemente desprotonados). Tanto (a) quanto (c) representam zonas onde o EDL-MF é um sol

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

estável. Em meio neutro, a densidade superficial de carga tende a zero, o que favorece a coagulação das partículas.

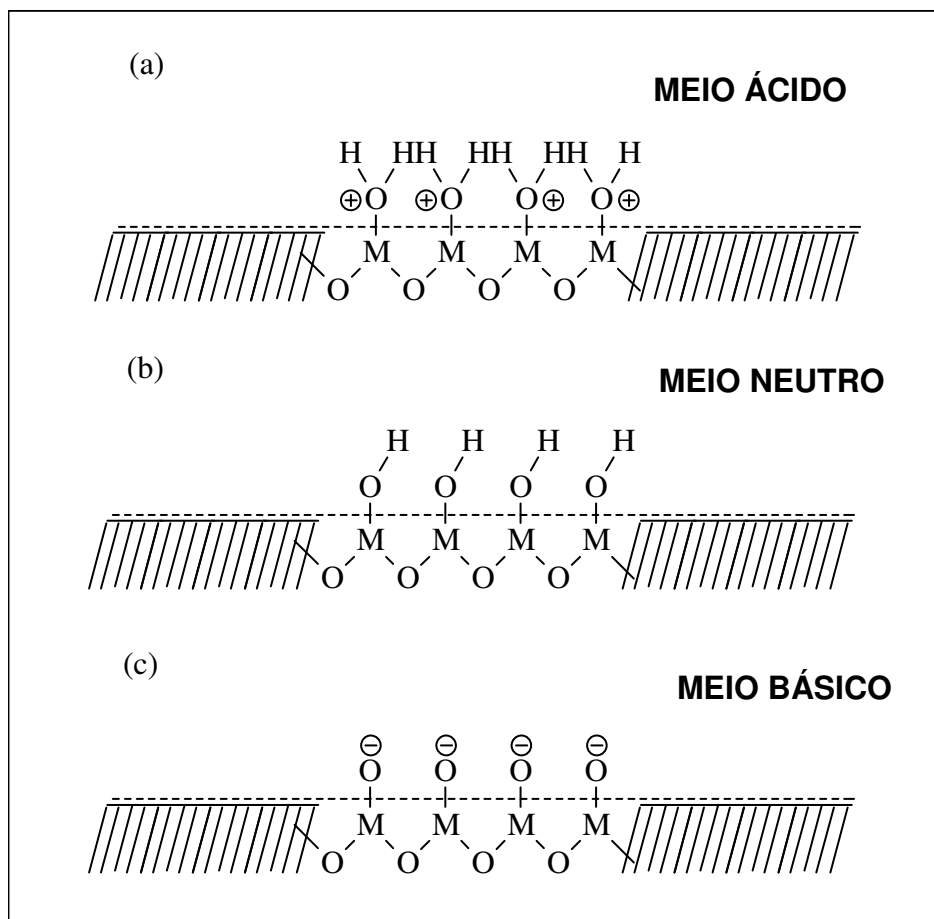


Figura 2.2. Representação esquemática da configuração dos sítios da superfície da nanopartícula em função do pH do meio, de acordo com o modelo Two-pK.¹³

2.2. Modelo teórico para densidade superficial de carga pH-dependente

Com base nos equilíbrios de transferência de prótons 4 e 5, a densidade superficial de carga (σ_0) da partícula, pode ser calculada em termos das concentrações dos sítios superficiais carregados.⁵

$$\sigma_0 = \frac{FV}{A} \left([\equiv MOH_2^+] - [\equiv MO^-] \right), \quad (6)$$

em que F é a constante de Faraday, V é o volume da dispersão e A é a área total da superfície das partículas. Se considerarmos α_n como a fração molar de cada sítio e C_T como a concentração total de sítios superficiais da nanopartícula, a expressão anterior pode ser reescrita como:⁵

$$\sigma_0 = \frac{FV}{A} (\alpha_2 - \alpha_0) C_T, \quad (7)$$

em que

$$\alpha_2 = \frac{[\equiv MOH_2^+]}{C_T} \quad (8) \quad \text{e} \quad \alpha_0 = \frac{[\equiv MO^-]}{C_T}. \quad (9)$$

Para um ácido poliprótico com n prótons, o denominador da fórmula para determinação de α_n é descrito por:¹⁴

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

em pK_1 é a primeira constante de dissociação, pK_2 a segunda constante de dissociação e assim em diante até a enésima dissociação. O numerador para α_0 é o último termo do denominador, para α_1 o penúltimo termo do denominador e assim sucessivamente.

Deste modo, substituindo-se as equações 8 e 9 na expressão 7, chega-se a uma equação que relaciona a densidade superficial de carga e o pH da dispersão.^{5,13}

$$\sigma_0(pH) = \frac{FV}{A} \left(\frac{10^{-2pH} - 10^{-(pK_1+pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH+pK_1)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}} \right) C_T \quad (11)$$

Os primeiros trabalhos dedicados ao cálculo da concentração dos sítios superficiais carregados em nanopartículas de EDL-MF lançaram mão da titulação potenciométrica da dispersão coloidal.^{15,16} No entanto, essas tentativas iniciais não lograram efetivo êxito, uma vez que a curva potenciométrica isoladamente não exhibe pontos de inflexão bem definidos (Fig. 2.3), o que impede a determinação exata dos

pontos de equivalência e, portanto, das concentrações das espécies ácido-base ativas do sistema.

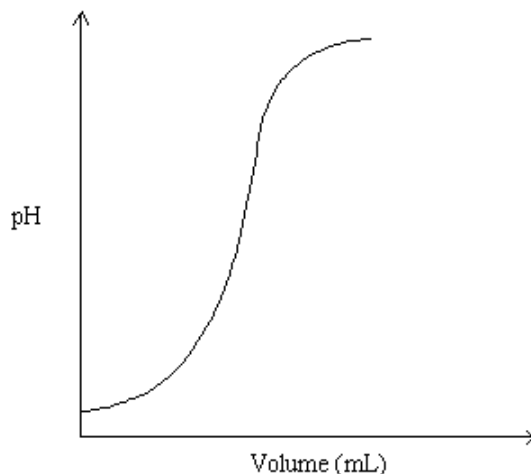


Figura 2.3. Primeira curva de titulação potenciométrica direta publicada envolvendo EDL-MF.¹⁶ Como se pode notar, a curva não exhibe pontos de inflexão definidos impedindo a determinação gráfica do ponto de equivalência.

Posteriormente¹⁷, métodos matemático-computacionais foram empregados como alternativa na resolução da curva potenciométrica obtida em amostras de EDL-MF à base de nanopartículas de ferrita de cobalto. Trata-se de programas de *fitting* por regressão não-linear dos dados experimentais, em que os pontos de equivalência e os pK 's são ajustados pelo método dos mínimos-quadrados.¹⁸ No entanto, devido ao grande número de parâmetros ajustáveis, os resultados obtidos foram insatisfatórios.

Frente a essas limitações, o GFC/UnB propôs, de maneira inédita e com sucesso, a integração de duas técnicas eletroquímicas por meio de um procedimento de titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas: enquanto a curva de condutimetria fornece os pontos de equivalência, a de potenciometria permite a determinação dos pK 's por extrapolação.⁵ A metodologia proposta mostrou-se uma alternativa interessante no que tange à resolução de sistemas ácido-base complexos. Particularmente aos EDL-MF, constituiu-se em uma ferramenta original e promissora na determinação da concentração dos sítios superficiais carregados bem como na caracterização da interface superfície / dispersão.

Nas seções a seguir, apresentamos os resultados da aplicação da metodologia descrita à amostra de EDL-MF investigada nesta dissertação, objetivando-se a determinação da densidade superficial de carga bem como os pK's de superfície das nanopartículas.

3. Determinação das constantes de dissociação ácida da superfície das nanopartículas

3.1 Condições experimentais

As medidas de potenciometria utilizaram um pHmetro *Metrohm*[®] 713 (precisão de 0,001 unidade de pH) com eletrodo de vidro de dupla junção *Metrohm*[®] (REF. 6.0222100). Para as medidas de condutimetria utilizou-se um condutímetro *Metrom*[®] 712 equipado com sensor de temperatura.

As titulações efetuadas neste trabalho empregaram uma bureta eletrônica *Metrohm*[®] 715 *Dosimat* com precisão de 0,001 mL. Todas as medições tiveram a temperatura do meio corrigida a 25°C usando-se um compensador de temperatura *Metrohm*[®] Pt-1000.

A dispersão coloidal magnética precursora foi elaborada utilizando os métodos descritos no capítulo 1. Sintetizamos nanopartículas de ferrita de cobalto pelo método *bottom-up* a partir da coprecipitação de uma mistura de soluções aquosas de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e FeCl_3 em meio alcalino. Em seguida as partículas foram peptizadas em meio ácido, controlando a força iônica do meio. Alíquotas de 25 mL foram tituladas potenciometricamente e condutimetricamente de forma simultânea utilizando-se solução padrão de NaOH como titulante. A fração volumétrica em nanomaterial ϕ da amostra estudada foi de 0,9999%, correspondendo a $8,89 \times 10^{21}$ partículas por metro cúbico. O diâmetro das nanopartículas foi previamente determinado por difração de raios X *Síncrotron* ($d_{\text{RX}} = 14,3$ nm), a partir do formalismo de *Scherrer*. De acordo com os procedimentos usuais em química analítica, as titulações foram feitas em triplicata e durante as medidas a dispersão coloidal magnética ficou estável.

3.2 Análise da curva de titulação de EDL-MF à base de CoFe_2O_4

A figura 2.4 exibe a curva de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas para a amostra EpCo4. De acordo com o modelo de *Two-pK*, o perfil da curva condutimétrica indica que o sistema se comporta tipicamente como uma mistura de ácido forte e ácido fraco diprótico: o seio a dispersão (H_3O^+) e a superfície da nanopartícula (sítios superficiais $\equiv\text{MOH}_2^+$ e $\equiv\text{MOH}$), respectivamente. Os pontos de equivalência PEQ_1 e PEQ_3 são determinados pela extrapolação das partes lineares da curva condutimétrica (*technique of graphical direction lines*)¹⁹.

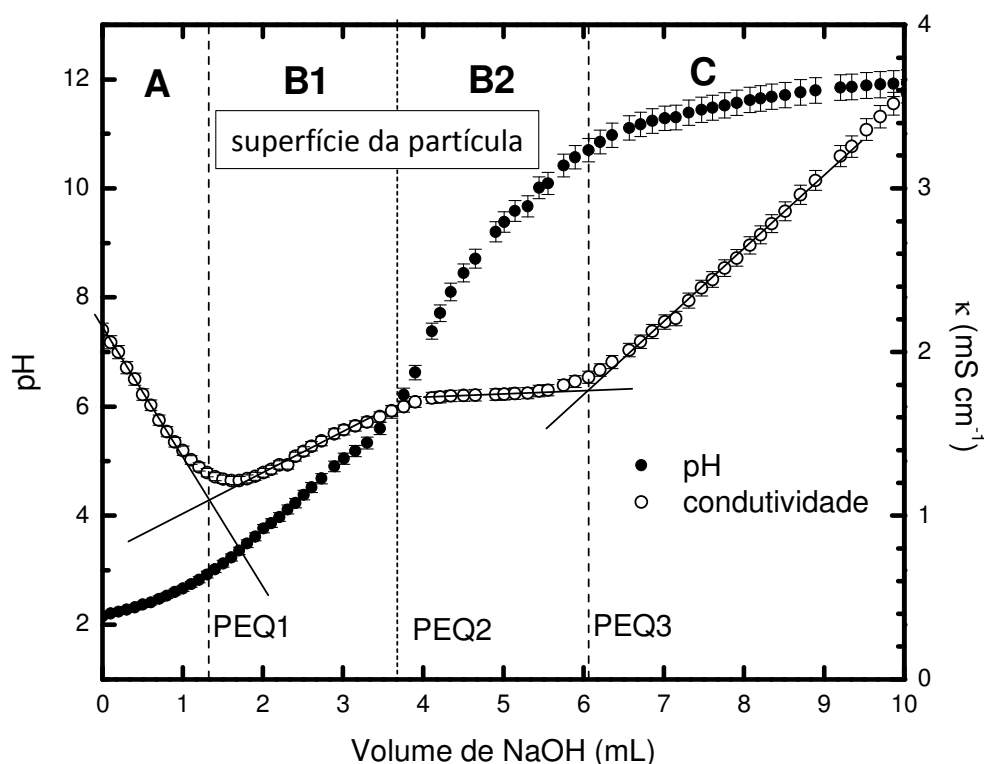


Figura 2.4. Curva de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas para a amostra EpCo4.

Na região A observa-se uma diminuição brusca na condutividade, característica da titulação de um ácido forte. Esta região corresponde à titulação dos íons H_3O^+ do seio da dispersão. A diminuição brusca da condutividade é explicada pela neutralização do H_3O^+ e sua gradual substituição por íons Na^+ , cuja contribuição para condutividade do meio é muito inferior em relação à do H_3O^+ . Isso

permite a utilização da condutimetria para determinar com precisão o ponto de equivalência PEQ1. As regiões B1 e B2 correspondem à titulação dos sítios da superfície da partícula, de maneira que o ponto de equivalência PEQ2 é encontrado tomando-se a metade do volume gasto entre PEQ1 e PEQ3. Na região C nota-se um aumento brusco na condutividade, correspondente ao excesso de base adicionado.

Com a determinação gráfica dos pontos de equivalência, pode-se calcular os pK 's da superfície da partícula de acordo com a equação de Henderson-Hasselbalch²⁰, escrita no caso dos equilíbrios 4 e 5 :

$$pH = pK_1 + \log \left(\frac{[\equiv MOH]}{[\equiv MOH_2^+]} \right) \quad \text{e} \quad (12)$$

$$pH = pK_2 + \log \left(\frac{[\equiv MO^-]}{[\equiv MOH]} \right). \quad (13)$$

Desta forma, a $\frac{1}{4}$ e a $\frac{3}{4}$ do volume de titulante gasto para neutralizar os prótons da superfície da partícula, temos que $[\equiv MOH] = [\equiv MOH_2^+]$ e $[\equiv MO^-] = [\equiv MOH]$, respectivamente. Desta forma, o pH do meio torna-se igual ao pK do equilíbrio correspondente. Assim, para a amostra em questão os valores calculados foram $pK_1 = 4,4$ e $pK_2 = 9,1$, em ótimo acordo com os resultados da literatura^{5,13,21}.

A partir da análise dos experimentos efetuados, surge uma questão motivadora que abre perspectivas desafiantes no contexto desta dissertação: as nanopartículas de EDL-MF contribuem para a condutividade total da dispersão coloidal magnética? Neste sentido, vale ressaltar que os pontos de equivalência encontrados com auxílio das medidas condutimétricas são determinados graças a variações bruscas do valor de condutividade da dispersão. Essa variação é causada principalmente pela neutralização ou adição das espécies H^+ e OH^- , no curso da titulação, que contribuem para a condutividade do meio de maneira muito mais significativa que outras espécies, devido ao seus destacados valores de condutividade molar específica²². Portanto, o fato de as partículas contribuírem ou não para a condutividade elétrica do meio não invalida os resultados obtidos até agora no que tange à questão da densidade superficial de carga. Porém, a investigação mais detalhada da influência das nanopartículas na condutividade total

da dispersão pode contribuir de forma significativa na elucidação de alguns fenômenos hidrodinâmicos em EDL-MF, associados à dinâmica translacional das nanopartículas. Estes aspectos serão discutidos com a devida profundidade no capítulo 3 deste trabalho.

4 Determinação da densidade superficial de carga em EDL-MF

4.1 Densidade superficial de carga e pH-dependência

Com base nos resultados das medidas eletroquímicas efetuadas bem como na análise do balanço de massa, foi calculada a concentração total de sítios superficiais das nanopartículas da amostra em estudo $C_T = 0,012 \text{ mol L}^{-1}$ e o valor de saturação da densidade superficial de carga $\sigma_0^{\text{SAT}} = 0,25 \text{ C m}^{-2}$, o que corresponde aproximadamente a 830 sítios por partícula, em pleno acordo com os resultados publicados^{5,13,21}.

Na figura 2.5 caracterizamos quantitativamente a pH-dependência da densidade superficial de carga, por meio da equação 11, a partir dos resultados das titulações simultâneas. Como se pode destacar, na região de pH próxima à neutralidade a densidade de carga tende a zero enquanto para $\text{pH} \leq 3,0$ ou $\text{pH} \geq 11$ é atingido o valor de saturação (σ_0^{SAT}).

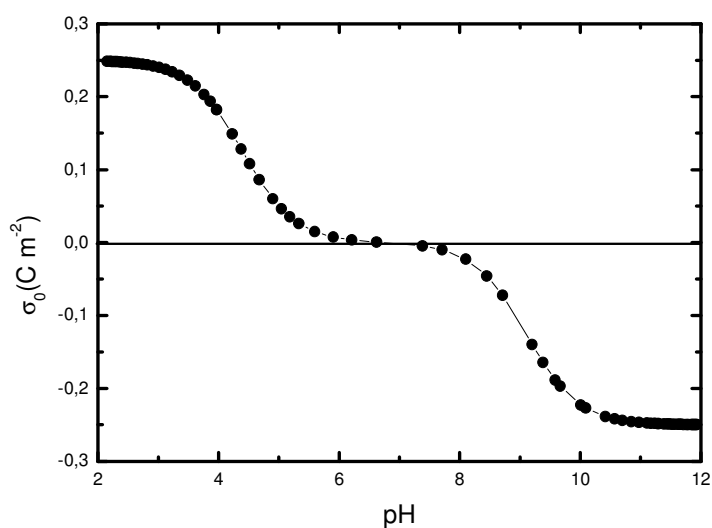


Figura 2.5. pH-dependência da densidade superficial de carga da amostra de EDL-MF investigada.

Observações experimentais^{23,24} destacam que nas regiões de saturação da densidade de carga o colóide magnético do tipo EDL apresenta-se como um sol estável (Fig. 2.6. A). Já nas regiões de pH intermediárias entre a zona de saturação e a de neutralidade, o sistema sofre uma transição de fase, originando um gel de característica tixotrópica. O colóide magnético apresenta um aumento significativo de viscosidade de modo que não se observa escoamento quando colocado num tubo de ensaio e inclinado (Fig. 2.6. B). Neste tipo de gelificação, uma sensível e contínua agitação do tubo promove o sistema à fase líquida. Entretanto, num curto intervalo de tempo (aproximadamente 1 min) a fase gel é regenerada. Em regiões de pH próximas à neutralidade, a dispersão coloidal magnética coagula rapidamente sendo possível visualizar uma separação de fase macroscópica com uma aparente fase aquosa sobrenadante (Fig. 2.6. C).

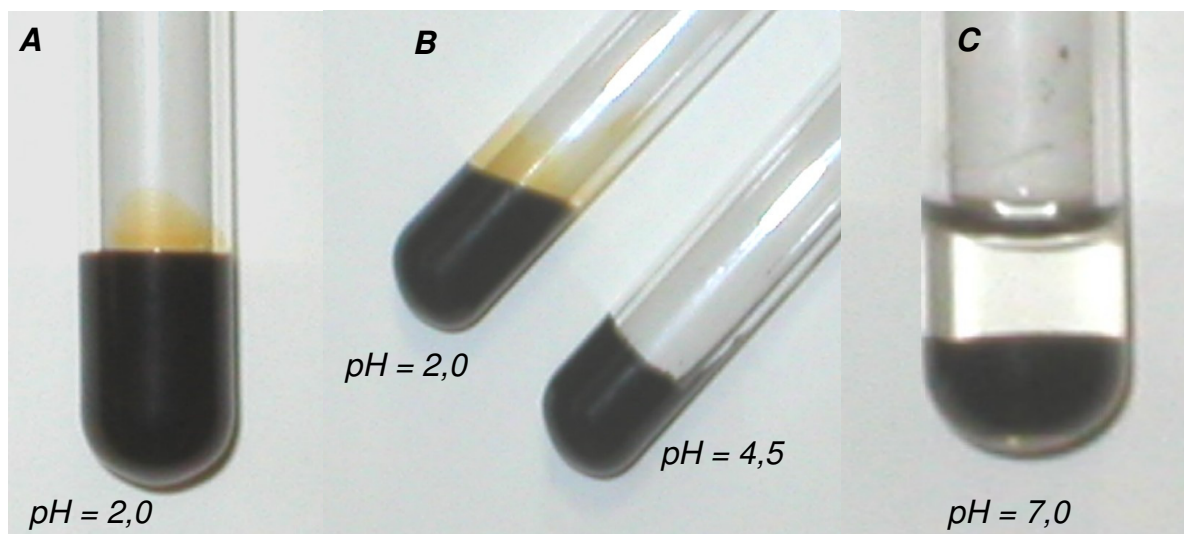


Figura 2.6. Evidências qualitativas das transições de fase pH-dependentes em colóides magnéticos do tipo EDL baseados em nanopartículas de CoFe_2O_4 ^{1,24}.

Inserida neste contexto, a caracterização da pH-dependência da carga superficial das nanopartículas de EDL-MF investigadas nesta dissertação, revela-se como uma importante ferramenta para se estabelecer os domínios de estabilidade coloidal do sistema, por meio de uma interpretação quantitativa do diagrama de fase pH-dependente. De fato, estudos semiempíricos recentes^{1,25} destacam que as linhas

de transição de fase em função do pH, caracterizadas experimentalmente, estão fortemente relacionadas ao valor de densidade superficial de carga das nanopartículas. Nessas investigações, foi calculado o potencial de interação de par no caso de colóides magnéticos ácidos baseados em nanopartículas de CoFe_2O_4 , análoga à amostra utilizada nesta dissertação, por meio de um potencial DLVO estendido, em que foi incluída a dependência da densidade superficial de carga com pH na expressão do componente repulsivo do potencial.

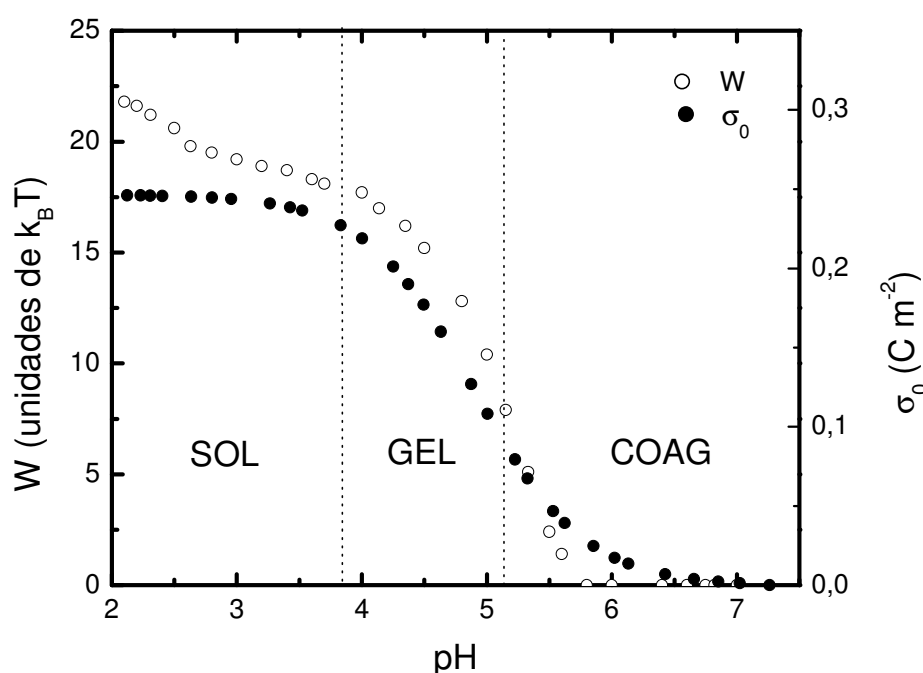


Figura 2.7. Linhas de transição de fase pH-dependentes, altura de barreira de energia (W) e variação da densidade superficial de carga σ_0 em função do pH, para a amostra de EDL-MF à base de nanopartículas de CoFe_2O_4 . Os rótulos SOL, GEL e COAG referem-se às fases sol, gel e coagulada, respectivamente¹.

A figura 2.7 mostra a altura da barreira de energia obtida pelos cálculos semiempíricos¹ em função do pH da dispersão bem como a variação da carga superficial das nanopartículas. Como se pode notar, em pH baixo a fase sol é mantida devido a uma alta barreira de energia ($22 k_B T \geq W \geq 18 k_B T$) relacionada ao valor de saturação da densidade superficial de carga. Nessa região, a superfície das nanopartículas está completamente carregada, o que corresponde à situação de

máxima repulsão. Aumentando-se o pH, é observada uma redução da carga da partícula e em seguida de W , em decorrência da neutralização de parte dos sítios superficiais carregados. Na faixa de pH entre 3,8 e 5,2, uma fase gel tixotrópica é evidenciada. Essa transição de fase reversível é, claramente, relacionada à redução da densidade de carga da ordem de 50 % do seu valor de saturação e à presença de um mínimo secundário que se torna cada vez mais profundo à medida que o pH aumenta (Fig. 2.1). A existência dessa fase gel pode ser explicada por um partilhamento de carga entre partículas, que pode ocorrer devido ao salto de prótons (Mecanismo de *Grotthus*) que ocorre ao longo do *network* das ligações de hidrogênio das moléculas de água adjacentes às partículas.¹ Cabe destacar que, no caso de amostras de menor tamanho médio, a faixa de pH referente à existência da fase gel tixotrópica mostra-se mais extensa.

Para pH superior a 5,2 em meio ácido, a altura da barreira de energia e a densidade superficial de carga caem drasticamente de forma que e as flutuações térmicas já são suficientes para induzir uma rápida coagulação²⁶. Nessa transição de fase irreversível, as partículas estão fortemente agregadas por forças de *van der Waals* intensas e não se redispersam, a menos que um acondicionamento experimental, que inclui a supressão da fase sobrenadante e o ajuste de pH, seja efetuado.

4.2 Diagrama de especiação da superfície

Com os valores calculados dos pK 's é possível construir um diagrama de especiação para a superfície da nanopartícula, plotando-se a fração molar dos sítios em função do pH (Fig. 2.8). Esse diagrama fornece uma descrição quantitativa da superfície das nanopartículas, ilustrando os domínios de protonação dos sítios superficiais. Em pH's extremos a superfície da partícula está saturada em carga. Nas faixas de pH próximas aos valores de pK 's, evidencia-se a coexistência de sítios carregados e neutros. Já na região de neutralidade, a fração molar dos sítios superficiais carregados decresce abruptamente, de forma que a partícula apresenta carga total nula.

Para que a superfície possua uma densidade de carga globalmente nula, uma das seguintes situações deve ocorrer: ou a concentração de sítios superficiais

carregados tende a zero, o que caracteriza um ponto de carga nula; ou as concentrações dos sítios positivamente e negativamente carregados são iguais, originando um ponto isoelétrico (PIE). A diferença entre a presença de um PCN e de um PIE está associada à fração de sítios superficiais dissociados quando a carga da partícula é nula, que depende do valor da diferença entre os pK 's²⁴. Para $\Delta pK > 4$, $[\equiv MOH] \gg [\equiv MOH_2^+] = [\equiv MO^-]$. Isto significa que o sítio $\equiv MOH_2^+$ comporta-se como um ácido muito mais forte que $\equiv MOH$, e o sítio $\equiv MO^-$ comporta-se como uma base muito mais forte que $\equiv MOH$. Portanto, na região de neutralidade a espécie majoritária é $\equiv MOH$, de modo que a fração de sítios ionizados tende a zero, o que conduz a um ponto de carga nula. Por outro lado, se ΔpK é pequeno, os sítios $\equiv MOH_2^+$ e $\equiv MOH$ comportam-se como ácidos de força comparáveis. Da mesma forma, $\equiv MOH$ e $\equiv MO^-$ comportam-se como bases de força análoga. Sendo assim, a concentração dos sítios $\equiv MOH_2^+$ e $\equiv MO^-$ é significativa no anulamento da carga da partícula, o que caracteriza um ponto isoelétrico.

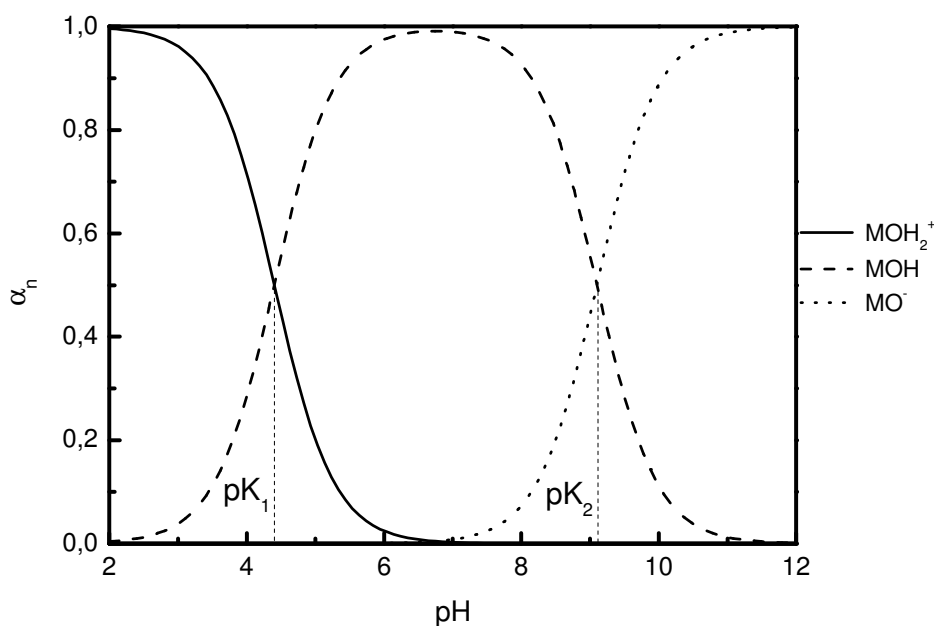


Figura 2.8. Diagrama de especiação dos sítios superficiais das nanopartículas da amostra investigada.

No caso da amostra investigada neste trabalho, $\Delta pK = 4,7$, de forma que a partícula apresenta PCN na região de neutralidade do pH. A posição exata do PCN pode ser determinada por meio da equação de *Henderson-Hasselbalch* escrita no

caso dos equilíbrios 4 e 5, de forma que o pH do ponto de carga nula é a semi-soma dos pK 's:

$$pH_{PCN} = \frac{pK_1 + pK_2}{2}, \quad (14)$$

e vale, portanto, 6,75, o que concorda com os valores encontrados na literatura.²⁴

5 Conclusões

Neste capítulo destacamos que o EDL-MF estudado nesta dissertação comporta-se como uma mistura de ácidos forte e fraco diprótico, que estão relacionados ao seio da dispersão coloidal e à superfície da nanopartícula, respectivamente. Nesta direção, as propriedades ácido-base de *Brønsted* da superfície revelaram que o processo de geração de carga elétrica da partícula envolve um mecanismo de transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão, segundo equilíbrios termodinâmicos. Assim sendo, foi utilizada estratégia baseada em medidas eletroquímicas que permitiu se deduzir a concentração dos sítios superficiais carregados das nanopartículas de EDL-MF e, portanto, determinar o valor de saturação da densidade superficial de carga. Ainda, a partir do modelo de dois pK 's (*Two pK Model*), estabelecemos a especiação dos sítios superficiais em função do pH da dispersão, em que foi possível se determinar os domínios de estabilidade coloidal do sistema bem como se caracterizar a pH-dependência da densidade superficial de carga. A análise de cálculos semiempíricos de potencial de interação de par em nanopartículas de EDL-MF evidencia que a densidade de carga superficial revela-se como um parâmetro de ajuste fino do componente repulsivo do potencial. Desta forma, variando-se a carga das partículas por monitoramento do pH da dispersão é possível induzir transições de fase, sob temperatura constante e na ausência de campo magnético externo, em que podem ser evidenciadas as fases sol, gel e coagulada.

6 Referências Bibliográficas

- [1] Campos, A. F. C.; Marinho, E. P.; Ferreira, M. A.; Tourinho, F. A.; Paula, F. L. O.; Depeyrot, J.; *Braz. J. Phys.* **2009**, 39, 230.
- [2] Cousin, F.; Cabuil, V.; *Progr. Colloid Polym. Sci.* **2000**, 115, 77.
- [3] Cousin, F.; Dubois, E.; Cabuil, V. *Phys. Rev. E.* **2003**, 68, 21405.
- [4] Robert, A.; Wandersman, E.; Dubois, E.; Dupuis, V.; Perzynski, R.; *EuroPhys. Lett.* **2006**, 75, 764.
- [5] Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; Depeyrot, J.; *Eur. Phys J. E.* **2001**, 6, 29.
- [6] Davis, J. A.; James, R. O.; Leckie, J. O.; *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, 63, 480.
- [7] Ardizzone, S.; Siviglia, P.; Trasatti, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1981**, 122, 395.
- [8] Parks, G. A.; Bruyn, P. L.; *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 967.
- [9] Kosmulski, M. *Colloids Surfaces A.* **1995**, 95, 81.
- [10] Stumm, W. *Chemistry of the Solid-Water Interface*, John Wiley & Sons: New York, 1992.
- [11] Hunter, R. J. *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press: London, 1981.
- [12] Zuyi, T.; Wenming, D.; *J. Colloid Inter. Sci.* **1998**, 208, 248.
- [13] Tourinho, F. A.; Campos, A. F. C.; Aquino, R.; Lara, M. C. F. L.; Silva, G. J.; Depeyrot, J.; *Braz. J. Phys.* **2002**, 32, 501.
- [14] Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, Oxford University Press: Oxford, 1994.
- [15] Cabuil, V. Tese de Doutorado de Estado, Universidade Paris VI, França, 1987.
- [16] Tourinho, F. A. Tese de Doutorado de Estado, Univesidade Paris VI, França, 1988.
- [17] Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Lara, M. C. F. L.; Depeyrot, J.; *Abstracts of the International Workshop on Magnetic Fluids*, Brasília, Brazil, 2000.
- [18]Castilho, C. A.; Jaramillo, A.; *J. Chem Educ.* **1989**, 66, 341.
- [19] Chromiak, E.; *Analyst.* **1995**, 120, 149.
- [20] Skoog, D. A.; *Fundamental of Analytical Chemistry*; Thomson-Brooks/Cole: Belmont, 2004.
- [21] Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Aquino, R.; Depeyrot, J.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, 310, 2847.
- [22] Dean, J. A.; *Lange's Handbook of Chemistry*, Mc-Graw-Hill Book Company: New York, 1973.
- [23] Hasmonay, E.; Bee, A.; Bacri, J. C.; Perzynski, R.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 6421.
- [24] Campos, A. F. C.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2005.
- [25] Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Silva, G. J.; Depeyrot, J. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 289, 171.
- [26] Wang, Y.; Pugh, R. J.; Forssberg, E.; *Colloid Surf. A.* **1994**, 90, 117.

CAPÍTULO 3

MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE AC EM AMOSTRAS DE EDL-MF À BASE DE CoFe_2O_4

SUMÁRIO

1.	Introdução	60
2.	Considerações acerca da estabilidade coloidal em fluidos magnéticos.....	61
3.	Estudos de birrefringência óptica dinâmica magneto-induzida – dinâmica rotacional (Efeito Cotton-Mouton) em amostras de EDL-MF a base CoFe_2O_4 : estado da dispersão coloidal.....	64
4.	Condução elétrica em soluções.....	68
4.1.	Condutividade elétrica em soluções verdadeiras.....	68
4.2.	Eletrólitos fortes	69
4.3.	Mobilidade iônica	70
4.4.	Eletroforese.....	71
5.	Investigação da condutividade AC de um EDL-MF eletro-induzida – dinâmica translacional em amostras de EDL-MF a base de ferrita de cobalto	73
5.1.	Comparação das medidas de condutividade AC do sol e do floculado	74
5.2.	Medidas condutimétricas em função da viscosidade do meio	76
6.	Conclusões	78
7.	Referências Bibliográficas	79

1. Introdução

Na determinação da densidade superficial de carga em EDL-MF as medidas condutimétricas são uma ferramenta fundamental na determinação do ponto de equivalência. Nesse contexto surge uma questão que ainda não está muito clara na literatura: se as nanopartículas magnéticas estariam ou não contribuindo para os valores de condutividade AC medidos. Essa questão, apesar de não influenciar os resultados de determinação da densidade de carga apresentados até aqui, representa uma importante contribuição no que diz respeito à compreensão dos fenômenos de dinâmica translacional de nanopartículas magnéticas em EDL-MF.

Assim, neste capítulo serão apresentados os resultados da investigação realizada na direção de elucidar a contribuição das nanopartículas nas medidas de condutividade AC realizadas. Inicialmente será apresentado o formalismo presente na literatura atual acerca dos fenômenos relacionados à migração de íons e colóides em solução na presença de um campo elétrico. Em seguida serão também apresentados resultados experimentais obtidos na tentativa de quantificar a contribuição das partículas para a condutividade da dispersão.

No sentido de uma melhor visão e compreensão dos resultados experimentais de medidas de condutividade AC em amostras de ferrofluidos que serão discutidos neste capítulo, faremos a seguir uma breve discussão sobre os principais avanços de um modelo físico-químico de estabilidade coloidal para um EDL-MF.

Objetivamos principalmente investigar o fenômeno de migração das espécies que constituem o colóide magnético (nanopartículas e eletrólito) em presença de um campo elétrico (dinâmica translacional) e sua contribuição para as medidas de condutividade AC.

2. Considerações acerca da estabilidade coloidal em fluidos magnéticos

Fluidos magnéticos são dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas de ferritas do tipo mineral espinélio em um meio carreador. As amostras investigadas neste capítulo são à base de ferrita de cobalto e em meio aquoso ácido (pH ~ 2), o que lhes confere uma carga elétrica superficial responsável pela estabilidade coloidal do sistema segundo um modelo do tipo DLVO.

Como verificado no capítulo anterior, medidas da variação da condutividade elétrica AC conjugadas com as de variação do pH (potenciometria) em uma amostra de EDL-MF e durante a titulação contra uma base forte (NaOH, hidróxido de tetrametilamônio), permitiram caracterizar este sistema como sendo uma mistura de ácido fraco polifuncional (sítios superficiais da partícula, MOH_2^+) e um ácido forte (seio da solução, composto de H_3O^+ e NO_3^-).

Neste sentido, foram determinados a densidade superficial de carga elétrica à saturação para as nanopartículas, bem como o seu perfil em função do pH (*two-pK model*) e os valores das constantes termodinâmicas de equilíbrio, permitindo a elaboração de um diagrama de especiação para a superfície das mesmas.

Ainda, estes resultados permitiram esboçar a variação da energia potencial total com a distância de separação entre as duplas camadas elétricas (teoria do tipo DLVO) em diferentes regimes de pH, evidenciando um primeiro mínimo correspondendo a total coagulação do sistema e um segundo mínimo em região de maior separação entre as partículas, correspondendo também a fenômenos de agregação mas neste caso reversíveis por agitação (floculação).

Finalmente, o estabelecimento de um diagrama de fase pH dependente evidenciou uma fase gel tixotrópica entre pH 3,8-5,2 e com maior probabilidade para partículas muito pequenas, da ordem de 4,3 nm.

Assim, baseado nesses recentes avanços de um modelo de estabilidade coloidal para um fluido magnético do tipo EDL-MF apresentaremos a seguir um conjunto de considerações que deverão ser levadas em conta durante a análise e interpretação dos resultados de medidas de condutividade AC em amostras de EDL-MF que serão apresentadas mais adiante neste mesmo capítulo:

Material particulado

Nanopartículas magnéticas insolúveis em meio aquoso ácido, de estrutura cristalina do tipo mineral espinélio (CoFe_2O_4). Grupos superficiais metálicos hidratados apresentando comportamento do tipo ácido-base fraco de Bronsted (MOH_2^+) geram um potencial elétrico de superfície que por sua vez induz uma dupla camada elétrica composta por uma distribuição assimétrica dos íons H_3O^+ e NO_3^- .

Seio da Solução

Composta pelos íons H_3O^+ e NO_3^- .

Estabilidade coloidal

É regida segundo um modelo do tipo DLVO de interação de duplas camadas elétricas onde a densidade de carga elétrica superficial é pH dependente (*two-pK model*); para um dado potencial elétrico superficial a espessura da dupla camada elétrica (comprimento de Debye) é função da variação da força iônica que induz uma pressão osmótica originada entre as diferentes concentrações dos íons “livres” do eletrólito no seio da solução e aqueles “presos” na região da dupla camada elétrica que envolve as nanopartículas. Um aumento ou diminuição da força iônica do meio controla o raio “hidrodinâmico” das partículas. Assim, com o uso de força iônica adequada, as partículas se distanciam, por exclusão de volume, o suficiente para adquirir a estabilidade termodinâmica, reduzindo significativamente as interações atrativas de Van der Waals e dipolar magnética.

Efeito da diluição

Uma diluição da amostra corresponde a uma diminuição da força iônica do meio, fazendo com que a pressão osmótica aumente promovendo o “bombeamento” de moléculas de água pura para a região da dupla camada elétrica no sentido de compensar a mais alta concentração dos íons nesta última e aqueles no seio da solução. Isto corresponde a um aumento do raio “hidrodinâmico” da nanopartícula

assegurando a estabilidade termodinâmica do sistema. Contudo, além de certo limite, esta mesma diluição provoca a diminuição do potencial elétrico superficial pelo aumento do pH, gerando processos de transição de fase (coagulação/floculação).

No sentido de manter a estabilidade coloidal nas amostras utilizadas nos experimentos relativos a este capítulo a força iônica das mesmas foi mantida baixa e as diluições foram efetuadas mantidas dentro de uma faixa de pH de 2-3 onde o potencial elétrico superficial das nanopartículas pode ser considerado aproximadamente constante (saturado) e o suficiente para garantir a estabilidade coloidal das amostras.

Nas últimas décadas diferentes investigações tem sido realizadas no sentido de compreender o comportamento dos fluidos magnéticos em presença de um campo magnético, seja com relação a indução de uma magnetização das nanopartículas de ferritas, seja com respeito a indução de birrefringência ótica (efeito Cotton-Mouton).

Neste último caso, estudos de birrefringência dinâmica investigaram a dinâmica rotacional das partículas em presença de um campo magnético pulsado. Não foi encontrado na literatura estudos de investigação deste mesmo fenômeno em presença de um campo elétrico (efeito Kerr), mesmo porque, a princípio, cada nanopartícula é aproximadamente esférica e carregada eletricamente de forma simétrica, não podendo ser considerada um dipolo elétrico.

Investigações de condução elétrica foram realizadas em colóides a base de α - Fe_2O_3 , e a presença de clusters na amostra seria responsável, segundo os autores, pela sua condutividade a partir de um modelo “*electron hopping*”.¹

Neste capítulo procuraremos analisar e discutir medidas de condutividade AC em amostras de EDL-MF a base de ferrita de cobalto com o objetivo verificar a contribuição quantitativa das nanopartículas para a condutividade global do sistema (nanopartículas e eletrólito).

É importante considerar aqui que no caso das medidas condutimétricas apresentadas no capítulo anterior para efeito de determinação da densidade superficial da carga sempre estivemos interessados na variação da condutividade para determinação do ponto de equivalência nas titulações conjugadas com a

potenciometria, de forma que a contribuição individual das partículas ou íons para o valor absoluto da mesma, como investigamos neste capítulo, não afeta a validação dos resultados encontrados anteriormente.

3. Estudos de birrefringência óptica dinâmica magneto-induzida – dinâmica rotacional (Efeito Cotton-Mouton) em amostras de EDL-MF a base CoFe_2O_4 : estado da dispersão coloidal

Uma outra propriedade importante de ferrofluidos é a birrefringência magneto-ótica induzida pela aplicação de um campo magnético relativamente intenso^{2,3}. Esta propriedade é fundamental do ponto de vista das aplicações de fluidos magnéticos permitindo sondar de maneira não destrutiva a reologia do meio no qual as nanopartículas estão dispersas. Podemos citar múltiplos exemplos como líquidos⁴, gel⁵, cristais líquidos⁶ e também recentes aplicações em biofísica⁷.

Essa propriedade macroscópica é, provavelmente, relacionada com a anisotropia óptica microscópica da partícula e com sua orientação em presença de um campo externo⁸. Um ferrofluido, no equilíbrio, é constituído de partículas opticamente uniaxiais. Em ausência de campo magnético, os momentos magnéticos das partículas são paralelos ao seu eixo ótico, e estão orientados aleatoriamente devido à agitação térmica. Nessas condições, o fluido magnético é isotrópico e não apresenta magnetização nem birrefringência.

Quando submetido a um campo magnético estático externo, H , os momentos magnéticos das partículas tendem a se orientar na direção do campo aplicado. O ferrofluido adquire uma magnetização não nula. Simultaneamente, os eixos das partículas giram junto e o fluido magnético se torna opticamente anisotrópico e uniaxial. Ao longo do eixo ótico correspondente à direção do campo externo, o fluido magnético apresenta um índice ótico ($n_{//}$). Numa direção perpendicular, possui um índice ótico (n_{\perp}) diferente do primeiro. Esta diferença de índices óticos é a birrefringência magneto-ótica ($\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$).

Muitas vezes em soluções coloidais convencionais, a birrefringência provém da orientação paralelamente ao campo aplicado, de cadeias ou agregados de partículas. Essa hipótese é descartada para o caso de soluções coloidais estáveis⁸,

nas quais a densidade de cargas superficiais das partículas é máxima e a força iônica é suficientemente fraca para garantir esta estabilidade⁹. A interpretação se baseia numa birrefringência induzida pela rotação individual das partículas opticamente uniaxiais e sua orientação, provocada pela aplicação de um campo magnético externo^{10,11}.

Nesta seção discutimos o estudo do comportamento ótico dinâmico das soluções de ferrofluidos através da técnica de birrefringência dinâmica magneto induzida. Esta técnica utiliza um campo magnético pulsado de fraca amplitude para ter acesso aos tempos característicos de rotação Browniana das partículas no solvente. Quando um campo magnético externo é aplicado, o momento da partícula e conseqüentemente os eixos de anisotropia tendem a se alinhar na direção do campo aplicado e deste modo o ferrofluido apresenta uma magnetização resultante não nula e exibe uma birrefringência magneto induzida. Quando o campo é retirado, a magnetização e a birrefringência decrescem a zero devido à relaxação dos momentos associados às partículas. Neste caso, os graus suplementares de liberdade associados à rotação mecânica da partícula dentro do líquido, conduzem a um ao mecanismo de orientação do momento magnético: a rotação Browniana⁴ caracterizada por um tempo de relaxação τ_B . Assim, o tempo característico para que as partículas percam a orientação de seus eixos óticos devido ao efeito da agitação térmica escreve-se¹²:

$$\tau_B = \frac{\eta \pi d_h^3}{2k_B T} \quad (3.1)$$

onde η é a viscosidade do solvente e d_h o diâmetro hidrodinâmico das partículas. O princípio do experimento é medir a relaxação da birrefringência magneto induzida e então deduzir o tempo característico de relaxação e conseqüentemente o diâmetro hidrodinâmico das partículas em um ferrofluido. Tipicamente¹¹, para um ferrofluido disperso em água o valor experimental de τ_B é da ordem de μs enquanto que para um ferrofluido disperso em glicerol o valor de τ_B é da ordem de ms , pois a viscosidade deste é 10^3 vezes maior que a da água.

A medida de birrefringência dinâmica magneto induzida consiste em incidir um laser de comprimento de onda λ_0 em uma amostra de colóide magnético. A amostra se comporta como uma lamina birrefringente caracterizada por uma

diferença de fase φ relacionada com a birrefringência Δn . Para uma amostra de espessura e , a diferença de fase φ pode ser escrita como:

$$\varphi = \frac{2\pi e \Delta n}{\lambda_0} \quad (3.2)$$

Com a presença de campo, o meio vai apresentar uma lei de fase φ , relacionada com a sua birrefringência e o máximo de intensidade I_0 , detectado pelo fotodetector é então proporcional ao φ . Conseqüentemente $I_0 \propto \Delta n$. Para uma representação semi-logarítmica da relação $I(t)$ do sinal para um fluido magnético e devido à distribuição em tamanho das partículas a relação não é uma exponencial simples. Para determinar o tempo característico utiliza-se uma exponencial estendida:

$$I(t) = I_0 \exp\left[-(t/\tau_s)^\alpha\right] \quad (3.3)$$

onde τ_s fornece o tempo característico de relaxação e α é um expoente característico da largura da distribuição de momentos, usualmente temos $\alpha = 1$ para um sol monodisperso.

De modo ilustrativo, a partir da ref. ¹³, apresentamos abaixo as curvas típicas de birrefringência dinâmica obtidas para uma amostra de EDL-MF (figura 3.1), a base de partículas de ferrita de cobre dispersas em água e em glicerol (90%), preparadas pelo mesmo método da amostras estudadas neste trabalho.

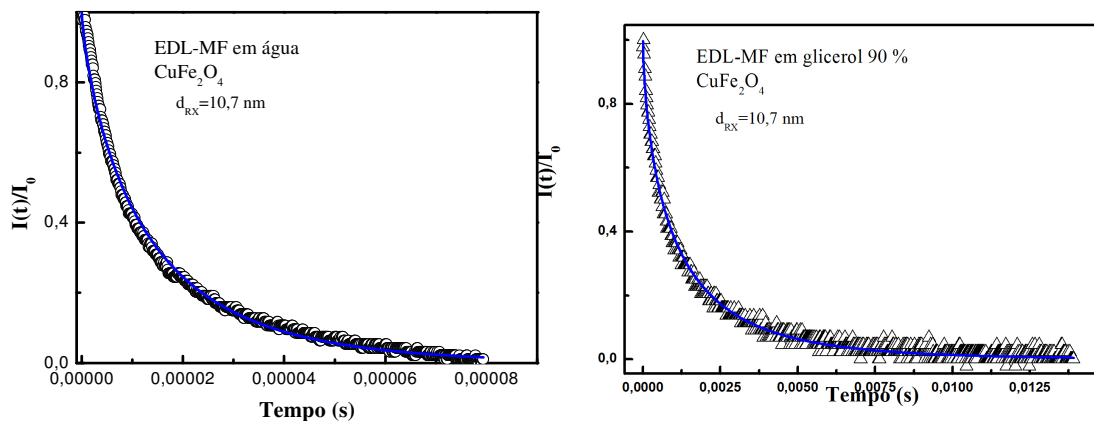


Figura 3.1: Curvas de birrefringência dinâmica para amostras de ferrita de cobre em água e em glicerol, o traço contínuo representa o ajuste dos pontos experimentais usando uma exponencial estendida.

A linha contínua representa o ajuste utilizando a expressão 3.1, o que permitiu determinar o tempo característico de relaxação para cada amostra. Utilizando-se a expressão de τ_B foi possível deduzir o diâmetro hidrodinâmico para as nanopartículas. Os valores encontrados de τ_s , d_h e α para cada um dos solventes utilizados são apresentados na tabela 3.1, o valor de l_0 na expressão 3.3 foi encontrado como sendo igual a 1 para todas as amostras. Os valores de α relativamente próximos de 1 indicam uma polidispersão em tempos de relaxação relativamente pequena. Os valores de d_h e d_{rx} estão em bom acordo entre si e mostram que a utilização do glicerol (90%) como meio carreador não destrói as amostras. Entretanto os valores de τ_s evidenciam a atuação do meio na frenagem da dinâmica rotacional das nanopartículas, devido ao aumento de viscosidade.

EDL-MF CuFe₂O₄	d_{RX} (nm)	d_h (nm)	α	τ_s
Água	10,7	37,1	0,82	10,04 μ s
Glicerol 90%	10,7	30,2	0,75	13,90 ms

Tabela 3.1: Parâmetros deduzidos do ajuste da curva de birrefringência dinâmica. $l_0 = 1$.¹³

4. Condução elétrica em soluções

4.1. Condutividade elétrica em soluções verdadeiras

A medida fundamental utilizada para o estudo da movimentação de íons em uma solução é o da resistência elétrica, R , da solução. A condutância, G , de uma solução é o inverso da resistência. A unidade usual para expressar a condutância é o Siemens (S). A condutância de uma amostra é inversamente proporcional ao comprimento e diretamente proporcional à seção transversal:

$$G = \frac{\kappa A}{l} \quad (3.4)$$

onde κ é a condutividade. A unidade do SI para condutividade é o Siemens por metro (S/m).

A condutividade de uma solução depende do número de íons presentes, assim define-se condutividade molar:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}, \quad (3.5)$$

onde c é a concentração molar do eletrólito. A unidade do SI para condutividade molar é $\text{S}\cdot\text{m}^2\text{mol}^{-1}$.

A condutividade molar varia com a concentração. Uma razão para essa variação é que o número de íons na solução pode não ser proporcional a concentração do eletrólito. Por exemplo, a concentração de íons em uma solução de ácido fraco depende da concentração do ácido através de uma relação complexa, e dobrando a concentração de ácido não necessariamente dobra o número de íons. Além disso, em regimes onde a interação entre íons é alta, a condutividade de uma solução não é exatamente proporcional ao número de íons presentes.

A dependência da condutividade molar da concentração indica que há duas classes de eletrólitos. Para eletrólitos fortes a condutividade molar decai ligeiramente com o aumento da concentração. Já em um eletrólito fraco a condutividade molar se

comporta normalmente em regiões de concentração próximas a zero, porém, decai rapidamente para valores baixos à medida que a concentração aumenta.

4.2. Eletrólitos fortes

Eletrólitos fortes são substâncias que estão totalmente dissociadas em solução, como no caso de ácidos fortes e sais. Como consequência de sua completa dissociação, a concentração dos íons em solução é proporcional à concentração do eletrólito.

Ainda no século XIX, Friederich Kohlrausch mostrou que, para baixas concentrações, a condutividade molar de eletrólitos fortes varia linearmente com a raiz quadrada da concentração (Lei de Kohlrausch):¹⁴

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - Kc^{1/2}, \quad (3.6)$$

em que a constante Λ_m^0 é condutividade molar limite, ou seja, a condutividade molar a concentrações próximas de zero, onde os íons estão infinitamente distantes e não interagem entre si. A constante K depende basicamente da estequiometria do eletrólito. O fator da raiz quadrada da concentração ($c^{1/2}$) é consequência da interação entre íons: quando um íon está se movendo em solução a presença de íons de carga oposta no caminho retarda o processo (efeito eletroforético).

Kohlrausch também demonstrou experimentalmente que Λ_m^0 pode ser expressa como a soma das contribuições dos íons (Lei da migração independente dos íons):

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- , \quad (3.7)$$

onde ν_+ e ν_- são os números de cátions e ânions da fórmula do eletrólito (por exemplo, $\nu_+ = \nu_- = 1$ para NaCl, HNO₃, HCl etc).

4.3. Mobilidade iônica

Quando se aplica uma diferença de potencial $\Delta\phi$ entre dois eletrodos separados por uma distância l os íons em solução experimentam um campo elétrico uniforme cuja magnitude é dada por:

$$E = \frac{\Delta\phi}{l} \quad (3.8)$$

Na presença deste campo um íon de carga ze sofre ação de uma força elétrica F , cuja magnitude é dada por:

$$F = zeE = \frac{ze\Delta\phi}{l} \quad (3.9)$$

Os íons em solução respondem a essa força acelerando em direção ao eletrodo de carga oposta. No entanto, a medida que o íon se move pelo solvente sofre também a ação de uma força de atrito, F_{fric} , proporcional a velocidade. Assumindo que a fórmula de Stokes¹⁴ se aplica para uma esfera de raio a e velocidade s se movendo por um meio de viscosidade η a força de atrito é dada por:

$$F_{\text{fric}} = 6\pi\eta a s \quad (3.10)$$

As duas forças atuam em direções opostas e os íons rapidamente atingem uma velocidade terminal, quando a força de aceleração é compensada pelo arraste do meio. A força resultante vale zero quando:

$$s = \frac{zeE}{f}, \quad (3.11)$$

em que $f = 6\pi\eta a$.

Como a velocidade terminal do íon é proporcional à intensidade do campo elétrico aplicado, podemos escrever que:

$$s = u \cdot E, \quad (3.12)$$

onde u é a mobilidade do íon. Combinando as equações 3.11 e 3.12 chegamos a uma expressão para a mobilidade iônica:

$$u = \frac{ze}{f} = \frac{ze}{6\pi\eta a}. \quad (3.13)$$

Na tabela abaixo temos os valores da mobilidade iônica limite em água para algumas espécies:

<i>Íon</i>	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻	N(CH ₃) ₄ ⁺	Cl ⁻
<i>u(10⁻⁸m²s⁻¹V⁻¹)</i>	36,23	20,64	5,19	7,40	4,65	7,91

Tabela 3.2. Valores de mobilidade iônica limite¹⁵ para alguns íons a 25 °C.

Assim, a mobilidade é um parâmetro que permite comparar as velocidades relativas dos íons em solução na presença de um campo elétrico aplicado e, por conseguinte, sua contribuição para a condutividade elétrica da solução. Como vemos na tabela 3.2. a mobilidade dos íons H⁺ e OH⁻ é muito superior a dos outros íons. Isso explica porque é possível utilizar a condutividade elétrica para determinar o ponto de equivalência em titulações do tipo ácido-base.

4.4 Eletroforese

Para uma espécie de dimensões coloidais se movendo em uma fase líquida sob a ação de um campo elétrico, as forças que agem sobre a espécie são similares às de um íon solvatado¹⁶:

- Ação do campo elétrico sobre a espécie,
- Forças de atrito,

- Ação do campo elétrico sobre íons de carga oposta àquela da dupla camada elétrica da espécie (efeito de relaxação), e
- Ação indutiva na dupla camada elétrica causadas pelo campo elétrico (efeito de retardamento).

A mobilidade eletroforética u_e é calculada resolvendo a equação de Poisson¹⁶ para as condições de contorno apropriadas. A relação final assume a forma

$$u_e = \frac{2\epsilon \zeta E}{3\eta} f(a/x_{DL}), \quad (3.14)$$

onde ϵ é a permissividade, η é a viscosidade absoluta, E a intensidade do campo elétrico, e $f(a/x_{DL})$ um fator numérico, em que a é o raio da partícula e x_{DL} o comprimento da dupla camada elétrica. Para espécies muito pequenas em uma solução diluída, a dupla camada elétrica é espessa e $f(a/x_{DL}) \rightarrow 1$ (efeito de relaxação é desprezível). Para espécies grandes em soluções concentradas, onde a dupla camada elétrica é estreita, $f(a/x_{DL}) \rightarrow 1,5$ (retardamento eletroforético desprezível). Outras situações levam a fatores numéricos intermediários.

Assim, a mobilidade eletroforética depende da força iônica da solução, uma vez que o comprimento da dupla camada elétrica diminui com o aumento da concentração de eletrólito. Também depende da carga superficial da espécie. Se essa a carga varia em espécies coloidais de dimensões similares, a eletroforese permite a separação das espécies. É o caso das proteínas, onde a carga superficial varia com o pH de maneira diferente de acordo com a natureza da proteína.

Medidas quantitativas do fenômeno eletrocinético permitem o cálculo do potencial zeta através das equações apropriadas. Entretanto, na dedução destas equações algumas aproximações são feitas. Isso porque na região de interface, propriedades como concentração, viscosidade, condutividade, e constante dielétrica diferem dos valores do seio da solução, que não são levados em consideração.

5. Investigação da condutividade AC de um EDL-MF eletro-induzida – dinâmica translacional em amostras de EDL-MF a base de ferrita de cobalto

Diferentemente do efeito de birrefringência ótica dinâmica (relaxação browniana) descrito anteriormente que é induzido pelo campo magnético e devido a existência dos dipolos magnéticos das nanopartículas, não existem evidências da presença de dipolos elétricos para promover o efeito Kerr, que seria o equivalente ao efeito Cotton-Mouton, mas para um campo elétrico. Contudo, o fenômeno de migração é esperado pela simples presença de cargas positivas e negativas na amostra, como no caso de um eletrólito clássico. Neste caso é possível medir a condução elétrica introduzindo no meio uma célula condutimétrica constituída de placas paralelas onde se impõe uma diferença de potencial elétrico. Na prática, a medida é feita em presença de uma corrente AC com a ajuda de um circuito de resistências do tipo ponte de Wheatstone (ou como a corrente é alternada corresponderia a uma relação equivalente para as impedâncias) no sentido de se evitar a polarização dos eletrodos que poderia resultar na eletrólise dos constituintes da amostra. A célula também apresenta um invólucro de vidro no sentido de garantir um volume definido para evitar erros na medida devido a mudanças na distribuição do campo elétrico. Como a mobilidade iônica aumenta com o aumento da temperatura as medidas são realizadas com compensação da mesma. Ainda, diferentemente do que ocorre nas titulações condutimétricas realizadas no capítulo 2, onde estávamos interessados somente nas variações da condutância, aqui é necessário determinar previamente a constante da célula.

Neste trabalho utilizou-se duas frentes de investigação da condutividade AC das amostras de EDL-MF a base de ferrita de cobalto. Inicialmente a amostra é floculada por aumento da força iônica onde a condutividade AC é medida e comparada aquela do sol original. Num segundo experimento aumentou-se a viscosidade do meio de maneira análoga ao que foi feito nas investigações da dinâmica rotacional das nanopartículas, discutida na seção 3 deste capítulo, como forma de atuar na frenagem translacional das nanopartículas. Estes resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

5.1 Comparação das medidas de condutividade AC do sol e do floculado

Estes experimentos foram realizados utilizando a amostra EpCo4 ($d_{XR}=14,3$ nm; $\phi=7,51\%$), cuja preparação e caracterização físico-química foi descrita nos capítulos 1 e 2 deste trabalho. Preparamos as seguintes soluções em um volume final de 15 mL.

- Tubo 1: diluiu-se a amostra mãe de EDL-MF para $\phi=1\%$.
- Tubo 2: diluiu-se a amostra mãe de EDL-MF para $\phi=1\%$ e adicionou-se nitrato de tetrametilamônio ($N(CH_3)_4NO_3$) para perfazer uma concentração final de 0,6 mol/L.
- Tubo 3: preparou-se uma solução de nitrato de tetrametilamônio ($N(CH_3)_4NO_3$) de concentração 0,6 mol/L

O nitrato de tetrametilamônio foi utilizado para variar a força iônica do meio. O experimento foi realizado em triplicata e os valores de condutividade medidos em um condutímetro *Metrom*[®] 712 equipado com sensor de temperatura. A seleção de frequência foi mantida no automático (300 Hz ou 2,4 kHz) e o intervalo de medida foi de 400 ms.



Figura 3.2. Soluções utilizadas no experimento. Da esquerda para a direita: o tubo 1 com a dispersão de EDL-MF a 1%, o tubo 2 com a dispersão de EDL-MF na presença de TMANO3 0,6 mol/L e o tubo 3 com a solução de TMANO3 a 0,6 mol/L.

Observa-se claramente no tubo 2 a presença de 2 fases: no fundo as nanopartículas aglomeradas e um sobrenadante transparente e aparentemente livre de nanopartículas.

A figura 3.2 mostra as soluções utilizadas no experimento. Como verificado na seção 2 deste capítulo, um aumento na força iônica do meio que neste caso foi feito com adição de nitrato de TMA produz uma diminuição da pressão osmótica do meio fazendo com que haja uma diminuição do comprimento de Debye promovendo uma transição de fase sol-floculado. Neste caso as partículas foram isoladas do seio da solução mantendo a sua atmosfera iônica.

A tabela 3.3 apresenta os resultados das medidas realizadas e o erro padrão de cada medida:

Tubo	Média da condutividade. (mS/cm)	erro padrão
1	2,13	0,01
2	24,54	0,29
3	23,18	0,21

Tabela 3.3. Valores de condutividade medidos para: 1) amostra de EDL-MF a 1%; 2) amostra de EDL-MF a 1% na presença de $TMANO_3$ 0,6M; e 3) solução de $TMANO_3$ 0,6M.

Comparando-se a condutividade do EDL-MF (tubo 1) e do sobrenadante (tubo 2) já descontada a contribuição do eletrólito (tubo 3) encontra-se uma diferença de aproximadamente 0,78 mS/cm. Essa diferença representa 37% da condutividade medida para a amostra de EDL-MF (tubo 1). Porém, quando propagamos o erro associado encontramos um valor para o erro de 0,51 mS/cm. Assim, de acordo com os dados, e dentro da precisão das medidas, não se pode garantir que há modificação significativa da condutividade do sistema pela presença das partículas.

5.2 Medidas condutimétricas em função da viscosidade do meio

Como visto anteriormente, um aumento na viscosidade do meio afeta a hidrodinâmica das espécies em meio disperso. Uma outra variável que deve ser levada em conta também é a diferença de raio hidrodinâmico entre as nanopartículas de EDL-MF e os íons solvatados que constituem o meio da dispersão.

A amostra utilizada neste experimento foi a mesma utilizada no experimento anterior (EpCo4). Foram preparadas dispersões do EDL-MF ($\phi=1\%$) com frações em massa de glicerol de 15%, 30%, 45%, 60%, 75% e 90% para um volume final de 15 mL.

A condutividade das soluções foi medida em um condutímetro *Metrom*[®] 712 equipado com sensor de temperatura utilizando intervalo de medida de 400 ms. Como as medidas são feitas em condutividade AC a seleção de frequência foi mantida no automático, onde o aparelho seleciona a frequência que melhor estabiliza o sinal de condutividade durante a leitura (300 Hz ou 2,4 kHz).

Para efeito de comparação foi utilizada uma solução de HNO₃ regulada para o mesmo pH das amostras de EDL-MF. Esta solução pode ser considerada como um “branco” da amostra, ou seja, apenas o eletrólito sem as partículas.

A figura 3.3 apresenta as medidas de condutividade obtidas para o branco e para as amostras de EDL-MF a 1%:

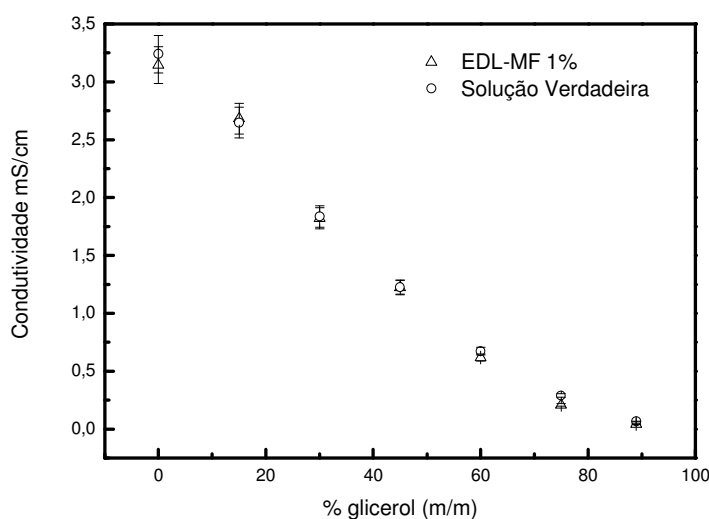


Figura 3.3: *Medidas de condutividade elétrica AC em diversas concentrações de glicerol para o branco e para as amostras de EDL-MF a mesmo pH.*

A figura 3.3 mostra que tanto no caso da amostra de EDL-MF quanto no branco, a condutividade AC diminui com o aumento da viscosidade, como discutido nas seções 4.3 e 4.4 deste capítulo. Contudo, observa-se que os valores de condutividade AC medidos, tanto para o EDL-MF quanto para o branco, são muito próximos, respeitando um erro aleatório⁴ de 5%. Em tese poderíamos considerar que, dado as dimensões e características elétricas distintas das nanopartículas em relação aos íons solvatados, um aumento na viscosidade do meio poderia de certa forma acarretar diferentes dinâmicas translacionais em presença de um campo elétrico. Como conseqüência, um perfil diferente para a amostra, em relação ao branco, deveria ser esperado com respeito a queda dos valores de condutividade em função do aumento da viscosidade do meio e isto não foi verificado em nosso experimento. Desta forma, não fica evidente a contribuição das nanopartículas para a condutividade elétrica AC da dispersão. Estes resultados estão em bom acordo com as conclusões do experimento apresentado e discutido na seção 5.1 deste capítulo.

6 Conclusões

Estudos em birrefringência dinâmica magneto-induzida mostram que variações na viscosidade do meio afetam a dinâmica rotacional das nanopartículas de um EDL-MF, aumentando o tempo de relaxação. Por sua vez, de acordo com modelos teóricos, nanopartículas e íons apresentam comportamentos distintos com relação a sua dinâmica translacional quando considerado agora o campo elétrico e que também é afetada pelo aumento da viscosidade. Baseados nestes fatos, experimentos de condutividade AC em função da viscosidade do meio levados a cabo neste trabalho não revelaram perfil distinto entre as medidas para a dispersão coloidal e o eletrólito puro. Também, medidas da condutividade em amostras de EDL-MF floculadas não evidenciaram a contribuição das nanopartículas para a condução elétrica da dispersão quando comparadas àquelas realizadas para o respectivo sol.

Finalmente, os resultados obtidos a partir dos experimentos discutidos neste capítulo validam as aproximações consideradas em estudos anteriores, nos quais se verificou que a contribuição das nanopartículas magnéticas na condutividade elétrica de um EDL-MF era negligenciável se comparada à contribuição dos íons¹⁷.

7 Referências Bibliográficas

- [1] Weilong, C.; *Phys. Rev. B.* **1993**, 47, 2551.
- [2] Hamonay, E.; Tese de Doutorado de Estado, Univesidade Paris VI, França, 1998.
- [3] Bacri, J.C. ; Dumas, J. ; Gorse, D. ; Perzynski, R.; Salin, D.; *J. Physique Lettres.* **1985**,46, L119.
- [4] Campos, A. F. C.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2005.
- [5] Bacri, J.C.; Gorse, D.; *J. Phys. France.* **1983**, 44, 985.
- [6] Berejnov, V.; Bacri, J. C.; Cabuil, V.; Perzynski, R.; Raikher Y. L.; *Europhys. Lett.* **1998**, 41, 507.
- [7] Wilhelm, C.; Gazeau, F.; Roger, J.; Pons, J.N.; Salis, M.F.; Perzynski, R.; Bacri, J.C.; *Phys. Rev. E.* **2002**, 65, 31404.
- [8] Ferré, J.; Gehring, G.A.; *Rep. Prog. Phys.***1984**, 47, 513.
- [9] Dubois, E.; Tese de Doutorado de Estado, Univesidade Paris VI, França, 1997.
- [10] Ferré, J.; Gehring, G.A.; *Rep. Prog. Phys.***1984**, 47, 513.
- [11] Hasmonay, E.; Dubois, E.; Bacri, J. C.; Perzynski, R.; Raikher, Y. L.; Stepanov, V.I.; *Eur. Phys. J. B.* **1998**, 5, 859.
- [12] Benoit, H.; *Ann. Phys. Paris*, **1951**, 12, 6.
- [13] Sousa, E. C.; Tese de Doutorado de Estado, Univesidade Paris VI, França, 2007.
- [14] Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, Oxford University Press: Oxford, 1994.
- [15] Dean, J. A. (Editor); *Lange's Handbook of Chemistry*, Mc-Graw-Hill Book Company: New York, 1973.
- [16] Brett, C.M.A. *Electrochemistry: principles, methods and applications*. Oxford, 1993.
- [17] Tourinho, F. A.; Campos, A. F. C.; Aquino, R.; Lara, M. C. F. L.; Silva, G. J.; Depeyrot J.; *Braz. J. of Phys.* **2002**, 32, 501.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

No primeiro capítulo apresentamos as etapas envolvidas na síntese de partículas magnéticas, em tamanhos nanométricos, destinadas à elaboração de fluidos magnéticos do tipo EDL à base de nanopartículas de ferrita. Ainda, demonstramos que podemos sintetizar nanopartículas de ferritas de cobalto do tipo espinélio e dispersá-las em meio ácido graças a uma estratégia “núcleo-superfície” de composição química. Tal estratégia foi imposta pela instabilidade química das nanopartículas em meio ácido. Em seguida, apresentamos as características cristalográficas das ferritas que foram elencadas sob a forma de material maciço. Além disso, apresentamos as características estruturais e morfológicas da amostras que foi objeto de estudo neste trabalho. Neste caso, é importante destacar que as nanopartículas que compõem os colóides magnéticos apresentam forma aproximadamente esférica, como pode ser comprovado pelas micrografias obtidas por MET. Por fim, apresentamos o modelo de composição química do tipo *core-shell* que leva em conta um núcleo de ferrita estequiométrica envolvido por uma camada superficial de óxido de ferro, de composição média $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$, que permite avaliar de forma satisfatória a fração volumétrica em material magnético. Neste contexto, utilizamos a espectroscopia de absorção atômica e o método de adição padrão para determinar as concentrações molares de Fe e Co na amostra sintetizada neste trabalho. O valor da fração volumétrica do colóide magnético foi então determinado e a razão superfície/partícula foi encontrada como sendo da ordem de 14%.

No que concerne à origem da carga das nanopartículas de EDL-MF, inicialmente, evidenciamos que esses materiais comportam-se como uma mistura de ácidos forte e fraco diprótico, relacionados ao seio da dispersão coloidal e à superfície da nanopartícula, respectivamente. Assim, as propriedades ácido-base de *Brønsted* da superfície mostraram que o processo de carregamento da partícula envolve um mecanismo de transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão, segundo equilíbrios termodinâmicos. O emprego de uma estratégia desenvolvida pelo GFC-UnB, baseada em medidas eletroquímicas, permitiu deduzir a concentração dos sítios superficiais carregados das nanopartículas de EDL-MF e, desta forma, determinar o valor de saturação da densidade superficial de carga e os valores das constantes termodinâmicas associadas aos equilíbrios. Ainda, a partir do modelo de dois *pK*'s (*Two pK Model*), estabelecemos a especiação dos sítios superficiais em função do pH da dispersão, em que foi possível se determinar os

domínios de estabilidade coloidal do sistema bem como se caracterizar a pH-dependência da densidade superficial de carga.

Com relação aos aspectos gerais de estabilidade coloidal, nesta dissertação utilizamos um potencial DLVO estendido (X-DLVO) para simular a ação conjunta das interações atrativas de *van der Waals* e dipolar magnética com a repulsiva do tipo eletrostática no sistema. O perfil do potencial de interação de par calculado foi empregado como subsídio na investigação das transições de fase pH-dependentes. Como marca das propriedades ácido-base da superfície das nanopartículas, a densidade superficial de carga revelou-se um parâmetro de ajuste fino do potencial repulsivo interpartícula. Dessa forma, monitorando-se experimentalmente a carga das partículas de EDL-MF estabilizados em meio ácido, foram evidenciadas três fases distintas: sol em pH's baixos, coagulada em pH's próximos à neutralidade e uma fase gel tixotrópica em pH's intermediários às fases anteriores. A partir dos cálculos efetuados, foi possível destacar que a fase sol é mantida devido à existência de uma alta barreira de energia, associada ao valor de saturação da carga superficial das nanopartículas. Para $3,8 < \text{pH} < 5,2$, a caracterização da fase gel pôde ser associada a uma transição de fase reversível decorrente da redução da densidade superficial de carga em 50% de seu valor de saturação, que implicou a presença de um mínimo secundário cuja profundidade aumentou com a elevação do pH, permitindo um efeito de agregação leve (gelificação). A fase coagulada, evidenciada em $\text{pH} > 5,2$, em meio ácido, pôde ser explicada pelo decréscimo abrupto e simultâneo da altura da barreira de energia e da carga superficial das nanopartículas, de modo que as flutuações térmicas tornam-se suficientes para induzir uma rápida separação de fase líquido-sólido, macroscopicamente nítida. Vale ressaltar que nessa transição de fase irreversível as partículas mantiveram-se fortemente agregadas e não se redispersaram, salvo quando um acondicionamento experimental, que incluiu a supressão da fase sobrenadante e o ajuste de pH, foi efetuado.

Experimentos em birrefringência dinâmica com a adição de glicerol para aumentar a viscosidade do meio mostram que a dinâmica rotacional das nanopartículas de um EDL-MF é afetada pela viscosidade, aumentando o tempo de relaxação. Estes estudos deixam claro que a introdução de glicerol não compromete a estabilidade coloidal do sistema. Modelos teóricos demonstram que a viscosidade

também influencia a mobilidade de íons e partículas em solução. Nesse sentido, os experimentos realizados permitem constatar que a condutividade AC da amostra de EDL-MF diminui com o aumento da viscosidade. No entanto, os experimentos realizados evidenciam que não é possível diferenciar entre o comportamento de uma amostra de EDL-MF e o de uma solução de ácido nítrico sem a presença de partículas. Experimentos efetuados com amostras de EDL-MF floculadas também não permitiram tirar conclusões definitivas acerca da contribuição das nanopartículas para a condutividade elétrica AC da dispersão.

Dessa maneira, os resultados obtidos a partir dos experimentos discutidos neste capítulo validam as aproximações consideradas em estudos anteriores, nos quais se verificou que a contribuição das nanopartículas magnéticas na condutividade elétrica de um EDL-MF era negligenciável se comparada à contribuição dos íons.

A condução elétrica em soluções verdadeiras de eletrólitos já está bem compreendida e os formalismos para a sua descrição muito bem estabelecidos na literatura. No entanto, no caso das dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas em meio aquoso, a compreensão dos fenômenos de transporte de massa seja por migração, difusão ou convecção ainda é incipiente, principalmente pelo fato de que a preparação destes sistemas em sua fase sol ainda é um desafio tecnológico. Os resultados deste trabalho de dissertação de mestrado vêm dar os primeiros passos para uma melhor compreensão dos fenômenos de migração neste tipo de sistema. Como perspectivas pretendemos continuar investigando a condução elétrica da amostra em função da frequência AC e em presença de um campo magnético. Em seguida iremos também investigar o efeito da concentração das nanopartículas no meio (fração de volume). Também pretendemos explorar nesta mesma direção dispersões coloidais do tipo EDL-MF para diferentes ferritas e diferentes diâmetros.