



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

GRUPO DE FLUIDOS COMPLEXOS

**REATIVIDADE E FENÔMENOS ELETROKINÉTICOS DE
NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS CARREGADAS, NO SEIO DA
DISPERSÃO AQUOSA E NA INTERFACE
ELETRODO/DISPERSÃO**

CLEBER LOPES FILOMENO

ORIENTADOR: PROF. DR. FRANCISCO AUGUSTO TOURINHO

BRASÍLIA

2011

Para meus eternos amigos Helder Nozima e Daniel TC, cujas vidas se me tornaram exemplos de fidelidade e honra.

“Ó profundidade da riqueza, tanto da sabedoria como do conhecimento de Deus! Quão insondáveis são os seus juízos, e quão inescrutáveis, os seus caminhos! Quem, pois, conheceu a mente do Senhor? Ou quem foi o seu conselheiro? Ou quem primeiro deu a ele para que lhe venha a ser restituído? Porque dele, e por meio dele, e para ele são todas as coisas. A ele, pois, a glória eternamente. Amém!” (Rm 11: 33–36).

AGRADECIMENTOS

Sou muito grato por diversos companheiros e verdadeiros motivadores ao aprendizado científico, os quais nesses últimos anos compartilharam comigo experiências que me acrescentaram em muitos aspectos. Todo este trabalho é resultado da excelente orientação dada a mim pelo professor Francisco Tourinho, a quem agradeço pela seriedade que dá à produção científica e ao compromisso que assumiu enquanto mestre e amigo ao longo desses anos. Além disso, a sua história e influência científica me são motivos de grande admiração e respeito.

Expresso também minha gratidão à professora Renata Aquino, que sempre divide comigo de sua experiência na área de fluidos complexos e de seu conhecimento científico tão expandido. Suas características se destacam por me motivarem a buscar entender as diversas investigações que o GFC pesquisa.

Obrigado aos professores da física por me ajudarem a entender que a convivência e as discussões científicas não se limitam a uma área de conhecimento ou a um instituto específico, e que vencendo as dificuldades encontradas o crescimento é certo. Ao professor Jérôme Depeyrot, agradeço por todo apoio e amizade. Agradeço ao professor Fábio, pois todo o conhecimento que adquiri sobre raios-X são principalmente pelo seu tempo dedicado.

Agradeço de forma especial aos meus amigos de laboratório, que abreviaram os momentos de dificuldades e aumentaram os momentos mais divertidos: Priscilla, Luiz Eduardo, Epitácio e Sr. Marcelo. As viagens e os chás são momentos muito descontraídos em que vocês realmente são as pessoas que deveriam estar lá, muito obrigado.

Muito obrigado também aos amigos inseparáveis de longos anos. Amigos da química: Guilherme, Lhudmila, Kamila, Luciana e Rachel. E amigos da florestal, em especial Robson, Marcelo e Fabiane. Obrigado Gustavo Sathler, por me alegrar com uma amizade tão verdadeira que nos conforta por intermédio de uma fé mútua.

Agradeço especialmente à minha família e amigos, que estão em Minas Gerais (Araguari), por todo o apoio e confiança presentes em todos esses anos longe de casa: Maria Luiza (mãe), José Jorge (avô), Camila (irmã), Lukas e Bruno (amigos), Ricardo e Cíntia (amigos).

Por fim, agradeço a Jesus Cristo por conceder vida à todas essas pessoas tão queridas. Por causa dEle me considero privilegiado por ter amigos tão especiais. Daniel e Helder, a minha gratidão a vocês se estendem da Tríade às suas famílias.

RESUMO

Fluidos magnéticos, ou ferrofluidos, ou ainda líquidos magnéticos, são materiais originais pois reúnem, ao mesmo tempo, o magnetismo e a fluidez, o que vem inspirando sua aplicação em tecnologias de ponta, incluindo a biomedicina. A investigação de suas propriedades se torna de fundamental importância para o *design* de amostras a serem empregadas em cada caso específico. Do ponto de vista físico-químico, os ferrofluidos constituem uma dispersão coloidal ultraestável de nanopartículas magnéticas à base de ferritas do tipo mineral espinélio. A redução drástica da dimensão do material magnético em sua forma *bulk* para a escala nanométrica introduz efeitos de tamanho finito e de superfície, implicando em novas propriedades físicas e químicas. Este trabalho de dissertação de mestrado procura evidenciar a reatividade e fenômenos eletrocinéticos das nanopartículas magnéticas carregadas que constituem um ferrofluido, no seio da dispersão e na interface eletrodo/dispersão, à luz dos diversos tipos de equilíbrios iônicos aquosos já descritos na literatura para soluções verdadeiras. As amostras investigadas neste trabalho foram inicialmente sintetizadas utilizando a metodologia *bottom-up* e analisadas do ponto de vista químico, estrutural e morfológico, com as técnicas de AAS, difração de raios-X e microscopia de alta resolução, respectivamente, evidenciando o modelo núcleo/superfície de composição. Apresentamos os resultados e discussões de medidas experimentais que evidenciam a reatividade das nanopartículas magnéticas em termos de equilíbrios químicos do tipo ácido-base de *Brønsted-Lowry*, de complexação e de oxidação/redução na interface nanopartícula/dispersão. Fenômenos eletrocinéticos de oxidação/redução eletródicos envolvendo a nanopartícula magnética foram evidenciados através das análises de curvas corrente vs. potencial (curvas $i \times E$) obtidas pela técnica de voltametria de onda-quadrada (SWV) e curvas corrente vs. tempo (curvas $i \times t$) obtidas pela técnica coulométrica.

ABSTRACT

Magnetic fluids or ferrofluids, or magnetic liquids are a genuine material because they bring together, at the same time, the magnetism and fluidity, which has inspired their application in advanced technologies, including biomedicine. The investigation of their properties becomes of fundamental importance for the design of samples to be used in each specific case. From the physicochemical point of view, the ferrofluids are ultrastable colloidal dispersion of magnetic nanoparticles based on spinel ferrites type like. The drastic dimension reduction of the magnetic material from bulk to nanometric size introduces finite size and surface effects, resulting in new physical and chemical properties. This master thesis work seeks to demonstrate the reactivity and electrokinetic phenomena of charged magnetic nanoparticles of ferrofluid, within the dispersion and the interface electrode / dispersion, using the various types of aqueous ionic equilibria described in the literature for true solutions. The samples investigated in this work were first synthesized using a bottom-up methodology and analyzed from the chemical, structural and morphological point of view, with the techniques of AAS, X-ray diffraction and transmission electron microscopy, respectively, evidencing a core/shell model of chemical composition. We present the results and discussions of experimental measurements that show the reactivity of the magnetic nanoparticles in terms of chemical equilibria of Brönsted-Lowry type, complexation and oxidation/reduction at the interface nanoparticle/dispersion. Electrokinetic phenomena of electrodic oxidation/reduction involving the magnetic nanoparticle was evidenced through the analysis of current vs. potential curves (curves $i \times E$) obtained by the technique of square-wave voltammetry (SWV) and current vs. time curves (curves $i \times t$) obtained by the coulometric technique.

ÍNDICE

Sumário geral

Resumo	v
Abstract	vi
Índice	vii
Lista de tabelas	xi
Lista de figuras	xii
Introdução geral	1
Capítulo 1 - Elaboração e caracterização físico-química das dispersões coloidais magnéticas investigadas	6
Capítulo 2 - Reatividade de nanopartículas magnéticas carregadas no seio da dispersão.....	36
Capítulo 3 Reatividade e fenômenos eletrocinéticos de nanopartículas magnéticas carregadas na interface eletrodo/dispersão	78
Conclusão	108
Anexos	111

CAPÍTULO 1

Elaboração e caracterização físico-química das dispersões coloidais magnéticas investigadas	6
1.1) Introdução	6
1.2) Síntese de Fluidos Magnéticos com Dupla Camada Elétrica	7
1.2.1) Obtenção das nanopartículas.....	7

1.2.2) Tratamento químico da superfície	8
1.2.3) Peptização	10
1.3) Funcionalização das nanopartículas magnéticas	11
1.4) Caracterização estrutural e morfológica das nanopartículas	12
1.4.1) Estrutura cristalina	13
1.4.2) Difração de Raios-X.....	15
1.4.3) Caracterização morfológica e polidispersão em tamanho das nanopartículas	18
1.5) Composição Química – Modelo <i>Core-Shell</i>	20
1.5.1) Cálculo da fração volumétrica (ϕ)	21
1.5.2) Dosagem química dos cátions metálicos.....	23
1.6) Estabilidade coloidal dos fluidos magnéticos.....	27
1.6.1) Potencial DLVO	27
1.6.2) Potencial DLVO estendido (X-DLVO) de EDL-MF	30
1.6.3) Agitação térmica <i>versus</i> atração gravitacional	33
Referências Bibliográficas	35

CAPÍTULO 2

Reatividade de nanopartículas magnéticas carregadas no seio da dispersão	36
2.1) Introdução.....	36
2.2) Técnicas eletroquímicas – Potenciometria e Condutimetria.....	37
2.2.1) Potenciometria.....	38
2.2.2) Condutimetria	40
2.3) Equilíbrios Ácido-Base em EDL-MF	41
2.3.1) Origem da carga na superfície de partículas em coloides convencionais.....	42

2.3.2) Origem da carga na superfície de nanopartículas em coloides magnéticos	43
2.3.3) Determinação da densidade superficial de carga de EDL-MF.....	45
2.3.4) Resolução de sistemas complexos do tipo EDL-MF através de titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas.....	46
2.3.5) Estudo da pH-dependência da densidade superficial de carga em EDL-MF	48
2.3.6) Estudo das transições de fase em EDL-MF em função do pH	52
2.4) Caracterização físico-química de nanocoloides magnéticos funcionalizados (F-MF)	56
2.4.1) Investigação da densidade superficial de carga em F-MF.....	59
2.4.2) Determinação da densidade superficial de carga de F-MF a partir de titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas	62
2.4.3) Resolução do sistema F-MF através das titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas	67
2.4.4) Cálculo da densidade superficial de carga do F-MF.....	68
2.4.5) Estudo da pH-dependência da densidade superficial de carga em F-MF.....	69
2.5) Oxidação aeróbica de nanopartículas de magnetita em maguemita.....	74
Referências Bibliográficas.....	76

CAPÍTULO 3

Reatividade e fenômenos eletrocinéticos de nanopartículas magnéticas carregadas na interface eletrodo/dispersão	78
3.1) Introdução	78
3.2) Técnicas eletroquímicas eletródicas – Voltametria e Coulometria .	80
3.2.1) Voltametria	80
3.2.2) Coulometria	88
3.3) Determinação das condições experimentais para o traçado de curvas voltamétricas $[i=f(E)]$ e coulométricas $[i=f(t)]$ para as amostras investigadas neste trabalho.....	90

3.3.1)	Seleção do eletrodo de trabalho	90
3.3.2)	Seleção do eletrólito suporte	91
3.3.3)	Parâmetros voltamétricos estabelecidos	91
3.4)	Curvas $i \times E$ do par Fe^{3+}/Fe^{2+} para uma solução verdadeira	92
3.4.1)	Fe^{3+}/Fe^{2+} livre	92
3.4.2)	Fe^{3+}/Fe^{2+} em presença do agente complexante tartarato.....	94
3.5)	Voltametria do sistema $\equiv Fe^{3+}/\equiv Fe^{2+}$ – Eletrocínética das Nanopartículas Magnéticas do tipo EDL-MF na interface eletrodo/dispersão	95
3.5.1)	Ferrita de zinco.....	95
3.5.2)	Ferrita de cobalto.....	97
3.5.3)	Semelhança na reatividade de ferrofluidos compostos por diferentes ferritas	99
3.6)	Coulometria de uma dispersão coloidal magnética de nanopartículas a base de maguemita	101
3.6.1)	Parâmetros estabelecidos para as medidas de coulometria a potencial controlado.....	101
3.6.2)	Coulometria do ácido pícrico	101
3.6.3)	Maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	103
	Referências Bibliográficas	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Classificação dos espinélios.....	14
Tabela 1.2 - Particularidades estruturais das ferritas investigadas neste trabalho.....	15
Tabela 1.3 - Diâmetro médio das nanopartículas investigadas.....	18
Tabela 1.4 - Resultados obtidos para nas dosagens químicas das amostras de EDL-MF.....	26
Tabela 2.1 – Condutividade molar específica a 20 °C de alguns íons que envolvem a titulação de um EDL-MF.....	41
Tabela 2.2 – Resultados obtidos nas titulações potenciométricas e condutimétricas das amostras de EDL investigadas e seus respectivos diâmetros médios.....	51
Tabela 2.3 - Valores de pK teórico e experimental do tartarato e do borato....	64
Tabela 2.4 - Adições de íons tartarato livres na dispersão coloidal de F-MF...	65
Tabela 2.5 - Volume de HCl 0,121M utilizado para titular determinados volumes de tartarato 0,01M livres.....	66
Tabela 2.6 - Resultados dos cálculos da constante termodinâmica e da DSC para a amostra LCCu1t.....	69
Tabela 3.1 - Parâmetros voltamétricos estabelecidos para análise de partículas de EDL-MF.....	92
Tabela 3.2 - Resultados da determinação coulométrica do ácido pícrico.....	103
Tabela 3.3 – Determinação da quantidade de matéria de ferro não eletrolisado pela diferença entre as técnicas de dosagens EAA e coulometria.....	105
Tabela 3.4 - Distribuição da quantidade de ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina da maguemitita.....	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Diagrama esquemático de elaboração de ferrofluido ácido do tipo EDL-MF.....	7
Figura 1.2 - Representação da funcionalização de uma partícula. O grupo carboxilato age como base de Brønsted em um sítio metálico da superfície da partícula.....	12
Figura 1.3 - Representação esquemática de uma estrutura do tipo espinélio.	13
Figura 1.4 - Difratoogramas de raios-X das nanopartículas das amostras de EDL-MF. As linhas características da estrutura espinélio são indexadas.	17
Figura 1.5 - Micrografia para uma amostra (E0) de ferrita de cobre. Retirada da referência [14].	18
Figura 1.6 - Distribuição em tamanho a partir dos dados de TEM, onde a linha sólida representa o ajuste com uma curva do tipo log-normal.	19
Figura 1.7 - Representação do modelo Core-Shell.	21
Figura 1.8 - Espessura da camada superficial no modelo Core-Shell.	22
Figura 1.9 - Curva de calibração e respectiva equação linear da reta obtida na determinação de ferro nas amostras de EDL-MF.....	24
Figura 1.10 - Curva de calibração e respectiva equação linear da reta obtida na determinação de cobalto na amostra CPCo1.....	25
Figura 1.11 - Curva de calibração com respectiva equação linear da reta obtida na determinação de cobre nas amostras LCCu1 e LCCu1t.	25
Figura 1.12 - Curva de calibração com respectiva equação linear da reta obtida na determinação de cobre na amostra LCZn1.	26
Figura 1.13 - Perfil do potencial DLVO para um par de partículas (potencial de par) em função da distância (D) entre as superfícies das mesmas. Podem-se distinguir três regiões: dois mínimos, sendo que um primário e outro secundário, relacionados a fenômenos de agregação; e uma barreira de energia cuja altura determina o acesso aos mínimos mencionados.	28
Figura 1.14 - Perfil do potencial DLVO (unidades arbitrárias) em função da distância interpartícula em diferentes condições físico-químicas.	29

- Figura 1.15** - Representação das energias das componentes individuais do potencial X-DLVO em função da distância superfície-superfície ($D = r - 2R$) de um par de nanopartículas da amostra de CoFe_2O_4 31
- Figura 1.16** - Perfil do potencial X-DLVO que evidencia componentes: atrativas de curto alcance referentes à interação dipolar magnética ($-U_e$) e à interação de van der Waals ($-U_{vdw}$); repulsiva eletrostática ($-U_{mag}$) e o balanço de as interações ($-U_{total}$) de um par de nanopartículas do EDL-MF..... 32
- Figura 1.17** - Concorrência entre movimento browniano e força da gravidade. 33
- Figura 2.1** - Sumário dos métodos eletroanalíticos mais comuns. A quantidade medida é indicada nos parêntesis. (I = corrente, E = potencial, R = resistência, L = condutância, Q = carga, t = tempo, vol = volume de solução padrão, wt = peso de uma espécie eletrodepositada.[Ref.2]. 38
- Figura 2.2** – Representação esquemática da superfície das nanopartículas de acordo com o modelo de dois pK's: (a) meio fortemente ácido (superfícies positivamente carregadas; (b) meio neutro (superfícies predominantemente anfotéricas); (c) meio fortemente alcalino (superfícies negativamente carregadas)¹¹. 44
- Figura 2.3** - Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultânea para a amostra de ferrita de cobre (CuFe_2O_4)..... 46
- Figura 2.4** - Densidade superficial de carga em função do pH da amostra LCCu1 (CuFe_2O_4)..... 49
- Figura 2.5** - Diagrama de especiação dos sítios superficiais das nanopartículas CuFe_2O_4 na amostra LCCu1. 50
- Figura 2.6** – Perfis do potencial de interação de par (U_T) em função da distância (D) entre duas partículas, calculados em diferentes condições de pH; k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. [Ref.23]. 53
- Figura 2.7** - Linhas de transições de fases de um EDL-MF em função do pH. [Ref. 23]..... 55
- Figura 2.8** - Íon tartarato 59
- Figura 2.9** – Titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas de uma solução de borato/tartarato..... 63
- Figura 2.10** – Curvas condutimétricas de F-MF em diferentes concentrações de tartarato de sódio. 65

Figura 2.11 – Acréscimo linear da quantidade de HCl em função da introdução de íons tartarato.	67
Figura 2.12 - Curvas de titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas da amostra LCCu1 funcionalizada (LCCu1tart $\phi = 1,0\%$).....	68
Figura 2.13 - Coordenação do íon carboxilato sobre a superfície do EDL-MF.	69
Figura 2.14 - Diagrama de especiação da superfície do F-MF LCCu1tart.	70
Figura 2.15 - pH-dependência da densidade superficial de carga no nanocolóide funcionalizado (LCCu1tart).	71
Figura 2.16 - Íon succinato.	72
Figura 2.17 - Modelo Hb-MF de estabilidade coloidal de nanocoloides magnéticos funcionalizados com tartarato.	73
Figura 2.18 - Processo de magnetização das nanopartículas de magnetita sob exposição: (1) em nitrogênio e (2) ao ar. [Ref.37].	74
Figura 3.1 - Etapas de uma reação de oxidação/redução no eletrodo	80
Figura 3.2 - Voltamograma clássico de varredura linear da corrente (i) em função do potencial (E).	83
Figura 3.3 - Decaimento das correntes capacitiva e faradáica durante a aplicação de um pulso.....	85
Figura 3.4 - Sinal de excitação para voltametria de pulso diferencial.....	86
Figura 3.5 - Forma da onda-quadrada mostrando a amplitude, E_{sw} ; altura do passo ΔE ; período de onda-quadrada, τ ; tempo de atraso, T_d ; e os tempos de medidas de correntes, (1) e (2). [Ref. 10].....	87
Figura 3.6 - Voltamograma de onda-quadrada para uma transferência reversível de elétrons: (A) é a corrente direta; (B): corrente reversa; (C): corrente líquida. Ψ é uma função de corrente adimensional. [Ref. 10].....	87
Figura 3.7 - Decaimento exponencial da corrente durante uma eletrólise com potencial controlado.	89
Figura 3.8 - Curva corrente vs potencial para uma solução verdadeira Fe^{3+}/Fe^{2+} . O inset representa a curva de calibração para adições sucessivas de Fe^{3+}	93

- Figura 3.9** - Voltamograma para o complexo $[\text{Fe}(\text{tar})_3]^{3-}$ (linha vermelha); Eletrólito suporte HNO_3 10^{-3} mol L^{-1} (linha azul). 95
- Figura 3.10** - Voltamogramas das adições do EDL-MF a base de ferrita de zinco ($\phi = 6,2\%$). O eletrólito suporte é 10 mL de HNO_3 10^{-3} mol L^{-1} 96
- Figura 3.11** – Curva de calibração para a amostra LCZn1 97
- Figura 3.12** - Voltamogramas das adições do EDL-MF a base de ferrita de cobalto ($\phi = 3,26\%$). O eletrólito suporte é 10 mL de HNO_3 10^{-3} mol L^{-1} 98
- Figura 3.13** - Voltamogramas da amostra a base de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) na presença de TMANO_3 em diferentes concentrações. 99
- Figura 3.14** - Voltamogramas de EDL-MF de diferentes ferritas e da maguemita..... 100
- Figura 3.15** – Curva da corrente vs. tempo da coulometria do ácido pícrico e respectiva reação de hidrólise..... 102
- Figura 3.16** - Curva da corrente vs. tempo da eletrólise das nanopartículas de maguemita..... 104

INTRODUÇÃO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL

Fluidos magnéticos, ou ferrofluidos, são materiais artificiais constituídos de uma dispersão coloidal ultra-estável à base de nanopartículas magnéticas e que apresentam propriedade inovadora, unindo o magnetismo característico de alguns sólidos e a fluidez característica dos líquidos. Como consequência, podem ser confinados, deslocados, deformados e controlados por aplicação de um campo magnético externo. Foram inicialmente desenvolvidos na década de 60 na Agência Espacial Norte Americana (NASA) objetivando-se otimizar o controle de fluxo de líquidos no espaço. Neste sentido, o professor *Ronald Rosensweig*^{1,2}, também na década de 1960, que muito tempo trabalhou para a empresa norte americana EXXON, teve importante contribuição na formulação dos fluidos magnéticos com o emprego de surfactantes como agente estabilizador da dispersão. No início dos anos 80, *Massart*^{3,4,5} propôs um método de estabilização de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em meio aquoso concebendo um novo modelo de ferrofluido com uma dupla camada elétrica (*Electrical Double Layered Magnetic Fluids, EDL-MF*) pela introdução de cargas negativas ou positivas na superfície das nanopartículas, o que permitiu a peptização das mesmas com a obtenção de sóis estáveis. No final da década de 80, *Tourinho*⁶ estendeu o método de *Massart* para a elaboração de ferrofluidos a base de nanopartículas de ferrita de manganês e cobalto, ampliando assim a possibilidade de utilização destes materiais em aplicações específicas, pela diversidade das propriedades magnéticas devido à modificação na composição química das partículas. Recentemente, no Grupo de Fluidos Complexos da UnB (GFC-UnB) foram feitos diversos aprimoramentos que permitiram a preparação de novos *EDL-MF* a base de nanopartículas de ferrita de zinco (ZnFe_2O_4), de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) e de ferrita de cobre (CuFe_2O_4)⁷ também baseados no método *Massart*.

Com o advento da ciência de materiais em nanoescala, os ferrofluidos veem ganhando um espaço importante nas investigações científicas exatamente por refletirem no seu comportamento macroscópico efeitos oriundos, ao mesmo tempo, do tamanho e de uma gigante superfície específica

gerados pela presença das nanoestruturas magnéticas que o constituem. Neste sentido, a título de exemplo, aplicações sofisticadas em curso na biomedicina sugerem a utilização desses materiais como carreadores radioterápicos em patologias oncológicas (tumores e metástases)⁸.

Propriedades físicas dos ferrofluidos como o comportamento magnético e magneto-óptico vêm sendo exaustivamente investigados nos últimos anos revelando uma clara distinção entre o material magnético na forma *bulk* e o mesmo na forma nanoestruturada. Neste panorama, não é surpresa que as propriedades físico-químicas também são distintas quando comparamos às do material na forma *bulk* ou às do material na forma de soluções verdadeiras (íons/moléculas). Com efeito, recentes estudos⁹ envolvendo a estabilidade coloidal dos *EDL-MF* têm revelado a importância de considerarmos teorias fundamentais já estabelecidas para esses dois extremos de fases da matéria condensada no desenvolvimento de novos conceitos na interpretação de fenômenos em nanoescala.

Nesta direção, no presente trabalho de dissertação de mestrado, procuramos exatamente dar ênfase ao estudo da reatividade química superficial das nanopartículas magnéticas, que constituem um *EDL-MF*, à luz dos equilíbrios iônicos em meio aquoso estabelecidos para soluções verdadeiras. Isto vem contribuir não somente para a compreensão da estabilidade coloidal do sistema, bem como no *design* de dispersões coloidais magnéticas para empregos diversos e, principalmente, para as aplicações em biomedicina.

No sentido de termos uma melhor visualização do sistema e estabelecimento de um formalismo adequado para descrição dos fenômenos físico-químicos envolvendo a reatividade superficial das nanopartículas iremos, a partir de agora, tratar os ferrofluidos como sendo dispersões ultra-estáveis de nanopartículas magnéticas peptizadas em meio aquoso, ou seja, nanocolóides magnéticos.

Ainda, neste trabalho de dissertação, à luz da química de soluções verdadeiras, vamos considerar, reunindo discussões e medidas experimentais, a reatividade dos nanocolóides magnéticos levando-se em conta equilíbrios químicos do tipo ácido-base de *Brønsted-Lowry*, de complexação e de

oxidação/redução na interface nanopartícula / dispersão, bem como fenômenos eletrocinéticos em escala nanométrica na interface eletrodo / dispersão.

No capítulo 1, trataremos da síntese e peptização em meio aquoso de nanopartículas à base de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e de ferritas de cobre, zinco e cobalto, obtidas pela coprecipitação de íons metálicos – Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} – em meio alcalino. Logo depois, apresentaremos o método de obtenção de nanocolóides magnéticos funcionalizados, que são precursores para aplicações em sistemas biológicos, através do revestimento das nanopartículas com moléculas do ligante orgânico tartarato. Além disso, abordaremos as análises química, estrutural e morfológica destas amostras por espectrometria de absorção atômica (EAA), difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), respectivamente. Essas caracterizações serão apresentadas juntamente com as discussões sobre o modelo núcleo/superfície de composição química das nanopartículas.

No capítulo 2, apresentamos os resultados e discussões de medidas experimentais que evidenciam a reatividade das nanopartículas magnéticas em termos de equilíbrios químicos do tipo ácido-base de *Brønsted-Lowry*, de complexação e de oxidação/redução na interface nanopartícula / dispersão. Inicialmente, trataremos dos aspectos teóricos básicos da técnica de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas que será empregada na caracterização das amostras elaboradas e descritas no capítulo 1. Neste sentido, o caráter ácido-base da superfície das nanopartículas será interpretado à luz do modelo de 2-pK (*two-pK* model) que melhor descreve a geração de cargas (densidade superficial de carga elétrica) na interface óxido/água e leva em conta a protonação e desprotonação dos sítios superficiais metálicos após sofrerem reações químicas do tipo aquação¹⁰. Como consequência, esta transferência de prótons seria responsável pela geração de um modelo físico conhecido como dupla camada elétrica, onde a distribuição assimétrica de co-íons e contra-íons em torno da partícula visa a eletroneutralidade no limite do seio da dispersão. A estabilidade coloidal global do sistema por sua vez é descrita utilizando-se um modelo DLVO estendido (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek), que considera a superposição das interações atrativas de *van der Waals* e repulsiva do tipo eletrostática ao termo

de interação magnética. A análise das curvas experimentais de titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas foram realizadas em nossas amostras juntamente com o desenvolvimento de um modelo de carga levando-se em conta a variação da concentração hidrogeniônica da dispersão. Dessa forma, determinaremos o perfil da densidade superficial de carga elétrica das nanopartículas em função do pH, bem como a determinação das constantes termodinâmicas referentes aos equilíbrios de transferência de prótons. A partir destes resultados apresentaremos os diagramas de especiação característico da superfície das nanopartículas magnéticas. Em seguida, para a amostra à base de ferrita de cobre funcionalizada com tartarato, também apresentamos as curvas experimentais de titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas evidenciando o caráter de tendência à complexação da superfície das nanopartículas com pH-dependência. Finalmente, discutiremos, a partir de resultados publicados na literatura, a oxidação em meio aquoso de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) em maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), quando a mesma é exposta ao ar.

No capítulo 3, procuraremos demonstrar fenômenos eletrocinéticos de oxidação/redução eletródicos envolvendo a nanopartícula magnética, o que será feito através das análises de curvas corrente vs. potencial (curvas $i \times E$) obtidas pela técnica de voltametria de onda-quadrada (SWV) e curvas corrente vs. tempo (curvas $i \times t$) obtidas pela técnica coulométrica. As amostras analisadas serão aquelas elaboradas e descritas no capítulo 1. Os princípios básicos que regem a voltametria e a coulometria serão inicialmente discutidos.

-
- ¹ Kaiser, R.; Rosensweig, R.E.; *NASA Report* CR91684; **1967**.
 - ² Kaiser, R.; Rosensweig, R.E.; *NASA Report* CR1407; **1969**
 - ³ Massart, R.; *IEEE Trans Magnetics* **1981**, 17, 1247.
 - ⁴ Massart, R.; Cabuil, V.; *J. Chim. Phys.* **1987**, 84, 967
 - ⁵ Bacri, J.C.; Perzynski, R; Salin, D.; Cabuil, V.; Massart, R.; *J. Magn. Magn. Mater.* **1986**, 62, 36.
 - ⁶ Tourinho, F. A.; *Thèse de Doctorat, Paris*, **1988**.
 - ⁷ Aquino, R.; Tourinho, F.A.; Itri, R.; Lara, M.C.F.L.; Depeyrot, J.; *J. Magn. Magn. Mater* **2002**, 252, 23.
 - ⁸ Depeyrot, J.; Sousa, E.C.; Aquino, R.; Tourinho, F.A.; Dubois, E.; Bacri, J.C.; Perzynski, R.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, 252, 375.
 - ⁹ Campos, A.F.C.; Marinho, E.P.; Ferreira, M. A.; Tourinho, F.A.; Paula, F. L. O.; Depeyrot, J.; *Braz. J. Phys.* **2009**, 39, 230.
 - ¹⁰ Stumm, W.; Morgan, J. J.; *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria In Natural Waters*; J. Wiley & Sons: New York, 1992.

CAPÍTULO 1

Elaboração e caracterização físico-química das dispersões coloidais magnéticas investigadas

1.1) Introdução

Os fluidos magnéticos (FM) são materiais que foram inseridos no mercado mundial sendo considerados produtos altamente sofisticados na área de tecnologia e, também de uma maneira bastante promissora, no desenvolvimento de nanocolóides biocompatíveis. Neste sentido, a obtenção de colóides magnéticos (CM) deve resultar em produtos de uma síntese coloidal de ponta.

Inicialmente este capítulo aborda a elaboração dos fluidos magnéticos com dupla camada elétrica (EDL-MF) investigados neste trabalho. Em particular, a síntese química dos nanocolóides magnéticos à base de ferritas de cobalto, cobre e zinco; e de maguemita. Essa obtenção é abordada a partir dos métodos de síntese das nanopartículas (NP) e de sua estabilização em meio aquoso. As etapas do processo escolhido são: a obtenção de nanopartículas magnéticas através de uma coprecipitação hidrotérmica, o condicionamento químico da superfície, que protege as nanopartículas de um ataque ácido, e sua posterior peptização, que é a etapa de obtenção de um colóide magnético estável em meio aquoso.

Em seguida, descrevemos as caracterizações químicas, estruturais e morfológicas das nanoestruturas magnéticas. Ainda apresentamos a composição química das nanopartículas a partir de um modelo núcleo-superfície e das dosagens químicas dos nanocolóides. Por fim, apresentamos as investigações relacionadas à estabilidade coloidal dos sistemas de acordo com as interações interpartículas e com a necessidade de se obter partículas em escala nanométrica.

1.2) Síntese de Fluidos Magnéticos com Dupla Camada Elétrica

O processo de síntese química de um nanocolóide magnético é composto fundamentalmente por três etapas: a obtenção das nanopartículas, o tratamento químico superficial e a peptização em um líquido carreador, como representado na *Figura 1.1*.

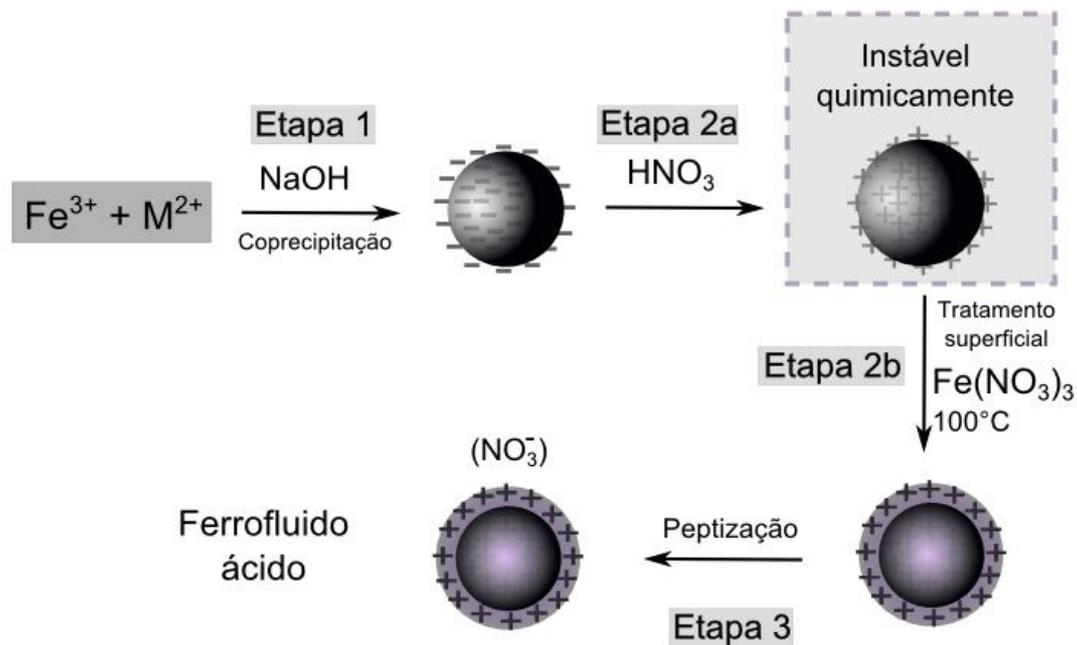


Figura 1.1 - Diagrama esquemático de elaboração de ferrofluido ácido do tipo EDL-MF.

1.2.1) Obtenção das nanopartículas

A produção de partículas magnéticas em dimensões nanométricas, com o objetivo de se elaborar fluidos magnéticos, é efetuada através do processo de condensação.

Primordialmente proposto na produção de partículas de magnetita (Fe_3O_4), este método¹ envolve uma reação de precipitação hidrotérmica, em meio alcalino, a partir de uma solução formada pela mistura de íons ferro divalente (Fe^{2+}) e trivalente (Fe^{3+}). A partir deste método se é obtido um

precipitado de partículas de diâmetros da ordem de alguns nanômetros, que apresenta vantagens em relação ao método de moagem (*top-down*) utilizado na década de 60 pela NASA², pois permite a obtenção de partículas menores, com menor polidispersão em tamanho e podem ser peptizadas em quaisquer líquidos carreadores.

Se tratando de uma ferrita (MFe_2O_4), a síntese envolve uma coprecipitação, em meio alcalino e temperatura a 100°C , de cátions em solução formada por Fe^{3+} e M^{2+} (sendo M^{2+} um metal divalente: Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} do tipo “*d-block*”). Este processo foi proposto no final da década de 80³, utilizando-se o mesmo princípio e introduzindo modificações na preparação química da magnetita, permitindo assim a obtenção de ferrofluidos a base de diversos tipos de ferritas e aplicações mais específicas desses materiais. Neste trabalho utilizamos apenas as ferritas de cobalto, cobre, zinco e a maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na realização das medidas experimentais. A reação global de síntese das ferritas pode ser expressa como:



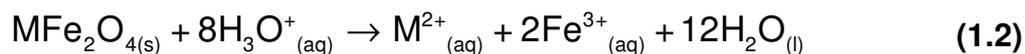
De fato, esta reação corresponde a um balanceamento global da síntese e não transparece as etapas intermediárias de policondensação inorgânica e polimerização que ocorrem antes da precipitação das partículas. Essas etapas são complexas e ainda não muito bem descritas na literatura. Contudo, sabe-se que é nesta etapa que ocorrem os fenômenos de nucleação e crescimento cristalino das partículas. Alguns dos fatores que influenciam na dimensão e na polidispersão em tamanho das nanopartículas são: velocidade de agitação e de adição dos reagentes, temperatura e a natureza da base.

1.2.2) Tratamento químico da superfície

O produto da reação descrita acima é um precipitado de nanoestruturas magnéticas (MFe_2O_4) que se encontra em um meio fortemente básico. Apesar de estarem carregadas negativamente, a peptização das nanopartículas em

meio aquoso é impossibilitada devido à excessiva força iônica do meio, que comprime a dupla camada elétrica e promove efeitos de aglomeração (coagulação e floculação). Além disso, as cargas negativas da superfície são contrabalanceadas pelos íons muito polarizantes (p.ex.: Na^+ , quando se realiza a síntese em NaOH) que contribuem para a blindagem das cargas devido à sua adsorção.

Como veremos mais adiante, a elaboração de dispersões coloidais estáveis requer investigações sobre a força de interação repulsiva entre as partículas. No caso específico de dispersões coloidais em meio aquoso, as forças eletrostáticas de caráter repulsivo tem um papel fundamental na estabilidade do sistema. Dessa forma, inicialmente, o tratamento de superfície é necessário no sentido de remover os co e contra-íons da superfície das nanopartículas e de diminuir o excesso de força iônica do meio. Então, a adição de uma solução ácida (HNO_3) possibilita a neutralização do excesso de base e a remoção dos íons adsorvidos na superfície. Por estarem em pH fortemente ácido, as partículas são, então, carregadas positivamente, em um processo que envolve equilíbrios ácido-base, como veremos no capítulo 2; e devido à presença do contra-íon nitrato, que é um ânion pouco polarizante, as partículas podem agora ser peptizadas no meio aquoso ácido. Por outro lado, existe também a possibilidade de se peptizar as partículas em meio alcalino, onde elas estariam carregadas negativamente. Para isso, é feita uma alcalinização da dispersão ácida estável a um pH adequado (entre 10 e 12) utilizando-se uma base que forneça contra-íons pouco polarizantes, como o hidróxido de tetrametil amônio (TMAOH). Neste trabalho, os fluidos magnéticos utilizados foram apenas os de dispersões em meio ácido. Assim, após a obtenção das nanopartículas, os precipitados foram tratados com HNO_3 2 mol L^{-1} em um repouso durante 12 horas. Em seguida, foi feita a remoção do excesso de ácido e se iniciou o processo de enriquecimento de superfície (Etapa 2b). Esta etapa é um procedimento importante para fornecer ao sol, uma estabilidade termodinâmica, pois sabe-se que em pH ácido ocorre a degradação espontânea das nanopartículas de ferrita:



Neste sentido, foi proposto um procedimento empírico baseado no método de elaboração de ferrofluidos à base de maguemita⁴. Neste caso, é utilizada uma solução oxidante de nitrato férrico ($Fe(NO_3)_3$) para promover a oxidação das partículas de magnetita (Fe_3O_4) para maguemita ($\gamma-Fe_2O_3$) através de um tratamento hidrotérmico. Verificou-se ainda, que além do processo de oxidação previsto para a magnetita, esse procedimento garante ainda a estabilidade das partículas frente a um ataque ácido⁵. Este fenômeno está diretamente ligado à formação de espécies insolúveis, do tipo hidróxido amorfo, que são adsorvidos na superfície das partículas. Durante o tratamento com a solução de nitrato férrico, as condições de temperatura ($T > 100$ °C) e pH (entre 2 e 3) induzem a hidrólise dos íons Fe^{3+} para formarem essas espécies insolúveis⁶.

Recentemente, foi apresentado na literatura⁷ um modelo núcleo/superfície de composição química das nanopartículas a partir do tratamento empírico com a solução de nitrato férrico. Esse procedimento suscita uma inomogeneidade na composição das nanoestruturas e será discutido na seção 1.5, que trata sobre o modelo *core-shell*.

1.2.3) Peptização

Depois do tratamento de superfície, nos deparamos com um excesso de força iônica no meio, que, ainda, impede a peptização das partículas. Portanto, são realizadas sucessivas lavagens do precipitado com a adição de uma mistura de solventes: água/acetona, para diminuir a força iônica do meio. Com o auxílio de um ímã e de um sistema de sucção, a solução é extraída e, após algumas lavagens, as nanopartículas podem ser dispersas em uma solução de pH aproximadamente 2. Esta etapa de peptização corresponde à etapa 3 no procedimento descrito na *Figura 1.1*.

Assim como as outras etapas, a peptização é um procedimento que deve ser bem elaborado, pois a reatividade das nanoestruturas no seio da dispersão aquosa define a estabilidade do EDL-MF. A partir dessa etapa

investigamos as interações entre as nanopartículas, que podem ser descritas por um modelo do tipo DLVO (*Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*). A partir deste modelo é possível esboçar a variação da energia potencial total com a distância de separação entre as duplas camadas elétricas. O potencial DLVO é um balanço energético que leva em consideração as interações atrativas de *van der Waals* e repulsivas do tipo eletrostática, além da interação dipolar magnética no caso de nanopartículas magnéticas. Abordaremos de forma mais detalhada a estabilidade dos nanocolóides magnéticos na seção 1.6 deste capítulo.

1.3) Funcionalização das nanopartículas magnéticas

Para o estudo do comportamento ácido-base de nanocolóides magnéticos biocompatíveis, foram ainda sintetizados materiais simuladores e/ou precursores para as investigações. Os equilíbrios, que são detalhadamente apresentados no capítulo 2 (*seção 2.3*), são reações importantes para se entender a estabilidade de nanocolóides em pH fisiológico. A síntese é feita a partir da quimiossorção de alguma molécula, com funções específicas, na superfície da nanopartícula. A capacidade de ser coordenado com a nanopartícula é uma função específica, por exemplo, do carboxilato (COO^-), que através de uma reação ácido-base de *Lewis*, forma ligações covalentes com sítios metálicos superficiais. Diferentemente do processo de complexação com cátions, esse processo de quimiossorção das nanopartículas é conhecido como funcionalização.

As amostras funcionalizadas neste trabalho foram investigadas através da reação das nanopartículas com o tartarato. Como descrito na literatura⁸, a simples adsorção de moléculas na superfície das partículas não é suficiente para a obtenção do fluido. Assim como a molécula de tartarato, as espécies adsorvidas devem ser do tipo polieletrólitos, isto é, que tenham mais de um grupo funcional responsável por fornecer cargas elétricas que possibilitem a peptização das partículas. A repulsão eletrostática entre as partículas é conseqüência para o modelo de peptização, que se baseia fundamentalmente

na formação de uma densidade superficial de carga. O ligante tartarato possui dois grupos carboxilatos nas suas extremidades. Um é referente à primeira constante de dissociação, e é o grupo que se liga à superfície da partícula, o outro é responsável por fornecer a carga que confere estabilidade ao fluido^{9,10}. A *Figura 1.2* representa a reação de funcionalização de uma nanopartícula.

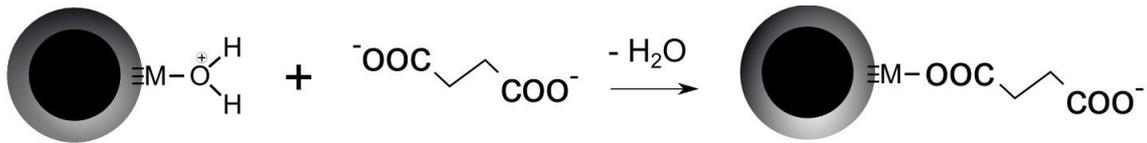
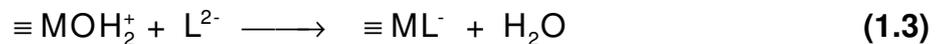


Figura 1.2 - Representação da funcionalização de uma partícula. O grupo carboxilato age como base de Brønsted em um sítio metálico da superfície da partícula.

A *figura* acima pode ser simplificada por meio da *equação 1.3*, onde o ligante tartarato pode ser representado por (L^{2-}):



O reagente utilizado neste trabalho como fonte de ânions tartarato foi o tartarato de sódio. O ferrofluido é tratado hidrotermicamente na presença do sal e o excesso da força iônica também é reduzido através de extrações com solventes. Em seguida, as nanopartículas, agora funcionalizadas, são peptizadas em meio aquoso. Contudo, o pH do sistema não desestabiliza o nanocolóide mesmo estando aproximado de 7. Estes detalhes serão discutidos no capítulo 2.

1.4) Caracterização estrutural e morfológica das nanopartículas

As características relacionadas à cristalinidade, tamanho, forma e polidispersão dos sistemas nanoestruturados investigados neste trabalho foram

determinadas pelas técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão, como descrito a seguir.

1.4.1) Estrutura cristalina

As nanopartículas utilizadas na elaboração do colóides magnéticos investigados aqui possuem estrutura cristalina do tipo mineral espinélio (MgAl_2O_4). Esta estrutura é caracterizada por ser um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, que formam 64 interstícios tetraédricos (sítios A) e 32 octaédricos (sítios B), os quais são parcialmente ocupados (1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos)¹¹. Estes sítios são ocupados pelos cátions metálicos divalentes (Mg^{2+}) e trivalentes (Al^{3+}) – no caso do mineral espinélio.

A *Figura 1.3* mostra esquematicamente uma estrutura do tipo espinélio, onde as esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio, as verdes simbolizam os átomos nos interstícios tetraédricos e as acinzentadas, os átomos que ocupam os interstícios octaédricos.

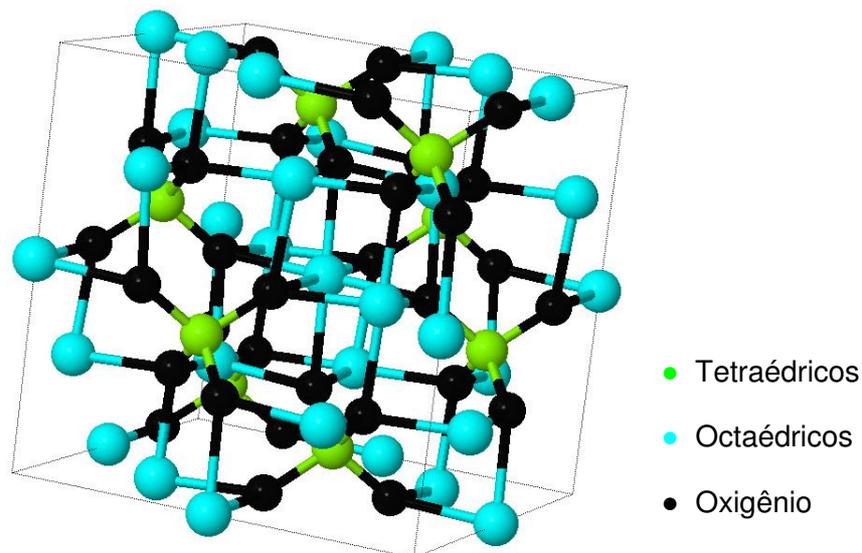
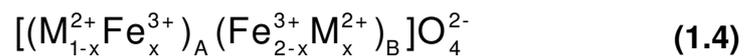


Figura 1.3 - Representação esquemática de uma estrutura do tipo espinélio.

De uma maneira mais específica, os espinélios formados pelo empacotamento de átomos de oxigênio pertencem ao grupo designado “óxidos espinélios”; e quando um dos cátions da estrutura é o metal ferro na forma trivalente, o material é chamado de ferrita (MFe_2O_4). No caso das nanopartículas que compõem os ferrofluidos estudados aqui, M é, geralmente, um metal de transição do grupo do ferro (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+}). Além disso, dependendo da disposição dos átomos divalentes (M^{2+}) e trivalentes (Fe^{3+}) nos interstícios (A e/ou B), os espinélios podem ser classificados como diretos, inversos ou mistos. Na estrutura direta, os cátions divalentes ocupam todos os sítios tetraédricos (A) e os cátions trivalentes ocupam todos os interstícios octaédricos (B). No espinélio inverso, os cátions trivalentes ocupam todos os sítios tetraédricos e metade dos sítios octaédricos, enquanto que os cátions divalentes ocupam apenas a outra metade dos sítios octaédricos. E, por fim, o espinélio misto ocorre quando a ocupação é intermediária entre os interstícios direto e inverso.

Observa-se que a fórmula química limita a representação dos sítios (A e B) e, conseqüentemente, a classificação dos espinélios. Então, para fornecer essas informações relacionadas à estrutura de forma mais clara, utilizamos a fórmula cristalográfica:



onde, x é o parâmetro de ocupação dos sítios, que determina a classificação do espinélio como direto, inverso ou misto. A *Tabela 1.1* mostra as possibilidades para esse parâmetro.

Tabela 1.1 - Classificação dos espinélios.

Classificação	x	A (tetraédricos)	B (octaédricos)
Direto – $A[B_2]O_4$	0	M^{2+}	$M^{3+} M^{2+}$
Inverso – $B[AB]O_4$	1	M^{3+}	$M^{2+} M^{3+}$
Misto	$0 < x < 1$	$(1-x) M^{2+} x M^{3+}$	$x M^{2+} (2-x) M^{3+}$

Existe um caso especial da maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que possui lacunas localizadas nos sítios octaédricos, e que são representadas por Δ . As informações cristalinas das ferritas investigadas neste trabalho são apresentadas na *Tabela 1.2*.

Tabela 1.2 - Particularidades estruturais das ferritas investigadas neste trabalho.

	Fórmula Cristalográfica	Tipo de Espinélio	Parâmetro de Malha tabelado ¹⁶ (Å)	Parâmetro de malha obtido (Å)
Ferrita de cobalto (CoFe₂O₄)	$[\text{Co}^{2+}]_A [\text{Fe}_2^{3+}]_B \text{O}_4$	inverso	0,833	0,835
Ferrita de cobre (CuFe₂O₄)	$[\text{Cu}^{2+}]_A [\text{Fe}_2^{3+}]_B \text{O}_4$	inverso	0,835	0,836
Ferrita de zinco (ZnFe₂O₄)	$[\text{Zn}^{2+}]_A [\text{Fe}_2^{3+}]_B \text{O}_4$	direto	0,845	0,843
Maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	$[\text{Fe}^{3+}]_A [\text{Fe}_{\frac{5}{3}}^{3+} \Delta_{\frac{1}{3}}]_B \text{O}_4$	inverso com lacunas	0,834	0,834

1.4.2) Difração de Raios-X

De uma maneira geral, se afirma que as propriedades de um sólido cristalino estão diretamente ligadas à sua estrutura. Uma técnica bastante comum para a caracterização estrutural de materiais cristalinos é a difração de raios-X (DRX). A partir desta técnica, são retiradas informações vinculadas à organização espacial periódica dos planos formados por conjuntos de átomos. A distância entre estes é da ordem do comprimento da onda de radiação X que difrata na rede cristalina. Essa técnica é fundamental no estudo da matéria condensada pois permite a investigação dos arranjos ordenados dos sólidos; fornecendo informações como: simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares e efeitos de tensão na malha cristalina.

A ocorrência da difração, apenas em algumas direções específicas no espaço, é uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina e é investigada através da bem conhecida lei de *Bragg*¹², que relaciona o ângulo de difração (θ), o comprimento de onda (λ) da radiação e as distâncias interplanares (d_{hkl}) de uma família de planos reticulares {hkl}:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (1.5)$$

onde n é a ordem de interferência. A indexação dos picos de difração no espectro permite a identificação da estrutura cristalina e a determinação do parâmetro de malha do cristal. Para isso, os resultados de d_{hkl} juntamente com as intensidades relativas dos picos são comparados aos valores padrões das tabelas ASTM (*American Society for Testing Materials*) referentes às ferritas de cobalto, cobre, zinco e à maguemita. No caso das estruturas do tipo espinélio (simetria cúbica) a relação da distância interplanar e os índices de Miller é feita através da expressão:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1.6)$$

Os resultados de difração de raios-X apresentados na *Figura 1.4* são referentes às amostras CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, utilizando-se a radiação K_α do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), onde a intensidade do feixe difratado varia em função do ângulo de difração 2θ .

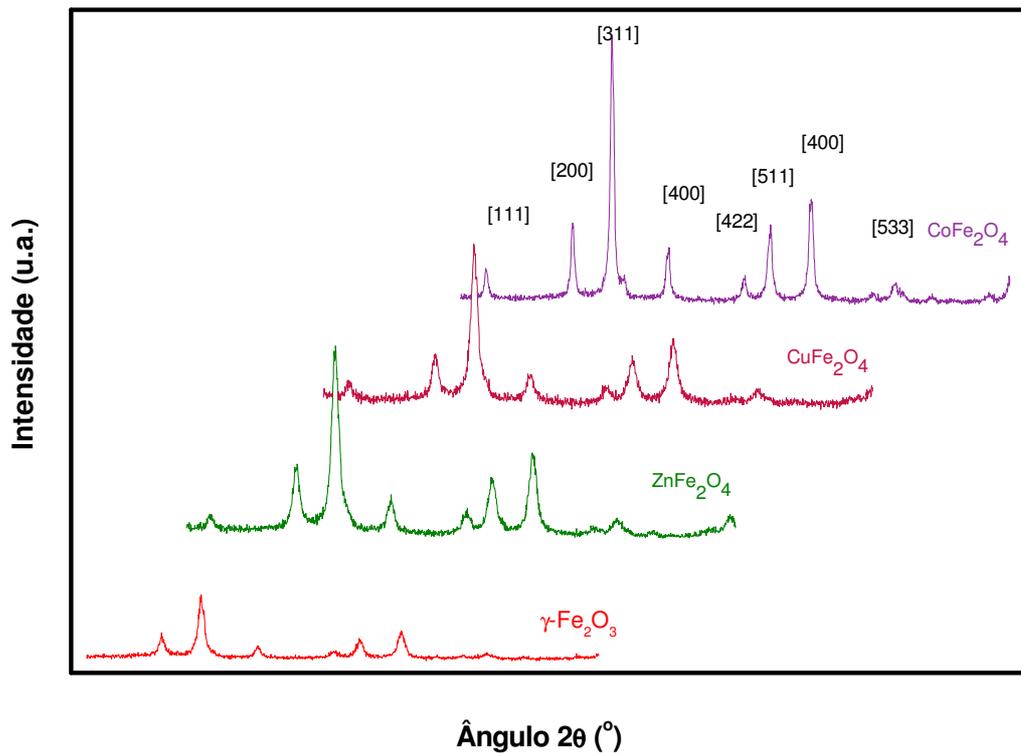


Figura 1.4 - Difratogramas de raios-X das nanopartículas das amostras de EDL-MF. As linhas características da estrutura espinélio são indexadas.

Os picos de difração indexados são característicos da estrutura cúbica do tipo espinélio. Além disso, a largura dos picos está essencialmente ligada à dimensão nanométrica das partículas. Portanto, utilizando-se o formalismo de Scherrer¹² é possível determinar o diâmetro médio das nanopartículas:

$$d_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1.7)$$

onde k é uma constante associada à geometria¹³, aproximadamente esférica, das nanopartículas ($k = 0,89$), λ é o comprimento de onda da radiação incidente e β é a largura a meia altura do pico de difração. Na *Tabela 1.3* apresentamos os valores dos diâmetros médios das nanopartículas estudadas neste trabalho.

Tabela 1.3 - Diâmetro médio das nanopartículas investigadas.

Nome da amostra	Composição	Diâmetro (nm)
CPCo1	CoFe ₂ O ₄	14,6
LCCu1	CuFe ₂ O ₄	7,6
LCZn1	ZnFe ₂ O ₄	7,3
EpFe01	γ -Fe ₂ O ₃	8,2

1.4.3) Caracterização morfológica e polidispersão em tamanho das nanopartículas

Independentemente da forma de elaboração, as nanopartículas magnéticas apresentam polidispersão em tamanho, ou seja, sempre haverá partículas de tamanhos variados ao longo do sistema. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica que, além de possibilitar a determinação da morfologia das nanopartículas e de complementar os resultados de diâmetro médio obtidos por difração de raios-X, fornece informações acerca da distribuição em tamanho das nanoestruturas.

Apresentamos na *Figura 1.5* uma micrografia típica obtida para nanopartículas a base de ferrita de cobre, onde podemos verificar que elas possuem certa distribuição em tamanho e são aproximadamente esféricas.

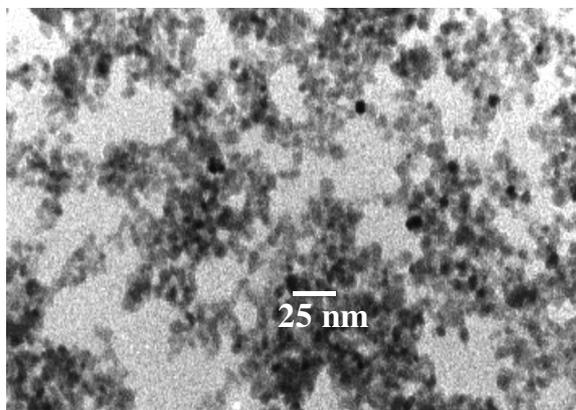


Figura 1.5 - Micrografia para uma amostra (E0) de ferrita de cobre. Retirada da referência [14].

Para avaliar a distribuição em tamanho das partículas, consideram-se aproximadamente 500 partículas, de diferentes micrografias da mesma amostra, e com o auxílio de um programa que analisa semi-automaticamente as imagens, o perímetro delas é estimado. Dessa forma, um histograma de tamanho é feito a partir das micrografias, como apresentado na *Figura 1.6*.

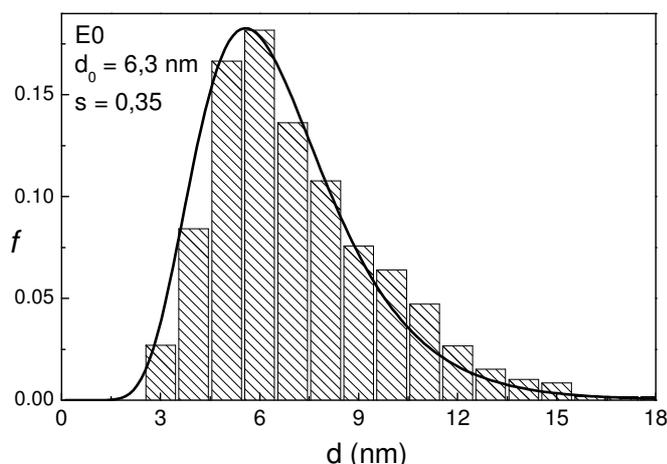


Figura 1.6 - Distribuição em tamanho a partir dos dados de TEM, onde a linha sólida representa o ajuste com uma curva do tipo log-normal.

Então, os resultados são ajustados com uma função de distribuição em tamanho. Esta é a função que melhor se ajusta aos pontos, e é definida pela expressão:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} \exp \left[-\frac{1}{2s^2} \left(\ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right], \quad (1.8)$$

onde d_0 é o diâmetro característico e s corresponde a largura característica da polidispersão associada a distribuição. Ainda é possível definir um diâmetro mais provável para a distribuição: $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$ e o diâmetro médio $\langle d \rangle = d_0 \exp(-s^2/2)$. O diâmetro característico d_0 pode ser relacionado ao d_{RX} pela expressão¹⁵ $d_{RX}^{calc} = d_0 \exp(2,5s^2)$. Alguns dos parâmetros mencionados

acima apresentam os seguintes valores para a amostra¹⁴ E(0) de ferrita de cobre: $d_0 = 6,3$ nm; $d_{MP} = 5,6$ nm; $\langle d \rangle = 5,9$ nm; $s = 0,35$ e $d_{RX}^{calc} = 8,6$ nm. Este último valor apresenta excelente acordo com o valor do diâmetro médio calculado a partir da técnica de difração de raios-X, cuja literatura apresenta como $d_{RX} = 8,6$ nm. Portanto, confirmando-se a confiabilidade dos resultados provenientes das medidas de difração de raios-X, utilizaremos os valores calculados por esta técnica quando mencionados neste trabalho.

1.5) Composição Química – Modelo *Core-Shell*

O tratamento superficial com nitrato férrico durante a síntese química dos nanocolóides acarreta em um enriquecimento em ferro na composição química do material. Essa etapa está correlacionada com a formação de uma camada superficial que recobre as nanopartículas e as previne de um ataque ácido. Nesta seção, apresentaremos a forma de se expressar a concentração dos nanocolóides levando-se em conta o modelo núcleo-superfície de composição química das ferritas; subsequentemente veremos os resultados das dosagens químicas dos nanocolóides magnéticos investigados.

1.5.1) Cálculo da fração volumétrica (ϕ)

A concentração de nanopartículas em um colóide magnético é, em geral, expressa em função da fração volumétrica (ϕ), que relaciona o volume das nanopartículas com o volume da dispersão. Recentemente, foi publicado na literatura⁷ um modelo *core-shell* de composição química das nanopartículas de ferrita, que leva em conta a inhomogeneidade da sua composição, causada pelo enriquecimento em ferro na superfície, decorrente do tratamento com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ durante a síntese (Etapa 2b). Neste sentido, é proposto a determinação da fração volumétrica das ferritas que compõem o EDL-MF. No modelo *core-shell*, representado pela *Figura 1.7*, a nanopartícula é formada por um núcleo de composição igual à estequiometria da ferrita, MFe_2O_4 ; e a camada superficial é formada por um material enriquecido em ferro, cuja composição química média é igual à maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

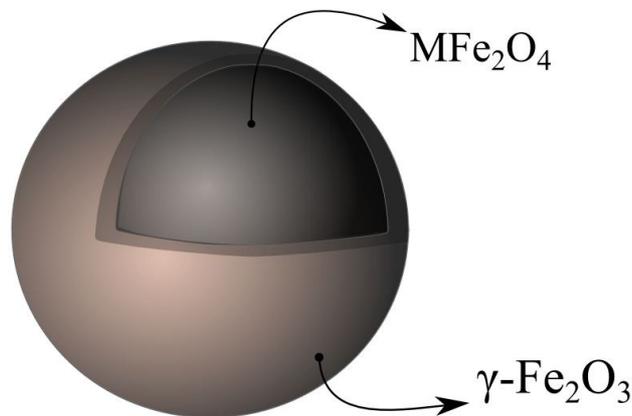


Figura 1.7 - Representação do modelo Core-Shell.

Nestas circunstâncias, o diâmetro total da nanopartícula é dado pela soma do diâmetro do núcleo (D_c) mais duas vezes a espessura (e) da camada superficial, como representado na *Figura 1.8*.

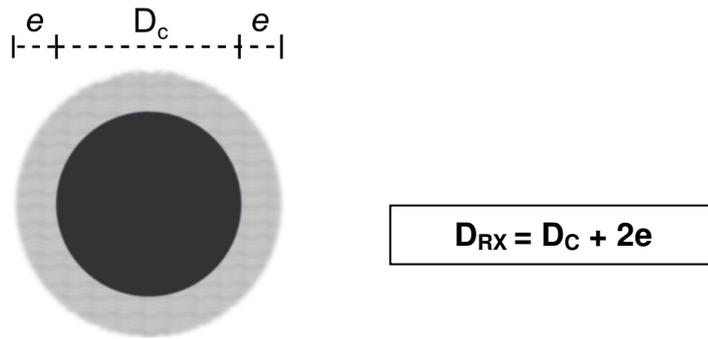


Figura 1.8 - Espessura da camada superficial no modelo Core-Shell.

Portanto, a fração volumétrica de nanopartículas (ϕ_p) em um EDL-MF à base de ferrita, é expressa como a soma das frações volumétricas relativas ao núcleo com as frações volumétricas relativas à superfície:

$$\phi_{\text{partícula}} = \phi_{\text{núcleo}} + \phi_{\text{superfície}} \quad (1.9)$$

Considerando ainda que fração volumétrica é definida como a concentração de um determinado material vezes o seu volume molar (valor tabelado), podemos expressar o ϕ de cada fase que compõe a nanopartícula em função da concentração molar de cada fase.

$$\phi_{\text{núcleo}} = [\text{MFe}_2\text{O}_4] V_m^{\text{núcleo}} \quad (1.10)$$

$$\phi_{\text{superfície}} = [\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3] V_m^{\text{superfície}} \quad (1.11)$$

E, portanto, em função da concentração molar dos íons metálicos ($[\text{M}]$ e $[\text{Fe}]$) que compõem cada fase da nanopartícula. Então, a fração volumétrica dentro do modelo *core-shell* é dada como:

$$\phi_{\text{partícula}} = [\text{M}] V_m^{\text{núcleo}} + \frac{[\text{Fe}] - 2[\text{M}]}{2} V_m^{\text{superfície}}, \quad (1.12)$$

onde $[M]$ e $\frac{[Fe]-2[M]}{2}$ correspondem estequiometricamente às concentrações do material que forma o núcleo e a superfície, respectivamente. Essas concentrações são determinadas a partir de medidas de espectrometria de absorção atômica. Além disso, associados a cada material, existem os coeficientes de proporcionalidade, que são os volumes molares ($V_m^{\text{núcleo}}$ e $V_m^{\text{superfície}}$) de cada estrutura. A camada superficial, por exemplo, que é formada pela composição química média de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, possui densidade molar¹⁶ de $4,860 \text{ g.cm}^{-3}$ e massa molar $159,69 \text{ g mol}^{-1}$. Portanto, o volume molar correspondente à maguemita é $32,86 \text{ L mol}^{-1}$. No caso das amostras formadas apenas por maguemita, a fração volumétrica é calculada utilizando-se um modelo de composição química homogênea (fase única) por meio da expressão:

$$\phi^{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} = \frac{[Fe]}{2} V_m^{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} \quad (1.13)$$

Deste modo, descrevemos na seção seguinte o método utilizado para determinar as concentrações dos cátions metálicos e os resultados obtidos.

1.5.2) Dosagem química dos cátions metálicos

A quantificação da fração volumétrica (ϕ) do nanocolóide magnético depende das concentrações dos cátions metálicos que compõem cada estrutura do material no modelo *core-shell*. Dessa forma, nesta seção descrevemos a metodologia empregada nas dosagens químicas das amostras.

Primeiramente, foram confeccionadas curvas de calibração, com padrões de ferro, cobre e zinco, variando-se as concentrações entre 0 e 5 ppm. Em seguida, a preparação de cada amostra foi feita através do seguinte procedimento:

- 100 μL de cada amostra foi digerida com 5 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado e sob fervura;

- Cada solução resultante foi resfriada e, então, diluída em balão volumétrico para 250 mL como volume final;
- Uma alíquota de 2000 μL foi pipetada e diluída para 50 mL em um balão volumétrico;

Utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica, foram obtidos valores de absorvância para as soluções preparadas. As medidas realizadas com os pontos da curva de calibração são expressas pelos gráficos de absorvância *versus* concentração da espécie.

As curvas de calibração construídas para determinar os metais nas amostras são expressas pelas *Figuras 1.9, 1.10, 1.11 e 1.12* a seguir.

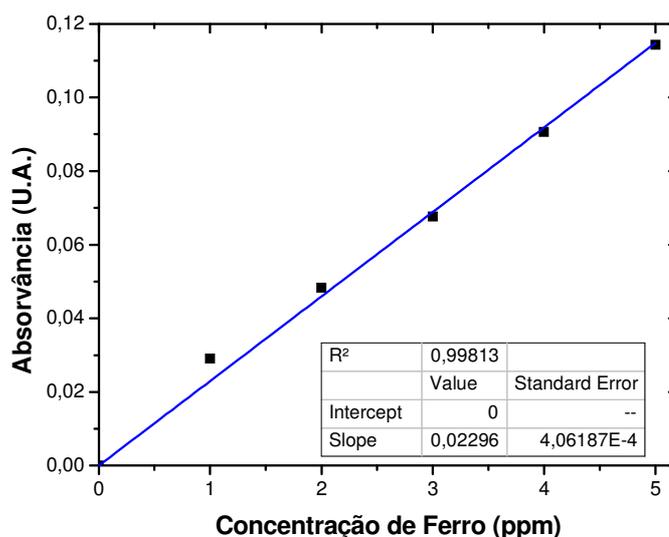


Figura 1.9 - Curva de calibração e respectiva equação linear da reta obtida na determinação de ferro nas amostras de EDL-MF.

Levando-se em consideração a presença de ferro em todas as amostras de fluidos magnéticos estudados, foi utilizada a mesma curva de calibração na dosagem de todas as amostras investigadas neste trabalho.

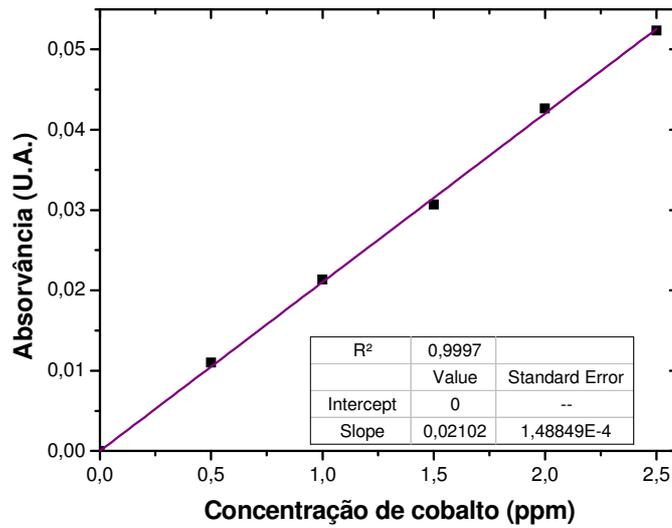


Figura 1.10 - Curva de calibração e respectiva equação linear da reta obtida na determinação de cobalto na amostra CPCo1.

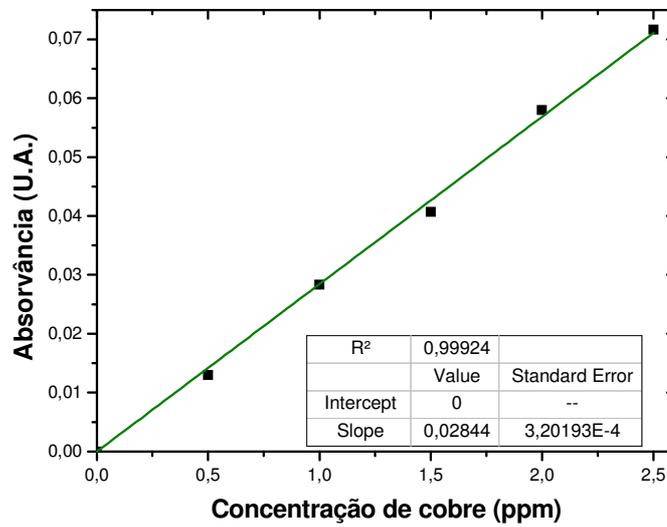


Figura 1.11 - Curva de calibração com respectiva equação linear da reta obtida na determinação de cobre nas amostras LCCu1 e LCCu1tart.

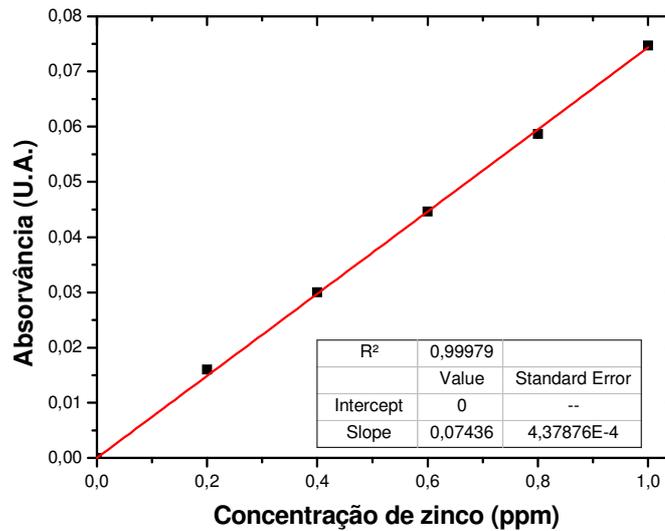


Figura 1.12 - Curva de calibração com respectiva equação linear da reta obtida na determinação de cobre na amostra LCZn1.

As medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica fabricado por *Buck Scientific*[®], modelo 200A, equipado com lâmpadas próprias para determinar ferro, cobalto, cobre e zinco. A chama utilizada para a atomização foi obtida pela mistura dos gases ar e acetileno. A partir das curvas de calibração, foram determinadas as concentrações dos metais que formam as amostras de ferrofluidos investigadas. Então, pudemos exprimir na *Tabela 1.4* os resultados das concentrações de ferro e metal divalente juntamente com os valores de: frações molares de metais divalentes (χ_M), ϕ_p , ϕ_s/ϕ_p e as espessuras (e) das camadas superficiais de cada ferrita.

Tabela 1.4 - Resultados obtidos para nas dosagens químicas das amostras de EDL-MF.

Amostra	d_{RX} (nm)	[M] (mol L ⁻¹)	[Fe] (mol L ⁻¹)	χ_M	ϕ_p (%)	ϕ_s/ϕ_p	e (nm) [*]
CoFe ₂ O ₄	14,6	0,53	1,65	0,24	3,26	0,29	0,87
CuFe ₂ O ₄	7,6	0,46	3,35	0,12	5,93	0,65	1,21
ZnFe ₂ O ₄	7,3	0,78	3,30	0,19	6,18	0,45	0,72
γ -Fe ₂ O ₃	8,2	-	5,18	-	8,28	-	-

* O cálculo da espessura da camada superficial é apresentado no *Anexo II*.

1.6) Estabilidade coloidal dos fluidos magnéticos

A ciência dos colóides tem como desafio prever e monitorar a estabilidade dos sistemas dispersos, fazendo a associação de modelos teóricos com dados que são obtidos experimentalmente. Esses sistemas são formados por dispersões macroscopicamente homogêneas, e microscopicamente heterogêneas, isto é, a matéria é parcialmente desordenada: a ocorrência de longas distâncias não estão evidenciadas, como no caso dos monocristais. Todavia, a repartição espacial da matéria não é totalmente aleatória; ela apresenta heterogeneidades em escalas que variam de uma unidade a centenas de nanômetros.

A estabilidade dos sistemas coloidais está diretamente associada a um complexo contrabalanço de forças repulsivas, que tendem a estabilizá-los, e atrativas, que contribuem para a sua desestabilidade. Algumas grandezas que influenciam esse contrabalanço de energias são definidas no processo de síntese coloidal: tamanho e morfologia das partículas, formação de sítios superficiais, interações entre partículas e a sua reatividade com o líquido carreador. A relação superfície/volume dos grãos é uma particularidade comum nesses tipos de dispersões, pois implica numa larga interface entre a fase dispersa e o próprio meio de dispersão.

1.6.1) Potencial DLVO

A descrição das forças entre partículas carregadas que compõem um colóide é feita, comumente, a partir da teoria DLVO^{17,18,19} (*Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*), que combina efeitos de atração de *van der Waals* e a repulsão eletrostática concernente à existência de uma dupla camada elétrica. Através de um perfil de potencial de par em função da distância entre partículas, é possível representar as interações interpartículas e avaliar a barreira de energia que mantém a estabilidade coloidal.

A magnitude da componente de interação repulsiva pode ser expressa a partir da resolução da equação de *Poisson-Boltzmann*, onde se utiliza, geralmente, a sua forma linearizada (aproximação de *Debye-Hückel*²⁰). A *Figura 1.13* apresenta as componentes atrativa, repulsiva e a resultante das interações interpartículas.

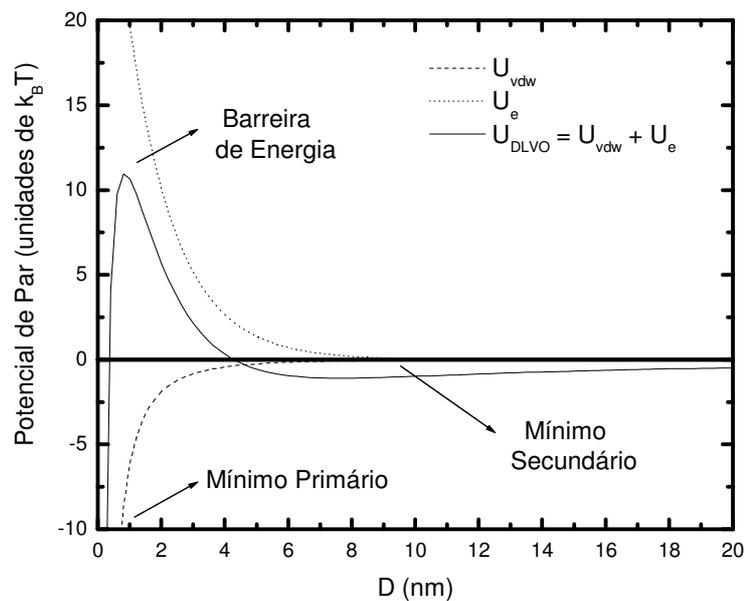


Figura 1.13 - Perfil do potencial DLVO para um par de partículas (potencial de par) em função da distância (D) entre as superfícies das mesmas. Podem-se distinguir três regiões: dois mínimos, sendo que um primário e outro secundário, relacionados a fenômenos de agregação; e uma barreira de energia cuja altura determina o acesso aos mínimos mencionados.

A representação do potencial DLVO expressa um balanço das interações repulsivas e atrativas. O seu perfil apresenta uma barreira de energia cuja altura determina o acesso a um mínimo primário, a curtas distâncias, responsável pelos fenômenos de aglomeração irreversíveis (coagulação); e em distâncias maiores interpartículas, o acesso a um mínimo secundário, cujos efeitos de aglomeração são reversíveis (floculação). O mínimo secundário de energia é moderadamente profundo no caso de partículas de maior tamanho, e consideravelmente raso ou até inexistente para

partículas menores²¹. Além disso, a altura da barreira de energia depende de parâmetros como temperatura e força iônica da dispersão, que podem diversificar os regimes de interação entre as partículas. A *Figura 1.14* representa perfis do potencial DLVO em diferentes condições.

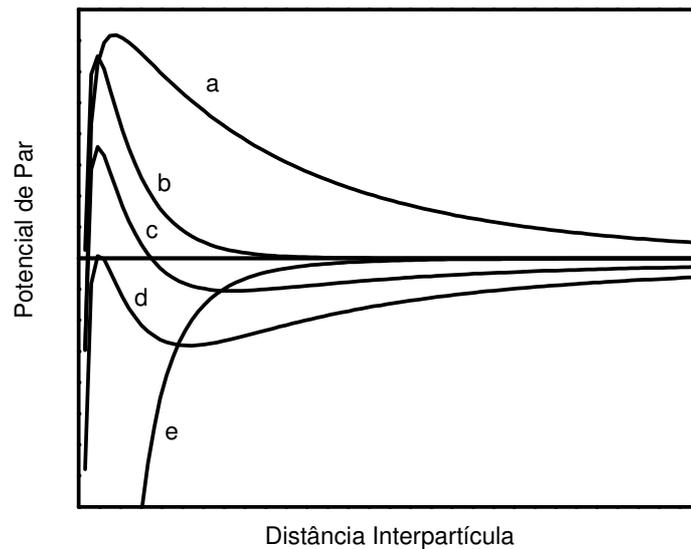


Figura 1.14 - Perfil do potencial DLVO (unidades arbitrárias) em função da distância interpartícula em diferentes condições físico-químicas.

Na figura acima, retirada da referência [23], são representados cinco diferentes curvas resultantes que expressam o potencial DLVO de acordo com o regime de interação entre partículas:

- (a) as superfícies estão altamente carregadas, e, mesmo em longas distâncias, o sistema diluído apresenta intensa repulsão;
- (b) verifica-se a formação de um raso mínimo secundário devido à diminuição da temperatura e/ou ao aumento da força iônica na dispersão. Nessas condições, o sistema alcança certa estabilidade cinética e as partículas mantêm-se dispersas, sem tendências à aglomerações irreversíveis (mínimo primário), pois a energia do sistema não é grande o suficiente para transpor a barreira de energia e ser coagulado.

- (c) O contínuo aumento da força iônica ou diminuição da temperatura da dispersão promove uma significativa diminuição na altura da barreira de energia e a formação de um mínimo secundário sensivelmente profundo, principalmente no caso de partículas de maiores tamanhos²¹. Nessas circunstâncias, o sistema é conduzido à aglomeração reversível (floculação) das partículas.
- (d) Ocorre rapidamente a coagulação do sistema quando se atinge uma concentração crítica de coagulação (concentração específica). Então a barreira de energia se encontra abaixo de zero e estabilidade acessa facilmente o mínimo primário.
- (e) As interações entre as partículas se tornam exclusivamente de *van der Waals* quando o potencial superficial se aproxima de zero. Então, as partículas se atraem mutuamente e, mesmo em grandes distâncias de separação, ocorre um colapso entre os mínimos primário e secundário, resultando-se na coagulação do sistema.

No que se refere aos nanocolóides magnéticos com dupla camada elétrica, devem ser consideradas as interações atrativas do tipo dipolares magnéticas, além das forças repulsivas de natureza eletrostática e atrativas de *van der Waals*. Nesse sentido, as investigações sobre a estabilidade das amostras discutidas neste trabalho devem ser especificamente apresentadas com base na teoria estendida do potencial DLVO convencional, abordada na literatura²² como X-DLVO (potencial DLVO estendido).

1.6.2) Potencial DLVO estendido (X-DLVO) de EDL-MF

De fato, os sistemas em que as interações atrativas interpartículas podem ser totalmente descritas apenas pelas forças de *van der Waals* são raras e limitadas. Em EDL-MF, existe uma ação recíproca entre interações de curto e de longo alcance entre as partículas que conduz a uma complexa função de energia potencial. Esta é o potencial de interação interpartículas

DLVO estendido (X-DLVO), que é obtido a partir da superposição das contribuições DLVO (repulsão eletrostática e atração de *van der Waals*) com a interação dipolar magnética anisotrópica. A *Figura 1.15* apresenta as componentes atrativas e repulsiva para o potencial DLVO aplicado à uma nanopartícula magnética carregada.

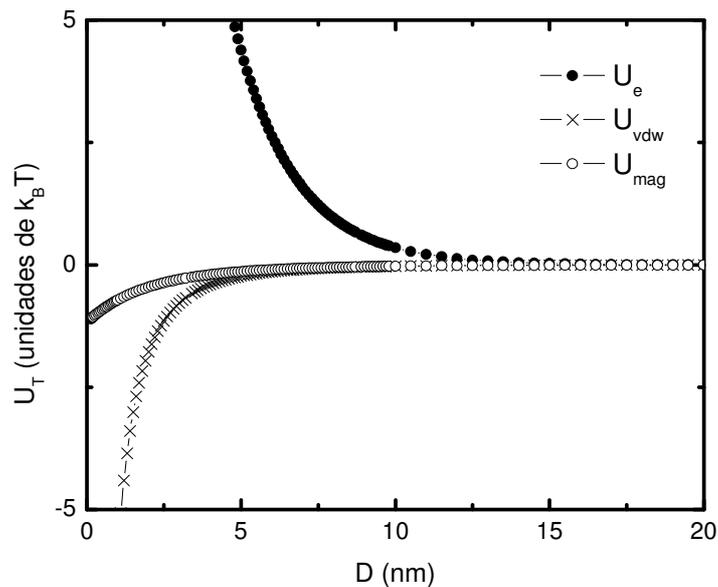


Figura 1.15 - Representação²³ das energias das componentes individuais do potencial X-DLVO em função da distância superfície-superfície ($D = r - 2R$) de um par de nanopartículas da amostra de CoFe_2O_4 .

As componentes individuais do perfil de interação de um par de partículas são representadas na *Figura 1.15*, onde verificamos que por um lado, as forças de *van der Waals* diminuem drasticamente a energia de interação à medida que a distância entre as partículas diminui e a força de interação dos dipólos magnéticos diminui suavemente a curtas distâncias. Por outro lado, à longas distâncias as forças interativas entre as partículas já apresentam um perfil de energia repulsivo proveniente das interações eletrostáticas entre as cargas superficiais que aumentam rapidamente à medida que as partículas se aproximam, e assim, evitam a sua aglomeração irreversível causada pelas interações atrativas.

A resultante entre as contribuições atrativas e repulsivas de interações interpartículas é o potencial X-DLVO, representado na *Figura 1.16*.

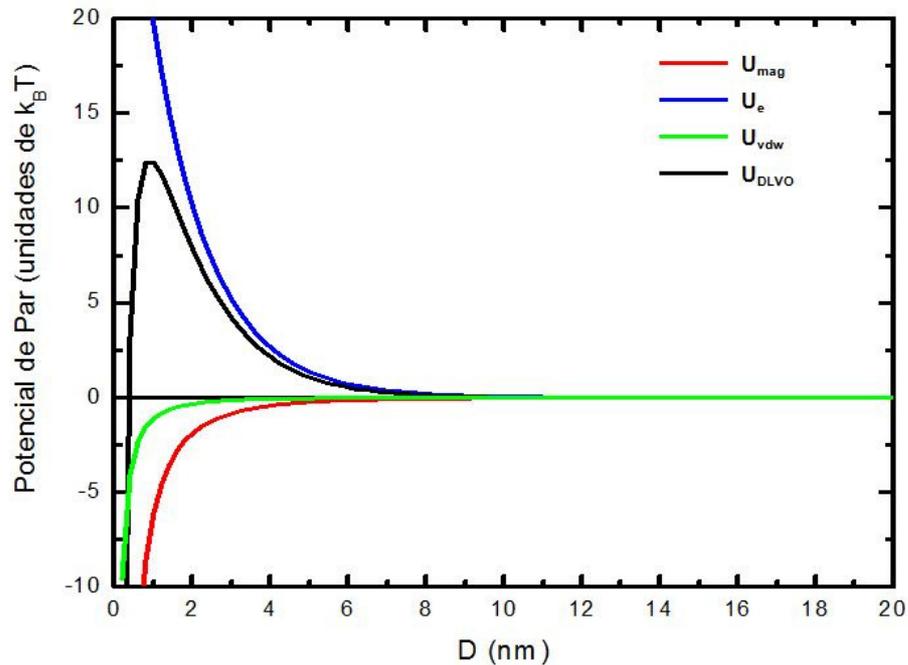


Figura 1.16 - Perfil do potencial X-DLVO que evidencia componentes: atrativas de curto alcance referentes à interação dipolar magnética ($-U_e$) e à interação de van der Waals ($-U_{vdw}$); repulsiva eletrostática ($-U_{mag}$) e o balanço de as interações ($-U_{total}$) de um par de nanopartículas do EDL-MF.

A *Figura 1.16* representa o potencial de interação de par calculado para uma típica amostra de EDL-MF a partir da teoria X-DLVO. Nela são ainda expressas as barreiras de energia que dão acesso aos mínimos primário (coagulação) e secundário (floculação), onde ocorrem os fenômenos de aglomeração irreversível e reversível, respectivamente. A altura da barreira de energia depende de diversos parâmetros que são concernentes ao favorecimento do aumento da força eletrostática: a força iônica, que controla a blindagem da dupla camada elétrica; e o pH, que fixa o valor da densidade superficial de carga. A polidispersão em tamanho também é um fator importante que deve ser destacado na consideração do nanocolóide magnético como estável, pois ela tende a alterar sensivelmente o perfil do potencial de energia de par, uma vez que os cálculos na teoria X-DLVO (e DLVO) consideram interações entre duas partículas idênticas.

1.6.3) Agitação térmica *versus* atração gravitacional

Além das interações interpartículas, consideradas a partir da teoria DLVO, a obtenção de um nanocolóide magnético estável deve ponderar as dimensões das nanopartículas, de maneira que a energia de agitação térmica (movimento *browniano*) não seja anulada pela energia potencial gravitacional. A *Figura 1.17* representa o equilíbrio entre duas forças de atuação antagônicas em uma partícula de dimensão nanométrica.

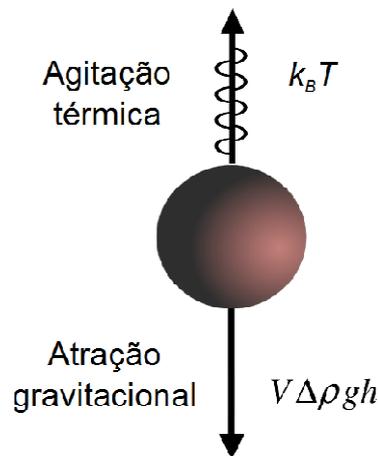


Figura 1.17 - Concorrência entre movimento browniano e força da gravidade.

A existência de uma dispersão coloidal assume que as partículas sólidas dispersas no líquido não são contidas sob a força gravitacional. Nesse sentido, a velocidade do movimento *browniano* (térmico) das partículas deve ser ajustada pelo formalismo de *Stokes*²⁴, que são cálculos hidrodinâmicos que determinam o diâmetro máximo (D) de uma partícula para que seja dispersa em determinado líquido com viscosidade η :

$$D \leq \left(\frac{\eta^2 k_B T}{\rho_s (\Delta\rho)^2 g^2} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (1.14)$$

onde $\Delta\rho = \rho_s - \rho_f$ é a diferença entre a densidade da fase sólida e da fase fluida; k_B é a constante de *Boltzmann*, g é a aceleração da gravidade e T é a temperatura.

As nanopartículas de ferrita, investigadas neste trabalho, possuem elevados valores de densidade. Dessa forma, a partir dos cálculos verifica-se que são necessários diâmetros inferiores a 15 nm para que a agitação térmica se sobreponha sobre o efeito da força gravitacional.

Referências Bibliográficas

- ¹ Berkovsky, B. M.; Mecvedev V. F.; Krakov, M. S.; *Magnetic Fluids Engineering Applications*, Oxford University Press: New York, 1993.
- ² Kaiser, R.; Rosensweig, R. E. *NASA Report*, NASA CR-1407, **1969**.
- ³ Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart, R.; Perzynski, R.; *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1989**, 79, 128.
- ⁴ Cabuil, V.; *Thèse de Doctorat, Université Paris VI, France*, 1987.
- ⁵ Tourinho, F. A., *Thèse de Doctorat D'État ès Sciences Physiques, Université Paris VI, France*, 1988.
- ⁶ Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1168.
- ⁷ Gomes, J. A.; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Aquino, R.; Silva, G. J.; Depeyrot, J.; Dubois, E.; Perzynski, R.; *J. Phys Chem. C* **2008**, 112, 6220.
- ⁸ Fauconnier, N.; *Thèse de Doctorat, Universidade Paris VI, França*, 1996.
- ⁹ Aquino, R.; *Tese de Doutorado*; Universidade de Brasília, Brasil, 2003.
- ¹⁰ Blesa, M. A.; Weisz, A. D.; Morando, P. J.; Salfity, J. A.; Magaz, G. E.; Regazzoni, A. E.; *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 196, 31.
- ¹¹ Shriver, F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H.; *Química Inorgânica*, 3rd ed., Bookman: Porto Alegre, 2003, ch. 18.
- ¹² Hammond, C.; *The basics of Crystallography and diffraction*, Oxford University Press. New York USA, 1997.
- ¹³ Klug, H. P.; Alexander, L. E.; *X-ray Diffraction Procedures.*; J. Wiley & Sons Inc.: New York USA, 1962.
- ¹⁴ Alves, C. R.; Tese de doutorado; Universidade de Brasília, Brasil, 2008, ch.1.
- ¹⁵ Tronc, E.; Bonnin, D.; *J. Phys. Lett* **1985**, 46, L437.
- ¹⁶ Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization*, 2nd ed., VCH: Weinheim, 2000, ch. 3.
- ¹⁷ Chaikin, P.M.; Pincus, P.; Alexander, S.; Hone, D.; *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, 89, 555.
- ¹⁸ Hone, D.; Alexander, S.; Chaikin, P.M.; Pincus, P.; *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1474.
- ¹⁹ Robbins, M.O.; Kremer, K.; Grest, G.S.; *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 3286.
- ²⁰ Hunter, R. J.; *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press: London, 1981.
- ²¹ Hogg, R.; Yang, J.C.; *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, 56, 573.
- ²² Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Silva, G. J.; Depeyrot, J.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 289, 171.
- ²³ Campos, A. F. C.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2005.
- ²⁴ Shiliomis, M.I.; *Sov. Phys. Usp.* **1974**, 17, 153.

CAPÍTULO 2

Reatividade de nanopartículas magnéticas carregadas no seio da dispersão

2.1) Introdução

O domínio dos parâmetros responsáveis pela estabilidade dos sistemas coloidais é um tema fundamental na ciência dos fluidos complexos. Como apresentado no capítulo 1 (seção 1.6), a estabilidade dos nanocoloides magnéticos aquosos do tipo EDL depende de um balanço complexo de interações atrativas de curto alcance, que tendem a desestabilizar o sistema, e interações repulsivas de longo alcance, que tendem a mantê-lo cineticamente estável¹. No caso desses tipos de nanocoloides, as forças repulsivas são originadas das interações eletrostáticas decorrentes da superposição das duplas camadas elétricas das partículas. Por meio da formação de cargas de mesmo sinal na superfície das nanopartículas, resultantes de equilíbrios químicos do tipo ácido-base, o sistema apresenta estabilidade em determinadas condições físico-químicas. Dentre os parâmetros que governam a estabilidade dos EDL-MF podemos incluir: a dimensão e a morfologia das nanopartículas, a composição química superficial das partículas, a força iônica e o pH do meio de dispersão. Neste sentido, a reatividade química dos nanocoloides pode ser entendida como consequência do comportamento ácido-base de *Brønsted-Lowry* da superfície das nanopartículas. Os equilíbrios de transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão são responsáveis pela carga das partículas e podem ser explorados através da aplicação de técnicas eletroquímicas, como a potenciometria e a condutimetria.

Inserido neste contexto, o objetivo deste capítulo é, primeiramente, apresentar as técnicas eletroquímicas empregadas nas medidas experimentais para a determinação da densidade superficial de carga das nanopartículas investigadas neste trabalho. São analisados a composição e o comportamento da superfície de acordo com as condições do pH da dispersão. Em seguida, determinamos os domínios de estabilidade coloidal das amostras por meio da construção do diagrama de especiação da superfície das nanopartículas e da

variação da densidade superficial de carga com o pH. Depois, apresentamos o processo de funcionalização de nanopartículas visando à obtenção de nanocoloides estáveis em pH fisiológico. Por fim, à luz dos resultados experimentais obtidos, discutimos a estabilidade do sistema a partir dos cálculos semi-empíricos do potencial de interação de par entre as nanopartículas.

2.2) Técnicas eletroquímicas – Potenciometria e Condutimetria

As técnicas eletroquímicas compreendem métodos quantitativos e qualitativos de análises que utilizam conceitos de eletricidade para relacioná-los às concentrações do sistema investigado, através de reações de oxidação-redução. Além de apresentarem vantagens nas medidas experimentais, pois as reações são específicas de acordo com o estado de oxidação do elemento, os equipamentos utilizados na aplicação de técnicas eletroquímicas são menos dispendiosos, em comparação, por exemplo, com técnicas espectroscópicas.

Os métodos eletroquímicos de análise podem ser divididos basicamente em dois grupos principais: os aplicados em reações que ocorrem no seio de uma solução (condutimetria) e os aplicados para que reações ocorram na interface do eletrodo. A *Figura 2.1* esquematiza os diversos métodos eletroquímicos empregados na química de solução. Diferentemente do primeiro grupo, o segundo grupo é subdividido em variadas técnicas; a potenciometria é distinta por ser uma técnica em que a corrente no circuito é praticamente nula. Por outro lado, o segundo subgrupo relaciona-se às técnicas em que a corrente no circuito é diferente de zero implicando fenômenos de completa polarização do eletrodo. Neste caso, as divisões dos grupos ocorrem como: métodos com aplicação de potencial controlado (voltametria, coulometria, amperometria e eletrogravimetria) e métodos com aplicação de corrente constante (coulometria e eletrogravimetria).

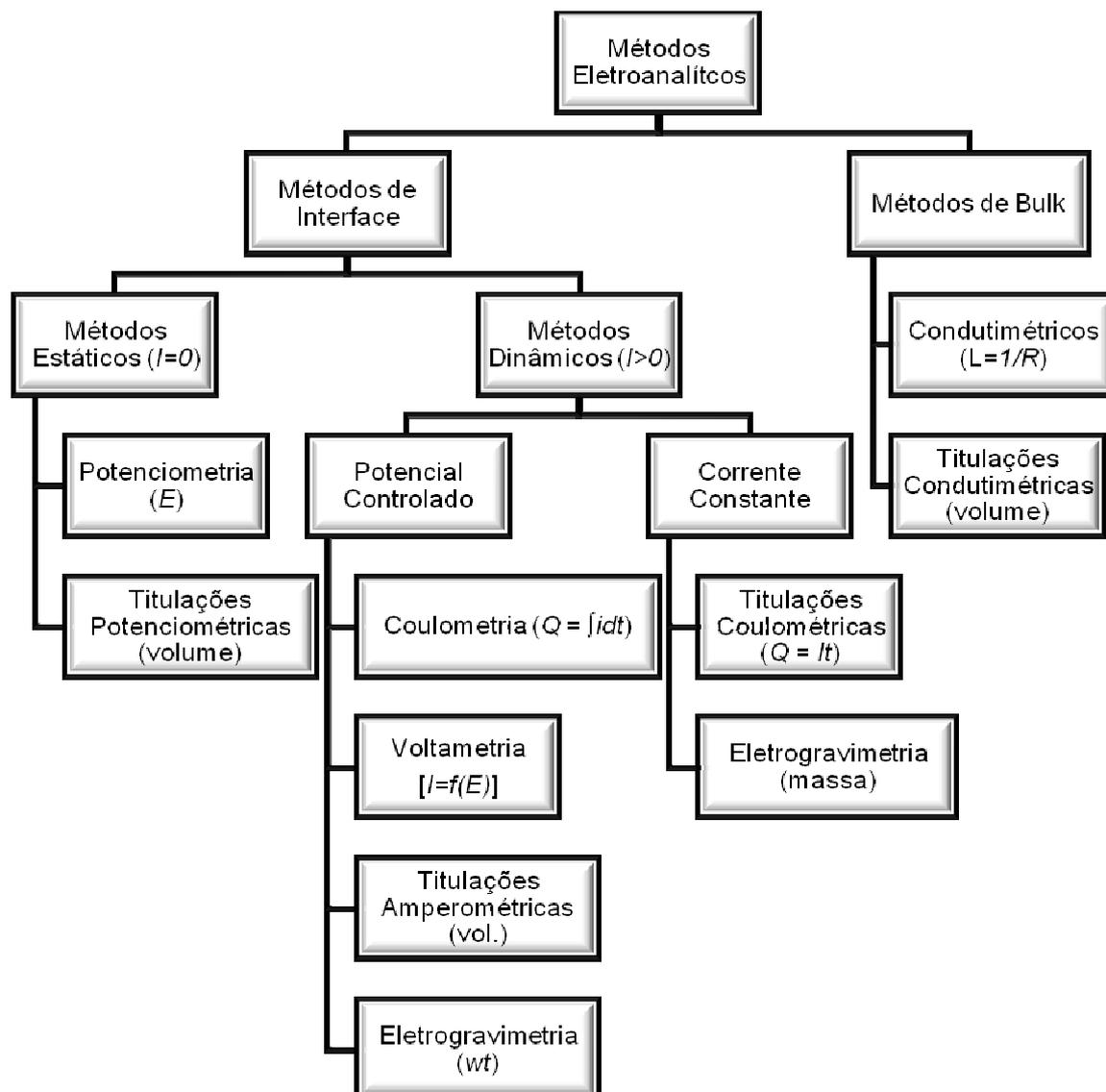


Figura 2.1 - Sumário dos métodos eletroanalíticos mais comuns. A quantidade medida é indicada nos parêntesis. (I = corrente, E = potencial, R = resistência, L = condutância, Q = carga, t = tempo, vol = volume de solução padrão, wt = peso de uma espécie eletrodepositada. [Ref. ²].

2.2.1) Potenciometria

O método potenciométrico de análise é baseado na medida do potencial em células eletroquímicas sem registrar correntes significativas³. A técnica potenciométrica é utilizada para medir a concentração de íons diretamente do potencial da membrana de íon seletivo. Esses eletrodos são vantajosos por

serem relativamente livres de interferência e fornecerem resultados quantitativos de diversos ânions e cátions, de forma rápida e não destrutiva. A utilização de medidas potenciométricas é uma das mais freqüentes aplicações de uma instrumentação química, pois a determinação do pH de uma solução é feita a partir da diferença de potencial em uma célula constituída por um eletrodo de vidro, que é sensível à atividade de íons hidrônio (H_3O^+) e por um eletrodo de referência. Este método não envolve a passagem de corrente, e o fenômeno eletroquímico é avaliado a partir do potencial desenvolvido na célula eletroquímica de acordo com as reações de oxidação-redução. Neste caso, o processo ocorre na interface da membrana vítrea, onde as diferentes concentrações intercaladas pela membrana de vidro favorecem a difusão de prótons, da região mais concentrada para menos concentrada, estabelecendo uma diferença de potencial por meio da membrana. Utilizando-se um eletrodo de referência, é possível medir a diferença de potencial em função das atividades (a_1 e a_2) do íon hidrônio nas duas diferentes regiões. Esse potencial também depende da temperatura e da pressão, pois o processo é determinado termodinamicamente. Portanto, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP: $T = 298\text{K}$; $P = 1\text{ atm}$), o cálculo do potencial em função das atividades é dado pelo formalismo de *Nernst*:

$$E = K + 0,0592 \log\left(\frac{a_1}{a_2}\right), \quad (2.1)$$

onde, K é o potencial assimétrico, característico para cada membrana. As diferenças de tensão e de composição química das faces da membrana são as principais causas da existência do potencial assimétrico.

As medidas diretas do pH são feitas depois da calibração do instrumento (pH-metro) com soluções padrões (geralmente pH 4 e 7 para faixas ácidas).

2.2.2) Condutimetria

As medidas de condutividade elétrica (κ) em uma solução são feitas de forma indireta, através da determinação do valor inverso de sua resistência elétrica, conhecidos como condutância (L), cuja unidade no sistema internacional (SI) é siemens (S), e da constante da célula condutimétrica (c), que depende do arranjo experimental do condutímetro utilizado. A resistência de uma solução homogênea pode ser determinada pela segunda lei de *Ohm*, de acordo com a seguinte expressão⁴:

$$R = \rho \left(\frac{l}{A} \right), \quad (2.2)$$

onde ρ é a resistividade do meio, l é a distância entre as placas da célula condutimétrica e A dessas placas. A razão (l/A) corresponde ao valor da constante da célula, de modo que a condutividade elétrica da solução é definida como sendo o inverso da resistividade:

$$\kappa = L \times c. \quad (2.3)$$

O valor da constante da célula é obtido a partir da medida de condutividade elétrica de uma solução padrão de condutividade, geralmente cloreto de potássio.

Dentre os parâmetros que influenciam a condutividade de uma solução destacam-se: a natureza da espécie eletrolítica e, principalmente, a carga e o tamanho. Então, a condutividade elétrica de determinado meio é resultado da contribuição de todos os eletrólitos envolvidos, e a contribuição individual de cada espécie é dada pela condutividade molar específica (λ), considerando uma solução à diluição infinita.

Tabela 2.1 – Condutividade molar específica⁵ a 20 °C de alguns íons que envolvem a titulação de um EDL-MF.

Íon	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻	N(CH ₃) ₄ ⁺	Cl ⁻
$\lambda(\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$	349,8	198,6	50,1	71,4	43,6	76,3

O aumento da concentração iônica de uma solução e, conseqüentemente, do número de íons por unidade de volume, acarreta o comportamento não-linear da condutância e da condutividade molar específica com a concentração. Essa extrapolação da linearidade decorre do efeito de forças interiônicas, provenientes da atração entre íons de carga oposta e entre íon e solvente; e da repulsão entre íons de mesma carga, o que se torna importante a partir de concentrações superiores a $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Além disso, a temperatura pode causar alteração na medida condutimétrica, pois o aumento da energia cinética média dos íons favorece a sua mobilidade em solução, causando desvios tanto na condutância como na condutividade molar específica.

2.3) Equilíbrios Ácido-Base em EDL-MF

Como visto anteriormente, a estabilidade de um nanocoloide magnético está diretamente associada às interações repulsivas que ocorrem entre as nanopartículas que o compõe. Nesta seção investigaremos, a partir dos equilíbrios químicos, a geração de forças eletrostáticas repulsivas entre as nanoestruturas através do comportamento ácido-base de *Brönsted-Lowry* que elas possuem.

2.3.1) Origem da carga na superfície de partículas em colóides convencionais

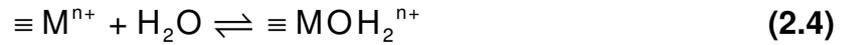
Os mecanismos mais importantes para a geração de cargas superficiais nas partículas de um meio disperso são, fundamentalmente, resumidos em dois grupos⁶: I) A dissociação ou ionização de grupos superficiais; e II) a adsorção de íons na superfície.

A formação de cargas nas partículas através da ionização ou dissociação de grupos que se encontram na superfície é, geralmente, observada em sistemas formados por ácidos carboxílicos, aminas e partículas de óxidos⁷. Em colóides convencionais formados também por superfícies quimiossorvidas por ácidos carboxílicos e em meio aquoso, a origem da carga na superfície está associada à protólise⁸ do grupo carboxila. Por outro lado, o mecanismo de adsorção de íons na superfície está relacionado diretamente às diferenças de afinidade entre as fases sólida e líquida. A afinidade depende da distribuição de íons entre a superfície e o líquido, isto é, da concentração de eletrólito na solução e, em última instância, das interações entre os íons dispersos e os íons da rede cristalina que compõem a superfície da partícula.

A carga final da superfície é balanceada por uma camada de íons com carga oposta – os contra-íons – que origina a dupla camada elétrica (*EDL*). De acordo com o modelo de *Stern-Grahame*⁶ para *EDL*, sugere-se que a distribuição das cargas na dispersão eletrolítica seja dividida em duas regiões fundamentais e distintas: uma mais próxima e outra mais afastada da superfície, denominadas: dupla camada compacta e dupla camada difusa, respectivamente. Onde a extensão da região difusa é determinada pelo comprimento de *Debye*. Por outro lado, na dupla camada compacta existem duas sub-regiões, que são delimitadas: I) pelos contra-íons adsorvidos à superfície e II) pelos contra-íons solvatados. Além disso, nas dispersões eletrolíticas, podem ocorrer os co-íons, que possuem o mesmo sinal de carga que a superfície.

Nos sistemas aquosos que possuem partículas de óxidos metálicos, assume-se que os sítios superficiais dessas partículas, ocupados por cátions

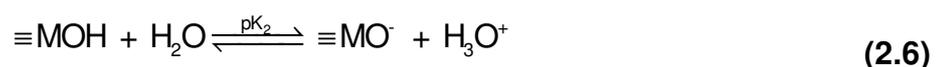
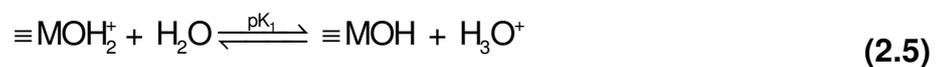
de metais de transição (M), sofrem reações de aquação⁸, que é um processo de quimiossorção de moléculas de água:



Neste processo ocorre a formação de sítios metálicos ácidos polifuncionais, cujo comportamento é definido por equilíbrios entre as nanopartículas e o seio da dispersão, e podem ser caracterizados a partir do modelo ácido-base de *Brönsted-Lowry*.

2.3.2) Origem da carga na superfície de nanopartículas em colóides magnéticos

De fato, a ocorrência de uma dispersão aquosa de nanopartículas em um líquido carreador, de forma que se obtém um colóide estável, se dá apenas em meio ácido ou em meio básico. Nas regiões próximas à neutralidade, ou do PCN, ocorre a aglomeração das partículas. Investigações⁹ revelam que a formação de cargas nas superfícies das nanopartículas que compõem um EDL-MF também é pH-dependente. O processo consiste de reações de transferências de prótons entre os sítios superficiais das nanopartículas e o seio da dispersão aquosa. A reatividade das partículas é representada pelos processos de protonação/desprotonação, de acordo com os equilíbrios:



Este modelo é referido na literatura¹⁰ como *Two-pK Model*. pK_1 e pK_2 são as constantes termodinâmicas relativas aos equilíbrios e dependem,

fundamentalmente, da natureza da superfícies das nanopartículas (onde $pK_n = -\log K_n$). Estas são formadas por três tipos de sítios: em meio fortemente ácido é composto majoritariamente por $=\text{MOH}_2^+$; na região da neutralidade composto pela espécie anfotérica $\equiv\text{MOH}$; e em meio fortemente alcalino predomina a ocorrência da espécie $\equiv\text{MO}^-$. Então, em meio ácido ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCN}}$) a superfície se encontra positivamente carregada, e em meio básico ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCN}}$) está negativamente carregada.

As espécies acima denotam o comportamento de um sítio superficial em uma nanopartícula magnética. Então, a *Figura 2.2* visa à ilustração da superfície de uma partícula de um nanocolóide magnético através de uma representação esquemática¹¹:

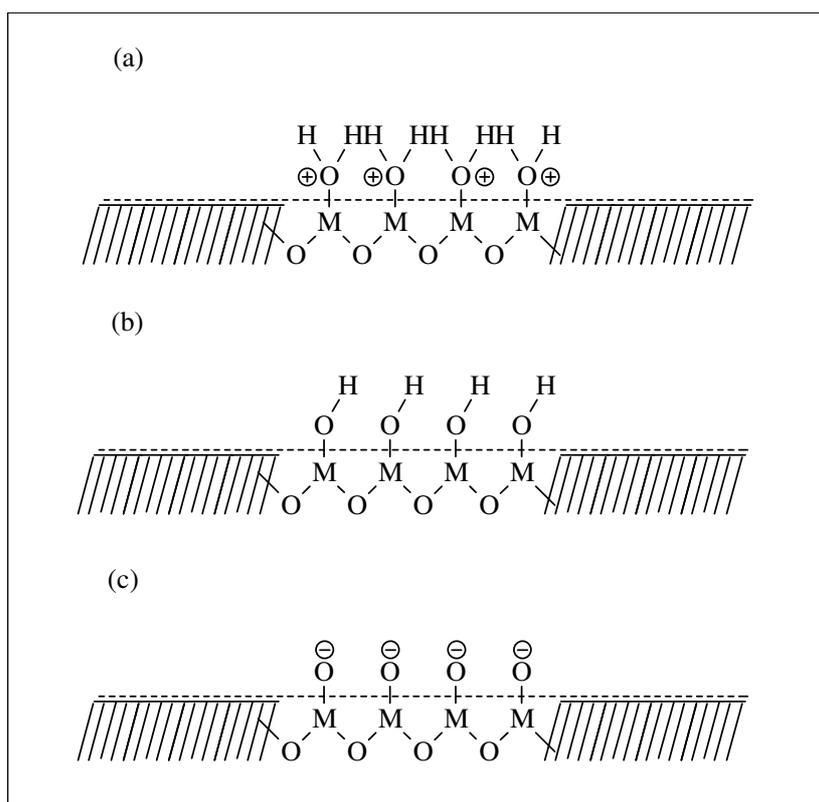


Figura 2.2 – Representação esquemática da superfície das nanopartículas de acordo com o modelo de dois pK 's: (a) meio fortemente ácido (superfícies positivamente carregadas; (b) meio neutro (superfícies predominantemente

anfotéricas); (c) meio fortemente alcalino (superfícies negativamente carregadas)¹¹.

Nas regiões onde os sítios se encontram carregados positivamente (a) e negativamente (c), o sistema é caracterizado por ser um sol estável. Contudo, o sistema tende à coagulação quando as superfícies estão descarregadas (b), isto é, quando a densidade superficial de carga é zero.

2.3.3) Determinação da densidade superficial de carga de EDL-MF

Devido ao comportamento ácido-base de *Brønsted* da superfície das nanopartículas de EDL-MF, as primeiras investigações realizadas para a determinação da densidade superficial de carga em nanocoloides magnéticos lançaram mão de titulações potenciométricas diretas. O objetivo era se determinar as concentrações dos sítios superficiais carregados, que são diretamente proporcionais à densidade superficial de carga das nanopartículas. Contudo, as curvas de titulação potenciométrica obtidas não permitiram a determinação dos pontos de equivalência, nem por métodos gráficos, nem por métodos computacionais¹². Neste sentido, trabalhos posteriores¹¹ empregaram titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas, de forma inédita e com sucesso, na determinação da densidade superficial de carga de nanocoloides magnéticos.

2.3.4) Resolução de sistemas complexos do tipo EDL-MF através de titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas

Como reflexo da propriedade ácido-base de *Brønsted* da superfície do EDL-MF, é possível analisar a pH-dependência da densidade superficial de carga através do monitoramento da concentração hidrogeniônica da dispersão.

Esse procedimento é feito a partir das titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas, como expresso na *Figura 2.3* para a ferrita de cobre ($d_{RX} = 7,6$ nm e $\phi = 5,93\%$).

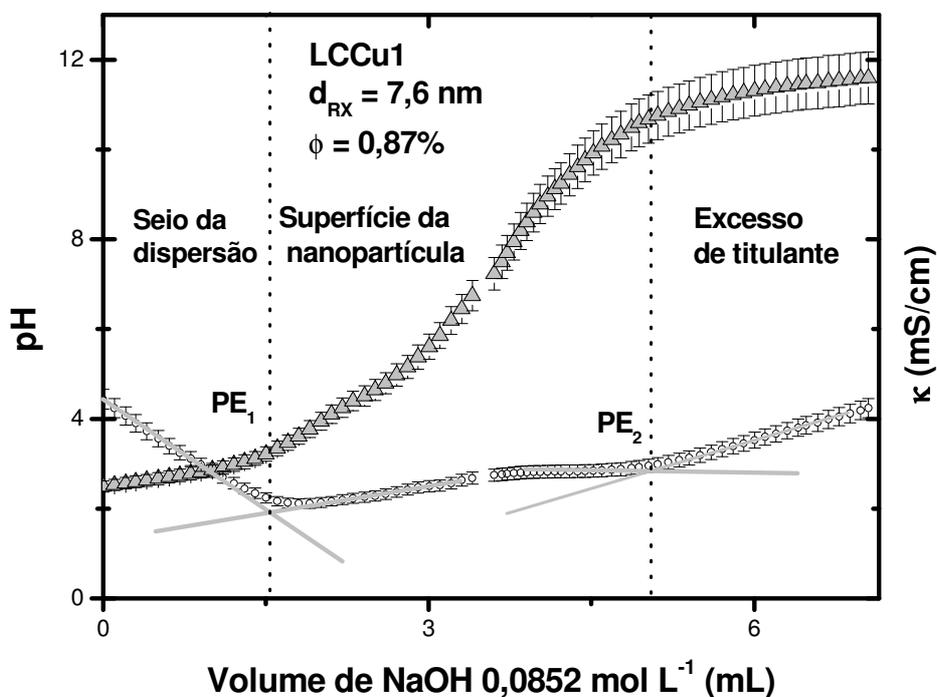


Figura 2.3 - Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultânea para a amostra de ferrita de cobre ($CuFe_2O_4$).

A curva potenciométrica apresenta um perfil relativo ao comportamento geral de uma mistura de ácido forte e ácido diprótico. Nela podemos distinguir três regiões:

- (A) referente à titulação do ácido forte que compõe o seio da dispersão;
- (B) titulação dos sítios superficiais das nanopartículas. De acordo com os equilíbrios (2.5) e (2.6), as espécies $[≡MOH_2^+]$ e $[≡MOH]$ são sucessivamente neutralizadas e, portanto, pode-se determinar graficamente os pontos de equivalência de cada espécie: o PE_2 corresponde ao volume da titulação total das espécies dissociáveis, e a metade desse valor é atribuído à titulação apenas da espécie diprótica. A contribuição dos prótons da superfície à condutividade (κ) é desprezada devido à importante massa da partícula comparada àquela dos íons dispersos. Então, o aumento suave da

condutividade ao longo da titulação é atribuído ao aumento da concentração de íons Na^+ provenientes da base titulante e o seu consecutivo decréscimo pode ser associado à adsorção desses íons à superfície da nanopartícula; e (C) relacionada ao excesso de base titulante adicionada.

Como já mencionado, apenas os dados referentes à potenciometria dos nanocoloides não são suficientes para determinar os pontos de equivalência a partir das inflexões das curvas. Então as medidas são feitas a partir da extrapolação das porções lineares da curva condutimétrica¹³ e, conseqüentemente, calculam-se as concentrações de sítios superficiais. Dessa forma, através da projeção dos pontos correspondentes aos volumes de equivalência na curva potenciométrica e com o auxílio da equação de *Henderson–Hasselbalch*¹⁴, determinamos as constantes de dissociação ácida da superfície da nanopartícula de acordo com o modelo de 2-pK. A equação pode ser escrita, de forma geral, para um ácido diprótico ($n = 1$ ou $n = 2$), como

$$\text{pH} = \text{pK}_n + \log \frac{[\text{A}^{n-}]}{[\text{HA}^{(n-1)-}]}, \quad (2.7)$$

e quando a concentração de $\text{HA}^{(n-1)-}$ é igual a A^{n-} , o pH é igual ao pK.

2.3.5) Estudo da pH-dependência da densidade superficial de carga em EDL-MF

As medidas potenciométricas e condutimétricas simultâneas são ferramentas valiosas na resolução de sistemas ácido-base complexos, como no caso de EDL-MF.

Ainda a partir dos equilíbrios (2.5) e (2.6) é possível se expressar a densidade superficial de carga (σ_0) das nanopartículas de um EDL-MF em função da concentração dos sítios superficiais carregados:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} V ([\text{MOH}_2^+] - [\text{MO}^-]) \quad (2.8)$$

onde F é a constante de *Faraday*, V é o volume da dispersão e A é a área total da superfície das nanopartículas (considerando-se a polidispersão em tamanho). Avocando C_T como a concentração molar total dos sítios superficiais da nanopartícula e α_n como a fração molar de cada espécie, a equação (2.8) pode ser descrita como

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} V (\alpha_2 - \alpha_0) C_T, \quad (2.9)$$

em que a frações molares de cada espécie são dadas como

$$\alpha_2 = \frac{[\equiv \text{MOH}_2^+]}{C_T} \quad (2.10)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\equiv \text{MOH}]}{C_T} \quad (2.11)$$

$$\alpha_0 = \frac{[\equiv \text{MO}^-]}{C_T} \quad (2.12)$$

A densidade de carga atinge um valor de saturação quando $\alpha_2 = 0$ e $\alpha_0 = 1$ (ou vice-versa) que é positivo em meio ácido e negativo em meio básico. Além disso, a partir de um tratamento matemático exato e da relação entre pH e a concentração hidrogeniônica ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$), se expressa a densidade superficial de carga em função do pH⁹:

$$\sigma_0(\text{pH}) = \frac{F}{A} V \left(\frac{10^{-2\text{pH}} - 10^{-(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)}}{10^{-2\text{pH}} + 10^{-(\text{pH} + \text{pK}_2)} + 10^{-(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)}} \right) C_T \quad (2.13)$$

A *Figura 2.4* expressa a densidade superficial de carga (σ_0) versus o pH da dispersão coloidal composta de nanopartículas à base de ferritas de cobre (LCCu1).

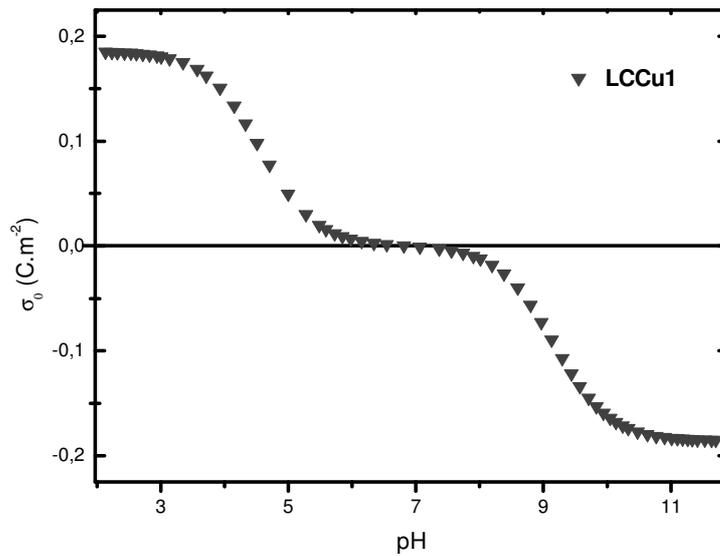


Figura 2.4 - Densidade superficial de carga em função do pH da amostra LCCu1 (CuFe_2O_4).

Podemos observar que quando o pH está fortemente ácido ($\text{pH} \leq 3$) ou fortemente alcalino ($\text{pH} \geq 11$) σ_0 alcança seu valor de saturação. Por outro lado, verificamos que em regiões de pH próximas da neutralidade a densidade superficial de carga tende a zero. Esse comportamento se dá de acordo com a predominância das espécies que compõem os sítios superficiais de acordo com o pH, como mostra o diagrama de especiação na *Figura 2.5*, que descreve quantitativamente a superfície da partícula e ilustra os domínios de protonação desses sítios a partir do desenvolvimento das equações (2.10), (2.11) e (2.12) juntamente com a equação de *Henderson–Hasselbalch*:

$$\alpha_2(\text{pH}) = \frac{10^{-2\text{pH}}}{10^{-2\text{pH}} + 10^{-(\text{p}K_1 + \text{pH})} + 10^{-(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)}} \quad (2.14)$$

$$\alpha_1(\text{pH}) = \frac{10^{-(\text{p}K_1 + \text{pH})}}{10^{-2\text{pH}} + 10^{-(\text{p}K_1 + \text{pH})} + 10^{-(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)}} \quad (2.15)$$

$$\alpha_0(\text{pH}) = \frac{10^{-(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)}}{10^{-2\text{pH}} + 10^{-(\text{pK}_1 + \text{pH})} + 10^{-(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)}} \quad (2.5)$$

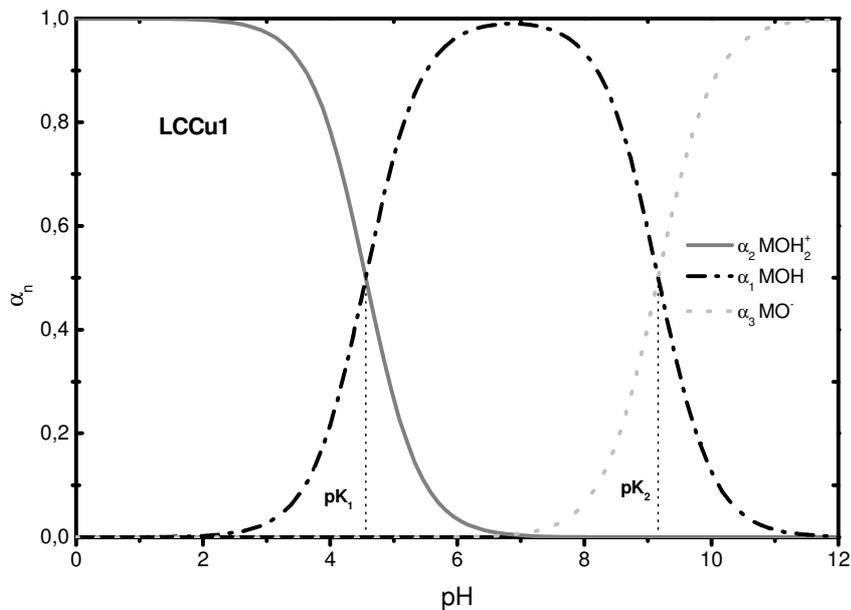


Figura 2.5 - Diagrama de especiação dos sítios superficiais das nanopartículas CuFe_2O_4 na amostra LCCu1.

Os resultados obtidos permitem a predição teórica de pH's ótimos para a estabilidade coloidal¹⁵. Em pH's extremos ($\text{pH} \leq 3,0$ ou $\text{pH} \geq 11$) a superfície se encontra saturada em carga. Nas regiões de pH próximas dos valores dos pK's, evidencia-se a coexistência de sítios carregados e neutros. Na faixa de neutralidade ($\text{pH} \approx 7$), a fração molar dos sítios superficiais carregados decresce subitamente, de maneira que a carga da partícula é globalmente nula.

A Tabela 2.2 apresenta os resultados obtidos das medidas eletroquímicas efetuadas na investigação da reatividade dos nanocolóides magnéticos (EDL-MF) no seio da dispersão:

Tabela 2.2 – Resultados obtidos nas titulações potenciométricas e condutimétricas das amostras de EDL investigadas e seus respectivos diâmetros médios.

AMOSTRA	d_{RX} (nm)	pK ₁	pK ₂	C _T (10 ⁻³ M)	$ \sigma_0^{sat} $ (C m ⁻²)
CPCo1	14,6	5,3	10,0	0,0103	0,24
LCCu1	7,6	4,6	9,2	0,0148	0,21
LCZn1	7,3	4,7	9,2	0,0186	0,18

As medidas de potenciometria foram feitas com um pH-metro *Metrohm®* 713 com precisão de 0,1 mV ou 0,001 unidade de pH com um eletrodo de vidro de dupla junção *Metrohm®* especial para medidas em dispersões coloidais; e as medidas de condutimetria foram realizadas com um condutímetro *Metrohm®* 712 com auxílio de uma célula condutimétrica equipada com sensor de temperatura *Metrohm® Pt-1000*. Além disso, as titulações foram efetuadas empregando-se a bureta eletrônica *Metrohm® 715 Dosimat* com precisão de 0,001 mL.

2.3.6) Estudo das transições de fase em EDL-MF em função do pH

A reatividade dos nanocolóides magnéticos é uma interessante matéria de estudo na área de fluidos complexos, pois está diretamente ligada aos efeitos de interações entre partículas e se reflete, sobretudo, em suas aplicações: biomédicas, ambientais e industriais. Neste contexto, os aspectos de estabilidade dos colóides magnéticos são explorados semiempiricamente. Como visto no capítulo 1, raramente os sistemas de interações interpartículas são descritos totalmente apenas por forças de *van der Waals*⁶. Com efeito, o balanço de forças atrativas de curto alcance e de forças repulsivas de longo alcance em EDL-MF resulta em um complexo diagrama de energia que simula semiempiricamente as interações entre as nanopartículas magnéticas com dupla camada elétrica. O potencial DLVO estendido (X-DLVO) considera a

superposição dos potenciais repulsivo – do tipo eletrostático – e atrativos de *van der Waals* e dipolar magnético.

A energia potencial de interação eletrostática (U_e), proveniente da superposição das partes difusas das duplas camadas elétricas, pode ser calculada, considerando-se duas nanopartículas idênticas de raio R e separadas por uma distância r entre os centros, pela expressão¹⁶:

$$\frac{U_e}{k_B T} = \frac{64k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_r \pi R^2}{e^2} \tanh\left(\frac{e\Psi_0}{4k_B T}\right)^2 \frac{\exp(-D_L^{-1}(r-2R))}{r}, \quad (2.6)$$

onde ε_0 é a constante dielétrica do solvente, e é a carga elementar, k_B a constante de *Boltzmann*, T a temperatura, Ψ_0 o potencial da superfície e D_L^{-1} é o inverso do comprimento de *Debye*. Expandindo-se a equação de *Poisson-Boltzmann* para termos cúbicos, o potencial da superfície pode ser calculado como¹⁷:

$$\Psi_0 = \frac{k_B T}{2\sqrt{B} e} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{\sigma_0 e R 2\sqrt{B}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T (1 + D_L^{-1} R)}\right), \quad (2.7)$$

onde o parâmetro de blindagem B é dependente da taxa de blindagem ($D_L^{-1} R$) produzida pela dupla camada elétrica. A magnitude e o alcance da contribuição repulsiva eletrostática para o potencial interpartícula é muito sensível à variação do comprimento de *Debye* (D_L^{-1}) e da densidade superficial de carga (σ_0), que é essencialmente controlada neste trabalho pelo ajuste da força iônica e do pH das dispersões coloidais.

A energia atrativa de *van der Waals* para partículas de óxidos de ferro dispersas em meio aquoso estimada por *Scholten*¹⁸ pode ser escrita como:

$$\frac{U_{vdw}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left(\frac{2R^2}{D^2 + 4RD} + \frac{2R^2}{(D+2R)^2} + \ln \frac{D^2 + 4RD}{(D+2R)^2} \right). \quad (2.8)$$

A magnitude da constante de *Hamaker* (A) reflete a contribuição da natureza química das nanopartículas. Ela depende tanto da polarizabilidade das partículas de ferritas como permissividade elétrica do solvente. No caso de nanopartículas de ferrita dispersas em meio aquoso, $A = 1,0 \times 10^{19}$ J.

A contribuição da interação dipolar magnética pode ser calculada considerando a aproximação do campo médio para um regime de baixa fração volumétrica³⁴:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma^2}{48\pi^2}. \quad (2.20)$$

O parâmetro γ depende da distância entre partículas e do momento magnético individual associado a cada partícula.

Portanto, a partir das equações 2.17, 2.19 e 2.20, o perfil do potencial DLVO estendido pode ser expresso pela *Figura 2.6*, onde podemos verificar a influência do pH na altura da barreira de energia e, conseqüentemente, o acesso dos níveis de energia ao mínimo primário e secundário.

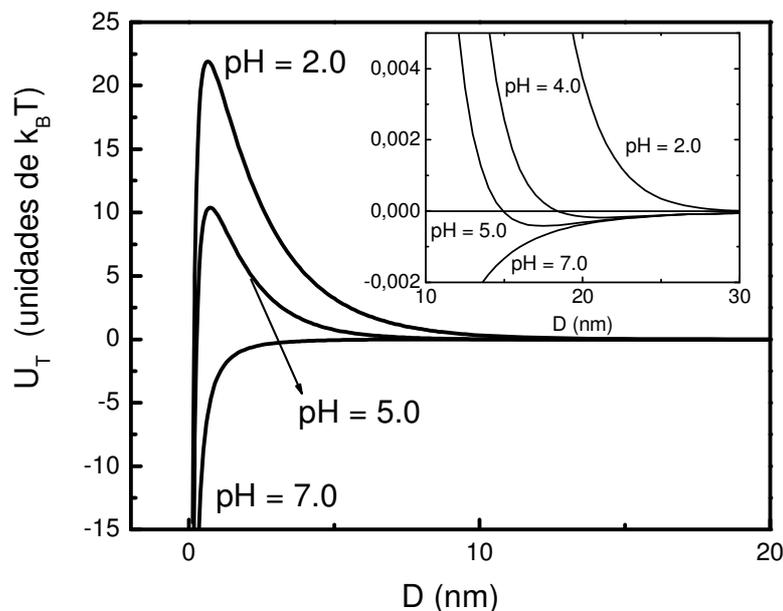


Figura 2.6 – Perfis do potencial de interação de par (U_T) em função da distância (D) entre duas partículas, calculados em diferentes condições de pH; k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. [Ref.²³].

Como podemos verificar, a altura da barreira de energia depende significativamente do pH do meio. Mais precisamente, em meio ácido constata-se que quanto menor o pH maior é a carga superficial e conseqüentemente maior a altura da barreira de energia. Sabemos que as interações interpartículas causam instabilidade irreversível no sistema EDL-MF quando o nível de energia alcança o mínimo primário. Então, a barreira de energia, cuja altura é determinada pela componente repulsiva do potencial X-DLVO, deve ser suficientemente alta para evitar a coagulação. Podemos ainda identificar o mínimo secundário a maiores distâncias interpartículas, onde, dependendo de sua profundidade, que também varia de acordo com o pH, podem ocorrer fenômenos de agregação reversíveis (floculação).

Experimentalmente, a transição da fase fluida para a sólida pode ser obtida quando há variação da força iônica e/ou do pH da dispersão – sob temperatura constante e ausência de campo magnético externo^{19,20}. O procedimento consiste no monitoramento da blindagem das duplas camadas elétricas e da densidade superficial de carga nas nanopartículas. A aplicação de um campo magnético externo ou o decréscimo da temperatura do sistema também permite que essas transições de fase sejam evidenciadas²¹.

Investigações experimentais²² destacam que nas regiões referentes à saturação da densidade superficial de carga o sistema nanocoloidal comporta-se como um sol estável. Contudo, nas regiões de pH intermediários, dentro da faixa ácida, o sistema pode sofrer uma transição de fase sol-gel, resultando em um gel tixotrópico. Já em regiões onde o pH se aproxima da neutralidade, a dispersão coloidal sofre coagulação e uma separação da fase aquosa pode ser evidenciada macroscopicamente²³. A *Figura 2.7* mostra o valor da altura da barreira de energia (W), obtida por cálculos semi-empíricos, em função do pH da dispersão juntamente com a variação da densidade superficial de carga (σ_0).

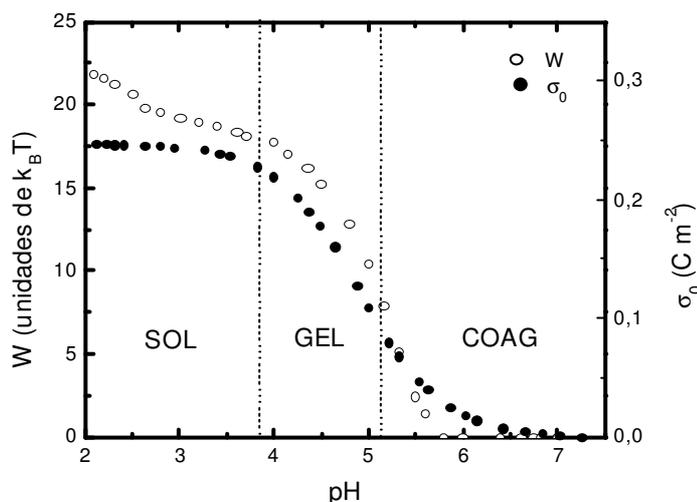


Figura 2.7 - Linhas de transições de fases de um EDL-MF em função do pH. [Ref. ²³].

Verificamos, que em baixos valores de pH a fase sol é mantida pois a barreira de energia é suficientemente alta ($18 k_B T \leq W \leq 22 k_B T$). Nesta região de pH, as superfícies das nanopartículas encontram-se completamente carregadas e a repulsão entre elas é máxima. O aumento do pH acarreta uma diminuição da concentração de cargas superficiais e, em consequência, da barreira de energia potencial (W), devido à neutralização parcial dos sítios superficiais carregados. Na região de pH entre 3,8 e 5,2, uma fase gel tixotrópica é evidenciada. Essa transição de fase é reversível, e está relacionada à redução de aproximadamente 50% do valor da densidade superficial de carga e à profundidade do mínimo secundário (*Figura 2.6*), que aumenta proporcionalmente ao pH. A existência da fase gel tixotrópica pode ser explicada pelo partilhamento de cargas entre as partículas em decorrência do salto de prótons (Mecanismo de *Grotthus*²⁴) ao longo da rede de ligações de hidrogênio das moléculas de H_2O adjacentes às nanopartículas. Ressaltamos ainda, que a faixa de pH onde há predominância da fase gel tixotrópica é maior quando os nanocoloides são formados por partículas de menor tamanho médio.

Em valores de pH superiores a 5, a altura da barreira de energia e a densidade superficial de carga decrescem abruptamente, de maneira que

mesmo flutuações térmicas são suficientes para acelerar a coagulação. Nesta transição de fase irreversível, as nanopartículas estão fortemente agregadas através de forças de *van der Waals*, que impossibilitam a sua redispersão, exceto por meio de um condicionamento químico: supressão da fase sobrenadante e reajuste do pH.

2.4) Caracterização físico-química de nanocoloides magnéticos funcionalizados (F-MF)

Os fluidos magnéticos possuem diversas aplicações não somente na indústria, mas também em numerosas outras áreas, sendo que alguns produtos já estão sendo comercializados e outros, em sua maioria, ainda estão em fase experimental. Dentre as aplicações de ponta, aquela que suscita o domínio biomédico apresenta grande apelo na atualidade. Os nanocoloides magnéticos formados por partículas de ferritas são os mais utilizados nesse tipo de aplicação. Uma vez sintetizadas as nanopartículas, faz-se necessário um condicionamento de sua superfície para se obter dispersões coloidais estáveis em meio fisiológico. Na maior parte dos estudos, as partículas são revestidas de macromoléculas tais como carboidratos (dextran), proteínas (albuminas) ou polímeros sintéticos (metacrilatos, organosilanos). No entanto, por causa das fracas interações entre a superfície e essas macromoléculas, a estabilidade temporal dos sóis obtidos é relativamente baixa.

A originalidade desse tipo de pesquisa é ressaltada principalmente sobre o método de obtenção dos sóis em meio fisiológico e o procedimento de fixação das moléculas ativas. De fato, as nanopartículas de ferrita não são mantidas em sol pela repulsão estérica obtidas pelo revestimento de macromoléculas, mas pela repulsão eletrostática entre partículas que são adsorvidas dos ligantes carregados e de pequeno tamanho (ácido tartárico, ácido cítrico, ácido dimercaptosuccínico).

A *expertise* desenvolvida por nosso grupo sobre os colóides magnéticos aquosos permite controlar o tipo de ligação e a quantidade de ligantes fixados à

superfície das partículas a fim de se obter um sol em meio fisiológico. Então esses materiais podem ser utilizados em diversas aplicações biológicas:

- Aprimoramento da qualidade de imagens de ressonância magnética (RMN): os primeiros produtos comerciais²⁵ foram colocados no mercado como produtos de contraste. Devido ao momento magnético muito elevado, as substâncias superparamagnéticas influenciam fortemente a relaxação dos prótons, resultando em uma diminuição significativa do tempo de relaxação *spin-spin* característica das interações entre núcleos de níveis de energia diferentes. Isso resulta em um escurecimento da imagem onde estas partículas estão presentes, que chamamos de agente de contraste negativo. Após a injeção, as nanopartículas, de acordo com seu grau de opsonização, são mais ou menos rapidamente fagocitadas pelas células e se encontram concentradas nas organelas onde essas células são numerosas²⁶. As partículas maiores ($D > 40\text{nm}$) são retidas no fígado e no baço²⁷ e servem de agentes de contraste para visualização desses órgãos, e as partículas menores ($D \leq 10\text{nm}$) podem alcançar a medula óssea e os gânglios linfáticos.
- Triagem celular: é possível fixar à superfície das nanopartículas magnéticas proteínas específicas de um receptor celular e assim trazer as partículas ao contato das células portadoras do receptor. Esse reconhecimento é frequentemente fornecido pela formação de um complexo antígeno-anticorpo entre um antígeno de superfície das células alvo e um anticorpo ligado às partículas. Nos casos em que as células são móveis (hemáceas, linfócitos), é possível, *in vitro*, efetuar uma triagem magnética para separar as células ligadas aos anticorpos (retidos pelo ímã) das células que não possuem o antígeno determinante. Esta técnica de separação pode ser estendida para organelas celulares ou até mesmo à moléculas biológicas. Se for um tecido, a fixação das partículas magnéticas sobre as células patogênicas (tumerais, por exemplo) permite considerar, *in vivo*, sua destruição por hipertermia²⁸. De fato, a aplicação de um campo magnético alternativo sobre as partículas magnéticas induz um aumento local da temperatura.

- Vetorização de medicamentos: assim como proteínas, os medicamentos podem ser fixados na superfície das partículas. Atualmente, *in vivo*, muitos estudos utilizam as propriedades magnéticas do efetor sintetizado para guiar o medicamento para o órgão-alvo com o auxílio de uma sonda magnética ou um campo magnético externo. Esses estudos são principalmente de medicamentos citotóxicos durante tratamentos anticancerígenos²⁹. A vantagem é permitir uma diminuição da dose administrada, mantendo a mesma concentração sobre o órgão-alvo principalmente para evitar que a substância se difunda por todo o organismo; os efeitos colaterais são geralmente muito importantes e devem ser reduzidos.

As interações entre a estrutura biológica (órgão, tecido, células) e as moléculas biocompatíveis (que se encontram quimiossorvidas à superfície das nanopartículas) são ajustadas por ligações efetor-receptor, que possuem caráter interativo altamente específico³⁰. O receptor se localiza na parte externa da membrana celular; e o efetor, ligado à superfície da nanopartícula magnética através de uma adsorção, é um agente complexante e não tóxico, denominado ligante-ponte³¹.

Como o nome sugere, a ligação entre um agente complexante e, por exemplo, um íon metálico, ou até mesmo a formação de um quelato, é, geralmente, denominada complexação. Todavia, um novo conceito surge para descrever a quimiossorção de ligantes na superfície das nanopartículas. O processo é conhecido como funcionalização, e o produto é, então, denominado fluido magnético funcionalizado (F-MF). Os grupos adsorvidos são espécies orgânicas que possuem funções químicas capazes de se ligarem aos metais superficiais das nanopartículas, como é o caso do carboxilato (RCOO^-), através de uma interação ácido-base de *Lewis*. As ligações com os sítios superficiais das nanopartículas são covalentes coordenadas, e o ligante é um grupo doador de elétrons que apresenta comportamento ácido-base de *Brønsted*, podendo sofrer ionização em meio aquoso de acordo com o pH do meio. A reatividade química das nanopartículas é então modificada quando sua superfície é funcionalizada por diversas espécies de determinado ligante. O produto é um

nanocolóide com propriedades químicas e físicas que variam de acordo a espécie utilizada no processo de funcionalização.

A simples adsorção de ligantes na superfície não é suficiente para se concretizar a síntese de um nanocolóide funcionalizado estável em meio aquoso. O ligante deve ser do tipo polieletrólito, isto é, deve possuir mais de um grupo funcional eletricamente carregado, que deverá conferir uma repulsão eletrostática entre as nanopartículas e contribuir para a componente repulsiva de estabilidade coloidal através da geração de uma densidade superficial de carga. Por outro lado, a quimiossorção do ligante ocorre também por um grupo funcional eletrólito quando ocorre a superposição de orbitais deste com o metal da superfície da nanopartícula.

2.4.1) Investigação da densidade superficial de carga em F-MF

De forma semelhante à abordagem empregada na determinação da densidade superficial de carga das nanopartículas nos fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF), utilizamos as técnicas eletroquímicas simultâneas para caracterizar a reatividade química de nanocoloides funcionalizados com o ligante tartarato, representado na *Figura 2.8*

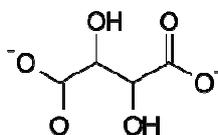


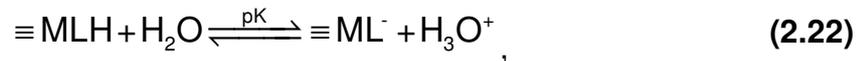
Figura 2.8 - Íon tartarato

O EDL-MF em pH 3 atua como precursor na síntese do fluido magnético funcionalizado. De acordo com *Figura 2.5*, inferimos que a composição superficial das partículas é predominantemente de sítios na forma $\equiv\text{MOH}_2^+$ neste pH. Por outro lado, o íon tartarato (*Figura 2.8*), que possui dois grupos carboxilato, se comporta como uma base de *Brönsted*. Portanto, assumimos

que os sítios superficiais são quimiossorvidos pelo ligante tartarato (L^{2-}) de acordo com a seguinte reação³²:



Uma vez funcionalizadas, as nanopartículas são dispersas em pH próximo à neutralidade para garantir a estabilidade coloidal. Em meio ácido, as partículas tornam-se descarregadas devido à protonação dos ligantes, com decorrente coagulação. O comportamento ácido-base de *Brønsted* do F-MF pode ser expresso como³³:



onde a espécie $\equiv\text{ML}^-$ é a responsável pela geração de carga superficial na nanopartícula funcionalizada e comporta-se como um ácido monoprótico de *Brønsted*, ou seja, que está associado à constante de dissociação consistente com o modelo de 1-pK.

Além disso, de acordo com a equação (2.22), verificamos que a concentração de sítios superficiais funcionalizados varia de acordo com o pH da dispersão. Deste modo, as frações molares dos sítios podem ser expressas como:

$$\alpha_1 = \frac{[\equiv\text{MLH}]}{C_T} \quad (2.23) \quad \text{e} \quad \alpha_0 = \frac{[\equiv\text{ML}^-]}{C_T} \quad (2.24)$$

e, através de um tratamento matemático exato, as frações molares podem ser expressas em função do pH e da constante de equilíbrio (pK). O denominador é o mesmo para as duas expressões 2.23 e 2.24 e as frações molares de cada espécie são fixadas em um determinado valor de pH e independem da concentração total (C_T).

$$\alpha_1 = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pH}} + 10^{-\text{pK}}}; \quad (2.9)$$

$$\alpha_0 = \frac{10^{-\text{pK}}}{10^{-\text{pH}} + 10^{-\text{pK}}}. \quad (2.10)$$

O valor da constante de equilíbrio pode ser obtido com o auxílio da equação de *Henderson – Hasselbach*:

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\equiv \text{ML}^-]}{[\equiv \text{MLH}]}, \quad (2.11)$$

e quando as concentrações dos sítios são iguais o argumento do logaritmo é zero. Assim, o pK do equilíbrio pode ser determinado. Dessa forma, podemos escrever a expressão para a densidade superficial de carga (σ_0) para o F-MF em função da concentração da espécie carregada:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} V([\equiv \text{ML}^-]), \quad (2.12)$$

onde F é a constante de *Faraday*, V é o volume da dispersão coloidal e A é a área total das nanopartículas.

A área superficial é, geralmente, calculada a partir do diâmetro médio obtido na difração de raios-X das amostras precursoras (EDL-MF) na forma de pó. Todavia, faz-se necessário inserir um ajuste no cálculo da densidade superficial de carga considerando-se o comprimento do íon tartarato utilizado na funcionalização das nanopartículas. Portanto, a equação para o cálculo da densidade superficial de carga dos nanocoloides funcionalizados é escrita como:

$$\sigma_0 = \left[\frac{r^2}{(r+c)^2} \right] \left(\frac{F}{A} V([\equiv \text{ML}^-]) \right), \quad (2.13)$$

onde o fator inserido para a ponderação traz r como o raio médio da nanopartícula não funcionalizada e c como o comprimento médio da cadeia carbônica do ligante orgânico, definido como $c = 0,45$ nm.

Em suma, obtemos uma expressão que relaciona a dependência da densidade superficial de carga no fluido magnético funcionalizado com o pH, de acordo com o modelo de 1-pK:

$$\sigma_0(\text{pH}) = \left[\frac{r^2}{(r+c)^2} \right] \left(\frac{F}{A} V \right) \left(\frac{10^{-\text{pK}}}{10^{\text{pH}} + 10^{-\text{pK}}} \right) C_T \quad (2.30)$$

A determinação da concentração total de sítios superficiais, bem como suas frações molares e constante termodinâmica, também foi feita por meio de titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas.

2.4.2) Determinação da densidade superficial de carga de F-MF a partir de titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas

Para este estudo, foram tituladas alíquotas de 10 mL do nanocoloide magnético de ferrita de cobre funcionalizado com tartarato (amostra LCCu1t) utilizando-se uma solução de ácido clorídrico. Sua fração volumétrica no início da titulação era 1,0%. O pH inicial da amostra de F-MF era de aproximadamente 7,0 e, com a finalidade de se obter o primeiro ponto de inflexão na curva condutimétrica, a dispersão coloidal foi alcalinizada a pH 12,1 através da adição de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH).

Além disso, devemos considerar no cálculo da densidade superficial de carga a ocorrência de ligantes em excesso livres na dispersão, ou seja, sabendo-se que o sistema nanocoloidal funcionalizado é constituído pelas próprias nanopartículas funcionalizadas e por um excesso de ligantes não adsorvidos³⁴, que mantém o equilíbrio químico com as espécies adsorvidas,

faz-se necessário distinguir cada espécie durante a titulação do F-MF. Dessa forma, utilizamos um método de validação que emprega a mesma abordagem eletroquímica na caracterização de uma mistura relativamente complexa de eletrólitos. A investigação consiste da titulação simultânea (condutimétrica e potenciométrica) de uma mistura de borato de sódio ($pK = 9$) e tartarato de sódio ($pK_1 = 2,9$; $pK_2 = 4,1$), cujos comportamentos simulam o sistema F-MF na presença de tartarato livre, como podemos verificar na *Figura 2.9*

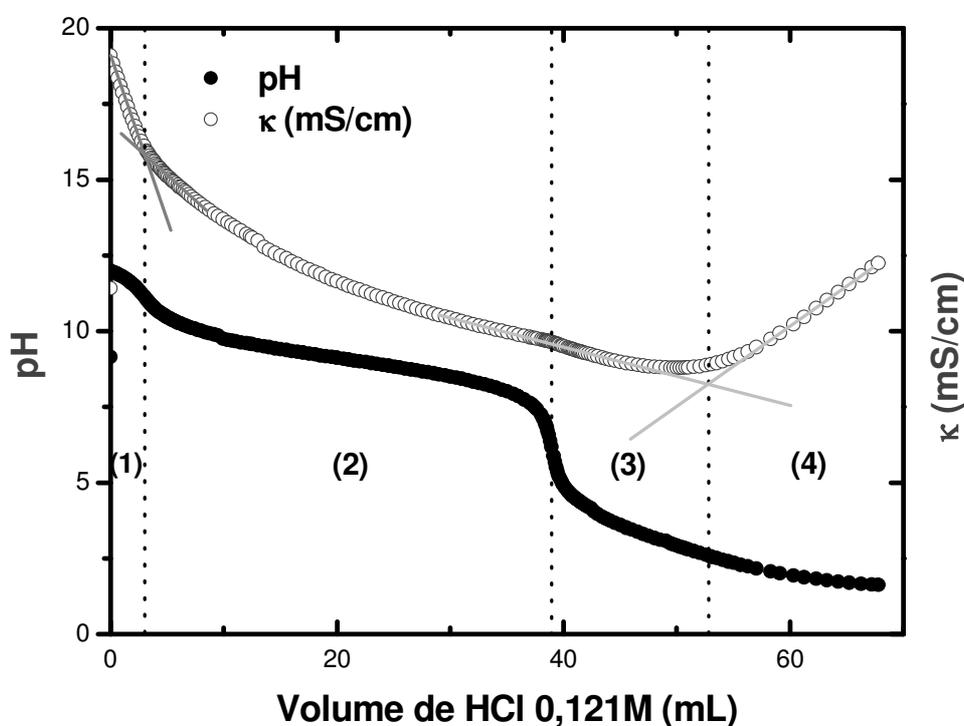


Figura 2.9 – Titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas de uma solução de borato/tartarato.

Podemos distinguir quatro regiões à medida que se procede a titulação: a região **(1)** se refere à titulação da base utilizada para elevar o pH até aproximadamente 12; em **(2)** ocorre a titulação do íon borato, que é delimitada com a inflexão da curva potenciométrica; observamos, ainda, na região **(3)**, a titulação do íon tartarato e, por fim, o excesso de ácido clorídrico na região **(4)**. Portanto, os pontos de equivalência da titulação desses íons foram distinguidos

claramente pela associação das curvas potenciométricas e condutimétricas. Consequentemente foi possível determinar experimentalmente as constantes termodinâmicas, apresentadas na *Tabela 2.3*

Tabela 2.3 - Valores de *pK* teórico e experimental do tartarato e do borato.

	pK ₁		pK ₂	
	Tabelado ³⁵	Experimental	Tabelado ³⁵	Experimental
Tartarato	3,04	3,00	4,37	4,14
Borato	9,24	9,02	–	–

A proximidade dos valores obtidos pela abordagem eletroquímica aos publicados na literatura, confirmam a confiabilidade da simulação do sistema coloidal aqui estudado.

Outra importante observação na *Figura 2.9* é uma suave obliquidade na curva condutimétrica nos pontos relativos à transição da região **(2)** para a **(3)**, onde é possível visualizar o ponto final da titulação do borato e, sucessivamente, o ponto inicial de titulação do tartarato.

Baseando-se na pequena variação da inclinação da curva condutimétrica, procedemos com titulações de um fluido magnético funcionalizado com o objetivo de se comprovar a distinção entre a medida da quantidade de íons tartarato livres em solução e do ligante fixado à superfície da nanopartícula. O procedimento consiste em se estabelecer uma certa porção de ferrofluido e aumentar a quantidade de tartarato livre através da adição de uma solução de tartarato de sódio 0,01 mol L⁻¹. Deste modo, no primeiro experimento adicionou-se à célula 1,0 mL de F-MF, elevou-se o pH a 12 com hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH), adicionou-se água até um volume final de 8,0 mL e esse sistema foi titulado com HCl. O mesmo procedimento foi repetido, contudo, com a adição de 1,0 mL da solução de tartarato de sódio antes de se fixar o volume final de 8,0 mL na célula. Então, sucessivamente aumentamos a quantidade de matéria de tartarato nas titulações subseqüentes, como apresentado na *Tabela 2.4*:

Tabela 2.4 - Adições de íons tartarato livres na dispersão coloidal de F-MF.

Adição	V _{F-MF} (mL)	V _{tartarato} (mL)	V _{H₂O} (mL)	V _{TMAOH} (μL)	V _{final} (mL)
0	1,0	0,0	7,0	15	8,0
1	1,0	1,0	6,0	15	8,0
2	1,0	2,0	5,0	15	8,0
3	1,0	3,0	4,0	15	8,0

As medidas de condutimetria para determinação de tartarato livre estão expostas na *Figura 2.10*:

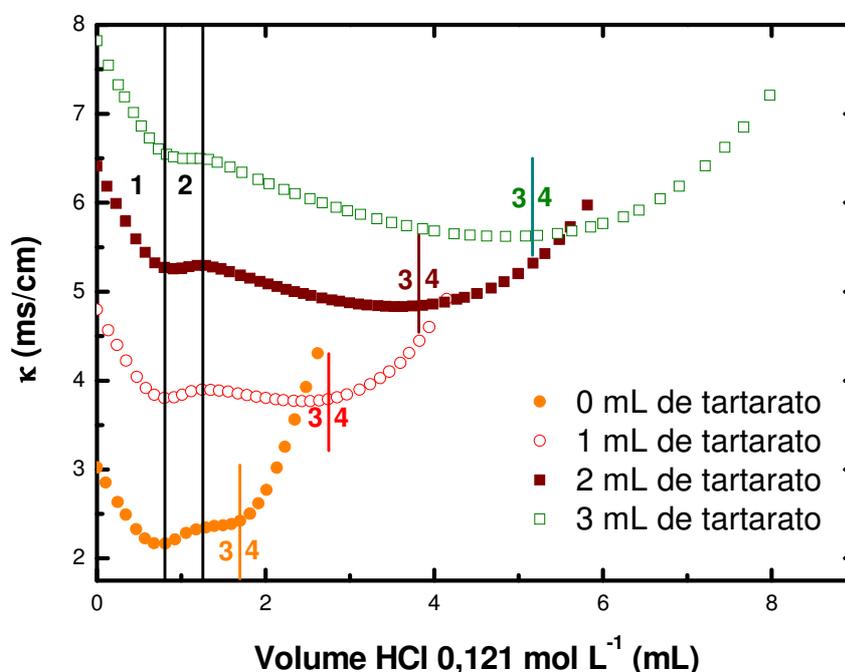


Figura 2.10 – Curvas condutimétricas de F-MF em diferentes concentrações de tartarato de sódio.

Podemos distinguir na *Figura 2.10* quatro diferentes regiões. Antes da adição do titulante, verificamos um determinado valor de condutividade na dispersão, que se refere à contribuição dos íons livres: Na⁺, N(CH₃)₃⁺, OH⁻. Imediatamente no início da titulação (região 1), verificamos um decaimento brusco da condutividade, que se dá devido à neutralização da hidroxila proveniente do TMAOH.

Na região **2** ocorre a protonação dos ligantes tartarato adsorvidos na superfície das partículas, pois verificamos que o volume de titulante é praticamente o mesmo nas medidas de condutividade nos quatro diferentes sistemas, que variam de acordo com a *Tabela 2.4*. Além disso, a região **3** é identificada como a titulação dos íons tartarato livres, pois a quantidade de titulante aumenta proporcionalmente ao acréscimo de tartarato. E, por fim, a região **4** se refere ao excesso de ácido clorídrico nas dispersões, onde o íon H^+ apresenta um alto valor de condutividade molar.

Os resultados apresentados na *Tabela 2.5* mostram a pequena variação da quantidade de titulante utilizado para titular a superfície das nanopartículas (região **2**) nas variadas adições de tartarato.

Tabela 2.5 - Volume de HCl $0,121 \text{ mol L}^{-1}$ utilizado para titular determinados volumes de tartarato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ livres.

V_{HCl} (mL)	$V_{\text{tartarato}}$ (mL)
0,56	0,0
0,54	1,0
0,60	2,0
0,56	3,0
$0,57 \pm 0,03$	Média \pm IC (95%)

Além disso, a regressão linear, apresentada na *Figura 2.11*, da quantidade de tartarato introduzido no sistema *versus* a quantidade de titulante (HCl) gasto na região **3**, corrobora para a investigação do comportamento do sistema.

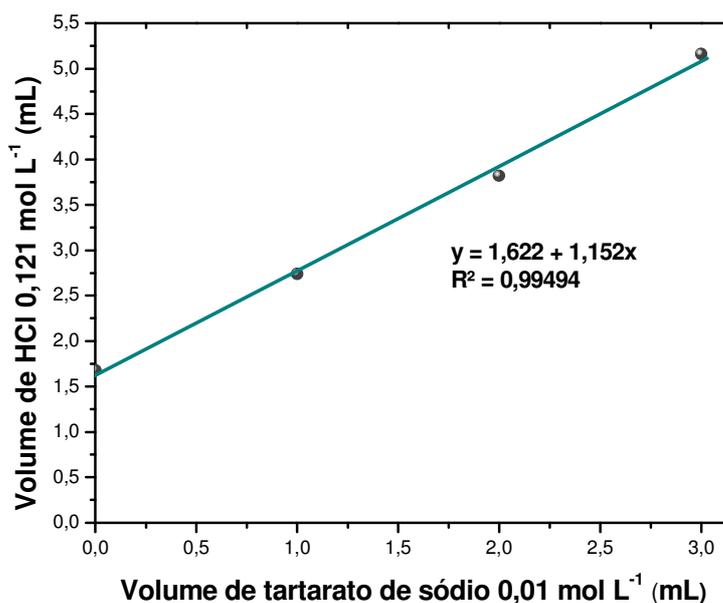


Figura 2.11 – Acréscimo linear da quantidade de HCl em função da introdução de íons tartarato.

O gráfico reforça a hipótese de que o tartarato livre é titulado apenas após a protonação do tartarato ligado à superfície da nanopartícula. Dessa forma, a titulação simultânea permite determinar a concentração dos íons tartarato adsorvidos bem como dos livres na dispersão, de maneira que conseguimos calcular a densidade superficial de carga com base apenas na quantidade de tartarato adsorvido.

2.4.3) Resolução do sistema F-MF através das titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas

De acordo com a composição do nanocolóide magnético, verificamos que se comporta como um ácido monoprótico de *Brønsted*. Dessa forma, procedemos ao monitoramento de sua composição superficial variando-se o pH com a adição do titulante HCl 0,121 mol L⁻¹. A *Figura 2.12* mostra o resultado da titulação do nanocolóide magnético funcionalizado (LCCu1tart), à base de ferrita de cobre.

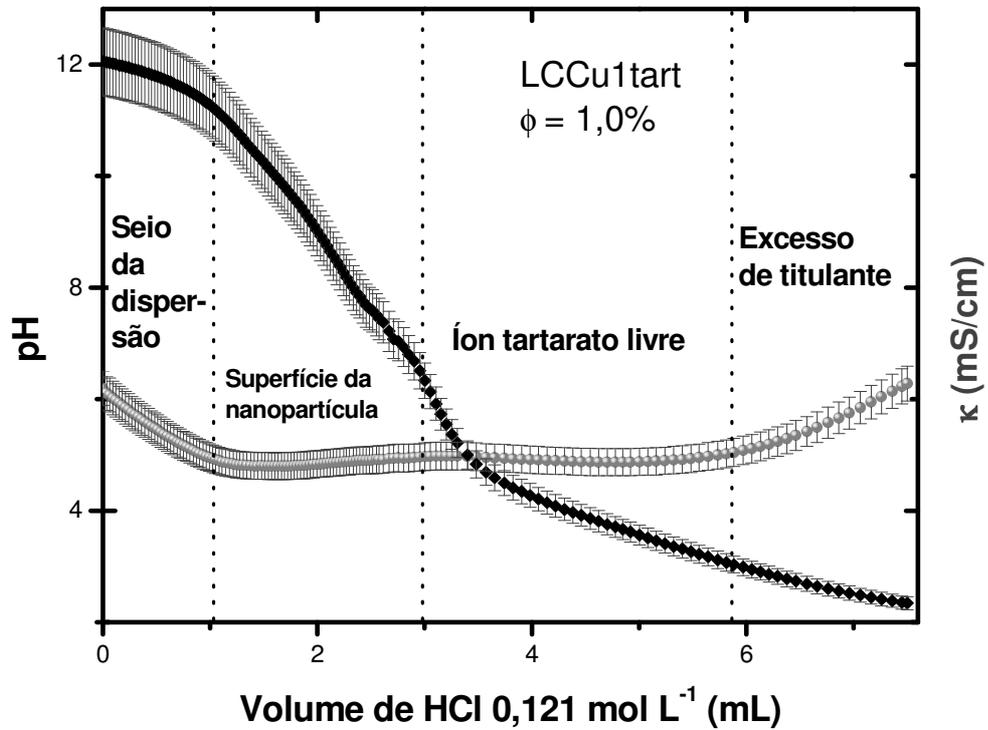


Figura 2.12 - Curvas de titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas da amostra LCCu1 funcionalizada (LCCu1tart $\phi = 1,0\%$).

2.4.4) Cálculo da densidade superficial de carga do F-MF

A partir das discussões apresentadas na seção 2.4.1 e empregando-se a equação 2.28, resumimos na Tabela 2.6 os resultados obtidos para os cálculos da constante termodinâmica e da densidade superficial de carga para o fluido magnético investigado.

Tabela 2.6 - Resultados dos cálculos da constante termodinâmica e da DSC para a amostra LCCu1t.

Amostra	pK	σ_0 (C m ⁻²) EDL-MF	σ_0 (C m ⁻²) F-MF	Diâmetro médio (nm)
LCCu1tart	8,98	0,21	0,23	7,65

Verifica-se que a densidade superficial de carga das nanopartículas funcionalizadas é praticamente o mesmo valor encontrado no nanocoloide precursor (EDL-MF). Este resultado está de acordo com a literatura³⁶, onde os autores investigam a complexação do grupo carboxilato a um único sítio metálico superficial ativo, representado pela *Figura 2.13*.

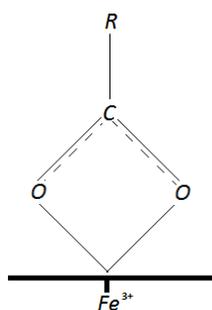


Figura 2.13 - Coordenação do íon carboxilato sobre a superfície do EDL-MF.

O grupo carboxilato quimiossorve o cátion metálico superficial (Fe^{3+}) através de uma ligação coordenada assim como nos quelatos, em que um íon metálico forma mais de uma ligação covalente com uma estrutura heterocíclica de um composto orgânico.

2.4.5) Estudo da pH-dependência da densidade superficial de carga em F-MF

Assim como nos EDL-MF, a concentração dos sítios superficiais das nanopartículas funcionalizadas varia de acordo com o pH da dispersão. A *Figura 2.14* apresenta o diagrama de especiação dos sítios superficiais de F-MF.

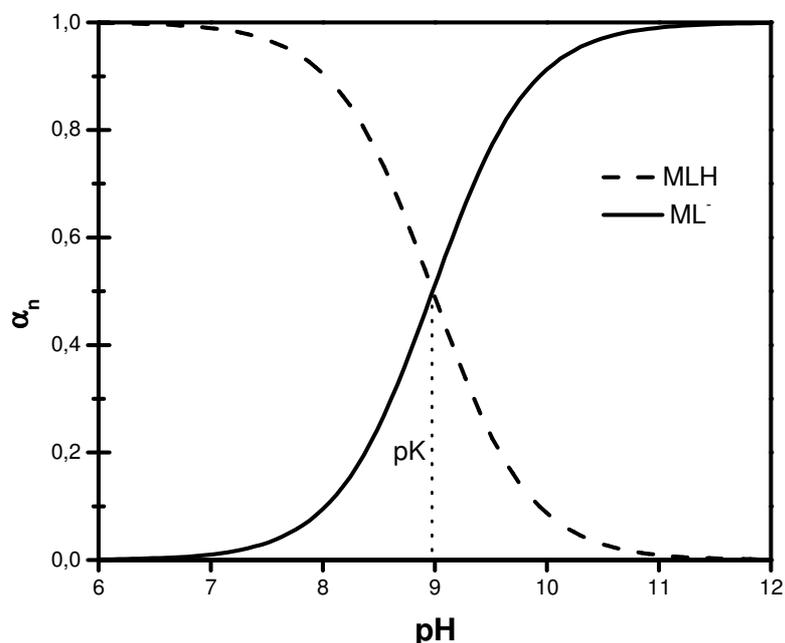


Figura 2.14 - Diagrama de especiação da superfície do F-MF LCCu1tart.

Pode-se notar na figura que, quando o pH é menor que 6,5, a espécie predominante indica que a superfície está totalmente protonada e, portanto, descarregada. Por outro lado, em valores de pH fortemente alcalinos, há a predominância dos sítios carregados devido à desprotonação do grupo carboxila do ligante tartarato complexado na superfície, o que confirma a estabilidade do nanocolóide nessa faixa de pH. E, por fim, em valores de pH próximos ao pK (8,98 para LCCu1tart), há uma coexistência das duas espécies superficiais das nanopartículas funcionalizadas.

A dependência do módulo da densidade superficial de carga em função do pH, calculada pela expressão 2.30, é representada na *Figura 2.15*

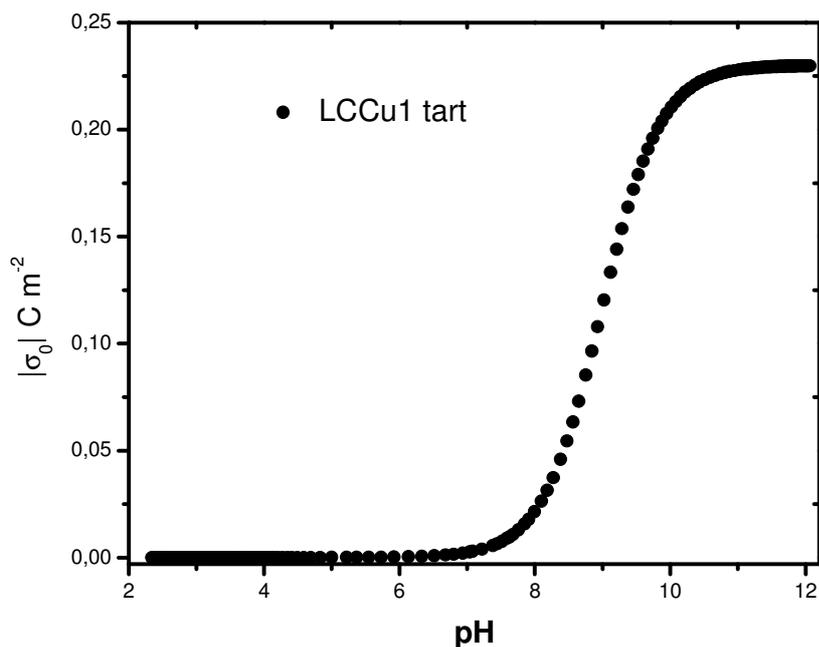


Figura 2.15 – pH-dependência da densidade superficial de carga no nanocoloide funcionalizado (LCCu1 tart).

O perfil da dependência da densidade superficial de carga de acordo com o pH da dispersão sugere que próximo à neutralidade (pH 7) o sistema coloidal seja instável devido à tendência da carga a zero: o potencial de interação entre as partículas seria globalmente atrativo, o que implicaria sua coagulação. Todavia, este resultado difere de investigações publicadas na literatura³⁷ que confirmam a estabilidade dos nanocoloides magnéticos funcionalizados com o tartarato em toda a região de pH entre 4 e 11. Dessa forma, entendemos que há certa limitação no emprego da teoria do potencial DLVO estendido no que se refere à interpretação dos domínios de estabilidade dos fluidos magnéticos funcionalizados, pois alguns componentes de interação interpartículas ainda devem ser considerados nos cálculos.

Os grupos hidroxila presentes na cadeia carbônica do ligante tartarato tornaram-se objetivos de uma investigação mais aprofundada sobre a estabilidade de nanocoloides funcionalizados. De fato, estudos sobre a funcionalização de nanopartículas de maguemita, de diâmetro médio próximo ao das amostras investigadas neste trabalho, com o íon succinato revelaram

que não é possível a obtenção de sóis estáveis na mesma faixa de pH dos F-MF com tartarato. Vale ressaltar que a estrutura do íon succinato é análoga a do tartarato salvo pela ausência de grupos hidroxila nos carbonos 2 e 3 da cadeia carbônica, como mostra a *Figura 2.16*

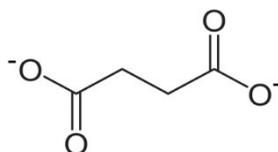


Figura 2.16 - Íon succinato.

Com base nesses resultados e na evidência experimental da estabilidade dos F-MF em pH próximo à neutralidade, consideramos outro modelo proposto na literatura³⁸ para explicar o comportamento dos nanocoloides funcionalizados investigados neste trabalho. Trata-se do modelo conhecido como *H-Bonded Magnetic Fluids* (Hb-MF), que é baseado na peptização de nanopartículas magnéticas em meio aquoso na ausência de dupla camada elétrica ou mesmo surfactantes. O seu condicionamento químico superficial é explicado com base na formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila da espécie ligante que reveste as nanopartículas, formando estruturas do tipo semirrígidas, que favorecem o impedimento estérico entre as partículas.

Ainda que o tamanho da cadeia do ligante seja pequena, podemos estimar que as ligações de hidrogênio ocorrem das seguintes maneiras:

- ✓ Ligações entre os grupos hidroxila (–OH) das espécies ligantes adsorvidas na superfície da nanopartícula;
- ✓ Ligações entre o solvente polar (H₂O) e os grupos hidroxila dos ligantes;
- ✓ Ligações entre os íons tartarato livres e os grupos hidroxila dos ligantes.

A *Figura 2.17* representa as estruturas semirrígidas formadas pelas ligações de hidrogênio entre os ligantes orgânicos quimiossorvidos em nanopartículas magnéticas.

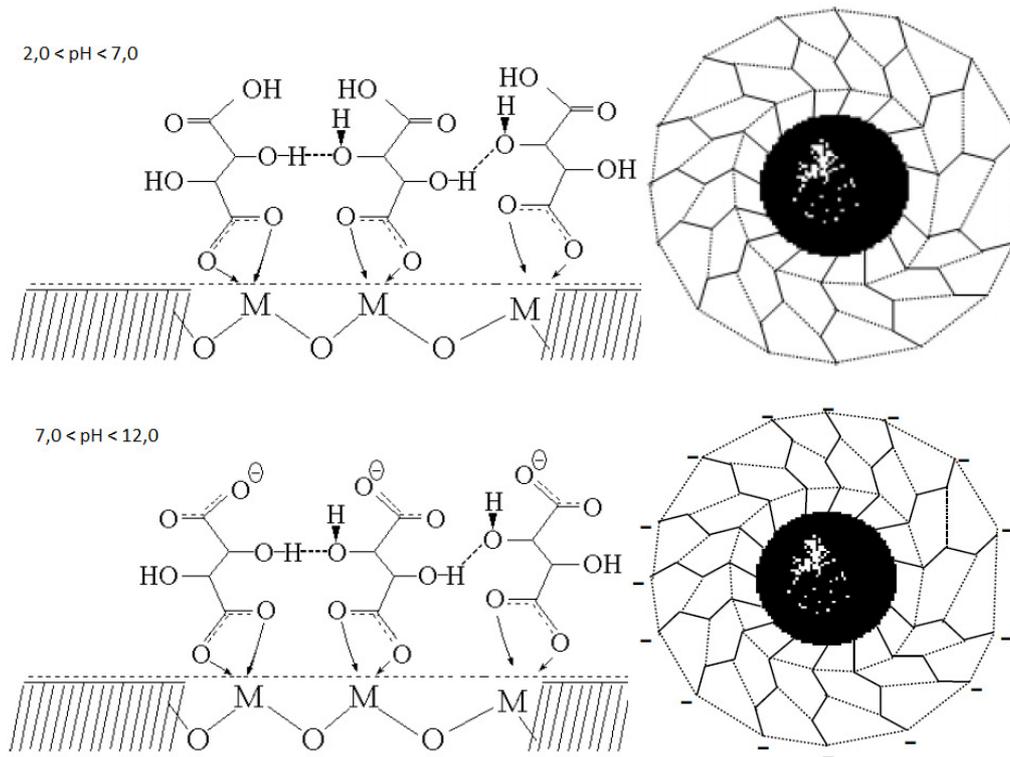


Figura 2.17 - Modelo Hb-MF de estabilidade coloidal de nanocoloides magnéticos funcionalizados com tartarato.

A figura é uma representação esquemática do modelo de estabilidade coloidal para fluidos magnéticos funcionalizados com tartarato, na ausência e na existência de uma densidade superficial de carga de acordo com o pH ácido ou básico da dispersão, respectivamente. Nela simbolizamos as ligações de hidrogênio na superfície das nanopartículas e a densidade de carga ao redor dos ligantes adsorvidos. As linhas pontilhadas configuram as ligações de hidrogênio entre os ligantes tartarato na formação da estrutura semirrígida que confere a estabilidade coloidal.

Nesse sentido, podemos inferir que os nanocoloides magnéticos funcionalizados com o ligante tartarato apresentam características híbridas de EDL-MF e de Hb-MF. Então, a caracterização quantitativa da estabilidade coloidal de F-MF recorre ao desenvolvimento de um potencial DLVO estendido que também considere um componente de interação que possa contabilizar as forças de hidratação resultantes da formação de uma rede de ligações de hidrogênio. Essas investigações devem aprofundar os resultados obtidos neste

trabalho empregando-se, por exemplo, a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) no estudo de dinâmica molecular da água nos fluidos magnéticos e, assim, detectar e caracterizar as ligações de hidrogênio.

2.5) Oxidação aeróbica de nanopartículas de magnetita em maguemita

Como verificado nas seções 2.3 e 2.4, a superfície das nanopartículas magnéticas podem sofrer equilíbrios de aquação, protonação/desprotonação, e, ainda, quimiossorção/dessorção. Nesta seção, por outro lado, iremos discutir resultados que podem ser relacionados com a magnetização de um precipitado de magnetita exposto ao ar, a partir de resultados apresentados na ref. 39, como forma de também evidenciar a reatividade das nanopartículas no que diz respeito a processos químicos de oxidação/redução.

A *Figura 2.18* apresenta medidas experimentais da variação fluxo magnético (Φ) de uma bobina provocada pela presença do precipitado magnético a base de magnetita, dado em *Volt-segundo (Wb – weber)*, *versus* o tempo de exposição das nanopartículas de magnetita em diferentes atmosferas. De certa forma, essas medidas podem ser relacionadas à magnetização do material.

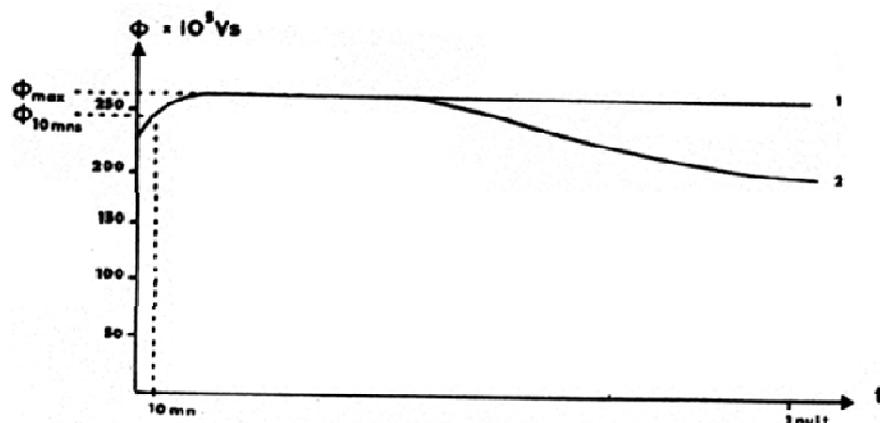
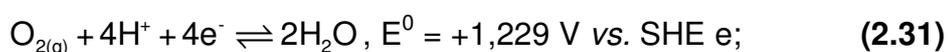


Figura 2.18 - Processo de magnetização das nanopartículas de magnetita sob exposição: (1) em nitrogênio e (2) ao ar. [Ref. ³⁹].

A curva (1) pode ser relacionada à variação da magnetização de um precipitado de magnetita, sintetizado pelo método *bottom-up* discutido no capítulo 1 e mantido sob atmosfera inerte, em função do tempo. A curva (2) corresponde ao mesmo experimento, mas, desta vez, a amostra é mantida ao ar. Observa-se, no primeiro caso, que o rendimento em termos da magnetização tende ao valor assintótico e correspondente à magnetização de Fe_3O_4 . Já em presença do oxigênio do ar, a curva passa pelo valor máximo de fluxo magnético, denominado Φ_{max} , e diminui gradualmente à medida que a oxidação tende a outro valor assintótico correspondente à magnetização da γ - Fe_2O_3 . Os dois valores dos platôs estão substancialmente ligados às magnetizações específicas da maguemita e da magnetita, conforme valores estabelecidos na literatura.

Dessa forma, verificamos que a transição estrutural e da composição da magnetita ocorre através da oxidação dos íons Fe^{2+} em contato com o oxigênio molecular, como podemos verificar a partir das semi-reações eletroquímicas (2.31) e (2.32) descritas para o íon livre.



Como veremos mais adiante no capítulo 3, é preciso considerar ainda que o sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pode se tornar mais redutor devido à presença da rede cristalina, o que favorece o processo de oxidação. Por outro lado, a presença dessa mesma rede cristalina deve envolver processos de difusão gasosa afetando sobremaneira a cinética da reação. Não é surpresa que, mesmo sendo o processo eletroquímico bastante favorável, como demonstra o ΔE pelo menos para os íons livres, o equilíbrio termodinâmico seja atendido no final de uma noite.

Referências Bibliográficas

- ¹ Borkovec, M.; Papastavrou, G.; *Currente Opinian in Colloid & Interface Science* **2008**, *13*(6), 429.
- ² Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T. A.; *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed.; Sauders College Publishing:1992, ch. 22.
- ³ Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 8th ed.; Thomson: Toronto, 2004, ch. 21.
- ⁴ Willard, H.; Merritt, L.; Dean, J.A.; *Instrumental Methods of Analysis*, 5th ed.; Van Nostrad: New York, 1974.
- ⁵ Dean, J.A. (Editor); *Lange´s Handbook of Chemistry*, Mc-Graw-Hill Book Company: New York, 1973.
- ⁶ Israelachvili, J.; *Intermolecular & Surface Forces*, 2nd ed; Academic Press: London, 1992.
- ⁷ Hunter, R.J.; *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press: London, 1981.
- ⁸ Stumm, W.; Morgan, J.J.; *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria In Natural Waters*, 3rd ed.; J. Willey & Sons: New York, 1981.
- ⁹ Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; Depeyrot, J.; *Eur. Phys. J. E.* **2001**, *6*, 29.
- ¹⁰ Zuyi, T.; Wenming, D.; *J. Colloid Inter. Sci.* **1998**, *208*, 248.
- ¹¹ Tourinho, F. A.; Campos, A. F. C.; Aquino, R.; Lara, M. C. F. L.; Silva, G. J.; Depeyrot, J.; *Braz. J. Phys.* **2002**, *32*, 501.
- ¹² Campos, A. F. C.; *Tese de Doutorado*; Universidade de Brasília, Brasil, 2003.
- ¹³ Chromiak, E.; *Analyst*, **1995**, *120*, 149.
- ¹⁴ Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, 8th ed.; Oxford University Press: Oxford, 1994.
- ¹⁵ Campos, A. F. C.; Cotta, T. A. P. G.; Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; *Progr. Colloid Polym. Sci.* **2004**, *126*, 86.
- ¹⁶ W. B. Russel, D. A. Saville and W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*, (Cambridge University Press, Great Britain, 1989).
- ¹⁷ A. O. Ivanov, *Colloid Journal* *59* (1997) 446.
- ¹⁸ P. C. Scholten, *Colloid Chemistry of Magnetic Fluids. Thermomechanics of magnetic fluids*; Berkovsky, Hemisphere Publishing Corporation, Bristol, 1978.
- ¹⁹ Hasmonay, E.; Bee, A.; Bacri, J.C.; Perzynski, R.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6421.
- ²⁰ Bacri, J.C.; Perzynski, R.; Salin, D.; Cabuil, V.; Massart, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *132*, 43.
- ²¹ Dubois, E.; Perzynski, R.; Boué, F.; Cabuil, V.; *Langmuir* **2000**, *16*, 5617.
- ²² Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Silva, G. J.; Depeyrot, J. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *289*, 171.
- ²³ Campos, A. F. C.; Marinho, E. P.; Ferreira, M. A.; Tourinho, F. A.; Paula, F. L. O.; Depeyrot, J.; *Braz. J. Phys.* **2009**, *39*, 230.
- ²⁴ N. Agmon, *Chem. Phys, Lett.* **1995**, *244*, 456.
- ²⁵ Elizondo, G.; Weissleder, R.; Stark, D.; Guerra, J.; Garza, J.; Fretz, C.; Todd, T.; Ferrucci, J.; *Radiology* **1990**, *174*, 797.

-
- ²⁶ Muller, R.; *Colloidal Carriers for Controlled Drug Delivery and Targeting: Modification, Characterization, and In Vivo Distribution*, 1st ed.; CRC Press, Inc.: Boca Raton, 1991.
- ²⁷ Majumdar, S.; Zoghbi, S.; Pope, C.; Core, J.; *Radiology* **1988**, *169*, 653.
- ²⁸ Mavrichev, A.; Fertman, B.; *Voprosy Onkol.* **1991**, *37*, 11.
- ²⁹ Ibrahim, A.; Couvreur, P.; Roland, M.; Speiser; *J. Pharm. Pharmacol.* **1983**; *35*, 59.
- ³⁰ Nelson, D. L.; Cox, M. M.; *Lehninger Principles of Biochemistry*, 3rd ed.; Worth Publishers: New York, 2000.
- ³¹ Roger, J.; Pons, J. N.; Massart, R.; Halbreich, A.; Bacri, J. C.; *Eur. Phys. J. A* **1999**, *5*, 321.
- ³² Blesa, M. A.; Weisz, A. D.; Morando, P. J.; Salfity, J. A.; Magaz, G. E.; Regazzoni, A. E.; *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *196*, 31.
- ³³ Campos, A. F. C; Ferreira, M. A.; Marinho, E. P.; Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; *Physics Procedia* **2010**, *9*, 45.
- ³⁴ Dubois, E.; Cabuil, V.; Boué, F.; Perzynski, R.; *J. Chem. Phys.* 1999, *111*, 7147
- ³⁵ Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 6th ed.; W. H. Freeman and Co.: New York, 2003.
- ³⁶ Rocchiccioli-Deltcheff, C; Frank, R.; Cabuil, V.; Massart, R.; *J. Chem Research(S)* 1987, *126*, 127.
- ³⁷ Fauconnier, N.; *Thèse de Doctorat, Université Paris VI, France*, 1996.
- ³⁸ Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; da Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; *Braz. J. Phys.* **1998**, *28*, 413.
- ³⁹ Cabuil, V.; *Diplome d'Études Approfondies (DEA), Université Paris VI, France*, 19.

CAPÍTULO 3

Reatividade e fenômenos eletrocinéticos de nanopartículas magnéticas carregadas na interface eletrodo/dispersão

3.1) Introdução

Os sistemas particulados sob a forma de dispersões coloidais são ainda pouco explorados no que diz respeito ao comportamento eletroquímico eletródico. Dessa forma, presumimos que este capítulo contribuirá de forma significativa para a percepção dos fenômenos de reatividade química das nanopartículas magnéticas do tipo ferrita espinélio, $[(M_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+})_A(Fe_{2-x}^{3+}M_x^{2+})_B]O_4^{2-}$ com $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$ e Zn^{2+} , em uma interface eletrodo/dispersão, a partir dos estudos e discussões aqui apresentados.

As primeiras investigações eletroquímicas eletródicas para sistemas coloidais foram desenvolvidas por Micka¹, onde, utilizando técnicas voltamétricas, analisou suspensões insolúveis de sulfetos de: Fe(II), Co(II), Ni(II); e de dióxido de manganês (II).

Mais tarde, Heyrovský^{2,3,4,5} e colaboradores dispuseram na literatura estudos sobre processos eletroquímicos eletródicos de diferentes dispersões coloidais de semicondutores (TiO_2 , SnO_2 , TiO_2/Fe_2O_3), cujas polidispersões em tamanho forneceriam informações de suas propriedades, especialmente dos processos de redução. Os resultados sugeriram que as correntes medidas pela polarografia corresponderam a correntes de difusão controladas. Além disso, essas curvas apresentaram certa assimetria em relação ao potencial redox associado à eletrólise das partículas. Este efeito, por sua vez, estava associado à polidispersão em tamanho, onde parâmetros, como o coeficiente de difusão, apresentam-se dispersos, aumentando, assim, o intervalo da resposta. Segundo os autores, as assimetrias das curvas foram atribuídas à ocorrência de duas reações eletródicas, onde a sobreposição das curvas se dá em razão da proximidade dos valores de potenciais de cada uma. A princípio, foi proposta a eletroredução de íons H^+ na superfície das partículas, sendo ainda observada a redução direta do metal superficial em potenciais mais negativos. Todavia, distinções em relação a esta interpretação puderam surgir em razão

dos diferentes modelos que podem ser empregados para descrever o comportamento dos sítios metálicos superficiais em contato com o seio da dispersão. Por fim, para se confirmar as considerações dos autores como validadas, faz-se necessário atentar-nos aos aspectos referentes à estabilidade coloidal das amostras por eles investigadas.

Em alusão ao comportamento eletroquímico de sistemas coloidais nanoestruturados, verificamos um recente estudo⁶ sobre a preparação de líquidos magnéticos condutores a partir da redução eletroquímica do ferro superficial de nanopartículas magnéticas de maguemitas funcionalizadas com citrato em um eletrodo de mercúrio.

Diferentemente das técnicas de potenciometria e condutimetria, empregadas no monitoramento da reatividade química dos nanocolóides magnéticos no seio de dispersões aquosas (capítulo 2), aqui investigaremos o comportamento dos nanocolóides na interface eletrodo/dispersão. Neste caso, serão utilizadas técnicas voltamétricas baseadas em processos faradáicos e governados pela corrente de difusão em condições de total polarização do eletrodo de trabalho, que varia de acordo com o interesse de alcance, dentro de uma janela eletroquímica que limita um determinado intervalo de potenciais. Por outro lado, a técnica coulométrica será empregada com o objetivo de determinar a quantidade de carga elétrica envolvida por partícula durante o processo de eletrólise.

Portanto, primeiramente neste capítulo apresentamos alguns princípios gerais das técnicas voltamétricas e coulométrica. Em seguida, abordamos, através da voltametria, a reatividade dos nanocolóides a partir da química oxirredutiva do ferro em solução verdadeira e na presença de complexantes, bem como o seu comportamento enquanto elemento de coordenação na estrutura cristalina das nanopartículas magnéticas. Finalmente, veremos de maneira complementar, a contribuição que as medidas de coulometria com potencial controlado trazem nas investigações estruturais das nanopartículas.

3.2) Técnicas eletroquímicas eletródicas – Voltametria e Coulometria

3.2.1) Voltametria

A voltametria é uma técnica eletroquímica baseado em fenômenos que ocorrem entre a interface superficial de um eletrodo (denominado eletrodo de trabalho) e uma camada delgada (dupla camada elétrica) da solução junto à essa superfície. Nela objetiva-se obter uma corrente elétrica, que pode ser relacionada diretamente à concentração da espécie de interesse, a partir da imposição de um potencial controlado. A corrente é avaliada pelo monitoramento da transferência de elétrons entre a espécie eletroativa e o eletrodo de trabalho em reações de oxidação/redução que sucedem durante a variação do potencial. A velocidade dessas reações é governada pelo transporte de matéria do seio da solução até a superfície do eletrodo, de maneira mais precisa, até a camada de difusão (dupla camada elétrica). A dinâmica destes processos depende, dentre alguns parâmetros, da geometria superficial do eletrodo, bem como o repouso ou agitação tanto do eletrodo como da solução. A *Figura 3.1* ilustra o processo oxi-redutivo das espécies eletroativas na região de dupla camada elétrica de um eletrodo de trabalho.

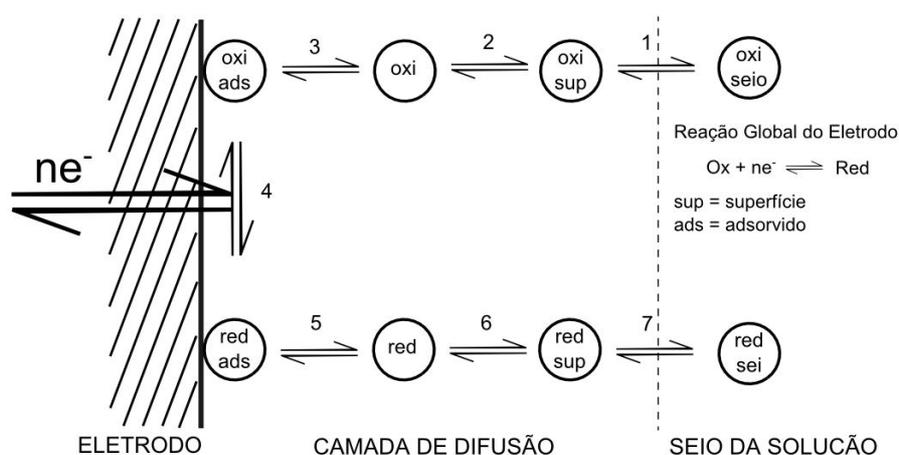


Figura 3.1 - Etapas de uma reação de oxidação/redução no eletrodo.

A reação está dividida em sete diferentes etapas que diferenciam as regiões em que determinada espécie pode ser encontrada e seu estado oxidativo dentro de uma célula eletroquímica durante todo o processo de eletrólise⁷:

Etapa 1 e 7: transporte de matéria eletroativa entre o seio da dispersão e a região da camada de difusão do eletrodo de trabalho;

Etapa 2 e 6: reação química na fina camada adjacente à superfície do eletrodo;

Etapa 3 e 5: adsorção, das espécies susceptíveis à oxi-redução, na superfície do eletrodo;

Etapa 4: transferência de elétrons.

O fluxo (J_i) é uma medida comum da velocidade de transporte de massa, da espécie i , de um ponto fixo x para a superfície do eletrodo, e que é descrito matematicamente pela equação diferencial de *Nernst-Planck*, dada aqui para uma dimensão:

$$J_i(x, t) = -D_i \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} + C_i(x, t) V(x, t) \quad (3.1)$$

onde D_i é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), $\partial C_i(x)/\partial x$ é o gradiente de concentração (à distância x e tempo t), $\partial \phi(x, t)/\partial x$ é o gradiente potencial, z_i e C_i são a carga e concentração respectivamente, da espécie eletroativa i , e $V(x, t)$ é a velocidade hidrodinâmica (na direção x). Em meio aquoso, geralmente D está no intervalo de 10^{-5} e $10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

Três tipos distintos de correntes são originados dos fenômenos de transportes citados acima: (a) corrente de difusão, que surge devido ao movimento da espécie eletroativa em função da concentração, ou seja, deslocamento de uma região mais concentrada para região de menor concentração; (b) corrente de convecção, que surge por causa de movimentos físicos no sistema, tais como agitação, convecção forçada (vibração), convecção natural (atração gravitacional) ou alteração na temperatura e; (c)

corrente de migração, oriunda do movimento das espécies pela influência de um campo elétrico⁸.

Na voltametria, a corrente de interesse é apenas aquela proveniente do processo de difusão. Para isso, a contribuição dada ao transporte de massa através da migração das espécies, e conseqüente origem da corrente de migração, é minimizada com a adição de um eletrólito suporte, que uniformiza a distribuição das espécies carregadas em todo o sistema e impede a formação de um gradiente de potencial elétrico. Além disso, a corrente de convecção é eliminada quando o sistema é mantido em repouso durante o controle do potencial aplicado. Portanto, a equação de *Nernst-Planck* pode então ser reescrita considerando-se apenas o termo referente ao transporte por difusão:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} = -D_i \frac{(C_i - C_i^0)}{\delta} \quad , \quad (3.2)$$

onde o termo $(C_i - C_i^0)$ é a diferença entre a concentração da espécie eletroativa i no seio da solução e na superfície do eletrodo, respectivamente; e δ é a espessura da camada de difusão.

Um equilíbrio junto ao eletrodo é estabelecido quando a velocidade de eletrólise das espécies eletroativas é igual à sua velocidade de transporte para o eletrodo. A velocidade de eletrólise é definida como: $\frac{i}{nFA}$, onde i é a corrente em A , n é o número de mols de elétrons por mol de analito, F é a constante de *Faraday* e A é área superficial do eletrodo. Dessa forma, a partir da expressão do fluxo de matéria, a corrente limite de difusão é expressa como:

$$i_{\text{lim}} = \frac{nFADC_i}{\delta} \quad . \quad (3.3)$$

A equação acima apresenta a proporcionalidade entre a corrente limite de difusão e a concentração da espécie eletroativa i . Além disso, mostra que a corrente limite decresce com o aumento da espessura da camada de difusão.

Na *Figura 3.2* apresentamos um voltamograma clássico de varredura linear para a redução de uma espécie.

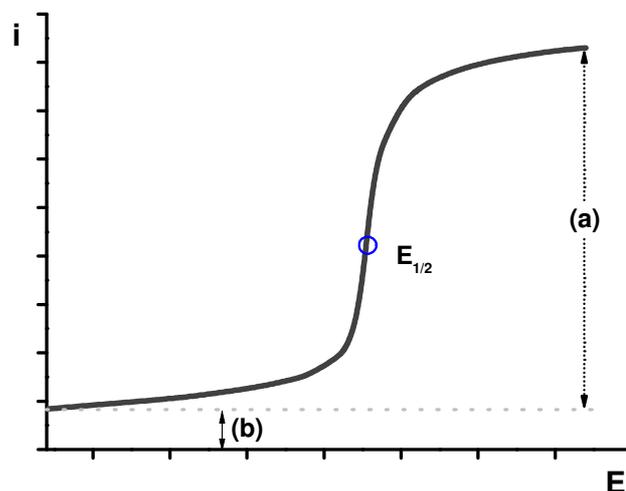


Figura 3.2- Voltamograma clássico de varredura linear da corrente (i) em função do potencial (E).

Desta curva $i \times E$ podemos extrair algumas informações importantes: a corrente limite (**a**), que é limitada pela chegada do analito à superfície do eletrodo pelos processos de transporte de massa; o potencial de meia-onda ($E_{1/2}$), que é característico para cada espécie eletroativa e é definido como o potencial no qual a corrente é igual à metade da corrente limite e; a corrente residual (**b**) que ocorre devido às reações de oxidação/redução de outras espécies presentes na solução, da decomposição do eletrólito suporte e de reações do próprio eletrodo de trabalho.

Em aparelhos voltamétricos mais sofisticados, o potencial é aplicado entre o eletrodo de trabalho e o referência, favorecendo a oxidação ou redução da espécie eletroativa, e, conseqüentemente, gerando uma corrente elétrica que, por sua vez, flui entre os eletrodos de trabalho e o auxiliar, onde é medida. Esta corrente é resultante de diferentes componentes: corrente faradáica (i_F) e corrente capacitiva (i_C)⁹.

A corrente faradáica é o resultado das reações químicas que ocorrem na superfície do eletrodo, e pode ser usada na determinação dos seus parâmetros

cinéticos e termodinâmicos. Essa componente é diretamente proporcional à concentração de determinada espécie eletroativa do sistema. Por outro lado, a corrente capacitiva não está relacionada às transições eletrônicas das reações químicas e, portanto, às concentrações das espécies eletroativas, sendo apenas a corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica interfacial eletrodo/solução, que se comporta como um capacitor. Portanto, faz-se necessário minimizar a sua contribuição, pois em baixas concentrações de analitos, a corrente capacitiva pode ser maior que a componente faradáica, dificultando a determinação de correntes totais ao ocasionar distorções dos sinais analíticos.

Em contrapartida, as avançadas técnicas de aplicação de pulso possibilitaram melhorias significativas na análise da razão sinal/ruído, pois, a corrente faradáica decai mais lentamente que a corrente capacitiva em função do tempo de pulso⁸.

$$i_C = k_1 \times e^{\frac{-t}{k_2}} \quad (3.4); \quad i_F = k \times t^{\frac{-1}{2}} \quad (3.5).$$

onde: $k_1 = \Delta E / R_s$ e $k_2 = R_s \cdot C \cdot A$; (R_s : resistência; C: capacitância; A: área do eletrodo). A corrente capacitiva decai exponencialmente, enquanto que a corrente faradáica decai em função da raiz quadrada do tempo de pulso, o que pode ser bem visualizado na *Figura 3.3*.

Diferentemente da leitura feita durante a varredura linear, onde a corrente é medida continuamente durante a aplicação do potencial, nas técnicas de pulso a leitura é feita no final da aplicação do pulso. Dessa forma, como a função exponencial decai mais rapidamente que a função polinomial, a contribuição da corrente capacitiva é minimizada depois de determinado tempo de aplicação de pulso.

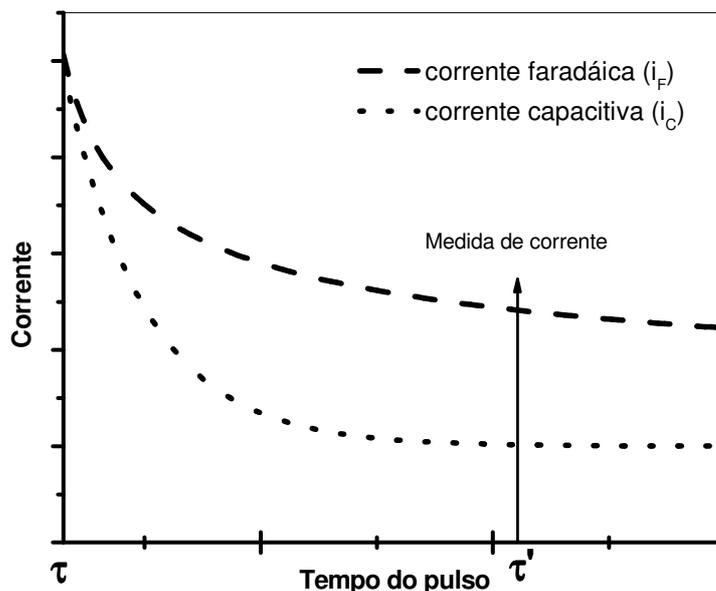


Figura 3.3 - Decaimento das correntes capacitiva e faradáica depois da aplicação de um pulso potencial. Em τ o pulso é retirado e as correntes iniciam o decaimento, e em τ' são feitas as medidas de correntes.

Além das componentes faradáica e capacitiva, a corrente total observada durante uma medida voltamétrica inclui a contribuição da corrente residual, que influencia na incerteza das medidas por causa da sua atuação na precisão e no limite de detecção. Portanto, a corrente residual deve ser subtraída da corrente total através dos valores de amostras em branco ou pela aplicação de técnicas voltamétricas subtrativas para se alcançar resultados mais claros.

Técnicas voltamétricas de aplicação de pulso

Um dos importantes parâmetros que deve ser selecionado antes das medidas voltamétricas é a forma de aplicação do pulso. Além da varredura linear, as técnicas mais comuns utilizadas em voltametria são: voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada.

Na voltametria de pulso diferencial (DPV), o sinal de excitação consiste em pequenos pulsos sobrepostos sob uma rampa linear de potencial, onde cada pulso tem uma pequena duração de aproximadamente 50 ms. A corrente é medida 17 ms antes e durante os últimos 17 ms da aplicação do pulso. O sinal analítico obtido é a diferença entre essas duas correntes. A *Figura 3.4* expressa a forma de aplicação do pulso diferencial no eletrodo de trabalho:

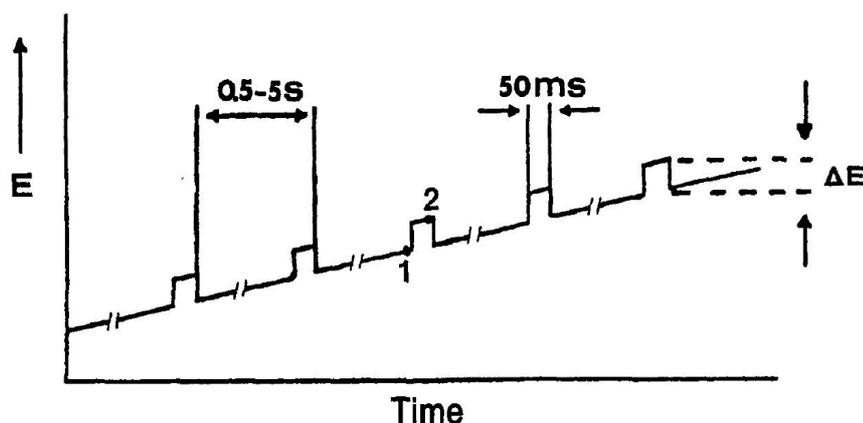


Figura 3.4 - Sinal de excitação para voltametria de pulso diferencial.[Ref. ⁸]

De acordo com a figura, a corrente é amostrada duas vezes: pouco antes da aplicação do pulso (1) e antes do final do pulso, em aproximadamente 40 ms depois de sua aplicação (2), quando a corrente está decaindo. Esta técnica permite a detecção de concentrações muito baixas, da ordem de 10^{-8} mol L⁻¹, e a distinção de potenciais de pico similares com separações de 50 mV.

Por outro lado, a voltametria de onda-quadrada (SWV) é uma técnica diferencial de larga amplitude (E_{sw}) em que a forma da onda é composta por uma onda quadrada simétrica, superposta em uma base de potencial em forma de escada, como esboçado na *Figura 3.5*:

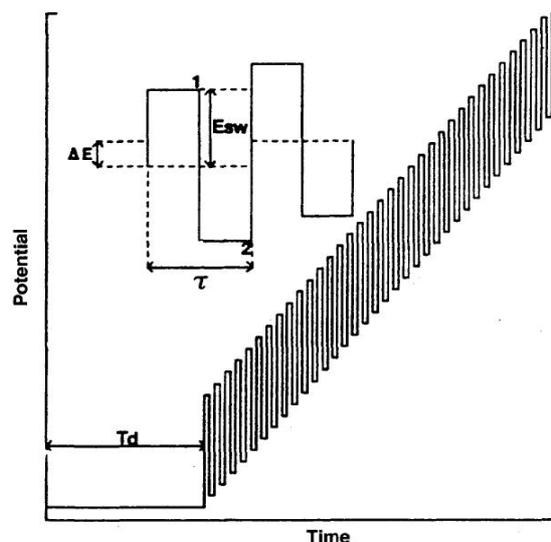


Figura 3.5 - Forma da onda-quadrada mostrando a amplitude, E_{sw} ; altura do passo ΔE ; período de onda-quadrada, τ ; tempo de atraso, T_d ; e os tempos de medidas de correntes, (1) e (2). [Ref. ¹⁰].

A corrente também é amostrada duas vezes durante cada ciclo de onda-quadrada; uma vez no final do pulso aplicado, em sentido anódico (direto), e outra no final do pulso aplicado, em sentido catódico (reverso).

O sinal analítico é a diferença entre as correntes geradas pela amostragem direta e reversa, e é denominada corrente líquida ou diferencial:

$\Delta i = i_{anódica} - i_{catódica}$, como representado na *Figura 3.6*.

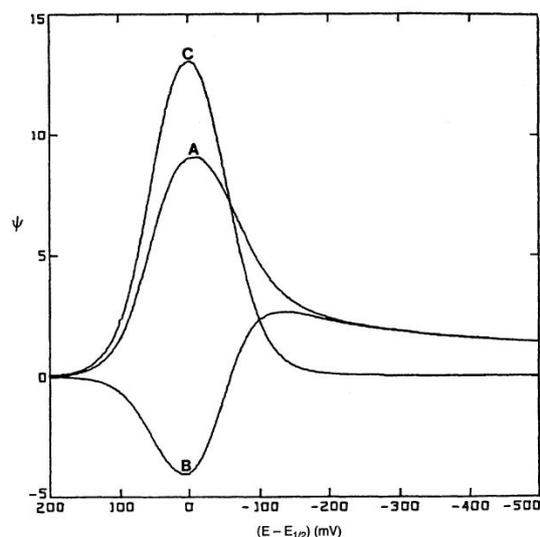


Figura 3.6 - Voltamograma de onda-quadrada para uma transferência reversível de elétrons: (A) é a corrente direta; (B): corrente reversa; (C): corrente líquida. Ψ é uma função de corrente adimensional. [Ref. ¹⁰].

O pulso anódico estimula a reoxidação da espécie reduzida com o pulso catódico. Este efeito acentua o limite de detecção da técnica, e permite a identificação de concentrações da ordem de 10^{-11} mol L⁻¹. Dessa forma, a voltametria de onda-quadrada pode fornecer correntes mais destacadas do que nas medidas feitas com a aplicação de pulso diferencial. A sua alta sensibilidade é resultante da contribuição das componentes direta e reversa para a corrente líquida e da efetiva distinção da corrente capacitiva.

Portanto, adotamos a voltametria de onda quadrada como modo de operação e aplicação de pulsos nos sistemas investigados neste trabalho.

3.2.2) Coulometria

Segundo a lei de *Faraday*, há uma proporcionalidade direta entre a quantidade de elétrons e a quantidade de matéria reduzida, ou oxidada, quando há passagem de corrente através de uma célula eletroquímica. A lei de *Faraday* foi usada primeiramente para determinar a quantidade de eletricidade a partir das transformações químicas produzidas pela corrente. No entanto, pode também aplicar-se de modo inverso, determinando-se a quantidade de substância a partir da medição da quantidade de carga analisada, o que deu origem à coulometria.

Se, na amostragem, apenas a amostra de interesse estiver presente, então o potencial é fixado em um valor suficientemente catódico para induzir a redução do analito, e esse potencial é mantido neste valor até a sua redução completa. A técnica é semelhante à eletrogravimetria com potencial controlado e difere somente no fato de se medir a quantidade de eletricidade e não o peso do depósito. Esta é uma vantagem frente à eletrogravimetria a potencial controlado, pois não fica condicionado à necessidade de formação de um produto susceptível de ser pesado. Assim, podem ser analisadas quaisquer espécies que tenham mais que um número de oxidação estável.

De acordo com a *Figura 3.7*, verificamos que na eletrólise com potencial controlado a corrente decresce exponencialmente em função do tempo:

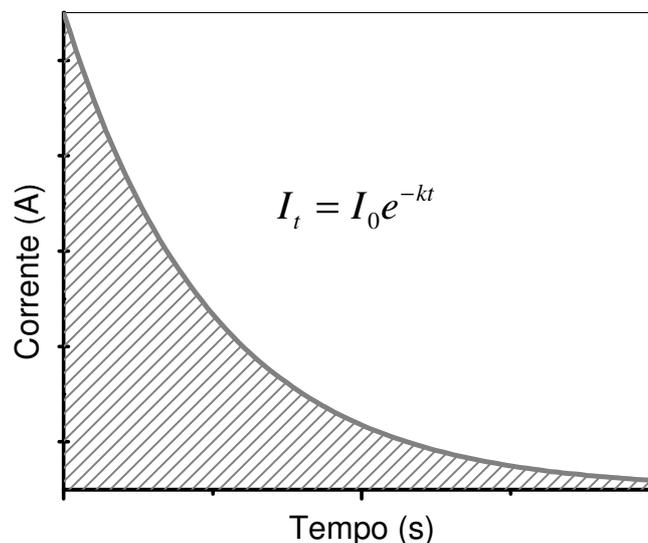


Figura 3.7 - Decaimento exponencial da corrente durante uma eletrólise com potencial controlado.

A quantidade total de carga (ou eletricidade) pode ser determinada graficamente pela medição cuidadosa da corrente que passa através da célula nos vários instantes e após a integração da área sob esta curva:

$$Q = \int_0^t i dt = nFN , \quad (3.6)$$

sendo Q o número de coulombs consumidos na transferência de elétrons, N é a quantidade de matéria da espécie em questão, F é a constante de Faraday, n é a quantidade de elétrons envolvidos na reação global da espécie, i a intensidade da corrente em ampères, e t o tempo em segundos.

Dentre as diversas aplicações quantitativas, a coulometria a potencial controlado pode ser usada para determinar a quantidade exata de um metal depositado na superfície de partículas¹¹. Nesta dissertação, também utilizamos essa técnica para investigar a reatividade eletroquímica dos nanocolóides na interface de um eletrodo de trabalho.

3.3) Determinação das condições experimentais para o traçado de curvas voltamétricas [$i=f(E)$] e coulométricas [$i=f(t)$] para as amostras investigadas neste trabalho

Nesta seção apresentaremos as condições, bem como as instrumentações aplicadas no estudo da reatividade dos nanocolóides magnéticos na interface eletrodo/dispersão.

3.3.1) Seleção do eletrodo de trabalho

Dentre os diversos eletrodos de trabalho existentes, as variações são determinadas pelo material que os compõem e pela sua geometria. Os eletrodos de mercúrio são frequentemente utilizados no monitoramento de reações de oxi-redução que ocorrem em potenciais catódicos (entre +0,3 V e -2,3 V vs. SCE); a deposição eletroquímica do mercúrio numa superfície sólida condutora também é um método empregado para se dispor da faixa (“janela”) eletroquímica que o eletrodo de mercúrio fornece. Além disso, os eletrodos na forma de gota pendente (HDME) e gotejante (DME) de mercúrio são instrumentos disponíveis na aplicação de técnicas voltamétricas.

Os eletrodos sólidos são bem conhecidos por suas aplicações principalmente em regiões anódicas, como é o caso dos eletrodos de platina (+1,1 V a -0,5 V vs. SCE), ouro (+1,5 V a -0,8 V vs. SCE), e, de maneira especial, o eletrodo sólido de carbono vítreo, que estende seu alcance em ambas as regiões: anódicas e catódicas (+1,5 V a -1,1 V vs. SCE). As vantagens relacionadas aos eletrodos sólidos são: a disponibilidade em diferentes formas geométricas (discos, fios, retículos), maiores áreas superficiais, estabilidade durante a agitação. Contudo, a limpeza superficial que os eletrodos sólidos requerem antes de cada análise, a fim de se obter maior reprodutibilidade nas medidas¹², diminui a praticidade do processo, que se mostra como uma desvantagem em comparação ao eletrodo de mercúrio.

As medidas de voltametria feitas neste trabalho de dissertação foram feitas utilizando-se eletrodo sólido de carbono vítreo, pois a sua janela

eletroquímica possibilitou as medidas tanto na faixa anódica quanto catódica, determinando-se como parâmetro variável apenas os sistemas investigados. Por outro lado, as investigações coulométricas com potencial controlado foram feitas utilizando-se como eletrodo de trabalho um poço de mercúrio durante o processo de eletrólise.

3.3.2) Seleção do eletrólito suporte

A escolha do eletrólito suporte¹³ (ES) deve ser feita a partir de algumas considerações como: (I) concentração, para que a minimização do transporte de massa por migração até a interface do eletrodo, e conseqüente geração de corrente de migração, seja efetiva; (II) pureza, objetivando-se diminuir a interferência de corrente residual; (III) composição química, para fornecer alta sensibilidade e seletividade; (IV) parâmetros físico-químicos (p.ex.: viscosidade) que interferem no coeficiente de difusão do analito devido à sua interação com o eletrólito, inclusive quando este se encontra em altas concentrações.

No caso das dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas, cuja estabilidade (fase sol) é facilmente afetada pela variação do pH e/ou aumento da força iônica do meio, a escolha do eletrólito suporte deve ser bastante criteriosa. Então, com o intuito de se evitar fenômenos de aglomeração entre as partículas, que impossibilitaria a análise eletroquímica eletródica, utilizamos como eletrólito suporte uma solução de ácido nítrico 1 mmol L⁻¹, cujos pH e força iônica correspondem aos domínios de estabilidade da fase sol dos nanocolóides magnéticos dispersos em meio ácido.

3.3.3) Parâmetros voltamétricos estabelecidos

Baseando-se nas condições experimentais descritas anteriormente, apresentamos na *Tabela 3.1* os parâmetros estabelecidos para as medidas de voltametria dos fluidos magnéticos.

Tabela 3.1 - Parâmetros voltamétricos estabelecidos para análise de partículas de EDL-MF.

Parâmetros estabelecidos para obtenção das curvas $i \times E$	
Eletrodo de trabalho	Carbono Vítreo
Eletrodo de referência	Ag/AgCl
Eletrólito suporte	HNO ₃ 10 ⁻³ mol L ⁻¹
Modo de operação	Voltametria de onda quadrada (SWV)
Velocidade de varredura	60 mV s ⁻¹
Sensibilidade	10 µA V ⁻¹
Tempo de equilíbrio (repouso)	10 s

Utilizamos ainda o sistema voltamétrico *BASi C-3* como célula padrão de medidas eletroanalíticas, controlado remotamente pelo instrumento *CV-50W* da *Bioanalytical System, Inc.*

3.4) Curvas $i \times E$ do par Fe³⁺/Fe²⁺ para uma solução verdadeira

3.4.1) Fe³⁺/Fe²⁺ livre

Apesar de ter sido apresentado no capítulo 1 que as amostras de ferrofluidos investigadas neste trabalho são constituídas de nanopartículas de óxidos magnéticos que contém metais como o ferro, cobalto, cobre e zinco, além do oxigênio, o nosso foco se dirige principalmente no comportamento voltamétrico do ferro. Com efeito, de acordo com o modelo *core-shell* de composição das nanopartículas, a superfície é majoritariamente enriquecida com ferro no estado de oxidação III, referente à sua ocupação cristalina numa estrutura do tipo maguemita. Dessa forma, com o objetivo de se investigar a reatividade dos nanocolóides magnéticos através do comportamento eletroquímico eletródico do ferro coordenado na superfície das nanopartículas, apresentamos um estudo preliminar de uma solução verdadeira Fe³⁺/Fe²⁺ nas mesmas condições experimentais do sistema coloidal.

As medidas foram realizadas empregando-se o carbono vítreo como eletrodo de trabalho, o HNO_3 1 mol L^{-1} como eletrólito suporte, e uma solução estoque de Fe^{3+} $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido. Ademais, a célula eletroquímica é equipada com o eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3 mol L^{-1}) e eletrodo auxiliar de fio de platina.

Foram adicionados 10 mL do eletrólito suporte na célula eletroquímica, e, durante cinco minutos, a solução foi desaerada pelo borbulhamento de gás nitrogênio para prevenir a interferência do $\text{O}_{2(\text{g})}$ nos resultados. Os experimentos, realizados à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, seguiram-se com sucessivas adições de 100 μL da solução estoque de Fe^{3+} $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A *Figura 3.8* corresponde aos voltamogramas do eletrólito suporte e do sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ livre, respectivamente.

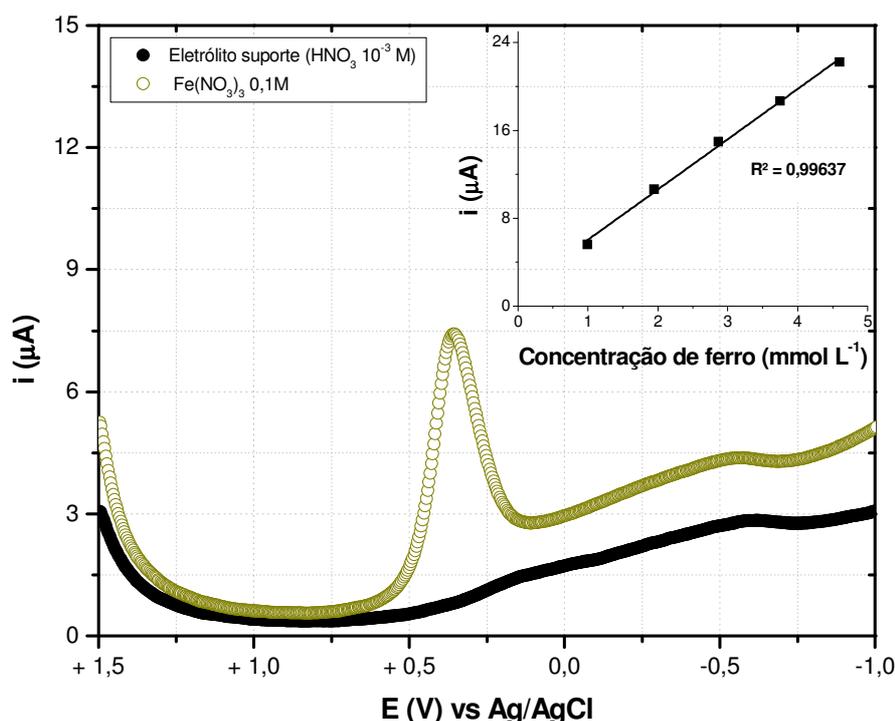


Figura 3.8 - Curva corrente vs potencial para uma solução verdadeira $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. O inset representa a curva de calibração para adições sucessivas de Fe^{3+} .

A partir dos resultados apresentados, concluímos que o potencial de pico de redução do íon Fe^{3+} em solução verdadeira para as nossas condições

experimentais é +0,36 V vs. Ag/AgCl. Uma possível diferença deste potencial em relação a outros valores encontrados na literatura certamente poderá ser atribuída às condições experimentais empregadas, já que em cada caso teremos condições específicas em termos da concentração das espécies e do eletrólito suporte. A partir dos valores de corrente de pico obtidos para sucessivas adições das alíquotas de solução estoque de ferro foi possível obter a curva de calibração que apresenta um bom coeficiente de correlação (R^2), de acordo com o *inset* da *Figura 3.8*. Dessa forma, inferimos que a corrente de pico é diretamente proporcional à concentração de íons ferro.

Verificamos ainda no voltamograma, a ausência do pico correspondente à redução $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ (-0,66 V vs. Ag/AgCl), pois a ocorrência da espécie ferro (II) é abreviada pelo ambiente oxidante do eletrólito suporte (HNO_3).

3.4.2) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ em presença do agente complexante tartarato

Com o objetivo de continuar investigando o comportamento eletroquímico do sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ livre, fizemos medidas voltamétricas na presença do complexante tartarato, que também foi utilizado na funcionalização das nanopartículas magnéticas com fins nanobiotecnológicos durante a investigação da reatividade no seio da dispersão (capítulo 2). Foram então traçadas curvas $i \times E$, aplicando-se as mesmas condições experimentais empregadas na seção anterior. A amostra neste caso é uma solução contendo o complexo ferro-tartarato, preparada a partir da mistura estequiométrica de uma solução estoque de Fe^{3+} ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e de uma solução estoque de tartarato ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$). A concentração final na célula eletroquímica foi $0,0015 \text{ mol L}^{-1}$ para o complexo $[\text{Fe}(\text{tar})_3]^{3-}$. Os resultados são apresentados na *Figura 3.9*.

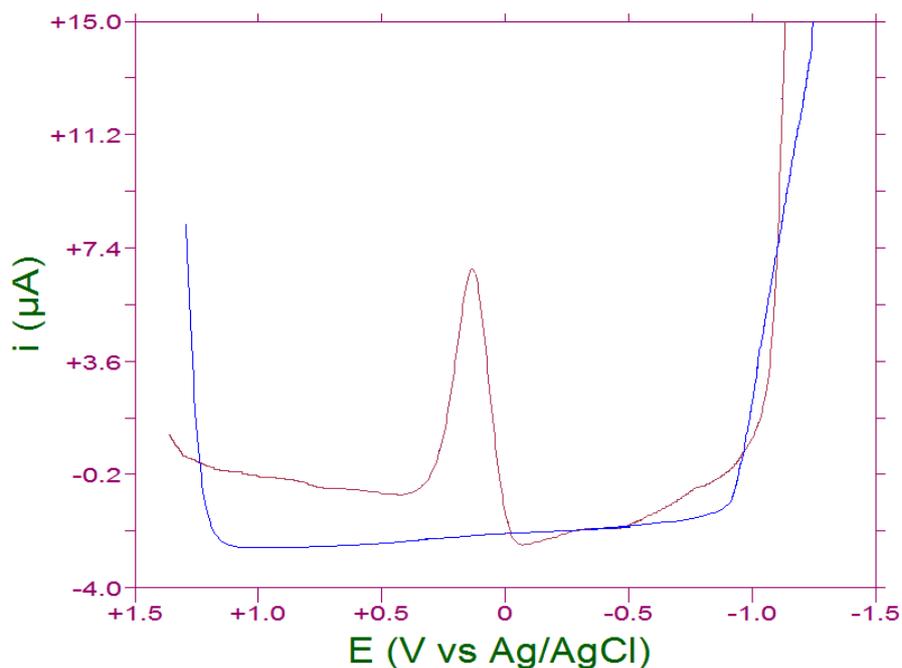


Figura 3.9 - Voltamograma para o complexo $[\text{Fe}(\text{tar})_3]^{3-}$ (linha vermelha); Eletrólito suporte HNO_3 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (linha azul).

Como podemos observar, o par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ tem o seu poder oxidante atenuado em presença do agente complexante de acordo com o deslocamento do potencial de pico na direção catódica. Esta alteração é prevista pelo formalismo de *Nernst*.

3.5) Voltametria do sistema $\equiv\text{Fe}^{3+}/\equiv\text{Fe}^{2+}$ – Eletrocínética das Nanopartículas Magnéticas do tipo EDL-MF na interface eletrodo/dispersão

3.5.1) Ferrita de zinco

Neste trabalho, as primeiras investigações das propriedades eletroquímicas eletródicas dos nanocolóides magnéticos foram feitas através da obtenção de curvas voltamétricas [$i=f(E)$] da amostra a base de ferrita de zinco (ZnFe_2O_4). As condições experimentais foram as mesmas empregadas anteriormente nas abordagens sobre o íon Fe^{3+} em soluções verdadeiras. A célula voltamétrica foi preenchida com 10 mL de HNO_3 1mM e posteriormente

desaerada com $N_{2(g)}$ durante 5 minutos. Em seguida, foram adicionadas sucessivas alíquotas da amostra de ferrita de zinco (LCZn1, $\phi = 6,2\%$) preparada no capítulo 1 e procedeu-se com o traçado dos voltamogramas, que são apresentados na *Figura 3.10*.

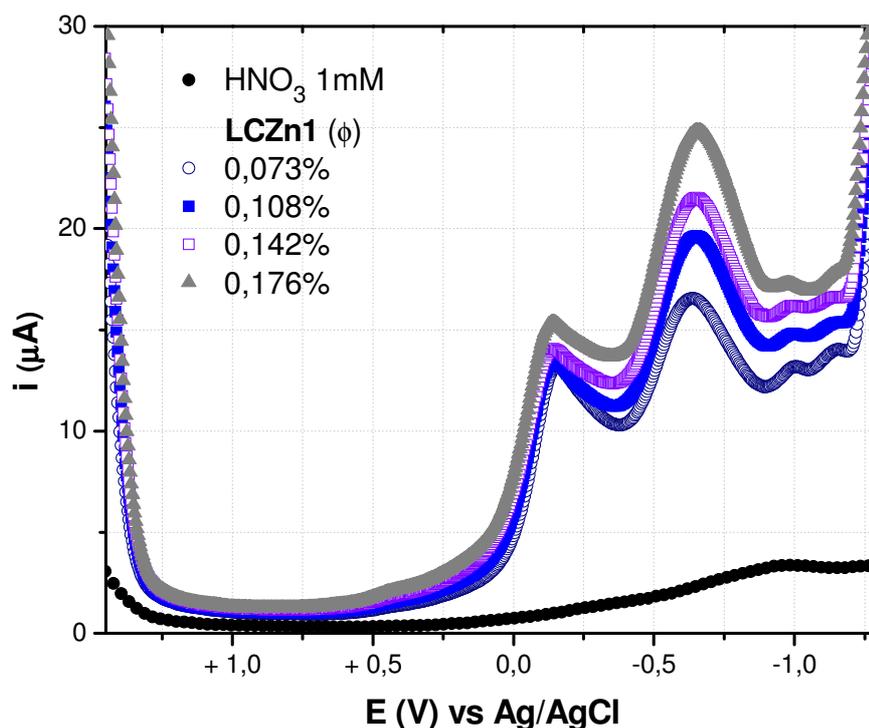


Figura 3.10 - Voltamogramas das adições do EDL-MF a base de ferrita de zinco ($\phi = 6,2\%$). O eletrólito suporte é 10 mL de $HNO_3 10^{-3} mol L^{-1}$.

Como podemos observar, as nanopartículas a base de ferrita de zinco, que constituem o ferrofluido denominado LCZn1, apresentam comportamento eletroativo nas condições experimentais aplicadas. Diferentemente do que foi observado para o sistema Fe^{3+} enquanto solução verdadeira, as nanopartículas apresentam potencial de redução bastante negativo. Seu deslocamento é da ordem de 1 Volt em comparação à redução do íon ferro livre, e corresponde à redução dos íons $\equiv Fe^{3+}$ para $\equiv Fe^{2+}$ presentes no retículo cristalino. A seqüente redução da espécie $\equiv Fe^{2+}$ a $\equiv Fe^0$ não é observada, certamente pela presença do ambiente oxidante proveniente do eletrólito suporte e das limitações do eletrodo de carbono vítreo devido ao muro de redução da água.

Confirmamos ainda, que a corrente de pico é proporcional à concentração de nanopartículas dispersas em meio aquoso ácido, pois a curva de calibração como representada na *Figura 3.11* apresenta um bom coeficiente de correlação de 0,98456.

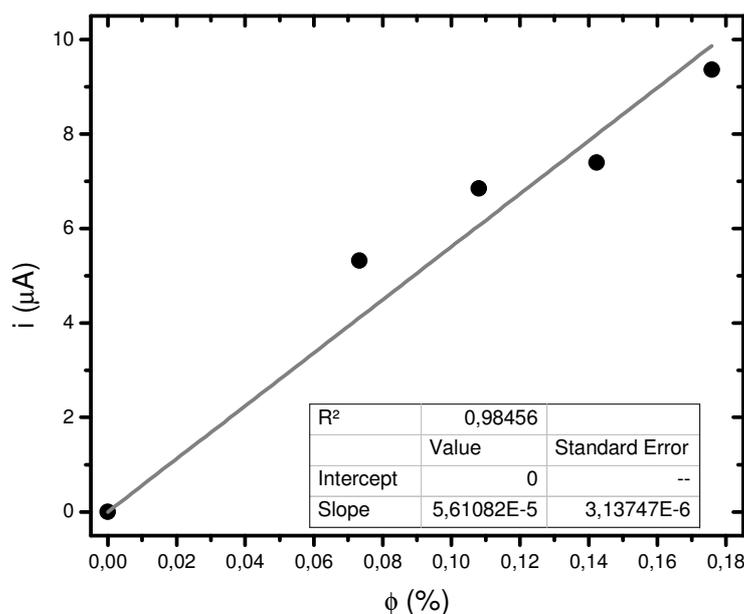


Figura 3.11 – Curva de calibração para a amostra LCZn1.

Ainda pela análise da *Figura 3.10*, não verificamos a presença de Fe^{3+} livre em solução (+0,36V). Contudo, podemos observar um pico a -0,14 V, mas onde não se observa um aumento da corrente de pico de maneira proporcional às adições da amostra de ferrofluido. Assim, podemos associar este pico à presença de impurezas eletroativas no sistema coloidal. Um estudo particular deste pico é efetuado na próxima seção.

3.5.2) Ferrita de cobalto

A *Figura 3.12* apresenta os resultados de curvas $i \times E$ para a amostra CPCo1 referente à ferrita de cobalto preparada no capítulo 1. Não é surpresa que, à luz do modelo *core-shell*, os resultados para a ferrita de cobalto sejam semelhantes àqueles obtidos na seção anterior para a ferrita de zinco. Com

efeito, ambas as nanopartículas estão revestidas de forma idêntica por uma camada superficial de maguemita. Além da ausência de íons Fe^{3+} livre, como consequência, observamos a presença de um pico característico da redução das nanopartículas à $-0,64\text{ V}$ e o mesmo pico à $-0,16\text{ V}$ não relacionado às nanopartículas.

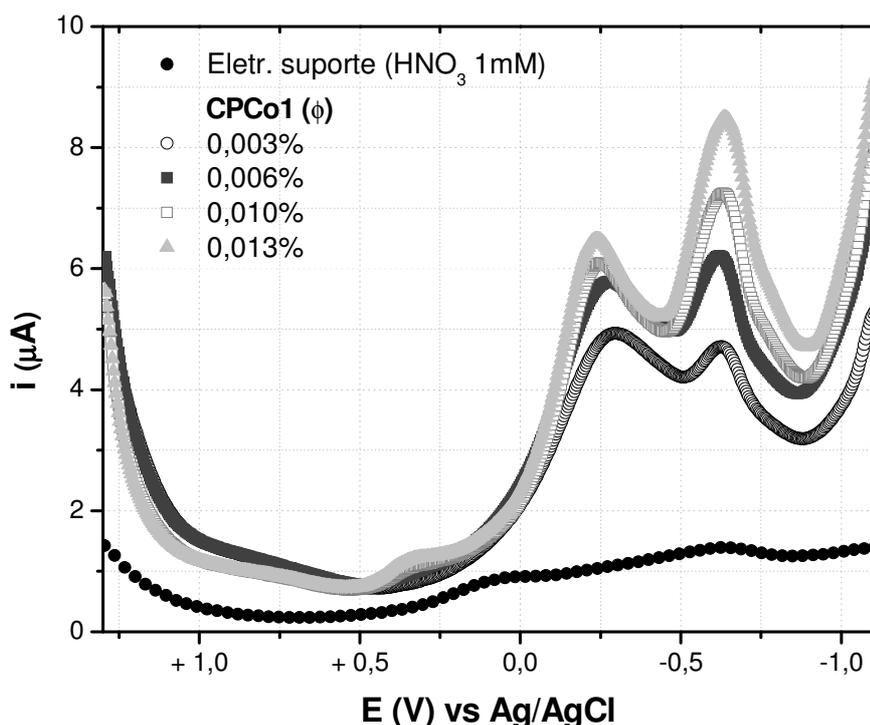


Figura 3.12 - Voltamogramas das adições do EDL-MF a base de ferrita de cobalto ($\phi = 3,26\%$). O eletrólito suporte é 10 mL de $\text{HNO}_3\ 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$.

No sentido de validar as nossas considerações anteriores a respeito do pico a $-0,16\text{ V}$, procedemos ao estudo das curvas $i \times E$ para adições sucessivas de uma solução de nitrato de tetrametilamônio (TMANO_3) com o objetivo de coagular a dispersão coloidal pelo aumento da força iônica do meio. Os resultados são apresentados na *Figura 3.13*.

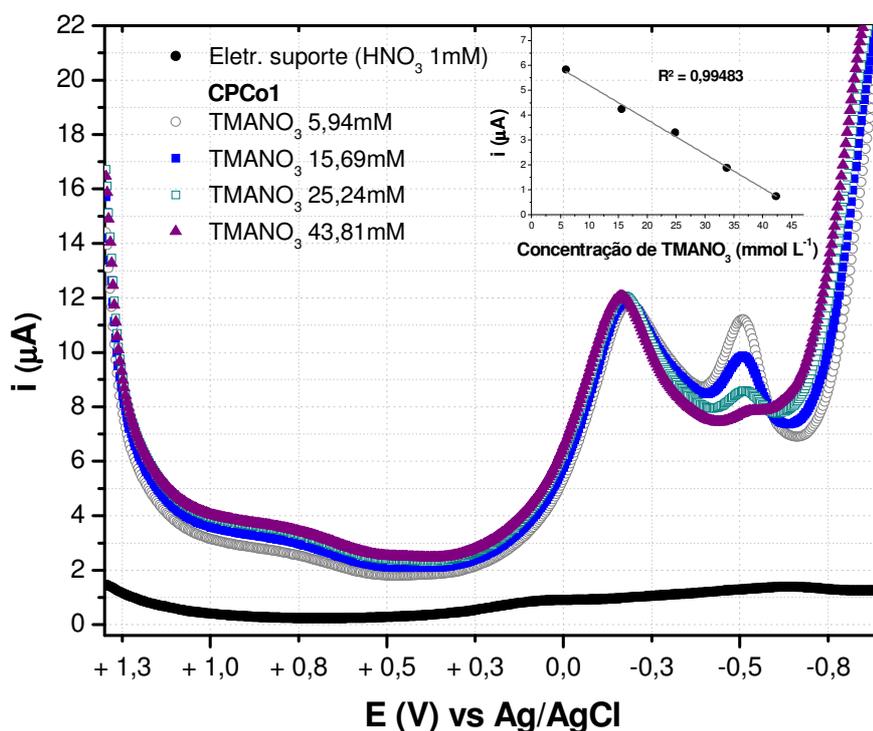


Figura 3.13 - Voltamogramas da amostra a base de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) na presença de TMANO_3 em diferentes concentrações.

Como podemos notar pela análise dos voltamogramas, à medida que aumentamos a força iônica da dispersão, o pico referente às nanopartículas tende a desaparecer devido à coagulação, enquanto o pico a $-0,16$ V permanece, confirmando nossa hipótese anterior. Através do *inset* na Figura 3.13, este fenômeno pode ser quantitativamente visualizado.

Dessa forma, iremos restringir nossas investigações apenas ao pico a $-0,64$ V que corresponde às nanopartículas magnéticas.

3.5.3) Semelhança na reatividade de ferrofluidos compostos por diferentes ferritas

Além das amostras LCZn1 para a ferrita de zinco, e CPCo1 para a ferrita de cobalto, fizemos a mesma investigação voltamétrica nas mesmas condições experimentais anteriores para as amostras LCCu1 para a ferrita de cobre, e

EpFe01 para a maguemita. Os resultados encontrados também apontam para um único pico em torno de -0,65 V referente à eletrólise das nanopartículas, corroborando o modelo *core-shell*, onde independente da composição a superfície externa do grão é composto de uma estrutura tipo maguemita, como visto no capítulo 1. Na *Figura 3.14*, é apresentada uma compilação destes resultados.

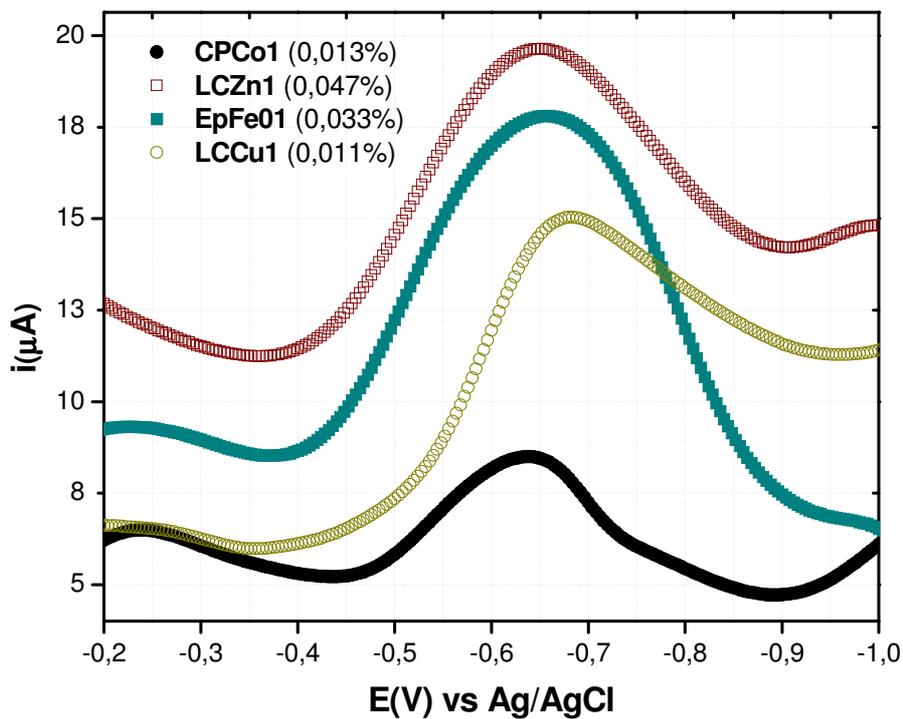


Figura 3.14 - Voltamogramas de EDL-MF de diferentes ferritas e da maguemita.

3.6) Coulometria de uma dispersão coloidal magnética de nanopartículas a base de maguemita

3.6.1) Parâmetros estabelecidos para as medidas de coulometria a potencial controlado

As análises coulométricas foram realizadas em uma célula circular com diâmetro aproximado de 5 cm e capacidade volumétrica de aproximadamente 60 mL. Como descrito na *seção 3.3*, utilizamos como eletrodo de trabalho o mercúrio metálico, um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um fio de platina como eletrodo auxiliar. Este ânodo foi contido em um tubo de vidro com interface sinterizada para evitar o seu contato direto com o analito, e a célula ainda dispunha de uma entrada de gás nitrogênio que proporcionava que as medidas fossem feitas em atmosfera inerte. Nas análises coulométricas da dispersão coloidal magnética, ainda utilizamos o HNO_3 1mmol L^{-1} como eletrólito suporte para manter o pH e a força iônica em condições apropriadas de estabilidade.

3.6.2) Coulometria do ácido pícrico

Com o objetivo de validar as nossas análises coulométricas para as nanopartículas, fizemos inicialmente um estudo coulométrico para o trinitrofenol (ácido pícrico) ¹⁴. Em uma célula coulométrica contendo um poço de Hg como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl como eletrodo de referência, fio de Pt como eletrodo auxiliar e HCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, purgamos o sistema com $\text{N}_{2(g)}$ durante 10 minutos e iniciamos a eletrólise com o potencial catódico fixo em $-0,42\text{ V}$; em seguida, adicionamos 5,0 mL de uma solução estoque de ácido pícrico $0,4068\text{ mmol L}^{-1}$ e procedemos com a sua eletrólise até que a corrente se estabilizasse em valores praticamente nulos.

Como resultado, obtivemos o típico decaimento da corrente eletrolítica em função do tempo, representado na *Figura 3.15*.

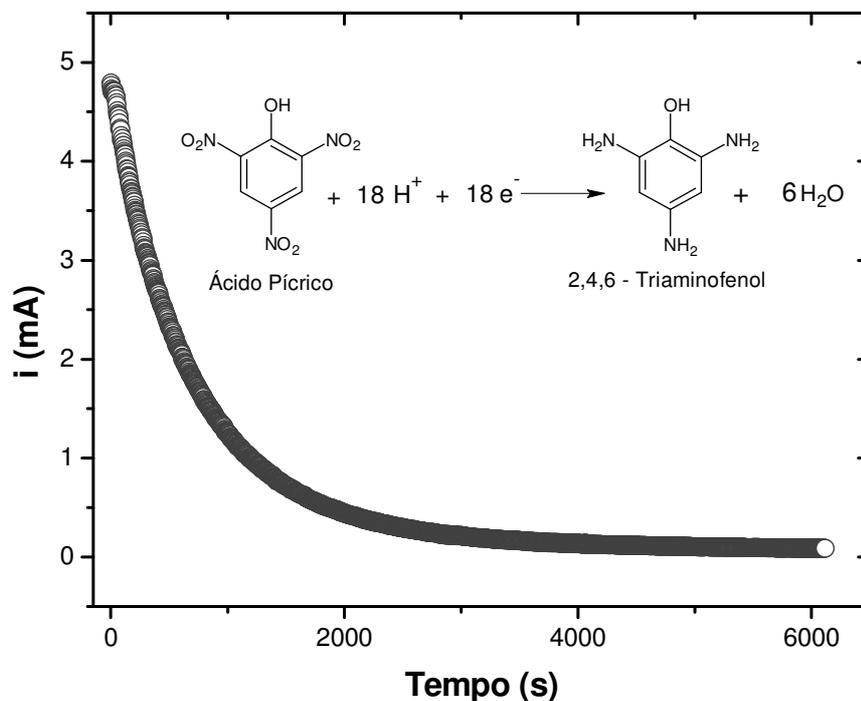


Figura 3.15 – Curva da corrente vs. tempo da coulometria do ácido pícrico e respectiva reação de hidrólise.

A integração da curva $i \times t$ foi feita com o auxílio do *software CV-50W*, onde obtivemos a quantidade de carga necessária para converter todo ácido pícrico em 2,4,6-triaminofenol. Dessa forma, a concentração do analito foi determinada a partir da equação 3.6 e os resultados são apresentados na *Tabela 3.2*:

Tabela 3.2 - Resultados da determinação coulométrica do ácido pícrico.

Corrente inicial (mA)	4,9030
Corrente final (mA)	0,0845
Carga total (C)	4,0291
Carga líquida (C)	3,5122
Concentração referência (mmol L⁻¹)	0,4068
Concentração experimental (mmol L⁻¹)	0,4045

A partir da comparação entre o valor da concentração referência em relação ao valor da concentração experimental, verificamos que a montagem experimental apresenta uma validade satisfatória.

3.6.3) Maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Com base na validação da montagem eletroquímica para análises coulométricas, verificamos que este método é uma ferramenta valiosa para a caracterização quantitativa de substâncias eletroativas, uma vez que podemos determinar de forma eficiente, a quantidade de matéria dessas espécies a partir da aplicação da lei de *Faraday*.

Contudo, precisamos considerar que a análise da matéria condensada, como é o caso das dispersões de nanopartículas magnéticas, contém um número muito elevado de átomos e, portanto, no que se refere às investigações estruturais e quantitativas, devemos apreciar a fórmula cristalográfica no cálculo final com os resultados de coulometria.

Neste sentido, evocamos as determinações estruturais das nanopartículas de maguemita estudadas pela difração de raios-X, que consideram a sua composição homogênea (não *core-shell*) e a estrutura cristaloquímica é representada como: $[\text{Fe}^{3+}]_A [\text{Fe}_{\frac{5}{3}}^{3+} \Delta_{\frac{1}{3}}]_B \text{O}_4$.

As medidas de coulometria foram feitas utilizando-se: poço de Hg como eletrodo de trabalho, referência de Ag/AgCl e fio de platina como eletrodo

auxiliar. O eletrólito suporte (HNO_3 10^{-3} mol L $^{-1}$) foi borbulhado com $\text{N}_{2(g)}$ durante 10 minutos e procedemos com a sua coulometria até corrente constante, em potencial fixado em -0,95 V. Em seguida, foi adicionada uma alíquota de 10 μL da amostra estoque de maguemita ($\phi = 8,28\%$) para procedermos com a sua coulometria. Para aumentar o transporte de massa da dispersão por convecção até o eletrodo de trabalho, o sistema foi mantido sob constante agitação e fluxo de nitrogênio, para evitar a interferência do $\text{O}_{2(g)}$. O resultado da eletrólise é expresso pela curva $i \times t$ da *Figura 3.16*:

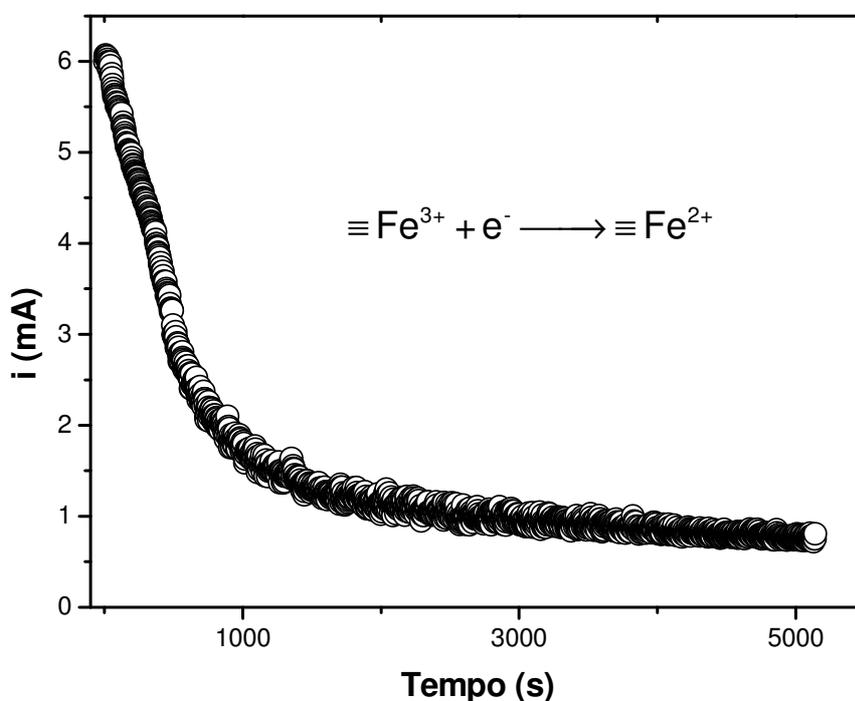


Figura 3.16 - Curva da corrente vs. tempo da eletrólise das nanopartículas de maguemita (amostra EpFe01).

Aplicando-se a lei de *Faraday*, verificamos que a integração da curva da corrente *versus* tempo fornece um valor equivalente de 21,18 μmol s de Fe^{3+} eletrolisados na estrutura da maguemita.

No capítulo 1, apresentamos o resultado da concentração de ferro na amostra de maguemita por espectrometria de absorção atômica, que é 5,18 mol L $^{-1}$. Dessa forma, pudemos determinar a quantidade de matéria (mols de

Fe³⁺) não eletrolisada durante a coulometria. Essa diferença é apresentada na *Tabela 3.3*:

Tabela 3.3 – Determinação da quantidade de matéria de ferro eletrolisado na célula coulométrica a partir da quantidade total de ferro determinada por espectrometria de absorção atômica.

	Quantidade em matéria de ferro
AAS	51,80 μmol
Coulometria	21,82 μmol
Ferro não eletrolisado	29,98 μmol

O processo de obtenção das nanopartículas de maguemita é iniciado pela coprecipitação dos íons Fe²⁺ e Fe³⁺ formando a estrutura da magnetita, que apresenta estrutura do tipo mineral espinélio e possui cátions de ferro divalente e trivalente distribuídos entre os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), representados por:



e observamos, portanto, que a estequiometria dos íons Fe³⁺: Fe²⁺ é de 1:1 nos sítios B.

Então, verificamos que a formação da estrutura maguemita ocorre a partir da oxidação química dos íons ferro divalentes, onde, com a tendência de se manter a eletroneutralidade da estrutura, são inseridos um terço de lacunas nos sítios octaédricos:



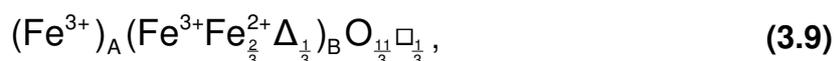
A partir dessas informações, podemos utilizar os resultados determinados experimentalmente para indicarmos a quantidade de ferro que

ocupa cada sítio da nanoestrutura da maguemita, como apresentado na *Tabela 3.4*.

Tabela 3.4 - Distribuição da quantidade de ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina da maguemita.

	Proporção de ferro na estrutura maguemita (%)	Quantidade de matéria de ferro (μmol)
$[\text{Fe}^{2+}]_A[\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}]_B \text{O}_4$	100	51,80
Sítios tetraédricos (A)	37,5	19,42
Sítios octaédricos (B)	62,5	32,38

Portanto, a partir dos resultados apresentados na *Tabela 3.4* e *3.3*, é possível determinar a estrutura cristalográfica das nanopartículas de maguemita após a sua eletrólise:



de onde também podemos calcular o surgimento de lacunas de oxigênio (\square), no sentido de se atender a eletroneutralidade da estrutura¹⁵.

Estes estudos coulométricos apresentados aqui demonstram que a eletrólise das nanopartículas de maguemita não se resume à região superficial, atendendo também o volume da partícula como um todo. Ficou ainda evidente, durante o estabelecimento da composição cristalográfica do produto final de eletrólise, que as reações de oxidação/redução da nanopartícula são também acompanhadas e estão intimamente relacionadas a processos de difusões iônica e gasosa no seio da estrutura sólida.

Referências Bibliográficas

- ¹ Micka, K.; *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1965**, 30.
- ² Heyrovský, M.; Jirkovský, J.; *Langmuir* **1995**, 11, 4288.
- ³ Heyrovský, M.; Jirkovský, J.; Muller, B.R.; *Langmuir* **1995**, 11, 4293.
- ⁴ Heyrovský, M.; Jirkovský, J.; Štruplová-Bartáčkova, M.; *Langmuir* **1995**, 11, 4300.
- ⁵ Heyrovský, M.; Jirkovský, J.; Štruplová-Bartáčkova, M.; *Langmuir* **1995**, 11, 4309.
- ⁶ Dubois, E.; Chevalet, J.; *Langmuir* **2003**, 19, 10892.
- ⁷ Bard, A.J.; Faulkner, L.R.; *Electrochemical Methods*, Wiley: New York, 2001.
- ⁸ Wang, J.; *Analytical Electrochemistry*; VHC: New York, 1994, ch. 2.
- ⁹ Zoski, C.G.; *Journal of Chemical Education* **1986**, 63(10), 910.
- ¹⁰ O'Dea, J. J., Osteryoung, J.; Osteryoung, R. A.; *Anal. Chem.* **1981**, 53, 695.
- ¹¹ Kortz, U; Savelieff, M.G.; Bassil, B.S.; Keita, B; Nadjo, L.; *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 783.
- ¹² Golimowski, J.; Dmowski, K.; *Chem. Anal. (Warsaw)* **1995**, 40, 13.
- ¹³ Vydra, F.; Stulik, K.; Julakova, E.; *Electrochemical Stripping Analysis*, John Wiley & Sons: New York, 1976.
- ¹⁴ Meites, L.; Meites, T.; *Anal. Chem.* **1956**, 28, 103.
- ¹⁵ Golosovsky, I.V.; Tovar, M.; Hoffman, U.; Mirebeau, I.; Fauth, F.; Kurdyukov, D.A.; Kumzerov, Y.A.; *Jetp Letters*, **2006**, 83, 298.

CONCLUSÃO GERAL

CONCLUSÃO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi o de destacar e investigar a reatividade e fenômenos eletrocinéticos de nanopartículas magnéticas carregadas, no seio da dispersão aquosa e na interface eletrodo/dispersão. Este tipo de estudo é de fundamental importância para a compreensão das propriedades físicas e químicas dos fluidos magnéticos e, principalmente, na evolução de novos *designs* de amostras visando aplicações nanobiotecnológicas, no que se refere à estabilidade coloidal, toxicidade, funcionalização, vetorização de drogas, etc.

À luz dos equilíbrios iônicos em meio aquoso descritos na literatura para soluções verdadeiras, foi possível, por associação, descrever o comportamento químico e eletroquímico de óxidos magnéticos do tipo mineral espinélio em condições extremas de área superficial distintas daquelas relacionadas ao material na forma *bulk*.

Técnicas instrumentais como a potenciometria, condutimetria, voltametria e coulometria foram empregadas neste trabalho de dissertação como ferramentas poderosas na investigação dos materiais e fenômenos supracitados.

No capítulo 1, discutimos a preparação das amostras de fluidos magnéticos a base de ferritas do tipo mineral espinélio investigadas nesta dissertação de mestrado. Inicialmente, as nanopartículas magnéticas de maguemita, ferrita de cobre, ferrita de cobalto e ferrita de zinco são sintetizadas quimicamente através do método *bottom-up* de coprecipitação em meio alcalino de uma mistura de sais de Fe^{3+} e sais de Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente, e peptizadas em meio aquoso. A amostra a base de nanopartículas de ferrita de cobre foi também funcionalizada com tartarato. Na determinação da concentração das amostras em fração de volume, procedeu-se as análises químicas levando-se em conta a inhomogeneidade das partículas (modelo *core-shell*). A partir de difratogramas de raios-X para as amostras de ferrofluido supracitadas, foi feita a indexação dos picos característicos através das tabelas ASTM sendo o diâmetro médio calculado a partir da fórmula de *Scherrer* e a estrutura do tipo mineral espinélio confirmada. Clichês de

microscopia eletrônica revelaram uma morfologia que correspondeu a um conjunto de partículas aproximadamente esféricas e sua polidispersão em tamanho associada a uma função matemática do tipo log-normal. Finalmente, foram discutidos aspectos fundamentais relacionados à estabilidade coloidal de um ferrofluido.

No capítulo 2, apresentamos os aspectos básicos da potenciometria e condutimetria na investigação de soluções verdadeiras. Estas mesmas técnicas podem ser usadas na identificação do ponto de equivalência de titulações envolvendo equilíbrios do tipo ácido-base de *Brønsted-Lowry*. Em seguida, a reatividade de nanopartículas a base de cobalto, zinco e cobre foi investigada com as técnicas anteriormente citadas para equilíbrios de aquação, protonação e desprotonação e, finalmente, complexação. A partir de medidas experimentais, foram evidenciados equilíbrios do tipo ácido-base de *Brønsted-Lowry (Two-pK Model)* entre a superfície das nanopartículas magnéticas e o seio da dispersão aquosa. Esta transferência de prótons gera uma densidade superficial de carga elétrica, implicando em uma distribuição de co-íons e contra-íons em torno da nanopartícula (*Electric Double Layer*). A interação entre duplas camadas elétricas explica a estabilidade da dispersão coloidal segundo o modelo físico *DLVO*. Estes mesmo resultados permitiram ainda o estabelecimento de um perfil de densidade superficial de carga elétrica em função do pH, a construção de um diagrama de especiação para a superfície e a determinação das constantes termodinâmicas referentes aos equilíbrios de transferência de prótons. Estes mesmos estudos foram levados a cabo para uma amostra a base de nanopartículas de ferrita de cobre funcionalizadas com tartarato.

Finalmente, no capítulo 3, procuramos, com o auxílio da voltametria e coulometria, investigar a reatividade e fenômenos eletrocinéticos de nanopartículas magnéticas carregadas a base de ferrita de cobalto, zinco, cobre e maguemita na interface eletrodo/dispersão. Demonstramos inicialmente que a voltametria pode identificar qualitativamente e quantitativamente espécies passíveis de oxidação/redução numa interface eletrodo/dispersão. A coulometria permite associar a corrente total de eletrólise à quantidade de matéria envolvida no processo. Primeiramente, estudamos o

comportamento voltamétrico (SWV) de uma solução verdadeira de Fe^{3+} , com a finalidade de comparar os resultados obtidos com os das nanopartículas magnéticas. O par apresentou potencial de redução a $+0,36 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Observamos que na presença de tartarato, o poder oxidante do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ diminui sendo o potencial de pico deslocado na direção catódica. No caso das partículas de ferrita de zinco, apresentam comportamento eletroquímico com potencial de pico a $-0,64 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Diferentemente do íon Fe^{3+} livre em solução, as nanopartículas apresentaram potencial de redução mais negativo, com deslocamento do potencial de pico de cerca de 1 V , nas mesmas condições experimentais. Estes resultados evidenciam que é mais fácil reduzir o ferro livre que o mesmo presente em um retículo cristalino, o que está em ótimo acordo com o mesmo efeito observado no uso de complexantes, isto é, a natureza da atmosfera em torno do íon tem efeito na sua energia livre e, conseqüentemente, no seu potencial eletroquímico, previsto pelo formalismo de *Nernst*. Verificamos, ainda, que a corrente de pico é diretamente proporcional à concentração de nanopartículas, como no caso das soluções verdadeiras. Com relação à variação da composição da nanopartícula magnética, no caso da ferrita de cobalto, de cobre e de maguemita, nenhuma mudança significativa na forma do pico ou do seu potencial foi observada.

Assim como no caso das medidas voltamétricas, procuramos validar as condições ideais para a análise coulométrica a potencial controlado da dispersão coloidal, estudando um sistema clássico como a redução do ácido pícrico. No caso de nanopartículas a base de maguemita, que se caracterizam por estruturas com uma única fase cristalina, os resultados coulométricos obtidos mostraram que a redução $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ não ocorre em toda a estrutura, quando comparados ao teor de ferro total obtido pela análise química. Baseados no processo natural de oxidação da magnetita à maguemita, concluímos que apenas dois terços dos átomos presentes nos sítios octaédricos da estrutura da maguemita foram reduzidos durante a coulometria. Conseqüentemente, foi possível determinar a nova estrutura cristalográfica das nanopartículas: $(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}_{\frac{2}{3}}\Delta_{\frac{1}{3}})_B\text{O}_{\frac{11}{3}}\square_{\frac{1}{3}}$, onde a presença de vacâncias de oxigênio (\square) foi imposta para atingir a eletroneutralidade.

ANEXOS

ANEXO I**Cálculo do número de partículas (N_p)**

O número de partículas magnéticas N_p é calculado a partir da concentração em número de partículas (C_{NP}) e do volume da amostra de ferrofluido (V_{FF}) empregado:

$$N_p = C_{NP} V_{FM} \quad (A1.1)$$

C_{NP} pode ser expresso em função da fração volumétrica (ϕ) a partir da definição:

$$C_{NP} = \frac{\text{Volume total de partículas}}{\text{Volume da dispersão}} = \frac{\text{Volume de uma partícula}}{\pi d^3} = \frac{6\phi}{\pi d^3}, \quad (A1.2)$$

onde d é o diâmetro da partícula. Substituindo-se A1.2 em A1.1, obtemos a expressão para o cálculo do número de partículas, dado por:

$$N_p = \frac{6\phi}{\pi d^3} V_{FM} \quad (A1.3)$$

Dessa forma, a partir da fração volumétrica do ferrofluido, do diâmetro da nanopartícula e do volume de amostra empregado, podemos determinar o número de partículas magnéticas.

ANEXO II

Cálculo da espessura da camada superficial de maguemita no modelo *core-shell*¹

Ferrita de zinco. Amostra: LCZn1

Diâmetro = 7,34 nm

Concentração em quantidade de matéria (Fe) = 3,30 mol L⁻¹

Concentração em quantidade de matéria (Zn) = 0,78 mol L⁻¹

ϕ (fração volumétrica) total = 6,18%

Volume molar do shell² (γ -Fe₂O₃) = 3,20 10⁻² L mol⁻¹

Volume molar do core² (ZnFe₂O₃) = 4,35 10⁻² L mol⁻¹

$$\phi_{\text{core}} = [\text{Zn}]V_{m_{\text{core}}} = 0,78 \times 4,35 \times 10^{-2} = 0,03$$

$$\phi_{\text{shell}} = \frac{[\text{Fe}] - 2[\text{Zn}]}{2} V_{m_{\text{shell}}} = \frac{3,30 - 2(0,78)}{2} 3,20 \times 10^{-2} = 0,03$$

$$\phi_{\text{partícula}} = \phi_{\text{core}} + \phi_{\text{shell}} = 0,06$$

$$\frac{\phi_{\text{shell}}}{\phi_{\text{partícula}}} = 0,45$$

$$\frac{\phi_{\text{core}}}{\phi_{\text{partícula}}} = 0,55$$

$$e = r \left\{ 1 - \left[\left(\frac{1}{\frac{\phi_{\text{core}}}{\phi_{\text{partícula}}} - 1} \right) \frac{n_{\text{core}}}{n_{\text{shell}}} + 1 \right]^{-1/3} \right\} \rightarrow e = 0,72 \text{ nm},$$

onde: n_{core} é o número de átomos por malha no núcleo (ferrita de zinco), que é igual a 24, n_{shell} é o número de átomos por malha na superfície (maguemita), que é igual a 21,3 e r é raio da partícula ($d_{\text{RX}}/2$).

¹ Gomes, J.A.; Sousa, M.H.; Tourinho, F.A.; Aquino, R.; da Silva, G.J.; Depeyrot, J.; Dubois, E.; Perzynski, R.; *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6220.

² Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization*, 2nd ed.; VCH: Weinheim, 2000, ch. 1.