



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UnB - PLANALTINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

WEBERT COSTA DE MEDEIROS

**UTILIZAÇÃO DE PARÂMETROS QuEChERS NA COMPARAÇÃO DE MÉTODOS
DE DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA ESTRUTURAL DE
NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS**

Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos

BRASÍLIA

2014



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UnB - PLANALTINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

WEBERT COSTA DE MEDEIROS

**UTILIZAÇÃO DE PARÂMETROS QuEChERS NA COMPARAÇÃO DE MÉTODOS
DE DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA ESTRUTURAL DE
NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade de Brasília.

Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos

BRASÍLIA

2014

“Tudo que um homem pode imaginar
outros homens poderão realizar.”

Júlio Verne

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus, pois por meio dele é possível a concretização de grandes obras.

Agradeço ao meu pai Dionizio Araújo por ter me fornecido os subsídios necessários e principalmente, desde o início, ter acreditado em mim.

Agradeço ao Professor Alex Fabiano por ter aceitado me orientar, por compartilhar um pouco de seu conhecimento, pelos ensinamentos, pela paciência e por toda ajuda na elaboração e conclusão deste trabalho.

Agradeço à coordenadora do PPG-CIMA Professora Renata Aquino pelo auxílio nas sínteses do fluido magnético pesquisado bem como por todo o auxílio, compromisso e engajamento com o programa, sem dúvida prestando uma contribuição ímpar com todos os seus alunos.

Agradeço à Professora Elaine Cintra por ter aceitado compor minha banca de Mestrado e pelas contribuições no trabalho final.

Agradeço a minha namorada Lucilene Ribeiro que sempre me apoiou, auxiliou e prestou companhia nos momentos mais difíceis.

Agradeço à secretaria de pós-graduação, especialmente ao Jorivê Sardinha e Aristides Alvares por estarem sempre disponíveis e comprometidos em resolver quaisquer problemas burocráticos que aparecessem.

Agradeço à Professora Cynara Kern por ter me auxiliado em várias etapas da síntese do fluido magnético.

Agradeço ao técnico do laboratório de fluidos complexos do Instituto de Física da UnB Josué de Lima por prestar sempre um auxílio de qualidade a todas as demandas necessárias durante a pesquisa envolvendo o ambiente laboratorial.

Agradeço a todos os professores do PPG-CIMA que de forma direta ou indiretamente permitiram a conclusão de meu Mestrado.

Agradeço aos meus amigos de turma do Mestrado em Ciência de Materiais que me acompanharam nesta importante e inesquecível trajetória.

Agradeço a CAPES pelo fomento necessário para a conclusão deste trabalho.

Finalizando, gostaria de agradecer a minha amiga Daphne Heloísa por ter me colocado nos trilhos deste curso de Mestrado, possibilitando a abertura de um leque de conhecimentos que tanto me interessaram e ainda atrai minha curiosidade, a nanotecnologia.

Dedico este trabalho a todos os meus familiares, amigos e pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para sua conclusão.

Resumo

Nos coloides magnéticos, a densidade superficial de carga das nanopartículas cumpre um papel fundamental não somente na estabilidade coloidal, mas também em diversas aplicações como na absorção celular, entrega de drogas e remoção de poluentes em ambientes aquáticos. A chamada carga estrutural das nanopartículas decorre de um mecanismo de transferência de prótons entre sítios superficiais ativos e o seio da dispersão coloidal, que pode ser controlado pelo pH do meio. Na literatura são conhecidas fundamentalmente apenas duas estratégias para a determinação da densidade superficial de carga estrutural: o Método Potenciométrico Indireto (MPI) e o Método Potenciométrico-Conductimétrico (MPC). Nesse contexto, a presente dissertação teve como objetivo geral a comparação desses dois métodos empregando parâmetros QuEChERS, que avaliam os quesitos rapidez, facilidade, economia, efetividade, robustez e segurança. Para isso, foram determinadas as densidades superficiais de carga estrutural em amostras de coloides magnéticos aquosos à base de nanopartículas *core-shell* do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com tamanho médio de 13,8 nm. Ainda, foi investigada a pH-dependência da carga estrutural com os dois métodos. Nos aspectos rapidez, facilidade e economia, o MPC mostrou-se mais vantajoso que o MPI. Com relação à efetividade, ambos são concordantes na determinação do valor de saturação da carga estrutural, porém o MPI mostra-se mais realístico para descrever a variação da concentração dos sítios superficiais carregados com o pH. Finalmente, quanto à robustez e à segurança ambos os métodos se equivalem.

Abstract

In magnetic colloids, the surface charge density of the nanoparticles plays a key role not only in colloidal stability, but also in many applications such as cellular uptake, drug delivery and removal of pollutants in water environments. The structural surface charge density of nanoparticles arises from a proton transfer mechanism between the active surface sites and the bulk dispersion, which can be controlled by the pH. In the current literature are known basically only two strategies for determining the structural surface charge density: the Indirect Potentiometric Method (IPM) and Potentiometric-Conductimetric Method (PCM). In this context, the main goal of the present work was to compare these two methods using QuEChERS parameters: Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe. For this purpose, we have determined the structural surface charge density of aqueous magnetic colloids samples based on $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ core-shell nanoparticles with 13.8 nm of mean diameter. Moreover, it has been investigated the pH-dependence of the structural charge with both methods. Concerning the parameters Quick, Easy and Cheap, the MPC proved to be more useful than the MPI. With respect to the effectiveness, both methods were consistent in determining the saturation value of the structural charge, but MPI seems to be more accurate to describe the pH-dependence of the concentration of the charged surface sites. Finally, considering the parameters Rugged and Safe both methods are equivalent.

Lista de Figuras

- Figura 1.1:** Esquema de peptização de um S-MF. Quando dispersas em fluidos apolares, somente uma camada de surfactante cerca as nanopartículas, enquanto que em meio aquoso, observam-se duas 13
- Figura 1.2:** Visando o aumento da qualidade de produtos eletrônicos, como auto-falantes, alguns fabricantes investem em pesquisas sobre fluidos magnéticos 14
- Figura 3.1:** Carga estrutural. Em pHs ácidos (1) ou básicos (3), o equilíbrio químico é deslocado para a formação de sítios protonados e desprotonados, respectivamente. Em pH neutro (2) os sítios não possuem carga elétrica 20
- Figura 3.2:** Potencial de par representando resultados do balanço entre interações atrativas e repulsivas para diversos pHs de uma amostra de EDL-MF 23
- Figura 3.3:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de células cancerosas fixadas com nanopartículas de maguemita após incubação²¹. As nanopartículas aparecem com pontos escuros espalhados no citoplasma. Como se pode notar, as nanopartículas com carga superficial positiva (a) e (b) foram muito mais densamente confinadas no interior de diversas vesículas do que as com carga superficial negativa (c) e (d) 24
- Figura 3.4:** Quando não se conhece o PCN do coloide, efetua-se a subtração da curva de titulação do sol (b.1), daquela do meio eletrolítico da dispersão ($\text{KNO}_3 - 0,01 \text{ mol L}^{-1}$), na ausência das partículas (b.2) 28
- Figura 3.5:** Curvas de titulação condutimétrica-potenciométrica simultâneas típicas para uma amostra de EDL-MF. As regiões indexadas por 1,2 e 3 correspondem à região do ácido forte, a região dos sítios anfotéricos e protonados e o excesso de base, respectivamente. Os pontos de equivalência EP_1 e EP_3 são determinados graficamente 30
- Figura 4.1:** Etapas da obtenção das nanopartículas. (1) adição rápida da solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{FeCl}_3$ à solução de NaOH ; (2) lavagem realizada por meio de sucessivas adições de água deionizada e retiradas de sobrenadante com uma adição final de HNO_3 ; (3) última etapa de lavagem após um descanso de 12 horas para retirar o excesso de HNO_3 33
- Figura 4.2:** Tratamento químico superficial. (1) Os cátions Fe^{3+} participam da reação (2) formando uma camada composta por maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que é resistente ao meio ácido protegendo a nanopartícula 34

Figura 4.3:	<i>Estrutura da nanopartícula de acordo com o modelo core-shell: um núcleo de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) recoberto por uma superfície de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)</i>	35
Figura 4.4:	<i>Curva de calibração para o Fe^{3+}. R^2 corresponde ao coeficiente de correlação ...</i>	37
Figura 4.5:	<i>Curva de calibração para o Co^{2+}. R^2 corresponde ao coeficiente de correlação...</i>	38
Figura 4.6:	<i>Caminhos dos raios difratados através dos planos cristalográficos de uma amostra</i>	39
Figura 4.7:	<i>Difratograma da amostra WCo-1</i>	40
Figura 5.1:	<i>Arranjo experimental para as titulações nas faixas ácida e básica</i>	42
Figura 5.2:	<i>Resultado da titulação potenciométrica para as faixas ácida e básica</i>	43
Figura 5.3:	<i>Número de sítios desprotonados e protonados em função do volume, respectivamente</i>	44
Figura 5.4:	<i>pH-dependência da densidade superficial de carga para a amostra estudada calculado por meio do MPI. Em pHs extremos observa-se um aumento no módulo da carga estrutural, portanto, mostrando que os resultados obtidos estão de acordo para curvas potenciométricas indiretas típicas de um EDL-MF</i>	45
Figura 5.5:	<i>Arranjo experimental utilizado no MPC. As leituras foram realizadas com sensores de (1) condutividade e (2) pHmetro, cada qual com seus respectivos (3) termômetros. A amostra (4) permaneceu sob agitação durante as leituras</i>	45
Figura 5.6:	<i>Titulação potenciométrico-condutimétrica para a amostra estudada mostrando as inflexões, que foram determinadas por meio da extrapolação das porções lineares sobre a curva condutimétrica</i>	46
Figura 5.7:	<i>pH-dependência da densidade superficial de carga. Em pHs o a superfície das nanopartículas encontra-se saturada em carga e o nanocoloide encontra-se em equilíbrio termodinâmico (em valores apropriados de força iônica)</i>	47
Figura 5.8:	<i>Titulação potenciométrico-condutimétrica para a amostra estudada com eletrólito de fundo NaNO_3 0,001 mol/L</i>	49
Figura 5.9:	<i>Densidade superficial de carga relativa em função do pH para amostras com eletrólito de fundo (0,01 e 0,001 mol/L) e sem eletrólito de fundo. Os valores de saturação de carga superficial são concordantes, mas a dependência com o pH mostra uma leve diferença</i>	50

Figura 6.1: *Dependência da densidade de carga superficial com pH determinada com ambos os métodos.....* 54

Lista de Tabelas

Tabela 4.1:	Resultados da caracterização estrutural e química da amostra investigada ...	41
Tabela 5.1:	Valores de saturação da densidade superficial de carga em relação às concentrações de eletrólitos para a amostra estudada.....	49
Tabela 6.1:	Valores de saturação da densidade de carga superficial determinada com os métodos em apreço.....	54

Lista de Símbolos

EDL-MF	Fluido magnético com dupla camada elétrica.
U_{vdw}	Potencial atrativo do tipo <i>van der Waals</i> .
U_{mag}	Potencial dipolar magnético.
k_B	Constante de Boltzmann.
ϵ_0	Constante dielétrica do solvente.
e	Carga elementar.
T	Temperatura absoluta.
Ψ_0	Potencial de superfície.
D_L^{-1}	Inverso do comprimento de Debye.
B	Coefficiente adimensional que caracteriza a blindagem na dupla camada elétrica.
σ_0	Densidade superficial de carga.
A	Constante de <i>Hamaker</i> .
γ	Termo de acoplamento magnético.
pH	Potencial hidrogeniônico.
$\equiv \text{MOH}$	Sítio metálico superficial anfotérico.
$\equiv \text{MOH}_2^+$	Sítio metálico superficial protonado.
$\equiv \text{MO}^-$	Sítio metálico superficial desprotonado.
PCNP	Ponto de carga nula.
$\text{p}K_1, \text{p}K_2$	Cologaritmo da constante de equilíbrio do processo de protonação/desprotonação dos sítios superficiais de nanopartículas de EDL-MF no ponto de carga nula.
F	Constante de Faraday.
A_T	Área superficial total das partículas em suspensão.
V	Volume da dispersão.
C_T	Concentração total de sítios superficiais da nanopartícula.
PE_1	Primeiro ponto de equivalência.
PE_2	Segundo ponto de equivalência.
PE_3	Terceiro ponto de equivalência.

σ_0^{sat}	Valor de saturação da densidade superficial de carga.
ϕ	Fração volumétrica.
ϕ_c, ϕ_s	Fração volumétrica do núcleo e da superfície.
d_{rx}	Diâmetro médio das nanopartículas determinado por difratometria de raios X.
λ	Comprimento de onda.
β	Largura a meia altura do pico associado ao difratograma de raio X.
θ	Ângulo de Bragg.
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek.
QuEChERS	Quick, easy, cheap, effective, rugged and safe.

Sumário Geral

1.	INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS.....	11
2.	NANOMATERIAIS MAGNÉTICOS: NANOCOLOIDES E NANOPARTÍCULAS	17
3.	O PAPEL DA CARGA ELÉTRICA SUPERFICIAL NOS NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS	19
3.1.	Estabilidade Coloidal: Carga Estrutural x Carga Efetiva	19
3.2.	Influência da Carga Superficial em Aplicações Nanobiotecnológicas, Ambientais e na Pesquisa Básica.....	23
3.3.	Estratégias de Determinação da Densidade Superficial de Carga Estrutural em Nanocoloides Magnéticos.....	26
3.3.1.	Método Potenciométrico Indireto – MPI	26
3.3.2.	Método Potenciométrico-Conduítmétrico – MPC.....	29
4.	AMOSTRA ESTUDADA	32
4.1.	Síntese e Caracterização Química	32
4.1.1.	Obtenção das Nanopartículas.....	32
4.1.2.	Tratamento Químico de Superfície.....	34
4.1.3.	Peptização das Nanopartículas em Meio Aquoso	35
4.1.4.	Modelo <i>Core-Shell</i> – Determinação da Fração Volumétrica.....	35
4.1.5.	Dosagens Químicas.....	37
4.2.	Caracterização Estrutural	38
4.2.1.	Difração de Raios X	39
5.	POTENCIOMETRIA E CONDUTIMETRIA NA DETERMINAÇÃO DA CARGA ESTRUTURAL DA AMOSTRA ESTUDADA.....	42
5.1.	Utilização do Método Potenciométrico Indireto – MPI	42
5.2.	Utilização do Método Potenciométrico-Conduítmétrico – MPC	45
5.2.1.	Influência da força iônica na determinação da densidade superficial de carga estrutural com o MPC	48
6.	PARÂMETROS QuEChERS: ANÁLISE COMPARATIVA DOS MÉTODOS INVESTIGADOS ..	52

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... 56

1. INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

A necessidade crescente de novas tecnologias tem impulsionado o desenvolvimento científico em diversas áreas nas últimas décadas. Dentro desse contexto, aplicações tecnológicas envolvendo manipulação de átomos ou moléculas em escala nanométrica têm chamado à atenção da comunidade acadêmica devido a novas propriedades e fenômenos observados¹. Essas aplicações e fenômenos são estudados pela nanotecnologia. Apesar de o termo ter sido utilizado pela primeira vez pelo professor *Norio Taniguchi*, em 1974, para descrever as tecnologias que permitem a construção de materiais em escala nanométrica, *Richard P. Feynman* foi o precursor do conceito da nanotecnologia, embora não tenha utilizado este termo em sua palestra para a Sociedade Americana de Física, em 29 de dezembro de 1959, onde apresentou pela primeira vez suas ideias acerca do assunto.

Nano é um prefixo que vem do grego "*nannós*", que significa "excessiva pequenez" e é utilizado para designar a bilionésima parte de algo. Nessa perspectiva, surgem os nanomateriais, com estruturas em escalas que variam de 1 a 1000 nm. O interesse pelos nanomateriais ocorre da possibilidade de manipulação dos átomos ou moléculas formando estruturas em escalas e formatos nanométricos, possível, dentre outros, graças a técnicas de crescimento de materiais, como a epitaxia por feixe molecular, e técnicas de caracterização como a microscopia eletrônica de alta resolução, a luz *síncrotron* e a microscopia de tunelamento. Tintas antirradar, membranas especiais e superfícies autolimpantes, entre outras², são exemplos de aplicações nanotecnológicas. Devido a essas promissoras aplicações, a nanotecnologia é vista como base para a próxima revolução industrial.

Dentro desse contexto estão os fluidos magnéticos (FM), também chamados de ferros fluidos (FF), materiais líquidos a temperatura ambiente que possuem notáveis propriedades magnéticas. Notáveis, pois, um fluido com propriedades magnéticas não é possível de existir na natureza, devido à temperatura de *Curie* (temperatura acima da qual materiais ferromagnéticos se tornam paramagnéticos) ser mais baixa do que o ponto de fusão de materiais ferromagnéticos como ferro, cobalto ou magnetita. Devido ao seu grande potencial tecnológico, os fluidos magnéticos têm sido alvo de pesquisas científicas por diversos laboratórios em todo mundo a fim de dominar os processos de fabricação, compreensão das propriedades ópticas, mecânicas e magnéticas bem como o

desenvolvimento de novos tipos de nanomateriais, com possibilidades de serem empregados na engenharia, área ambiental e biomédica.

Os FF foram desenvolvidos na década de 1960 por *Solomon S. Pappell* a serviço da Agência Espacial Norte Americana (NASA), objetivando o controle de fluidos em ambientes com gravidade zero. Os primeiros fluidos eram constituídos por partículas de magnetita (Fe_3O_4) elaboradas pelo método *top-down*, em que a magnetita era moída até alcançar dimensões nanométricas. Nas décadas seguintes, novas formas de síntese das nanopartículas foram propostas, facilitando o processo de fabricação dos fluidos magnéticos.

No contexto das dispersões, a síntese de fluidos magnéticos busca o compromisso ótimo entre, por um lado elaborar nanopartículas com tamanho suficientemente reduzido a fim de permitir que fiquem suspensas no meio carreador e, por outro, a combinação de parâmetros físico-químicos que possibilitem o balanço entre as interações atrativas e repulsivas, a fim de estabilizar o coloide evitando sua coagulação. A partir de cálculos hidrodinâmicos³ é possível estimar o diâmetro aproximado para partículas dispersas em um meio carreador, que no caso dos ferros fluidos, situa-se entorno de 10 nm. Há de se levar em consideração também as interações do tipo *van der Waals* e dipolar magnética, que são responsáveis pela atração interpartículas. Objetivando a estabilidade do coloide, o monitoramento dos parâmetros físico-químicos determinantes sobre as energias repulsivas é crucial a fim de evitar a descaracterização do material. Conforme a natureza dessa interação repulsiva, estérica ou eletrostática, podem-se peptizar as partículas em líquidos polares ou apolares, o que, em linhas gerais, determina o tipo de ferrofluido que será produzido.

Inicialmente, os fluidos magnéticos eram preparados pela técnica de surfactação (S-MF), onde o mecanismo de elaboração baseia-se na quimiossorção de moléculas com cadeias longas e agentes surfactantes à superfície das nanopartículas. Por um lado, se o líquido carreador for apolar, em contato com este ficam as longas cadeias das moléculas quimiossorvidas, enquanto os grupos polares ligam-se a superfície das nanopartículas. Por outro lado, se o meio for polar, duas camadas de moléculas são formadas, com as cadeias apolares de ambas voltadas umas para as outras. A surfactação cria um impedimento espacial à aglomeração. Geralmente, as partículas dos S-MF são peptizadas em fluidos com baixa polaridade como ácidos oleicos, graxas e outros.

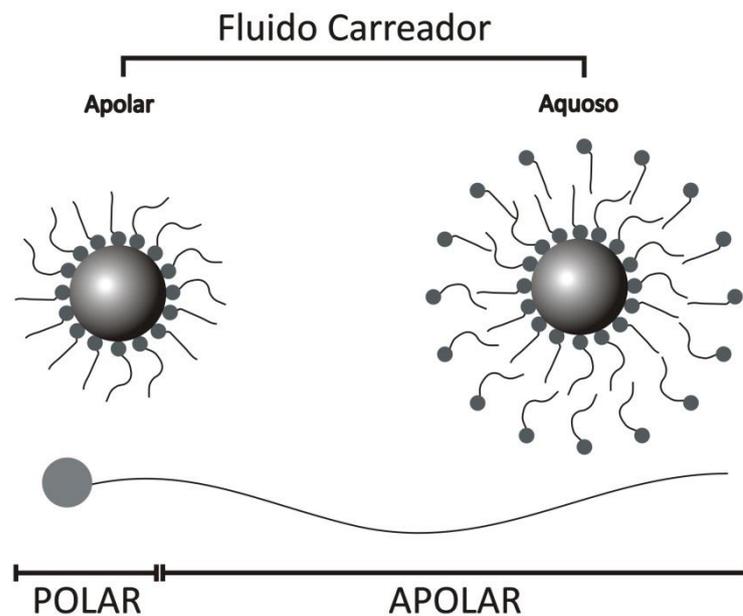


Fig. 1.1: Esquema de peptização de um S-MF. Quando dispersas em fluidos apolares, somente uma camada de surfactante cerca as nanopartículas, enquanto que em meio aquoso, observam-se duas.

Na década de 1980, Massart e colaboradores⁴ propuseram um método de peptização das nanopartículas em meio aquoso, por meio da criação de uma densidade de cargas experimentalmente ajustável à superfície das nanopartículas. A carga superficial é gerada por meio da formação da dupla camada elétrica nas nanopartículas, principal responsável pelas energias repulsivas interpartículas, que é resultado direto das propriedades ácido-base de suas superfícies. A partir desse novo método, toda uma nova categoria de ferros fluidos foi criada, sendo designados como fluidos magnéticos com dupla camada elétrica (*Electric Double Layered - Magnetic Fluids - EDL-MF*) ou nanocoloides magnéticos eletrostaticamente estabilizados ou, ainda, nanocoloides magnéticos aquosos. Diversos aprimoramentos no procedimento de obtenção das nanopartículas permitiram a obtenção de fluidos magnéticos compostos por ferritas de diversos metais da primeira série de transição como cobalto, manganês, zinco, níquel e cobre. E por se apresentarem em meio aquoso, são bem mais versáteis do ponto de vista econômico de aplicações, quando comparados aos surfactados, além de serem considerados promissores em diversas áreas das ciências.

Diversos tipos de fluidos magnéticos têm sido criados para suprir uma gama de aplicações tecnológicas. A NASA, por exemplo, emprega ferros fluidos como selos

magnéticos em eixos rotatórios de satélites e, similarmente, aparelhos sensíveis como centrífugas e discos rígidos têm em sua composição os fluidos magnéticos. Tal emprego é realizado também em tintas magnéticas, pinturas e superfícies inteligentes, em que as propriedades dos ferros fluidos são bem aproveitadas.

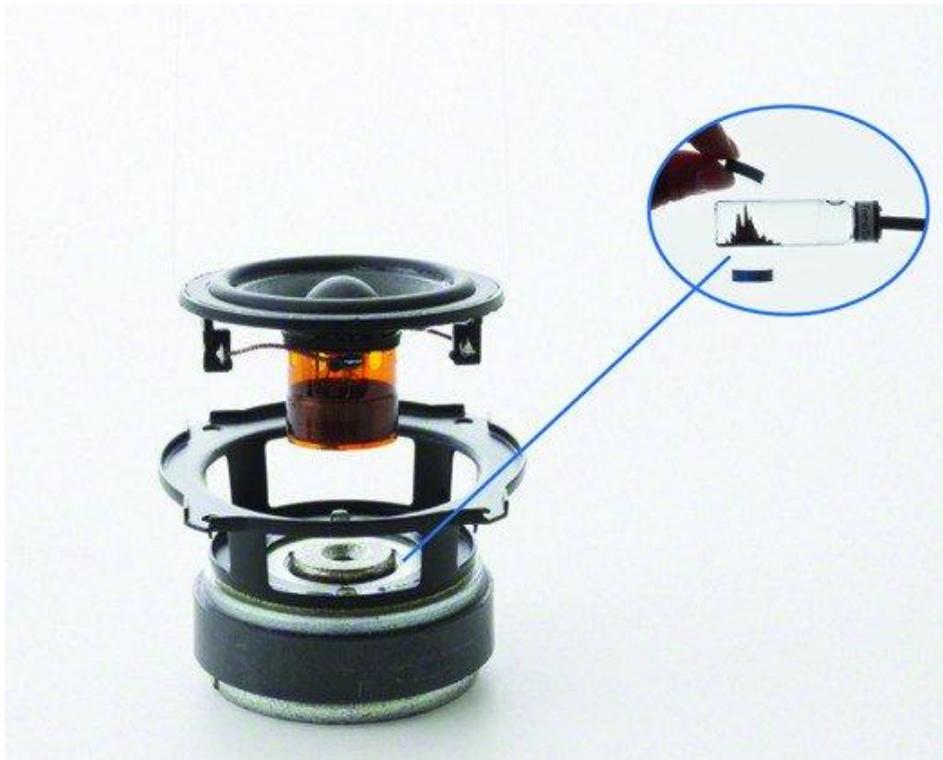


Fig. 1.2: Visando o aumento da qualidade de produtos eletrônicos, como auto-falantes, alguns fabricantes investem em pesquisas sobre fluidos magnéticos.

Retirado de: http://www.pinkjooz.com/wp-content/uploads/2013/08/ferrofluid_magnetic_fluid_speakers.jpg. Acessado em: 04/07/2014 as 01h57.

Sem dúvida, as aplicações mais notórias e promissoras se encontram na área biomédica⁵, onde os fluidos magnéticos têm sido empregados no isolamento de compostos biologicamente ativos⁶, com vantagem sobre outras técnicas devido à rapidez em relação a procedimentos padrão de cromatografia líquida. Somando-se a isso, têm a vantagem de que as moléculas designadas podem ser separadas de amostras que contêm impurezas. Problemas relacionados à administração de drogas já não são mais obstáculos frente à utilização dos ferrofluidos: empregados como vetores magnéticos⁷ permitem uma localização precisa no tecido-alvo superior a 70% da dose aplicada, com mínima toxicidade para o corpo. Do ponto de vista da terapêutica oncológica, os fluidos magnéticos têm se

mostrado promissores. No tratamento de alguns tipos de câncer pode ser realizada a técnica de hipertermia^{8,9}, na qual o tecido-alvo é submetido a campos magnéticos com determinadas frequências, causando uma leve elevação na temperatura, suficiente para eliminar células cancerosas, conservando as saudáveis.

Diante das inúmeras aplicações e possibilidades, o sucesso dos nanocoloides magnéticos é evidente. Muitas pesquisas estão em andamento em todas as partes do mundo, entretanto, não pode ser deixada de lado a importância do controle de sua estabilidade, pois, o bom emprego dos fluidos magnéticos depende crucialmente da conservação de suas propriedades nos mais diversos ambientes. A estabilidade coloidal é monitorada pelo controle de diversos parâmetros, como tamanho das nanopartículas, pH do meio eletrolítico, tipos de eletrólitos dissolvidos, força iônica, temperatura e outros. Contudo, a densidade superficial de carga é o principal parâmetro responsável pela estabilidade coloidal, pois está relacionada diretamente com as repulsões eletrostáticas, fundamentais para conservação de suas características como sol.

Há na literatura atual dois métodos para a determinação da densidade superficial de carga: o Método Potenciométrico Indireto (MPI) e o Método Potenciométrico-Conduítmétrico (MPC). O MPI baseia-se em titulações potenciométricas e a densidade superficial de carga é determinada indiretamente. O MPC utiliza-se de titulações potenciométricas e conduítmétricas simultâneas. Desse modo, diante da importância da densidade superficial de carga para a estabilidade coloidal, o presente trabalho tem como objetivo geral investigar e comparar os métodos de determinação da densidade superficial de carga de nanopartículas empregadas na elaboração de nanocoloides magnéticos eletrostaticamente estabilizados. Serão utilizados critérios como rapidez, facilidade, economia, efetividade, robustez e segurança de acordo com o método QuEChERS.

Inicialmente, será feita uma discussão sobre nanomateriais magnéticos, nanopartículas e nanocoloides magnéticos, destacando suas propriedades e aplicações. No tópico seguinte, será discutido o mecanismo de carregamento da superfície das nanopartículas e as diferenças entre os conceitos de carga estrutural e de efetiva. Ainda serão abordadas as estratégias de determinação da densidade superficial de carga por meio do MPI e MPC.

Na sequência, será apresentada a seção experimental onde se discutirá a síntese, o tratamento químico superficial, a peptização, o modelo de composição química das

partículas além da caracterização química e física da amostra investigada. Em seguida, será feita uma abordagem sobre os procedimentos empregados nos dois métodos. Os resultados obtidos por meio do MPI serão mostrados bem como as etapas para o cálculo da densidade superficial de carga. Para o MPC, analogamente, os resultados serão apresentados no contexto do modelo *two-pK* e a influência da força iônica sobre a carga superficial será discutida. Os perfis das curvas titulométricas serão igualmente expostos e discutidos.

Finalmente serão apresentados e discutidos os parâmetros QuEChERS empregados para a comparação dos métodos abordados na determinação da densidade superficial de carga, o que permitirá se concluir qual deles é mais vantajoso.

2. NANOMATERIAIS MAGNÉTICOS: NANOCOLOIDES E NANOPARTÍCULAS

Com o desenvolvimento das pesquisas no ramo, os nanomateriais magnéticos vêm sendo amplamente empregados nas mais diversas áreas tecnológicas, apresentando sucesso na eletrônica e óptica. Dentre os nanomateriais magnéticos, os ferrofluidos (nanocoloides magnético) constituem uma classe composta por sóis de nanopartículas, geralmente compostos por ferritas, tipo espinélio, dispersas em um meio carreador. São considerados como materiais altamente sofisticados e promissores na área ambiental e no desenvolvimento de materiais biocompatíveis para uso em aplicações biomédicas. Os estudos focam na compreensão do comportamento físico-químico das estruturas complexas que compõem este material. Dentre outras, o entendimento da natureza¹⁰ das nanopartículas e dos materiais que a compõem auxilia no reconhecimento das propriedades químicas, elétricas, ópticas e magnéticas dos fluidos magnéticos.

A característica que mais chama a atenção nas nanopartículas é o fato de poderem ser constituídas de materiais magnéticos, possibilitando seu manuseio à distância a partir de um campo. Atributo bem explorado, por exemplo, no tratamento de tumores cancerígenos. O estudo dos nanomateriais tem recebido cada vez mais atenção pela comunidade científica, pois a constituição de partículas magnéticas em escalas nanométrica leva ao aparecimento de propriedades excepcionais como superparamagnetismo¹¹, anisotropia de origem superficial e os efeitos de confinamento em nanoescala e de superfície, de grande valia para pesquisas biomédicas.

Um importante fator a ser destacado é o tamanho das nanopartículas que são elaboradas em escalas próximas a de proteínas, genes ou vírus (2-100 nm) ao mesmo tempo permitindo sua peptização em líquidos carreadores, constituindo sóis estáveis. Além desses aspectos, pesquisas têm sido direcionadas para a compreensão e desenvolvimento de nanopartículas biofuncionalizadas capazes de vetorizar drogas. Esses aspectos, somados à sensibilidade a campos magnéticos, possibilitam sua aplicação em tratamentos de enfermidades que atacam áreas específicas no corpo.

Outro aspecto a ser observado é a elevada área superficial das nanopartículas, que quando dispersas em líquidos carreadores, podem servir de plataforma para reações dos

mais diversos tipos, podendo ser utilizados como veículo para várias outras classes de compostos ou medicamentos. Os nanocoloides magnéticos têm sido foco de estudos, dentre outros motivos, por apresentar fluidez ao mesmo tempo em que possuem propriedades magnéticas, fato não observado na Natureza.

As nanopartículas que compõem os coloides magnéticos são classificadas como ferritas, compostas de cátions metálicos divalentes M^{2+} ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn}$) e íons de Fe^{3+} . Essas partículas cristalizam-se numa estrutura do tipo espinélio, que se caracteriza pelo empacotamento cúbico compacto de 64 íons divalentes de oxigênio (O^{2-}) gerando 64 interstícios, ou sítios, de simetria tetraédrica (A) e outros 32 de simetria octaédrica (B). No caso, os cátions metálicos ocupam 1/8 dos interstícios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos. A fórmula química cristalográfica, que fornece a composição mais fiel da estrutura, é dada por $\left[\left(M_x^{2+} \text{Fe}_{1-x}^{3+} \right)_A \right] \left[\left(M_{1-x}^{2+} \text{Fe}_{1+x}^{3+} \right)_B \right] \text{O}_4^{2-}$, em que x é o fator de ocupação, isto é, a porcentagem de preenchimento dos sítios pelos diferentes cátions.

Na área militar, os fluidos magnéticos foram e são utilizados em aeronaves invisíveis do tipo *Stealth*. Hoje em dia são aplicados em impressoras que utilizam tintas magnéticas, juntas e selos magnéticos para eixos rotatórios adaptados a lâmpadas, tubos de raios X e sistemas de robôs. São utilizados também em dispositivos acústicos de uso doméstico como alto-falantes, por exemplo. Recentemente estão sendo empregados no diagnóstico de tumores por imagem de ressonância magnética (MRI) ou radioterapia. Diante de todos os empregos dos nanocoloides magnéticos aquosos, o estudo de suas propriedades torna-se necessário em vista da demanda crescente do mercado por tecnologias de ponta. O sucesso e empregabilidade do material dependem da carga superficial, que é fundamental para a conservação das características do nanocoloide magnético, conforme será discutido a seguir.

3. O PAPEL DA CARGA ELÉTRICA SUPERFICIAL NOS NANOCOÍDES MAGNÉTICOS

A carga elétrica superficial nos colóides magnéticos dispersos em meio aquoso, sem o uso de surfactantes ou funcionalizantes, é gerada a partir de um equilíbrio ácido-base de Bronsted entre a superfície das nanopartículas e o seio da dispersão. Dessa forma, o potencial de interação interpartícula pode ser ajustado pela magnitude da carga superficial, o que a torna um parâmetro extremamente importante no monitoramento da estabilidade coloidal dos EDL-MF¹².

Neste tópico, será abordada, primeiramente, a contribuição das cargas estrutural e efetiva na estabilidade coloidal. Em seguida a influência da carga superficial em aplicações nanobiotecnológicas, ambientais e na pesquisa básica e, por último, os métodos de determinação da densidade superficial de carga.

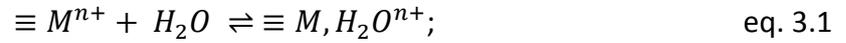
3.1. Estabilidade Coloidal: Carga Estrutural x Carga Efetiva

De forma geral, a estabilidade é um requisito fundamental para a aplicação dos materiais coloidais. No caso dos nanocolóides magnéticos, devido a sua importância em aplicações biomédicas, industriais e ambientais, a estabilidade desses sistemas deve ser monitorada a fim de evitar fenômenos de aglomeração¹³. Nos EDL-MF, essa estabilidade decorre de um complexo balanço de interações atrativas do tipo *van der Waals* e dipolar magnética e de interações repulsivas eletrostáticas. Nesse sentido, o controle de parâmetros experimentais como temperatura, campo magnético, pH do meio e força iônica, permite a indução de transições de fase do tipo gás-líquido e fluido-sólido nesses materiais^{14,15,16}.

Em todo caso, o parâmetro de ajuste fino da estabilidade em colóides do tipo EDL é a carga superficial das nanopartículas, que pode ser monitorada pelo pH e pela força iônica da dispersão. Nesse contexto, há duas formas fundamentais de exprimir os mecanismos de formação da carga superficial: As densidades superficiais de cargas estrutural e efetiva:

- A densidade superficial de carga estrutural (σ_0) é referida na literatura como sendo a carga real da superfície das nanopartículas, formada por meio de reações de

protonação/desprotonação dos sítios superficiais¹². Os cátions dos metais de transição (M) podem formar, por meio das reações de aquação, sítios superficiais de acordo com o equilíbrio esquemático:



e podem sofrer as seguintes reações de hidrólise:

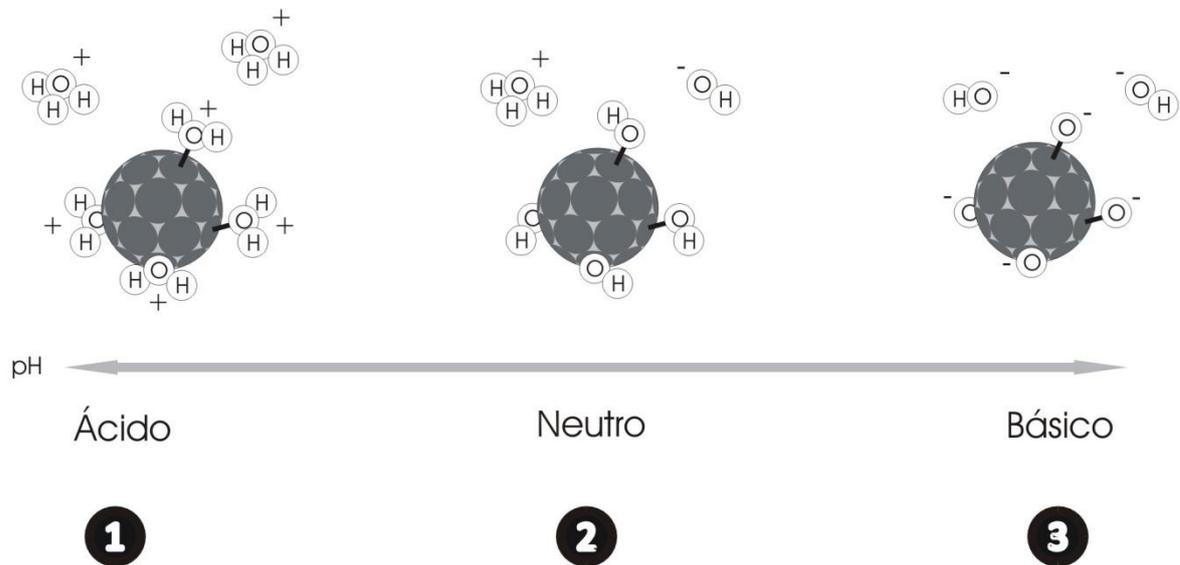
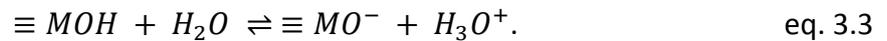
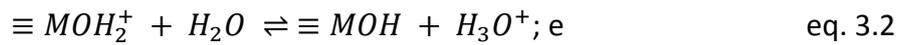


Fig. 3.1: Carga estrutural. Em pHs ácidos (1) ou básicos (3), o equilíbrio químico é deslocado para a formação de sítios protonados e desprotonados respectivamente. Em pH neutro (2) os sítios não possuem carga elétrica.

De acordo com o modelo de 2-pKs (*two-pK model*), os sítios superficiais comportam-se como um ácido fraco diprótico de *Brønsted* (figura 3.1), em que pK_1 e pK_2 são as constantes termodinâmicas relativas aos equilíbrios e dependem, fundamentalmente, da natureza da superfície das nanopartículas ($pK = -\log K$). Quando a totalidade dos sítios está na forma de $\equiv MOH$ o pH do meio corresponde ao ponto de carga nula (PCN). Nesse sentido, os sítios estão protonados ($\equiv MOH_2^+$) para $pH < PCN$ e desprotonados ($\equiv MO^-$) para $pH > PCN$.

- A densidade superficial de carga efetiva (σ_e) é consequência da acumulação de contraíons próximos à superfície das nanopartículas (*ion condensation*). Esses íons, situados antes do plano de cisalhamento na dupla camada elétrica, causam um efeito de blindagem (*screening effect*) reduzindo substancialmente a carga estrutural das nanopartículas. Desse modo, em geral a carga efetiva apresenta módulo menor que a carga estrutural e é ela que caracteriza a repulsão eletrostática entre partículas.

Para os coloides magnéticos aquosos, o modelo DLVO estendido (X-DLVO) é comumente empregado para interpretar a estabilidade do sistema. Nesse modelo, ao potencial DLVO tradicional, que considera apenas as interações atrativas de *van der Waals* (U_{vdw}) e repulsiva eletrostática (U_{ele}), é adicionada uma expressão de energia que contabiliza as interações dipolares magnéticas (U_{mag}). Assim, pode-se interpretar a estabilidade coloidal por meio de um potencial de interação de par $U_T = U_{vdw} + U_{ele} + U_{mag}$.

As interações atrativas entre partículas em fase condensada são norteadas pelas formalizações de *London* para átomos interagentes no vácuo. Essas interações dependem fundamentalmente de seus tamanhos, da distância entre si e da natureza do material componente e podem ser expressas por¹²:

$$\frac{U_{vdw}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left(\frac{2R^2}{D^2 + 4RD} + \frac{2R^2}{(D+2R)^2} + \ln \frac{D^2 + 4RD}{(D+2R)^2} \right), \quad \text{eq. 3.4}$$

em que k_B corresponde à constante de Boltzmann, T à temperatura absoluta, D à distância entre superfícies e R ao raio da nanopartícula.

A magnitude da constante de *Hamaker* A (1.0×10^{-19} J) reflete a contribuição da natureza química das nanopartículas e depende das polarizabilidades das nanopartículas EDL-MF, de ferrita e da permissividade dielétrica do solvente¹⁷.

A contribuição da interação dipolar magnética pode ser calculada considerando a aproximação de campo médio no caso de dispersões cuja concentração permita se considerar o sistema não interativo¹⁸:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma^2}{48\pi^2}, \quad \text{eq. 3.5}$$

em que γ é o acoplamento magnético dependente da distância interpartícula e do momento magnético individual. É importante destacar que todas as interações dependem da geometria da partícula e da distância que as separa¹⁹.

Já a energia de interação repulsiva eletrostática U_{ele} , pode ser calculada a partir de¹³:

$$\frac{U_{ele}}{k_B T} = \frac{64k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_r \pi R^2}{e^2} \tanh \left(\frac{e \Psi_0}{4k_B T} \right)^2 \frac{\exp(-D_L^{-1} D)}{(D+2R)}, \quad \text{eq. 3.6}$$

em que ε_0 corresponde a permissividade elétrica no vácuo, ε_r a constante dielétrica do solvente, e a carga elementar, Ψ_0 o potencial elétrico da superfície e D_L^{-1} o inverso do comprimento de Debye. Expandindo a equação de Poisson-Boltzmann até termos cúbicos, o potencial de superfície Ψ_0 pode ser obtido como¹³:

$$\Psi_0 = \frac{k_B T}{2\sqrt{B}e} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{\sigma_0 e R 2\sqrt{B}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T (1 + D_L^{-1} R)} \right), \quad \text{eq. 3.7}$$

em que o coeficiente adimensional B é dependente da taxa de blindagem ($D_L^{-1} R$) produzido pela dupla camada elétrica difusa e σ_0 é a densidade superficial de carga.

O potencial de par, calculado em unidades de $k_B T$ x distância interpartícula (D), é mostrado na figura 3.2 para uma amostra de EDL-MF, onde é possível notar a presença de dois mínimos, o primário associado a fenômenos de aglomeração irreversíveis (coagulação) e o secundário relacionado a fenômenos de aglomeração leves e reversíveis (floculação). O mínimo primário é antecedido por uma barreira de energia pH-dependente que impede a coagulação das nanopartículas. Nesse contexto, como maior atuante na repulsão interpartículas, a carga superficial é o principal fator responsável pela estabilidade coloidal. Tendo em vista parâmetros como pH, força iônica e temperatura, os EDL-MF podem ser direcionados para diversas aplicações que serão melhor abordadas no próximo tópico.

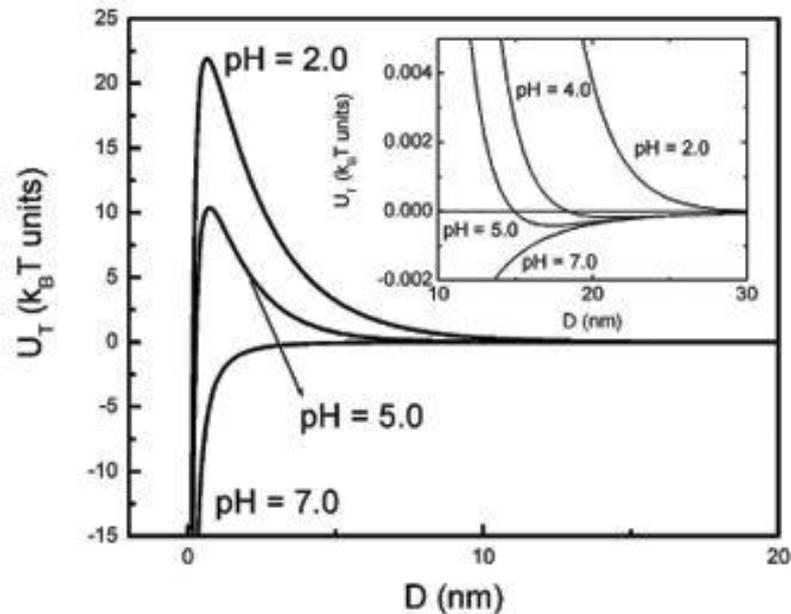


Fig. 3.2: Potencial de par representando resultados do balanço entre interações atrativas e repulsivas para diversos pHs de uma amostra de EDL-MF¹³.

3.2. Influência da Carga Superficial em Aplicações Nanobiotecnológicas, Ambientais e na Pesquisa Básica

Uma das aplicações mais notáveis dos nanocoloides para o homem é o tratamento do câncer. Da descoberta na década de 1950 até a atualidade, pesquisas têm sido direcionadas ao entendimento da hipertermia sobre células cancerosas. Tal técnica consiste no aquecimento desses tipos de células a temperaturas que variam de 41 a 46 °C. Entre os diversos trabalhos publicados na literatura²⁰, a marcação de células tumorais com nanopartículas é um dos mais promissores, pois permite direcionar o tratamento somente para as células afetadas.

De acordo com *Osaka* e colaboradores²¹, a diferença de sinal na carga superficial pode influenciar no tratamento de células cancerosas da mama. A internalização de nanopartículas de magnetita com diâmetro de aproximadamente 40 nm em células normais e cancerosas foi examinada por observação microscópica e citometria de fluxo. Foi demonstrado que a diferença no valor da carga de superfície das nanopartículas de

magnetita provocou uma diferença na eficiência de absorção. As nanopartículas com carga positiva apresentaram maior internalização em células de cancro da mama humana do que as nanopartículas com carga negativa, enquanto que o grau de internalização das nanopartículas positivamente e negativamente carregados em células endoteliais da veia umbilical humana foram quase as mesmas. Outras pesquisas nesse sentido estão sendo feitas principalmente com outros tipos de carcinomas, como o coloretal²⁰ (figura 3.3).

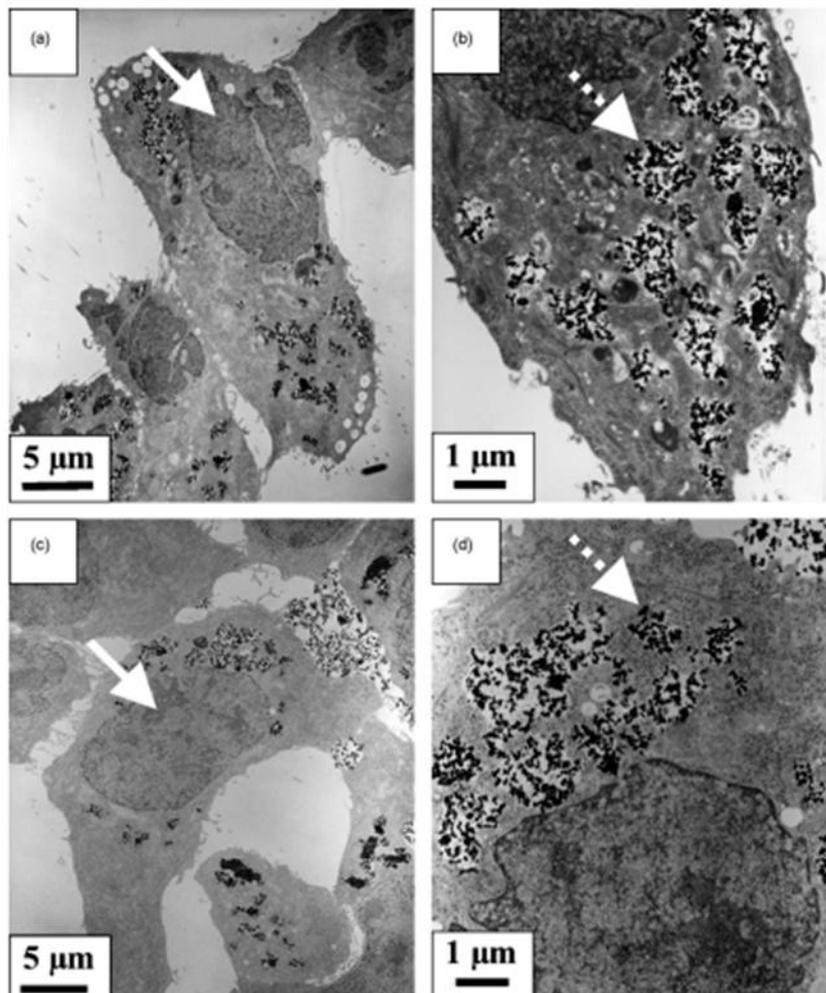


Fig. 3.3: *Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de células cancerosas fixadas com nanopartículas de maguemetita após incubação²¹. As nanopartículas aparecem com pontos escuros espalhados no citoplasma. Como se pode notar, as nanopartículas com carga superficial positiva (a) e (b) foram muito mais densamente confinadas no interior de diversas vesículas do que as com carga superficial negativa (c) e (d).*

As nanopartículas baseadas em ferritas encontram aplicações inclusive no contexto ambiental. De acordo com Campos e colaboradores²², nanopartículas magnéticas funcionalizadas com o ligante tartarato podem ser utilizadas na separação de metais pesados de águas residuais por filtração magnética. No entanto, para sintetizar esses materiais nanosorbentes é necessário se conhecer a pH-dependência da carga superficial das nanopartículas. Assim, acoplando os diagramas de especiação da superfície de partículas de nanoferritas com o do ácido tartárico, os autores conseguiram prever teoricamente o pH ótimo para complexação do ligante à superfície das partículas.

O fenômeno da termodifusão é um tópico de grande interesse no campo da pesquisa em fluidos complexos. De fato, quando uma dispersão é submetida a um gradiente de temperatura, ocorre uma distribuição não homogênea de seus componentes, fenômeno conhecido como efeito Soret. Embora esse efeito seja conhecido há mais de um século, a literatura não provê uma descrição microscópica genérica do fenômeno, o que parece ser dependente do sistema particular sob investigação. Para um dado gradiente de temperatura $\vec{\nabla}T$, o fluxo de massa de soluto \vec{J}_M pode ser descrito pela expressão^{23,24}:

$$\vec{J}_M = -D_M \left(\vec{\nabla}\phi + S_T \phi \vec{\nabla}T \right), \quad \text{eq. 3.8}$$

em que D_M , $\vec{\nabla}T$, S_T e ϕ são o coeficiente de difusão translacional, o gradiente de concentração do soluto (fração volumétrica) o coeficiente de Soret e a fração volumétrica do soluto, respectivamente. S_T é definido como sendo a razão entre os coeficientes de termodifusão e de difusão translacional. Assim, quando $S_T > 0$ as partículas do soluto apresentam comportamento termofóbico, ou seja, movem-se de uma região quente para uma fria. Ao contrário, quando $S_T < 0$ as partículas do soluto apresentam comportamento termofílico, movendo-se de uma região fria para uma quente.

O valor da carga superficial parece desempenhar um papel de grande importância na termodifusão de partículas de nanocoloides magnéticos. Muito recentemente, *Sehnem* e colaboradores²⁵ empregaram a técnica de *Z-Scan* para determinar o coeficiente de Soret em amostras ácidas de fluidos magnéticos à base de nanopartículas core-shell do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, similares às estudadas nesta dissertação. Os resultados revelaram que as

nanopartículas apresentam um comportamento tipicamente termofílico, em bom acordo com a literatura. Os autores propuseram, de forma inédita, uma possível explicação para esse fenômeno, evocando a magnitude da carga superficial das nanopartículas. Eles destacaram que como em regiões de pH ácido o valor de saturação da carga superficial decresce com a elevação da temperatura, o balanço de interações entre as nanopartículas é afetado, de modo que a distância média entre elas diminui nas regiões mais quentes. Em decorrência estabelece-se um gradiente negativo de concentração, ou seja, uma maior fração de nanopartículas encontra-se nessas regiões quentes.

3.3. Estratégias de Determinação da Densidade Superficial de Carga Estrutural em Nanocoloides Magnéticos

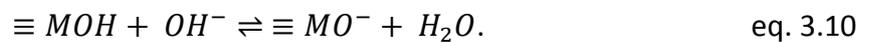
Como já abordado, a carga estrutural é de extrema importância, pois permite o monitoramento da estabilidade coloidal, bem como a indução de transições de fase e o controle das propriedades estáticas e dinâmicas do sistema. Nessa perspectiva, serão abordados neste tópico os dois métodos empregados na determinação da densidade superficial de carga. Primeiramente será visto o método potenciométrico indireto e encerrando o tópico, o método potenciométrico-condutimétrico.

3.3.1. Método Potenciométrico Indireto – MPI

De acordo com a literatura^{26,27,28}, trabalhos mais antigos ainda evocam titulações potenciométricas indiretas do tipo ácido-base na determinação da densidade superficial de carga. Como já destacado, o processo de carregamento na superfície das nanopartículas em meio aquoso envolve equilíbrios de protonação (meio ácido) e desprotonação (meio básico) que são levados em consideração para a determinação da carga superficial.

O cálculo da concentração de sítios protonados ou desprotonados consiste em dois procedimentos titrimétricos indiretos, ambos fundamentados no princípio da

eletroneutralidade. Para o primeiro, é necessário o conhecimento do PCN* : ajusta-se o pH do nanocoloide para o PCN e, em seguida, a amostra é fracionada em duas partes, que são tituladas independentemente, uma com solução padrão de ácido forte e outra com solução padrão de base forte. Para cada adição de titulante é feita a leitura de pH do meio. O número de sítios superficiais carregados é determinado pelo balanço entre a quantidade de titulante adicionada e aquela remanescente na dispersão, levando em consideração a auto ionização da água para cada faixa de pH. Os equilíbrios termodinâmicos envolvidos nesse processo podem ser representados pelas equações a seguir:



Para a faixa ácida, o número de mols de sítios protonados (n_{prot}) pode ser calculado por:

$$n_{prot} = n_{H^+}^{ad} - n_{H^+}^{li} - n_{H^+}^{ne}, \quad \text{eq. 3.11}$$

em que $n_{H^+}^{ad}$, $n_{H^+}^{li}$ e $n_{H^+}^{ne}$, correspondem ao número de mols de H_3O^+ adicionado, livre na dispersão e neutralizado na auto ionização da água, respectivamente.

No caso da faixa básica, o número de mols de sítios desprotonados (n_{desp}) é determinado pela equação:

$$n_{desp} = n_{OH^-}^{ad} - n_{OH^-}^{li} - n_{OH^-}^{ne}, \quad \text{eq. 3.12}$$

em que $n_{OH^-}^{ad}$ corresponde a quantidade de OH^- adicionada, $n_{OH^-}^{li}$ a quantidade livre na dispersão e $n_{OH^-}^{ne}$ a quantidade neutralizada na auto ionização da água.

Portanto, a densidade superficial de carga estrutural (σ_0) pode ser definida como a razão entre a carga proveniente dos sítios superficiais e a área superficial total da superfície das nanopartículas:

* PCN: Abreviação do termo ponto de carga nula. O PCN é o valor do pH que sinaliza o estado mais próximo da neutralidade em se tratando do número de sítios superficiais carregados.

$$\sigma_0 = Fn/A_T, \quad \text{eq. 3.13}$$

em que F corresponde à constante de *Faraday*, A_T a área superficial total das nanopartículas e n ao número de sítios protonados ou desprotonados.

O segundo procedimento titrimétrico é realizado quando não se tem o conhecimento do PCN, em que é necessário fazer a subtração da curva de titulação da dispersão coloidal pela curva de titulação do meio eletrolítico (figura 3.4), cuja diferença corresponde aos sítios carregados e, portanto, à quantidade de sítios superficiais²⁹:

$$\sigma_0 = F/A_T [(C_A - C_B)_{\text{col}} - (C_A - C_B)_{\text{ele}}], \quad \text{eq. 3.14}$$

em que os caracteres col e ele correspondem à dispersão coloidal e ao meio eletrolítico, C_A e C_B são as concentrações do ácido e da base adicionados, respectivamente.

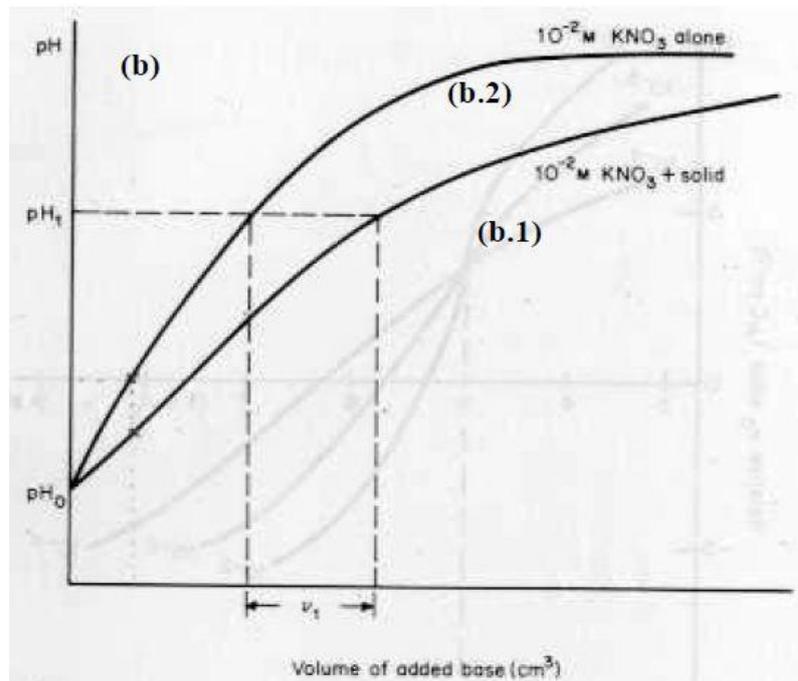


Fig. 3.4: Quando não se conhece o PCN do coloide, efetua-se a subtração da curva de titulação do sol (b.1), daquela do meio eletrolítico da dispersão ($\text{KNO}_3 - 0,01 \text{ mol L}^{-1}$), na ausência das partículas (b.2)²⁹.

3.3.2. Método Potenciométrico-Conduítmétrico – MPC

Curvas de titulação potenciométricas típicas para EDL-MF não apresentam inflexões nítidas, impossibilitando a determinação gráfica dos pontos de equivalência e, portanto, das constantes de equilíbrio envolvidas, pK_1 e pK_2 , bem como da concentração das espécies ácido-base ativas da dispersão.

Nessa perspectiva, Campos e colaboradores¹² propuseram uma abordagem eletroquímica baseada em titulações potenciométricas e conduítmétricas simultâneas utilizando um tratamento matemático exato para determinar a densidade superficial de carga e os pKs referentes aos equilíbrios químicos.

Considerando os equilíbrios de troca de prótons já abordados (equações 3.2 e 3.3), a densidade superficial de carga pode ser escrita como:

$$\sigma_0 = \frac{FV}{A_T} ([\equiv MOH_2^+] - [\equiv MO^-]), \quad \text{eq. 3.15}$$

em que F é a constante de *Faraday*, V o volume da alíquota e A_T a área total da superfície das nanopartículas levando em consideração a quantidade das mesmas bem como seu formato aproximadamente esférico.

Assumindo que C_T seja a concentração total de sítios superficiais, pode-se escrever a expressão da densidade de carga em função das frações molares dos sítios carregados:

$$\sigma_0 = \frac{FV}{A_T} (\alpha_2 - \alpha_0)C_T, \quad \text{eq. 3.16}$$

em que

$$\alpha_2 = \frac{[\equiv MOH_2^+]}{C_T} \quad \text{eq. 3.17} \quad \text{e}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\equiv MO^-]}{C_T}. \quad \text{eq. 3.18}$$

O denominador das equações para determinação de α_n pode ser escrito analogamente ao tratamento matemático empregado para o processo de dissociação de um ácido poliprótico, com n prótons:

$$10^{-npH} + 10^{-[(n-1)pH + pK_1]} + 10^{-[(n-2)pH + pK_1 + pK_2]} \dots 10^{-[pK_1 + pK_2 + \dots + pK_n]}. \quad \text{eq. 3.19}$$

Desta maneira, substituindo as equações 3.17 e 3.18 na equação 3.20, obtém-se uma equação geral que relaciona os pKs e o pH com a densidade superficial de carga.

$$\sigma_0(pH) = \frac{FV}{A_T} \left(\frac{10^{-2pH} - 10^{-(pK_1 + pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH + pK_1)} + 10^{-(pK_1 + pK_2)}} \right) C_T, \quad \text{eq. 3.20}$$

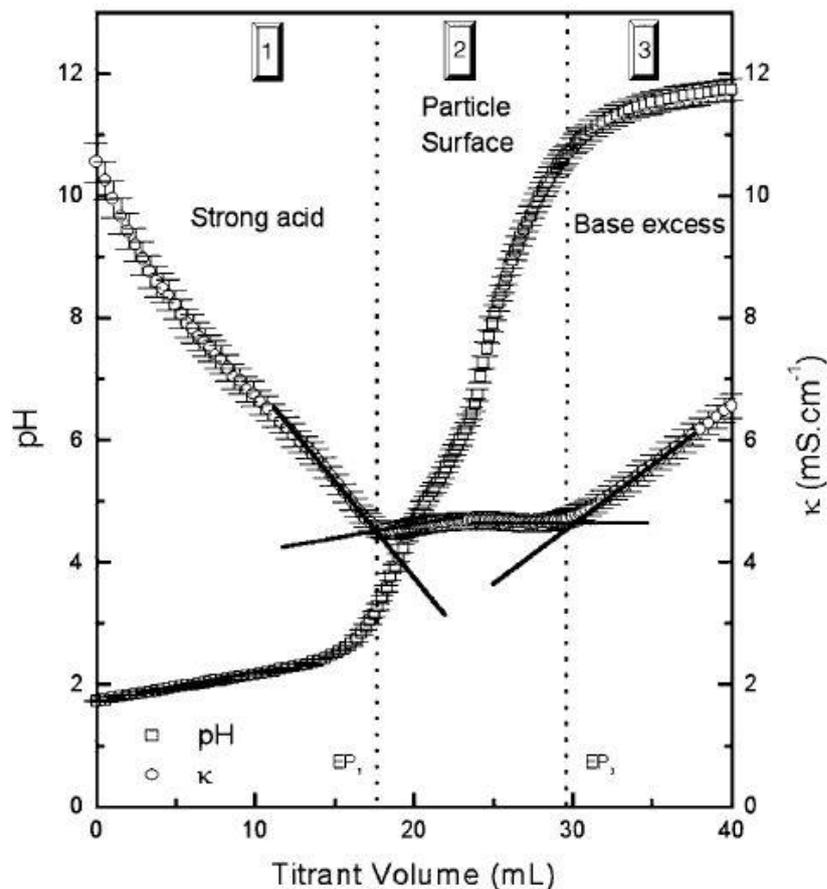


Fig. 3.5: Curvas de titulação condutimétrica-potenciométrica simultâneas típicas para uma amostra de EDL-MF. As regiões indexadas por 1, 2 e 3 correspondem à região do ácido forte, a região dos sítios anfotéricos e protonados e o excesso de base, respectivamente. Os pontos de equivalência EP_1 e EP_3 são determinados graficamente¹².

Já os pKs referentes aos equilíbrios químicos podem ser obtidos por meio de uma análise gráfica realizada em curvas de titulação potenciométrico-condutimétricas simultâneas. A figura 3.5, por exemplo, mostra os resultados de titulações potenciométrica e condutimétrica, realizadas simultaneamente em uma amostra com as mesmas características do EDL-MF estudado. Como pode ser observado, há três regiões distintas delimitadas por duas inflexões na curva condutimétrica que foram determinadas pela técnica de extrapolação das porções lineares da curva (*graphical directions lines*). A primeira região corresponde à titulação do H_3O^+ proveniente do ácido forte utilizado na peptização das nanopartículas, onde é visível a redução da condutividade κ conforme adição de titulante. A segunda região é característica da titulação dos prótons dos sítios superficiais. A terceira região é referente ao excesso de base adicionada, onde resulta em um leve aumento da condutividade à medida que o titulante é adicionado. Por meio dos pontos de inflexão observados na curva condutimétrica e utilizando a curva potenciométrica e a equação de Henderson-Hasselbalch, é possível obter os pKs referentes aos equilíbrios químicos mostrados nas equações 3.2 e 3.3 para o cálculo da densidade superficial de carga.

4. AMOSTRA ESTUDADA

Neste tópico será descrito como a amostra WCo-1 foi sintetizada e caracterizada química e estruturalmente. Primeiramente serão focadas sucintamente sua síntese e composição química, e em seguida, suas características estruturais.

4.1. Síntese e Caracterização Química

Os fluidos magnéticos são formados a partir de partículas em escala nanométrica, com momento magnético, dispersas em um meio carreador³⁰. Inicialmente o processo de obtenção das nanopartículas dependia de uma moagem na presença de surfactantes (método top-down) ainda na década de 60, como proposto por diversos cientistas, tendo como principal uso, o controle de fluidos e combustíveis em foguetes e naves espaciais³¹. Como já abordado, nos anos 80 foi proposto por *Massart* uma nova forma de obtenção das nanopartículas, ao contrário do método anterior, não utilizando moagem, mas sim uma precipitação hidrotérmica, gerando ferritas com diâmetro nanométrico (método bottom-up³²), sendo posteriormente, peptizado.

4.1.1. Obtenção das Nanopartículas

As nanopartículas foram elaboradas a partir da coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino (figura 4.1) de soluções de FeCl_3 e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ em uma proporção de 2:1. A reação ocorreu sob fervura durante 30 minutos em presença de solução de NaOH 2 mol/L. Após a síntese, as nanopartículas foram lavadas duas vezes com água deionizada. Em seguida foi adicionado HNO_3 2 mol/L sendo deixado em descanso por um período de 12 horas. A reação de policondensação que traduz o processo de formação das nanopartículas pode ser generalizada como a equação 4.1.



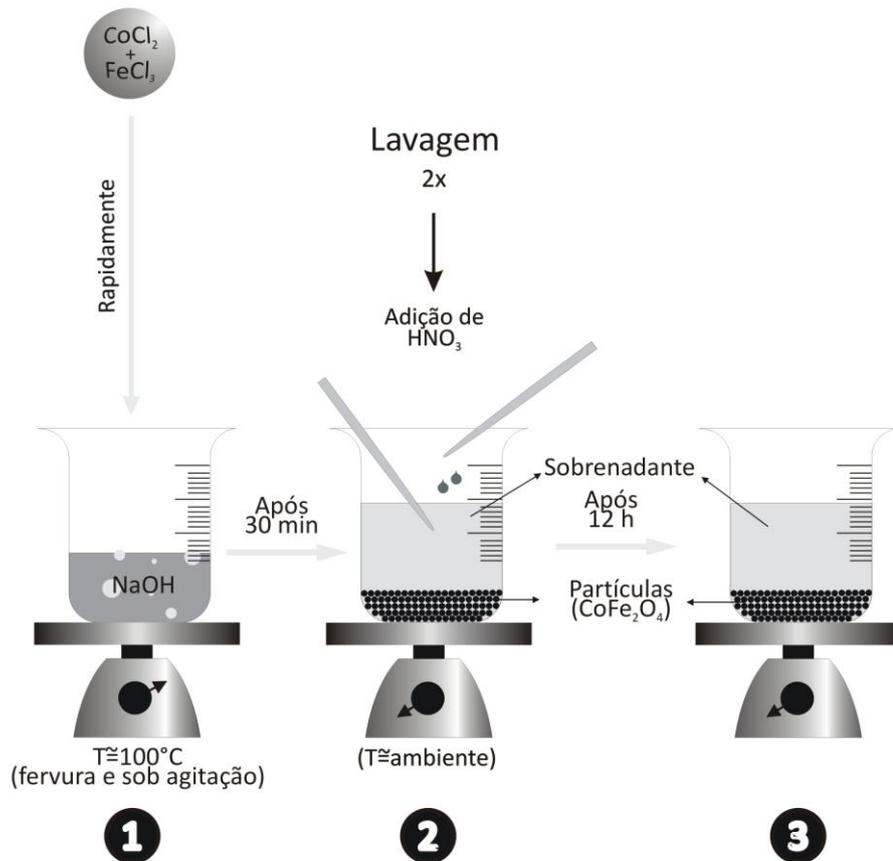
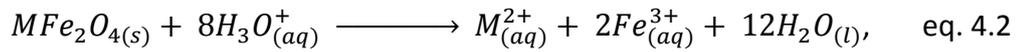


Fig. 4.1: *Etapas da obtenção das nanopartículas. (1) adição rápida da solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{FeCl}_3$ à solução de NaOH ; (2) lavagem realizada por meio de sucessivas adições de água deionizada e retiradas de sobrenadante com uma adição final de HNO_3 ; (3) última etapa de lavagem após um descanso de 12 horas para retirar o excesso de HNO_3 .*

Durante a formação das nanopartículas, ocorrem os fenômenos de nucleação (formação de germes cristalinos) e crescimento cristalino (aumento do tamanho dos cristais) que dependem, dentre outros fatores, da forma como os reagentes são misturados. A nucleação inicia-se logo após a saturação das espécies químicas em meio básico terminando quando suas concentrações tornam-se insignificantes. Em contrapartida, a partir desse ponto, o crescimento cristalino torna-se a etapa predominante³³. Desse modo, os reagentes foram misturados rapidamente, a fim de favorecer a nucleação e a formação de nanopartículas com diâmetros menores.

4.1.2. Tratamento Químico de Superfície

Nanopartículas de ferrita de cobalto são termodinamicamente instáveis em pH baixo, pois sofrem dissolução de acordo com a equação química a seguir.



Para prevenir o ataque ácido, foi efetuado um tratamento químico de superfície³⁴ que consiste em ferver a dispersão coloidal magnética na presença de solução de nitrato de ferro (III) ($Fe(NO_3)_3$) 0,5 mol/L por 15 minutos, seguido de sucessivas lavagens com acetona. Esse tratamento químico de superfície promove a formação de uma camada de $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ que protege as nanopartículas (figura 4.2).

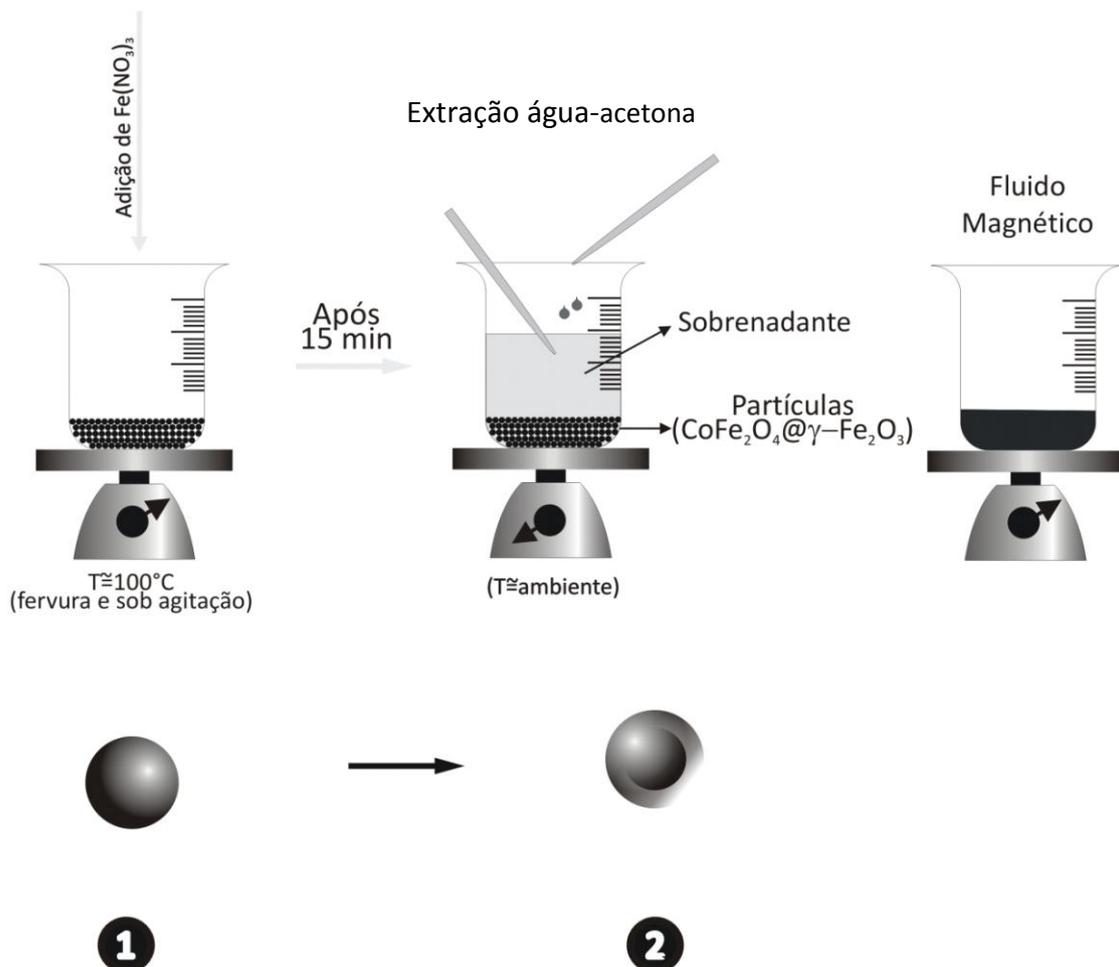


Fig. 4.2: Tratamento químico superficial. (1) Os cátions Fe^{3+} participam da reação (2) formando uma camada composta por maguemita ($\gamma\text{-}Fe_2O_3$) que é resistente ao meio ácido protegendo a nanopartícula.

4.1.3. Peptização das Nanopartículas em Meio Aquoso

Após o tratamento químico superficial, o nanocoloide apresente uma elevada força iônica, e necessita passar por diversas lavagens com água/acetona (sempre sugando o sobrenadante depois da decantação das partículas após cada lavagem) a fim de reduzi-la. Após o ajuste da força iônica a uma faixa apropriada, as nanopartículas formaram um colóide estável com pH próximo a 2.

4.1.4. Modelo *Core-Shell* – Determinação da Fração Volumétrica (ϕ)

Após o tratamento químico superficial, uma camada de maguemita resistente a meios ácidos foi elaborada sobre as nanopartículas. Dessa forma, as partículas não são mais homogêneas, tendo um núcleo e uma superfície com composições estequiométricas equivalentes a CoFe_2O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ respectivamente. Esse modelo de nanopartículas é reportado na literatura como modelo *core-shell*³⁴, que na qual, o diâmetro das nanopartículas é composto pelo diâmetro do núcleo e o dobro da espessura da camada protetora de maguemita (figura 4.3).

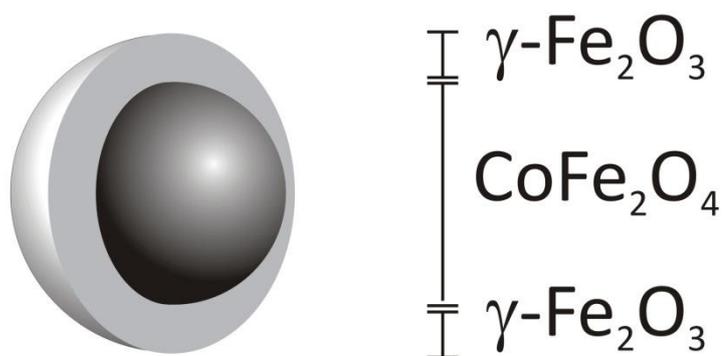


Fig. 4.3: Estrutura da nanopartícula. De acordo com o modelo *core-shell*: um núcleo de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) recoberto por uma superfície de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

A concentração nos EDL-MF é expressa por meio da fração volumétrica ϕ , que relaciona o volume das nanopartículas com o volume do coloide. Com isso, a fração volumétrica das nanopartículas pode ser expressa pelo somatório das frações volumétricas do núcleo (*core*) e da superfície (*shell*) respectivamente (equação 4.3).

$$\phi_{particula} = \phi_{core} + \phi_{shell}, \quad \text{eq. 4.3}$$

Considerando que a fração volumétrica seja o produto entre a concentração de um material e seu volume molar tabelado, o ϕ é determinado considerando o núcleo e a superfície da nanopartícula, por meio da equação 4.4

$$\phi_{particula} = [Co^{2+}]V_M^C + \frac{[Fe^{3+}] - 2[Co^{2+}]}{2}V_M^S, \quad \text{eq. 4.4}$$

em que Co^{2+} corresponde estequiometricamente a concentração do núcleo e $\frac{[Fe^{3+}] - 2[Co^{2+}]}{2}V_M^S$ a concentração da superfície que são determinadas por meio de dosagens químicas.

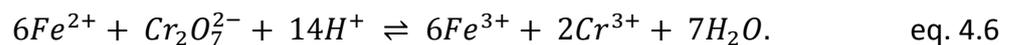
A espessura das nanopartículas pode ser calculada por meio da equação 4.5:

$$e = \left\{ 1 - \left[\left(\frac{1}{\phi_{core}/\phi_{particula}} - 1 \right) \frac{n_{core}}{n_{shell}} + 1 \right]^{1/3} \right\}, \quad \text{eq. 4.5}$$

em que e corresponde à espessura da camada superficial, r ao raio da partícula, e n_{core} e n_{shell} ao número de íons metálicos por malha do núcleo ($CoFe_2O_4$) e da superfície ($\gamma-Fe_2O_3$), respectivamente ($n_{core} = 24$; $n_{shell} = 21,3$).

4.1.5. Dosagens Químicas

As análises químicas do material foram realizadas no Laboratório do Grupo de Fluidos Complexos, localizado no Instituto de Física da Universidade de Brasília. Para a determinação de ferro e cobalto, utilizou-se o método da espectroscopia de absorção atômica (AAS). O espectrômetro utilizado foi o *Thermo Scientific S Series* com chama de ar/acetileno e fluxo mantido em 1 L/min. Para isso, procedeu-se uma pré-determinação da concentração de ferro na amostra por meio da técnica de dicromatometria, a fim de ajustar sua concentração para a faixa ótima de trabalho. Nesse método, a quantidade de matéria total de íons ferro na amostra é obtida por meio da titulação de óxido-redução, com dicromato de potássio como titulante, de acordo com a equação química:



Para a análise no espectrômetro de absorção atômica, as amostras foram preparadas em triplicata, de acordo com o seguinte protocolo: primeiramente, procedeu-se a abertura da amostra pipetando-se 100 μ L do coloide magnético e dissolvendo-os em 10 mL de HCl concentrado sob fervura; em seguida, após a digestão e o posterior resfriamento, a amostra foi diluída com água tipo I na razão 1:100.000.

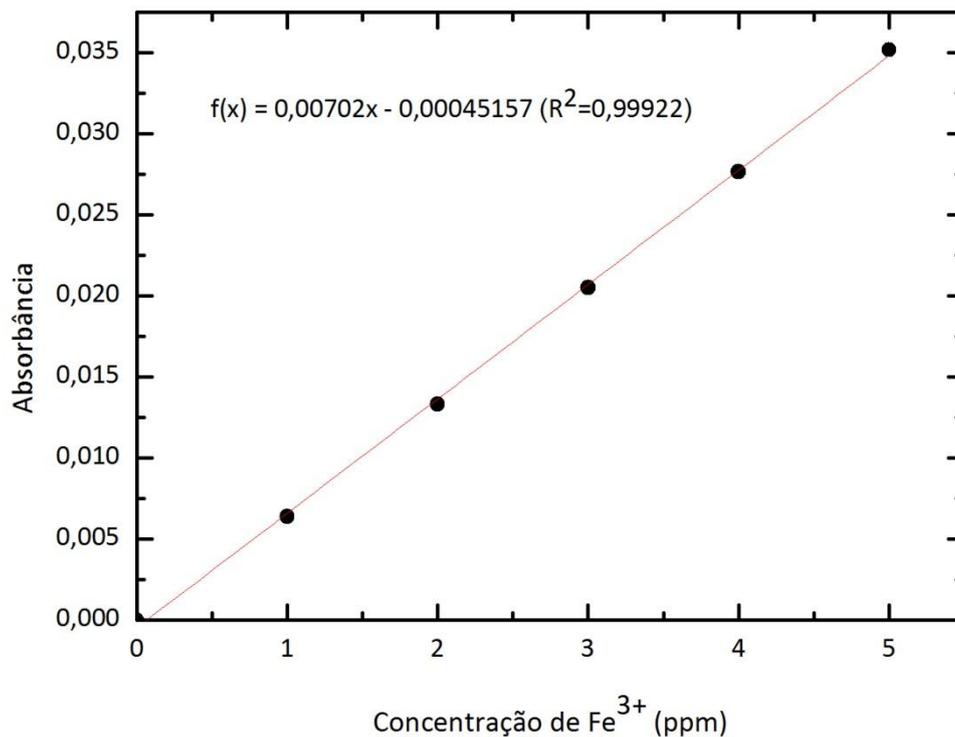


Fig. 4.4: Curva de calibração para o Fe^{3+} . R^2 corresponde ao coeficiente de correlação.

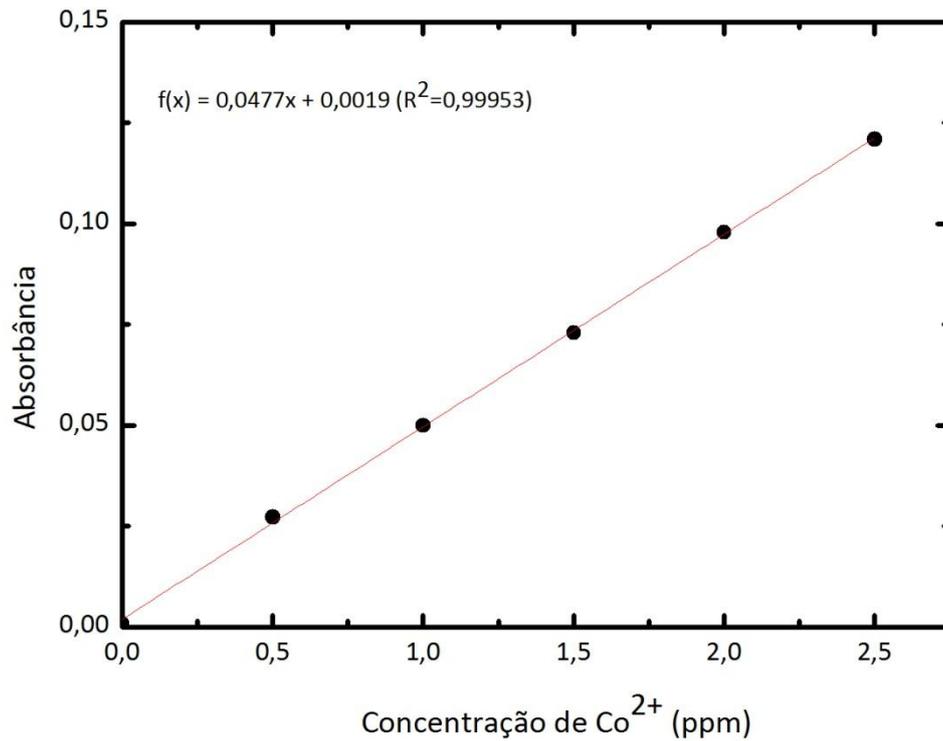


Fig. 4.5: Curva de calibração para o Co^{2+} . R^2 corresponde ao coeficiente de correlação.

Para a determinação de ferro, o comprimento de onda foi selecionado em 372 nm e a altura do queimador em 6,2 mm. Já para a dosagem de cobalto, esses parâmetros foram ajustados em 240,7 nm e 7,8 mm, respectivamente. As soluções-padrão para as curvas de calibração foram obtidas a partir da diluição de padrões comerciais *Merck*[®] de 1000 ppm.

As figuras 4.4 e 4.5 exibem as curvas de calibração obtidas (absorbância *versus* concentração) por ajuste linear e revelam alto valor do coeficiente de correlação. A partir da equação da reta, foram determinadas as concentrações de Fe^{3+} e Co^{2+} iguais a 2,84 ppm e 1,08 ppm, respectivamente.

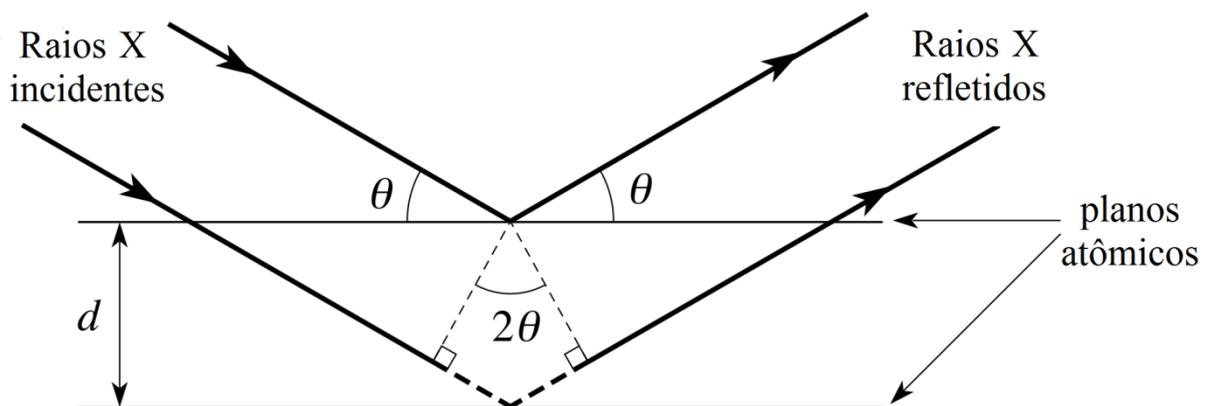
4.2. Caracterização Estrutural

Este tópico trata da caracterização estrutural das ferritas, que foi realizada empregando-se a técnica de difração de raios X, devido a fatores como acessibilidade, efetividade e tempo.

4.2.1. Difração de Raios X

Sólidos cristalinos possuem uma rede tridimensional composta por diversos planos cristalográficos espaçados entre si. As diferentes redes tridimensionais possuem fatores como distâncias interatômicas ou ângulos e o conjunto desses fatores permite distinguir o tipo de estrutura cristalina que um sólido possui³⁵. A difração de raios X (DRX) é uma técnica analítica poderosa que permite a determinação da estrutura dos sólidos através de sua interação com a radiação eletromagnética, gerando padrões de difração característicos para cada tipo de estrutura.

A DRX funciona por meio da interação dos raios X com os planos cristalográficos (figura 4.6), que depende tanto do comprimento de onda utilizado, quanto do tipo de cristal. A utilização dos raios X se deve ao fato de que as distâncias interatômicas são da ordem de *angstroms* (10^{-10} m) tal como seus comprimentos de onda, não sendo eficaz se estes fossem maiores. Como efeito da incidência dessas ondas sobre o sólido, os raios X são desviados em diversas direções após a penetração através das camadas cristalográficas, produzindo um padrão característico para aquela amostra, permitindo a identificação de sua estrutura cristalina.



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

Fig. 4.6: Caminhos dos raios difratados através dos planos cristalográficos de uma amostra.

Retirado de: http://www.met.reading.ac.uk/pplato2/h-flap/phys7_1f_2.png (Com modificações)
Acessado em: 04/07/2014 as 01h33.

As difrações são descritas pela lei de *Bragg*³⁶, que relaciona o ângulo de incidência (ϑ), o comprimento de onda utilizado (λ) e as distâncias interplanares (d_{hkl}) de uma família de planos reticulares $\{hkl\}$:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta, \quad \text{eq. 4.7}$$

em que n representa a ordem de difração expressa em números inteiros e $\text{sen}\theta$ expresso em radianos. Com isso, $2d_{hkl}\text{sen}\theta$ é tratado como sendo a diferença do caminho óptico. Os picos que aparecem no gráfico da DRX permitem sua indexação com os índices de Miller (hkl), com estrutura cúbica com valor médio de aresta correspondente a 0,832 nm, valor bem próximo do valor padrão da American Society for Testing Materials (ASTM) que para uma estrutura cúbica, oferece o valor de 0,833 nm. As distâncias interplanares possuem uma dependência com os índices hkl , que no caso de simetrias cúbicas, podem ser expressas pela equação 4.8.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}, \quad \text{eq. 4.7}$$

em que a representa o parâmetro da rede cristalina (comprimento da aresta da célula unitária). A figura 4.7 exhibe o difratograma da amostra investigada neste trabalho em que é possível verificar suas características e indexar os picos aos seus respectivos índices de Miller.

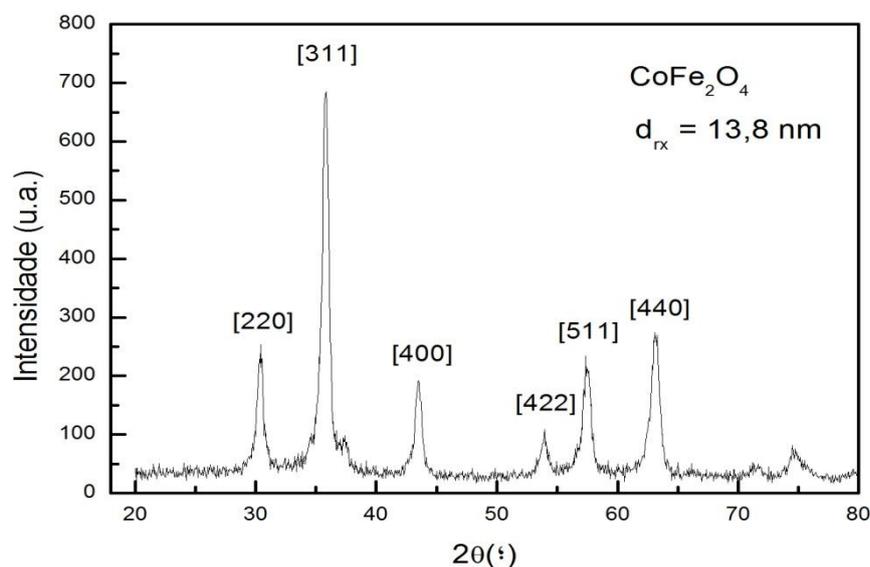


Fig 4.7: Difratograma da amostra WCo-1.

Tabela 4.1: Resultados da caracterização estrutural e química da amostra investigada.

Amostra	d_{rx} (nm)	[Fe³⁺]	[Co²⁺]	ϕ_c (%)	ϕ_s (%)	ϕ (%)	e (nm)
WCo-1	13,80	5,085	1,826	7,95	2,26	10,21	0,61

Infere-se que a estrutura corresponde a uma ferrita do tipo espinélio. Por meio da equação de *Scherrer*³⁷, que relaciona fatores como a largura do pico a meia altura, formato da nanopartícula e comprimento de onda utilizado, é possível determinar o diâmetro médio das nanopartículas

$$d_{rx} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad \text{eq. 4.9}$$

em que d_{rx} corresponde ao diâmetro médio, k a forma geométrica da nanopartícula³⁷, que para um coloide convencional aproxima-se do formato esférico ($k=0,9$), β é a largura a meia altura do pico de difração.

A partir das dosagens químicas e das análises estruturais foi possível exprimir na tabela 4.1 os dados referentes à amostra estudada: d_{rx} , concentrações do Fe e do Co, ϕ_c , ϕ_s , ϕ_p e espessura da camada superficial (e).

5. POTENCIOMETRIA E CONDUTIMETRIA NA DETERMINAÇÃO DA CARGA ESTRUTURAL DA AMOSTRA ESTUDADA

Nesta seção, serão apresentados os resultados da determinação da densidade superficial de carga estrutural das nanopartículas da amostra investigada, utilizando os métodos anteriormente discutidos. Com o MPI foi efetuada somente a titulação potenciométrica, enquanto que, com o MPC, foram efetuadas titulações potenciométricas-condutimétricas simultâneas.

5.1. Utilização do Método Potenciométrico Indireto – MPI

Para a determinação da carga estrutural por meio do MPI, inicialmente foi necessário o ajuste do pH do nanocoloide magnético para o PCN (pH = 7,1). Para isso, foram tomadas duas alíquotas de 40 mL da amostra ($\phi = 1\%$), uma para a titulação na faixa ácida e a outra para a faixa básica. O ajuste de cada alíquota ao PCN foi efetuado por adição de solução padrão de NaOH (0,0997 mol/L). A titulação potenciométrica da faixa ácida foi realizada com solução padrão de HNO₃ (0,103 mol/L), enquanto a da faixa básica foi feita com solução padrão de NaOH.

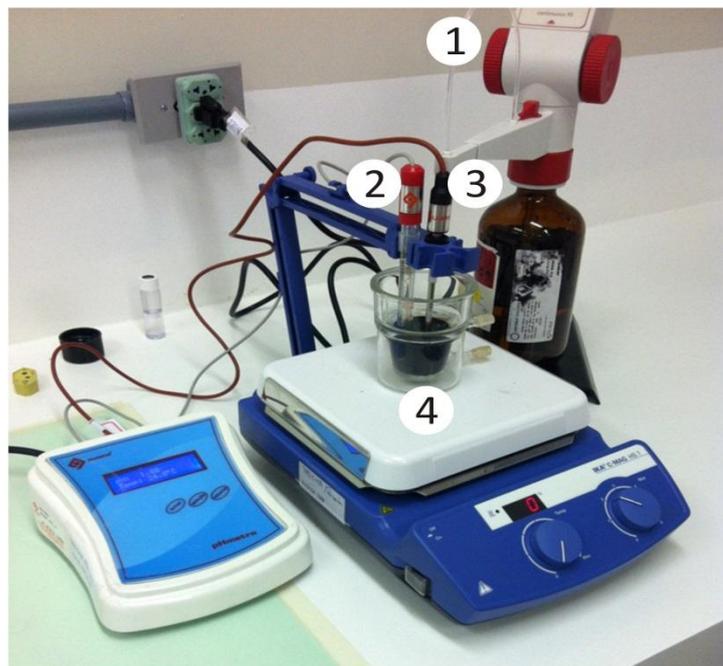


Fig. 5.1: Arranjo experimental para as titulações nas faixas ácida e básica.

A figura 5.1 mostra o arranjo experimental utilizado. Para cada faixa, foram coletados os valores de pH da dispersão coloidal magnética após cada adição de titulante. Os resultados foram acoplados para uma curva única, como mostra a figura 5.2, em que os valores negativos de volume de titulante referem-se à titulação na faixa ácida enquanto os valores positivos estão associados à titulação na faixa básica.

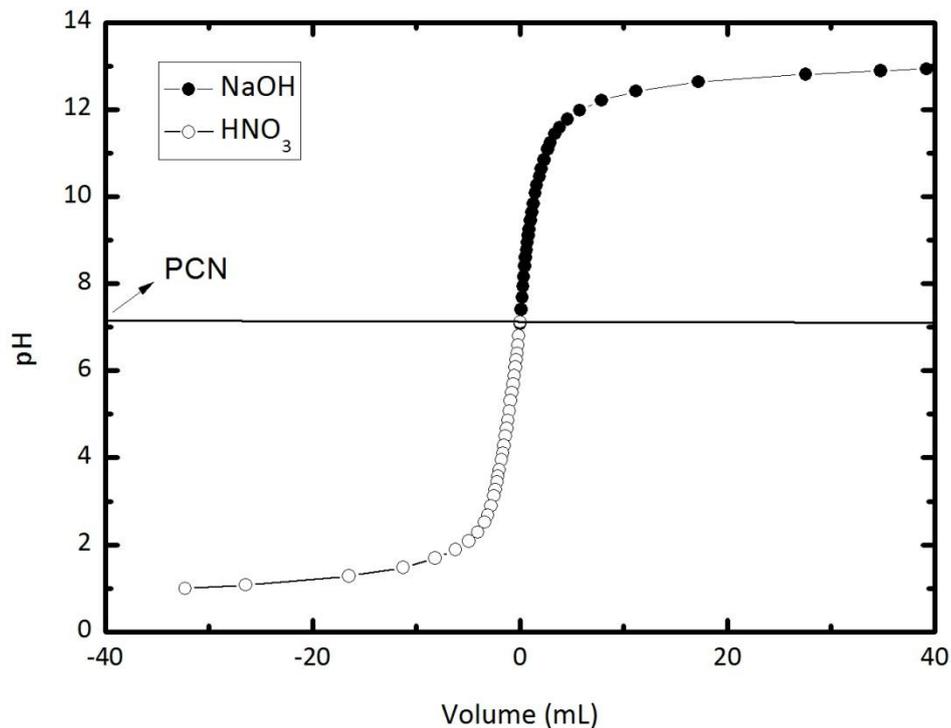


Fig. 5.2: Resultado da titulação potenciométrica para as faixas ácida e básica.

Utilizando as equações 3.11 e 3.12 foram calculados os número de sítios superficiais protonados (n_{prot}) e desprotonados (n_{desp}) em função do volume de titulante adicionado em cada faixa de pH. Como se pode notar na figura 5.3, o número de sítios carregados aumenta linearmente com a quantidade de titulante, tendendo a um valor limite em volumes de titulante próximos a 3 mL. Independentemente da aplicação de modelos teóricos, esse resultado mostra, sem ambiguidade, que a carga estrutural das nanopartículas de EDL-MF apresenta um valor de saturação, diferentemente do que mostram alguns trabalhos publicados na literatura³⁸, em que a densidade de carga diverge em pHs extremos. Na verdade, a saturação em carga superficial decorre de uma limitação física da superfície

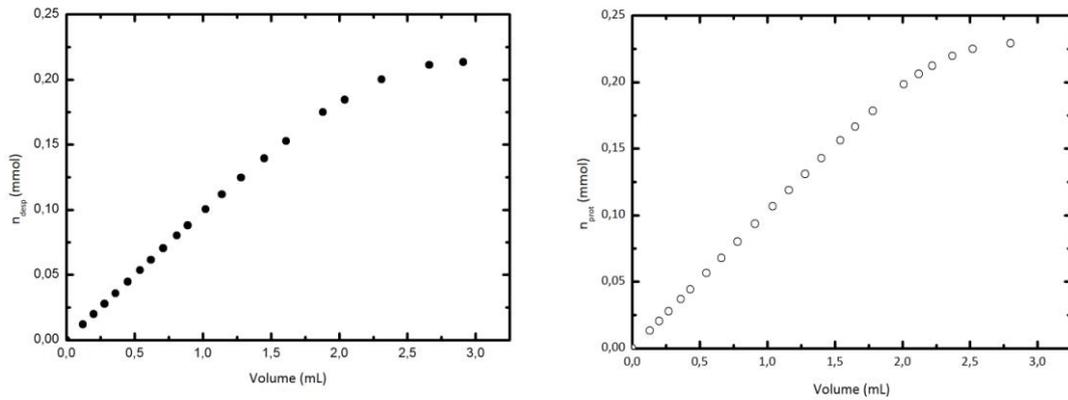


Fig 5.3: Número de sítios desprotonados e protonados em função do volume, respectivamente.

das nanopartículas, pois a quantidade de sítios potencialmente ativos à carga é finita e depende fundamentalmente da natureza químicas dos grupos presentes na superfície bem como da forma da partícula.

Utilizando a equação 3.13 foi determinada a pH-dependência da densidade de carga estrutural (figura 5.4). Nota-se que em pHs neutros, a densidade de carga tende a zero, enquanto para pHs extremos (pH ≤ 3 ou pH ≥ 11) o valor de saturação (σ_0^{sat}) é alcançado.

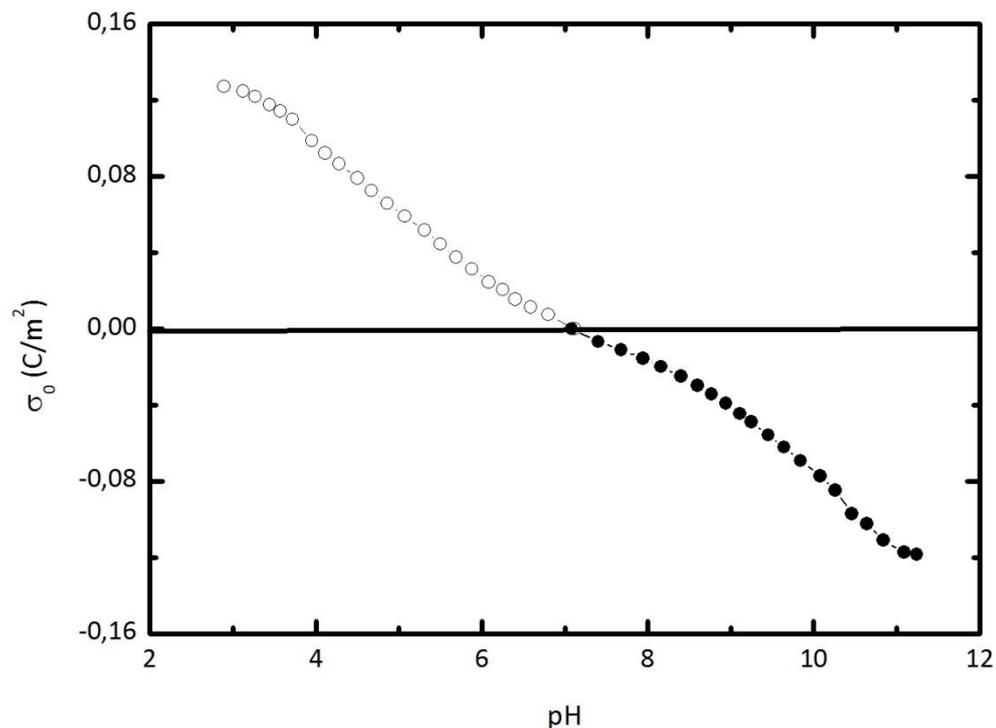


Fig 5.4: pH-dependência da densidade superficial de carga para a amostra estudada calculado por meio do MPI. Em pHs extremos observa-se um aumento no módulo da carga estrutural, portanto, mostrando que os resultados obtidos estão de acordo para curvas potenciométricas indiretas típicas de um EDL-MF.

Os resultados estão de acordo com observações empíricas em que se verifica que os EDL-MF permanecem estáveis em pHs ácidos ou básicos e coagulam em pHs neutros. É importante salientar que as curvas σ_0 versus pH foram construídas de modo a serem limitadas aos pHs onde ocorre a saturação da carga superficial, pois, como já mostrado, em pHs extremos, o número de sítios carregados atinge um valor limite, a partir do qual as equações 3.11 e 3.12 não têm mais solução.

5.2. Utilização do Método Potenciométrico-Conduítmétrico – MPC

Para a determinação da carga estrutural por meio do MPC, inicialmente foi tomada uma alíquota de 40 mL da amostra em meio ácido ($\phi=1\%$) para a titulação potenciométrica-conduítmétrica.

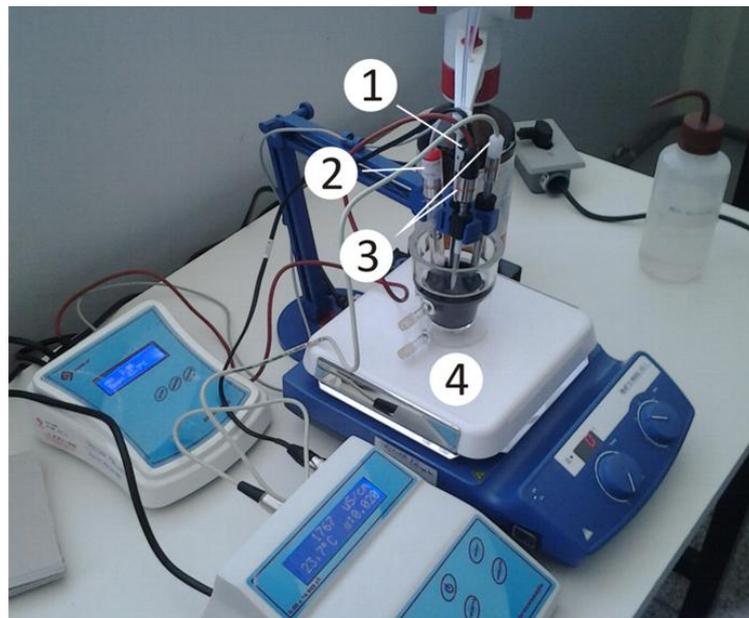


Fig. 5.5: Arranjo experimental utilizado no MPC. As leituras foram realizadas com sensores de (1) condutividade e (2) pHmetro, cada qual com seus respectivos (3) termômetros. A amostra (4) permaneceu sob agitação durante as leituras.

O procedimento foi realizado em triplicata utilizando solução padrão de NaOH (0,0997 mol/L) como titulante. As medidas potenciométricas e conduítmétricas foram realizadas utilizando um pHmetro modelo Q400AS e um condutímetro modelo Q405M,

respectivamente, ambos da marca *Quimis*. Para adição de titulante foi utilizada uma bureta eletrônica digital *Optilab*. A figura 5.5 mostra o arranjo experimental utilizado.

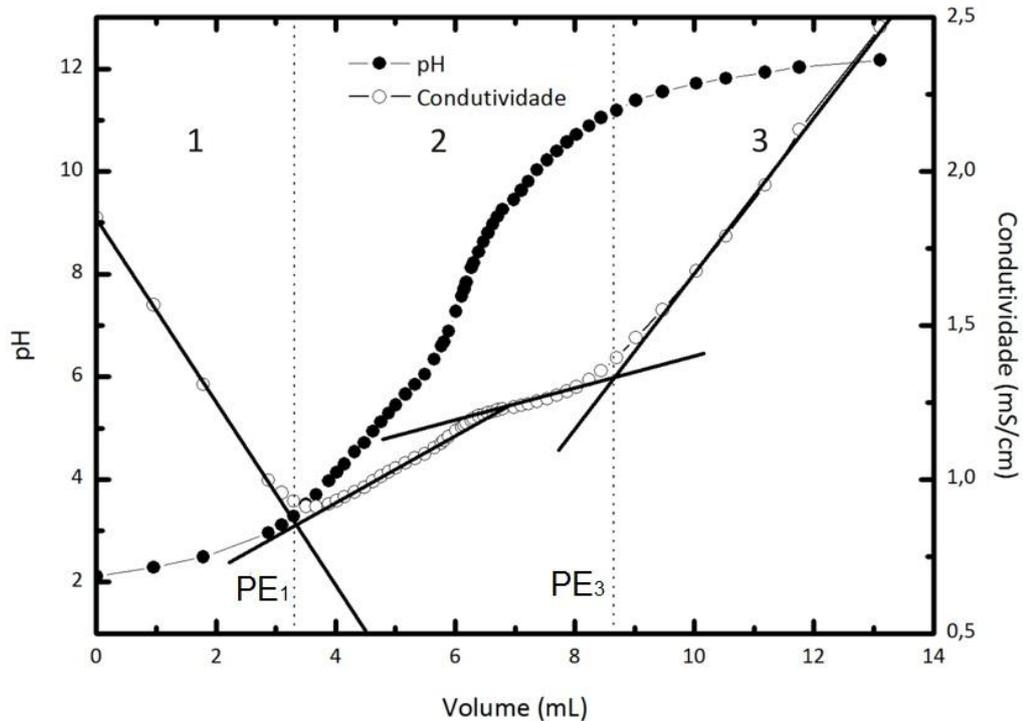


Fig. 5.6: Titulação potenciométrica-condutimétrica para a amostra estudada mostrando as inflexões, que foram determinadas por meio da extrapolação das porções lineares sobre a curva condutimétrica.

A figura 5.6 mostra um resultado típico obtido para uma das titulações da amostra estudada, onde se observam três regiões delimitadas por dois pontos de equivalência, PE_1 e PE_2 . A região 1 refere-se à titulação dos íons H_3O^+ , até PE_1 , provenientes do ácido forte adicionado na etapa de peptização das nanopartículas. A região 2 está associada à titulação de um ácido forte diprótico, que nesse caso, corresponde à superfície das nanopartículas. Conforme as equações 3.2 e 3.3, os sítios superficiais $\equiv MOH_2^+$ e $\equiv MOH$ são sucessivamente neutralizados pela base titulante. Os sítios $\equiv MOH_2^+$ são titulados até PE_2 , que é determinado pela semissoma de PE_1 e PE_3 . Nessa região verifica-se um leve aumento na condutividade, devido ao aumento da quantidade de Na^+ presente no seio da dispersão. Os sítios $\equiv MOH$ são titulados entre PE_2 e PE_3 onde é possível notar uma diminuição da taxa de elevação da

condutividade, que pode ser causada pela condensação de íons Na^+ na dupla camada elétrica. Finalmente, a região 3 está associada ao excesso de base titulante, acarretando uma contribuição significativa à condutividade elétrica do meio.

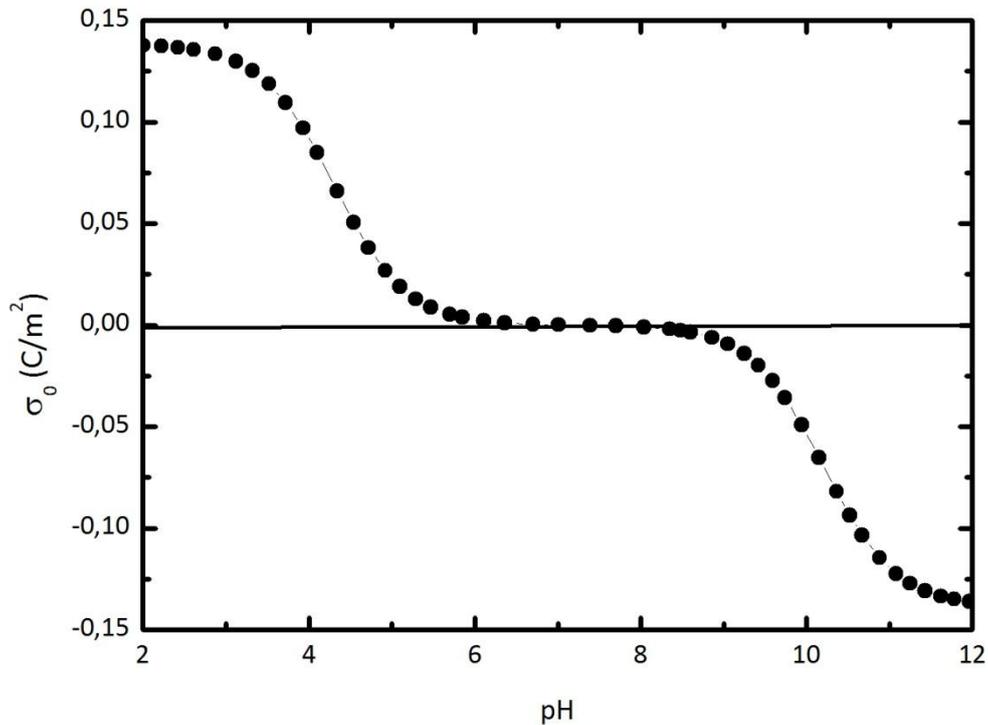


Fig. 5.7: *pH-dependência da densidade superficial de carga. Em pHs o a superfície das nanopartículas encontra-se saturada em carga e o nanocoloide encontra-se em equilíbrio termodinâmico (em valores apropriados de força iônica).*

A figura 5.7 mostra a pH-dependência típica da densidade superficial de carga estrutural das nanopartículas da amostra investigada neste trabalho, obtida por meio da equação 3.20. Enquanto que em valores próximos ao PCN, a densidade de carga tende a zero facilitando efeitos de aglomeração, em pHs ≤ 3 e/ou pHs ≥ 11 é alcançado o valor de saturação em que o colóide magnético é estável. Esses resultados estão de acordo com observações empíricas que revelam que EDL-MF são estáveis em pHs ácido ou básico, para valores convenientes de força iônica, enquanto coagulam em pH neutro. O valor de saturação médio da densidade superficial de carga estrutural encontrado foi igual a $0,14 \text{ C/m}^2$, que corresponde a aproximadamente 500 sítios ativos por nanopartícula. A partir

da equação de *Henderson-Hasselbalch* e do modelo de 2-pK, foram obtidos os valores médios das constantes termodinâmicas referentes aos processos de carregamento da superfície iguais a $pK_1 = 4,8$ e $pK_2 = 9,5$, em excelente acordo com valores publicados na literatura para nanopartículas de mesma natureza das investigadas nesta dissertação.

5.2.1. Influência da força iônica na determinação da densidade superficial de carga estrutural com o MPC

Diferentemente do MPI, as titulações realizadas para a determinação da carga estrutural com o MPC partem de pHs extremos ($pH \leq 3$ ou $pH \geq 11$), em que as amostras apresentam estabilidade coloidal. No entanto, é necessário um controle efetivo da força iônica do meio, pois, independentemente do pH de estabilização, a concentração de eletrólito no seio da dispersão deve ser monitorada para evitar a coagulação do sistema devido à compressão da dupla camada elétrica.

Nesse sentido, foi investigada a influência da força iônica do meio na determinação da carga estrutural com o MPC. Para isso, as titulações potenciométricas-condutimétricas simultâneas, anteriormente discutidas, foram repetidas em triplicata considerando alíquotas de 40 mL da amostra ($\phi = 1\%$) diluídas com soluções aquosas de nitrato de sódio ($NaNO_3$), como eletrólito de fundo, de concentrações 0,01 mol/L e 0,001 mol/L.

A figura 5.8 mostra um resultado típico das titulações potenciométricas-condutimétricas simultâneas, onde se verifica o mesmo perfil daquele obtido com as amostras sem adição de eletrólito de fundo. . A tabela 5.1 lista os valores de saturação da densidade de carga obtidos.

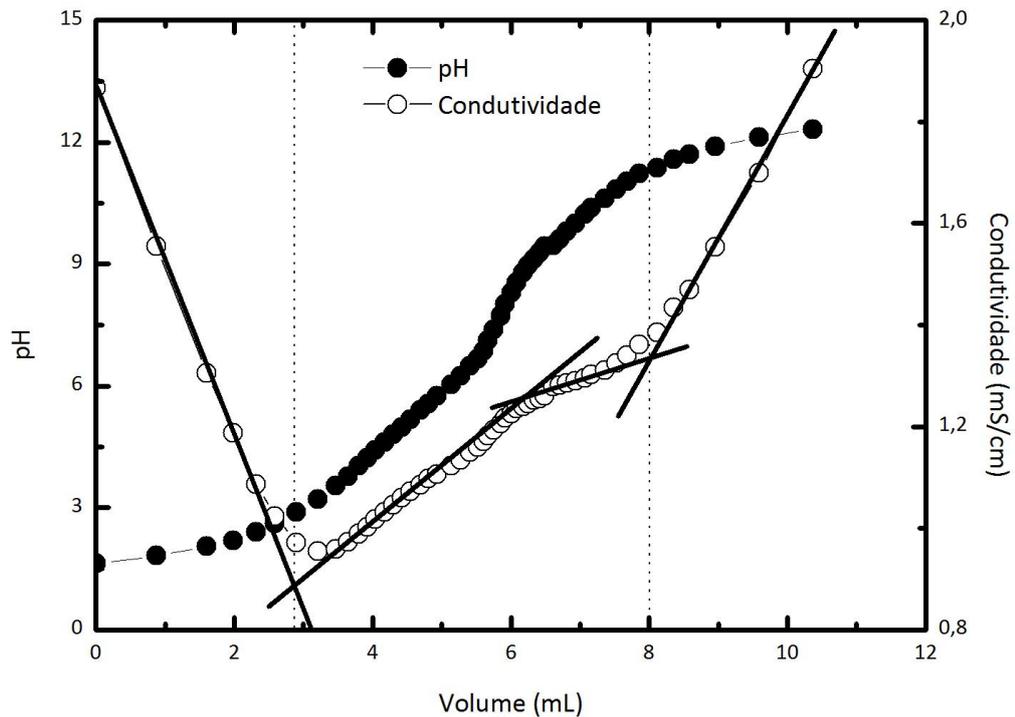


Fig. 5.8: Titulação potenciométrico-condutimétrica para a amostra estudada com eletrólito de fundo NaNO_3 0,001 mol/L.

Tabela 5.1 – Valores de saturação da densidade superficial de carga em relação às concentrações de eletrólitos para a amostra estudada

Amostra	σ_0^{sat} (C/m ²)
Sem adição de eletrólito de fundo NaNO_3	0,14
0,001 mol/L NaNO_3	0,14
0,01 mol/L NaNO_3	0,13

Como se pode verificar, os valores de σ_0^{sat} para as amostras com e sem eletrólito de fundo mostram excelente acordo. Infere-se, portanto, que a força iônica não afeta o número de sítios superficiais ativos à carga. No entanto, a presença de NaNO_3 no seio da dispersão afetou levemente a dependência da carga superficial com o pH, como mostra a figura 5.9.

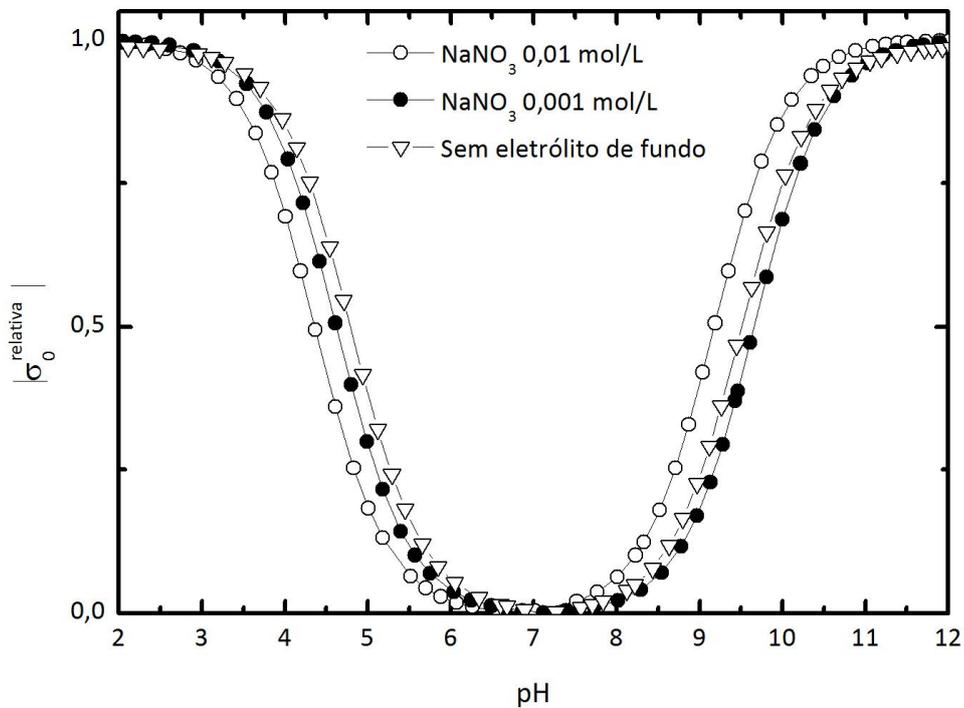


Fig. 5.9: Densidade superficial de carga relativa em função do pH para amostras com eletrólito de fundo (0,01 e 0,001 mol/L) e sem eletrólito de fundo. Os valores de saturação de carga superficial são concordantes, mas a dependência com o pH mostra uma leve diferença.

Para explicar esses resultados, pode-se subdividir a análise em duas partes: o comportamento em pHs abaixo e acima do PCN. No primeiro caso, para pHs onde não se verifica a saturação da carga, o módulo do valor da carga superficial das nanopartículas diminui com o aumento da força iônica do meio, para um pH fixo. Esse comportamento pode ser explicado como sendo resultado da presença de uma quantidade significativa de eletrólitos no seio da dispersão, que afeta o mecanismo de troca envolvendo os prótons dos sítios superficiais carregados. O elevado número de íons Na⁺, oriundos do eletrólito de fundo, exclui uma parte dos íons hidrônio presentes na dupla camada elétrica. Isso promove um deslocamento no equilíbrio termodinâmico de carregamento da superfície no sentido de desprotonação, aumentando a concentração de sítios $\equiv\text{MOH}$, conseqüentemente reduzindo a carga superficial. Para valores de pH acima do PCN, a densidade superficial de carga

aumenta com o aumento da força iônica do meio a pH constante. Analogamente, a presença de um elevado número de íons Na^+ promove a desprotonação dos sítios superficiais, que, nesse caso, transformam-se em sítios do tipo $\equiv\text{MO}^-$, elevando o módulo do valor da carga superficial até a saturação. Esses resultados concordam com estudo muito recente³⁹ envolvendo nanopartículas de sílica dispersas em soluções de cloreto de potássio (KCl) como eletrólito de fundo.

6. PARÂMETROS QuEChERS: ANÁLISE COMPARATIVA DOS MÉTODOS INVESTIGADOS

No ano de 2003, Anastassiades e colaboradores⁴⁰ propuseram um procedimento inovador para o preparo de amostras visando à extração de resíduos de pesticidas, denominado QuEChERS (do inglês, *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*). Esse acrônimo foi traduzido para a Língua Portuguesa por Prestes *et al.*⁴¹ como rápido, fácil, econômico, efetivo, robusto e seguro. Os parâmetros do método QuEChERS podem servir para avaliar qualquer nova metodologia analítica ou de determinação, e serão aplicados, no contexto desta dissertação, para comparar dos métodos de determinação do valor de saturação da densidade superficial de carga de nanocoloides magnéticos investigados, MPI e MPC.

Com relação à rapidez, o MPC é amplamente mais vantajoso que o MPI. De fato, no método potenciométrico indireto é necessário realizar duas titulações para a mesma amostra: uma para a faixa ácida e outra para a faixa básica. Somando-se a isso, o ajuste da amostra ao PCN demanda aproximadamente 15 a 20 minutos, pois deve ser feito cautelosamente e sob agitação para se evitar a coagulação do coloide magnético. Já no MPC, a amostra é titulada a partir de seu pH inicial, que pode ser ácido ou básico, dependendo do tipo de ferrofluido a ser analisado. Mesmo efetuando medidas de condutividade nesse método, elas são coletadas simultaneamente às de pH e não demandam tempo adicional para sua leitura no equipamento.

No que tange à facilidade, o MPC também leva vantagem comparado ao MPI. Primeiramente, o emprego deste último método exige o conhecimento do ponto de carga nula das nanopartículas. Contudo a literatura apresenta valores díspares de PCN para nanopartículas de ferritas de mesma natureza^{27,28,42,43}. Na verdade, valores acurados do ponto de carga nula estão relacionados ao conhecimento das propriedades de geração de carga na superfície, associada à natureza química dos sítios superficiais da partícula. Ainda, não se pode deixar de mencionar que nem toda partícula apresenta um PCN: dependendo da natureza química da superfície, pode haver coexistência de sítios positivamente e negativamente carregados numa estreita faixa de pH. Nesta dissertação, como já mencionado, foi considerado o valor de PCN = 7,1, que corresponde à média aritmética dos

valores publicados na literatura para nanopartículas de mesma natureza das investigadas. Em segundo lugar, deve-se considerar novamente o procedimento para ajustar o pH da amostra ao PCN. Independentemente do tempo necessário, esse procedimento apresenta uma dificuldade intrínseca relacionada à estabilidade coloidal da amostra. É preciso otimizar as condições de adição de ácido ou de base, observando sua concentração e a velocidade de agitação da dispersão. Finalmente, como a concentração dos sítios superficiais carregados é calculada indiretamente a partir da leitura do pH do meio para cada adição de solução de titulante, é imperativo que a calibração do eletrodo seja feita de forma extremamente eficiente, levando-se em conta, inclusive, a força iônica do meio. No quesito facilidade, pesa contra o MPC apenas a incerteza associada à determinação dos pontos de inflexão pela técnica gráfica. No entanto, o ajuste da escala da curva de condutimetria minimiza essa dificuldade.

Com respeito à economia é necessário contrapor características importantes de ambos os métodos. Enquanto que no MPI emprega-se a titulação potenciométrica isoladamente, no MPC efetuam-se medidas potenciométricas e condutimétricas simultâneas, o que implica o custo adicional de aquisição de um condutímetro, com célula condutimétrica e sensor de temperatura apropriados. Todavia, o MPI consome o dobro de fluido magnético que o MPC, uma vez que são necessárias duas alíquotas de cada amostra para a determinação da carga estrutural, uma para a titulação na faixa de pH ácido e outra para a faixa de pH básico. Considerando a dificuldade experimental de se obter amostras estáveis de alta qualidade, o custo com reagentes para prepará-las e o elevado número de determinações de carga estrutural a serem realizadas, conclui-se que, mesmo com o custo adicional de aquisição dos equipamentos, o MPC é mais vantajoso economicamente em longo prazo.

O parâmetro efetividade pode ser definido como sendo a capacidade de um método de gerar resultados confiáveis e responder ao que ele se propõe de maneira eficiente. Como se pode verificar na tabela 6.1, os resultados do valor de saturação da densidade de carga estrutural obtidos com os dois métodos apresentam excelente acordo, permitindo se concluir que ambos são efetivos nesse contexto. No entanto, com relação à dependência da carga superficial com o pH da dispersão, os métodos apresentam pequenas discrepâncias, como pode ser verificado na figura 6.1. O MPI reflete mais fielmente o processo de protonação/desprotonação dos sítios superficiais em função do pH já que não requer o

estado de equilíbrio para o processo de transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão. No MPC, o perfil da variação da densidade carga superficial com o pH da dispersão é decorrência do modelo *Two-pK*, e, portanto, é menos efetivo nesse quesito.

Tabela 6.1 – Valores de saturação da densidade de carga superficial determinada com os métodos em apreço.

Método	σ_0^{sat} (C/m ²)
MPI	0,13 ±0,01
MPC	0,14 ±0,01

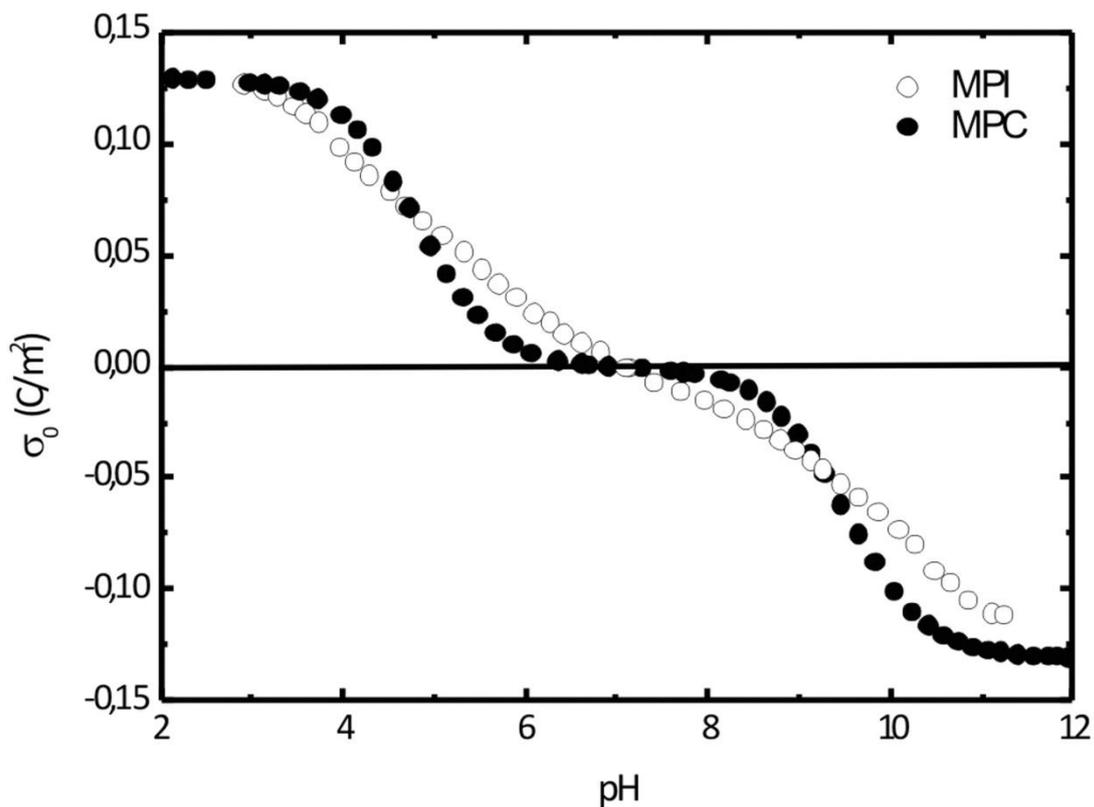


Fig. 6.1: Dependência da densidade de carga superficial com pH determinada com ambos os métodos.

Segundo o INMETRO⁴⁴, a robustez de um método analítico relaciona-se à sensibilidade que ele apresenta em face de pequenas e deliberadas variações em seus parâmetros, tais como: uso por diferentes laboratórios, diferentes analistas, aplicação com diferentes instrumentos, investigação em diferentes lotes de reagentes, em diferentes dias,

etc. Essas variações deliberadas não afetam o modelo matemático de determinação da concentração de sítios superficiais carregados dos métodos em discussão neste trabalho. Na verdade, a robustez está associada às técnicas eletroquímicas de potenciometria e condutimetria. Assim, não é conveniente comparar sua robustez, uma vez que são utilizadas com finalidades diferentes em cada método. No MPI, as leituras potenciométricas de pH são realizadas objetivando-se a determinação do número de mols de sítios superficiais protonados/desprotonados, por meio do balanço de massa entre a quantidade de íons hidrônio/hidroxila adicionados e remanescentes no seio da dispersão. No MPC, a condutimetria é realizada para determinar os pontos de equivalência referentes à neutralização dos sítios superficiais protonados e assim determinar o valor de saturação da carga da nanopartícula. Já a curva de potenciometria permite o cálculo dos pK s de superfície a partir da equação de Henderson-Hasselbalch, associada ao formalismo do modelo *Two-pK*.

Além disso, é importante destacar que essas técnicas eletroquímicas baseiam-se em fenômenos físico-químicos distintos para a determinação dos parâmetros. No caso da potenciometria, a determinação do pH baseia-se na medida da diferença de potencial entre uma célula constituída por um eletrodo de vidro sensível à atividade dos íons hidrônio e um eletrodo de referência. Já na condutimetria, a condutividade elétrica da dispersão coloidal é obtida indiretamente medindo-se o inverso de sua resistência, chamada de condutância, e a constante da célula, que depende do arranjo experimental do condutímetro utilizado. Ambas as técnicas apresentam robustez intrínseca e são amplamente empregadas em análises químicas⁴⁵.

Por fim, no aspecto segurança o MPI e o MPC são equivalentes, pois se utilizam os mesmos reagentes tanto na etapa preparativa das amostras quanto nos procedimentos titrimétricos. Além disso, os equipamentos necessários para a realização das medidas eletroquímicas não oferecem qualquer risco à segurança do analista durante sua manipulação.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O controle da magnitude e do sinal da carga superficial das nanopartículas empregadas na elaboração de coloides magnéticos é fundamental para garantir a estabilidade cinética do sistema e implementar suas aplicações. Na nanobiotecnologia, por exemplo, a densidade superficial de carga estrutural afeta a eficiência tanto da absorção celular quanto da vetorização de fármacos baseados em nanopartículas magnéticas. Ainda, no caso das aplicações associadas à remediação da poluição ambiental, o uso de nanosorbentes magnéticos é limitado pela afinidade entre as nanopartículas e os poluentes, que pode ser intensificada pelo ajuste da carga superficial.

Nos nanocoloides magnéticos estabilizados eletrostaticamente, objetos de estudo nesta dissertação, a carga das partículas resulta de um mecanismo de protonação/desprotonação de sítios superficiais com propriedades ácido-base de Brönsted-Löwry. Em meio ácido as partículas encontram-se positivamente carregadas, enquanto em meio básico adquirem carga negativa. Na região de pH de neutralidade a concentração de sítios carregados tende a zero, promovendo fenômenos de aglomeração irreversíveis. Em regiões extremas de pH, isto é, $\text{pH} \leq 3$ e $\text{pH} \geq 11$, a fração de sítios carregados é máxima, de modo que a superfície está saturada em cargas.

No que tange à determinação da densidade superficial de carga estrutural de nanopartículas de coloides magnéticos aquosos, a literatura científica atual apresenta duas estratégias gerais: o método potenciométrico indireto e o método potenciométrico-condutimétrico. Neste trabalho, foi proposta uma análise comparativa desses dois métodos, baseando-se em parâmetros QuEChERS, que avaliaram os quesitos rapidez, facilidade, economia, efetividade, robustez e segurança.

Nesse sentido, foi preparada uma amostra de coloide magnético aquoso baseado em nanopartículas *core-shell* do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pelo método *bottom-up*. Análises químicas espectroscópicas e de solução foram empregadas para caracterizar a composição do coloide, enquanto a análise estrutural e de tamanho foi realizada por difratometria de raios X. Então, utilizando-se os métodos em apreço foram determinados os valores de saturação da densidade superficial de carga estrutural das nanopartículas, bem como a pH-dependência da concentração dos sítios carregados.

Em relação aos quesitos rapidez, facilidade e economia, o MPC revelou-se mais vantajoso que o MPI, pois, em linhas gerais, além de exigir menor quantidade de amostra, emprega um procedimento experimental menos laborioso. Com relação à efetividade, os métodos apresentaram resultados concordantes para o valor de saturação da carga estrutural das nanopartículas. Todavia, o MPI mostrou-se mais realístico para descrever a variação da concentração dos sítios superficiais carregados com o pH, pois não envolve a modelização do processo segundo equilíbrios termodinâmicos (modelo *Two-pK*). Já quanto à robustez e à segurança ambos os métodos se equivalem.

Finalmente, a análise dos parâmetros QuEChERS permitiu se concluir que, de maneira geral, o MPC é o método mais vantajoso para determinação da densidade superficial de carga estrutural em nanocoloides magnéticos aquosos.

Referências Bibliográficas

- [1] A.L. Rogach et al., *Adv. Funct. Mater.* (2002) 12.
- [2] M. Grouchko, A. Kamyshny, S. Magdassi, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 3057.
- [3] M.I. Shliomis, *Sov. Phys. Usp.* **17** (1974) 153.
- [4] R. Massart, *IEEE Trans. Magnetics.* **17** (1981) 1247.
- [5] U. Häfeli, M. Zborowski, in Proc. of the 3rd International Conference on Scientific and Clinical Application of Magnetic Carriers, *J. Magn. Magn. Mater.* (2001) 225.
- [6] I. Safarík, M. Safaríková, *Monatsh. Chem.* **133** (2002) 737.
- [7] J.M. Gallo, U. Häfeli *Cancer Res.* **57** (1997) 3063.
- [8] M.H.A. Guedes, et al., *J. Magn. Magn. Mater* **272–276** (2004) 2406.
- [9] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling, R. Felix, *J. Magn. Magn. Mat.* **201** (1999) 413.
- [10] S. Sun et al., *Science*, **2000** (1989) 287.
- [11] M. Knobel, *Rev. Bras. Ensino Fis.*, **22**, (2000) 387.
- [12] A.F.C. Campos; F.A. Tourinho; G.J. Silva; M.C.F.L. Lara; J. Depeyrot; *Eur. Phys. J. E* **6** (2001) 29.
- [13] A.F.C. Campos, E. P. Marinho, M.A. Ferreira, F.A. Tourinho, F.L.O. Paula, J. Depeyrot, *Braz. J. Phys.* **39** (2009) 230.
- [14] F. Cousin, V. Cabuil, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **115** (2000) 77.
- [15] F. Cousin, E. Dubois, V. Cabuil, *Phys. Rev. E* **68** (2003) 21.405.
- [16] A. Robert, E. Wandersman, E. Dubois, V. Dupuis, R. Perzynski, *EuroPhys. Lett.* **75** (2006) 764.
- [17] P.C. Scholten, Colloid Chemistry of Magnetic Fluids. **Thermomechanics of magnetic fluids**. Berkovsky, Hemisphere Publishing Corporation, Bristol, (1978).
- [18] E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 7147.
- [19] J. Azeredo, J. Visser, R. Oliveira. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **14** (1999) 141.
- [20] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling, R. Felix. *J. Magn. Magn. Mater.* **201** (1999) 413.
- [21] T. Osaka, T. Nakanishi, S. Shanmugam, S. Takahama, H. Zhang. *Colloids Surf. B* **71** (2009) 325.
- [22] A.F.C. Campos, M.A. Ferreira, E.P. Marinho, F.A. Tourinho, J. Depeyrot. *Physics Procedia* **9** (2010) 45.

- [23] H. Ning, J. Dhont, and S. Wiegand, *Langmuir* **24** (2008) 2426.
- [24] S. Duhr, S. Aduini, and D. Braun, *Eur. Phys. J. E* **15** (2004) 277.
- [25] A.L. Sehnem, R. Aquino, A.F.C. Campos, F.A. Tourinho, J. Depeyrot, A.M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. E* **89** (2014) 32308.
- [26] F.A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, *J. Mater. Sci.* **25** (1990) 3249.
- [27] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, *J. Magn. Magn Mater.* **85** (1990) 27.
- [28] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, J.-N. Pons, J. Roger, Proc. of the Workshop on Biophysical Fields, Les Houches 59 Springer-Verlag (1996).
- [29] F. Gaboriaud, J. -J. Ehrhardt, *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** (2003) 967.
- [30] F.A. Tourinho, J. Depeyrot, G.J. da Silva, M.C.L. Lara, *Braz. J. Phys.* **28** (2001) 1168.
- [31] U.S. Patent 3215572, 1965.
- [32] U.S. Patent 4329241, 1982.
- [33] M.H. Souza, F.A. Tourinho, J. Depeyrot, G.J. da Silva, M.C.L. Lara, *J. Phys. Chem. B* **105**, 1169 (2001).
- [34] J.A. Gomes, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, R. Aquino, G.J. Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, R. Perzynski. *J. Phys Chem. C.* **112** (2008) 6220.
- [35] SCINTAG, INC., **Basics of X ray diffraction**, University of New México, 1999.
- [36] C. Hammond, **The basics of Crystallography and diffraction**, Oxford University Press. New York USA, 1997.
- [37] H.P. Klug, L.E. Alexander. **X-rays Diffraction Procedures**. J. Wiley & Sons, New York, (1962).
- [38] I.T. Lucas, S. Durand-Vidal, E. Dubois, J. Chevalet, P. Turq, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 18568.
- [39] M. Barisik, S. Atalay, A. Beskok, S. QianJ., *Phys. Chem. C* **118** (2014) 1839.
- [40] M. Anastassiades, S. Lehotay, D. Stajnbaher, F.J. Schenck, *J. AOAC Int.* **83** (2003) 412.
- [41] O.D. Prestes, C.A. Friggi, M.B. Adaime, R. Zanella. *Quim. Nova.* **6** (2009) 1620.
- [42] E. Tombácz, C. Csanaky, E. Illés, *Colloid Polym. Sci.* **279** (2001) 484.
- [43] F.A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, *J. Mater. Sci.* **25** (1990) 3249.

[44] Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, (2003).

[45] A.I. VOGEL, **Análise Química Quantitativa**, 5ª Ed., Rio de Janeiro: Guanabara KOOGAN S.A., (1992).