



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

**LAUDENIRA VIEIRA MACIEL VIANA**

**DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA DE  
NANOPARTICULAS DO TIPO  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@ \gamma-Fe_2O_3$  PELO MÉTODO MPC**

**BRASÍLIA**

**2016**

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

**LAUDENIRA VIEIRA MACIEL VIANA**

**DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA DE  
NANOPARTÍCULAS DO TIPO  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@ \gamma-Fe_2O_3$  PELO MÉTODO MPC**

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.

**Orientadora: RENATA AQUINO DA SILVA DE SOUZA**

**BRASÍLIA**

**2016**

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

VV614d Viana, Laudenira Vieira Maciel Viana  
Determinação da densidade superficial de carga de nanopartículas do tipo  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@y-Fe_2O_3$  pelo método MPC. / Laudenira Vieira Maciel Viana Viana; orientador Renata Aquino da Silva de Souza Souza. -- Brasília, 2016.  
60 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de Materiais) -- Universidade de Brasília, 2016.

1. Sistemas Coloidais. 2. Síntese de fluidos magnéticos com dupla camada elétrica. 3. Estabilidade Coloidal. 4. Densidade superficial de carga. 5. Método Conjugado Potenciométrico e Condutimétrico. I. Souza, Renata Aquino da Silva de Souza, orient. II. Título.

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE UnB PLANALTINA  
MESTRADO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS**

**Termo de Aprovação**

**“DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE ESTRUTURAL DE CARGA DE  
NANOPARTÍCULAS DO TIPO  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@ \gamma-Fe_2O_3$  PELO MÉTODO MPC”.**

Laudenira Vieira Maciel Viana

Banca Examinadora

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Renata Aquino da Silva de Sousa  
Presidente (UnB/FUP)

---

Prof. Dr. Giovanni Grassi  
Membro Externo ao Programa (SE/DF)

---

Prof. Dr. Franciscarlos Gomes da Silva  
Membro Interno (UnB/FUP)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me dado saúde para a execução deste trabalho, por me amparar nos momentos difíceis, iluminando os caminhos escuros.

À minha família meu infinito agradecimento, em especial, meus pais Eloy e Maria da Paz que sempre me incentivaram a prosseguir nos estudos e nunca desistir.

Ao meu amado Gerson por acreditar na minha capacidade desde o início, pelo seu apoio e paciência e de ter feito do meu sonho o nosso sonho.

À Professora Dra. Renata minha orientadora e exemplo profissional, pela confiança, pela oportunidade de trabalhar ao seu lado, pela disponibilidade, por todos os ensinamentos, e por me ajudar a superar meus limites.

Aos Professores Dr. Giovanni Grassi e Dr. Franciscarlos Gomes da Silva que aceitaram compor minha banca de defesa, pelas sugestões e contribuições significativas.

Ao professor Dr. Alex e a Mayara por terem me auxiliado nas medidas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas.

Aos professores, funcionários e colegas pelo conhecimento transmitido durante todo o curso de mestrado, e que estarão para sempre presentes na minha memória.

À Priscila Copolla por ter cedido às amostras para a realização deste trabalho.

Às minhas amigas Ingrid, Michelle, Neuma e Nice por suas palavras nos momentos de angústia e aflição.

Agradeço, também, à CAPES pelo apoio financeiro, que permitiu a minha participação no XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat) no Rio de Janeiro.

E por último e não menos importante, agradeço a minha irmã Eloiza Bordim e meu cunhado Jacir Bordim pelo apoio incondicional.

*“Seja menos curioso sobre as pessoas e mais curioso sobre as ideias.”*

*Marie Curie*

## RESUMO

Um dos aspectos mais importantes da ciência coloidal é atribuído à estabilidade dos sistemas coloidais, que para nanocolóides magnéticos, a densidade de carga, destaca-se por ser um dos parâmetros mais importantes para sua manutenção. Para determiná-la foi criada uma nova metodologia para sua medição, o denominado: Método Conjugado Potenciométrico e Conduítmétrico (MPC). Este método utiliza de uma abordagem eletroquímica baseada na aplicação de titulação potenciométrica e conduítmétrica simultâneas para sua medição. Para ferrofluidos do tipo EDL-MF, a origem do carregamento elétrico da superfície da nanopartícula está associada à transferência de prótons entre a superfície da partícula e o meio da dispersão. O presente trabalho tem como objetivo principal verificar a aplicabilidade deste método na determinação da densidade estrutural de carga da superfície de uma ferrita mista a base de nanopartículas do tipo *core-shell*  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$  sintetizadas pelo método de coprecipitação hidrotérmica de soluções, em dois diferentes meios alcalinos, obtendo com isso, amostras com dois tamanhos cristalinos distintos. Quanto ao estudo cristalográfico dos materiais foi utilizada a técnica de difração de raios X para determinar o tipo de estrutura cristalina, assim também como o seu tamanho médio. Com relação ao seu formato e polidispersão, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

## ABSTRACT

The most important aspect on colloidal science and applications is the so called colloidal stability. For charge colloids, as for example ferrofluids, the stability are directly related to the surface charge density. To determine it a new methodology was established, the so-called: The method combined potentiometric and conductimetric (MPC). This method uses an electrochemical approach based on simultaneous application of potentiometric and conductimetric titrations. For electric double layered ferrofluids the surface charge density is associated to acid/base aqueous equilibria of the surfacic groups. This study aims to determine the applicability of MPC on the determination of the structural density surface charge of a core-shell type nanoparticles with formula  $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@ \gamma-Fe_2O_3$  with two different crystal sizes. About the crystallographic study of the materials used was the technique of X-ray diffraction to determine the type of crystalline structure, so as their average size. With respect to its shape and polydispersity, the technique of transmission electron microscopy was used.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração de um sistema coloidal.....	17
Figura 2 – Ilustração do Efeito <i>Tyndall</i> .....	18
Figura 3 – Representação do Movimento <i>Browniano</i> .....	19
Figura 4 – Ilustração referente à estabilidade coloidal.....	20
Figura 5 – Representação da Energia de Agitação Browniana e da Energia de Atração Gravitacional.....	21
Figura 6 – Potencial de interação de par envolvido em colóides magnéticos, com destaque para o mínimo secundário onde ocorre a floculação (reversível).....	23
Figura 7 – Representação de um fluido magnético.....	26
Figura 8 – Representação referente à técnica de Hipertermia.....	27
Figura 9 – Representação referente ao carreamento de fármacos utilizando nanopartículas magnéticas e um campo magnético externo.....	27
Figura 10 – Aparelho de Ressonância Magnética Nuclear.....	28
Figura 11 – Ilustração de um avião do tipo Stealth.....	28
Figura 12 – Formas esculturais dos ferrofluidos.....	29
Figura 13 – Representação do processo de síntese de um EDL-MF.....	31
Figura 14 – Representação da estrutura espinélio.....	34
Figura 15 – Fenômeno de difração de raios-X.....	36
Figura 16 – Representação do Modelo Core-Shell.....	38
Figura 17 – Difratoograma obtido por difração de raios X da amostra nomeada ZC8m.....	40
Figura 18 – Difratoograma obtido por difração de raios X da amostra nomeada ZC8.....	41
Figura 19 – Micrografia obtida por MET da amostra nomeada ZC8.....	42
Figura 20 – Histograma de diâmetro da amostra nomeada ZC8 ajustado a uma função de distribuição do tipo log-normal.....	42
Figura 21 – Arranjo experimental utilizado no MPC.....	47

Figura 22 – Perfil da curva de titulação potenciométrica-condutimétrica simultâneas para a amostra nomeada ZC8m.....	49
Figura 23 – Perfil de uma curva de titulação potenciométrica-condutimétrica simultâneas para a amostra nomeada ZC8m.....	49
Figura 24 – Gráfico da densidade superficial de carga em função do pH para a amostra nomeada ZC8m.....	51
Figura 25 – Gráfico da densidade superficial de carga em função do pH para a amostra nomeada ZC8.....	52
Figura 26 – Gráfico do número de sítios superficiais carregados em função do quadrado do diâmetro das nanopartículas.....	53
Figura 27 – Gráfico da dependência do valor de saturação de carga em função do diâmetro médio.....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos colóides.....	17
Tabela 2 – Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélios normal e inversa..	35
Tabela 3 – Resultados das dosagens químicas.....	40
Tabela 4 – Parâmetros estruturais obtidos dos difratogramas das amostras investigadas....	41
Tabela 5 – Resultados das dosagens químicas.....	43
Tabela 6 – Dados coletados das curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas.....	50

## LISTA DE SIGLAS

MPC	Método Conjugado Potenciométrico e Condutimétrico.
EDL - MF	Electric Double Layered Magnetic Fluids.
LNAA	Laboratório Multiusuário de Nanociência Ambiental e Aplicada.
PE <sub>1</sub>	Primeiro ponto de equivalência.
PE <sub>2</sub>	Segundo ponto de equivalência.
PE <sub>3</sub>	Terceiro ponto de equivalência.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta\rho$	Diferença de densidade entre a fase sólida e a fase líquida.
F	Constante de <i>Faraday</i> .
g	Aceleração da gravidade.
h	Altura da partícula no campo gravitacional.
$K_B$	Constante de <i>Boltzmann</i> .
T	Temperatura Absoluta.
$\varepsilon_0$	Permissividade elétrica no vácuo.
$\varepsilon_r$	Constante dielétrica do solvente.
e	Carga elementar.
V	Volume da dispersão.
$k^{-1}$	Comprimento de <i>Debye</i> .
$c_i$	Número de íons pontuais.
$A_T$	Área total da superfície das partículas.
$C_T$	Concentração total de sítios superficiais das nanopartículas.
$\alpha_n$	Fração molar dos sítios superficiais das nanopartículas.
$\sigma_{0\text{ sat}}$	Valor de saturação da densidade superficial de carga.
$d_c$	Diâmetro crítico.
d	Diâmetro da nanopartícula.
$\phi$	Fração volumétrica.
E	Espessura da camada superficial.
$d_{RX}$	Diâmetro médio das nanopartículas determinado por difratometria de raios X.
$\kappa$	Condutividade elétrica.

$\beta$	Largura a meia altura do pico de difração mais intenso.
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação incidente.
K	Constante relacionada à geometria das partículas.
$d_0$	Diâmetro característico.
s	Largura característica relacionada à polidispersão.
$d_{mp}$	Diâmetro mais provável para a distribuição log-normal.
$\langle d \rangle$	Diâmetro médio para a distribuição log-normal.
$d^{calc}_{RX}$	Diâmetro de raios X calculado.
$pK^s$	Constantes de equilíbrios termodinâmicas.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	17
1.1 SISTEMAS COLOIDAIIS.....	17
<b>1.1.2 Características dos colóides</b> .....	17
1.2 ESTABILIDADE COLOIDAL.....	19
1.3 POTENCIAIS DE ATRAÇÃO E REPULSÃO.....	21
<b>1.3.1 Interação de Van der Valls</b> .....	21
<b>1.3.2 Interação Dipolar Magnética</b> .....	22
<b>1.3.3 Potencial de Interação Par-(DLVO-X)</b> .....	22
<b>1.3.4 Interação Repulsiva Eletrostática</b> .....	24
1.4 O PAPEL DA CARGA NA ESTABILIDADE DE COLÓIDES MAGNÉTICOS.....	24
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	25
<b>3 OS FLUIDOS MAGNÉTICOS COM DUPLA CAMADA ELÉTRICA</b> .....	26
3.1 OS FERROFLUIDOS: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES.....	26
3.2 ELABORAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS.....	30
<b>3.2.1 Síntese de um ferrofluido do tipo EDL-MF</b> .....	30
3.2.1.1 Obtenção das Nanopartículas.....	31
3.2.1.2 Tratamento Químico de Superfície.....	32
3.2.1.3 Peptização.....	33
<b>4. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DE MATERIAIS NANOCRISTALINOS</b> .....	33
4.1 ESTRUTURA ESPINÉLIO.....	33
4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	35
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	37
4.4 MODELO <i>CORE -SHELL</i> .....	37

4.4.1 Determinação da fração volumétrica.....	37
4.5 DOSAGENS QUÍMICAS.....	39
4.6 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E MODELO <i>CORE-SHELL</i> QUÍMICO DAS AMOSTRAS ESTUDADAS NESTE TRABALHO.....	40
4.7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	42
<b>5 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL DE CARGA .....</b>	<b>44</b>
5.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E OBTENÇÃO DA CURVA MPC.....	47
<b>5.1.1 Análise qualitativa da curva de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas.....</b>	<b>48</b>
<b>5.1.2 Análise quantitativa da curva de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas.....</b>	<b>50</b>
<b>5.1.3 Análise quantitativa da dependência da densidade superficial de carga com pH..</b>	<b>51</b>
<b>5.1.4 A influência do diâmetro da nanopartícula no valor da densidade de saturação de carga de um fluido magnético do tipo EDL - MF.....</b>	<b>52</b>
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>56</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>57</b>



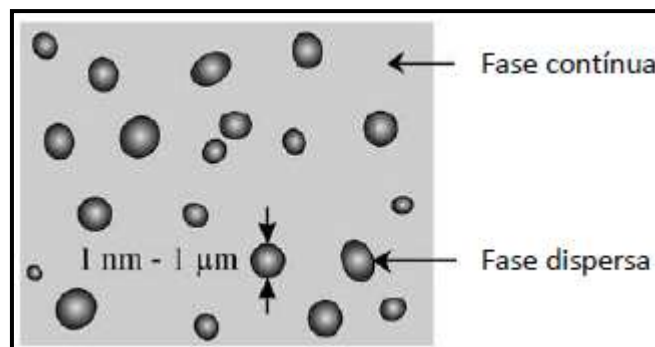
# 1 INTRODUÇÃO GERAL

## 1.1 SISTEMAS COLOIDAIS

### 1.1.1 Características dos colóides

Segundo Levine, sistema coloidal ou colóides referem-se à partículas que têm pelo menos uma dimensão no tamanho nanométrico no intervalo de 1 a 1000 nm dispersos num meio. Essas partículas são denominadas de partículas coloidais ou fase dispersa e podem estar no estado líquido, sólido ou gasoso ou podem ser moléculas individuais; o meio é chamado de meio dispersante ou fase contínua e pode ser sólido, líquido ou gás (LEVINE, I., 1983).

Figura 1 – Ilustração de um sistema coloidal.



Fonte: LIMA. E., 2008.

De acordo com os estados físicos da fase dispersa e da fase contínua, classifica-se a dispersão coloidal em diferentes tipos, os quais estão descritos na tabela abaixo:

Tabela 1 – Classificação de Colóides.

Fase Dispersa	Fase Dispersante	Colóide	Exemplo
Sólido	Gás	Aerossol	Fumaça.
Líquido	Gás	Aerossol	Spray, Névoa, Nevoeiro.
Sólido	Líquido	Sol ou Gel	Tinta de impressão, tinta de pintar.
Líquido	Líquido	Emulsão	Leite, maionese.
Gás	Líquido	Espuma	Espuma de sabão e de combate de incêndio.
Sólido	Sólido	Sol líquido	Vidro e plástico pigmentado.
Líquido	Sólido	Emulsão sólida	Asfalto betuminoso, sorvetes.
Gás	Sólido	Espuma sólida	Espuma isolante.

Fonte: ATKINS. P., 2006.

A palavra colóide deriva dos verbos gregos *kóllas* e *eidós*, que significam, respectivamente, Cola e Forma. Esse termo surgiu em 1860, quando o químico escocês Thomas Graham, conhecido como um dos fundadores da química coloidal e por suas pesquisas na área de difusão dos gases e líquidos, percebeu que determinadas substâncias possuíam baixa difusibilidade e assim, eram incapazes de atravessar uma membrana permeável. Tais materiais ele denominou de colóides.

As partículas coloidais são muito maiores do que a maior parte das moléculas, mas são muito pequenas para serem vistas no microscópio óptico. Conseqüentemente, os colóides têm propriedades entre as das soluções e a das misturas heterogêneas.

Uma característica comum a todos os colóides refere-se ao efeito *Tyndall*, ou seja, ao espalhamento de um feixe de luz na faixa do espectro visível num meio contendo partículas em suspensão. Esse fenômeno óptico da dispersão da luz pelas partículas de uma dispersão coloidal é atribuído ao tamanho das partículas serem da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação visível.

Esse fenômeno é utilizado na identificação das dispersões coloidais, visto que ele distingue uma dispersão coloidal de uma solução, já que, esta última não permite a dispersão da luz.

Figura 2 - Ilustração do efeito *Tyndall*.

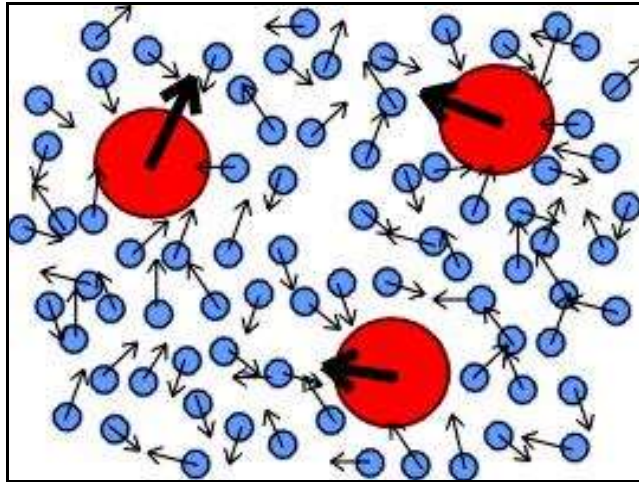


Fonte: Disponível em: < <http://catalog.flatworldknowledge> > .Acesso em: 3 de jul. 2016.

Cabe ressaltar o deslocamento caótico e a constante das partículas coloidais da fase dispersa com as moléculas do dispersante, denominado Movimento *Browniano*. Ele tem um papel importante na estabilidade do sistema coloidal, uma vez que o mesmo não permite a

sedimentação das partículas pela ação da força da gravidade mantendo dessa forma o líquido magnético estável.

Figura 3 - Representação do Movimento *Browniano*.



Fonte: Disponível em:< <http://www.geocities.ws/saladefisica5/leituras/browniano.html>>. Acesso em: 3 jul. 2016.

O sistema coloidal é denominado polidisperso quando as partículas dispersas possuem tamanhos diferentes, porém quando tem o mesmo tamanho, o sistema é chamado de monodisperso.

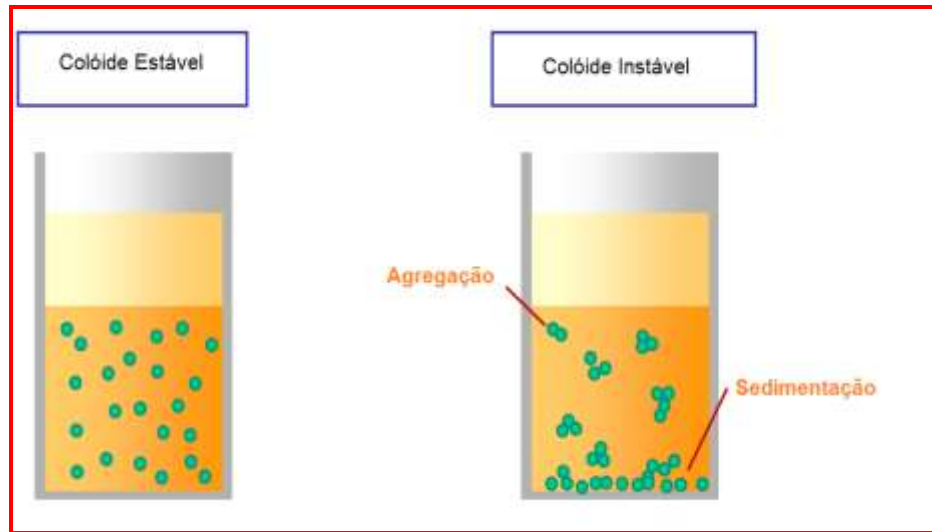
Esse sistema magnético coloidal é também chamado de fluido magnético ou líquidos magnéticos, que são materiais inteligente constituído por nanopartículas magnéticas ultrafinas suspensas em um líquido carreador, que exibem a fluidez e o magnetismo no mesmo material.

## 1.2 A ESTABILIDADE COLOIDAL

Define-se estabilidade coloidal como a capacidade que as partículas coloidais têm de permanecerem em suspensão na forma de espécies isoladas, separadas uma das outras, evitando com isso a agregação das mesmas e conseqüentemente sua sedimentação.

A estabilidade dos sistemas coloidais é de extrema importância para a eficácia de suas aplicações, com isto, torna-se imprescindível o seu monitoramento.

Figura 4 - Ilustração referente à estabilidade coloidal.



Fonte: Disponível em: < <https://en.wikipedia.org/wiki/Colloid>>. Acesso em: 3 de jul.2016.

Outra questão importante associada à estabilização das dispersões coloidais se refere à dimensão nanométrica que a partícula coloidal deve possuir para que a energia de agitação browniana, atribuída ao choque caótico e constante das partículas e moléculas do solvente, seja superior que a energia de atração gravitacional evitando com isso a sua sedimentação.

Esse tamanho pode ser determinado através de cálculos hidrodinâmicos de acordo com a expressão abaixo (SHLIOMIS, M., 1974):

$$d_{\max} < \left( \frac{6K_B T}{\pi \Delta \rho g h} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (1)$$

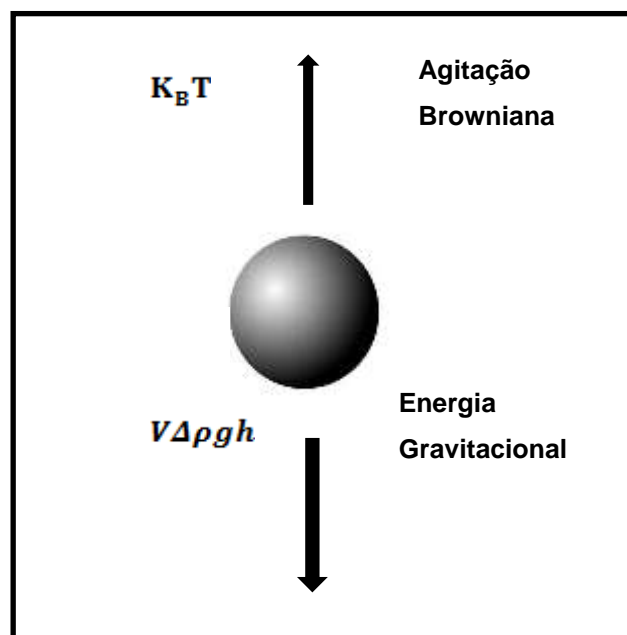
onde  $\Delta \rho$  é a diferença de densidade entre a fase sólida e a fase líquida,  $g$  é a aceleração da gravidade,  $h$  a altura da partícula no campo gravitacional,  $K_B$  a constante de *Boltzmann* e  $T$  a temperatura.

Estima-se que, para que a dispersão coloidal não se aglomere e se precipite o tamanho das partículas esteja no intervalo de 10 nm a 15 nm (GOMES, J., 2007). Contudo, essa condição não é suficiente para que o colóide permaneça em suspensão; torna-se necessário, também, o balanceamento entre as interações atrativas com as interações repulsivas.

Portanto, quando as forças atrativas são predominantes, as partículas coloidais sofrem agregação, resultando em um coloide instável, porém quando as forças repulsivas prevalecem o sistema será estável.

Assim sendo, o conhecimento destas interações é fundamental na compreensão da estabilidade coloidal. O controle de alguns parâmetros durante o processo de fabricação dos colóides garante sua estabilidade. Entre os parâmetros controláveis estão: o pH, a temperatura T e a força iônica.

Figura 5 - Representação da Energia de Agitação Browniana e da Energia de Atração Gravitacional.



Fonte: Autoria Própria.

### 1.3 POTENCIAIS DE ATRAÇÃO E REPULSÃO

#### 1.3.1 Interação de *Van der Waals*

Quanto às interações atrativas, a força de *Van der Waals* está presente em todas as dispersões coloidais magnéticas e possuem longo alcance. Considerando duas partículas idênticas de diâmetro D e formato esférico, separadas por uma distância centro a centro R, normalizada pela energia de agitação térmica  $K_{BT}$ , a energia de *Van der Waals* é descrita assim (CAMPOS, A. et al. 2009):

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

onde  $\alpha = \frac{2R}{D}$ . e A é conhecida como a constante de *Hamaker*, que possui unidade de medida da ordem de  $10^{-19}$  J para as ferritas (MÉNAGER, C. et al. 1996).

### 1.3.2 Interação Dipolar Magnética

Ainda dentro do contexto das interações atrativas, destaca-se a interação dipolar magnética. Estas possuem longo alcance e dependem da orientação dos momentos magnéticos. Levando em consideração a aproximação de campo médio para nanocolóides magnéticos com baixo valor de fração volumétrica a interação dipolar magnética é descrita abaixo (CAMPOS, A. et al. 2009):

$$\frac{U_{mag}}{K_B T} = -\frac{\gamma^2}{48\pi^2}, \quad (3)$$

no qual  $K_B$  representa a constante de *Boltzmann*, T é a temperatura,  $\gamma = \frac{\mu_0}{K_B T} \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3}$  refere-se à intensidade do acoplamento magnético,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo e  $\mu_1$  e  $\mu_2$  são os momentos magnéticos das duas partículas. Esta aproximação somente é válida quando  $\left(\frac{\gamma}{4\pi} \ll 1\right)^{12}$  (CAMPOS, A. et al. 2009).

As interações relatadas até o momento são de caráter atrativo, porém para a obtenção de um ferrofluido estável, torna-se fundamental acrescentar à dispersão magnética um componente repulsivo, que resulta da formação da densidade de carga elétrica em torno da superfície da partícula, fato atribuído ao mecanismo de transferência de prótons entre sítios superficiais e o seio da dispersão coloidal, que pode ser controlada em função do pH do meio.

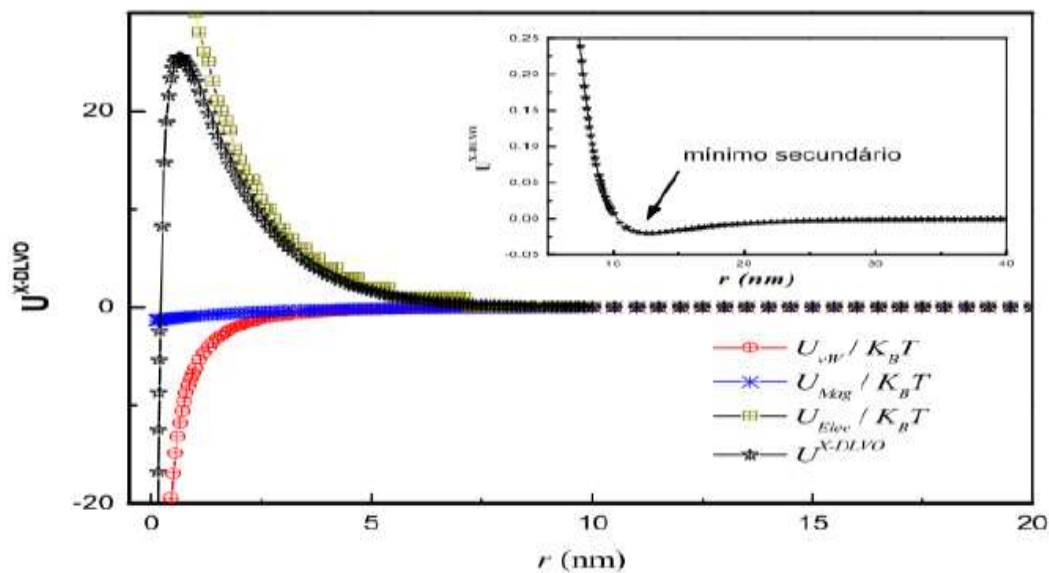
### 1.3.3 Potenciais de Interação Par- (DLVO-X)

A estabilidade de colóides convencionais é descrita pela teoria DLVO, sigla designada pela abreviatura dos nomes de seus respectivos criadores *Derjaguin, Landau, Verwey e Overbee*. Esta teoria descreve as interações interpartículas através de um potencial par, que

representa a soma das interações atrativas de Van der Waals com a repulsiva eletrostática. Contudo, para ferrofluidos de dupla camada elétrica, a teoria DLVO é estendida devido à soma das interações repulsiva eletrostática e atrativa de *Van der Waals* com o termo de interação dipolar magnética, passando a ser designada de teoria DLVO-X.

A figura abaixo representa um perfil típico do potencial DLVO-X para nanopartículas de EDL-MF.

Figura 6 - Potencial de interação de par envolvido em colóides magnéticos, com destaque para o mínimo secundário onde ocorre a floculação (reversível)



Fonte: CAMPOS, A. et al. 2009.

Esta figura mostra um mínimo primário a menores distâncias interpartículas, caracterizado por apresentar fenômenos de agregação irreversíveis (coagulação). Além disso, ela revela também um mínimo secundário em maiores distâncias interpartículas indicado por apresentar fenômenos de agregação reversíveis (floculação) e uma barreira de energia em distâncias intermediárias relacionado com a repulsão, impedindo a agregação das nanopartículas (CAMPOS, A. et al. 2009).

### 1.3.4 Interação Repulsiva Eletrostática

Com relação à interação repulsiva eletrostática, esta pode ser determinada pela resolução da equação de Poisson-Boltzmann linearizada, que conduz a expressão (ISRAELACHVILI, J., 1985; RUSSEL, W. et al. 1989):

$$\frac{U_{El}}{K_B T} = \frac{\sigma_c^2 D^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r K_B T \kappa^2 R} \exp [K(D - R)], \quad (4)$$

onde  $\sigma_c$  é a densidade superficial de cargas da partícula,  $D$  o diâmetro das partículas,  $\epsilon_r$  é a permissividade dielétrica do solvente,  $R$  é a distância entre as partículas de centro a centro e  $\kappa^{-1}$  é o comprimento de Debye.

O comprimento de Debye é representado pela espessura da camada difusa que é descrito pela expressão abaixo:

$$K^{-1} = \left( \frac{\sigma^2 c_i \sum_i z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r K_B T} \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

onde  $c_i$  é o número de íons pontuais  $i$ , de cargas  $z_i$  por unidade de volume.

## 1.4 O PAPEL DA CARGA NA ESTABILIDADE DE COLÓIDES MAGNÉTICOS

Dentre os diversos fatores que ajudam a manter a estabilidade de uma dispersão coloidal, a densidade superficial de carga destaca-se por ser uma das mais importantes. Visto que ela, além de monitorar a estabilidade coloidal, induz a transições de fase e controla as propriedades estáticas e dinâmicas do referido material. O surgimento do carregamento elétrico da superfície da nanopartícula é proveniente de equilíbrios termodinâmicos do tipo ácido-base de *Brønsted*, fato que é atribuído ao mecanismo de transferência de prótons entre os sítios superficiais ativos e o meio da dispersão, que pode ser controlado com o pH do meio.



## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho visa aplicar do Método Conjugado Potenciométrico e Condutimétrico (MPC) para a determinação da densidade superficial de carga de nanocolóides à base de ferrita mista de zinco-cobalto. As amostras são sintetizadas pelo método Massart-Tourinho de elaboração de coloides magnéticos.

Especificamente este projeto objetiva:

- Elaborar e caracterizar fluidos magnéticos à base de nanopartículas de ferrita mista do tipo *core-shell* com fórmula  $Zn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ ;
- Caracterizar a amostra investigada quanto aos aspectos estruturais e morfológicos;
- Aplicar o método MPC visando determinar a densidade superficial de carga para nanocolóides elaborados com dois diferentes tamanhos cristalinos;
- Fazer a análise comparativa dos resultados obtidos para as amostras à base de  $Zn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$  e os valores encontradas para outras ferritas *core-shell* na literatura.

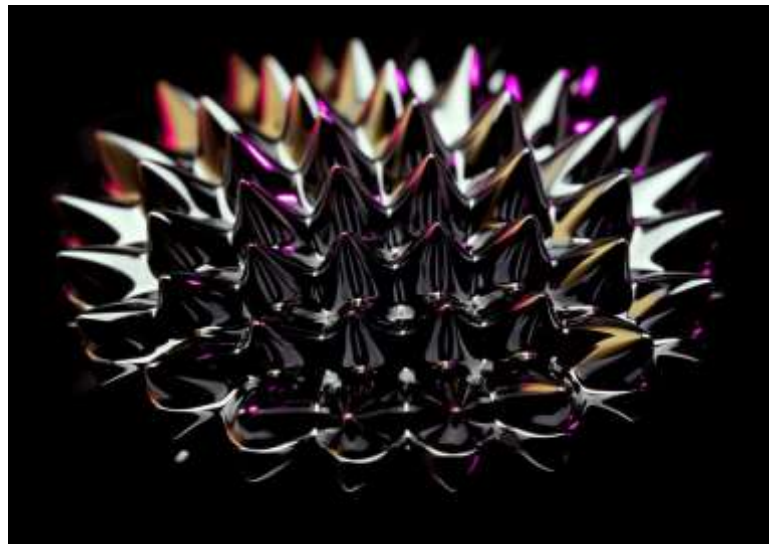
### 3 OS FLUIDOS MAGNÉTICOS COM DUPLA CAMADA ELÉTRICA

#### 3.1 OS FERROFLUIDOS: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES

A procura pelo desenvolvimento de novas tecnologias tem impulsionado a criação de novos materiais, cujas características possam ser monitoradas por meio da resposta a um campo magnético aplicado. Dentro dessa perspectiva, destaca-se o surgimento de uma nova classe de materiais inteligentes que vêm despertando grande interesse entre os cientistas de materiais: Os ferrofluidos ou fluidos magnéticos.

Fluidos magnéticos são suspensões coloidais de partículas magnéticas em nanoescala dispersas em um líquido carreador. Estes compostos possuem as características de fluidez da fase dispersante e as propriedades magnéticas da fase dispersa. Conseqüentemente, ao serem submetidos a um campo magnético externo, eles tendem a se moverem, se alinhando com o campo. Estas características permitem que esses materiais sejam utilizados nos mais diversos campos de atuação.

Figura 7 - Representação de um fluido magnético.

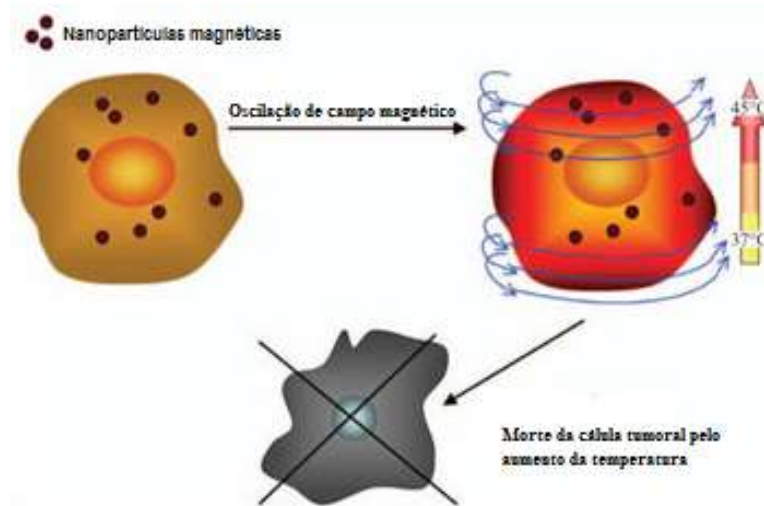


Fonte: Disponível em <<http://phantomplastics.com/functional-fillers/magnetite/>>. Acesso em: 3 de jul.2016.

Dentre as várias aplicações dos fluidos magnéticos uma que tem se mostrado promissora no tratamento de tumores é a Hipertermia. Este tratamento consiste na inserção de nanopartículas magnéticas no tecido tumoral, que quando excitado por um campo magnético alternado tem sua temperatura aumentada e, em virtude das células tumorais serem mais

sensíveis á temperaturas mais altas que as células saudáveis, elas são destruídas (MAIER-HAUFF et al. 2007; JANG, J. et al. 2009; PANKHURST, Q. et al. 2009).

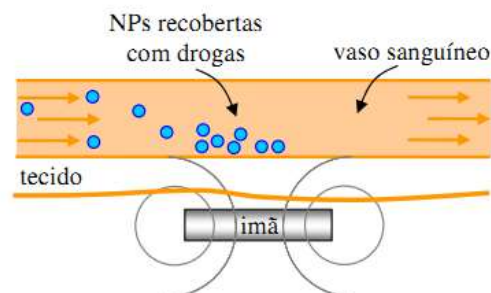
Figura 8 – Representação referente à técnica de Hipertermia.



Fonte: Latorre, M., 2016, com adaptações.

Ainda dentro do contexto das aplicações biomédicas, destaca-se o uso de nanopartículas magnéticas como carregadores de fármacos, que direciona o medicamento a alvos específicos devido a aplicação de um campo magnético externo. Este procedimento possibilita uma maior eficácia terapêutica e diminuição dos efeitos colaterais indesejáveis, uma vez que os fármacos serão liberados apenas na região acometida pela enfermidade e com isso regiões saudáveis não são expostas ao medicamento e pode-se administrar doses menores dos fármacos ( GALLO. J., ; HÄFELI. U., 1997).

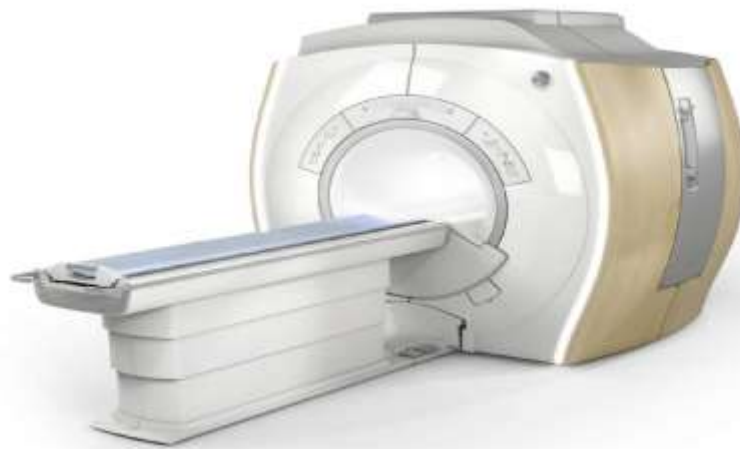
Figura 9 - Representação referente ao carregamento de fármacos utilizando nanopartículas magnéticas e um campo magnético externo.



Fonte: ALVES, T., 2007.

Sem sair deste contexto, destaca-se a utilização de nanopartículas magnéticas biofuncionalizadas como agentes de contrastes no diagnóstico de patologias diversas. Este método consiste na aplicação de nanopartículas magnéticas biofuncionalizadas no tecido tumoral, que altera a taxa de relaxação dos prótons presentes nos tecidos, tendo como consequência a visualização de imagens detalhadas. Esta técnica é utilizada no diagnóstico de tumores é denominada Ressonância Magnética Nuclear (HECKE, P. et al. 1989).

Figura 10 - Aparelho de Ressonância Magnética Nuclear.



Fonte: Disponível em: <<http://www.alphasonic.com.br/ressonancia-magnetica/>>. Acesso em: 3 de jul.2016.

Dentre outras aplicações dos fluidos magnéticos, encontram-se o uso desses nanomateriais como selos magnéticos em eixos rotatórios de satélites, assim como na fabricação de uma pintura antirradar que quando revestida nos aviões permitem que eles tornem-se invisíveis pelos detectores. Esse avanço tecnológico foi denominado *stealth*, que em inglês significa furtivo, discreto.

Figura 11 - Ilustração de um avião do tipo stealth.



Fonte: Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Stealth\\_aircraft](https://en.wikipedia.org/wiki/Stealth_aircraft)>. Acesso em: 3 de jul.2016.

A eficácia dessas aplicações depende da estabilidade coloidal do fluido magnético, que está relacionada com os equilíbrios termodinâmicos do tipo ácido-base de Brønsted, que resulta no surgimento da densidade superficial de carga das nanopartículas, permitindo dessa forma mantê-las em suspensão.

No que tange, a ferrohidrodinâmica, a ciência que estuda o acoplamento entre os graus de liberdade hidrodinâmicos e magnéticos, que em determinadas condições, permite a criação de fenômenos macroscópicos espetaculares. Este evento espetacular está associado a exibição de formas esculturais quando uma gota de um fluido magnético é submetida a um campo magnético rotatório, como : anéis, estrelas do mar, serperntes e vibrões. Cabe destacar, de forma macroscópica, a instabilidade de pico do nanomaterial sob a ação de um campo magnético externo aplicado (AQUINO, R., 2003).

Figura 12 - Formas esculturais dos ferrofluidos.



Fonte: Disponível em: <<http://www.rigaku-mechatronics.com/technology/technology02.html>>. Acesso em: 3 de jul. 2016.

Um aspecto comum e importante relacionado às dispersões coloidais é atribuído a sua elevada relação área/volume para as partículas envolvidas. Nas superfícies de separação (interface) entre a fase dispersa e o meio de dispersão, ocorrem fenômenos de superfície característicos, tais como efeitos de adsorção e dupla camada elétrica; esses fenômenos são de relevância para a determinação das propriedades como um todo. Devido a isso, a química das superfícies está associada intimamente com a ciência dos colóides (SHAW, D., 1975).

A dimensão nanométrica das partículas magnéticas, assim como sua polidispersão em tamanho e reatividade química da superfície podem ser controladas pelo ajuste de alguns parâmetros experimentais utilizados durante a síntese da mesma, tais como: o tipo de base

adicionada, a velocidade de adição dos reagentes, a velocidade de agitação da dispersão, o tempo e a temperatura utilizada no processo de elaboração.

### 3.2 ELABORAÇÃO DOS FLUIDOS MAGNÉTICOS

Os ferrofluidos, inicialmente desenvolvidos pela Agência Especial Norte Americana (NASA), com o intuito de transportar combustíveis em ambientes com gravidade zero (KAISER, R. et al. 1989). O processo precursor de criação de ferrofluidos foi desenvolvido por *Stephen Pappell*, durante a década de 60. Esse consistia em triturar blocos de materiais maciços, especialmente magnetitas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), até que as partículas atingissem escala nano (PAPELL, S. 1965). Em seguida, as partículas eram estabilizadas em líquidos apolares pelo uso de surfactantes. Pelas características do processo, ele ficou conhecido como método *top-down*. Porém, essa metodologia era cara e dispendiosa. Em vista disso, um método *bottom up* foi criado. Por meio desta técnica a obtenção das nanopartículas era conseguida através da síntese química pelo método de coprecipitação hidrotérmica, tornando a produção desses nanomateriais mais barata e rápida.

Tempos depois, na década de 70, surgiu um método químico mais barato e rápido para a obtenção desses materiais, porém consistiam em fluidos magnéticos surfactados sintetizados em meio apolar ou apolar.

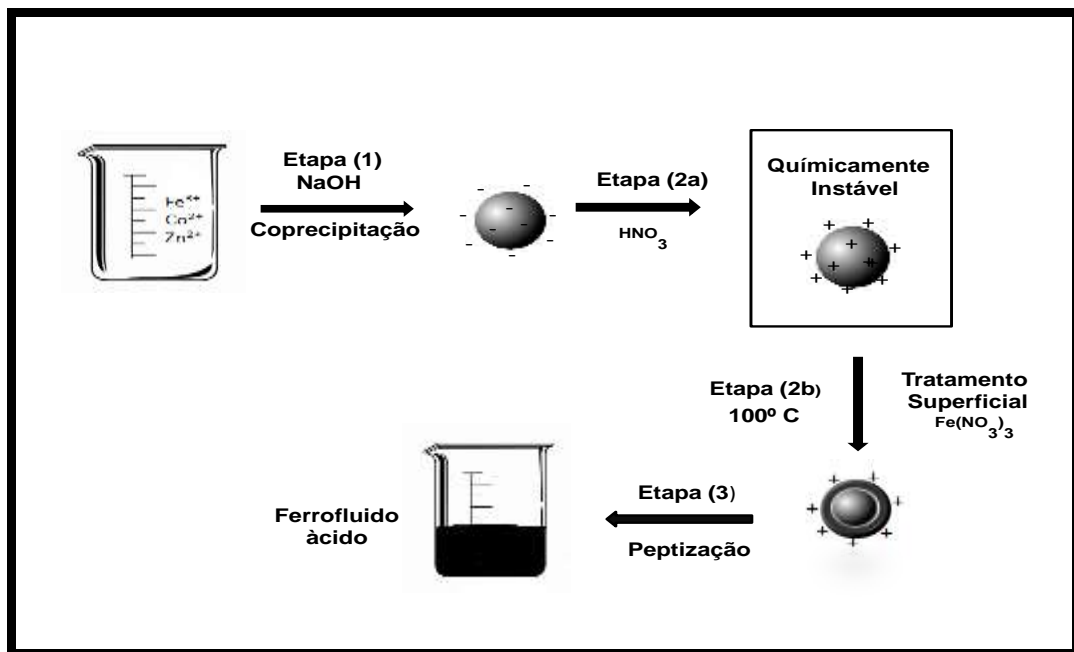
Na década de 80, *Massart* e colaboradores desenvolveram o método de peptização em meio aquoso ácido ou básico. O resultado desse procedimento é a criação de uma densidade de carga ao redor da superfície da nanopartícula que promove a formação da dupla camada elétrica na superfície da mesma e o surgimento de uma nova classe de fluidos magnéticos denominados de fluidos magnéticos com dupla camada elétrica (Electric Double Layered - Magnetic Fluids - EDL-MF). Esse método foi denominado de *bottom-up* (MASSART, R., 1981).

#### 3.2.1 Síntese de um ferrofluido do tipo EDL-MF

Nos dias atuais, o método *bottom up* tem sido empregado com bastante sucesso na obtenção desses materiais. A seguir será descrito o procedimento de obtenção de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF), baseados em nanopartículas de ferritas mistas de zinco e cobalto.

A elaboração de colóides magnéticos aquosos a base de nanopartículas *core-shell* do tipo  $MFe_2O_4@γFe_2O_3$  abrange três etapas: a primeira fase está associada à obtenção das nanopartículas via coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino; a segunda fase está relacionada ao condicionamento químico da superfície da nanopartícula coloidal com o propósito de protegê-la contra sua dissolução em meio ácido; por último a sua peptização para a obtenção de um colóide magnético estável. A figura abaixo mostra esquematicamente o processo acima descrito em suas três etapas.

Figura 13 - Representação do processo de síntese de um EDL-MF.



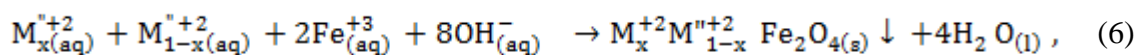
Fonte: Autoria própria.

### 3.2.1.1 Obtenção das Nanopartículas

As nanopartículas de ferrita mista de Zn e Co investigadas neste trabalho foram elaboradas pelo método bottom up, via coprecipitação hidrotérmica, que consiste numa reação de policondensação de uma mistura de cátions divalentes  $M^{2+}$  (Zn e Co) e de  $Fe^{3+}$  em meio alcalino (NaOH e  $CH_3NH_2$ ), cuja fórmula geral é representada por :

$M'_xM''_{1-x}Fe_2O_4$ , sendo  $M'_x = Zn^{+2}$  e  $M''_{1-x} = Co^{+2}$ .

A reação global de policondensação está representada pela equação abaixo:



As reações intermediárias de polimerização e policondensação que antecedem a precipitação não são expressas nessa reação global, visto que, são muito complexas e não são descritas pela literatura. Contudo, é nessa etapa que surge o fenômeno da nucleação e de crescimento do nanocristal, que monitoram a dimensão e a polidispersão das partículas. Esses dois fenômenos podem ocorrer simultaneamente. Por conseguinte, quando o mecanismo de nucleação é preponderante são obtidas partículas de menor tamanho, porém se o mecanismo de crescimento for predominante serão obtidas partículas de maior tamanho.

O ajuste de parâmetros experimentais durante a primeira etapa da produção do ferrofluido, tais como: pH, natureza da base, velocidade de agitação dos reagentes, pode favorecer um ou outro mecanismo, ditando assim o diâmetro final das nanopartículas.

Portanto, o tamanho das nanopartículas obtido neste trabalho foi fruto do ajuste no tipo de base utilizada e do pH. Para a amostra nomeada Zn8 de 8,38 nm foi utilizada o NaOH em pH=14 e para amostra<sub>Zn8m</sub> de 4,76nm foi usada a Metilamina em pH=12. Percebe-se então que, pH baixo e a utilização de base de natureza fraca favorece o mecanismo de nucleação, possibilitando a formação de partículas menores.

### 3.2.1.2 Tratamento Químico da Superfície

Em decorrência das nanopartículas serem obtidas em um meio fortemente alcalino, a superfície das mesmas no final da etapa 1 encontra-se carregada negativamente e as cargas negativas da superfície são contrabalanceadas por contra íons positivos,  $\text{Na}^+$  e  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ . Devido à alta força iônica presente no seio da dispersão, decorrente dos co-íons e contra íons dissociados pelos reagentes da síntese, a dupla camada elétrica é fortemente comprimida, resultando assim, na formação de coágulos. Além disso, a presença de um excesso de íons polarizantes como os cátions de  $\text{Na}^+$  provenientes da base (NaOH) ou os cátions metilamônio  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  quando realizada em  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , impede a peptização das nanopartículas, em virtude da capacidade de adsorção. Desse modo, é imprescindível a remoção do excesso de co-íons e contra íons do meio, procedimento que é feito pela limpeza das nanopartículas com água, reduzindo-se ao máximo o volume do sobrenadante. Logo após, a dispersão coloidal magnética é tratada com uma solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 2 mol/L e deixada em repouso por 12 horas, (etapa 2a). Em seguida, as nanopartículas são lavadas novamente com água para a remoção do excesso de ácido. Esse procedimento proporciona a dissolução de alguns



produtos secundários produzidos durante o processo da síntese, cuja composição é diferente daquela das ferritas (AQUINO, R., 2003).

Ao final da etapa 2a, as partículas encontram-se positivamente carregadas, porém não podem ser dispersas em meio ácido, uma vez que são termodinamicamente instáveis, ou seja, degradam-se espontaneamente com o tempo. Para evitar a dissolução das nanopartículas em meio ácido, um tratamento empírico na superfície da mesma é feito, por meio da qual a dispersão coloidal magnética é fervida com uma solução de nitrato férrico ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  com o pH entre 2 e 3, durante 20 minutos). Esse tratamento proporciona a formação de uma camada de recobrimento rica em ferro, de composição química média do tipo  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  que promove uma quebra de homogeneidade na composição química da nanopartícula e conseqüentemente o surgimento do modelo *core-shell* do tipo  $(\text{Zn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4 @ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ .

### 3.2.1.3 Peptização

Ao final da etapa 2b, a força iônica é muito alta para permitir a peptização da dispersão coloidal. Portanto, é necessário realizar sucessivas lavagens com água e acetona para diminuir a força iônica. Depois de realizado este procedimentos várias vezes, a força iônica é suficientemente baixa para permitir a dispersão das nanopartículas dentro de uma solução de pH 2 ou 3. Este procedimento é referente à etapa 3 da figura.

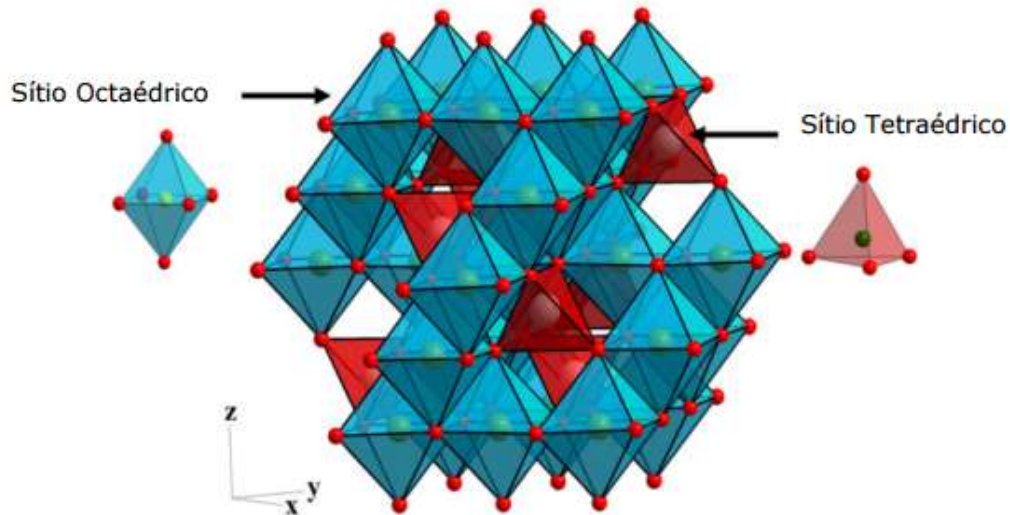
## 4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DE MATERIAIS NANOCRISTALINOS

### 4.1 ESTRUTURA ESPINÉLIO

Os ferrofluidos sintetizados neste trabalho são constituídos de nanopartículas à base de ferritas de metais do tipo *d-block*, que são óxidos de ferro, cuja composição é formada por átomos de ferro trivalente  $\text{Fe}^{3+}$  e de um metal divalente  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ ). Esses nanomateriais apresentam uma estrutura cristalográfica do tipo espinélio, designada por ser semelhante ao mineral ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Esse arranjo é caracterizado pelo empacotamento cúbico compacto de 32 átomos

de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica, denominados pela letra A e 32 interstícios de simetria octaédrica, designados pela letra B. Esses sítios são parcialmente ocupados pelos cátions metálicos na seguinte proporção: somente 1/8 dos interstícios tetraédricos e 1/2 dos octaédricos são preenchidos (SHRIVER, A. et al. 2009).

Figura 14 - Representação da estrutura espinélio.



Fonte: JOB. A., 2014.

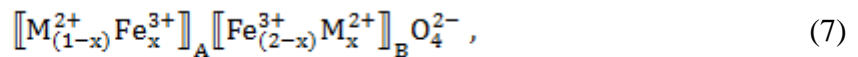
A configuração do tipo espinélio das ferritas tem como fórmula geral  $MFe_2O_4$ , onde o M representa um metal de transição, do grupo *d-block*. É importante destacar que para as ferritas mistas investigadas neste trabalho, o M é constituído por dois metais divalentes (Zinco e Cobalto), resultando na expressão  $Zn_xCo_{(1-x)}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ . Dependendo do posicionamento dos cátions metálicos nos interstícios das estruturas das ferritas, classifica-se o arranjo cristalino em espinélio direto, inverso ou misto. Na estrutura espinélio direto, os íons metálicos divalentes  $M^{2+}$  ocupam os interstícios tetraédricos e os íons  $Fe^{3+}$  ocupam os interstícios octaédricos. No caso de uma estrutura espinélio inversa, os íons  $M^{2+}$  ocupam uma parte dos interstícios octaédricos, os íons  $Fe^{3+}$  a outra parte e também os interstícios tetraédricos. Já numa estrutura espinélio mista, temos uma ocupação dos interstícios intermediária entre a estrutura direta e inversa.

Tabela 2 - Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa.

	<i>Sítio Intersticiais</i>		<i>Distribuição dos Cátions</i>	
	Quantidade	Ocupação	Normal [M] <sub>A</sub> [Fe] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>	Inverso [Fe] <sub>A</sub> [M Fe] <sub>B</sub> O <sub>4</sub>
<b>Sítios A</b> Tetraédricos	64	8	8 M <sup>2+</sup>	8 Fe <sup>3+</sup>
<b>Sítios B</b> Octaédricos	32	16	16 Fe <sup>3+</sup>	8 Fe <sup>3+</sup> 8 M <sup>2+</sup>

Fonte: AQUINO, R., 2003.

É importante destacar, que a fórmula química cristalográfica é a mais indicada para fornecer informações sobre os componentes da estrutura espinélio, bem como a disposição dos cátions nos interstícios. Ela é descrita pela expressão abaixo:



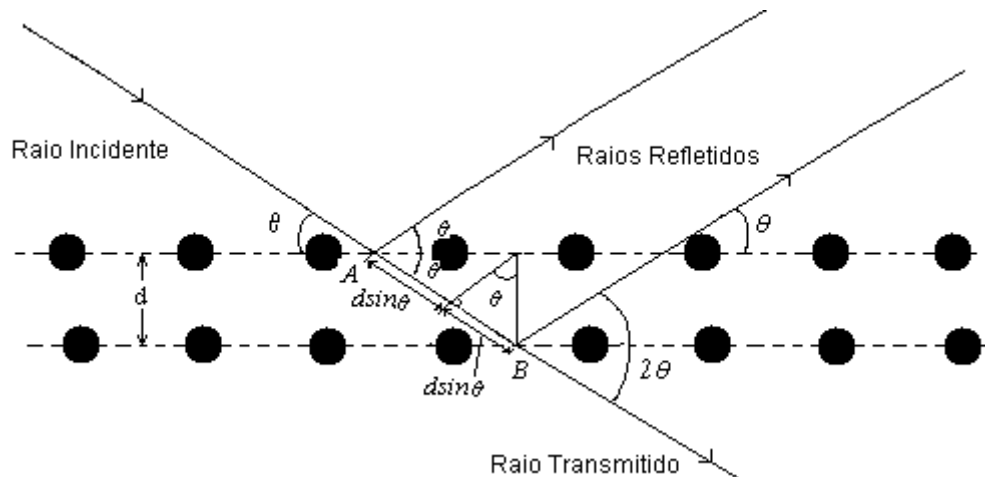
onde X é o fator de ocupação, que representa a porcentagem de preenchimento dos sítios pelos diferentes cátions.

#### 4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difração de raios X é uma técnica analítica utilizada para obter informações sobre a estrutura cristalográfica dos materiais, tais como: os parâmetros de cela, a identificação das estruturas cristalinas, o diâmetro do nanocristal, entre outros.

O fenômeno de difração de raios X foi criado a partir do estudo da óptica. A radiação eletromagnética (incluindo os raios X e a luz visível) se move em ondas. Quando uma onda atinge um objeto sólido (por exemplo, um núcleo atômico), ela reflete com um ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência. A figura abaixo mostra um feixe de raios X atingindo átomos em uma rede (HAMMOND, C; 1997).

Figura 15 – Fenômeno da difração de raios X.



Fonte: Disponível em: [http://www.wikiwand.com/pt/Raios\\_X](http://www.wikiwand.com/pt/Raios_X). Acesso em : 3 de jul. 2016.

O fenômeno de difração é dado pela Lei de Bragg, que consiste na relação existente entre o ângulo de difração ( $\theta$ ), o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação e as distâncias interplanares da estrutura cristalina ( $d_{hkl}$ ).

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\theta, \quad (8)$$

As distâncias interplanares, calculadas pela equação de Bragg e aliada à intensidade relativa dos picos de difração, são comparadas aos valores da ficha cristalográfica ASTM (American Society for Testing Materials) para as amostras investigadas, sendo possível, de essa forma indexar os picos aos seus respectivos índices de Miller (hkl) e identificar o tipo de estrutura cristalina do nanomaterial.

A estimativa do diâmetro médio das nanopartículas pode ser calculada pela fórmula de *Sherrer*, que relaciona a dimensão dos nanocristais com a largura a meia altura do pico de difração mais intenso, de acordo com a expressão abaixo (PAULA, F., 2009):

$$d_{RX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (9)$$

onde K é uma constante relacionada á geometria das partículas, que no caso em questão é esférica no valor de 0,9,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $\beta$  é a metade da

largura do pico de difração à meia altura e o  $\theta$  representa o ângulo onde a intensidade é máxima (HAMMOND, C; 1997).

As distâncias interplanares estão associadas com os índices de Miller segundo a equação abaixo:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}, \quad (10)$$

onde  $a$  corresponde ao parâmetro de malha cúbico, que está relacionado com o comprimento da aresta da célula unitária.

### 4.3 TEM- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A Microscopia Eletrônica de Transmissão é uma ferramenta fundamental para caracterização de materiais, pois nos fornece informações relacionadas ao formato e a polidispersão em tamanho da amostra investigada, assim também, como o diâmetro médio.

A distribuição em tamanho da amostra nomeada ZC8 é determinada pelo perímetro de cerca 200 partículas, tomadas de diferentes micrografias. Esse procedimento é feito com a ajuda de um software de análise semiautomática de imagens. A referida distribuição em tamanho pode ser representada no formato de um histograma, no qual, a função que melhor se ajusta a ele, é a função do tipo log-normal, dada pela expressão abaixo:

$$P_{(D)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sD} \exp \left[ -\frac{1}{2s^2} \left( \ln \frac{D}{D_0} \right)^2 \right], \quad (11)$$

onde  $D_0$  é o diâmetro característico ( $\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$ ),  $s$  é a largura característica da polidispersão relacionada à distribuição. O diâmetro mais provável para a distribuição é dado por  $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$  e o diâmetro médio  $\langle d \rangle = d_0 \exp(+s^2/2)$ . O diâmetro característico, que está relacionado com o diâmetro de raios  $x$  é dado por  $d_{RX} = D_0 \exp(2,5s^2)$ .

### 4.4 MODELO CORE-SHELL QUÍMICO

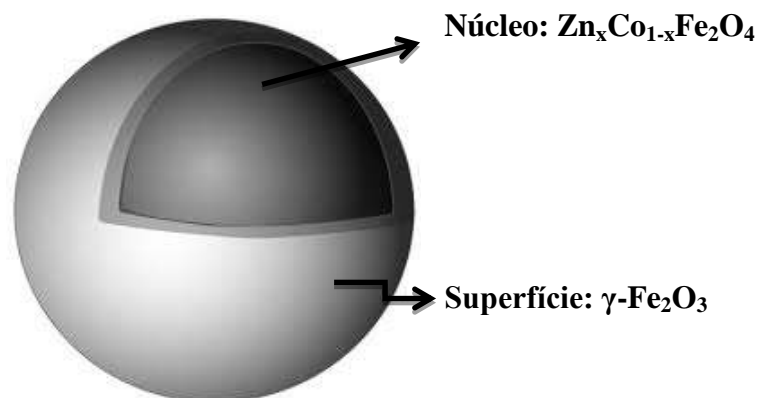
#### 4.4.1 Determinação da fração volumétrica

A etapa da síntese referente ao tratamento químico da superfície da nanopartícula ocasiona um enriquecimento em ferro na composição química do nanomaterial e a formação de uma camada superficial de recobrimento rica em ferro, que previne a dissolução das partículas em meio ácido. Em decorrência disso, a composição estequiométrica das nanopartículas é alterada e um modelo químico do tipo *core-shell* é criado.

Este modelo é utilizado para descrever a composição química da nanopartícula, cuja constituição é representada por um núcleo de composição definida na síntese e uma camada superficial rica em ferro de composição química média do tipo maguemita  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Segundo o modelo do tipo *core-shell*, denominado núcleo-superfície, a determinação do diâmetro total de uma nanopartícula é calculada pela soma do diâmetro do núcleo mais o dobro da espessura da camada superficial.

Figura 16 - Representação do Modelo Core-Shell.



Fonte: SOARES. V., 2013.

A concentração molar de um nanocolóide magnético é determinada por meio da fração volumétrica  $\phi$ , que corresponde a razão entre volume das nanopartículas com o volume da dispersão. Assim sendo, a fração volumétrica é calculada pelo somatório das frações volumétricas referentes ao núcleo (core) e a superfície da nanopartículas (Shell):

$$\phi_{\text{Partícula}} = \phi_{\text{core}} + \phi_{\text{shell}}, \quad (12)$$

De acordo com o modelo núcleo-superfície (*core-shell*) e da constituição de cada etapa que compõe a partícula,  $\phi$  pode ser calculado em função da concentração molar dos íons metálicos  $[M]$  e  $[Fe]$  e do volume molar  $V_m$ , cujos valores são conhecidos<sup>20</sup>:

$$\phi = [M]V_m^{\text{núcleo}} + \frac{[Fe]-2[M]}{2}V_m^{\text{superfície}}, \quad (13)$$

no qual  $[M]$  e  $\frac{[Fe]-2[M]}{2}$  equivalem estequiometricamente às concentrações do núcleo e da superfície, respectivamente, medidas estas determinadas por meio da absorção atômica de transmissão. Vale ressaltar, que como as ferritas investigadas neste trabalho são mistas, então a concentração de metal divalente de cada amostra utilizada no núcleo e na superfície é o somatório das concentrações do zinco e cobalto.

A espessura das nanopartículas é determinada de acordo com a seguinte expressão:

$$e = \left\{ 1 - \left[ \left( \frac{1}{\phi_{\text{partícula}}} - 1 \right) \frac{n_{\text{core}}}{n_{\text{shell}}} + 1 \right]^{\frac{1}{3}} \right\}, \quad (14)$$

no qual  $e$  representa a espessura da camada superficial,  $r$  o raio da partícula,  $n_{\text{core}}$  e  $n_{\text{shell}}$  o número de íons metálicos por malha do núcleo  $M_{x-1}M_xFe_2O_4$  e da superfície  $\gamma Fe_2O_3$ , respectivamente  $n_{\text{core}}= 24$  e  $n_{\text{shell}}= 21,3$ .

#### 4.5 DOSAGENS QUÍMICAS

A dosagem de metais presentes nas amostras investigadas foi realizada por meio do método de análise conhecido como absorção atômica de transmissão. Este método consiste em determinar a presença e quantidade de um determinado metal em uma amostra diluída. Dessa forma, é possível determinar a proporção e a concentração de cada elemento químico das amostras sintetizadas, assim como a fração volumétrica das nanopartículas.

Para o trabalho em questão foram determinadas as concentrações dos respectivos metais: ferro, zinco e cobalto.

Tabela 3 - Resultados das dosagens químicas.

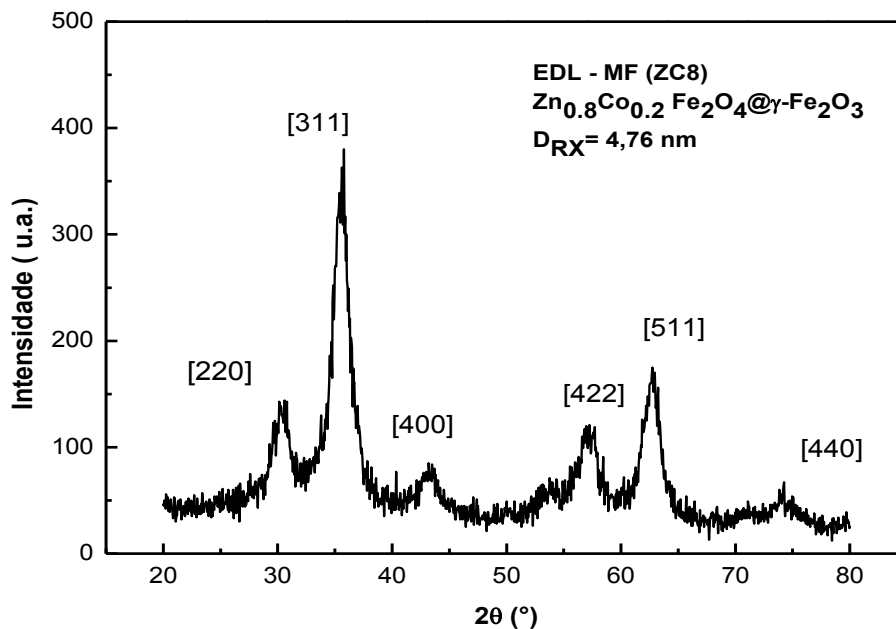
Nome da amostra	$d_{RX}$ (nm)	[Zn] Mol/L	[Fe] Mol/L	[Co] Mol/L
ZC <sub>8m</sub>	4,76	0,464	3,100	0,169
ZC <sub>8</sub>	8,38	0,337	2,174	0,155

Fonte: Autoria própria.

#### 4.6 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E MODELO *CORE-SHELL* QUÍMICO AS AMOSTRAS ESTUDADAS NESTE TRABALHO.

As figuras 17 e 18 representam espectros obtidos a partir das medidas de difração de raios X e mostram que as duas ferritas sintetizadas pelo método de coprecipitação hidrotérmica apresentam uma estrutura cristalina do tipo espinélio, de acordo com as linhas indexadas dos referidos difratogramas abaixo:

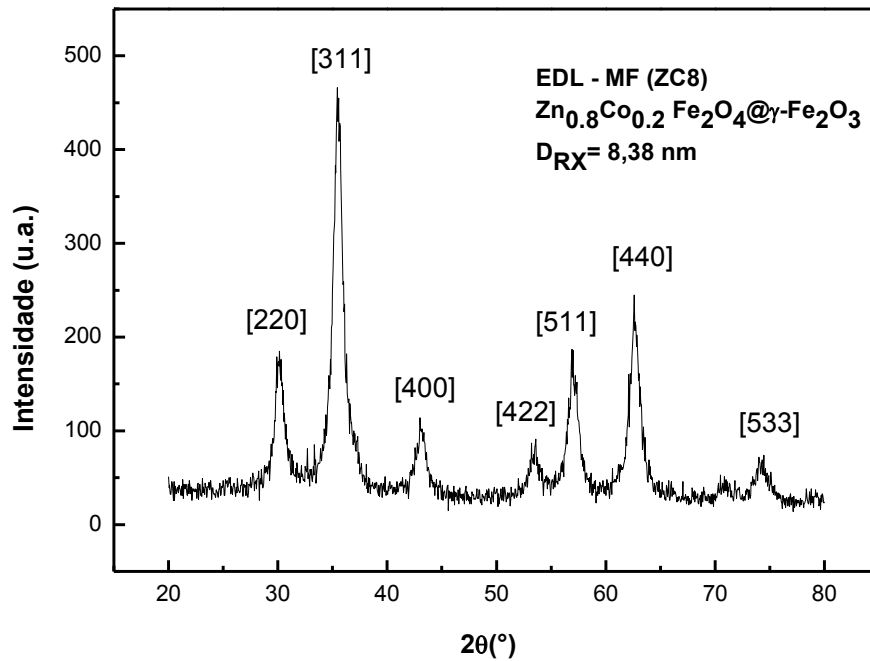
Figura 17 - Difratograma obtido por difração de raios X da amostra nomeada ZC8m.



Fonte: Autoria própria.

Figura 18 - Difratograma obtido por difração de raios X da amostra nomeada ZC8.





Fonte: Autoria própria

A determinação dos tamanhos médios das ferritas mistas sintetizadas neste trabalho foram realizadas com base na largura a meia altura do pico de difração mais intenso (311), usando a já conhecida equação de *Sherrer*, cujos valores estão descritos na tabela abaixo, juntamente com os parâmetros de malhas cristalinos calculados a partir da indexação das linhas do espectro de difração de raios X.

Tabela 4 - Parâmetros estruturais obtidos dos difratogramas das amostras investigadas.

Nome da amostra	Condição de Síntese		$d_{RX}$ (nm)	$A\langle a \rangle$
ZC <sub>8</sub>	100°C	NaOH	8,38	8,39
ZC <sub>8m</sub>	100°C	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	4,76	8,37

Fonte: Autoria própria.

#### 4.7 Caracterização das amostras por microscopia eletrônica de transmissão.

A figura abaixo representa a micrografia obtida pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão da amostra nomeada ZC8 e mostra que as nanopartículas possuem uma morfologia aproximadamente esférica e apresentam certa polidispersão em tamanho.

Figura 19 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão da amostra nomeada ZC8.

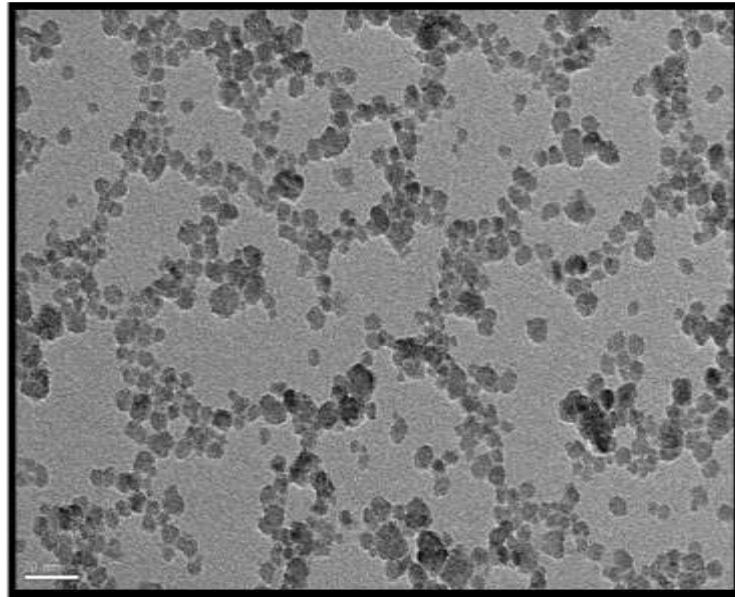
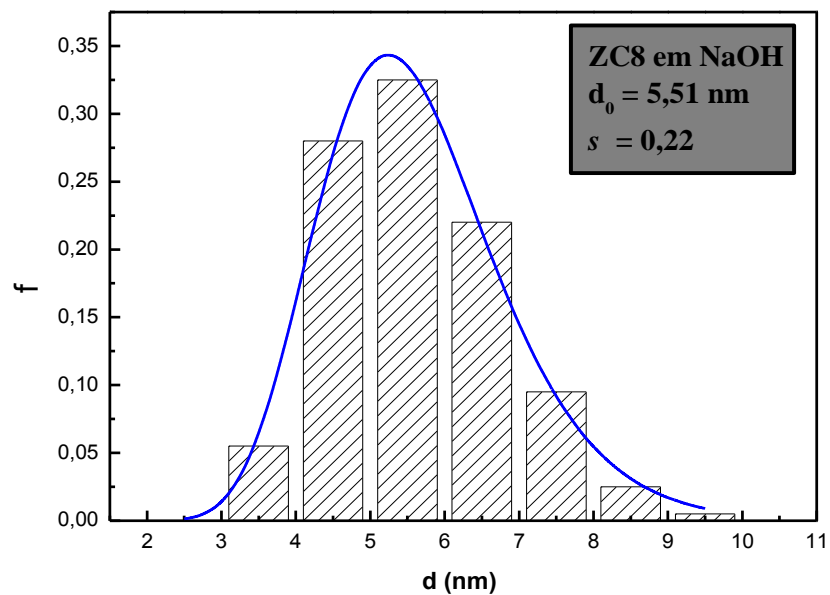


Figura 20 - Histograma de diâmetro da amostra nomeada ZC8 ajustado com uma função de distribuição do tipo log-normal.



Verificamos o bom acordo entre o histograma de distribuição em tamanhos e ajuste realizado utilizando uma distribuição do tipo log-normal. Neste caso, só pudemos realizar a análise para amostra nomeado ZC8m, e encontramos um valor de polidispersão  $s=0,22$  e um tamanho característico de  $D_0=5,51$  nm.

Quanto às dosagens químicas dos íons metálicos, os resultados constam na tabela abaixo, tais como:  $\chi_m$  fração molar do cátion divalente, fração volumétrica da superfície normalizada pela fração de partícula e o valor da espessura da camada rica em ferro.

Tabela 5 – Resultados das dosagens químicas

Nome da amostra	$d_{RX}$	$\chi_m$	$\phi_p$	$\phi_s / \phi_p$	$e$
ZC <sub>8m</sub>	4,76	0,17	5,54	0,51	0,54
ZC <sub>8</sub>	8,38	0,18	4,08	0,47	0,86

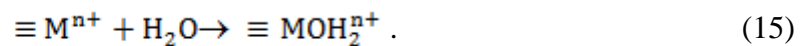
Fonte: Autoria própria.

Considerando o modelo *core-shell* e a análise dos resultados da tabela acima, verifica-se que a espessura da casca, representada pela camada superficial rica em ferro, varia entre 0,54 nm e 0,86nm. Esta camada que recobre o núcleo das amostras investigadas exibe uma proporção relevante no volume total das partículas, equivalente a 53,7 % e 46,2 % aproximadamente. Esta referida proporção da camada de maguemitita depende apenas da fração molar do cátion divalente, aumenta com a redução do diâmetro da nanopartícula, em decorrência do fator razão superfície/volume, que para partículas menores é maior.

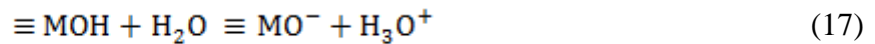
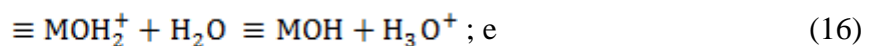
## 5 Determinação da Densidade de Carga Superficial

### 5.1 Origem da Carga Estrutural de um EDL-MF

A origem da carga na superfície das partículas de um ferrofluido de dupla camada elétrica abrange a adsorção química de moléculas de água à superfície do óxido por reações de *aquation* segundo o equilíbrio genérico a seguir, de forma que M é o metal superficial:



Os grupos superficiais sofrem sucessivas ionizações que resultam na formação de grupos hidroxil ( $\equiv MO$ ), de maneira que o surgimento da densidade superficial de carga ocorre através da transferência de prótons entre os grupos superficiais e o seio da dispersão coloidal, por meio de reações de hidrólise, de acordo com os equilíbrios a seguir:



De acordo com o modelo “dois pk’s” (*Two-pk Model*), o comportamento da superfície da nanopartícula é referente a um ácido fraco diprótico de *Brönsted*, no qual as constantes de equilíbrios termodinâmicas,  $pK_1$  e  $pK_2$  relacionadas aos equilíbrios 23 e 24, são dependentes da natureza da superfície das partículas ( $pK = -\log K$ ) (CAMPOS, A. et al. 2009).

Desse modo, a superfície da partícula é composta por 3 sítios superficiais distintos, em que prevalece  $\equiv MOH_2^+$  em meio fortemente ácido,  $\equiv MOH$  (anfotérico) em meio neutro e  $\equiv MO^-$  em meio fortemente básico. Sendo assim, a superfície da partícula está carregada positivamente em meio ácido,  $pH < pH_{PCN}$  e carregada negativamente em meio básico  $pH > pH_{PCN}$ .

Esse modelo ratifica os resultados experimentais realizados, mostrando que os ferrofluidos encontram-se estáveis em meio ácido ou básico, e são coagulados em meio neutro, relatando com isso uma dependência da densidade superficial de carga com o pH do meio.

## 5.2 O Método Potenciométrico e Condutimétrico – MPC

Entende-se por MPC - Método Potenciométrico e Condutimétrico, uma metodologia criada por Campos e colaboradores utilizada para determinar a densidade superficial de carga de um ferrofluido de dupla camada elétrica. Este método utiliza de uma abordagem eletroquímica baseada em titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas para a determinação da carga estrutural de nanocolóides magnéticos, visto que, a curva de titulação potenciométrica isolada não permite a visualização exata dos pontos de inflexão, impedindo dessa forma, a determinação dos pontos de equivalência e as concentrações das espécies ácido-base ativas da dispersão (CAMPOS, A. et al. 2009).

Por conseguinte, pela curva potenciométrica são determinados os pK's por extrapolação, ao passo que pela curva de titulação condutimétrica são obtidos os pontos de equivalência, assim como as concentrações das espécies ácido-base ativas.

Desse modo, a partir da técnica de extrapolação das porções lineares da curva de titulação condutimétrica são determinados os pontos de equivalências PE<sub>1</sub> e PE<sub>3</sub>. O PE<sub>2</sub> é obtido pela metade da soma do volume gasto entre o PE<sub>1</sub> e o PE<sub>3</sub>. De posse desses pontos e com a equação de *Hendersen-Hasselbalch* escrita para os equilíbrios relativos à transferência de prótons entre os grupos superficiais e o seio da solução (23) e (24) e da curva potenciométrica, calcula-se os pK's da superfície da nanopartícula, ou seja, as constantes termodinâmicas, segundo o modelo 2-pk's, de acordo com a expressão abaixo:

$$\text{pH} = \text{pK}_2 + \log \left[ \frac{\text{MOH}}{\text{MOH}_2^+} \right]; \text{ e} \quad (18)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_2 + \log \left[ \frac{\text{MO}^-}{\text{MOH}} \right], \quad (19)$$

De forma que, quando  $\text{MOH}_2^+ = \text{MOH}$  ou  $\text{MOH} = \text{MO}^-$ , o pH do meio se torna igual ao pK.

Conforme o modelo descrito por Campos e colaboradores, a densidade superficial de carga de um ferrofluido de dupla camada elétrica pode ser medida segundo os equilíbrios (23)

e (24), por meio das concentrações dos sítios superficiais carregados (CAMPOS, A. et al. 2001):

$$\sigma_0 = \frac{F}{A_T} V([\equiv \text{MOH}_2^+] - [\equiv \text{MO}^-]) , \quad (20)$$

no qual  $F$  é a constante de Faraday,  $V$  é o volume de dispersão,  $A_T$  é a área total da superfície das partículas e  $[\equiv \text{MOH}_2^+]$  e  $[\equiv \text{MO}^-]$  representa as concentrações dos sítios carregados. Levando em consideração o  $C_T$  e  $\alpha_n$ , como sendo a concentração total dos sítios superficiais da nanopartícula e a concentração molar de cada sítio, respectivamente, a expressão anterior poderá ser reescrita assim (CAMPOS, A. et al. 2001):

$$\sigma_0 = \frac{FV}{A_T} (\alpha_2 + \alpha_0) C_T , \quad (21)$$

no qual

$$\alpha_2 = \frac{[\equiv \text{MOH}_2^+]}{C_T}, \quad (18) \quad \text{e} \quad \alpha_0 = \frac{[\equiv \text{MO}^-]}{C_T}, \quad (22)$$

O denominador da expressão utilizada para determinar a fração molar de cada sítio para um ácido poliprótico, com  $n$  prótons, é descrito por:

$$+10^{-[(n-1)+\text{pH}+\text{pK}_1]} + 10^{-[(n-2)\text{pH}+\text{pK}_1+\text{pK}_2]} \dots \quad (23)$$

Em que  $\text{pK}_1$  é a primeira constante de dissociação,  $\text{pK}_2$  é a segunda e assim sucessivamente até a enésima dissociação. O numerador para  $\alpha_0$  é o último termo do denominador, para  $\alpha_1$  o penúltimo termo do denominador e assim em diante.

Desta forma, depois de realizado as respectivas substituições da equação 18 e 19 na equação 17, obtêm-se uma equação que associa a densidade superficial de carga com o pH da dispersão (CAMPOS, A. et al. 2001):

$$\sigma_0(\text{pH}) = \frac{FV}{A_T} \left( \frac{10^{-2\text{pH}} - 10^{-(\text{pK}_1+\text{pK}_2)}}{10^{-2\text{pH}} + 10^{-(\text{pH}+\text{pK}_1)} + 10^{-(\text{pK}_1+\text{pK}_2)}} \right) C_T . \quad (24)$$

### 5.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E OBTENÇÃO DA CURVA MPC

A figura abaixo mostra os instrumentos utilizados na titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas.

Figura 21 - Arranjo experimental utilizado no MPC.



Fonte: Autoria própria.

O procedimento experimental para determinar a densidade superficial de carga de dois fluidos magnéticos investigados neste trabalho foi realizado no laboratório Multiusuário de Nanociência Ambiental e Aplicada (LNAA) localizada no Campus de Planaltina da Universidade Nacional de Brasília (UnB). O método MPC foi utilizado para realizar esta medição. Para isso, utilizou-se de uma alíquota de 40 mL de ferrofluido magnético do tipo  $Zn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ , com um  $\Phi=5\%$  e uma solução de NaOH (0,0941M) para as duas amostras em questão. Para a realização das medidas de titulação potenciométricas e condutimétricas simultâneas foram utilizados um pHmetro modelo Q400AS da marca *Quimis*

e um condutímetro. O titulante foi adicionado utilizando uma bureta de vidro de 40 mL da marca Satelit.

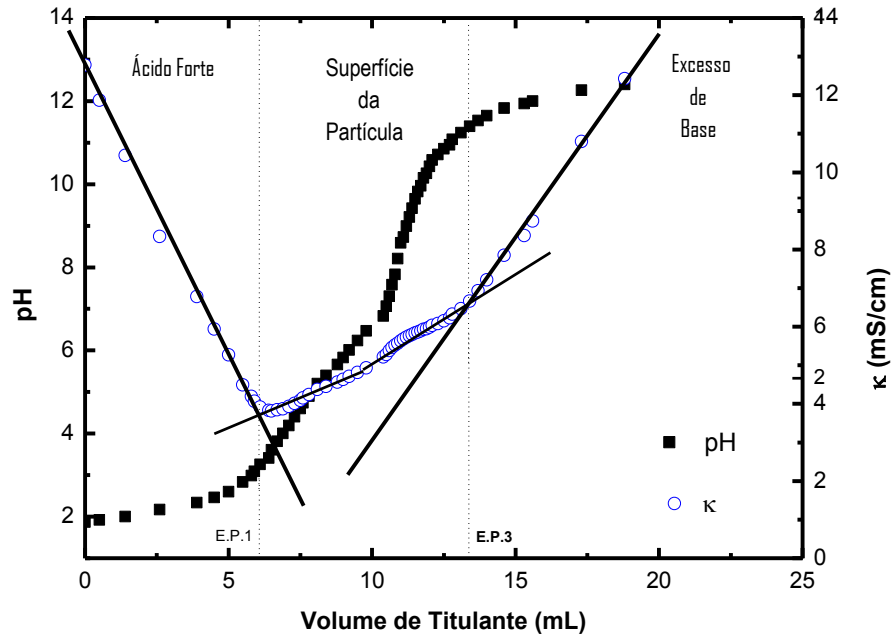
### 5.3.1 Análise qualitativa da curva de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas.

As figuras 22 e 23 exibem as curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas para os dois EDL-MF a base de ferrita mista de Zinco e Cobalto, sintetizados em meios distintos: NaOH e Metilamina, respectivamente. Essas curvas possuem um formato típico, que indicam que o referido material se comporta como uma mistura de ácido fraco forte diprótico, independentemente da composição química do nanomaterial.

Analisando qualitativamente as curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas das duas ferritas mistas sintetizadas em meio reacional diferentes, percebem-se a formação de três regiões distintas delimitadas pelos pontos de equivalência. A primeira região mostra uma diminuição brusca na condutividade à medida que aumenta o volume do titulante (NaOH), fato atribuído à neutralização dos íons livres  $H_3O^+$ , provenientes do ácido forte utilizado durante a peptização e sua respectiva substituição pelos íons  $Na^+$ . Assim sendo, a referida região corresponde à titulação do ácido forte no seio da dispersão. A segunda região está relacionada com a titulação dos prótons dos sítios superficiais  $\equiv MOH_2^+$  e  $\equiv MOH$ . De forma que, o primeiro próton proveniente do ácido fraco da superfície  $\equiv MOH_2^+$  está sendo titulado até o  $PE_2$ . Nota-se nesta região um discreto aumento da condutividade à medida que aumenta a concentração dos íons  $Na^+$ , proveniente da base titulante utilizada na titulação (NaOH). Vale ressaltar, ainda, que a contribuição dos prótons da superfície à condutividade é negligenciável, em virtude da massa da partícula. Com relação à titulação do segundo próton dos sítios superficiais  $\equiv MOH$ , este é titulado entre os intervalos dos  $PE_2$  a  $PE_3$ . A terceira região refere-se ao excesso de base adicionada e a um aumento da condutividade à medida que o titulante é acrescentado.

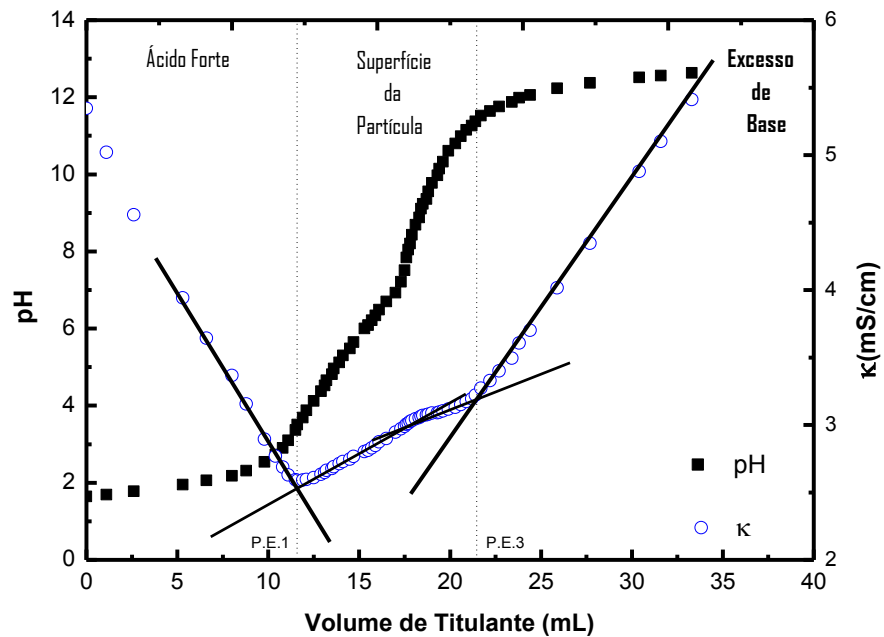


Figura 22 - Perfil da curva de titulação potenciométrica condutimétrica simultâneas para a amostra nomeada ZC8m.



Fonte: Autoria própria.

Figura 23 - Perfil da curva de titulação potenciométrica condutimétrica simultâneas para a amostra nomeada ZC8.



Fonte: Autoria própria.

### 5.3.2 Análise quantitativa da curva potenciométrica e condutimétrica simultâneas.

Para determinar a densidade superficial de carga das duas amostras sintetizadas foi feita uma análise quantitativa das curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas.

Sendo assim, de posse dos valores dos pontos de equivalência, determinados por meio da curva condutimétrica da concentração total dos sítios superficiais  $C_T$ , calculados a partir da equação do balanço de massa das constantes termodinâmicas  $pK's$  medidas através dos equilíbrios correspondente a transferência de prótons entre os sítios superficiais e o seio da solução, da equação de *Hendersen-Hasselbach* e de acordo com a equação 21, obtêm-se o valor de saturação da densidade estrutural de carga, cujos valores estão dispostos na tabela abaixo:

Tabela 6- Dados coletados pela curva de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas.

Nome da amostra	Base Utilizada	$d_{RX}$	$C_T$	$pK$	$pK_2$	$\sigma_0(C/m^2)$	$N_s/p$
ZC <sub>8m</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	4,76	0,008584	4,91	9,66	0,131	58
ZC <sub>8</sub>	NaOH	8,38	0,011386	5,23	9,37	0,307	423

Fonte: Autoria própria.

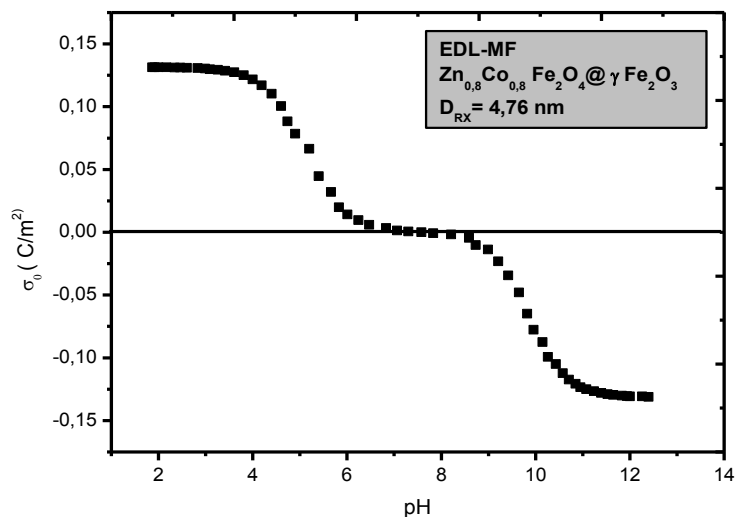
Para a amostra nomeada ZC8m o valor da densidade superficial de carga é igual a  $0,131C/m^2$ , o que corresponde a aproximadamente 58 sítios por partículas. Quanto à outra amostra nomeada ZC8, o referido valor é de  $0,307 C/m^2$ , o que equivale a 423 sítios por partícula.

### 5.3.3 Análise quantitativa da dependência da densidade superficial de carga com pH

A partir do cálculo da densidade superficial de carga, plota-se quantitativamente o valor da carga estrutural em função do pH. Verifica-se nas figuras 24 e 25 que na região de ponto de carga nulo (PCN) a densidade de carga tende a zero, possibilitando a aglomeração das partículas, enquanto que para o  $\text{pH} \leq 3,0$  ou  $\geq \text{pH}11$  obtêm-se o valor de saturação máximo de carga da superfície da partícula e com isso a estabilização do líquido magnético. Portanto, os resultados encontrados confirmam experimentos realizados que comprovam a estabilidade do colóide magnético em pH ácido e básico e sua coagulação em pH neutro, determinando com isso a dependência estrutural de carga com o pH do meio.

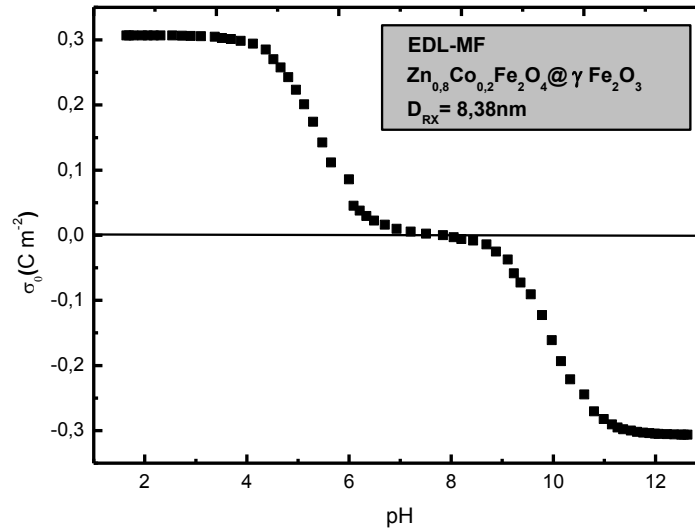
Conforme a análise comparativa das duas curvas  $\sigma_0$  em função do pH, observa-se um perfil típico, isto é, uma semelhança existente entre as duas amostras, diferenciando somente no valor de saturação da densidade superficial de carga, o qual varia com o tamanho médio das nanopartículas. Portanto, verifica-se que a ferrita de menor tamanho nanométrico apresenta também o menor valor de saturação de carga estrutural de carga. Esse fato está associado aos efeitos da interface e do tamanho finito manifestados em amostras com diâmetros menores. Estes estão relacionados à quebra de simetria de translação no limite da partícula que promove alterações de coordenação dos íons superficiais, acentuados em partículas com tamanho reduzido. Devido a isso, o número de sítios metálicos é diminuído, ocasionando uma mudança no valor da densidade superficial de carga.

Figura 24 - Gráfico da densidade superficial de carga em função do pH para a amostra nomeada ZC8m.



Fonte: Autoria própria.

Figura 25 - Gráfico da densidade superficial de carga em função do pH para a amostra nomeada ZC8.



Fonte: Autoria Própria.

### 5.3.4 A Influência do diâmetro da nanopartícula no valor da densidade de saturação de carga de um fluido magnético do tipo EDL - MF.

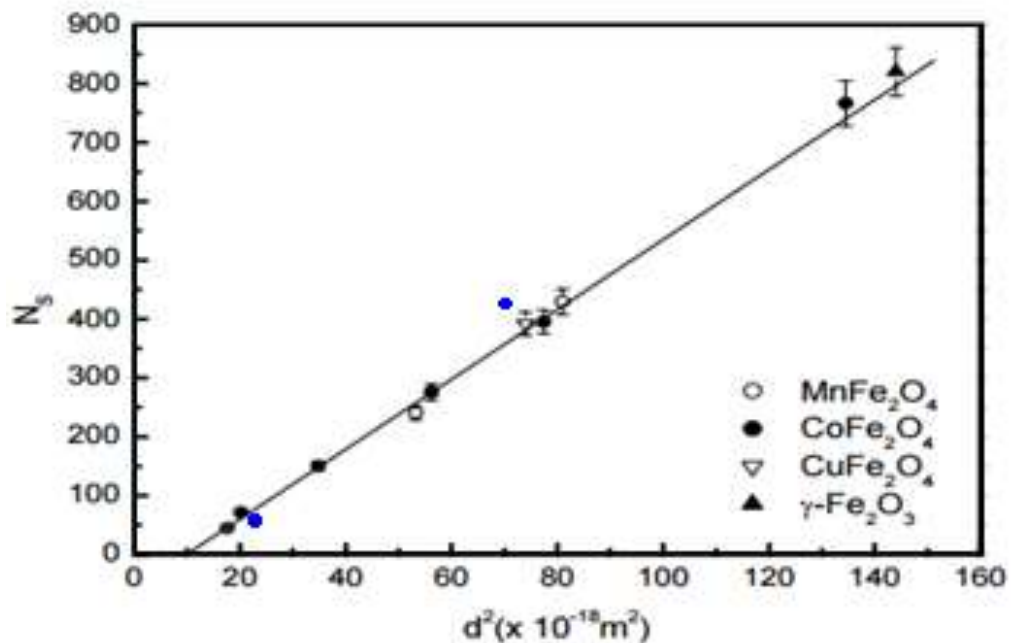
Segundo estudos realizados por Campos e colaboradores, no que tange à influência do tamanho as nanopartículas no o valor de saturação da densidade superficial de carga de diferentes ferritas do tipo EDL-MF, evidenciaram que a variação do número de sítios superficiais, demonstra uma dependência linear com o quadrado do diâmetro médio  $d^2$  das nanopartículas. Esta observação é descrita por meio de uma expressão fenomenológica, representada através de uma função decrescente e linear em  $(1/d^2)$  para o valor da saturação da densidade superficial de carga de um EDL-MF<sup>21</sup>.

$$|\sigma_0^{\text{sat}}(d)| = |\sigma_0^{\text{sat}}| \left[ 1 - \left( \frac{d_c}{d} \right)^2 \right], \quad (25)$$

No qual  $\sigma_{0\text{sat}}$  e  $d_c$  representam os parâmetros ajustáveis, na ordem de  $0,3 \text{ Cm}^{-2}$  e a  $3,1 \text{ nm}$ , respectivamente. De acordo com a expressão, quando o  $d$  tiver um valor superior ao  $d_c$ , o respectivo valor de saturação da densidade de carga  $\sigma_{0\text{sat}}$  apresenta um valor máximo,

correspondente a uma superfície totalmente carregada. Essa situação é descrita para colóides convencionais com diâmetros em torno de algumas dezenas de nanômetros. Porém, quando o valor de  $d$  for igual ao  $d_c$ ,  $\sigma_{0sat}$  equivale a zero, isso indica que existe um diâmetro crítico mínimo  $d_c$  para que exista um carregamento elétrico na superfície da nanopartícula. Esse diâmetro crítico é possível, pois não encontramos na literatura fluídos magnéticos estáveis com dimensões nanométricas menores que 3,0 nm.

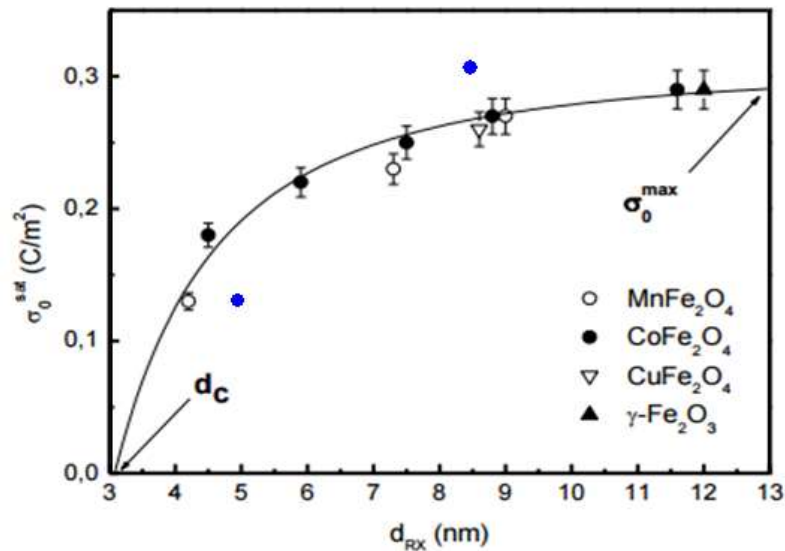
Figura 26 – Gráfico do número de sítios superficiais carregados em função do quadrado do diâmetro das nanopartículas. Os pontos em azul correspondem aos valores encontrados nesta dissertação



Fonte: CAMPOS, A. et al. 2009 com adaptações.

A figura acima representa o gráfico do número de sítios superficiais carregados em função do quadrado do diâmetro das nanopartículas. Estão dispostos na figura resultados da literatura para ferrofluidos de dupla camada elétrica à base de nanopartículas *core-shell*, com núcleo de ferritas de diferentes naturezas químicas. Nota-se uma dependência linear do número de sítios carregados com o quadrado do diâmetro das nanopartículas. O mesmo comportamento é observado para as amostras investigadas neste trabalho, como é demonstrado, pela inclusão dos dados obtidos na figura (ver pontos em azul).

Figura 27 - Gráfico da dependência do valor de saturação de carga em função do diâmetro médio.



Fonte: CAMPOS, A. et al. 2009 com adaptações.

Na figura 27 apresentamos o valor de saturação da densidade superficial de carga encontrado na literatura para várias amostras de fluídos magnéticos à base de partículas do tipo *core-shell*. Verificamos que todos os valores de saturação da densidade superficial de carga encontram-se na mesma curva principal, que varia com o tamanho, mas independe da composição química do núcleo da partícula. Ainda podemos destacar que há um tamanho limite de onde o valor de saturação é aproximadamente constante da ordem de 0,3 nm, correspondendo a uma superfície completamente carregada. Por outro lado, destaca-se um limite inferior, onde para tamanhos menores a 3 nm o processo de carregamento e saturação é menos eficaz e temos um valor de saturação tendendo a zero.

Para os dois casos particulares que analisamos (ver pontos azuis, na figura acima), verifica-se que o valor de saturação de carga encontrado para amostra de tamanho 4,76 nm, se mostra de acordo com experimentos realizados e reportados na literatura para nanopartículas

*core-shell* à base de ferritas do tipo EDL-MF. Porém, o valor para a amostra de maior diâmetro é ligeiramente superior ao esperado. Neste caso, podemos ter erros associados à medida e/ou nas dosagens, mas também podemos necessitar de maior estatística para essa determinação, o que pode levar a obtenção de um erro estimado, e assim o valor passaria a fazer parte da curva mestre.

## 6. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como meta principal verificar a aplicabilidade do Método MPC na determinação da densidade estrutural de carga de duas ferritas mistas de zinco e cobalto, elaboradas pelo método de coprecipitação hidrotérmica em dois meios distintos, produzindo com isto, amostras de diferentes tamanhos cristalinos. Para isso foi utilizado uma nova metodologia proposta por Campos e colaboradores, que utiliza de uma aplicação simultânea de duas técnicas eletroquímicas: A titulação potenciométrica e condutimétrica, para sua medição.

Os valores obtidos da densidade de saturação de carga pelo método MPC das amostras investigadas estão de acordo com os valores reportados na literatura para ferrofluidos a base de nanopartículas de ferritas de metais do tipo *d-block*, indicando com isso a estabilidade desses materiais em pH ácido ou básico e sua coagulação em pH neutro. Portanto, verifica-se que o método MPC constitui uma ótima ferramenta de medição da densidade superficial de carga de ferritas mistas.

O presente trabalho verificou também a influência do tamanho da nanopartícula sobre o valor da densidade de saturação, informando uma dependência linear do número de sítios carregados com o quadrado do diâmetro das nanopartículas

Verifica-se também, que pela análise do formato das duas curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas das amostras investigadas, que o sistema coloidal magnético comporta-se como uma mistura de ácido forte e fraco diprótico, referente ao seio da dispersão coloidal e à superfície da nanopartícula, respectivamente. Portanto, além desta metodologia ser utilizada para a determinação da densidade superficial de carga, retrata o comportamento de uma mistura de ácido fraco forte diprótico e caracteriza quantitativamente a densidade de carga com o pH do meio, tornando-se assim, um instrumento útil para o monitoramento da estabilidade coloidal de ferrofluido do tipo EDL-MF



## REFERÊNCIAS

1. ALVES, C. R. *Efeitos de tamanho finite e interface em nanopartículas e nanocolóides magnéticos*, 2008. Tese de doutorado – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília.
2. ALVES, T. M. *Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro para aplicações biomédicas*, 2007. Dissertação de mestrado - Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
3. AQUINO, R.; Tese de doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2003.
4. ARRUEBO, M. et al. *Magnetic nanoparticles for drug delivery*. *Nanotoday* v.2, p.22, 2007.
5. ARULMURUGAN, R. et al. *Mn-Zn ferrite nanoparticles for ferrofluids preparation: study on thermal-magnetic properties*. *J. Magn. Magn. Mat.*, v.298, p.83, 2006.
6. ATKINS, P. W.; *Physical Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press: Oxford, 1994.
7. AUZANS, E. et al. *Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids*. *J. Mater. Sci.*, v.34, p.1253, 1999.
8. BERKOVSKY et al. *Magnetic Fluids – Engineering Applications*, Oxford Press: Oxford, 1993.
9. BERKOWITZ et al. *Influence of Crystallite size on the Magnetic Properties of Acicular  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  Particles*. *J. Appl. Phys.*, v.39, p.1261, 1968.
10. BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001.
11. CAMPOS, A. F. C. *Contribuição ao estudo da densidade superficial de carga na estabilidade de colóides magnéticos: uma abordagem eletroquímica*, 2005. Tese de doutorado – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.
12. CAMPOS, A. F. C.; Tourinho, F.A.; da Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; Depeyrot, J.; *Eur. Phys. J. E.* 2001, 6, 29.
13. CAMPOS, A. C.; Marinho, E. P. M. de A. Ferreira, F. A. Tourinho, F. L. de O. Paula, J. Depeyrot, *Braz. J. Phys.* 39 (2009) 230
14. CAMPOS, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Cotta, T. A. P.; Depeyrot, J.; *European Cells and Materials* 2002, 3, 151.
15. CAMPOS et al. *X-DLVO interactions between nanocolloidal magnetic particles: the quantitative interpretation of the pH-dependent phase diagram of EDL-MF*. *Braz. J. Phys.*, v.39, p.230-235, 2009.
16. COUSIN F. et al. *Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension*. *Phys. Rev. E*, v.68, p. 021405, 2003.
17. CHRISTIAN, G. D.; *Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, 1986.

18. CULLITY, B. D. & GRAHAM, C. D., *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd Edition, IEEE Press, Wiley, New Jersey, 2009.
19. DAVIS, J. A.; James, R. O.; Lackie, J. O.; *J. of Colloid Interf. Sci.* 1978, 63, 481.
20. DEPEYROT, J. et al. *Rare earth doped maghemite EDL-MF: a perspective for nanoradiotherapy?* *J. Magn. Magn. Mat.*, v.252, p.375, 2002.
21. FERREIRA, M.A. *Caracterização eletroquímica de coloides magnéticos visando a aplicações nanotecnológicas nanobiotecnológicas*, 2008. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília..
22. FIFIELD, F.W.; Kealey, D.; *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, 5th ed., Blackwell Science Ltd: Reino Unido, 2000
23. GAZEAU et al. *Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects.* *J. Magn. Magn. Mater.*, v.186, p.175, 1998.
24. GOMES, J. A. *Estudo das propriedades estruturais locais de fluidos magnéticos: da nanopartícula à dispersão*, 2007. Tese de Doutorado – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília.
25. GOMES, J. et al. *Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: chemical and magnetic analysis.* *J. Phys. Chem. C*, v.112, p.6220, 2008.
26. GOMES, J. et al. *Structural, chemical, and magnetic investigation of core-shell zinc ferrite nanoparticles.* *J. Phys. Chem. C*, v.116, p.24281, 2012.
27. HAMMOND, C; *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press: New York, 1997.
28. HOHL, H.; Stumm, W.; *J. Colloid Interface Sci.* 1976, 55, 281
29. HARRIS, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 5ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2001.
30. HONE et al. *The phase diagram of charged colloidal suspensions.* *J. Chem. Phys.*, v.79, p.1474, 1983.
31. HUNTER, R. J.; *Foundations of Colloid Science*, vol 1. Oxford University Press: Oxford, 1999.
32. ISRAELACHVILI, J. N.; *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press: Londres, 1985.
33. JANG, J. et al. *Critical enhancements of MRI contrast and hyperthermic effects by dopantcontrolled magnetic nanoparticles.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, v.48, p.1234, 2009.
34. JOB. A. E. et al. *Utilization of composites and Nanocomposites on natural rubber and ceramic nanoparticles as control agents for leishmania.* *Interch Open Science.* 414-440, 2014.
35. KAISER, R.; Rosensweig, R. E.; NASA Report 1969, NASA CR-1407.

36. KLUG, H. P.; Alexander. L. E.; *X-ray Diffraction Procedures*, J. Wiley & Sons Inc.: New York, 1962.
37. LATORRE, Magda, and Carlos Rinaldi. *Applications of magnetic nanoparticles in medicine: magnetic fluid hyperthermia*. Puerto Rico Health Sciences Journal 28. 3 .2009.. Academic One File.Web. 6 July 2016.
38. LIMA, E.R.A., *Cálculo de Propriedades Físico Químicas de Sistemas Coloidais via equação de Poisson-Boltzmann*, Universidade Federal do Rio de Janeiro. p. 144.
39. MASSART, R. IEEE Trans. Magnetics. 17 (1981) 1247.
40. MÉNAGER, C. et al. *Osmotic equilibrium between an ionic magnetic fluid and an electrostatic lamellar phase*. Langumir, v.12, p.3516, 1996.
41. MONOVOUKAS, Y.; Gast, A. P.; J. *Colloid Interface Sci.* 1989, 128, 533.
42. PANKHURST, Q. et al.; *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*. J. Phys. D: Appl. Phys., v.36, p.R167-R181, 2003.
43. PANKHURST, Q. et al. *Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*. J. Phys. D: Appl. Phys., v.42, p.224001, 2009.
44. PAPELL, S.; US Patent 3215572, 1965.
45. PAULA, F. L. O. *Investigação da ordem local de nanocolóides magnéticos por espalhamento em baixo ângulo, 2009*. Tese de doutorado – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília.
46. Peixoto, V.P. *Produção de nanocolóides magnéticos de ferritas mistas de Zn-Mn e propriedades magnéticas de nanopartículas isoladas, 2013*. Dissertação de mestrado – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília.
47. ROSENSWEIG, R. E.; *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press: New York, 1985.
48. RUSSEL W.B., SAVILLE, D.A., SCHOWALTER, W.R.; *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Great Britain, 1989.
49. SÁ, S.M. *Estudo do mecanismo de carregamento elétrico da superfície de nanopartículas de ED-MF: Um modelo alternativo, 2013*. Dissertação de mestrado- Universidade de Brasília, Brasília.
50. SHARIFI, I. et al. *Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications*. J. Magn. Magn. Mat., v.324, p.903, 2012.
51. SHLIOMIS, M. I. *Magnetic Fluids*. Sov. Phys. Usp. v.17, p.153, 1974.
52. SHOLTEN, P. C.; *Colloid Chemistry of Magnetic Fluids dans Thermomechanics of the Magnetic Fluids*, Hemisphere Publishing Corporation: Bristol, 1978.
53. SHRIVER, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H.; *Inorganic Chemistry*. 2<sup>a</sup> ed, Oxford University Press: London, 1995.

54. SILVA, F. et al. *Exchange bias properties of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core/shell nanoparticles: intra versus inter-particle aspects*. J. Phys. D, 2013.
55. SUMER, B. & Gao, J. *Theranostic nanomedicine for cancer*. Nanomedicine, v.3, p.137, 2008.
56. SUN, C. et al. *Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery*. Advanced Drug Delivery Reviews, v.60, p.1252, 2008.
57. TOURINHO F. et al. *Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites*, J. Mater. Sci., v. 25, p. 3249, 1990.
58. TOURINHO F. et al. *Electric double layered magnetic fluids (EDL-MF) based on spinel ferrite nanostructures*. Braz. J. Phys., v.28, 1998.