



TESE DE DOUTORADO EM COTUTELA ENTRE A UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
E A UNIVERSIDADE PIERRE ET MARIE CURIE

Área de Concentração:

QUÍMICA ANALÍTICA – PPGQ/UNB: PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

QUÍMICA FÍSICA – ED388: CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE DE PARIS
CENTRE

apresentada por

Cleber LOPES FILOMENO

como requisito parcial para a obtenção do título de

Doutor da Universidade de Brasília e Doutor da Universidade Pierre et Marie Curie

**Dispersões de Nanopartículas Magnéticas do tipo Core-Shell
 $\text{MFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em Solventes Polares: Reatividade Eletroquímica
e o papel da Interface Óxido/Solução nas Propriedades Coloidais**

orientada por : Emmanuelle DUBOIS e Alex F. C. CAMPOS

defesa de tese no dia 14 de dezembro de 2015

diante da banca examinadora composta por:

Elisabeth ANDREOLI de OLIVEIRA	USP – São Paulo/BR	Relatora
Julian OBERDISSE	UM2 – Montpellier/FR	Relator
Sophie CASSAIGNON	UPMC – Paris/FR	Examinadora
Christophe CHASSÉNIEUX	Univ. du Maine – Le Mans/FR	Examinador
Taís A. P. G. COTTA	UnB – Brasília/BR	Examinadora
Sarah I. P. M. N. ALVES	UNIFESP – Diadema/BR	Examinadora
Alex F. C. CAMPOS	FUP/UnB – Brasília/BR	Diretor de tese
Emmanuelle DUBOIS	UPMC – Paris/FR	Diretora de tese



THESE DE DOCTORAT EN COTUTELLE ENTRE L'UNIVERSITE PIERRE ET
MARIE CURIE ET L'UNIVERSIDADE DE BRASILIA

Specialité :

CHIMIE PHYSIQUE – ED388: CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE DE PARIS
CENTRE

CHIMIE ANALYTIQUE – PPGQ/UNB: PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

présentée par

Cleber LOPES FILOMENO

en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie et Docteur de l'Université de Brasília

**Dispersions de nanoparticules magnétiques de type cœur-coquille
 $\text{MFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans des solvants polaires : réactivité
électrochimique et rôle de l'interface oxyde/solution sur les
propriétés colloïdales**

dirigée par : Emmanuelle DUBOIS et Alex F. C. CAMPOS

Thèse soutenue le 14 décembre 2015

devant le jury composé de:

Mme. Elisabeth ANDREOLI de OLIVEIRA	USP – São Paulo/BR	Rapporteur
M. Julian OBERDISSE	UM2 – Montpellier/FR	Rapporteur
Mme. Sophie CASSAIGNON	UPMC – Paris/FR	Examineur
M. Christophe CHASSÉNIEUX	Univ. du Maine – Le Mans/FR	Examineur
Mme. Taís A. P. G. COTTA	UnB – Brasília/BR	Examineur
Mme. Sarah I. P. M. N. ALVES	UNIFESP – Diadema/BR	Examineur
M. Alex F. C. CAMPOS	FUP/UnB – Brasília/BR	Directeur de Thèse
Mme. Emmanuelle DUBOIS	UPMC – Paris/FR	Directrice de Thèse

Dedicado à Laura Filomeno,
esposa preciosa cujos dons e coração me encorajam com amor e dedicação.

“O seu valor muito excede o de finas joias” Pv 31.10b

AGRADECIMENTOS

Esta tese de doutorado foi desenvolvida em cotutela entre a Universidade de Brasília e a Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). O trabalho foi realizado nos laboratórios: Grupo de Fluidos Complexos (GFC/UnB) e PHysico-chimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX/UPMC Paris VI).

Agradeço imensamente à Emmanuelle Dubois pelo acolhimento que me foi concedido durante minha estadia em Paris. Obrigado pelo tema proposto e pelo contínuo suporte dado a mim durante esse longo período. Sua dedicação e destreza com o trabalho me inspiram imensamente ao aprendizado e ao apreço pela ciência. Sua gentileza e entusiasmo fazem do ambiente de trabalho um local muito acolhedor.

Sou também muito honrado e grato por ter trabalhado com o Prof. Francisco Tourinho, que faleceu nos últimos meses deste trabalho deixando muitas saudades. Sua personalidade bem humorada e sua influência em minha formação acadêmica serão sempre lembradas com muito afeto. O caminho trilhado por mim até aqui certamente não seria o mesmo sem ele.

Agradeço aos rapporteurs Julian Oberdisse e Elisabeth Oliveira que aceitaram o encargo de julgar a tese e relatar os seus detalhes, contribuindo profundamente para a consolidação deste trabalho. De forma semelhante, agradeço a Sarah Alves, Sophie Cassaignon e Christophe Chassénieux pelo longo deslocamento até Brasília para compor a banca e pela disponibilidade de julgar este trabalho. Taís Cotta, muito obrigado pelas contribuições dadas desde a qualificação e pelo apoio especial nesses últimos meses.

Eu agradeço aos professores Jérôme Depeyrot, Renata Aquino e Alex Campos que me apoiaram e orientaram de uma maneira muito especial nesses últimos meses, mesmo compartilhando a surpresa e a tristeza pela perda do nosso querido Tourinho.

Agradeço particularmente aos meus colegas de laboratório do GFC (Priscilla Coppola, Franciscarlos Silva, Leonardo Castro...) e do PHENIX (Amandine Anfry, Caterina Dolce, Xudong Zhao...), esses anos seriam mais difíceis sem vocês por perto. Também sou muito grato pelo apoio e conselhos dados pelos experientes amigos Véronique Peyre, Jean Chevalet e Régine Perzynski, mesmo de longe vocês me orientaram e motivaram continuamente.

Sou grato a todos os meus colegas de trabalho na CAIQ/UnB por todo o suporte e compreensão durante todo o doutorado, especialmente a: Luiz Benedito, Arilson Lehmkuhl, José Alves Dias e Fernando Sodré. Obrigado também aos colegas do IQ Luciana Diniz e Jurandir Souza.

Agradeço de uma maneira muito especial à minha família da Igreja Presbiteriana Semear por me lembrarem constantemente de que nenhuma satisfação neste mundo pode ser comparada ao que haveremos de experimentar na vida eterna com Jesus Cristo. Amo todos vocês. Agradeço também à minha mãe, irmã e avô.

Daniel e Talita Torres, Helder e Adriana Nozima, obrigado pelo suporte de perto e de longe.

Laura, obrigado por todo o carinho, compreensão, por me encorajar virtuosamente. Amo você.

RESUMO

Dispersões de nanopartículas (NPs) magnéticas em solventes polares são materiais nanoestruturados cujas propriedades têm inspirado inúmeras aplicações, dentre elas, biomédicas, industriais e termoelétricas, pois possibilitam a obtenção de materiais biocompatíveis e estáveis em longo prazo na presença de espécies iônicas. Também conhecidos como ferrofluidos (FFs), esses sistemas são geralmente dispersões coloidais magnéticas de NPs de ferritas do tipo espinélio, as quais podem ser estabilizadas devido à repulsão eletrostática. Nesses sistemas, a compreensão da interface entre as NPs e o solvente carreador é um ponto chave, o qual governa as interações entre partículas, a nanoestrutura e muitas outras propriedades importantes para suas aplicações. No presente estudo, investigamos a reatividade eletroquímica na interface de NPs de ferritas do tipo *core-shell* $MFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ (M = Fe, Co, Mn, Cu ou Zn) em meio aquoso pela eletrólise na superfície de um eletrodo de trabalho. As técnicas de voltametria de onda-quadrada e de eletrólise por coulometria a potencial controlado foram utilizadas nesses sistemas eletroativos não convencionais para evidenciar a efetividade da composição da camada superficial de maguemita ($γ-Fe_2O_3$), cuja função primordial é garantir a estabilidade termodinâmica das NPs em meio ácido. Apresentamos também um novo processo de elaboração de FFs baseados em maguemita em solventes polares, testado em água e então aplicado ao dimetilsulfóxido (DMSO). A partir do ponto de carga nula (PZC), as NPs foram carregadas eletrostaticamente por um processo controlado de adição de ácido ou base. Esse procedimento sistemático permitiu um melhor controle do estado de superfície das NPs, ou seja, a natureza das cargas e dos contra-íons, bem como a quantidade de eletrólito livre em dispersão. Muitas dispersões estáveis foram obtidas devido à repulsão eletrostática, também em DMSO, e com concentrações de eletrólitos entre 20-40 mM. Técnicas de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) e difusão dinâmica da luz (DLS) são aplicadas para entender as nanoestruturas e quantificar as interações entre partículas. Efeitos de íons específicos são evidenciados bem como a forte influência da interface sólido/líquido na migração das NPs em um gradiente térmico, quantificado pelo coeficiente Soret.

ABSTRACT

Dispersions of magnetic nanoparticles (NPs) in polar solvents are nanostructured materials, the properties of which have been inspiring many applications, to cite a few, biomedical, industrial and thermoelectrical ones, since they enable biocompatible and long-term ionically stable materials. Also called ferrofluids (FFs), these systems are usually colloidal dispersions of magnetic spinel ferrite NPs, which can be stabilized thanks to electrostatic repulsion. Therefore, a good understanding of the interface between NPs and the carrier solvent is a key point, which governs the interparticle interactions, the nanostructure and many other applicative properties. In the present study, we studied the interfacial electrochemical reactivity of core-shell ferrite $M\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}$ or Zn) NPs in aqueous medium by the NPs electrolysis at a working electrode surface. Square-wave voltammetry and potential controlled coulometry techniques are used on these non-conventional electroactive systems in order to evidence the effective composition of their superficial maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) layer, which one the main function is to ensure the thermodynamical stability of NPs in acidic medium. We also present a new process for the elaboration of maghemite based FF in polar solvents, tested in water and then applied here to dimethyl sulfoxide (DMSO). Departing from the point of zero charge (PZC), the NPs are charged in a controlled way by adding acid or base. This pathway enables to better control the surface state of the NPs, i.e. the charge and the counter-ions nature, as well as the amount of free electrolyte in the dispersion. Stable dispersions are obtained thanks to electrostatic repulsion, also in DMSO and with electrolyte concentrations up to 20-40 mM. Small Angle X-ray (SAXS) and Dynamic Light (DLS) Scattering technics are applied to understand the nanostructure and quantify the interparticle interactions. Specific ionic effects are evidenced as well as the strong influence of the solid/liquid interface on the migration of the NPs in a thermal gradient, quantified by the Soret coefficient.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
ÍNDICE	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xiii
INTRODUÇÃO GERAL	1
Referências	9
Capítulo 1 – Contexto	12
1.1. Dispersões Coloidais	13
1.2. Forças Externas	13
1.3. Energias de Interação Entre Partículas	13
1.3.1. Interações Atrativas de van der Waals	14
1.3.2. Interações Atrativas Entre Dipolos Magnéticos	15
1.3.3. Repulsão Estérica.....	16
1.3.4. Repulsão Eletrostática.....	18
1.3.5. Descrição da Dupla Camada Elétrica em Partículas Coloidais	19
1.3.6. Carga Estrutural, Carga Efetiva e Potencial Zeta	24
1.4. Teoria DLVO	26
1.5. Estabilização Eletrostática em Solventes Orgânicos Polares	29
1.6. Coloides de Nanopartículas de Maguemita	33
1.7. Termoeletricidade	33
1.7.1 Importância da Termoeletricidade	34
1.8. Referências	36
Capítulo 2 - DMSO	38
2.1. Dimetilsulfóxido (DMSO)	39
2.2. Caracterização do DMSO Puro e Soluções	42
2.2.1. Dosagem da Água por Titulação Coulométrica Karl Fischer	42
2.2.2. Medidas do pH no DMSO	44
2.2.3. Condutividade das Soluções DMSO (e aquosas).....	47

2.3.	Diálise no DMSO	49
2.4.	Referências	53
Capítulo 3 – Materiais e Métodos		55
3.1.	Materiais	56
3.2.	Síntese de Ferrofluidos Precursores em Água:.....	57
3.2.1.	NPs de Maguemita	57
3.2.2.	NPs de Ferritas Core-shell ($MFe_2O_4@ \gamma - Fe_2O_3$).....	58
3.3.	Voltametria de Onda-Quadrada.....	59
3.4.	Eletrólise por Coulometria a Potencial Controlado	60
3.5.	Magnetização de Ferrofluidos	61
3.6.	Preparação de Ferrofluidos Ácidos e Básicos Com Diferentes Contra- Íons	63
3.7.	Funcionalização da Superfície com o Ligante Citrato.....	64
3.8.	Preparação de Ferrofluidos Ácidos, Básicos e Neutros em DMSO	65
3.9.	Microscopia Óptica	68
3.10.	Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)	68
3.11.	Ultracentrifugação	69
3.12.	Mobilidade Eletroforética.....	71
3.13.	Difusão Dinâmica da Luz	72
3.14.	Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo.....	74
3.14.1.	Intensidade Experimental e Intensidade Absoluta	78
3.14.2.	Fator de Forma e Fator de Estrutura	78
3.14.3.	Cálculo do Comprimento da Densidade de Espalhamento e do Contraste	80
3.15.	Espalhamento Rayleigh Forçado (RFS).....	81
3.16.	Referências	83
Capítulo 4 – Electrochemical Reduction of Core-Shell Ferrite Magnetic Nanoparticles		86
4.1.	Introduction.....	86
4.2.	Experimental Section	89
4.2.1.	Reagents	89
4.2.2.	Synthesis of Electrostatically Stabilized Aqueous Ferrofluids.....	89
4.2.3.	X-Ray Powder Diffraction (XRD), TEM and HRTEM	91

4.2.4.	Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS) and Chemical Core-Shell Model	91
4.2.5.	Square-Wave Voltammetry (SWV)	92
4.2.6.	Bulk Electrolysis: Controlled Potential Coulometry	92
4.3.	Results and Discussion	93
4.3.1.	Structural characterization and mean diameter determination – XRD and TEM/HRTEM	93
4.3.2.	Chemical Analysis of Ferrite NPs	95
4.3.3.	Square-Wave Voltammetry (SWV)	95
4.3.4.	Electrolysis with Controlled Potential Coulometry	99
4.4.	Conclusions	101
4.5.	Acknowledgments	103
4.6.	References	104
Capítulo 5 – Electrostatically Stabilized Magnetic Liquids in Dimethyl Sulfoxide		109
5.1.	Introduction	109
5.2.	Experimental Section	111
5.2.1.	Materials	111
5.2.2.	Synthesis of Precursors Magnetic Liquids in Water	112
5.2.3.	Techniques	112
5.3.	Results	116
5.3.1.	Size and Magnetic Properties	116
5.3.2.	Changing of NPs Counter-ions	118
5.3.3.	NPs' Charge	121
5.3.4.	SAXS	123
5.3.5.	DLS	127
5.3.6.	Rayleigh Forced Scattering	130
5.4.	Discussion	131
5.5.	Conclusions	135
5.6.	Acknowledgments	136
5.7.	References	137
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS		142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Valores limites dos raios dos eletrólitos em diferentes solventes (DMSO: dimetilsulfóxido; DMF: dimetilformamida; DME: dimetiléter.	32
Tabela 2.1. Propriedades do DMSO.....	41
Tabela 3.1. Parâmetros apresentados para análise DLS.	74
Tabela 3.2. Comprimentos de densidade de espalhamento (SLD) e contrastes $(\Delta\rho)^2$ entre maghemita e solvente em SAXS.....	81
Table 4.1. Experimental results arising from physicochemical analysis of the samples investigated. d_{XRD} is the XRD mean diameter. ϕ_{NP} is the volume fraction of FFs. ϕ_s/ϕ_{NP} is the ratio of the volume fraction of maghemite shell to the total volume in heterogeneous core-shell NPs, t_{sh} is the thickness of the superficial layer.	95
Table 4.2. Peak potentials for all samples investigated in this work compared to the values obtained for iron (III) nitrate ($Fe(NO_3)_3$) and iron (III) citrate (Fe^{3+} -Cit).....	97
Table 4.3. Characteristics of electrolyzed ferrites NPs. $n_{Fe^{3+}}$ corresponds to the total amount of iron added to the electrolysis cell, $n_{Fe^{2+}}$ is the total amount of reduced iron, V_{EL}/V_{NP} is the ratio of reduced NP per its total volume and t_{EL} is the thickness of an electrochemical reduced shell.....	101
Table 5.1. Dimensional and magnetic characteristics of precursors FFs samples investigated with magnetization and SAXS. d_0^{mag} (resp. d_0^{saxs}) and σ (resp. σ_{saxs}) are the size characteristics of the lognormal distribution extracted from magnetization (resp. SAXS) measurements; d_w^{saxs} is the weight average diameter, R_g the radius of gyration and m_s the magnetization of the material (see text for details).....	118
Table 5.2. Ionic strength and surface charge characteristics of FF samples in acid (A), alkaline (B) or neutral (N) medium with nitrate (NO_3^-), perchlorate (ClO_4^-), or tetrabutylammonium (TBA^+) counter-ions in water (W) or DMSO (D) solvent; Minimum amount of water calculated in the DMSO dispersions; Free counter-ion concentrations $[X^\pm]$ and number of X^\pm per NP's surface determined from supernatants conductivity K ;	

Zeta potential (ζ) and effective charge deduced from electrophoretic mobility of charged particles (see text for details). 121

Table 5.3. Diffusion coefficient $D_{t,0}$ at infinite dilution from DLS, corresponding hydrodynamic radii (R_H) and thermodynamic coefficients (K_T) determined from SAXS and K_D from DLS. Φ_{max} is the highest volume fraction available for the sample, d_{max} the distance associated with the peak of the structure factor, d_{av} the average distance between particles assuming an homogeneous distribution, λ_{saxs} the interaction length (see text for details). Soret coefficient S_T measured at Φ_{max} except for A-NO₃-W (*) for which $\Phi=1.94\%$ 125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Interações magnéticas entre duas partículas.....	16
Figura 1.2. Estabilização de partículas coloidais por repulsão estérica.....	17
Figura 1.3. Dispersão coloidal de partículas carregadas.....	18
Figura 1.4. Representação da Dupla Camada Elétrica (EDL) pelos modelos de Helmholtz (a) e de Stern (b). Reproduzida e adaptada da referência [2].	20
Figura 1.5. Perfil da concentração de contra-íons e co-íons próximos a uma superfície negativamente carregada. Reproduzida e adaptada da referência [2]......	22
Figura 1.6. Esquema de ilustração da estrutura da dupla camada elétrica e o potencial elétrico próximo à superfície sólida de uma partícula carregada.	26
Figura 1.7. Perfis de energias em função da distância para a interação global DLVO. A energia é proporcional à área de interação e D é a distância entre duas superfícies que interagem. Reproduzida e adaptada da referência [2].	27
Figura 1.8. Componentes atrativas e repulsiva do potencial global de interação DLVO estendido (X-DLVO) em função da distância entre duas partículas magnéticas. Reproduzida e adaptada da referência [25].	29
Figura 1.9. Perfil da repulsão em função da constante dielétrica. Reproduzida e adaptada da referência [26].	30
Figura 1.10. Evolução da constante de dissociação (K_D) em função de ϵ e do raio iônico (r). Reproduzida e adaptada da referência [26].	32
Figura 2.1. Estrutura da molécula de dimetilsulfóxido.	42
Figura 2.2. Equipamento para análise coulométrica Karl Fischer.	44
Figura 2.3. Eletrodo de referência para sistemas DMSO.	45
Figura 2.4. Montagem para medidas de pH e curva de calibração no DMSO.....	46
Figura 2.5. Curvas de calibração em função do pKa para o APTS.	47

- Figura 2.6.** Curvas de calibração da condutividade em função da concentração em água e em DMSO: (a) ácido perclórico, (b) hidróxido de tetrabutilamônio e (c) citrato de sódio e citrato de tetrabutilamônio. 48
- Figura 2.7.** Representação do processo de osmose que ocorre através de uma membrana semipermeável. As moléculas de solvente e os íons do soluto permeiam a membrana até que aja um equilíbrio das pressões osmóticas externa e interna. 50
- Figura 2.8.** Variação da condutividade do banho (DMSO) durante a diálise de ácido perclórico 0.1 mol L⁻¹ em DMSO. 51
- Figura 3.1.** Aparato experimental utilizado para medidas voltamétricas. Esquerda: célula C3 para análises com eletrodo de trabalho sólido de carbono vítreo GCE. Direita: célula CGME para análises de voltametria com eletrodo de trabalho de mercúrio gota pendente HDME. Centro: representação do potenciostato utilizado para controlar as células voltamétricas e a eletrólise por coulometria a potencial controlado. 59
- Figura 3.2.** Curvas $M \times H$ que representam o comportamento magnético de dois diferentes ferrofluidos ácidos baseados em nanopartículas precursoras de maguemita: P1 e P2. 61
- Figura 3.3.** Curvas de distribuição log-normal em tamanho $P(d)$ para as nanopartículas que baseiam a amostras precursoras P1 (verde) e P2 (preto). 63
- Figura 3.4.** Ânion citrato. 65
- Figura 3.5. Esquema representativo dos processos de elaboração de ferrofluidos em DMSO (A) meio ácido ou básico e (B) meio neutro com NPs revestidas com citrato. ... 67
- Figura 3.6.** Ultracentrífuga utilizada para a separação de NPs em amostras de ferrofluido aquoso e em DMSO. 69
- Figura 3.7.** Ferrofluido em DMSO após ultracentrifugação e sua redispersão com o auxílio de banho ultrassom. A formação de picos é também uma forma de identificar que o coloide está altamente concentrado. 70
- Figura 3.8.** Sequência de preparação do porta-amostra para análise de SAXS (ver texto). 77

Figura 3.9. Típica imagem 2D de espalhamento SAXS de amostras de ferrofluido. 77

Figure 4.1. (a) X-ray powder diffraction patterns of core-shell maghemite, Co-, Mn-, Cu- and Zn- ferrites based NPs. The interplanar spacing positions for cubic spinel crystalline structure were extracted from PDF-2: 00 004 0755. (b, c): Typical TEM (a) and high-resolution HRTEM (b) images of core-shell ferrite NPs for sample Cu-NP. (d) is the normalized histogram of the NP size distribution deduced from transmission electron microscopy (TEM) measurements together with its corresponding Fourier Transform. 94

Figure 4.2. (a) Square-wave voltammograms performed on a glassy carbon electrode (GCE) with cobalt ferrite NPs. The dashed line corresponds to the supporting electrolyte $[\text{HNO}_3] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, the green lines to the successive additions of Co-NP based FF; inset shows the linearity of peak currents in different volume fractions; (b) Comparison of the electrochemical behavior with reduction of superficial $\equiv\text{Fe}^{3+}$ in Co NP, Mn NP and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NP}$ (see text for details). 96

Figure 4.3 Square-wave voltammograms of Co-NP-Cit sample for three volume fraction of NPs. The inset displays the peak current as a function of ϕ_{NP} . On the right side, schematic representation of the NPs surface reduction for the same sample..... 98

Figure 4.4. Curves current-time obtained by the electrolysis of diluted acid FFs ($\phi = 0.02\%$) through controlled potential coulometry performed on a mercury pool working electrode and supporting electrolyte $[\text{HNO}_3] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Red line corresponds to the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP and black line to the Co-NP.. 100

Figure 5.1. Centrifugation tubes before (left), and after (right) separation. The tube in the middle shows an intermediate state. At the bottom of the tube, the highly concentrated ferrofluid obtained can be re-diluted in solvent if necessary. 115

Figure 5.2. SAXS structure factors $S(Q, \Phi_{\text{NP}})$ of different NPs interfaces. (a) Aqueous acid dispersions. Inset: (circles: NO_3^- ; triangle: ClO_4^-) experimental osmotic compressibility χ versus effective volume fractions (Φ_{eff}) fitted by Carnahan-Starling formalism for hard spheres (line). (b) Acid DMSO dispersions of different ionic strengths. (c) Citrated NPs in water and in DMSO and alkaline DMSO dispersion. 124

Figure 5.3. Autocorrelation functions $g_1(t)$ versus correlation time t obtained from DLS measurements on (left) the aqueous citrate sample N-TBA-W and (right) the acid DMSO sample A-ClO₄-D1 for different volume fractions. Insets show the evolution of the diffusion coefficients D_t versus Φ ; solid lines correspond to the fit of D_t at low Φ to determine $D_{t,0}$ and K_T^{DLS} and the dashed lines correspond to the calculated collective translational diffusion coefficient (D_t) with K_T obtained from SAXS measurements (hypothesis $K_F=6.55$). See text for details. 128

INTRODUÇÃO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL

As nanotecnologias compreendem uma área de conhecimento que envolve múltiplos ramos de pesquisas e aplicações de materiais cujo eixo comum é a dimensão dos objetos. Em uma definição mais universal, trata-se de tecnologias de fabricação e manipulação de materiais cuja escala de tamanho é da ordem de grandeza da distância entre átomos ou entre moléculas. A drástica redução de tamanho nesses materiais para dimensões nanométricas acarreta a manifestação de efeitos e propriedades físicas e químicas extraordinárias, não observadas em materiais maciços com escala macrométrica. Na realidade, as particularidades da escala nanométrica refletem-se de uma maneira especial como novas propriedades que se manifestam em escalas superiores, tais como rigidez, superparamagnetismo, alta condutividade elétrica, etc. Dessa forma, as tecnologias em nanoescala permitem o aprimoramento das qualidades de um determinado material ou mesmo a elaboração de materiais com propriedades absolutamente novas.

Os diversos ramos de pesquisas têm mostrado que a influência da nanotecnologia nos próximos anos deve abranger praticamente todos os aspectos do nosso cotidiano. Alguns setores devem ter maiores impactos como indústria, medicina, novos sistemas computacionais e sustentabilidade. Apesar de muitas dessas tendências estarem interconectadas, todas carregam promessas de rápido progresso. Dentre as principais tendências da nanotecnologia, destacam-se (i) o aprimoramento na construção de nanomateriais altamente resistentes, onde as próximas gerações de objetos baseados em grafeno e nanotubos de carbono devem ser aprimoradas com novas estruturas ainda mais leves e resistentes, se tornando mais comuns em carros, bicicletas e equipamentos esportivos; (ii) a expansão dos processos de produção deve tornar os nanomateriais mais acessíveis de maneira a contribuir à resolução de problemas de produção e estocagem de alimentos, água e energia; (iii) o aumento da comercialização de nanomateriais, com avanços significativos na tecnologia de fabricação de nanotubos de carbono, bem como a redução de custos devido à economia de escala; (iv) as soluções para sustentabilidade, aumentando o emprego de

nanomateriais para o armazenamento e conversão eficientes de energia: o controle termodinâmico de reações entre sólidos através da redução de tamanho à nanoescala contribui para melhorar os materiais que armazenam energia como baterias e supercapacitores; (v) a nanomedicina, que já vem sendo considerada por muitos a mais fascinante aplicação de nanotecnologia, onde avanços têm sido feitos em áreas de diagnósticos e tratamentos. O desenvolvimento de terapias que utilizam combinações de nanopartículas de metais ou de óxidos metálicos para destruir células cancerosas com aquecimento local, provocando a destruição de tumores com o mínimo de danos a tecidos adjacentes.

No contexto de aplicações biomédicas, as nanopartículas magnéticas (NP) têm ganhado amplo espaço em pesquisas com hipertermia magneto-induzida para tratamentos de câncer.¹⁻⁵ A funcionalização de NPs permite a obtenção de sistemas biocompatíveis quando estes são formados por dispersões, por exemplo, cujos valores de pH sejam intermediários, tornando-os interessantes para propósitos em nanobiotecnologia. Dentre essas utilidades, também se destacam a vetorização de drogas^{6,7} e a utilização de NPs magnéticas como agentes de contraste em ressonância magnética nuclear.⁸⁻¹⁰

De fato, assim como o leque de pesquisas e aplicações de nanomateriais cujo eixo principal é a escala nanométrica, as propriedades magnéticas de nanopartículas também ampliam suas funções e potencialidades em inúmeras áreas.

Do ponto de vista de aplicações tecnológicas e industriais, NPs magnéticas são destinadas à construção de equipamentos de micro-ondas, sistemas de refrigeração e de fluidos magnéticos ultraestáveis. São ainda amplamente empregadas nas áreas de semicondutores, computacional e alto-falantes^{11,12} por seus benefícios técnicos. Suas aplicações típicas incluem: selos,¹³ rolamentos,¹⁴ amortecedores e transmissores de calor.¹⁵ Podem ser integrados ou associados a outros materiais, podendo modificar propriedades mecânicas e conferir propriedades magnéticas.¹⁶

Em aplicações ambientais, NPs magnéticas podem ser utilizadas na remoção de poluentes de águas residuais, como metais pesados, radionuclídeos¹⁷ e compostos orgânicos.¹⁸ Dependendo da natureza química do poluente, as NPs podem ser integradas a matrizes poliméricas, como as de alginato,¹⁹ ou ser funcionalizadas com ligantes específicos, que propiciam uma alta taxa de adsorção dos poluentes.^{20,21} Dessa forma, sob a ação de um campo magnético externo, as nanopartículas carregadas com os poluentes são separadas dos efluentes aquosos, que serão posteriormente tratados.

A produção de NPs magnéticas teve início nos anos 1960, quando eram obtidas através de procedimentos mecânicos de moagem de materiais magnéticos na forma maciça até dimensões nanométricas (método *top-down*).^{22,23} Em geral, a magnetita (Fe_3O_4) era fragmentada na presença de agentes estabilizantes durante muitas semanas para alcançar o tamanho mínimo de NPs. Naquele mesmo período, foram elaboradas as primeiras dispersões de NPs magnéticas em um líquido carreador, conhecidas como ferrofluidos (FFs). Desde então, esses novos materiais despertaram grande interesse devido à oportunidade que oferecem de se examinar o acoplamento entre magnetismo e hidrodinâmica. Os primeiros estudos sobre a hidrodinâmica de FFs foram sugeridos por Rosensweig (1967),^{24,25} em cujo trabalho foi apresentada uma série de equações que descrevem o movimento dos FFs, conhecida como ferrohídrodinâmica.^{16,26} Esses estudos foram expansivamente desenvolvidos por Shliomis (1972)^{27,28} e se tornaram bases teóricas para a maioria das pesquisas subsequentes em FFs.

Com o avanço das pesquisas sobre os métodos de preparação de NPs magnéticas, na década de 1980 foi introduzido um método químico de condensação de cátions metálicos para elaboração de ferritas magnéticas (método *bottom-up*).²⁹ Desde então, esse método tem sido preferencialmente empregado devido às diversas vantagens que apresenta frente ao método predecessor. Através da síntese química, muitas características das NPs podem ser agora cuidadosamente controladas, tais como: tamanho, polidispersão e forma. Esse novo método tem sido empregado de acordo com interesses específicos e tem possibilitado a estabilização de FFs por meio de

repulsões eletrostáticas entre as NPs. De fato, pelo método antigo de moagem, as repulsões entre NPs eram categoricamente originadas de efeitos de impedimento estérico e exclusão de volume, sendo que a utilização de polímeros ou surfactantes no revestimento da superfície da partícula era indispensável. No método *bottom-up*, a utilização de aditivos para que haja repulsões entre as partículas já não é mais necessária, pois nesse método a repulsão é mediada por interação eletrostática, o que exige a utilização de solventes polares como meio de dispersão. Além da magnetita, as primeiras propostas de estabilização de NPs em meio aquoso foram com a maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).²⁹⁻³² De forma semelhante, outros estudos³³ remodelaram o método *bottom-up* para a elaboração de NPs de ferritas mistas, com outros metais bivalentes (CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , ou NiFe_2O_4).³⁴⁻³⁷

A síntese química propicia a obtenção de NPs cujas composições sejam ferritas em sua forma bruta, ou seja, partículas nuas sem aditivos. Esse controle da superfície é um importante ponto de partida que permite explorar tanto a funcionalização das NPs com inúmeras espécies químicas como a dispersão de ferritas em meio aquoso fortemente ácido com o auxílio de camadas superficiais estáveis. Por esses motivos, inúmeras dispersões aquosas tem sido preparadas em pHs ácidos, básicos e neutros, apresentando estabilidade a longo prazo.

Os materiais investigados neste trabalho são baseados em NPs magnéticas de óxidos de ferro do tipo espinélio obtidas pela síntese química. Elas são estabilizadas por efeito de repulsões eletrostáticas em solventes polares, a saber, água e dimetilsulfóxido (DMSO). A interface entre NP e solvente é um ponto crucial para as interações entre partículas, organização das nanoestruturas e diversas propriedades importantes como estabilidade duradoura e reologia. Pelo fato de as amostras aqui estudadas estarem estabilizadas em solventes polares, lançamos mão de métodos eletroquímicos como ferramentas para avaliar a interface de diferentes NPs de ferrita. Essas técnicas não são muito utilizadas para a caracterização NPs magnéticas, as quais são espécies eletroativas não convencionais. Na literatura, alguns trabalhos mostram a redução eletroquímica de NPs de óxidos de ferro para a obtenção de líquidos magnéticos condutores, onde íons ferro na estrutura da maguemita são

reduzidos a Fe^0 e incorporados ao eletrodo de mercúrio por sua molhabilidade.^{38,39} Ademais, recentes investigações apresentam a coulometria anódica, e catódica, de NPs como rotas eletroquímicas para determinar o tamanho médio e polidispersão. Os autores avaliam o impacto de NPs de metais ou de óxidos metálicos contra microeletrodos sólidos.⁴⁰⁻⁴⁴

Neste estudo, as investigações eletroquímicas são focadas em amostras aquosas de FFs em pHs ácido e neutro. Utilizando as técnicas de voltametria de onda-quadrada (SWV) e eletrólise por coulometria a potencial controlado, verifica-se a composição de diferentes NPs magnéticas cujas estruturas são descritas por um modelo core-shell ($\text{MFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, onde $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+}). Um mesmo tipo de eletroatividade se manifesta em amostras que se diferem fundamentalmente pela composição do núcleo MFe_2O_4 . Além disso, como esperado, a variação do pH de um sistema FF é um parâmetro que modifica o domínio de eletroatividade das NPs estudadas. Nesse sentido, a boa resposta eletroativa das NPs em meios aquosos abre caminho para investigações eletroquímicas em outros solventes polares de maneira a se ampliar os domínios de eletroatividades e outras propriedades como salinidade, viscosidade e solubilidade de diferentes contra-íons. Embora muitos estudos sejam focados em água como um solvente para dispersões de NPs eletrostaticamente estabilizadas, solventes orgânicos polares também podem ser implementados,⁴⁶ apesar de poucos estudos serem conhecidos⁴⁷⁻⁴⁹. Nesta pesquisa, escolheu-se o DMSO por suas características tão diferentes à água e por apresentar várias propriedades físicas relevantes para investigações eletroquímicas.⁴⁵ Além de ser um solvente polar orgânico com alta constante dielétrica, o DMSO é conhecido por sua resistência à oxidação-redução e não toxicidade.

Em vista disso, este trabalho de tese propõe novas rotas, todas em fases líquidas, as quais são métodos reprodutíveis, para a preparação de FFs em DMSO, e em água como referência. Esses métodos permitem a modificação da natureza dos contra-íons e a determinação de cargas estruturais, bem como a quantidade de eletrólito livre no solvente. As amostras obtidas são baseadas nos sistemas $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{DMSO}$ e

γ -Fe₂O₃/H₂O, a partir dos quais avaliamos a influência de alguns elementos na interface NP/solvente. As dispersões obtidas são, portanto, estudadas por mobilidade eletroforética, Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS) e Difusão Dinâmica da Luz (DLS) com o objetivo de quantificar as interações entre partículas e determinar a organização das nanoestruturas. Além disso, amostras concentradas são avaliadas por medidas de termodifusão. Essas medidas são interessantes, pois trazem informações acerca das propriedades termoelétricas de dispersões coloidais iônicas, que, por sua vez, são promissoras para aplicações tecnológicas.⁵⁰⁻⁵⁴

Portanto, o ordenamento principal deste trabalho é apresentado em cinco capítulos, sendo que os capítulos 4 e 5, que foram redigidos na forma de versões de submissão de artigos em língua inglesa, apresentam fundamentalmente os resultados e discussões da tese. Uma descrição detalhada de cada capítulo é apresentada a seguir.

No capítulo 1, reunimos as ferramentas teóricas necessárias para a compreensão do assunto exposto, sobretudo a concepção da interface carregada de uma NP, bem como os principais aspectos da teoria clássica DLVO. Apresentamos ainda um resumo da importância dos materiais termoelétricos na geração de energia e do promissor papel de FFs eletrostaticamente estabilizados em DMSO para aplicações em termoeletricidade.

No capítulo 2, começamos pela exposição do histórico do solvente dimetilsufóxido e suas distintas propriedades relevantes para a obtenção de FFs estabilizados eletrostaticamente. Em seguida, apresentamos as caracterizações aplicadas ao solvente puro e às soluções preparadas para utilização neste trabalho: dosagem de água, medidas de pH e de condutividade. Por fim, relatamos os testes de diálise feitos em solução ácida e FF em DMSO.

No capítulo 3, detalhamos os procedimentos utilizados para preparar as amostras de FFs precursores em meio aquoso, classificados em dois grupos: (i) FFs precursores baseados em NPs de maguemita aquosas dispersas em HNO₃, os quais são utilizados nas novas rotas de elaboração de FFs em DMSO e em água com variados contra-íons;

(ii) FFs baseados em NPs cujas composições são avaliadas por métodos eletroquímicos e segundo um modelo core-shell ($MFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$). Posteriormente, são apresentados os métodos empregados para analisar os conjuntos de amostras investigadas.

No capítulo 4, apresentamos os resultados referentes à redução eletroquímica de NPs do tipo core-shell ($MFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$) em meio aquoso, onde se utilizam as técnicas eletroquímicas de voltametria de onda quadrada (SWV) e de coulometria a potencial controlado. A redução de íons ferro nas estruturas das NPs é investigada em diferentes sistemas e corrobora o modelo de composição heterogênea de NPs magnéticas que passaram por um processo de tratamento de superfície durante a síntese química.

No capítulo 5, apresentamos resultados e discussões acerca do papel da natureza dos contra-íons e do solvente na interface das NPs. Para isto, os FFs baseados em $γ-Fe_2O_3/DMSO$ e $γ-Fe_2O_3/H_2O$ são avaliados a partir de medidas de eletroforese, Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS) e Dispersão Dinâmica da Luz (DLS). Por fim, as propriedades termoelétricas dos sistemas FFs são investigadas a partir de medidas de termodifusão. Essas medidas estão diretamente ligadas ao efeito Ludwig-Soret, o qual dá o sentido da difusão de espécies carregadas em um gradiente de temperatura (para regiões quentes ou frias). As determinações do coeficiente Ludwig-Soret são realizados com as várias amostras preparadas, esclarecendo o importante papel da natureza dos contra-íons e da interface entre NP e solvente.

Referências

- (1) Sharifi, I.; Shokrollahi, H.; Amiri, S. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2012**, 324, 903.
- (2) Makridis, A.; Topouridou, K.; Tziomaki, M.; Sakellari, D.; Simeonidis, K.; Angelakeris, M.; Yavropoulou, M. P.; Yovos, J. G.; Kalogirou, O. *Journal of Materials Chemistry B* **2014**, 2, 8390.
- (3) Sakellari, D.; Brintakis, K.; Kostopoulou, A.; Myrovali, E.; Simeonidis, K.; Lappas, A.; Angelakeris, M. *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications* **2016**, 58, 187.
- (4) Zubarev, A. Y.; Iskakova, L.; Abu-Bakr, A. F. *Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications* **2015**, 438, 487.
- (5) Ahmed, K.; Tabuchi, Y.; Kondo, T. *Apoptosis* **2015**, 20, 1411.
- (6) Duran, J. D. G.; Arias, J. L.; Gallardo, V.; Delgado, A. V. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **2008**, 97, 2948.
- (7) Tadayon, A.; Jamshidi, R.; Esmaeili, A. *International journal of pharmaceutics* **2015**, 495, 428.
- (8) Krishnan, K. M. *IEEE Transactions on Magnetics* **2010**, 46, 2523.
- (9) Zhou, J.; Li, J.; Ding, X.; Liu, J.; Luo, Z.; Liu, Y.; Ran, Q.; Cai, K. *Nanotechnology* **2015**, 26, 425101.
- (10) Hola, K.; Markova, Z.; Zoppellaro, G.; Tucek, J.; Zboril, R. *Biotechnology Advances* **2015**, 33, 1162.
- (11) Rosensweig, R. E.; Hirota, Y.; Tsuda, S.; Raj, K. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* **2008**, 20, 204147.
- (12) Lee, M.-Y.; Kim, H.-J. *Entropy* **2014**, 16, 5891.
- (13) Raj, K.; Moskowitz, B.; Casciari, R. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1995**, 149, 174.
- (14) Raj, K.; Moskowitz, B.; Tsuda, S. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences* **2004**, 11, 241.
- (15) Finlayso.Ba *Journal of Fluid Mechanics* **1970**, 40, 753.
- (16) Rosensweig, R. *Ferrohydrodynamics*; Cambridge University Press: New York, 1985.
- (17) Majidnia, Z.; Idris, A. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2015**, 54, 137.
- (18) Amin, M. M.; Bina, B.; Majd, A. M. S.; Pourzamani, H. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* **2014**, 8, 345.
- (19) Bee, A.; Talbot, D.; Abramson, S.; Dupuis, V. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 362, 486.
- (20) Giraldo, L.; Erto, A.; Carlos Moreno-Pirajan, J. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* **2013**, 19, 465.
- (21) Idris, A.; Ismail, N. S. M.; Hassan, N.; Misran, E.; Ngomsik, A.-F. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2012**, 18, 1582.
- (22) Kaiser, R.; Rosensweig, R. "NASA Report CR91684," 1967.
- (23) Kaiser, R.; Rosensweig, R. E. "Study of ferromagnetic liquid," 1967.
- (24) Cowley, M. D.; Rosensweig, R. *Journal of Fluid Mechanics* **1967**, 30, 671.

- (25) Kaiser, R.; style="font-size:12.0pt, s.; font-family:"Arial", s.-s.; Sans", m.-f.-f.-f. D.; mso-ansi-language:EN-US; mso-fareast-language:; ZH-CN; mso-bidi-language:HI">Rosensweig, R. E. "NASA Report CR91684," 1967.
- (26) Rosensweig, R. E. *Journal of Applied Physics* **1985**, *57*, 4259.
- (27) Shliomis, M. I. *Soviet Physics JETP-USSR* **1972**, *34*, 1291.
- (28) Shliomis, M. I.; Lyubimova, T. P.; Lyubimov, D. V. *Chemical Engineering Communications* **1988**, *67*, 275.
- (29) Massart, R. *Ieee Transactions on Magnetics* **1981**, *17*, 1247.
- (30) Jolivet, J. P.; Massart, R.; Fruchart, J. M. *Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry* **1983**, *7*, 325.
- (31) Bacri, J. C.; Perzynski, R.; Salin, D.; Cabuil, V.; Massart, R. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1986**, *62*, 36.
- (32) Massart, R.; Cabuil, V. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique* **1987**, *84*, 967.
- (33) Tourinho, F.; Franck, R.; Massart, R.; Perzynski, R. *Trends in Colloid and Interface Science Iii* **1989**, *79*, 128.
- (34) Aquino, R.; Tourinho, F. A.; Itri, R.; Lara, M.; Depeyrot, J. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2002**, *252*, 23.
- (35) Gomes, J. A.; Azevedo, G. M.; Depeyrot, J.; Mestnik-Filho, J.; da Silva, G. J.; Tourinho, F. A.; Perzynski, R. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2011**, *323*, 1203.
- (36) Gomes, J. A.; Azevedo, G. M.; Depeyrot, J.; Mestnik-Filho, J.; Paula, F. L. O.; Tourinho, F. A.; Perzynski, R. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 24281.
- (37) Gomes, J. d. A.; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Aquino, R.; da Silva, G. J.; Depeyrot, J.; Dubois, E.; Perzynski, R. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 6220.
- (38) Dubois, E.; Chevalet, J.; Massart, R. *Journal of Molecular Liquids* **1999**, *83*, 243.
- (39) Dubois, E.; Chevalet, J. *Langmuir* **2003**, *19*, 10892.
- (40) Rees, N. V.; Zhou, Y.-G.; Compton, R. G. *Rsc Advances* **2012**, *2*, 379.
- (41) Zhou, Y.-G.; Rees, N. V.; Compton, R. G. *Chemical Physics Letters* **2011**, *511*, 183.
- (42) Zhou, Y.-G.; Rees, N. V.; Compton, R. G. *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, *50*, 4219.
- (43) Zhou, Y.-G.; Rees, N. V.; Pillay, J.; Tshikhudo, R.; Vilakazi, S.; Compton, R. G. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 224.
- (44) Tschulik, K.; Haddou, B.; Omanovic, D.; Rees, N. V.; Compton, R. G. *Nano Research* **2013**, *6*, 836.
- (45) Butler, J. N. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1967**, *14*, 89.
- (46) Vanderhoeven, P. H. C.; Lyklema, J. *Advances in Colloid and Interface Science* **1992**, *42*, 205.
- (47) Wang, G. H.; Sarkar, P.; Nicholson, P. S. *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, *82*, 849.

-
- (48) Kleshchanok, D.; Heinen, M.; Naegele, G.; Holmqvist, P. *Soft Matter* **2012**, 8, 1584.
- (49) Widegren, J.; Bergstrom, L. *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, 85, 523.
- (50) Gunawan, A.; Lin, C.-H.; Buttry, D. A.; Mujica, V.; Taylor, R. A.; Prasher, R. S.; Phelan, P. E. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering* **2013**, 17, 304.
- (51) Abraham, T. J.; MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M. *Energy & Environmental Science* **2013**, 6, 2639.
- (52) Wurger, A. *Physical Review Letters* **2008**, 101.
- (53) Majee, A.; Wurger, A. *Physical Review E* **2011**, 83.
- (54) Sugioka, H. *Langmuir* **2014**, 30, 8621.

CAPÍTULO 1

1.1. Dispersões Coloidais

Uma dispersão coloidal é um sistema heterogêneo formado pela combinação de uma fase dispersa e por um meio de dispersão. Nesse tipo de sistema, um material ou substância é disperso na forma de partículas com dimensões muito pequenas, podendo variar, aproximadamente, entre 1 e 1000 nanômetros (nm). Dependendo do estado físico da fase dispersa e do meio de dispersão ($EF_{\text{fase}} + EF_{\text{meio}}$), diferentes tipos de coloides podem existir: emulsões (líquido + líquido), espumas (gás + líquido), aerossóis líquidos (líquido + gás), aerossóis sólidos (sólido + gás) ou géis (líquido + sólido), podendo neste último coexistir uma terceira fase gasosa simultaneamente. Além disso, existem coloides do tipo sol, formados pela dispersão de uma fase sólida em um líquido, e que englobam o tipo de sistema investigado neste trabalho. Nossos objetos de estudo são, portanto, coloides do tipo sol formados pela dispersão de nanopartículas (NP) de óxidos de ferro do tipo espinélio em um líquido carreador, denominado ferrofluido. Uma das principais dificuldades na elaboração de um sol coloidal é sua estabilização visando evitar a separação das diferentes fases. Essa estabilidade é regida pelo balanço entre forças externas e interações entre partículas. Quando estão sob o efeito atrativo de *van der Waals* (vdW), que ocorre entre partículas sólidas, agregados se formam e induzem a separação entre sólido e líquido. Para evitar este fenômeno, é necessário introduzir repulsões entre as partículas. Essas interações repulsivas podem ser principalmente de origem estérica ou eletrostática.

1.2. Forças Externas

Em um sol coloidal, para evitar a coagulação natural dos grãos devido à ação da gravidade, o diâmetro médio das partículas deve ser suficientemente pequeno, de forma que a agitação térmica (movimento browniano) se sobreponha à atração gravitacional¹. Além disso, como as nanopartículas que compõem um ferrofluido são magnéticas, é necessário considerar o fato de que elas, sob ação de um gradiente de campo magnético, tendem a migrar para as zonas de campo de magnitude elevada.

1.3. Energias de Interação Entre Partículas

Esta seção revisa as principais interações existentes entre os tipos de partículas investigadas neste trabalho. Por um lado, as forças atrativas de *van der Waals* e dipolar magnética. Por outro lado, a fim de contextualização, descrevemos o princípio da repulsão estérica entre NPs e, em seguida, as reais interações repulsivas existentes em nossos sistemas: a repulsão eletrostática.

1.3.1. Interações Atrativas de *van der Waals*

A energia de interação de *van der Waals* (vdW) depende fortemente da geometria das partículas². Nas expressões para o cálculo da energia, bem como da força vdW, a constante de proporcionalidade é denominada constante de *Hamaker* (A) cuja forma simples para duas fases idênticas “1” interagindo em um meio “3” (o caso mais típico é quando NPs de determinado material são dispersas em um solvente), é expressa de acordo com a teoria de *Lifshitz*³ como:

$$A = \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2 \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}} \quad (1.1)$$

onde ε_1 e ε_3 são, respectivamente, as constantes dielétricas estáticas das fases idênticas “1” que interagem e do meio “3”; n_1 e n_3 são os respectivos índices de refração no visível, k_B é a constante de *Boltzmann* e T a temperatura. O meio de interação é também caracterizado pela frequência da principal absorção eletrônica no UV, ν_e . A equação (1.1) mostra que a energia de interação de *van der Waals* entre dois corpos idênticos é atrativa desde que A seja sempre positiva (embora possa apresentar valores negativos em alguns casos particulares que não trataremos aqui). Os valores da constante de *Hamaker* para fases condensadas estão tipicamente situados entre $(0,4 \text{ e } 4) \times 10^{-19}$ J, e a energia de interação apresenta magnitude consideravelmente grande a curtas distâncias entre partículas (acima de $k_B T$ mesmo para NPs com 20 nm de raio e distanciadas em 10 nm).

Portanto, cada partícula exerce sobre outra uma força atrativa de curta distância conhecida como força de *van der Waals*. O potencial de interação U_{vdW} correspondente é dado como:

$$U_{vdW} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right] \quad (1.2)$$

onde $s = \frac{2r}{D} + 2$. Sendo D o diâmetro de cada partícula e r a distância entre elas (ver [Figura 1.1](#)). O valor da constante de *Hamaker* permite, portanto, se avaliar a magnitude das forças de atração e depende da natureza do sólido disperso e do líquido carreador.

1.3.2. Interações Atrativas Entre Dipolos Magnéticos

No caso de fluidos magnéticos, as partículas são dipolos magnéticos permanentes ([Figura 1.1](#)) com um momento magnético μ_i de módulo:

$$\mu_i = m_s \times V_i \quad (1.3)$$

onde m_s é a magnetização volumétrica do material que constitui as partículas e V_i o volume da partícula.

As interações de dipolos magnéticos são de longo alcance e dependem do campo magnético aplicado. Isto é, para um campo magnético intenso, o potencial de interação magnética U_{mag} corresponde ao máximo de interações atrativas, dado como:

$$\frac{U_{mag}}{kT} = -2 \left[\frac{\mu_0}{4\pi k_B T} \frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{\mathbf{a}^3} \right] \quad (1.4)$$

sendo μ_1 e μ_2 os vetores dipolo magnético, \mathbf{a} a distância entre os centros de duas partículas e μ_0 a permeabilidade magnética no vácuo.

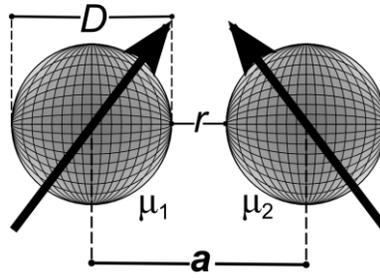


Figura 1.1. Interações magnéticas entre duas partículas.

Para um campo magnético nulo ou fraco, o potencial médio U_{mag} é isotrópico e globalmente atrativo, decrescendo com $1/a^6$:

$$\frac{U_{mag}}{kT} = -\frac{1}{3} \left[\frac{\mu_0}{4\pi k_B T} \frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{a^3} \right]^2 \quad (1.5)$$

A atração máxima entre partículas ocorre quando os dipolos μ_1 e μ_2 estão alinhados e apontando para a mesma direção, e como consequência tendem a se orientar às linhas de um campo magnético externo.

1.3.3. Repulsão Estérica

Pelo princípio de repulsão estérica entre partículas sólidas, cada uma delas é revestida por um material de grande estrutura elástica que impede a sua aproximação, seja um agente tensoativo (constituído de longas cadeias hidrofóbicas com uma extremidade hidrófila que é adsorvida na superfície da partícula), ou um polímero funcionalizado (ver [Figura 1.2](#)). A camada de surfactante impede que as partículas se aproximem muito ao ponto de as distâncias favorecerem interações atrativas que conduzam à aglomeração.

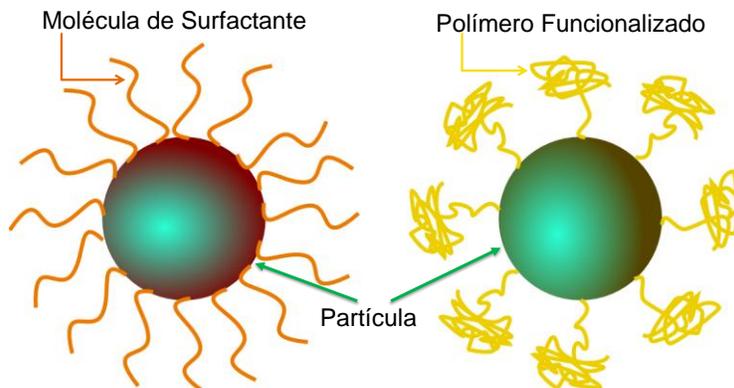


Figura 1.2. Estabilização de partículas coloidais por repulsão estérica.

A natureza dos tensoativos é um parâmetro importante para a estabilidade das dispersões coloidais. A adsorção dos tensoativos na superfície das partículas é regida pelas propriedades acido-base do sólido⁴⁻⁶ e das moléculas. Por exemplo, os tensoativos aniônicos, ao serem adsorvidos nas partículas, atuam como bases de Lewis enquanto os sítios superficiais comportam-se como ácidos de Lewis. O fenômeno de adsorção é eletrostático, mas a estabilização da dispersão ocorre pelas cadeias hidrofóbicas dos tensoativos, e esta é estérica. Portanto, os aspectos estéricos e eletrostáticos ocorrem simultaneamente.

No que diz respeito ao tamanho das moléculas surfactantes e sua importância à estabilização coloidal, a repulsão é assegurada, no caso de tensoativos, pelo comprimento de sua cadeia hidrofóbica. Segundo *Johnson e Morrison*⁷, a adição de uma cadeia lateral em uma região distante da cabeça (hidrófila) favorece repulsões mais eficazes. A cadeia lateral cria um espaço livre no interior da camada, entre o tensoativo e seus vizinhos, permitindo a entrada do solvente naquele espaço. Dessa forma, os valores das constantes de *Hamaker* do sólido e do solvente se aproximam, as interações de *van der Waals* diminuem e a dispersão coloidal pode ser estabilizada. A confiabilidade desta hipótese foi verificada por *Sushumna*^{8,9} e colaboradores, que concluíram que as cadeias laterais não devem se envolver entre si, evitando assim aglomeração das partículas.

Outros parâmetros que influenciam a estabilidade de suspensões coloidais são a natureza do solvente e sua afinidade pelos tensoativos.

1.3.4. Repulsão Eletrostática

Neste trabalho, todos os sistemas investigados são estabilizados em solventes polares por meio de repulsões eletrostáticas entre NPs. A teoria de repulsão eletrostática foi extensamente discutida nos trabalhos de *Verwey e Overbeek*¹⁰. Embora inicialmente a teoria enfatize sistemas aquosos, ela também é aplicável a sistemas não aquosos em baixa força iônica^{11,12}. Esse tipo de interação repulsiva parte do princípio que partículas sólidas em uma solução eletrolítica podem ter suas superfícies carregadas devido à adsorção de íons, moléculas ou até mesmo pela dissociação de grupos superficiais. As partículas carregadas são cercadas por contra-íons (íons de sinal oposto), o que mantém a eletroneutralidade do sistema, como representado pela [Figura 1.3](#).

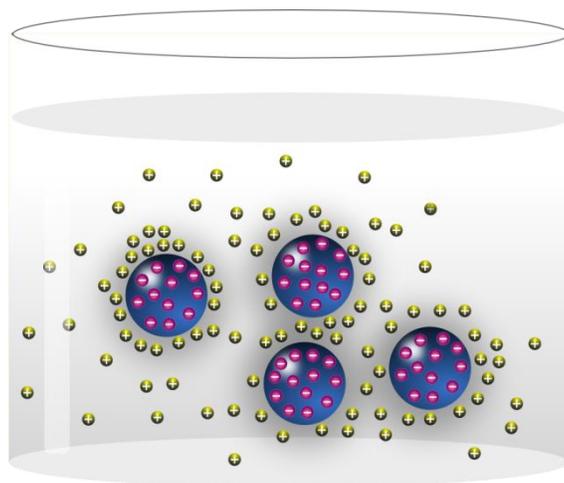


Figura 1.3. Dispersão coloidal de partículas carregadas.

Os contra-íons são atraídos pelas superfícies, de carga oposta, mas se repelem entre si, o que resulta em uma condição de equilíbrio. A concentração dos contra-íons é mais elevada próximo à superfície e diminui à medida que se distancia dela. Essa atmosfera iônica ao redor da partícula é denominada dupla camada elétrica (ver [seção 1.3.5](#)) e sua espessura característica é dada pelo comprimento de *Debye* (κ^{-1})(Eq.

1.10). Quando duas partículas se aproximam, suas duplas camadas elétricas se superpõem, induzindo repulsões eletrostáticas. Essas forças são descritas por um potencial de *Coulomb* blindado, o qual é dado por¹³:

$$\frac{U_{el}}{k_B T} = \frac{Z^2 L_B}{a} \frac{e^{-\kappa(a-D)}}{\left(1 + \frac{\kappa D}{2}\right)} \quad (1.6)$$

onde Z é o número de carga por partícula, L_B é o comprimento de *Bjerrum*, a é a distância entre os centros de duas partículas e D é o diâmetro de uma partícula. O comprimento de *Bjerrum* é dado como:

$$L_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T} \quad (1.7)$$

sendo ϵ : constante dielétrica do meio (ou permissividade relativa); ϵ_0 : permissividade do vácuo ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$); e : carga elementar de um elétron ($1,59 \cdot 10^{-19} \text{ C}$).

Assim sendo, os parâmetros que influenciam a intensidade das repulsões eletrostáticas entre as partículas são: (1) a natureza do solvente, tendo em vista sua específica constante dielétrica, que influi principalmente sobre a espessura das duplas camadas elétricas, (2) a concentração dos eletrólitos, (3) a valência dos íons e (4) a carga das partículas.

1.3.5. Descrição da Dupla Camada Elétrica em Partículas Coloidais

Como comentado acima, a carga superficial de partículas coloidais deve ser compensada pela presença de contra-íons, a fim de garantir a eletroneutralidade. Como representado na [Figura 1.4](#), parte dos contra-íons se aproxima da superfície carregada, bem como moléculas do solvente polar, formando diferentes camadas, as quais são descritas pelos modelos de *Helmholtz* e de *Stern*.

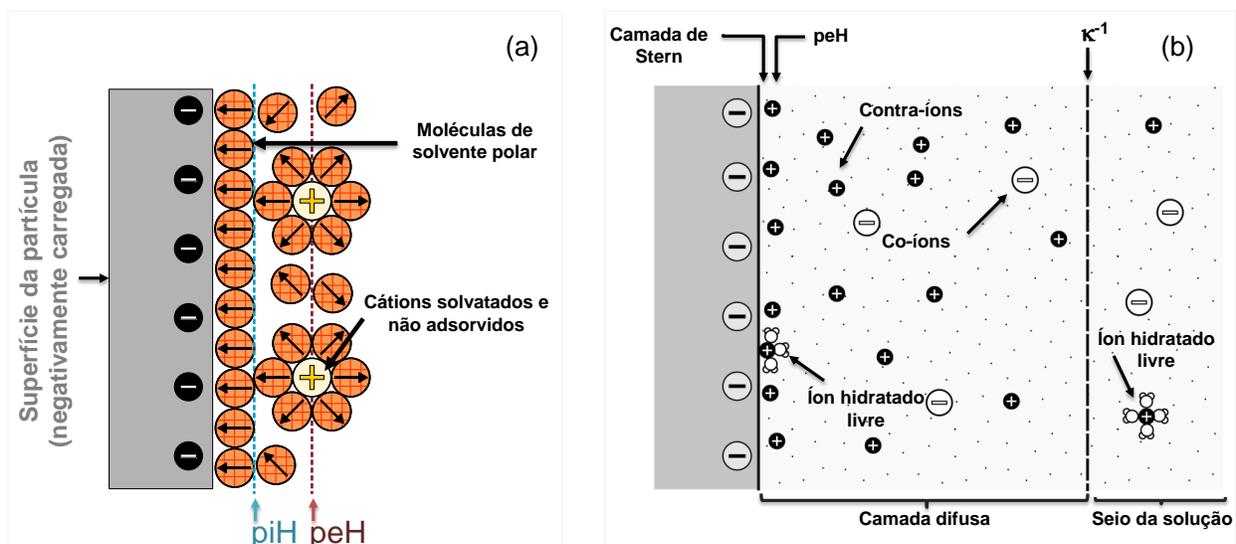


Figura 1.4. Representação da Dupla Camada Elétrica (EDL) pelos modelos de Helmholtz (a) e de Stern (b). Reproduzida e adaptada da referência [2].

Primeiramente, a camada de *Helmholtz* (ou camada compacta) está localizada entre a superfície carregada e dois planos (interno e externo) que podem conter apenas moléculas do solvente orientadas por um campo elétrico. Utilizando-se o modelo capacitivo, podemos considerar que a variação do potencial elétrico na camada de *Helmholtz* está entre os dois planos limites e é dado em função linear da distância. Como podemos verificar na [Figura 1.4a](#), no seio da camada de *Helmholtz*, podemos distinguir os planos interno (piH) e externo (peH), formados, respectivamente, pela primeira camada de solvente adsorvido (seja água ou outro solvente polar específico) e pelos cátions solvatados.

Uma segunda descrição da distribuição das cargas e da variação do potencial elétrico é dada pelo modelo de *Stern*¹⁴, representado na [Figura 1.4b](#). Nesse modelo, alguns íons imóveis estão fortemente atraídos e organizados próximos à superfície carregada formando a camada compacta (de *Stern*), enquanto outros íons estão distribuídos em uma região mais distante da superfície, em um tipo de atmosfera iônica que é caracterizada por movimentos térmicos contínuos e conhecida como camada difusa de *Gouy-Chapman*. Os íons acumulados perto da superfície carregada estão

submetidos a uma agitação térmica e a duas forças antagônicas. Por um lado, uma força relacionada ao gradiente de concentração os afasta da superfície. Por outro lado, uma força de atração eletrostática é exercida pela superfície carregada. A distribuição desses íons excedentes formando a camada difusa, varia em função da distância a partir da superfície carregada e corresponde, portanto, a uma carga espacial de densidade decrescente em função da distância do plano de *Helmholtz* (peH). Para um dado pH/força iônica, o potencial de superfície é constante. No caso, o potencial elétrico gerado pela superfície decai linearmente com a distância dentro da dupla camada compacta e depois exponencialmente até se igualar a zero, no seio da solução. O modelo de *Stern* é um esquema que se aplica para a maioria dos sistemas coloidais comuns, tais como dispersões de nanopartículas sólidas, argilas, micelas e outros agregados surfactantes¹⁵

As relações matemáticas que descrevem as interações eletrostáticas entre superfícies carregadas em meio líquido são baseadas na teoria desenvolvida por *Gouy* e *Chapman*, que combinaram energia térmica e interações coulombianas em uma teoria estatística. Uma vez que em dispersões coloidais a área total em contato com o solvente é extremamente grande, as propriedades físicas de partículas nanométricas é dominada pelas interações e propriedades “superficiais”. Dessa forma, se justifica adotar um modelo envolvendo superfícies para tentar entender o comportamento de objetos carregados em solução. A teoria que descreve o potencial eletrostático entre duas superfícies planas interagindo em um meio é conhecida como equação de *Poisson-Boltzmann* (PB):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{-ze\rho}{\epsilon_0\epsilon} \quad (1.8)$$

onde ψ é o potencial eletrostático e ρ é a densidade numérica de íons de valência z no ponto x . Uma vez que as condições de ligação estejam definidas, a equação PB pode ser resolvida para se obter o campo elétrico ($E = -\partial\psi/\partial x$) e a densidade do contra-íon ρ em qualquer distância x entre as superfícies. O perfil de distribuição do contra-íon é dado por:

$$\rho_x = \rho_0 e^{-ze\psi/k_B T} \quad (1.9)$$

que mostra que a concentração de contra-íons decresce exponencialmente com o aumento da distância a partir da superfície carregada (Figura 1.5). A equação PB é válida apenas em um regime de campo médio, isto é, um sistema caracterizado por superfícies fracamente carregadas, com contra-íons de baixa valência e/ou em alta temperatura, casos em que os contra-íons formam uma nuvem de ligações fracas na superfície¹⁶.

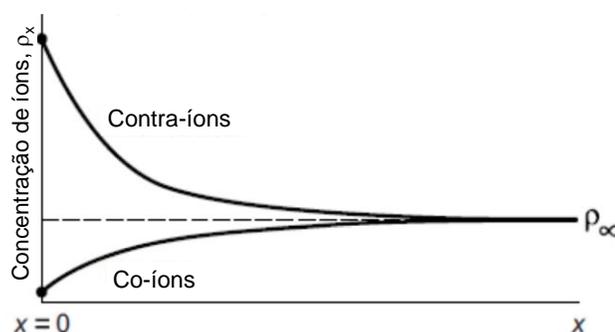


Figura 1.5. Perfil da concentração de contra-íons e co-íons próximos a uma superfície negativamente carregada. Reproduzida e adaptada da referência [2].

Usualmente, os macroíons em solução apresentam sinais do mesmo tipo que aqueles nas superfícies carregadas, mas as interações totais são complicadas pela presença de contra-íons que formam a dupla camada elétrica, e depende de sua distribuição em torno dos macroíons: tanto as forças efetivas repulsiva como atrativa podem resultar desse esquema. Por um lado, os contra-íons são atraídos para a superfície devido ao requisito de se manter a eletroneutralidade. Ao mesmo tempo, os contra-íons não retornam à superfície por causa da repulsão entre as cargas de mesmo sinal que tende a mantê-los afastados. Quando duas superfícies (ou partículas) similarmente carregadas são empurradas uma contra a outra, suas duplas camadas elétricas se sobrepõem. Esta ação corresponde a forçar os contra-íons de volta à superfície, na qual a dupla camada responde com uma repulsão que mantém as partículas separadas. Em separações distantes, as interações globais entre duas superfícies carregadas de maneira similar são, portanto, repulsivas¹⁶.

Temos considerado até o momento um simples modelo que descreve uma situação ideal na qual apenas a carga superficial e seus contra-íons estão presentes. Todavia, na maioria dos sistemas reais o meio pelo qual as superfícies interagem já contém algum eletrólito dissolvido, isto é, existe uma fonte “externa” de cargas elétricas que deve ser levada em conta, que interage com as partículas e seus contra-íons. Perto da superfície, existe acúmulo de contra-íons, adsorvidos ou hidratados, e um esgotamento de co-íons. O plano externo de *Helmholtz* (peH) é o plano a partir do qual a distribuição de íons obedece à equação de *Poisson-Boltzmann*.

O comprimento de *Debye*, também ilustrado na [Figura 1.4](#), é a espessura característica da dupla camada elétrica difusa, dado por:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}{e^2 \sum_i \rho_{\infty i} z_i^2}} \quad (1.10)$$

onde z_i é a carga do íon i , e $\rho_{\infty i}$ é a concentração iônica de íons i quando o potencial elétrico é zero ($x \rightarrow \infty$). O comprimento de *Debye* depende, portanto, apenas das propriedades da solução (força iônica, constante dielétrica e temperatura) e não das propriedades da superfície. Em um caso simples onde o potencial de superfície é fraco ($\psi_0 \ll 25$ mV)¹⁷, a equação de PB pode ser reduzida a (aproximação de *Deby-Hückel*):

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (1.11)$$

Essa equação mostra que o potencial decresce exponencialmente quando se afasta da superfície carregada no plano de *Helmholtz* (ψ_0). Além disso, o comprimento de *Debye* pode também ser definido como a distância característica de decaimento do potencial.

Como mencionado anteriormente, a teoria de *Poisson-Boltzmann* é válida apenas para aproximações em regime de campo médio, então alguns problemas surgem na descrição de sistemas mais complexos. Como exemplo, esta teoria negligencia a

natureza molecular do solvente, representando-o como um meio dielétrico contínuo¹⁶: como consequências, não ocorrem flutuações no perfil de concentração iônica e as perturbações locais da estrutura do solvente em torno das partículas não são consideradas. Ela também despreza qualquer efeito de tamanho finito (estérico) entre os íons, os quais são considerados como cargas pontuais.

1.3.6. Carga Estrutural, Carga Efetiva e Potencial Zeta

Nesta seção abordamos algumas grandezas físico-químicas inerentes às partículas coloidais e que são importantes para a compreensão acerca da dupla camada elétrica. Dessa forma, a carga estrutural, a carga efetiva e o potencial Zeta são descritos a seguir.

1.3.6.1. Carga Estrutural (Z_b)

A carga elétrica da superfície das partículas está associada à natureza dos agrupamentos químicos superficiais, como os óxidos no caso de partículas de maguemita¹⁸ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou ferritas baseadas em cobalto⁶ (CoFe_2O_4) ou em manganês¹⁹ (MnFe_2O_4), que apresentam propriedades ácido-base. A carga estrutural de partículas que apresentam óxidos de superfície é regida pelo pH (como no caso da superfície de eletrodos que apresentam óxidos superficiais²⁰). Essas partículas serão, portanto, carregadas positivamente em meio ácido e negativamente carregadas em meio alcalino.

Ponto de Carga Nula (PCN): Entre as variações das propriedades que se pode observar em função do pH coloidal, uma a ser destacada fisicamente é seu comportamento frente a transição entre meio ácido (cargas predominantemente positivas) e meio alcalino (cargas predominantemente negativas). O PCN é um conceito relacionado ao fenômeno de adsorção de íons na superfície das partículas, e descreve a condição em que o potencial elétrico de superfície é igual a zero ($\psi_0=0$). Neste ponto, o excesso de íons H^+ é igual de OH^- . As partículas apresentam-se como hidrófobas, permanecem estacionárias diante de um campo elétrico ($\zeta=0$), apresentam máxima taxa de floculação e máxima viscosidade, dentre outras peculiaridades.²¹

Portanto, nos sistemas coloidais que investigamos neste trabalho, que são, em geral, insolúveis na região do ponto de inversão, o qual alcançamos pela neutralização de dispersões coloidais ácidas, fazemos sempre alusão ao PCN.

1.3.6.2. Carga Efetiva (Z_{ef})

A carga estrutural não é aquela que realmente atua na repulsão entre partículas em meio coloidal. De fato, a caracterização de uma partícula depende do modelo escolhido para explicar as propriedades medidas. Quando se estuda um meio coloidal, nos colocamos frequentemente no contexto de uma teoria de eletrostática linearizada, válida quando o potencial de interação é fraco em relação à energia térmica. Dessa forma, uma partícula coloidal é observada como que interagindo fracamente com outras espécies carregadas. Considera-se implicitamente que uma partícula acomoda os íons (condensados) com os quais ela está fortemente acoplada e que possuem carga aparente mais fraca, que é a carga efetiva. Experimentalmente, Z_{ef} é a carga considerada na avaliação de fenômenos eletrocinéticos, como a mobilidade eletroforética¹⁸ ou acustoforética²².

1.3.6.3. Potencial Zeta

Sob a aplicação de um campo elétrico externo em um sistema coloidal, as partículas carregadas que o constituem se colocam em movimento em resposta ao campo elétrico (eletroforese). Quando uma partícula carregada se move, parte dos íons que as cerca se movimenta juntamente com ela, pois está fortemente ligada à sua superfície, de acordo com o modelo de *Stern*, ilustrado esquematicamente na [Figura 1.6](#).

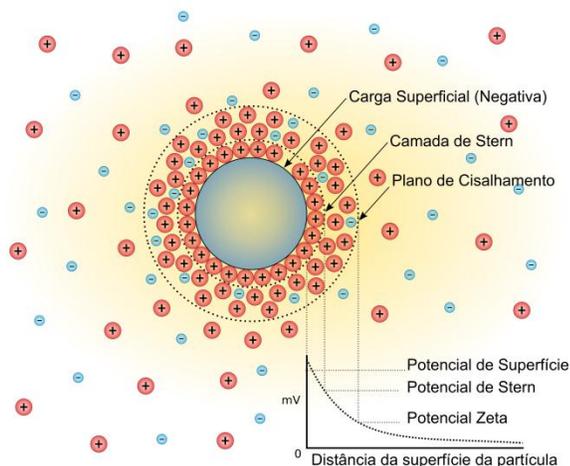


Figura 1.6. Esquema de ilustração da estrutura da dupla camada elétrica e o potencial elétrico próximo à superfície sólida de uma partícula carregada.

Existe um plano que separa a camada de íons fortemente ligada à partícula do resto da solução, e este é chamado de plano de cisalhamento. O potencial elétrico no plano de cisalhamento corresponde ao potencial zeta (ζ)²³. Esse é um parâmetro importante para a determinação da estabilidade de uma dispersão coloidal. A seção experimental 3.10 apresenta detalhes sobre as medidas de mobilidade eletroforética e cálculos do potencial zeta para as amostras investigadas neste trabalho.

1.4. Teoria DLVO

A estabilidade de um sistema coloidal depende diretamente de um complexo balanço das forças atrativas e repulsivas.

De uma maneira geral, as forças de *van der Waals* atraem as NPs e favorecem a formação de agregados que desestabilizam a dispersão. Para contrapor esta força, a interação repulsiva de longo alcance entre partículas coloidais é interposta pelo carregamento de suas superfícies em solventes polares. A interação global entre duas superfícies iguais e carregadas em meio eletrolítico pode ser descrita pela teoria DLVO (*Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*)¹⁰, que é essencialmente caracterizado pela superposição dos potenciais de *van der Waals* (U_{vdW}) e eletrostático (U_{el}):

$$U_{DLVO} = U_{vdW} + U_{el} \quad (1.12)$$

A [Figura 1.7](#) representa diferentes tipos de potenciais de interação, plotados em função da distância entre duas partículas, que podem ocorrer entre duas superfícies similarmemente carregadas ou partículas coloidais em uma solução eletrolítica.

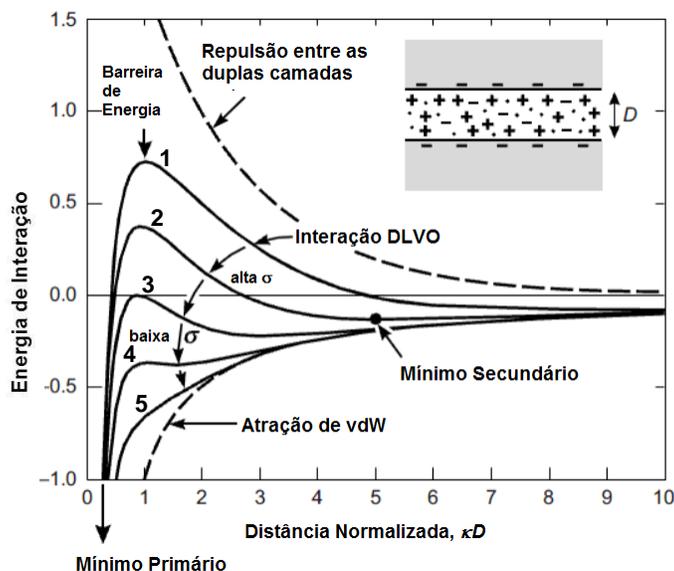


Figura 1.7. Perfis de energias em função da distância para a interação global DLVO. A energia é proporcional à área de interação e D é a distância entre duas superfícies que interagem. Reproduzida e adaptada da referência [2].

As curvas resultantes do potencial DLVO são caracterizadas por três diferentes regiões nos perfis de energia de interação em função da distância entre duas partículas: (a) uma barreira de energia, que representa a repulsão entre partículas, sendo um pico positivo em pequenas distâncias; (b) um mínimo primário, quando a distância tende a zero, onde há predominância da força de vdW em relação à repulsão entre duplas camadas elétricas e resulta em valores negativos da energia de interação; e (c) um mínimo secundário, identificado como um estado de equilíbrio cinético do sistema coloidal.

A partir da [Figura 1.7](#), podemos descrever diferentes casos que alteram a interação entre partículas em um sistema coloidal baseado em solventes polares:

- (1) e (2): curvas onde a barreira de energia se apresenta como mais acentuada, as superfícies das partículas são caracterizadas por altas densidades de carga (σ) quando estão em contato com um eletrólito diluído em solução. Este é um regime de repulsão a longas distâncias.
- (3): o mínimo secundário começa a se destacar de forma significativa em soluções eletrolíticas concentradas (onde a carga superficial diminui), logo à direita da barreira de energia. Se a barreira de energia é suficientemente alta, as partículas podem estar em equilíbrio cinético no mínimo secundário (atração fraca e floculação reversível), ou podem estar completamente dispersas em solução.
- (4): caso em que a densidade superficial de carga (σ) diminui consideravelmente, a barreira de energia também decresce e pode ser facilmente ultrapassada. Isto significa que, neste tipo de sistema, o potencial global é representado principalmente pelas interações atrativas e a coagulação (irreversível) começa a ocorrer.
- (5): a contribuição repulsiva é praticamente nula quando $\sigma \rightarrow 0$ e, portanto, duas partículas se atraem fortemente mesmo em considerável distância.

No caso de dispersões coloidais que possuem mais alguma outra força atuando entre partículas, como em um ferrofluido, onde as partículas apresentam momento magnético, o balanço global de interações é conhecido como potencial DLVO estendido²⁴.

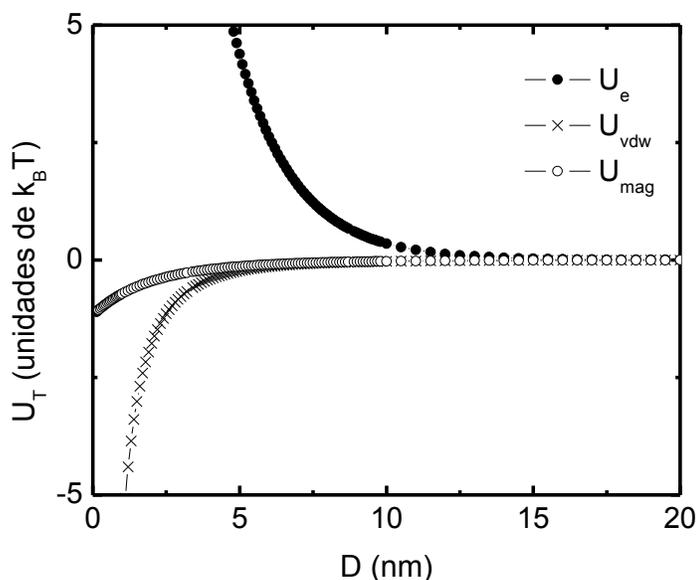


Figura 1.8. Componentes atrativas e repulsiva do potencial global de interação DLVO estendido (X-DLVO) em função da distância entre duas partículas magnéticas. Reproduzida e adaptada da referência [25].

Neste modelo, além das interações vdW e eletrostática, o potencial X-DLVO são levadas em conta a interação entre os dipolos magnéticos das NPs que contribuem com a diminuição da barreira de energia.

1.5. Estabilização Eletrostática em Solventes Orgânicos Polares

Como explicado anteriormente, a estabilidade pode ser mantida apenas se as repulsões eletrostáticas forem suficientemente elevadas para contrabalançar as interações de vdW. A repulsão eletrostática, que é consequência das interações entre as duplas camadas em torno da partícula, é escrita a partir das equações (1.6), (1.7) e (1.10). A constante dielétrica (ϵ) é então um parâmetro importante que influencia as interações de algumas maneiras:

- Para uma dada força iônica, a constante dielétrica influencia diretamente e proporcionalmente ao parâmetro κ^{-1} , que corresponde à espessura da dupla camada elétrica.

- ϵ desempenha um papel indireto através da carga de superfície (Z) das partículas, cuja origem é a dissociação de moléculas adsorvidas ou das propriedades da superfície do sólido, por exemplo: ácido-base. Uma dissociação mais forte pode provocar um aumento das cargas superficiais, e, portanto, uma elevação da intensidade das repulsões eletrostáticas. Dada a complexa influência dos parâmetros sobre as repulsões, uma visão clara não pode ser obtida a não ser calculando essas repulsões em função de ϵ . Um exemplo é representado pela [Figura 1.9](#).

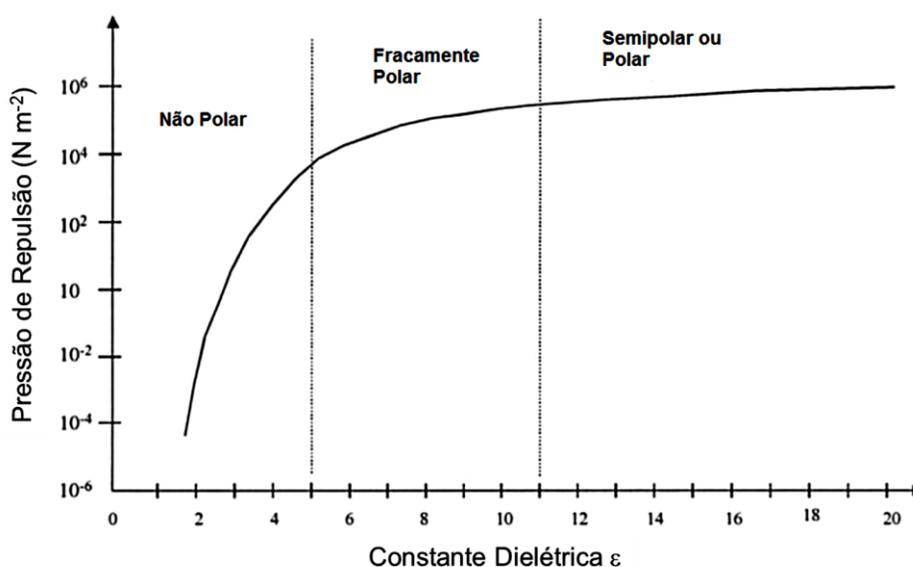


Figura 1.9. Perfil da repulsão em função da constante dielétrica. Reproduzida e adaptada da referência [26].

O gráfico corrobora para a distinção de três classes de solventes:

- Não polares (ou apolares) ($\epsilon \leq 5$): a dissociação dos eletrólitos é muito fraca e as repulsões são desprezíveis;
- Fracamente polares ($5 \leq \epsilon \leq 11$): a dissociação dos eletrólitos depende de suas concentrações e fortemente de ϵ . As repulsões se tornam mais importantes;

- Semipolares ou polares ($\varepsilon \geq 11$): o comportamento é bastante próximo ao da água.
- ε também desempenha um papel indireto através da dissociação dos eletrólitos: o aumento da constante ε resulta em uma dissociação mais significativa dos eletrólitos, como mostra a [Figura 1.10](#), que representa a evolução da constante de dissociação (K_D) de um par de íons, dada por²⁶:

$$K_D = \frac{3}{4000\pi N_A r^3} \exp\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 k_B T} \frac{1}{\varepsilon r}\right) \quad (1.13)$$

onde N_A é a constante de *Avogadro* e r é igual à soma dos raios do ânion e do cátion. A dissociação do eletrólito é importante, pois controla os valores da força iônica (I). Se I é muito fraca, as duplas camadas estão alargadas e as repulsões são insuficientes. Se I é muito forte, as duplas camadas estão compactas e as repulsões são também insuficientes.

Além da constante dielétrica, a natureza do eletrólito desempenha uma contribuição significativa na determinação da dissociação em meio não aquoso.

O efeito do tamanho dos íons do eletrólito se deduz da equação de K_D : para um dado valor de ε , a constante de dissociação aumenta até certo valor limite de r .

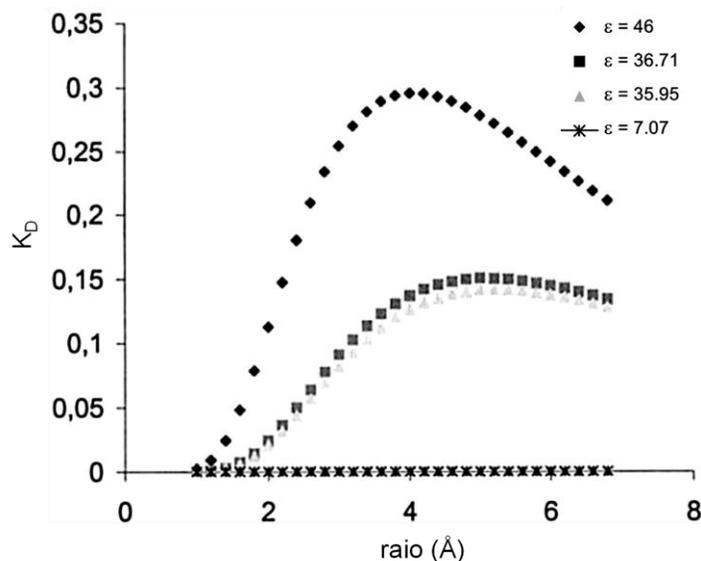


Figura 1.10. Evolução da constante de dissociação (K_D) em função de ϵ e do raio iônico (r). Reproduzida e adaptada da referência [26].

O valor do raio limite (r_{lim}) varia em função da constante dielétrica: quanto maior ϵ , menor é o limite, como mostra a Tabela 1.1. É, portanto, mais favorável utilizar íons grandes quando ϵ é pequena.

Tabela 1.1. Valores limites dos raios dos eletrólitos em diferentes solventes (DMSO: dimetilsulfóxido; DMF: dimetilformamida; DME: dimetiléter).

	DMSO	DMF	Acetonitrila	DME
	$\epsilon = 46$	$\epsilon = 36,71$	$\epsilon = 35,95$	$\epsilon = 7,07$
r_{lim} (Å)	4	5	5,2	-

Para realizar procedimentos químicos no seio de um solvente, é necessário primeiramente dissolver as substâncias que servirão de reagentes. Esta dissolução, ou seja, a dispersão do soluto pelas moléculas do solvente, leva em conta diversos

fenômenos. É necessário que as moléculas (ou os íons) da substância pura se soltem umas das outras, e, em seguida, se coloquem entre as moléculas do solvente. Esta inserção é acompanhada do estabelecimento de interações entre as espécies do soluto e do solvente, designada como solvatação. As interações íon-solvente podem ser do tipo *van der Waals*, íon-dipolo ou ligações de hidrogênio e dependem da natureza do íon e do solvente.

Portanto, a estabilização eletrostática de soluções parece impossível para solventes não polares. Contudo, os casos de solventes intermediários (entre apolares e a água) nos permite investigar precisamente: a estabilidade eletrostática e considerar se um eletrólito escolhido é adequado por seu tamanho e sua capacidade de se dissolver no solvente.

1.6. Coloides de Nanopartículas de Maguemita

No presente estudo, escolheu-se NPs baseados em um óxido de ferro (maguemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com diâmetros médios inferiores a 10 nm, os quais são considerados bons candidatos graças a estudos anteriores nos quais as dispersões coloidais aquosas são extensivamente investigadas. Em meio aquoso, o sinal das cargas das NPs podem ser revertidas, sendo que muitos contra-íons diferentes são apresentados como espécies que possibilitam a estabilização de fluidos magnéticos em diferentes meios.^{27,28} Além disso, algumas informações acerca da carga estrutural têm sido obtidas;^{6,27,29,30} e as nanoestruturas têm sido exploradas em algumas possíveis interfaces.^{31,32}

1.7. Termoeletricidade

Uma aplicação especialmente atrativa dos nanomateriais e da nanotecnologia é a termoeletricidade, que provê uma maneira de converter energia térmica dissipada, à baixa temperatura, em eletricidade. A conversão de energia termoelétrica congrega dois atributos de grande apelo: um enorme potencial de impacto econômico e social, e a necessidade de controle do material em nanoescala para explorar esse potencial. Nesse sentido, a despeito dos tremendos esforços científicos realizados nas últimas décadas, a eficiência dos dispositivos termoelétricos de fase sólida ainda é baixa.

Paralelamente e curiosamente, a possibilidade de produzir corrente elétrica através de eletrodos mantidos em temperaturas distintas (células termogravimétricas) continua sendo pouco explorada^{33,34}. Inserido nesse contexto, um dos objetivos deste trabalho de tese é a elaboração de ferrofluidos precursores para o estudo da termoeletricidade em sistemas líquidos, ou seja, a geração de uma diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos a partir de um gradiente de temperatura. A termoeletricidade em líquidos pode ser induzida pela difusão de objetos carregados em dispersão, como macroíons, micropartículas e, em nosso caso, nanopartículas magnéticas. Trata-se de uma área de pesquisa interdisciplinar que combina conceitos e técnicas físicas, eletroquímicas e físico-químicas.

Em água ou na maioria dos meios orgânicos, a temperatura do eletrodo quente é limitada a 100 °C. Esse limite pode ser estendido utilizando-se outros meios, como por exemplo, líquidos iônicos como eletrólito³⁵. Porém, apesar de apresentarem uma ampla janela eletroquímica, são materiais de alto custo e muitas vezes inviabilizam a aplicação em grande escala. Neste contexto, este trabalho também abrange primeiras investigações experimentais da termodifusão (efeito Ludwig-Soret) e da termoeletricidade (efeito Seebeck) de nanopartículas magnéticas baseadas em maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dispersas em dimetilsulfóxido (DMSO)³⁶. Trata-se de um solvente polar aprótico, com ponto de ebulição elevado (189 °C) e com menor constante dielétrica e condutividade térmica que a água. Foi possível, portanto, avaliar as potencialidades do sistema ferrofluido/DMSO, como material rentável, eficiente e ambientalmente seguro visando aplicações relacionadas à conversão de energia térmica em elétrica.

1.7.1. Importância da Termoeletricidade

Aquecimento controlado de fluxos de resíduos industriais, atividade geotérmica, aquecimento solar, entre outros, representam uma alternativa importante como fonte de energia sustentável. Apesar de suas vantagens tecnológicas, incluindo vida útil longa e baixo impacto ambiental, o desenvolvimento de geradores termoelétricos foi prejudicado por sua baixa eficiência. Para superar essa barreira tecnológica, nos

últimos anos grande esforço foi empregado na pesquisa básica para o controle nanoestrutural de materiais termoelétricos em fase sólida, que apresentam grande potencial de geração de energia. A literatura tem relatado melhoria da eficiência desses tipos de geradores termoelétricos nanoestruturados, porém muitas vezes são limitados devido a áreas superficiais ativas muito pequenas no material e aos altos custos de produção. Além disso, muitas vezes consistem em materiais com elementos de reservas globais limitadas ou elementos tóxicos.

Nesse sentido, a motivação deste trabalho para a investigação do potencial de geração de energia termoelétrica em sistemas líquidos é bastante simples. Efeitos termoelétricos são geralmente proporcionais à entropia associada ao transporte de partículas em um meio, principalmente em eletrólitos contendo macroíons com muitos graus de liberdade e grande camada de solvatação. Assim, estendendo esse princípio, os materiais sintetizados no escopo deste trabalho têm grande potencial de geração de efeitos termoelétricos, uma vez que constituem dispersões coloidais de nanopartículas carregadas. Como diferencial, essas nanopartículas, por serem magnéticas, podem ter sua taxa de difusão no meio aumentada pela aplicação de um campo magnético externo. Somando-se a isso, devido ao alto grau de particulação do material, por estar em meio líquido, a área superficial é aumentada drasticamente, melhorando a eficiência do processo.

1.8. Referências

- (1) Shiliomis, M. I. *Soviet Physics Uspekhi* **1974**, 17, 17.
- (2) Israelachvil, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*; 3rd. ed., 2001.
- (3) Hough, D. B.; White, L. R. *Advances in Colloid and Interface Science* **1980**, 14, 3.
- (4) Kosmulski, M. *Colloid and Polymer Science* **1993**, 271, 1076.
- (5) Davis, J. A.; James, R. O.; Leckie, J. O. *Journal of Colloid and Interface Science* **1978**, 63, 480.
- (6) Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; da Silva, G. J.; Lara, M.; Depeyrot, J. *European Physical Journal E* **2001**, 6, 29.
- (7) Johnson Jr., R. E.; Morrison Jr., M. H. In *Advances in Ceramics*; American Ceramic Society: 1987; Vol. 21, p 323.
- (8) Sushumna, I.; Gupta, R. K.; Ruckenstein, E. *Journal of Materials Research* **1992**, 7, 2884.
- (9) Ruckenstein, E. *Colloids and Surfaces* **1993**, 69, 271.
- (10) Verwei, E. J.; Overbeek, J. T. G.; 1st ed.
- (11) Koelmans, H.; Overbeek, J. T. G. *Discussions of the Faraday Society* **1954**, 52.
- (12) Lyklema, J. *Advances in Colloid and Interface Science* **1968**, 2, 47.
- (13) Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science*; 2nd. ed.; Oxford University Press: New York, 2001.
- (14) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*; 2nd ed.; John Wiley and Sons, INC: New York, **2001**.
- (15) Mamusa, M., Université Pierre et Marie Curie, 2014.
- (16) Najji, A.; Kanduc, M.; Netz, R. R.; Podgornik, R. *arXiv preprint arXiv:1008.0357* **2010**.
- (17) Masliyah, J. H.; Bhattacharjee, S. *Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena* New Jersey, **2006**.
- (18) Lucas, I. T., Université Pierre et Marie Curie, **2007**.
- (19) Tourinho, F. A.; Campos, A. F. C.; Aquino, R.; Lara, M.; da Silva, G. J.; Depeyrot, J. *Brazilian Journal of Physics* **2002**, 32, 501.
- (20) Duval, J.; Lyklema, J.; Kleijn, J. M.; van Leeuwen, H. P. *Langmuir* **2001**, 17, 7573.
- (21) Lyklema, J. *Pure and Applied Chemistry* **1991**, 63, 12.
- (22) Lucas, I. T.; Durand-Vidal, S.; Bernard, O.; Dahirel, V.; Dubois, E.; Dufreche, J. F.; Gourdin-Bertin, S.; Jardat, M.; Meriguet, G.; Roger, G. *Molecular Physics* **2014**, 112, 1463.
- (23) Hunter, R. J. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*; Academic Press: London, 1981.
- (24) Campos, A. F. C.; Marinho, E. P.; Ferreira, M. d. A.; Tourinho, F. A.; Paula, F. L. d. O.; Depeyrot, J. *Brazilian Journal of Physics* **2009**, 39, 230.
- (25) Campos, A. F. C., Universidade de Brasília, 2005.
- (26) Vanderhoeven, P. H. C.; Lyklema, J. *Advances in Colloid and Interface Science* **1992**, 42, 205.

-
- (27) Lucas, I. T.; Durand-Vidal, S.; Dubois, E.; Chevalet, J.; Turq, P. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 18568.
- (28) Mamusa, M.; Sirieix-Plenet, J.; Cousin, F.; Perzynski, R.; Dubois, E.; Peyre, V. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2014**, *26*.
- (29) Dubois, E.; Cabuil, V.; Boue, F.; Perzynski, R. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 7147.
- (30) Hasmonay, E.; Bee, A.; Bacri, J. C.; Perzynski, R. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 6421.
- (31) Dubois, E.; Perzynski, R.; Boue, F.; Cabuil, V. *Langmuir* **2000**, *16*, 5617.
- (32) Cousin, F.; Dubois, E.; Cabuil, V. *Physical Review E* **2003**, *68*.
- (33) Ito, Y.; Nohira, T. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 2611.
- (34) Quickenden, T. I.; Mua, Y. *Journal of the Electrochemical Society* **1995**, *142*, 3985.
- (35) Choi, N.-S.; Chen, Z.; Freunberger, S. A.; Ji, X.; Sun, Y.-K.; Amine, K.; Yushin, G.; Nazar, L. F.; Cho, J.; Bruce, P. G. *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51*, 9994.
- (36) Huang, B. T.; Roger, M.; Bonetti, M.; Salez, T. J.; Wiertel-Gasquet, C.; Dubois, E.; Gomes, R. C.; Demouchy, G.; Meriguet, G.; Peyre, V.; Kouyate, M.; Filomeno, C. L.; Depeyrot, J.; Tourinho, F. A.; Perzynski, R.; Nakamae, S. *Journal of Chemical Physics* **2015**, *143*.

CAPÍTULO 2

2.1. Dimetilsulfóxido (DMSO)

Dimetilsulfóxido é um solvente polar aprótico revolucionário no século XX por apresentar interessantes propriedades e um grande potencial de aplicações em diversos sistemas químicos.

O DMSO foi primeiramente sintetizado em 1866 pelo químico russo *Alexander Mikhaylovich Saytzeff*⁴, porém suas aplicações potenciais só foram exploradas quase um século depois. No início da década de 1950, o DMSO foi redescoberto como um notável solvente comercial, produto secundário na indústria madeireira, capaz de dissolver materiais que outros solventes comuns não conseguiam. Assim, foi considerado como o mais eficiente entre os solventes orgânicos disponíveis, permitindo a solubilização de uma grande variedade de substratos. Contudo, foi como um agente farmacêutico que o DMSO veio à luz como um solvente bastante estudado, mas então pouco entendido. Sua história como fármaco se iniciou em 1961⁴, quando o médico diretor do programa de transplante de órgãos da Universidade de Ciências da Saúde do Oregon, Dr. *Stanley W. Jacob*, investigava o potencial deste solvente incolor em preservar órgãos preparados para transplantes. Ele descobriu sua capacidade em penetrar rapidamente e profundamente a pele sem danificá-la e, assim, começou uma longa jornada de investigação do DMSO como fármaco. Nas últimas décadas, milhares de artigos sobre a química do dimetilsulfóxido foram publicados na literatura⁵⁻⁷, os quais, em conjunção com milhares de laboratórios de estudo, fornecem fortes evidências de uma grande variedade de suas aplicações. Muitas dessas publicações foram escritas sobre as implicações médicas e clínicas do DMSO e, em todo o mundo, médicos o prescreveram para uma variedade de enfermidades, incluindo dores e inflamações^{6,8}, esclerodermias⁹, cistites intersticiais¹⁰⁻¹² e artrites de elevada pressão intercraniana^{13,14}. Além disso, DMSO tem sido utilizado, com sucesso, em tratamentos dermatológicos^{16,17}, urinários¹⁸ e pulmonares¹⁹. Basicamente devido ao seu perfil anti-inflamatório e agente removedor de radicais hidroxil, seu uso tem sido proposto para o tratamento de diversas doenças gastrointestinais²⁰⁻²⁴. O DMSO atravessa a barreira hematoencefálica²⁶ e tem sido efetivo no tratamento de edema traumático cerebral²⁸. Também tem sido utilizado no tratamento de desordem musculoesquelética²⁹,

adenocarcinoma pulmonar³⁰, doenças reumatológicas³¹, prostatites crônicas³² e como um analgésico tópico³³.

Algumas distintas características do DMSO o classificam como um solvente verde. Ele é amplamente utilizado como solvente de reação em produtos farmacêuticos devido à sua efetividade e perfil toxicológico favorável. Tem sido designado pela indústria farmacêutica como um solvente de classe III, isto é, que possui o menor nível de toxicidade classificada para humanos, sem base de exposição limite que seja efetivamente nociva à saúde³⁴. De fato, o DMSO é o único solvente polar aprótico habilitado com a classificação mais segura para aplicações farmacêuticas, conferida pela ICH (*International Conference on Harmonisation*), que o categoriza virtualmente como não tóxico em todas as vias de administração (oral, inalação e dermatológica).

Esse importante solvente também se destaca no *design* de materiais ambientalmente compatíveis por apresentar perfil sustentável. É biodegradável e oferece baixos riscos ao meio ambiente. É inodoro, sendo que, no passado, havia preocupações com a relação do odor com impurezas no solvente. O cheiro característico do DMSO puro era devido a uma pequena porcentagem de dimetilsulfeto (DMS) presente, o que tem sido eliminado pela melhora na qualidade da produção padrão. É reciclável, pois pode ser miscível com soluções aquosas em todas as proporções e não forma fases azeotrópicas com a água, tornando sua recuperação altamente eficiente. Por isto, o DMSO é um solvente pouco dispendioso, pois sua reciclagem acarreta a significativa redução dos custos de aquisição e de eliminação. Além disso, seu alto ponto de ebulição (189 °C) e baixa pressão de vapor (0,0556 mbar em 20 °C) minimizam fortemente a taxa de emissão de solvente na atmosfera³⁴, reforçando seus atributos de solvente verde.

Tabela 2.1. Propriedades do DMSO.

Propriedade	Valor	Referência
Peso molecular	78,13 g mol ⁻¹	2
Ponto de fusão	18,55 °C	3
Ponto de ebulição (760 mmHg)	189,0 °C	2, 3
Viscosidade (η a 25 °C)	2,003 cP	3,15
Constante dielétrica (ϵ a 25 °C)	46	2
Densidade (ρ a 25 °C)	1,100 g cm ⁻³	3
Pressão de vapor (25 °C)	0,074 kPa	25
Índice de refração (n a 25 °C)	1,4768	27

DMSO é também um importante solvente polar aprótico que possui alta constante dielétrica ($\epsilon=46$). Essa propriedade física o classifica como bom isolante entre partículas carregadas em solução. Isto é, solventes polares, e especialmente o DMSO, separam espécies catiônicas e aniônicas eficientemente. Quanto maior a constante dielétrica de um solvente, maior é a habilidade de solvatação de solutos típicos. Uma vez que o DMSO tem a maior constante dielétrica dos solventes apróticos comuns, não é surpresa que ele seja, por muitos, denominado “super solvente”. A [Tabela 2.1](#) reúne as principais propriedades físicas do DMSO.

Outro fenômeno sutil que afeta a habilidade de solvatação do DMSO é sua estereoquímica. A estrutura molecular do DMSO não é plana, como, por exemplo, a acetona, mas possui uma forma de pirâmide trigonal, como representada pela [Figura 2.1](#) a seguir:

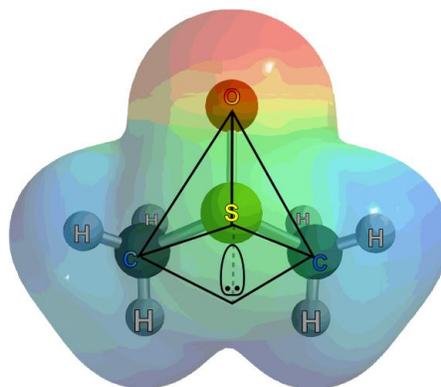


Figura 2.1. Estrutura da molécula de dimetilsulfóxido.

Por um lado, existe um par de elétrons não ligante em um dos vértices da pirâmide, e por outro lado, os átomos de hidrogênio dos grupos funcionais metil e o átomo de oxigênio, exercem uma forte polarização da molécula, o que contribui efetivamente para a complexação ou solvatação de moléculas de solutos típicos^{35, 36}.

2.2. Caracterização do DMSO Puro e Soluções

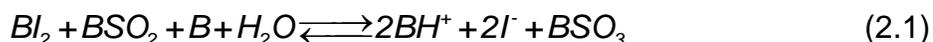
Nas próximas seções, são apresentadas as caracterizações rotineiras efetuadas nos produtos baseados em dimetilsulfóxido que foram utilizados na elaboração e na diluição de nossas amostras.

2.2.1. Dosagem da Água por Titulação Coulométrica Karl Fischer

Dentre as diversas características do DMSO, podemos classificar como desvantajosa o fato de ser um solvente altamente higroscópico. De fato, a água é a principal impureza presente no DMSO, e o solvente purificado absorve vapor de água imediatamente quando exposto à atmosfera.

Neste trabalho, a quantidade de água no DMSO puro e nas soluções preparadas com este mesmo solvente foi determinada pela titulação coulométrica *Karl Fischer* (KF), utilizando uma unidade de titulação *C20 KF Titrator* da *Mettler Toledo*. Este sistema é composto por: um catodo de Pt e um anodo imersos em uma célula contendo

a solução padrão *hydranal*® (Sigma-Aldrich), que contém íons iodeto, dióxido de enxofre (SO₂) e um composto básico: imidazol ou dietanolamina. A reação no anodo é a oxidação de iodeto para iodo, enquanto no catodo H⁺ é reduzido ao hidrogênio molecular (H₂). Quando uma amostra contendo água é injetada na célula, a seguinte reação ocorre:



onde *B* é o composto básico. Na primeira reação há o consumo de água, enquanto na segunda, a presença do metanol evita uma reação parasita entre água e BSO₃. Finalmente, outro par de eletrodos detecta a queda abrupta do potencial ΔE quando o ponto de equivalência é alcançado: excesso de I₂ quando toda água é consumida. Esta técnica permite a determinação de quantidades traço de água (entre 1 e 5 × 10⁴ ppm).

Em uma medida típica utilizando esta célula, 0,1 mL de DMSO (ou solução com DMSO) é injetado utilizando-se uma seringa. A massa da amostra, determinada ao se pesar a seringa antes e depois da injeção, é introduzida ao computador da unidade, que calcula o conteúdo de água e exibe o resultado na unidade desejada (ppm ou %m/m). A medida é repetida ao menos 3 vezes com o objetivo de se obter um valor estatisticamente válido. A [Figura 2.2](#) ilustra o aparato experimental para titulação KF utilizado neste trabalho.

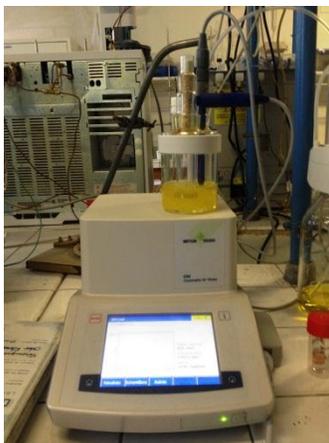


Figura 2.2. Equipamento para análise coulométrica Karl Fischer.

2.2.2. Medidas do pH no DMSO

A montagem de um dispositivo capaz de obter uma escala de pH em sistemas não aquosos como o DMSO é possível, mas não trivial. O princípio de medida do pH é o mesmo aplicado para soluções aquosas: diferença de potencial entre o interior da membrana de vidro e seu exterior. Contudo, em sistemas como o DMSO, mantém-se o eletrodo de vidro e adapta-se o eletrodo de referência. A modificação do eletrodo de calomelano, proposta por *Gurzynski et al. (2007)*³⁷ e ilustrada na [Figura 2.3](#), consiste na substituição da solução aquosa de KCl por uma solução de cloreto de tetrabutilamônio (TBACl) 0,1M no solvente não aquoso DMSO e instalando-o em uma ponte salina preenchida com perclorato de tetrabutilamônio (TBAClO₄) 0,01M no solvente em estudo.

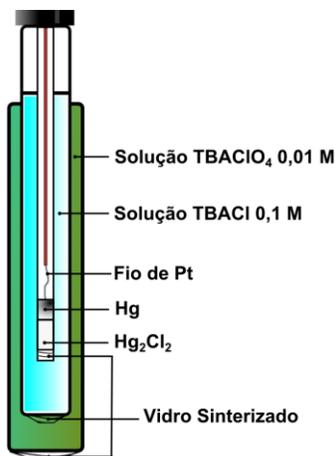


Figura 2.3. Eletrodo de referência para sistemas DMSO.

Para a calibração do dispositivo, utilizou-se as seguintes soluções:

- pH = 1,0 a 4,0 com ácido *para*-toluenossulfônico (APTS) em DMSO³⁸. Pela relação $\text{pH} = \log(C)$, este ácido forte foi utilizado com as concentrações $1,0 \times 10^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹;
- pH = pK_a = 7,5: Tampão Glicina $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹;
- pH = pK_a = 10,4: Tampão Beozoato $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹. Solução equimolar de ácido benzoico e benzoato de sódio.
- pH = pK_a = 12,7: Tampão Acetato $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹;

Para as soluções tampão de glicina e acetato de potássio, utilizou-se o APTS como ácido forte de maneira a se obter soluções equimolares de ácido e base conjugada. As informações sobre constantes de dissociação ácida (pK_a) no DMSO foram extraídos da literatura³⁹.

As medidas de potencial e, portanto, do pH nas soluções DMSO foram realizadas em um potenciômetro *Tacussel MINISIS 5000* e a Figura 2.4 representa o aparato utilizado para as análises e a curva de calibração com os tampões no DMSO.

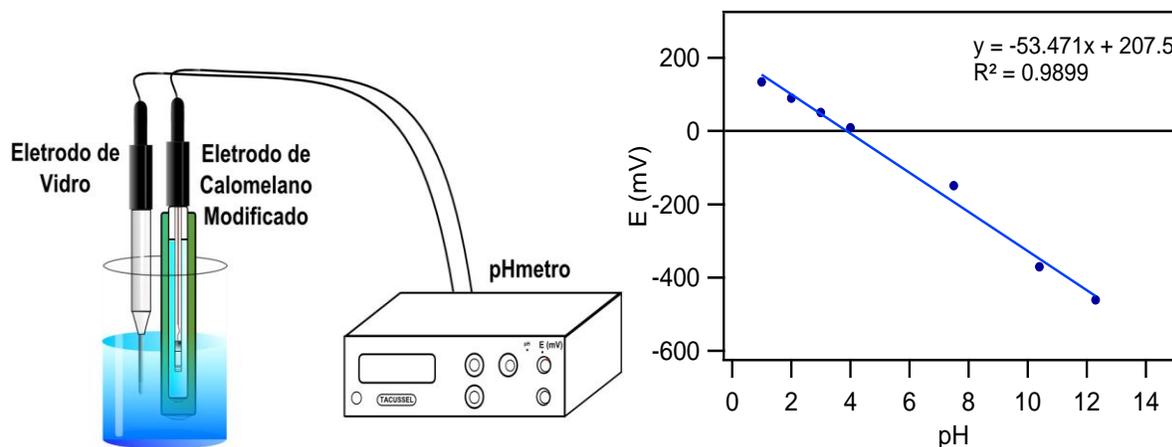


Figura 2.4. Montagem para medidas de pH e curva de calibração no DMSO.

Verifica-se que a curva $E=f(\text{pH})$ é uma linha reta de inclinação -53 mV , relativamente próxima do valor idealmente esperado⁴⁰: 59 mV por unidade de pH a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Todavia, verificou-se após diversas medidas que existem certas instabilidade e incongruências em algumas soluções DMSO. As soluções neutras e alcalinas apresentam instabilidade sistemática durante as medidas do potencial. Além disso, verificou-se que soluções de ácido perclórico em DMSO apresentam pH mais fraco que aquele esperado para um ácido forte, o que não é possível. Dessa forma, trabalhou-se com a hipótese predominante de que o APTS não se comporta como um ácido forte, cuja dissociação seja total, no DMSO, mas sim como um ácido cuja dissociação é parcial. Isso altera as curvas de calibração e, portanto, as medidas de pH do HClO_4 .

Assumindo, portanto, que o APTS possui um pK_a 3 em DMSO, os cálculos precedentes mudaram radicalmente. Contudo, a hipótese tende a se confirmar. De acordo com os cálculos considerando diferentes pK_a 's, e apresentados nas curvas de calibração na Figura 2.5, verificamos que a inclinação da curva cujo pK_a é 3 possui melhor coeficiente de correlação do que considerando-se o APTS como um ácido forte no DMSO.

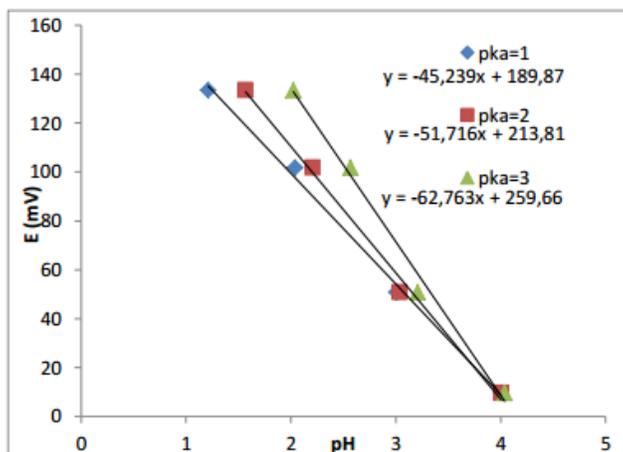


Figura 2.5. Curvas de calibração em função do pKa para o APTS.

Portanto, depois de diversos cálculos e verificações de exatidão da calibração, considerou-se que esse dispositivo não nos permite determinar com confiança o pH em amostras de ferrofluidos, seja ácido, básico ou neutro. Por isso, optou-se pela determinação da concentração de espécies livres nas soluções ácidas, básicas e neutras (citradas) em DMSO (e também aquosas) a partir das medidas de suas resistências ôhmicas e então os cálculos de condutividade.

2.2.3. Condutividade das Soluções DMSO (e aquosas)

A determinação de concentrações das soluções DMSO utilizadas na elaboração de amostras de ferrofluido se deu pela análise das curvas de calibração da condutividade em função da concentração de soluções padronizadas de DMSO. Uma vez que a condutividade depende fortemente da temperatura, a resistência ôhmica (R) de cada ponto da curva de calibração, bem como das soluções de interesse, foi avaliada sempre em uma temperatura específica de 25 °C. Em seguida, os valores de condutividade σ (dada em mS cm^{-1}) foram determinados pela expressão:

$$\sigma = \frac{1}{R \times k} \quad (2.3)$$

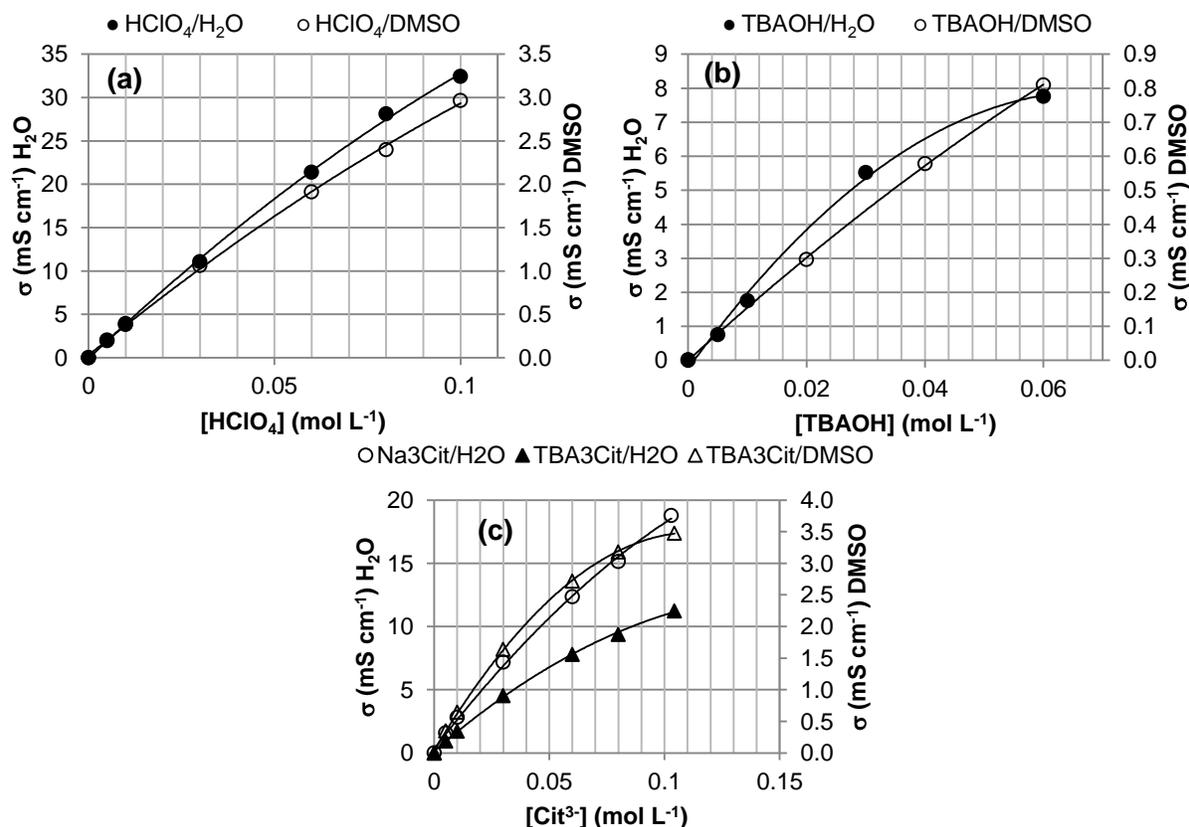


Figura 2.6. Curvas de calibração da condutividade em função da concentração em água e em DMSO: (a) ácido perclórico ($HClO_4$), (b) hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH) e (c) citrato de sódio (Na_3Cit) e citrato de tetrabutilamônio (TBA_3Cit).

onde k é a constante da célula condutimétrica, que depende da geometria da montagem experimental: $k = A/l$; sendo A a área das duas placas do condutímetro e l a distância entre essas duas placas. O valor desta constante foi obtida pela medida da condutividade conhecida⁴¹ da solução padrão KCl 10^{-2} mol L⁻¹ a 25 °C.

Curvas de calibração da condutividade em função da concentração das respectivas espécies livres investigadas foram estabelecidas, como apresentadas na Figura 2.6. As curvas de calibração da condutividade foram construídas a partir de sucessivas diluições de soluções estoques com água ou DMSO puros. As soluções estoques ácidas e básicas, em água e em DMSO, foram tituladas utilizando o método clássico de titulação potenciométrica ácido/base⁴². Aliquotas da amostra de concentração aproximadamente $0,1$ mol L⁻¹ são tituladas diretamente com soluções padrões aquosas

de NaOH ou HCl, ambos $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A solução estoque aquosa Na_3Cit , com concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foi preparada pela solubilização do sal em água pura. Contudo, as soluções citrato de tetrabutilamônio (TBA_3Cit) foram preparadas pela reação de neutralização de ácido cítrico (H_3Cit) com a base: TBAOH. Por fim, a preparação da solução estoque TBA_3Cit $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO se deu a partir da liofilização do produto da reação de neutralização citada acima, seguida de sua dissolução em DMSO puro.

Cada ponto das curvas de calibração da condutividade foi avaliado a partir da resistência ôhmica medida em um condutímetro *Precision Component Analyzer 6425* da *Wayne Kerr* e em banho termostático a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O eletrodo de condutividade utilizado, *InLab 751-4 mm* da *Mettler Toledo*, possui constante de célula $\kappa = 1,0 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$. e é ideal para pequenos volumes devido à sua pequena sonda de 4 mm de diâmetro.

2.3. Diálise no DMSO

O monitoramento das espécies livres que compõem uma dispersão coloidal é extremamente importante para sua estabilidade. A diálise das espécies livres em amostras aquosas para o ajuste da força iônica e do pH é uma técnica comum nesse tipo de sistema. Além disso, este procedimento é uma maneira eficiente de concentrar amostras coloidais para se obter elevadas frações volumétricas⁴³. Esse método se baseia no princípio de compressão osmótica, onde ocorre um contato entre dois líquidos com potenciais químicos diferentes através de uma membrana semipermeável. Assim, a tendência do sistema em atingir equilíbrios químico e termodinâmico faz com que as moléculas do solvente e os íons do soluto migrem através da membrana para as regiões de maior e de menor concentração, respectivamente.

A [Figura 2.7](#) ilustra o processo de osmose. A linha tracejada representa a membrana semipermeável que separa os sistemas, onde o soluto se encontra no interior da membrana, que está imersa em um solvente. O soluto possui alto potencial químico devido à alta concentração de íons, mas com baixa pressão osmótica. A

estrutura da membrana permite que moléculas do solvente e os íons permeiem entre os sistemas até que um equilíbrio nas duas regiões seja atingido.

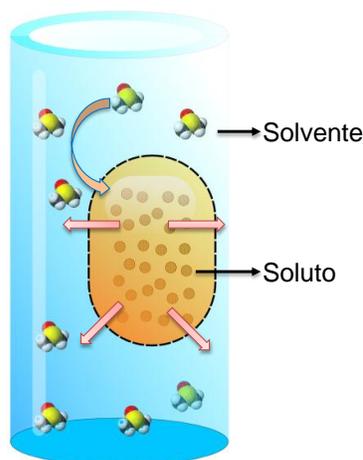


Figura 2.7. Representação do processo de osmose que ocorre através de uma membrana semipermeável. As moléculas de solvente e os íons do soluto permeiam a membrana até que haja um equilíbrio das pressões osmóticas externa e interna.

Neste trabalho, dois testes foram realizados em sistemas DMSO a fim de verificar a efetividade do processo de osmose neste solvente. Primeiramente, 1,5 mL de solução HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO foi introduzida em uma membrana celulósica de diálise (MWCO de 6000 a 8000 Dalton da *Spectra/Por*®) e esta foi imersa em 8,5 mL de DMSO puro (banho) em leve agitação. A estabilização do processo foi monitorada medindo-se a condutividade do banho (ver [Figura 2.8](#)).

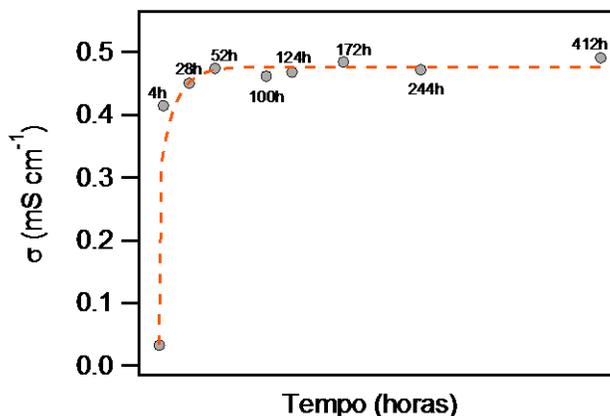


Figura 2.8. Variação da condutividade do banho (DMSO) durante a diálise de ácido perclórico 0.1 mol L^{-1} em DMSO.

Verificamos experimentalmente que, em aproximadamente 4 horas após a imersão da membrana no banho de DMSO puro, a condutividade aumentou abruptamente, indicando que a difusão dos íons ocorre rapidamente no DMSO, assim como em sistemas aquosos⁴³. Além disso, 52 horas após o início do procedimento, a condutividade do banho se estabilizou completamente, indicando, portanto o efetivo equilíbrio das pressões osmóticas do solvente e soluto. Destacamos ainda que, a partir desse período de equilíbrio, houve um aumento do volume do líquido interno da membrana em relação ao volume inicial, sinalizando também o deslocamento do solvente ao interior da membrana.

O segundo teste de diálise realizado foi a imersão da membrana semipermeável contendo 1 mL de uma amostra de ferrofluido ácido (HClO_4) disperso em DMSO dentro de um banho constituído de HClO_4 $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ em solução 2 %m/m de polietileno glicol (PEG MW 35000 g mol^{-1} , Fluka, Sigma-Aldrich) em DMSO. Esse procedimento é frequentemente adotado para diminuir gradativamente o volume de espécies livres que compõem um ferrofluido de maneira que ele seja concentrado sem provocar distúrbios na força iônica e, dessa forma, desestabilizá-lo. A membrana semipermeável utilizada (MWCO 6000-8000) possui diâmetro de poros inferior ao tamanho médio da nanopartículas de ferrofluido e do polímero PEG 35000, viabilizando apenas a difusão

dos íons e solvente. Dessa forma, monitoramos a condutividade do banho polimérico durante 17 dias e verificamos a compressão osmótica do ferrofluido em DMSO. Observamos ainda a efetiva concentração do ferrofluido, uma vez que constatamos uma redução significativa do volume interno de ferrofluido na membrana.

Concluimos que a diálise pode ser efetivamente empregada para o controle da força iônica e para a concentração por compressão osmótica em amostras de ferrofluido em DMSO. Além da rápida estabilização da pressão osmótica em DMSO, semelhantemente ao que ocorre em soluções aquosas, averiguamos que a membrana celulósica resiste adequadamente a soluções neste solvente polar orgânico.

2.4. Referências

- (1) Saytzeff, A. M. *Annalen der Chemie und Pharmacie* **1867**, 114.
- (2) Sears, P. G.; Lester, G. R.; Dawson, L. R. *Journal of Physical Chemistry* **1956**, 60, 1433.
- (3) *Dimethyl Sulfoxide (DMSO Physical Properties)*, Technical Bulletin 101, Gaylord Chemical Corp., 2005.
- (4) Jacob, S. W.; Wood, D. C. *American Journal of Surgery* **1967**, 114, 414.
- (5) Ali, B. H. *Veterinary and Human Toxicology* **2001**, 43, 228.
- (6) Birder, L. A.; Kanai, A. J.; deGroat, W. C. *Journal of Urology* **1997**, 158, 1989.
- (7) Santos, N. C.; Figueira-Coelho, J.; Martins-Silva, J.; Saldanha, C. *Biochemical Pharmacology* **2003**, 65, 1035.
- (8) Colucci, M.; Maione, F.; Bonito, M. C.; Piscopo, A.; Di Giannuario, A.; Pieretti, S. *Pharmacological Research* **2008**, 57, 419.
- (9) Paulus, H. E. *Arthritis and Rheumatism* **1986**, 29, 1289.
- (10) Parkin, J.; Shea, C.; Sant, G. R. *Urology* **1997**, 49, 105.
- (11) Theoharides, T. C.; Sant, G. R. *Expert Opinion on Investigational Drugs* **2001**, 10, 521.
- (12) Theoharides, T. C.; Sant, G. R. *International Journal of Immunopathology and Pharmacology* **2005**, 18, 183.
- (13) Zuckner, J.; Uddin, J.; Gantner, G. E. *Annals of the New York Academy of Sciences* **1967**, 141, 555.
- (14) Fox, R. B.; Repine, J. E. *Clinical Research* **1981**, 29, A558.
- (15) Cowie, J. M.; Toporowski, P. M. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **1961**, 39, 2240.
- (16) Burgess, J. L.; Hamner, A. P.; Robertson, W. O. *Veterinary and Human Toxicology* **1998**, 40, 87.
- (17) Hsieh, S. D.; Yamamoto, R.; Saito, K.; Iwamoto, Y.; Kuzuya, T.; Ohba, S.; Kobori, S. *Japanese Journal of Medicine* **1987**, 26, 393.
- (18) McCammon, K. A.; Lentzner, A. N.; Moriarty, R. P.; Schellhammer, P. F. *Urology* **1998**, 52, 1136.
- (19) Iwasaki, T.; Hamano, T.; Aizawa, K.; Kobayashi, K.; Kakishita, E. *Acta Haematologica* **1994**, 91, 91.
- (20) Salim, A. S. *Intensive Care Medicine* **1991**, 17, 455.
- (21) Salim, A. S. *Archives of Surgery* **1991**, 126, 1109.
- (22) Salim, A. S. *Journal of Laboratory and Clinical Medicine* **1992**, 119, 702.
- (23) Salim, A. S. *Chemotherapy* **1992**, 38, 127.
- (24) Salim, A. S. *Journal of Laboratory and Clinical Medicine* **1992**, 119, 710.
- (25) Douglas, T. B. *Journal of the American Chemical Society* **1948**, 70, 2001.
- (26) Broadwell, R. D.; Salcman, M.; Kaplan, R. S. *Science* **1982**, 217, 164.
- (27) LeBel, R. G.; Goring, D. A. I. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1962**, 7, 2.
- (28) Ikeda, Y.; French, K. B.; Ikeda, K.; Long, D. M. *Journal of Neurosurgery* **1990**, 72, A360.

-
- (29) Rosenstein, E. D. *Rheumatic Disease Clinics of North America* **1999**, 25, 899.
- (30) Goto, I.; YamamotoYamaguchi, Y.; Honma, Y. *British Journal of Cancer* **1996**, 74, 546.
- (31) Shirley, S.; Steward, B.; Mirelman, S. *Urology* **1978**, 11, 6.
- (32) Swanson, B. *Review in Clinical and Basic Pharmacology* **1985**, 5, 34.
- (33) Kingery, W. S. *Pain* **1997**, 73, 123.
- (34) Robert, V. In *American Chemical Society Annual Meeting* Washington, DC, Aug 20-24, 2000.
- (35) Steiner, E. C.; Gilbert, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **1965**, 87, 382.
- (36) Vanderhoeven, P. H. C.; Lyklema, J. *Advances in Colloid and Interface Science* **1992**, 42, 205.
- (37) Gurzynski, L.; Puszko, A.; Makowski, M.; Chmurzynski, L. *Journal of Chemical Thermodynamics* **2007**, 39, 309.
- (38) Alia, J. M.; Edwards, H. G. M.; Kiernan, B. M. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2004**, 60, 1533.
- (39) Bordwell, F. G. *Accounts of Chemical Research* **1988**, 21, 456.
- (40) Cheng, K. L.; Zhu, D. M. *Sensors* **2005**, 5, 209.
- (41) Wu, Y. C.; Koch, W. F. *Journal of Solution Chemistry* **1991**, 20, 391.
- (42) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 8th ed.; Thomson: Toronto, 2004.
- (43) Cousin, F.; Dubois, E.; Cabuil, V.; Boue, F.; Perzynski, R. *Brazilian Journal of Physics* **2001**, 31, 350.

CAPÍTULO 3

3.1. Materiais

Abaixo estão listados os reagentes e solventes empregados na elaboração dos nanomateriais investigados neste trabalho, sendo ferrofluidos baseados em NPs de (i) maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) estabilizados em água e em DMSO e (ii) ferritas do tipo core-shell ($\text{MFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) estabilizados em água.

Cabe destacar, que os produtos químicos aqui utilizados possuem grau de pureza comercial, excetuando-se os reagentes de hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH·30H₂O e TBAOH 1 mol L⁻¹ em metanol), que foram submetidos à procedimentos de purificação, descritos na seção 3.6.

Solventes: Dimetilsulfóxido (DMSO, 99,9%, Carlo Erba). Acetona (grau técnico, VWR). Dietil éter (99,8% puro, AnalR Normapur).

Sais: Citrato de sódio (Na₃Cit·H₂O, Merck). Cloreto férrico (FeCl₃·6H₂O, Vetec). Nitrato férrico (Fe(NO₃)₃·9H₂O, Vetec). Sulfato ferroso amoniacal ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O, Vetec). Nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂·6H₂O, Vetec). Cloreto de manganês (MnCl₂·4H₂O, Vetec). Cloreto de cobre (CuCl₂·2H₂O, Vetec). Cloreto de zinco (ZnCl₂·H₂O, Vetec).

Ácidos: Nítrico (HNO₃, 65% solução em água, VWR). Clorídrico (HCl, 37% solução em água, AnalR Normapur). Perclórico (HClO₄, 67% solução em água, AnalR Normapur, VWR).

Bases: Hidróxido de tetrametilamônio ((CH₃)₄N(OH)·5H₂O 97%, Sigma-Aldrich e ((CH₃)₄N(OH) 25% solução em água, Vetec). Hidróxido de tetrabutilamônio ((C₄H₉)₄N(OH)·30H₂O 99%, Sigma-Aldrich). Hidróxido de sódio (NaOH, pastilhas, Prolabo). Hidróxido de tetrabutilamônio ((C₄H₉)₄N(OH) 1 mol L⁻¹ solução em metanol, Sigma-Aldrich).

A preparação de soluções aquosas foi realizada utilizando-se água do tipo I*, obtida por sistema de purificação MAXIMA Elga. .

Os FFs precursores, baseados em nanopartículas de maguemitas dispersas em solução ácida aquosa, foram sintetizados no laboratório PHENIX (UPMC Paris VI), de acordo com os procedimentos descritos na seção 3.2.1. Outras amostras de maguemita foram sintetizadas a partir dos FFs precursores, variando-se os contra-íons e o solvente de dispersão (DMSO ou água). Estes novos procedimentos de elaboração são apresentados na seção 3.6.

Os FFs aquosos descritos pelo modelo core-shell e investigados eletroquimicamente foram sintetizados no laboratório GFC/UnB, de acordo com os procedimentos descritos na seção 3.2.2.

3.2. Síntese de Ferrofluidos Precursores em Água:

3.2.1. NPs de Maguemita

Inicialmente, as nanopartículas de maguemita foram sintetizadas pelo método de coprecipitação de cátions de íons metálicos, amplamente conhecido e bem descrito na literatura²⁻⁴. Este consiste da mistura das soluções acidificadas de FeCl_2 e FeCl_3 adicionadas rapidamente em amônia, sob temperatura ambiente, para a precipitação de magnetita (Fe_3O_4). Depois de 30 minutos de vigorosa agitação, o precipitado foi lavado com água e, em seguida, HNO_3 foi adicionado para neutralizar e acidificar o meio. Para oxidar intencionalmente as partículas de magnetita para maguemita, o agente oxidante $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a 80 °C foi adicionado ao sistema e o aquecimento foi mantido durante 15 minutos. Após essa etapa, as partículas de óxido de ferro foram lavadas com acetona e éter etílico e, finalmente, dispersas em solução aquosa de HNO_3 em pH aproximadamente 1.5. Duas dispersões estáveis de nanopartículas de maguemita obtidas foram denominadas ferrofluidos ácidos aquosos, nomeadas P1 e

* De acordo com o NCCLS (*National Committee for Clinical Laboratory Standards*), água do tipo I apresenta condutividade elétrica menor que $0.1 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 25 °C.

P2 (ver seção 5.2.2) e foram utilizados como amostras precursoras para a preparação de outros ferrofluidos.

3.2.2. NPs de Ferritas Core-shell ($MFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$)

Seguindo basicamente o mesmo método para a síntese de maguemita descrito acima, o primeiro passo para a obtenção de ferritas core-shell corresponde à coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino da mistura 1:2 dos cátions M^{2+} e Fe^{3+} a 100 °C, sendo $M^{2+} = Fe^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}$ ou Zn^{2+} .^{2,5-12} Os óxidos MFe_2O_4 sintetizados são quimicamente estáveis, porém quando dispersos em meio ácido tendem a ser dissolvidos, inviabilizando a obtenção de FFs. Dessa forma, um tratamento empírico das NPs é realizado com $Fe(NO_3)_3$ a 100 °C com o intuito de garantir a estabilidade termodinâmica das NPs em meio ácido. Esse processo previne a dissolução das NPs mesmo em meio fortemente ácido, mas também produz uma composição heterogênea das NPs baseadas em ferritas, onde MFe_2O_4 é um núcleo envolto por uma superfície cuja estrutura é a maguemita.⁶ Então, as NPs são convenientemente peptizadas em meio ácido aquoso ajustando-se o pH e a força iônica utilizando-se uma solução HNO_3 . Esta etapa garante a repulsão eletrostática entre NPs, que é uma consequência de um equilíbrio de cargas na superfície.^{13,14} Na verdade, a superfície da NP se comporta como um ácido diprótico de Bronsted, cujos sítios superficiais são positivamente carregados em meio fortemente ácido, negativamente carregado em meio fortemente básico, e neutro em pH próximo a 7. Utilizando-se este procedimento, neste trabalho foram preparados FFs ácidos em pH 3 com diferentes composições: maguemita ($γ-Fe_2O_3$ -NP) como referência e outras ferritas core-shell: $CoFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ (Co-NP), $MnFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ (Mn-NP), $CuFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ (Cu-NP) e $ZnFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ (Zn-NP).

Também foi preparada uma amostra de FF estabilizado em pH 7 baseada nas NPs $CoFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$. As superfícies dessas NPs foram revestidas com o ligante citrato a partir do método descrito nas referências [^{15,16}]. Uma determinada massa do sal Na_3Cit foi adicionada na proporção $[citrato]/[metais] = 0.1$ e uma reação foi mantida a 100 °C durante 30 minutos. Após um resfriamento à temperatura ambiente, etapas de

lavagens com solventes orgânicos e água foram aplicadas para remover íons indesejáveis e reduzir a força iônica. Então, o pH próximo a 7 foi ajustado pela adição de solução TMAOH 25%, resultando em um FF estável baseado em NPs revestidas por citrato (Co-NP-cit).

Com exceção às técnicas de espectrometria de absorção atômica (EAA), voltametria de onda quadrada (SWV) e eletrólise por coulometria a potencial controlado, todos os métodos descritos abaixo foram aplicados apenas aos sistemas FFs de maguemit/DMSO e maguemit/H₂O. Outras caracterizações aplicadas aos sistemas de FFs baseados em NPs core-shell, como difratometria de raios X (XRD) e microscopia de transmissão eletrônica (TEM) estão descritas na seção 4.2.3.

3.3. Voltametria de Onda-Quadrada

As medidas voltamétricas foram aplicadas apenas às amostras de FFs baseadas em NPs do tipo core-shell sintetizadas pelo método químico descrito na seção 3.2.2. Os equipamentos utilizados foram células padrão C3 e CGME (ver Figura 3.1 da



Figura 3.1. Aparato experimental utilizado para medidas voltamétricas. Esquerda: célula C3 para análises com eletrodo de trabalho sólido de carbono vítreo GCE. Direita: célula CGME para análises de voltametria com eletrodo de trabalho de mercúrio gota pendente HDME. Centro: representação do potenciostato utilizado para controlar as células voltamétricas e a eletrólise por coulometria a potencial controlado.

Bioanalytical Systems Inc (BASi), controladas remotamente por um potenciostato CV-50W.

Os experimentos foram executados utilizando-se Ag/AgCl/NaCl 3M como eletrodo de referência e fio de platina (Pt) como eletrodo auxiliar. Todas as amostras foram previamente purgadas com gás nitrogênio por 10 minutos para minimizar efeitos de correntes advindos do oxigênio atmosférico. No caso das amostras de FFs ácidos, utilizaram-se as mesmas condições experimentais, inclusive HNO_3 10^{-3} mol L^{-1} como eletrólito suporte e carbono vítreo (GCE) como eletrodo de trabalho. Para a amostra de FF citratada, utilizou-se Na_3Cit 10^{-3} mol L^{-1} como eletrólito suporte para que o pH fosse mantido próximo a 7. Além disso, em pH neutro as medidas foram realizadas utilizando-se eletrodo de trabalho de mercúrio gota pendente (HDME) para explorar regiões mais catódicas do alcance dos potenciais de redução em FFs funcionalizados.

3.4. Eletrólise por Coulometria a Potencial Controlado

As medidas de eletrólise foram realizadas utilizando-se uma célula caseira de coulometria também controlada pelo potenciostato CV-50W. Os experimentos foram feitos utilizando-se um poço de mercúrio como eletrodo de trabalho de maneira que a área superficial do eletrodo fosse grande, para aumentar a eficiência da eletrólise. Em cada medida, um pequeno volume de mercúrio foi colocado dentro de uma célula cilíndrica com 3,5 cm de diâmetro que possui um contato de platina no fundo. Uma barra magnética foi utilizada para agitar as soluções e renovar a superfície de mercúrio durante as eletrólises. O eletrodo auxiliar espiralado de platina foi isolado das soluções analíticas utilizando-se um tubo de vidro com uma junta sinterizada de cerâmica. Como as amostras analisadas foram apenas FFs ácidos (Co-NP e γ - Fe_2O_3 -NP), utilizou-se o eletrólito suporte 5 mL de HNO_3 10^{-3} mol L^{-1} em cada medida, o qual foi sistematicamente purgado com nitrogênio e então eletrolisado para subtrair o efeito de corrente gerado pelo eletrólito. O potencial foi mantido a -0.95 V, de acordo com os resultados de SWV obtidos para as amostras de FFs (ver [tabela 4.2](#)). Em seguida, 10 μL de cada amostra de FF foi adicionada à célula, correspondendo a uma fração volumétrica final de aproximadamente 0.02%. As medidas foram executadas sob

constante agitação e sob leve fluxo de nitrogênio até a completa estabilização da corrente.

3.5. Magnetização de Ferrofluidos

O tamanho e a polidispersão das nanopartículas de maguemita foram determinados por meio de medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em amostras de ferrofluidos diluídos, regime em que as interações entre as partículas dispersas são desprezíveis. As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), que mede o momento magnético da amostra quando esta é vibrada perpendicularmente a um campo de magnetização¹⁷. Quando magnetizada, a amostra induz uma voltagem em uma bobina que é proporcional à magnetização M do material. Dessa forma, o instrumento registra uma curva de M em função do campo aplicado H , como as curvas representadas na [Figura 3.2](#). No caso de sistemas diluídos, em que não ocorrem formações de agregados na presença do campo magnético H , o formalismo clássico de *Langevin* de

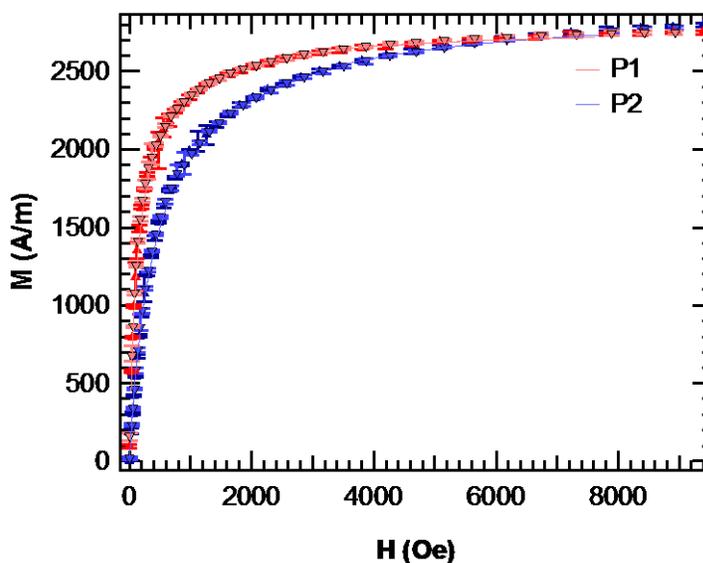


Figura 3.2. Curvas $M \times H$ que representam o comportamento magnético de dois diferentes ferrofluidos ácidos baseados em nanopartículas precursoras de maguemita: P1 e P2.

paramagnetismo pode ser utilizado para descrever a magnetização M da dispersão¹⁸. A curva de magnetização é então ajustada usando-se a primeira equação de *Langevin*: $L(\xi, d) = \coth(\xi) - 1/\xi$, com $\xi = \mu_0 \mu H / k_B T$:

$$M(H) = m_s \Phi \frac{\int d^3 L(\xi, d) P(d) dd}{\int d^3 P(d) dd} \quad (3.1)$$

onde m_s é a magnetização de saturação do material *bulk* (para $H \rightarrow \infty$) e pode ser deduzida a partir da relação:

$$\frac{M_s}{\Phi} = m_s \quad (3.2)$$

em que a fração volumétrica (Φ) foi estabelecida a 1% como concentração apropriada para medidas VSM de ferrofluidos.

Enquanto isso, a distribuição em tamanho é caracterizada pela função lognormal:

$$P(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2(d/d_0)}{2\sigma^2}\right) \quad (3.3)$$

em que d é o diâmetro das nanopartículas magnéticas esféricas, σ é o desvio padrão, que representa a polidispersão em tamanho e $\ln(d_0)$ é a média de $\ln(d)$. A [Figura 3.3](#) representa a distribuição log-normal em tamanho para as amostras precursoras de maguemita investigadas neste trabalho, denominadas P1 e P2.

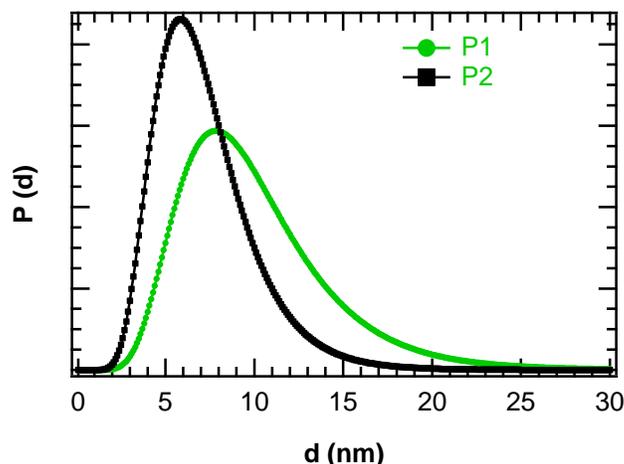


Figura 3.3. Curvas de distribuição log-normal em tamanho $P(d)$ para as nanopartículas que baseiam a amostras precursoras P1 (verde) e P2 (preto).

Verifica-se que para as NPs P1 e P2, elaboradas pela síntese clássica de FFs baseados em maguemita, as distribuições em tamanho das amostras são caracterizadas por $d_0 = 9.2$ nm, $\sigma = 0.4$ e $d_0 = 6.7$ nm, $\sigma = 0.4$, respectivamente.

3.6. Preparação de Ferrofluidos Ácidos e Básicos Com Diferentes Contra-Íons

A partir dos ferrofluidos ácidos aquosos (P1 e P2) com contra-íon NO_3^- , outros tipos de amostras com diferentes contra-íons foram ser elaboradas. Como apresentado na seção 3.8, a carga superficial da NP pode ser ajustada variando-se o pH, e apresenta-se positiva em meio ácido devido aos grupos superficiais $\equiv\text{Fe-OH}_2^+$ e diminui de aproximadamente 2 e nm^{-2} , em baixo pH, para 0 no ponto de carga nula (PZC), perto de pH 7. O PZC pode ser alcançado por meio da neutralização do ferrofluido ácido com uma solução alcalina, geralmente de TMAOH. Pode-se variar a natureza da base de acordo com o contra-íon desejado para as amostras básicas ou citratadas, até que as partículas estejam completamente coaguladas e o pH do sobrenadante esteja neutro. Em seguida, o excesso de íons (p. ex.: NO_3^-) é eliminado por repetidas lavagens com água tipo I até que a condutividade iônica do sobrenadante seja da mesma ordem de grandeza à da água. Neste momento, as NPs estão floculadas e se encontram no PZC (ver seção 1.3.7) com pH 7. A partir deste ponto, elas podem ser dispersas novamente

em meio ácido, todavia com contra-íon diferente do produto inicial. No lugar do nitrato, elaboramos um ferrofluido em ácido perclórico (HClO_4).

Um procedimento semelhante é executado para se obter um ferrofluido básico. Uma vez que o PZC é atingido e os íons indesejados são removidos, uma solução alcalina com os íons de interesse é adicionada às nanopartículas. Em geral, hidróxidos de tetraalquilamônio (R_4NOH), como tetrametilamônio (TMAOH) ou tetrabutilamônio (TBAOH) são compostos utilizados para a obtenção de ferrofluidos alcalinos estáveis, cuja carga superficial é negativa devido à dissociação do grupo superficial anfotérico que leva à formação da espécie $\equiv\text{Fe-O}^-$. O hidróxido de sódio (NaOH) deve ser evitado devido à capacidade que o cátion Na^+ tem de blindar a carga superficial, agindo como um contra-íon que promove a coagulação das NPs e, conseqüentemente, a formação de dispersões coloidais instáveis.

É importante destacar que as soluções ácidas (HClO_4) ou alcalinas (R_4NOH), que possuem os contra-íons desejados para a reestabilização dos ferrofluidos, precisam ter seu pH bem determinado, pois a quantidade de matéria de ácido ou base adicionada nesta etapa é um valor considerado no cálculo do número de carga por unidade de área na superfície das nanopartículas, como apresentado na seção [5.3.3](#).

3.7. Funcionalização da Superfície com o Ligante Citrato

O ligante citrato é tipicamente utilizado para a funcionalização de partículas de óxidos de ferro devido à sua capacidade de complexar os átomos de ferro superficiais, por meio de pelo menos um de seus três grupos carboxilato, e por permitir a repulsão eletrostática entre partículas por meio dos grupos não complexados quando estes estão desprotonados.

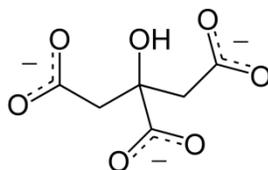


Figura 3.4. Ânion citrato.

O processo de complexação das nanopartículas com o ligante citrato ocorre por meio da mistura de um determinado volume de ferrofluido ácido (HNO_3) aquoso com uma quantidade de ácido cítrico (H_3Cit) respeitando a proporção^{15,16}:

$$\frac{n_{\text{Cit}^{3-}}}{n_{\text{Fe}}} = 0,1 \quad (3.4)$$

Esta relação corresponde ao máximo que a superfície pode ser revestida com citrato seja qual for o tamanho da nanopartícula. A mistura é então vigorosamente agitada em temperatura ambiente durante 10 minutos. Em seguida, o precipitado é lavado muitas vezes com uma solução aquosa de ácido cítrico 0.025 mol L^{-1} para garantir a eliminação dos íons nitrato do sistema. Depois, as nanopartículas são ainda lavadas: (1) duas vezes com acetona, para coagular adequadamente as partículas e remover água; (2) uma vez com a mistura acetona:éter etílico 1:1 para remover a água; e (3) uma vez com éter etílico para remover traços de acetona. Um aquecimento brando a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ é aplicado para evaporar o remanescente dos solventes orgânicos. Neste ponto, as partículas ainda se encontram fortemente acidificadas, porém adequadamente complexadas pelos íons citrato. Então, uma base contendo os contra-íons desejados (NaOH , ou TBAOH) é adicionada ao sistema até que o pH neutro seja atingido e as partículas dispersas, produzindo um ferrofluido estável.

3.8. Preparação de Ferrofluidos Ácidos, Básicos e Neutros em DMSO

A preparação de FFs em dimetilsulfóxido é um procedimento semelhante àquele adotado para se alterar a composição interfacial das nanopartículas em meio aquoso

de acordo com o contra-íon. Partindo de um sistema FF aquoso ácido e passando pelo PZC, as NPs puderam ser adequadamente dispersas no solvente polar orgânico DMSO, seja em meio ácido, alcalino ou neutro. Contudo, alguns cuidados devem ser estritamente levados em conta para se obter FFs estáveis e bem caracterizados.

Em primeiro lugar, os ácidos, bases e sais envolvidos na preparação e caracterização dos ferrofluidos devem ser solúveis e estáveis em DMSO. Sabemos que a solubilidade da maioria dos compostos químicos aumenta levemente com o aumento da temperatura, mas isso pode acarretar inexatidão nos valores de solubilidade¹⁹. Dessa forma, consideramos algumas especificações qualitativas disponíveis na literatura²⁰ para a escolha de compostos solúveis em DMSO e escolhemos percloratos e sais quaternários de amônio.

O segundo cuidado que deve ser levado em conta é a contaminação do sistema com água. A eliminação da água com a lavagem sistemática com solventes durante a preparação dos FFs é efetiva. Todavia, a estocagem da amostra e das soluções deve ser adequada, pois o DMSO é altamente higroscópico e pode atrair enorme quantidade de água do ar livre²¹. O fato é que a presença de água influencia consideravelmente parâmetros como a condutividade, e deve, portanto, ser adequadamente monitorada.

Entre os reagentes químicos utilizados, destacamos o hidróxido de tetrabutilamônio, que é altamente hidratado por possuir trinta moléculas de água por fórmula mínima (TBAOH·30H₂O). Nesse sentido, a preparação de solução em DMSO teve como desafio a minimização de tão grande quantidade de água. A solução 0,2 mol L⁻¹, por exemplo, possui 10,8% (v/v) de água, que é uma quantidade muito alta.

Como tentativa de eliminar a maior quantidade de água possível, aplicamos à solução o processo de liofilização. Porém, assim como a sua manutenção em atmosfera desidratante com pentóxido de difósforo (P₂O₅), verificou-se que o solvente orgânico também era sistematicamente evaporado junto com a água. A liofilização consiste na aplicação de vácuo para diminuir drasticamente a pressão (0,12 mbar) e temperatura (-57 °C) dentro de um balão contendo a amostra em questão previamente

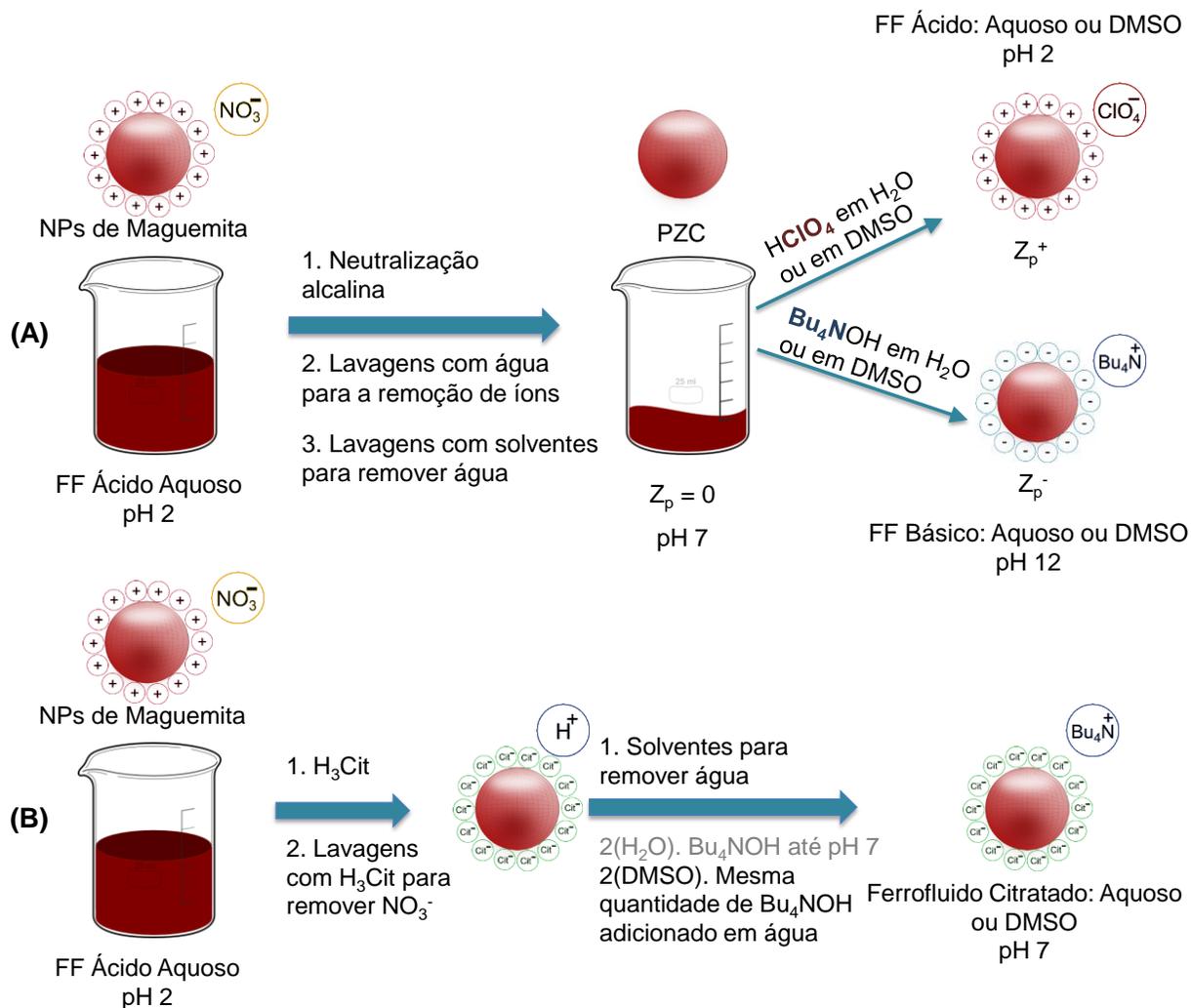


Figura 3.5. Esquema representativo dos processos de elaboração de ferrofluidos em DMSO (A) meio ácido ou básico e (B) meio neutro com NPs revestidas com citrato.

congelada com nitrogênio líquido. Além disso, o TBAOH·30H₂O sólido foi submetido à baixa pressão utilizando-se bomba de vácuo e temperatura ambiente, mas se constatou que houve decomposição química pelo deslocamento do equilíbrio para produzir Bu₃N e but-1-eno²². Por fim, optamos pela evaporação rotativa de outro reagente, o TBAOH 1 mol L⁻¹ em metanol, durante 5 horas, seguida da adição de DMSO e evaporação rotativa por mais 3 horas.

A [Figura 3.5](#) representa os métodos de preparação das amostras de FFs baseados em maguemita em meios ácidos, básicos e neutros a partir das amostras precursoras P1 e P2.

3.9. Microscopia Óptica

Todas as amostras de FFs elaboradas a partir dos precursores P1 e P2 se mostraram estáveis mesmo em altas concentrações $\Phi \geq 3\%$. As observações foram feitas utilizando-se um microscópio óptico e revelou a presença de pouquíssimos objetos grandes em suspensão.

3.10. Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (EAA)

A técnica de espectroscopia de absorção atômica com chama foi aplicada neste trabalho para a determinação das concentrações de ferro das amostras de ferrofluido.

Esta técnica de análise é capaz de dosar elementos metálicos em baixas concentrações em amostras na forma de solução. A análise consiste da absorção da radiação por um elemento em um comprimento de onda (λ) específico. Uma lâmpada de catodo oco feito do mesmo elemento que deve ser dosado é ligada a uma fonte de energia. Quando a corrente elétrica excita o catodo, um feixe de luz é emitido em uma frequência típica. Este feixe de luz é focalizado para passar através de um queimador cuja temperatura é muito alta e necessária para atomizar a solução a ser dosada. Dessa forma, os átomos do mesmo elemento da lâmpada de catodo oco absorvem uma fração da intensidade incidente em certa região da chama, de acordo com a quantidade de amostra vaporizada e atomizada no queimador. A partir de uma curva de calibração, da absorbância em função da concentração, previamente estabelecida com soluções padrões do elemento em questão, pode-se determinar sua concentração até então desconhecida na amostra.

Todas as amostras de ferrofluido sintetizadas neste trabalho foram sistematicamente analisadas pela técnica de absorção atômica por chama para a

determinação da concentração de ferro. Utilizou-se o equipamento *Analyst 100* da *PerkinElmer*. As amostras foram digeridas com ácido clorídrico concentrado (HCl 37%) e diluídas de forma que as concentrações previamente estimadas estivessem dentro da faixa linear de absorção do ferro. A faixa da curva de calibração típica para análise de Fe foi de: $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $10 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A concentração de ferro total em solução pode ser expressa por sua molaridade. Todavia, em uma dispersão coloidal sua concentração é expressa por sua relação com a fração volumétrica (Φ) a partir da massa molar ($M_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$) e da densidade molar ($\rho_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}^M$) da maguemita e, definida²³ como:

$$\Phi(\%) = \frac{M_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}}{\rho_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}^M} \times [\text{Fe}] (\text{mol L}^{-1}) \quad (3.5)$$

3.11. Ultracentrifugação

Para os dois conjuntos de amostras de ferrofluidos, aquoso e em DMSO, aplicou-se um processo de ultracentrifugação com o objetivo de separar nanopartículas da solução de íons livres em questão. A utilidade desta técnica se dá devido às condições de alta rotação e vácuo que permitem a separação bem sucedida mesmo em dispersões coloidais altamente estáveis. A ultracentrífuga consiste de uma câmara refrigerada e de baixa pressão contendo um rotor que é acionado por um motor elétrico



Figura 3.6. Ultracentrífuga utilizada para a separação de NPs em amostras de ferrofluido aquoso e em DMSO.

capaz de acelerá-lo a rotações de altíssimas velocidades. As amostras são colocadas em tubos que, por sua vez, são adaptados ao rotor. A velocidade rotacional em uma ultracentrífuga de bancada, como a *Optima™ MAX-XP* da *Beckman Coulter* utilizada neste trabalho, pode alcançar velocidades da ordem de 100 000 RPM, criando uma força centrífuga relativa da ordem de 800 000 ($\times g$). Esta força causa a sedimentação das nanopartículas e, portanto, uma clara separação do solvente, uma vez que o princípio de separação por ultracentrifugação é baseado no tamanho e na densidade das espécies envolvidas.

Para as amostras de FFs investigadas neste trabalho, as centrifugações foram realizadas em 60 000 RPM durante 2 horas a 25 °C. A [Figura 3.6](#) ilustra o aparato utilizado.

Como resultado, a fase concentrada em nanopartículas se mantém no fundo enquanto que a solução de espécies livres se mantém na parte de cima do tubo. A [seção 5.2.3.6](#) ([Fig. 5.1](#)) ilustra a típica separação entre partículas e sobrenadante após a ultracentrifugação de um ferrofluido.

É interessante pontuar que a fase concentrada em nanopartículas pode ser redispersada na solução de íons livres, com o auxílio de um banho ultrassônico, reproduzindo, assim, um ferrofluido estável e até mesmo altamente concentrado, como



Figura 3.7. Ferrofluido em DMSO após ultracentrifugação e sua redispersão com o auxílio de banho ultrassom. A formação de picos é também uma forma de identificar que o coloide está altamente concentrado.

ilustrado na [Figura 3.7](#).

Em vista disso, o isolamento da solução na qual as nanopartículas estavam dispersas, isto é, o sobrenadante da amostra centrifugada, permite a caracterização das espécies livres medindo-se a resistência ôhmica deste substrato. Esta informação nos fornece a real força iônica do sistema ferrofluido e nos orienta a realizarmos diluições apropriadas das amostras.

3.12. Mobilidade Eletroforética

Para avaliar a carga efetiva na superfície das nanopartículas, utilizamos a zetametria a laser. Essa técnica é baseada na quantificação do movimento de partículas carregadas sob a influência de um campo elétrico e, então, a avaliação de sua velocidade.

Na zetametria laser, a luz de uma fonte luminosa incidente é espalhada por uma dispersão coloidal submetida a um campo elétrico exterior E . O movimento da partícula sob a influência do campo elétrico induz uma mudança em frequência da luz espalhada pela partícula em relação à luz emitida pela fonte de laser (Efeito *Doppler*). A partir dessa diferença na frequência, é possível calcular a velocidade da partícula, e sua mobilidade eletroforética.

O potencial Zeta, definido na seção [1.3.6.3](#), pode ser determinado a partir da mobilidade eletroforética (μ) utilizando-se a aproximação de *Henry*^{24,25}:

$$\mu = \frac{2}{3} \left(\frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \right) f(\kappa a) \quad (3.6)$$

com $f(\kappa a)$ sendo a função de *Henry* que depende da espessura da dupla camada e do raio da partícula.

O potencial zeta é considerado geralmente como um bom indicador da estabilidade de dispersões coloidais. Se o potencial zeta de partículas positivas ou negativas é

elevado, as repulsões (de dupla camada) entre partículas são suficientemente importantes para evitar sua aproximação, e, portanto, a agregação. Quando o potencial zeta é baixo, as partículas podem se agregar, flocculando ou coagulando, e a dispersão, então, perde sua estabilidade cinética.

Neste trabalho, utilizamos o potencial zeta para entender a formação de cargas superficiais efetivas de nanopartículas dispersas em DMSO e compará-las aos valores usualmente apresentados para sistemas aquosos. As medidas de mobilidade eletroforética foram realizadas em um *Zeta Sizer* da *Malvern* e utilizando-se uma célula de imersão (*Universal Dip Cell kit*) que inclui uma montagem de eletrodos de paládio com espaçamento de 2 mm. Esta célula é compatível com as cubetas de poliestireno utilizadas e resiste a ataques químicos do DMSO, uma vez que as usuais células de policarbonato não resistem à dissolução promovida por esse solvente. A todas as amostras de ferrofluidos, sistematicamente diluídas a $\Phi = 0.01\%$, aplicou-se potencial elétrico de 5 mV, e as velocidades das partículas foram avaliadas.

3.13. Difusão Dinâmica da Luz

A técnica de (espalhamento ou) difusão dinâmica da luz (DLS) é aplicada de maneira que uma amostra seja diretamente irradiada por um laser e a interferência entre as ondas luminosas espalhadas pelos objetos dispersos, caracterizados pelo movimento Browniano, seja investigada. A intensidade I das ondas espalhadas é medida em tempos diferentes, permitindo que o instrumento estabeleça uma função de autocorrelação que descreve a variação da posição dos objetos espalhadores entre os instantes t e $t + \tau$, de acordo com a média de tempo descrita:

$$F(I, \tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle_t \quad (3.7)$$

Se τ é grande, não há correlação entre as posições dos objetos espalhadores em diferentes momentos, assim a função possui intensidade média dada por:

$$F(I, \tau = \infty) = \langle I(t) \rangle_t^2 \quad (3.8)$$

Se τ é suficientemente pequeno, as posições estão inteiramente correlacionadas:

$$F(l, \tau = 0) = \langle I(t)^2 \rangle_t \quad (3.9)$$

O gráfico de $\langle I(t)^2 \rangle$ em função de τ é chamado *correlograma*. O estudo dessa função nos permite extrair o fator de estrutura dinâmico $S(Q, \tau)$ da dispersão, o qual é relacionado ao movimento e ao tamanho das partículas através das seguintes equações:

$$S(Q, \tau) = S(Q) e^{-\Gamma \tau} \quad (3.10)$$

$$\Gamma = D_0 Q^2 \quad (3.11)$$

onde Q é o vetor de espalhamento, que depende do ângulo entre as intensidades incidente e de espalhamento; e D_0 é o coeficiente de difusão das partículas, que pode ser relacionado ao raio hidrodinâmico utilizando-se a equação de *Stokes-Einstein*:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (3.12)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e η é a viscosidade do meio.

Neste trabalho, os diâmetros hidrodinâmicos das nanopartículas foram avaliados utilizando-se um equipamento DLS VASCO da *Cordouan Technologies*. Este é um equipamento capaz de determinar o coeficiente de difusão D das partículas dispersas mesmo em amostra altamente concentradas: com um perfil turvo e escuro graças ao *design* original da célula de medidas. Os valores de viscosidade e índice de refração dos solventes em questão (H_2O e $DMSO$) foram extraídos da literatura, e apresentados na seguinte tabela:

Tabela 3.1. Parâmetros apresentados para análise DLS.

Solvente	Viscosidade (cP em 25 °C)	Índice de Refração	Referência
H ₂ O	0,843	1,3325	
DMSO	2,003	1,4768	1

Todas as medidas foram realizadas a 25 °C, com a fonte de luz operando em $\lambda = 657$ nm e ângulo de análise de $\theta = 135^\circ$. Para cada medida, os parâmetros de aquisição como: potência do laser, tempo de amostragem e o número de canais foram ajustados com o objetivo de se obter a melhor curva de correlação. Cada amostra foi analisada ao menos 20 vezes durante 240 segundos, e cada correlograma foi ajustado pelo modelo de Kohlrausch-Williams-Watts²⁶, também conhecido como função exponencial estendida. Para fins de comparação com outros instrumentos, e mais especificamente com as medidas de DLS realizadas no equipamento Zeta Sizer da Malvern, as análises também foram realizadas por um modelo de cumulantes, como uma média de todo o correlograma, para dar a intensidade média do tamanho das partículas (Z_{avg}) e seu índice de polidispersão (PDI) associado.

3.14. Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo

Esta técnica de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) é baseada na incidência e difusão de feixes de raios X e foi utilizada neste trabalho para a obtenção de informações acerca das nanoestruturas e interações em nossas amostras.

O princípio teórico é a incidência do feixe de radiação, descrito pelo vetor de onda K_i do qual o módulo é $2\pi/\lambda$, atravessa a amostra e interage com a matéria que a constitui. Em particular, os raios X interagem com os elétrons na amostra. Tal interação é seguida por diversos fenômenos, mas o único de interesse aqui é o espalhamento. A

intensidade espalhada é representada pelo vetor K_s . O ângulo formado entre esses dois vetores é o 2θ . O vetor S é definido como a diferença entre vetor de intensidade espalhada e vetor de onda: $K_s - K_i$, com seu módulo sendo igual a $S = 2\text{sen}\theta/\lambda$. O vetor Q , que é mais frequentemente utilizado, é definido a partir de S , e seu módulo é:

$$Q = 2\pi S = \frac{4\pi\text{sen}\theta}{\lambda} \quad (3.13)$$

A secção transversal de espalhamento, $d\sigma/d\Omega$, corresponde à intensidade espalhada no ângulo sólido $d\Omega$. Então, a secção transversal total será:

$$\sigma_T = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (3.14)$$

A intensidade espalhada na direção do vetor de espalhamento Q , no ângulo sólido $d\Omega$, é proporcional à secção transversal de espalhamento através do fluxo de fótons Φ_0 :

$$dI \approx \Phi_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (3.15)$$

No caso de raios X, o feixe incidente é uma onda, caracterizada por um comprimento de onda λ da ordem de angstroms (Å). Como uma onda eletromagnética, o feixe de raios X interage mais intensamente com partículas carregadas em escala atômica, ou seja, os elétrons e prótons. No entanto, com a secção transversal de espalhamento dependendo do inverso quadrado da massa, a interação de prótons com os raios X é desprezível, e a única contribuição efetiva para a intensidade espalhada vem de sua interação com os elétrons. Para um átomo isolado, a secção transversal de espalhamento será proporcional à polarizabilidade da nuvem de elétrons α , como evidenciado na seguinte equação, frequentemente referida como a relação e *Rayleigh*:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \frac{\pi^2 \alpha^2}{\lambda^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (3.16)$$

Quando um feixe de fótons atinge um determinado volume de amostra contendo porções de matéria com diferentes densidades eletrônicas, as ondas espalhadas em diferentes pontos não terão necessariamente a mesma direção, e elas podem interagir de uma maneira construtiva ou destrutiva. A lei de *Bragg*:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.17)$$

com d sendo a distância entre direções das ondas, nos mostra que a amplitude da interferência será máxima para um múltiplo de comprimentos de onda. Esta equação também mostra o ângulo adequado e necessário para que se tenham interferências construtivas em um sistema onde os espalhamentos são separados por uma dada distância d : uma vez que em sistemas coloidais esta distância é grande (entre 10 e 1000 nm) e o comprimento de onda é pequeno (p. ex.: 1,54 Å para K_α do Cu), pequenos ângulos de detecção são necessários.

Os experimentos de SAXS foram realizados no laboratório *SOLEIL Synchrotron* no espectrofotômetro *SWING*. A energia de 14,7 keV do feixe aplicado corresponde a $\lambda = 0,84$ Å. Com o objetivo de se obter a faixa de espalhamento Q entre 0,003 e 0,4 Å⁻¹, duas configurações foram utilizadas variando-se a distância entre amostra e detector, sendo de 2,23 m para grandes e de 5,53 m para valores de Q pequenos.

As amostras foram inseridas entre janelas de mica bem pequenas e finas, com um anel espaçador entre elas cujas espessuras (0,1; 0,5 e 1 mm) variam de acordo com a concentração das amostras de ferrofluido. Sabe-se que as nanopartículas óxido de ferro são bons espalhadores de raios X. Contudo, o ferro é um elemento pesado que absorve fortemente este tipo de radiação. Por isso, quando analisamos uma amostra muito concentrada, o mínimo de quantidade matéria é utilizado para se obter um feixe de transmissão aceitável, e isso é controlado ao se utilizar células mais finas. A [Figura 3.8](#) reúne imagens da montagem para o experimento de SAXS.

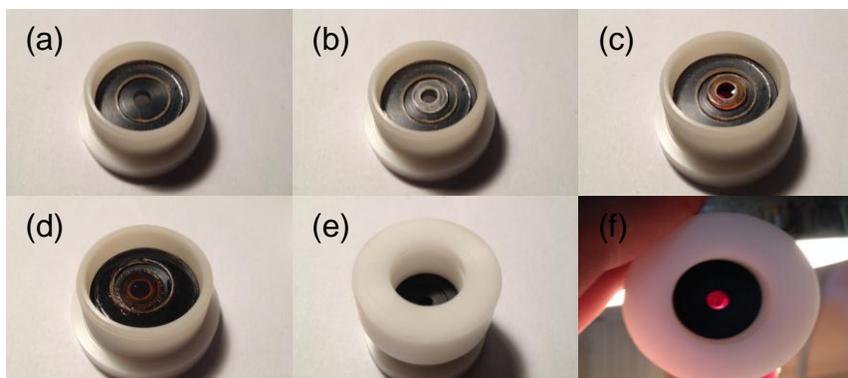


Figura 3.8. Sequência de preparação do porta-amostra para análise de SAXS (ver texto).

Na ilustração acima, vemos uma típica preparação de um porta-amostra para análise de SAXS. Primeiramente (a), um pequeno disco transparente de mica e um anel espaçador grande são introduzidos ao porta-amostra, em cima de um suporte (disco preto). Em seguida (b), incluímos um pequeno anel espaçador ao centro, seguido de seu preenchimento com um pequeno volume de ferrofluido (~5 µL). Depois, um segundo disco de mica é sobreposto para vedar a amostra dentro do pequeno espaçador. Por fim (e), outros dois suportes (disco preto e tampa branca) são incluídos para manter unidos todos os componentes e evitar (f) a formação de bolhas na amostra.

Na medida de espalhamento de raios X a baixo ângulo, o sinal registrado pelo

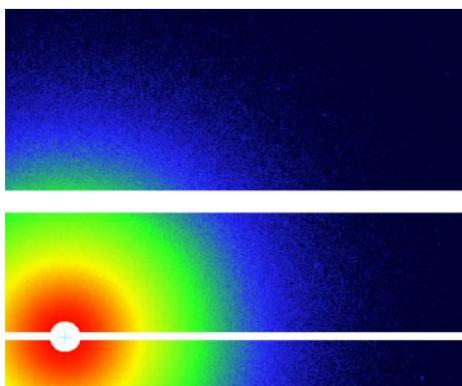


Figura 3.9. Típica imagem 2D de espalhamento SAXS de amostras de ferrofluido.

detector 2D é aproximadamente circular, como apresentado na [Figura 3.9](#). A intensidade espalhada é corrigida considerando-se uma gama de fatores como: transmissão do feixe de raios X, possível não linearidade do detector e ruído de fundo.

Este sinal é então integrado a partir do centro do detector para se obter uma curva de espalhamento 1D. Tais reduções e primeiras análises são feitas utilizando-se o aplicativo *Foxtrot*®, especialmente desenvolvido pelo laboratório *SOLEIL* para computar dados de SAXS²⁷

3.14.1. Intensidade Experimental e Intensidade Absoluta

Durante um experimento de espalhamento a baixo ângulo, é comum medir a intensidade de um solvente puro como referência ou de um composto cuja intensidade absoluta de espalhamento (em cm^{-1}) seja conhecida. Geralmente o solvente é água, mas outros podem ser utilizados, como tolueno ou resina de lupoleno. A intensidade absoluta é então obtida pela normalização da intensidade medida experimentalmente na amostra (em unidades arbitrárias, u. a.) junto às intensidades do padrão experimental e tabelado como:

$$I_{amostra}(\text{cm}^{-1}) = \frac{I_{amostra}(\text{u.a.})}{I_{padr\tilde{a}o}(\text{exp., u.a.})} \times I_{padr\tilde{a}o}(\text{tab., cm}^{-1}) \quad (3.18)$$

3.14.2. Fator de Forma e Fator de Estrutura

Para objetos espalhadores de simetria esférica, tais como as nanopartículas estudadas no presente trabalho, a intensidade espalhada absoluta $I(Q)$ é dada por²⁸:

$$I(Q, \Phi) = (\Delta\rho)^2 \cdot \Phi \cdot V_p \cdot P(Q) \cdot S(Q, \Phi) \quad (3.19)$$

onde $\Delta\rho$ é a diferença dos comprimentos de densidade de espalhamento entre os objetos espalhadores (isto é: as partículas) e o solvente. A variável $(\Delta\rho)^2$ é frequentemente referida como “contraste”. Φ é a fração volumétrica das partículas e V_p

é o volume de uma partícula. $P(Q)$ e $S(Q, \Phi)$ são duas funções, respectivamente o fator de forma e o fator de estrutura, onde as duas dependem de Q .

O fator de forma é dado por $P(Q) = \langle |F(Q)|^2 \rangle$, onde $F(Q)$ é uma função que descreve o tamanho e a geometria dos objetos espalhadores. No caso de uma simetria esférica, esta função possui a seguinte forma:

$$F(Q) = \int_0^{\infty} 4\pi x^2 \gamma_0(x) \frac{\text{sen} Qx}{Qx} dx \quad (3.20)$$

onde $\gamma_0(x)$ é a função de autocorrelação normalizada. Quando $Q = 0$, $F(Q)$ é igual ao volume espalhado V dos objetos espalhadores.

O fator de estrutura, $S(Q, \Phi)$, é a transformada de Fourier da função de correlação de par $g(r)$. Ela descreve as interações entre objetos espalhadores, e é igual a 1 no caso de partículas não interativas (isto é, sistemas muito diluídos ou blindagem da carga). Em $Q = 0$, $S(Q, \Phi)$ apresenta a isoterma de compressibilidade do sistema, χ :

$$S(Q=0, \Phi) = \chi = \frac{k_B T}{V_p} \frac{\partial \Phi}{\partial \Pi} \quad (3.21)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e Π é a pressão osmótica. No caso de dispersões coloidais suficientemente diluídas, o desenvolvimento virial da pressão osmótica como uma função da fração volumétrica do coloide ($\Phi = n V_p$) é dado como:

$$\Pi \approx nkT \left[1 + \frac{A_2}{V_p} \Phi + \frac{A_3}{V_p^2} \Phi^2 + \dots \right] \quad (3.22)$$

Assim, $S(Q, \Phi)$ é relacionado ao segundo coeficiente virial A_2 , e sua análise em $Q = 0$ permite a extração da informação sobre o potencial interpartículas do sistema. Quando $S(0, \Phi)$ é diferente de 1, há uma indicação das interações entre as partículas, cuja tendência geral pode ser repulsiva, com $S(0, \Phi) < 1$ ou atrativa, com $S(0, \Phi) > 1$.

No caso de sistemas polidispersos, o fator de estrutura experimental $S'(Q, \Phi)$ pode ser associado ao fator de estrutural atual pela relação:

$$S'(Q, \Phi) = 1 + \beta(Q)[S(Q, \Phi) - 1] \quad (3.23)$$

onde

$$\beta(Q) = \frac{\langle |F(Q)|^2 \rangle}{\langle |F(Q)|^2 \rangle} \quad (3.24)$$

Apenas no caso de partículas monodispersas $S'(Q, \Phi)$ será igual a $S(Q, \Phi)$. No presente trabalho, a polidispersão em tamanho das partículas é pequena o suficiente para permitir que assumamos $S'(Q, \Phi) \approx S(Q, \Phi)$. Experimentalmente, $S(Q, \Phi)$ é obtido a partir da relação da intensidade absoluta espalhada da amostra, normalizada pela fração volumétrica, e pelo fator de forma:

$$S(Q, \Phi) = \frac{I_{exp., norm.}(Q, \Phi)}{P(Q)} \quad (3.25)$$

3.14.3. Cálculo do Comprimento da Densidade de Espalhamento e do Contraste

O comprimento da densidade de espalhamento (SLD ou ρ) em SAXS para um dado material é calculado de acordo com a equação:

$$\rho = r_e \frac{\sum_i (n \cdot e^-)_i}{V_{molec.}} \quad (3.26)$$

onde r_e é o raio clássico do elétron ($2,8 \cdot 10^{-13}$ cm), o numerador da fração é o número total de elétrons para cada átomo i da molécula do material, e $V_{molec.}$ é o volume molecular.

Um sinal de espalhamento a baixo ângulo pode ser registrado para uma amostra apenas se a diferença do SLD ocorre entre o solvente e as partículas. Quanto maior o contraste entre os valores SLD, maior a intensidade espalhada da amostra. Tal contraste entre partícula e solvente é calculado como $(\Delta\rho)^2$. A [Tabela 3.2](#) mostra os valores de SLD para os materiais utilizados neste trabalho e os valores de contraste para as dispersões coloidais estudadas por SAXS.

Tabela 3.2. Comprimentos de densidade de espalhamento (SLD) e contrastes $(\Delta\rho)^2$ entre maguemita e solvente em SAXS.

Material	SLD ($\times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)	$(\Delta\rho)^2$ ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-4}$)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	40,68	-
H ₂ O	9,38	-
DMSO	9,98	-
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$	-	979
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{DMSO}$	-	943

Valendo-se destes dados, todos os tratamentos foram feitos por cálculos executados no programa *Igor Pro*, contendo uma vasta livreria de funções de fatores de estrutura e de forma fornecidas pela agência federal americana Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST)²⁹.

3.15. Espalhamento Rayleigh Forçado (RFS)

Um transporte de massa pode ser induzido por um fluido binário ou por um coloide por ação de um gradiente de temperatura, conhecido como efeito Ludwig-Soret. O coeficiente Ludwig-Soret S_T em um coloide é um parâmetro que une o gradiente de fração volumétrica de NPs ϕ a um gradiente de temperatura T através da expressão:

$$\nabla \Phi = -S_T \Phi \nabla T \quad (3.27)$$

No presente estudo, o coeficiente S_T foi determinado em FFs concentrados ($\Phi > 2\%$) utilizando-se uma montagem relativamente simples³⁰ para se aplicar a técnica de Espalhamento Rayleigh Forçado. A partir de uma intensa lâmpada de Hg, modulada a 100 Hz, a imagem de uma grade é criada em um plano óptico contendo a amostra de FF. Devido à forte absorção óptica das NPs, gradientes regulares de temperatura, com um período espacial típico de 50 μm , aparecem na dispersão modulando o índice óptico. Consequentemente, o efeito Ludwig-Soret produz em alguns segundos gradientes regulares de concentração com o mesmo período espacial modulando a absorção. As duas grades (temperatura e concentração) são detectadas pelo espalhamento de um feixe de um laser sonda que não é absorvido, onde as respostas temporais à modulação diferem em muitas ordens de grandeza.³⁰⁻³² Com a rede de concentração sendo estacionária, o coeficiente Ludwig-Soret é deduzido a partir da modulação temporal da intensidade de espalhamento dos feixes do laser sonda.³⁰

3.16. Referências

- (1) Douglas, T. B. *Journal of the American Chemical Society* **1948**, 70, 2001.
- (2) Massart, R. *Ieee Transactions on Magnetics* **1981**, 17, 1247.
- (3) Jolivet, J. P.; Massart, R.; Fruchart, J. M. *Nouveau Journal De Chimie- New Journal of Chemistry* **1983**, 7, 325.
- (4) Massart, R.; Cabuil, V. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique* **1987**, 84, 967.
- (5) Cabreira-Gomes, R.; Silva, F. G.; Aquino, R.; Bonville, P.; Tourinho, F. A.; Perzynski, R.; Depeyrot, J. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2014**, 368, 409.
- (6) Gomes, J. d. A.; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Aquino, R.; da Silva, G. J.; Depeyrot, J.; Dubois, E.; Perzynski, R. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 6220.
- (7) Gomes, J. A.; Azevedo, G. M.; Depeyrot, J.; Mestnik-Filho, J.; Paula, F. L. O.; Tourinho, F. A.; Perzynski, R. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 24281.
- (8) Bomati-Miguel, O.; Tartaj, P.; Morales, M. P.; Bonville, P.; Golla-Schindler, U.; Zhao, X. Q.; Veintemillas-Verdaguer, S. *Small* **2006**, 2, 1476.
- (9) Tourinho, F.; Franck, R.; Massart, R.; Perzynski, R. *Trends in Colloid and Interface Science Iii* **1989**, 79, 128.
- (10) Abou-Hassan, A.; Neveu, S.; Dupuis, V.; Cabuil, V. *Rsc Advances* **2012**, 2, 11263.
- (11) Cabuil, V.; Dupuis, V.; Talbot, D.; Neveu, S. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2011**, 323, 1238.
- (12) Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart, R. *Journal of Materials Science* **1990**, 25, 3249.
- (13) Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; da Silva, G. J.; Lara, M.; Depeyrot, J. *European Physical Journal E* **2001**, 6, 29.
- (14) Campos, A. F. C.; Aquino, R.; Tourinho, F. A.; Paula, F. L. O.; Depeyrot, J. *European Physical Journal E* **2013**, 36.
- (15) Dubois, E.; Cabuil, V.; Boue, F.; Perzynski, R. *Journal of Chemical Physics* **1999**, 111, 7147.
- (16) Mamusa, M.; Sirieix-Plenet, J.; Cousin, F.; Perzynski, R.; Dubois, E.; Peyre, V. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2014**, 26.
- (17) Foner, S. *Review of Scientific Instruments* **1959**, 30, 548.
- (18) Bacri, J. C.; Perzynski, R.; Salin, D.; Cabuil, V.; Massart, R. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1986**, 62, 36.
- (19) Kenttamaa, J. *Suomen Kemistilehti* **1960**, 33B, 4.
- (20) Butler, J. N. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1967**, 14, 89.
- (21) LeBel, R. G.; Goring, D. A. I. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1962**, 7, 2.
- (22) Bos, M. E. In *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; Paquette, L., Ed.; J. Wiley & Sons: New York, 2001.
- (23) Lucas, I. T.; Dubois, E.; Chevalet, J.; Durand-Vidal, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10, 3263.

-
- (24) Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science*; 2nd. ed.; Oxford University Press: New York, 2001.
- (25) **Henry, D. C.** In *Proceedings of the Royal Society of London A*; Society, T. R., Ed. 1931; Vol. 133, p 106.
- (26) Williams, G.; Watts, D. C. *Transactions of the Faraday Society* **1970**, 66, 80.
- (27) David, G.; Perez, J. *Journal of Applied Crystallography* **2009**, 42, 892.
- (28) Pedersen, J. S. *Modelling of small-angle scattering data from colloids and polymer systems*; Lindner and Zemb: North-Holland, 2002.
- (29) Kline, S. R. *Journal of Applied Crystallography* **2006**, 39, 895.
- (30) Demouchy, G.; Mezulis, A.; Bee, A.; Talbot, D.; Bacri, J. C.; Bourdon, A. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2004**, 37, 1417.
- (31) Alves, S.; Demouchy, G.; Bee, A.; Talbot, D.; Bourdon, A.; Neto, A. M. F. *Philosophical Magazine* **2003**, 83, 2059.
- (32) Lenglet, J.; Bourdon, A.; Bacri, J. C.; Demouchy, G. *Physical Review E* **2002**, 65.

CAPÍTULO 4

Electrochemical Reduction of Core-Shell Ferrite Magnetic Nanoparticles

Cleber Lopes Filomeno,^{a,c} Epitácio Pinto Marinho,^a Renata Aquino,^{a,b} Franciscarlos Gomes da Silva,^{a,b} Emmanuelle Dubois,^c Jérôme Depeyrot,^a Alex Fabiano Cortez Campos,^{*a,b} and Francisco Augusto Tourinho^a

^a Complex Fluids Group –Universidade de Brasília, CP 04478, 70904-970 Brasília (DF), Brazil

^b Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada-LNAA– Faculdade UnB Planaltina, 73300-000 Brasília (DF), Brazil

^c Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, Laboratoire PHENIX, Case 51, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France

(Received 00th Month 2015; Accepted 00th Month 2015)

Keywords : ferrite nanoparticle, core-shell model, voltammetry, controlled potential coulometry

ABSTRACT. We present Square-Wave Voltammetry (SWV) and Controlled Potential Coulometry (bulk electrolysis) experiments performed on maghemite and ferrite nanoparticles of core-shell type $MFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ (where $M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$ or Zn^{2+}), dispersed in aqueous media. The potential position of iron (III) reduction peak identified in SWV measurements does not depend on the core chemical composition. No variations with size and polydispersity are detected. The shift of the reduction peak observed in coordinated configurations is related with iron oxidizing strength. The electrolysis performed at a controlled potential of NPs indicate that only a fraction of iron (III) is reduced. Using the individual net charge deduced from Controlled Potential Coulometry measurements, we determine the thickness of the surface shell, which is electrolyzed.

4.1. Introduction

Magnetic nanoparticles (NPs) and ferrofluids (FFs) are a class of materials broadly known due to their functional and relevant properties to sophisticated applications in

* Corresponding author.

Email address : relex@unb.br (A. F. C. Campos)

biotechnological and biomedical fields [1, 2]. In the case of hyperthermia applications, the use of NPs, such as mixed ferrites or core-shell ones, open the panorama to target the magneto-thermic properties to specific therapies [3, 4]. In this context, aqueous FFs based on core-shell NPs rise as good precursors for this kind of applications, since it brings together magnetic, flow and colloidal properties.

Several studies have focused on the significant changes and new features on the magnetic properties of spinel ferrite NPs that emerge from the core-shell structure [5-9]. Recent investigations on exchange bias properties of core-shell $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [5] and $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [6] based FFs have demonstrated that the magnetic coupling between such soft or hard ferrite cores with the maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) shell can give a better understanding of the conversion of electromagnetic energy into heating efficiency in magnetic NP hyperthermia [10-13]. Also for $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{MnFe}_2\text{O}_4$ NPs, a recent study has shown that due to the core-shell exchange-coupling, the specific loss power values (parameter which categorizes the NP suitable for hyperthermia) are larger than conventionally used iron-oxide nanoparticles, evidencing the relevance of this kind of systems for advanced nanotechnological applications [14]. Indeed, several NPs properties are influenced and directed related to the detailed structure and the core-shell composition. Previous investigations of the chemical composition and structure of core-shell $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs [7, 8] demonstrate that the heterogeneous composition of these particles seems to present no distortions in the crystalline spinel ferrite structures. Moreover, the shell thickness and the tunable core composition of NPs appear as very important parameters for the effective magnetization properties of these systems.

In parallel to the internal NP's structure and composition, the interface of particle/carrier solvent is an important point for the properties of core-shell based FFs systems, such as colloidal stability and interparticle interactions. The characteristics of NPs surface provide the ability to form well-dispersed systems, even in acidic, alkaline or neutral pH medium. In such a context, we have recently shown that electrochemical techniques are useful to study the acid-base equilibrium between particle surface and

electrolytic free solution [15]. So simultaneous potentiometric and conductimetric titrations, for aqueous FFs, have allowed us to determine the NP surface charge density. The results also reveal that the surface charge depends on the particle sizes; the surface acidity is mainly related to the composition and crystalline organization of the NP shell.

Moreover regarding the electrochemical behavior of NP based aqueous colloidal dispersions Heyrovsky *et al* [16-20] have investigated polarography and voltammetry of nanosized particles. The results have shown that the particle and size distribution plays a very important role on the electrochemical properties of these materials. It yields different diffusion coefficients, different Faradaic charge, and an asymmetry on the reduction/oxidation peak potential.

Previous research studies with magnetic NPs [21, 22] reported voltammetric reduction of basic and citrated maghemite nanoparticles on mercury working electrode. The authors have shown that metallic iron is formed by the electrochemical reduction and that this iron interacts with the mercury electrode due to its wetting properties, leading to conductive magnetic fluids. They also determined the iron reduction potentials that lie between -0.4 to -1.2 V vs. ECS for $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and between -1.5 to -1.8 V vs. ECS for $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ depending on the nature of supporting electrolyte.

Furthermore, a recent review presents some nanoparticle voltammetry techniques, where systems in which the NPs mediate an electrochemical process are discussed [23]. As an example, the stripping voltammetry, which considers the direct oxidation or reduction of the nanoparticles, has shown that, for metallic NPs, the peak potential varies with the amount of electroactive material on the electrode surface [24]. Moreover, for Ag NPs of two different sizes supported on a carbon-fiber microelectrode with two different coverages, the peak potential of anodic stripping varies with both the NPs size and the total surface coverage. The authors enlighten that these features are consisted with a change in the thermodynamics of the NPs due to the influence of the altered surface energy [25]. Conversely the partial oxidation or reduction have been reported in such experiments, a problem overcame by the authors applying a nano-impact

technique [26]. Recent investigations, by using nano-impacts have been presented as a method of sizing metal oxide NPs [27]. The authors evaluated the impact of suspended Fe_3O_4 NPs against a solid working electrode surface during an anodic or cathodic controlled potential coulometry. Depending on the used potential, the whole NP structure is oxidized or reduced, thus yielding small faradaic charges, which can be related to the mean size of particles.

In this context, the main goal of the present work is to study the electrochemical behavior of pure maghemite and heterogeneous core-shell magnetic NPs thanks to electroanalytical methods performed on acidic and neutral FFs. Square-wave voltammetry (SWV) was applied in order to investigate the surface reactivity as well as the influence of the NPs' composition on diluted cobalt, manganese, copper, zinc and maghemite ferrite based FFs. Afterwards, bulk electrolysis on maghemite and on cobalt ferrite FF based were performed using a mercury pool working electrode of a homemade electrolysis cell. The results are discussed in terms of a core-shell analysis in which the slightly different local structure of each phase is accounted.

4.2. Experimental Section

4.2.1. Reagents

The following pro analyse (P.A.) grade reagents, supplied from Vetec Química Fina, were used for NPs elaboration: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (purity 99%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (purity 99%), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (purity 99%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (purity 98%), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (purity 98%), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (purity 98%), $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (purity 99%), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (purity 99%), NaOH (purity 99%), $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ (25% in water) and HNO_3 (63% in water). The aqueous solutions were prepared with deionized water Type I (Millipore Milli-Q. Gradient quality).

4.2.2. Synthesis of Electrostatically Stabilized Aqueous Ferrofluids

The aqueous ferrofluids were prepared by following a well-known synthesis method, which has been described elsewhere [28-30]. The first step corresponds to the hydrothermal alkaline coprecipitation of ferrite nanoparticles. In this stage the size and the nanoparticle composition can be tuned by changing the hydroxide concentration of the synthesis medium or the chemical nature of the divalent metal [30, 31]. Maghemite NPs were obtained at room temperature where acidic stoichiometric mixture of FeCl_2 and FeCl_3 are alkalinized in order to precipitate magnetite (Fe_3O_4) NPs. Subsequently, the oxidation of Fe_3O_4 was performed by a hydrothermal treatment with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.5 mol L^{-1} solution at 100 °C, yielding $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs. Core-shell ferrites NPs were also obtained through the coprecipitation method by alkalinizing 1:2 mixtures of M^{2+} and Fe^{3+} salts at 100 °C, where $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ or Zn^{2+} [6, 9, 28, 29, 32-35]. The synthesized MFe_2O_4 nanoparticles are chemically stable with time, but if we disperse them in aqueous acid medium they tend to slowly dissolve and the ferrofluids are no longer viable. In such a context an empirical treatment of NPs is performed with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ at 100 °C in order to ensure the thermodynamical stability in acidic medium. This process prevents the dissolution of NPs even in strongly acidic medium but also generates an inhomogeneous composition of the resulting NPs, where MFe_2O_4 is a core surrounded by a shell with a maghemite structure [7].

The NPs were then conveniently peptized in aqueous acid medium by pH and ionic strength adjustments using HNO_3 solution. This step ensures an electrostatic repulsion between the NPs that is a consequence of a surface charge equilibrium, which leads to an electric double-layer formation [15, 36]. As a matter of fact, NPs surface behave as a diprotic Brønsted acid, and are positively charged in strong acidic medium, negatively charged in strong basic medium, and neutral for a pH close to 7. Here we have prepared acid FFs at pH = 3 with different compositions, namely maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NP}$) and core-shell NPs: $\text{CoFe}_2\text{O}_4@_{\gamma}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Co-NP), $\text{MnFe}_2\text{O}_4@_{\gamma}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Mn-NP), $\text{CuFe}_2\text{O}_4@_{\gamma}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Cu-NP) and $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@_{\gamma}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Zn-NP).

We have also prepared FFs stable at pH = 7 based on $\text{CoFe}_2\text{O}_4@_{\gamma}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs. The NPs surfaces were coated with citrate ligand by applying the method described in

ref. [37, 38]. A mass of sodium citrate ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) was added in such a way that the molar ratio citrate to iron is 1:10 and the reaction was maintained for 30 minutes at 100 °C. After washing steps, at room temperature, in order to remove undesirable ions and reduce the ionic strength, the pH was controlled to 7 by adding drops of concentrated TMAOH, resulting in a stable citrate coated FF (Co-NP-Cit).

4.2.3. X-Ray Powder Diffraction (XRD), TEM and HRTEM

The crystalline structure and the mean size of the synthesized NPs were evaluated from X-ray diffraction measurements on powder samples, obtained after the evaporation of the carrier liquids of FFs. These measurements have been performed at the Institute of Chemistry of University of Brasília (Brazil). An X-ray diffractometer D8 Focus from Bruker was operated at 40 kV/30 mA with Cu-K α radiation ($\lambda = 0.1541$ nm) selected by a Ge 111 monochromator. The XRD patterns were obtained typically within $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ interval, with 0.05° step and $0.1^\circ \text{ min}^{-1}$ scan rate. Morphology and size distribution were investigated by Transmission Electron Microscopy (TEM, HRTEM), the pictures are obtained with a JEOL JEM- 2100 microscope under an accelerating voltage of 200 kV. These measurements have been performed at the Institute of Physics of University de Goiânia (Brazil).

4.2.4. Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS) and Chemical Core-Shell Model

Samples compositions as well the amount of particles in solution were derived from the determination of metal ions in digested FF. Flame atomic absorption (FAAS) measurements were made on a Buck Scientific 200A spectrometer in solutions prepared from the FFs digested in hydrochloridric acid and diluted with deionized water.

In order to determine the volume fraction of NPs (ϕ_{NP}) into the FFs, a chemical core-shell model was introduced in ref.[7]. For pure maghemite sample ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NP}$) the ϕ_{NP} are determined directly from [Fe]. However for all others synthesized NPs, that can be

described as a core of stoichiometric ferrite surrounded by a shell of maghemite γ -Fe₂O₃ the volume ratio ϕ_s/ϕ_{NP} can be calculated from the molar fraction $X_M = [M^{2+}]/([M^{2+}]+[Fe])$ and allow us to determine the shell thickness t_{sh} . The obtained values are summarized in [Table 4.1](#).

4.2.5. Square-Wave Voltammetry (SWV)

We performed voltammetric measurements using standard cells C3 and CGME from BASi, remotely controlled from a CV-50W potentiostat, with operation mode selected on Square-Wave Voltammetry (SWV). In order to characterize and compare the electrochemical behaviour of iron in different systems, a study of iron (III) to iron (II) reduction was made with ionic solutions of iron (III) nitrate (Fe(NO₃)₃) and iron(III) citrate (Fe³⁺-Cit), using HNO₃ 10⁻³ mol L⁻¹ as supporting electrolyte. We performed these experiments with a glassy carbon working electrode (GCE) and an Ag/AgCl/NaCl 3M electrode as reference. All the samples were purged nitrogen flux for 10 minutes. In the case of acid FFs we used these same experimental conditions. For the citrated FF sample we used Na₃Cit 10⁻³ mol L⁻¹ as supporting electrolyte and the pH was maintained around 7. We performed the measurement using a hanging mercury drop electrode (HMDE) as working electrode to account for the shift of the reduction peak expected in functionalized FFs.

4.2.6. Bulk Electrolysis: Controlled Potential Coulometry

We performed controlled potential coulometry electrolysis measurements using a homemade bulk electrolysis cell remotely controlled with a CV-50W potentiostat. The experiments were realized using a mercury pool working electrode with a large surface area in order to enhance the rate of electrolysis. In each measurement, a small volume of mercury was placed inside a cylindrical shaped cell of 3.5 cm of diameter and with a platinum contact at the bottom. A magnetic bar was used to constantly stir the solutions and renew the mercury surface during the electrolysis. The platinum coil auxiliary electrode was isolated from the analyte solutions with a glass tube that has a porous ceramic frit. For all measurements, we used 5 mL of HNO₃ 10⁻³ mol L⁻¹ as supporting

electrolyte, which was systematically purged with nitrogen flux for 10 minutes and then electrolyzed in order to subtract its current effect. The bulk electrolysis potential was chosen according to the SWV results of the FF samples. Then 10 μL of each FF sample was added to the electrolysis cell corresponding to final volume fraction of around 0.02%. The measurements were carried out under constant stirring and slight nitrogen flow until the complete stabilization of the current.

4.3. Results and Discussion

4.3.1. Structural characterization and mean diameter determination – XRD and TEM/HRTEM

Figure 4.1a presents the diffractograms of all the samples investigated here, the spinel structure (Fd3m space group) is confirmed. The average lattice parameters are calculated from the seven most intense lines [220], [311], [400], [422], [511], [440] and [533], analysed through the well-known Bragg's law. These results are in good agreement with the International Centre for Diffraction Data (ICCD) patterns for spinel ferrites. Nanocrystals sizes were evaluated by Scherrer's formula [39] applied to the most intense [311] line. The determined mean diameters (d_{XRD}) are presented on Table 4.1.

Figure 4.1b, displays a typical image of the NP's, here represented by Cu-NP. The images of the particles indicate that they have most predominantly spherical shape.

Figure 4.1c presents a typical high-resolution (HRTEM) image of a single nanoparticle for sample Cu-NP together with its corresponding Fourier Transform. It enabled the observation of a set of reticular planes of the NP's and that they present good crystallinity. The lattice spacing can be directly measured from the image, and the projected symmetry is revealed by the Fourier transformation. It is then possible to determine the lattice plane spacing of the order of 2.9 Å that corresponds to the Miller indices (220) for both, copper ferrite and maghemite phases. It is indeed, in good agreement with the International Centre for Diffraction Data (ICCD) patterns for spinel

ferrites. In order to evaluate size distribution of the NPs investigated here a histogram based on about 200-particle size is obtained for each sample.

Figure 4.1d shows the histogram form sample Cu-NP. The size distribution is well accounted for by a Log-normal law. Fitting of the histogram yields the median diameter ($d_0 = 6.3$ nm) and polydispersity ($\sigma = 0.24$) for sample Cu-NP. The results of mean diameter (d_0) and size distribution (σ) for all the samples investigated here are listed on Table 4.1.

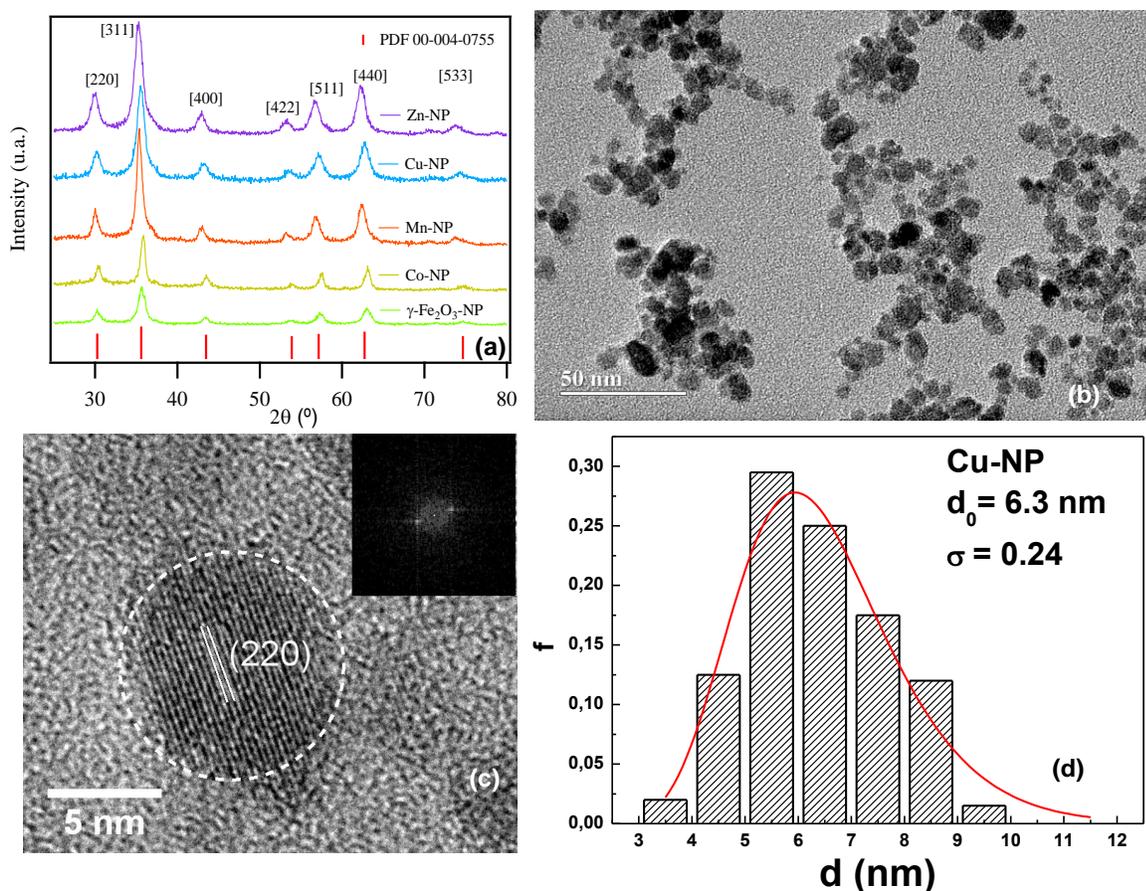


Figure 4.1. (a) X-ray powder diffraction patterns of core-shell maghemite, Co-, Mn-, Cu- and Zn- ferrites based NPs. The interplanar spacing positions for cubic spinel crystalline structure were extracted from PDF-2: 00-004-0755. (b) Typical TEM and (c) high-resolution HRTEM images of core-shell ferrite NPs for sample Cu-NP together with its corresponding Fourier Transform. (d) is the normalized histogram of the NP size distribution deduced from transmission electron microscopy (TEM)

Table 4.1. Experimental results arising from physicochemical analysis of the samples investigated. d_{XRD} is the XRD mean diameter. ϕ_{NP} is the volume fraction of FFs. ϕ_s/ϕ_{NP} is the ratio of the volume fraction of maghemite shell to the total volume in heterogeneous core-shell NPs, t_{sh} is the thickness of the superficial layer.

Sample	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)	σ_{TEM}	ϕ_{NP} (%)	ϕ_s/ϕ_{NP}	t_{sh} (nm)
Co-NP	12.9	10.7	0.25	8.5	0.25	0.66
Mn-NP	9.1	11.2	0.29	10.4	0.27	0.53
Cu-NP	7.6	6.3	0.24	5.9	0.65	1.21
Zn-NP	7.3	6.6	0.24	6.2	0.45	0.72
γ -Fe ₂ O ₃ -NP	8.2	6.8	0.24	8.3	-	-

4.3.2. Chemical Analysis of Ferrite NPs

The concentration of metals (iron and bivalent ones), given in mol L⁻¹, into NPs can be expressed in terms of volume fraction (ϕ_{NP} , which relates the volume of the NPs with the volume of the dispersion) using the molar volume (V_M) of ferrites [40]. In the case of pure maghemite, the volume fraction is then given as ϕ_{NP} (%) = $[\text{Fe}](\text{mol L}^{-1})V_M^{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$, while in heterogeneous core-shell based FFs the volume fraction is expressed as the sum ($\phi_{NP} = \phi_{\text{core}} + \phi_{\text{shell}}$) the volume fractions of the central ferrite, $\phi_{\text{core}} = [\text{M}]V_M^{\text{MFe}_2\text{O}_4}$ and of the surface, $\phi_{\text{shell}} = [\text{Fe}]V_M^{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 0.5([\text{Fe}] - 2[\text{M}])V_M^{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ [7].

4.3.3. Square-Wave Voltammetry (SWV)

As described in the experimental section, the SWV method has been applied for Fe³⁺ and Fe³⁺-Cit ionic solutions and we evaluated the reduction peaks as +0.49 V and +0.16 V (vs. Ag/AgCl/NaCl 3M) for the pairs Fe³⁺/Fe²⁺ and Fe³⁺/Fe²⁺-Cit, respectively. These results indicate that it is more difficult to reduce iron in the complex Fe³⁺-Cit than in free Fe³⁺. We describe in the following the results obtained for FF samples using the same experimental parameters values, which have been fixed by the standard procedure.

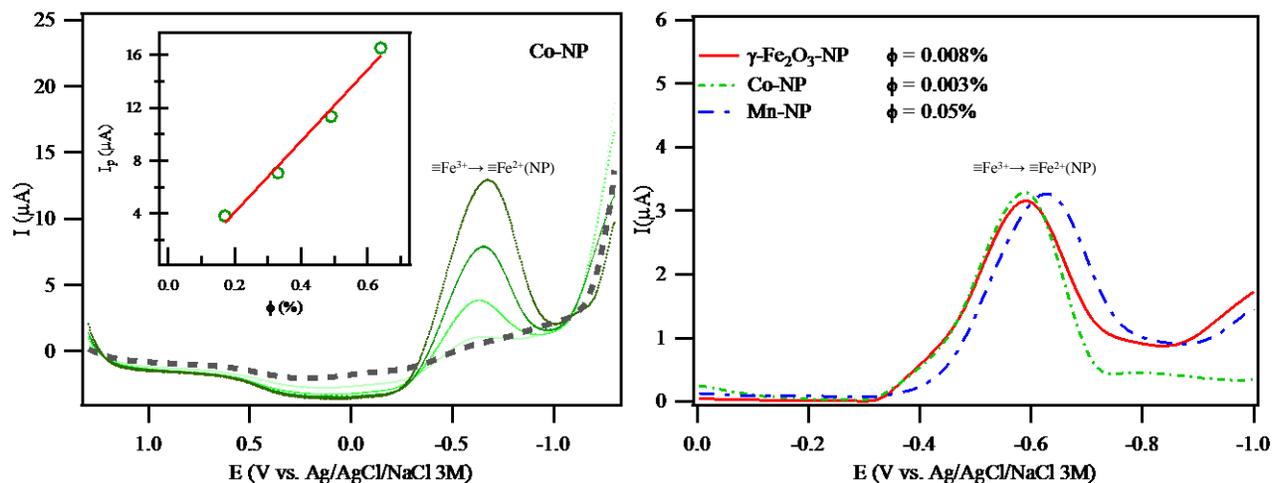
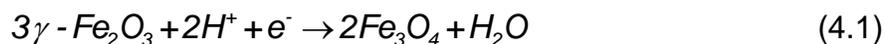


Figure 4.2. (a) Square-wave voltammograms performed on a glassy carbon electrode (GCE) with cobalt ferrite NPs. The dashed line corresponds to the supporting electrolyte $[HNO_3] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, the green lines to the successive additions of Co-NP based FF; inset shows the linearity of peak currents in different volume fractions; (b) Comparison of the electrochemical behavior with reduction of superficial $\equiv Fe^{3+}$ in Co-NP, Mn-NP and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NP}$ (see text for details).

The voltammograms presented in Figure 4.2a show that the core-shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ferrite nanoparticles are electroactive. The reduction peak located at a cathodic potential equal to -0.59 V (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl } 3\text{M}$) corresponds to the one observed at -0.86 V (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$) in ref. [41] and the cathodic current is attributed to the reduction of the iron (III) of the nanocrystal according to the reaction:



The variations between the values of the reduction potential found here and in ref. [41] are due to differences in the experimental conditions of each voltammetric measurement (working and reference electrodes, pH and supporting electrolyte). When compared to the free iron reduction, the value of -0.59 V corresponds to a large shift of the order of 1 Volt. It shows that the reduction of iron (III) is also more difficult in the nanocrystal lattice than in true solutions. This is due to the basic difference of electron transfer process in these two systems [20]. In the electroreduction of NP, electrons from the electrode are transferred to the electron conduction band of the semiconducting NP

Table 4.2. Peak potentials for all samples investigated in this work compared to the values obtained for iron (III) nitrate ($Fe(NO_3)_3$) and iron(III) citrate (Fe^{3+} -Cit).

Sample	Supporting Electrolyte	Working Electrode	Half-Reaction	E_p (V vs Ag/AgCl/NaCl 3M)
$Fe(NO_3)_3$	HNO_3 pH 3	GCE	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.49
Fe^{3+} -citrate	HNO_3 pH 3	GCE	Fe^{3+} -cit+ $e^- \rightarrow Fe^{2+}$ -cit	+0.16
Co-NP	HNO_3 pH 3	GCE	$\equiv Fe^{3+} + e^- \rightarrow \equiv Fe^{2+}$	-0.59
Mn-NP	HNO_3 pH 3	GCE	$\equiv Fe^{3+} + e^- \rightarrow \equiv Fe^{2+}$	-0.63
Cu-NP	HNO_3 pH 3	GCE	$\equiv Fe^{3+} + e^- \rightarrow \equiv Fe^{2+}$	-0.64
Zn-NP	HNO_3 pH 3	GCE	$\equiv Fe^{3+} + e^- \rightarrow \equiv Fe^{2+}$	-0.65
γ - Fe_2O_3 -NP	HNO_3 pH 3	GCE	$\equiv Fe^{3+} + e^- \rightarrow \equiv Fe^{2+}$	-0.60
Co-NP-Cit	Na_3Cit 1mM pH~7	HDME	$\equiv Fe^{3+} + e^- \rightarrow \equiv Fe^{2+}$	-0.68
			$\equiv Fe^{3+}$ -cit+ $e^- \rightarrow \equiv Fe^{2+}$ -cit	-1.21
			$\equiv Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow \equiv Fe$	-1.38

whereas in the electroreduction of free ions the electrons are transferred to atomic orbitals. Thus, the comparison of the three systems, Fe^{3+} , Fe^{3+} -Cit ionic solutions and our NPs dispersions, shows that the peak potential of iron reduction is shifted towards more cathodic electrochemical region, due to iron (III) decreasing oxidizing strength, as predicted by the Nernst formalism [42], when the environment goes from true solutions to coordinated configurations.

Moreover, no contribution is observed around +0.49 V (vs. Ag/AgCl) demonstrating that FF dispersions do not contain any free iron ions. The inset of Figure 4.2a exhibits the current intensity measured as a function of NP volume fraction. It clearly indicates that the magnitude of the peaks is directly proportional to the NP concentration showing therefore that the cathodic current originates from the NP.

Figure 4.2b presents the voltammograms of γ - Fe_2O_3 -NP, Co-NP and Mn-NP samples. The peak potentials are very close to the same value, around -0.6 V (vs. Ag/AgCl). In the case of Cu-NP and Zn-NP samples, not shown here, the reduction

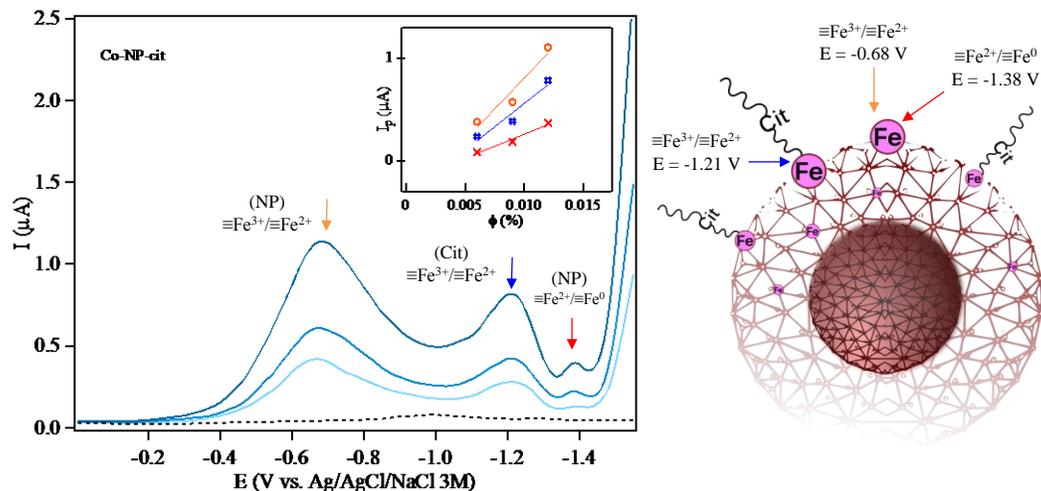


Figure 4.3. Square-wave voltammograms of Co-NP-Cit sample for three volume fraction of NPs. The inset displays the peak current as a function of ϕ_{NP} . On the right side, schematic representation of the NPs surface reduction for the same sample

peak is also encountered at the same position, as shown in Table 4.2, which lists the peak potentials for all samples investigated in this work compared to the values obtained for both iron (III) solutions. These results demonstrate that the NP peak potential is very weakly affected by the chemical composition of the core indicating that the reduction phenomena occur at the surface of the NP. It is clearly a property that reflects the crystalline organization of the particle shell. As in all our NPs the surface layer is the same, made of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, the surface iron (III) ions will present similar oxidizing strength. Additionally, although the characteristic size of all investigated NPs samples are different (see Table 4.1) it does not seem to affect the NPs electroactivity, which here would be more related to the similar surface of the core-shell NPs. However, more experiments performed on samples with lower polydispersity would better enlighten this question.

Figure 4.3 exhibits the voltammograms of Co-NP-Cit sample obtained for three volume fractions of NPs. All present two well-defined reduction peaks. Regarding the experimental conditions of measurements (pH, supporting electrolyte and working electrode), we consider here that the first peak, located at -0.68 V (vs. Ag/AgCl), is associated to the reduction of NPs iron (III). We also assume that the second one, at a

more cathodic potential around -1.21 V (vs. Ag/AgCl) is related to the citrated iron (III) sites of the NPs. It therefore means a coexistence of non-citrated and citrated metallic sites onto the NPs surface. Then, the peak located at -1.38 V (vs. Ag/AgCl), of lower intensity, would be related to the Fe^{2+}/Fe redox couple, as predicted by previous determinations in similar FF system [22, 41]. In ref. [22], the authors attribute the observed peaks of their voltammograms, in the region -0.4 to -1.2 V (vs. ECS), to a partial reduction of the maghemite NPs leading to a release of iron (II) ions into the bulk solution. It was not observed in our case, since probably the pH and supporting electrolyte of our experiments are different from those of ref. [22] and would change the kinetics of the NPs dissolution and iron (II) release. Moreover, in our measurements, as in ref. [22], the peak current is proportional to the volume fraction of NPs as exhibited in the inset of Figure 4.3. This result indicates that the reduction peaks observed here more correspond to electroactive species from the NPs surface.

4.3.4. Electrolysis with Controlled Potential Coulometry

In this experiment, the purpose is to investigate at controlled potential the electrolysis of iron (III) in spinel ferrite NPs. The potential value has been chosen equal to -0.95 V (vs. Ag/AgCl), more cathodic than that of the voltammetric reduction peak of ferrites NPs, in order to take into account the overvoltage and to ensure bulk electrolysis conditions. During the measurement, a whitening of the solutions occurs, from reddish or blackish to almost transparent, for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NP}$ and Co-NP samples, respectively. However, no visual modifications seem to appear at the mercury electrode.

Figure 4.4 presents the decay time of the current intensity, corresponding to electron diffusion at the NP/electrode interface. At the end of the electrolysis, which occurs after about 1 hour, the integration of I vs. t curve leads to the net charge Q_T involved in the reduction of NPs iron (III). According to Faraday's Law,

$$Q_T = \int I dt = zFn, \quad (4.2)$$

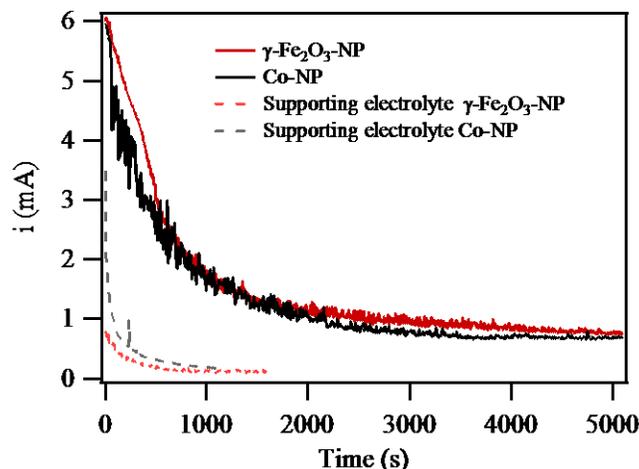


Figure 4.4. Curves current-time obtained by the electrolysis of diluted acid FFs ($\phi = 0.02\%$) through controlled potential coulometry performed on a mercury pool working electrode and supporting electrolyte $[HNO_3] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Red line corresponds to the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NP}$ and black line to the Co-NP.

where F is the Faraday constant ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$). In our case, $z = 1$ to account for the number of exchanged electrons in the reduction of NPs iron (III) and n is its number of moles. The total net charges Q_T deduced from integration are 2.105 and 3.209 coulombs for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NP}$ and Co-NP samples, respectively. Then we determined in each case the moles number of reduced iron $n_{Fe^{2+}}$ using Equation (4.2) and the values are listed in Table 4.3. Both are lower than the values of the moles number of total iron n_{Fe}^{total} determined from AAS measurements. One can therefore conclude that only a fraction of iron (III) NPs was reduced at the NP/electrode interface.

We will take into account this result in a model that considers that the electrochemical reduction homogeneously occurs in a surface layer of each individual NPs. Indeed, during the cathodic controlled potential coulometry, all individually dispersed NPs are at contact with the Hg electrode surface, inducing redox process over a fraction of each NP structure. Then, as in ref. [27], the individual net charge Q_P can be correlated to the volume that contains all the reduced iron. We thus calculate here the volume V_{el} of the surface layer associated to the partial electrolysis of a single spherical particle and its thickness t_{el} as:

Table 4.3. Characteristics of electrolyzed ferrites NPs. $n_{Fe^{3+}}$ corresponds to the total amount of iron added to the electrolysis cell, $n_{Fe^{2+}}$ is the total amount of reduced iron, V_{EL}/V_{NP} is the ratio of reduced NP per its total volume and t_{EL} is the thickness of an electrochemical reduced shell.

Sample	n_{Fe}^{total} (μmol)	$n_{Fe^{2+}}$ (μmol)	V_{EL}/V_{NP}	t_{EL} (nm)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NP}$	52	22	0.41	0.7
Co-NP	43	33	0.76	2.4

$$V_{EL} = V_{NP} - \left(n_{Fe}^{total} - n_{Fe^{2+}} \right) \frac{V_M}{2} = \frac{4}{3} \pi r^3 \left[1 - \left(\frac{r - t_{EL}}{r} \right)^3 \right] \quad (4.3)$$

where r is the radius of the NPs and V_M is the molar volume of the non-reduced fraction of the NP material. Using the radius values determined from XRD measurements, the molar volume of maghemite or cobalt ferrite equals to $32.86 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ and $44.67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, respectively, and one can deduce the fraction of the electrolyzed shell and its thickness listed in [Table 4.3](#).

Our model equally considers the reduction of iron in both types of spinel sites, tetrahedral and octahedral ones. Only 41% of the whole volume of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NP}$ (radius 4.1 nm) is reduced, a value that corresponds to a thickness associated to the partial electrolysis of the NPs of 0.7 nm. This is of the order of magnitude of the maghemite lattice cell ($a = 0.833 \text{ nm}$). On the other hand, the larger Co-NP (radius 6.5 nm) have 76% of its volume reduced using the same conditions (working electrode, supporting electrolyte and pH) leading to a thickness of 2.4 nm. This larger value when compared to maghemite NPs can be enlightened by considering that the number of iron ions per cubic cell is smaller in cobalt ferrite when compared to maghemite. Then, the volume fraction of the shell containing the reduced iron ions should be expected to be larger in core-shell NPs based on cobalt ferrite than in homogeneous maghemite NPs.

4.4. Conclusions

In this work, we have investigated the electrochemical reduction of iron (III) in a series of maghemite and core-shell ferrites NPs of ferrofluids dispersions. Each NPs sample presents different chemical composition of the core as well as different median sizes and polydispersity. These ferrite NPs are electroactive and their voltammograms present a reduction peak that lies, for all samples, at a cathodic potential between -0.59 V and -0.65 V (vs. Ag/AgCl/NaCl 3M). It is attributed to the reduction of iron (III) of the NPs surface since the intensity of the peak is proportional to the particles volume fraction and completely vanishes after addition of salt and consequent NPs coagulation. Neither the chemical composition of the core, nor the size distribution (mean size and polydispersity) seems to have a significant influence on the peak location. When compared to the reduction peak of free iron in ionic solutions, the NPs reduction peak of magnetic colloids is shifted about 1 Volt. This expected result manifests the different electron transfer process in each system and shows that iron (III) oxidizing strength decreases when iron environment goes from ion solutions to coordinated configurations. When the nanoparticles surface is coated by citrate ligands, the obtained voltammograms indicate a coexistence of non-citrated and citrated metallic sites onto the NPs surface.

We also investigate the electrolysis of iron (III) in maghemite NPs and core-shell NPs based on cobalt ferrite at a controlled potential (-0.95 V (vs. Ag/AgCl)) in order to ensure bulk electrolysis conditions. In each sample, only a fraction of the iron (III) contained in the NPs is reduced. We account for this result by considering that iron (III) reduction occurs, for each particle, only in a superficial layer. Then, the individual net charge deduced from the integration of I vs. t curves is correlated to the volume of this surface shell. For maghemite NPs, the thickness of the shell is about the cubic cell size of the spinel structure. For cobalt ferrite based NPs, the thickness is larger, which is probably related to the lower number of iron ions per cobalt ferrite cubic cell when compared to maghemite.

Further experiments, performed on less polydisperse samples, on core-shell NPs with variable maghemite shell and on different characteristics time will be of great importance in the next future.

4.5. Acknowledgments

We acknowledge the CAIQ/UnB for XRD measurements. We also thank the exchange program CAPES-COFECUB n° 714/11, the Brazilian agencies CNPq and FAPDF. C. L. Filomeno is very grateful for the CAPES grant n°. 99999.001111/2014-00. Dr. F. A. Tourinho is deceased during the redaction of this paper but, as an electrochemistry specialist, he was at the origin of this work. We dedicate this article to his memory.

4.6. References

- [1] K. Cho, X. Wang, S. Nie, Z. Chen, D.M. Shin, Therapeutic nanoparticles for drug delivery in cancer, *Clinical Cancer Research*, 14 (2008) 1310-1316.
- [2] I. Brigger, C. Dubernet, P. Couvreur, Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54 (2002) 631-651.
- [3] L. Asin, G.F. Goya, A. Tres, M.R. Ibarra, Induced cell toxicity originates dendritic cell death following magnetic hyperthermia treatment, *Cell Death & Disease*, 4 (2013).
- [4] C. Wilhelm, J.-P. Fortin, F. Gazeau, Tumour cell toxicity of intracellular hyperthermia mediated by magnetic nanoparticles, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7 (2007) 2933-2937.
- [5] F.G. Silva, R. Aquino, F.A. Tourinho, V.I. Stepanov, Y.L. Raikher, R. Perzynski, J. Depeyrot, The role of magnetic interactions in exchange bias properties of MnFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ core/shell nanoparticles, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 46 (2013).
- [6] R. Cabreira-Gomes, F.G. Silva, R. Aquino, P. Bonville, F.A. Tourinho, R. Perzynski, J. Depeyrot, Exchange bias of MnFe₂O₄@ γ Fe₂O₃ and CoFe₂O₄@ γ Fe₂O₃ core/shell nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368 (2014) 409-414.
- [7] J.d.A. Gomes, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, R. Aquino, G.J. da Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, R. Perzynski, Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: Chemical and magnetic analysis, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 6220-6227.
- [8] J.A. Gomes, G.M. Azevedo, J. Depeyrot, J. Mestnik-Filho, F.L.O. Paula, F.A. Tourinho, R. Perzynski, Structural, Chemical, and Magnetic Investigations of Core-Shell Zinc Ferrite Nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 24281-24291.
- [9] O. Bomati-Miguel, P. Tartaj, M.P. Morales, P. Bonville, U. Golla-Schindler, X.Q. Zhao, S. Veintemillas-Verdaguer, Core-shell iron-iron oxide nanoparticles synthesized by laser-induced pyrolysis, *Small*, 2 (2006) 1476-1483.
- [10] C. Blanco-Andujar, D. Ortega, P. Southern, Q.A. Pankhurst, N.T.K. Thanh, High performance multi-core iron oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia: microwave synthesis, and the role of core-to-core interactions, *Nanoscale*, 7 (2015) 1768-1775.
- [11] P.B. Shete, R.M. Patil, R.S. Ningthoujam, S.J. Ghosh, S.H. Pawar, Magnetic core-shell structures for magnetic fluid hyperthermia therapy application, *New Journal of Chemistry*, 37 (2013) 3784-3792.
- [12] A. Makridis, K. Topouridou, M. Tziomaki, D. Sakellari, K. Simeonidis, M. Angelakeris, M.P. Yavropoulou, J.G. Yovos, O. Kalogirou, In vitro application of Mn-ferrite nanoparticles as novel magnetic hyperthermia agents, *Journal of Materials Chemistry B*, 2 (2014) 8390-8398.

- [13] L. Zhou, J. Yuan, Y. Wei, Core-shell structural iron oxide hybrid nanoparticles: from controlled synthesis to biomedical applications, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 2823-2840.
- [14] J.-H. Lee, J.-t. Jang, J.-s. Choi, S.H. Moon, S.-h. Noh, J.-w. Kim, J.-G. Kim, I.-S. Kim, K.I. Park, J. Cheon, Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction, *Nature Nanotechnology*, 6 (2011) 418-422.
- [15] A.F.C. Campos, R. Aquino, F.A. Tourinho, F.L.O. Paula, J. Depeyrot, Influence of the spatial confinement at nanoscale on the structural surface charging in magnetic nanocolloids, *European Physical Journal E*, 36 (2013).
- [16] K. Micka, ZUR THEORIE DER POREN ELEKTRODEN .2. DER FALL KONSTANTER KONZENTRATIONEN, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 30 (1965) 223-&.
- [17] M. Heyrovsky, J. Jirkovsky, B.R. Muller, POLAROGRAPHY AND VOLTAMMETRY OF AQUEOUS COLLOIDAL SNO₂ SOLUTIONS, *Langmuir*, 11 (1995) 4293-4299.
- [18] M. Heyrovsky, J. Jirkovsky, M. Struplovabartackova, POLAROGRAPHY AND VOLTAMMETRY OF AQUEOUS COLLOIDAL TIO₂ SOLUTIONS, *Langmuir*, 11 (1995) 4300-4308.
- [19] M. Heyrovsky, J. Jirkovsky, M. Struplovabartackova, POLAROGRAPHY AND VOLTAMMETRY OF MIXED TITANIUM(IV) OXIDE IRON(III) OXIDE COLLOIDS, *Langmuir*, 11 (1995) 4309-4312.
- [20] M. Heyrovsky, J. Jirkovsky, POLAROGRAPHY AND VOLTAMMETRY OF ULTRASMALL COLLOIDS - INTRODUCTION TO A NEW FIELD, *Langmuir*, 11 (1995) 4288-4292.
- [21] E. Dubois, J. Chevalet, R. Massart, Magnetic conductive liquids: preparation and properties of iron nanoparticles in mercury, *Journal of Molecular Liquids*, 83 (1999) 243-254.
- [22] E. Dubois, J. Chevalet, Electrochemical reduction of iron oxide nanoparticles on mercury, *Langmuir*, 19 (2003) 10892-10900.
- [23] C. Batchelor-McAuley, E. Kaetelhoen, E.O. Barnes, R.G. Compton, E. Laborda, A. Molina, *Recent Advances in Voltammetry, Chemistryopen*, 4 (2015) 224-260.
- [24] H.S. Toh, C. Batchelor-McAuley, K. Tschulik, M. Uhlemann, A. Crossley, R.G. Compton, The anodic stripping voltammetry of nanoparticles: electrochemical evidence for the surface agglomeration of silver nanoparticles, *Nanoscale*, 5 (2013) 4884-4893.
- [25] C.C.M. Neumann, C. Batchelor-McAuley, K. Tschulik, H.S. Toh, P. Shumbula, J. Pillay, R. Tshikhudo, R.G. Compton, The Surface Energy of Single Nanoparticles Probed via Anodic Stripping Voltammetry, *Chemelectrochem*, 1 (2014) 87-89.
- [26] N.V. Rees, Y.-G. Zhou, R.G. Compton, Making contact: charge transfer during particle-electrode collisions, *Rsc Advances*, 2 (2012) 379-384.
- [27] K. Tschulik, B. Haddou, D. Omanovic, N.V. Rees, R.G. Compton, Coulometric sizing of nanoparticles: Cathodic and anodic impact experiments open two independent

routes to electrochemical sizing of Fe₃O₄ nanoparticles, *Nano Research*, 6 (2013) 836-841.

[28] F.A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, AQUEOUS FERROFLUIDS BASED ON MANGANESE AND COBALT FERRITES, *Journal of Materials Science*, 25 (1990) 3249-3254.

[29] R. Massart, PREPARATION OF AQUEOUS MAGNETIC LIQUIDS IN ALKALINE AND ACIDIC MEDIA, *IEEE Transactions on Magnetics*, 17 (1981) 1247-1248.

[30] M.H. Sousa, F.A. Tourinho, J. Depeyrot, G.J.d. Silva, M.C.F.L. Lara, New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures, *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 1168-1175.

[31] R. Aquino, F.A. Tourinho, R. Itri, M. Lara, J. Depeyrot, Size control of MnFe₂O₄ nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252 (2002) 23-25.

[32] F. Tourinho, R. Franck, R. Massart, R. Perzynski, SYNTHESIS AND MAGNETIC-PROPERTIES OF MANGANESE AND COBALT FERRITE FERROFLUIDS, *Trends in Colloid and Interface Science* Iii, 79 (1989) 128-134.

[33] A. Abou-Hassan, S. Neveu, V. Dupuis, V. Cabuil, Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles in continuous-flow microreactors, *Rsc Advances*, 2 (2012) 11263-11266.

[34] V. Cabuil, V. Dupuis, D. Talbot, S. Neveu, Ionic magnetic fluid based on cobalt ferrite nanoparticles: Influence of hydrothermal treatment on the nanoparticle size, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323 (2011) 1238-1241.

[35] O. Horner, S. Neveu, S. de Montredon, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, Hydrothermal synthesis of large maghemite nanoparticles: influence of the pH on the particle size, *Journal of Nanoparticle Research*, 11 (2009) 1247-1250.

[36] A.F.C. Campos, F.A. Tourinho, G.J. da Silva, M. Lara, J. Depeyrot, Nanoparticles superficial density of charge in electric double-layered magnetic fluid: A conductimetric and potentiometric approach, *European Physical Journal E*, 6 (2001) 29-35.

[37] M. Mamusa, J. Sirieix-Plenet, F. Cousin, R. Perzynski, E. Dubois, V. Peyre, Microstructure of colloidal dispersions in the ionic liquid ethylammonium nitrate: influence of the nature of the nanoparticles' counterion, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 26 (2014).

[38] E. Dubois, V. Cabuil, F. Boue, R. Perzynski, Structural analogy between aqueous and oily magnetic fluids, *Journal of Chemical Physics*, 111 (1999) 7147-7160.

[39] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 3 ed., Oxford University Press, New York, 1997.

[40] B.M. Berkovski, *Magnetic Fluids and Applications Handbook*, Begell House Inc. Publ., New York, 1996.

[41] G.V.M. Jacintho, P. Corio, J.C. Rubim, Surface-enhanced Raman spectra of magnetic nanoparticles adsorbed on a silver electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 603 (2007) 27-34.

[42] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, 8th ed., Thomson, Toronto, 2004.

CAPÍTULO 5

Electrostatically Stabilized Magnetic Liquids in Dimethyl Sulfoxide

Cleber Lopes Filomeno^{a, b}, Mansour Kouyaté^a, Véronique Peyre^a, Gilles Demouchy^a, Alex Fabiano C. Campos^{b, c}, Régine Perzynski^a, Francisco Augusto Tourinho^b, Emmanuelle Dubois^a *

^a Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, Laboratoire PHENIX, Case 51, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France

^b Grupo de Fluidos Complexos – Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 04478, 70904-970 Brasília (DF), Brazil

^c Faculdade UnB Planaltina, Universidade de Brasília, 73345-010, Planaltina (DF), Brazil

(Received 00th Month 2015; Accepted 00th Month 2015)

ABSTRACT: We present a new process for the elaboration of maghemite (γ -Fe₂O₃) based ferrofluid (FF) in polar solvents, here water and dimethyl sulfoxide (DMSO). Departing from the point of zero charge (PZC), the NPs are charged in a controlled way by adding acid or base. This pathway enables to better control the surface state of the nanoparticles (NPs), i.e. the charge and the counterions nature, as well as the amount of free electrolyte in the dispersion. Stable dispersions are obtained thanks to electrostatic repulsion, also in DMSO and with electrolyte concentrations up to 20-40 mM. Small Angle X-ray (SAXS) and Dynamic Light (DLS) scattering technics are applied to understand the nanostructure and quantify the interparticle interactions. Specific ionic effects are evidenced as well as the strong influence of the solid/liquid interface on the determined Soret coefficient.

5.1. Introduction

In colloidal dispersions of nanoparticles (NPs), the nature of the solid/liquid interface between NPs and solvent is a key parameter. Indeed, it governs interparticle interactions and consequently affects the nanostructure of the system, which, in turn, controls applicative properties such as long-term stability, rheology or thermoelectricity. This latter property, directly linked to the Ludwig-Soret effect, according to which ionic species diffuse in a temperature gradient toward hot or cold regions, bears

* Corresponding author.

Email address : emmanuelle.dubois@upmc.fr (E. Dubois)

technological promises [1-5] and is well documented in the literature in the case of ionic species dispersed in polar solvents at room temperature [6-12]. Still, in the case of nanoparticles dispersions in polar solvents, the relationship between interface characteristics, electrostatic interparticle repulsions and thermodiffusion remains largely unknown, despite the large experimental efforts. In the present paper we want to explore this relationship by focusing on two different polar solvents, i.e. water and DiMethyl SulfOxide (DMSO). Whereas the case of water has been widely studied, much less works have been devoted to organic polar solvents. Still, few studies revealed that electrostatically controlled repulsion could be achieved in some organic solvents [13-16]. Several reasons make DMSO a relevant solvent for the present study: (i) its properties are significantly different from those of water as being highly polar, it is H bond acceptor only and solvates better cations than anions; (ii) DMSO is used in numerous syntheses for its properties as reaction medium [17-25]; (iii) DMSO, is recyclable and biodegradable, which classifies it as a green grade solvent, and its toxicity is low as it is rated in the pharmacological literature as the only dipolar aprotic solvent with minimal harmfulness to humans [26]; (iv) Some of its physical and chemical properties bear some particular interest. This is the case of its high boiling point (189 °C), low thermal decomposition rate and high dielectric constant ($\epsilon = 46$) [27]. This latter property is a factor that enables the solvation of ionic species by DMSO as well as colloidal stabilization through electrostatic repulsion [13].

In the present work, the chosen NPs are iron oxide (maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) particles with a mean diameter lower than 10 nm. Such particles, whose dispersions are often referred to as Ferrofluids (FFs), are well suited for this study, as their stability in water has been extensively studied already. It was shown that, (i) the sign of the charge can be reversed; (ii) several counter-ions display stabilization effects [28, 29] (iii) the structural charge can be estimated [28, 30-32]; (iv) dispersion structure can be investigated in details for a wide range of compositions [33, 34]. In contrast, much less is known about maghemite/DMSO systems. Some authors prepared NPs dispersions in organic solvents in the absence of any additives [14, 20, 21, 25], but dispersion stability was seldom studied. In addition the origin of the stability is not always addressed. Some

informations about surface charge were only reported in [14, 15] and about the influence of ionic strength in [16], whereas interactions between DMSO and solid surfaces were evidenced using IR spectroscopy [20, 21].

In this context, the present study aims at providing new information about the role of solvent nature and its coupling with ionic specificity. The goal is also to propose new reproducible methods for preparing stable dispersions of FFs in both water and DMSO with different charge and counter ions. Particular attention is devoted to the direct preparation of concentrated FFs ($\Phi > 2\%$), an important point for thermodiffusion measurements. The prepared dispersions are carefully characterized by electrophoresis, Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) and Dynamic Light Scattering (DLS) in order to determine the nanostructure and quantify interparticle interactions. Ludwig-Soret coefficient determinations are also performed for the various prepared samples, which reveals the key role played by counter-ion nature and NPs/solvent interface on this parameter.

5.2. Experimental Section

5.2.1. Materials

HClO₄ (65 w% (*) in water) is supplied by VWR and is used to prepare aqueous and DMSO solutions. Aqueous tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) and aqueous tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH), are prepared from (CH₃)₄N(OH)·5H₂O (purity > 97%), and (C₄H₉)₄N(OH)·30H₂O (purity > 99%), respectively, and are supplied by Sigma-Aldrich. TBAOH solutions in DMSO are prepared from the solid obtained by evaporation of (C₄H₉)₄N(OH) 1.0 M in methanol supplied by Sigma-Aldrich. Citric Acid (H₃Cit·H₂O, purity > 99%) is supplied by Prolabo. Aqueous solutions are prepared with ultrapure water (resistivity of 18 MOhms cm) using a MAXIMA purification system from Elga. DMSO (CH₃)₂S=O is provided by Carlo Erba Reagents (purity 99.9%) and used without further purification.

*Note that the mixture of HClO₄ with DMSO is exothermic and that the mixture spontaneously ignites if 70 w% HClO₄ is used. It does not occur with 65 w%.

5.2.2. Synthesis of Precursors Magnetic Liquids in Water

Spinel iron oxide nanoparticles are obtained by a condensation process of acidic solutions of FeCl_2 and FeCl_3 mixed in a stoichiometric ratio and precipitated as magnetite (Fe_3O_4) in a strongly alkaline medium [35]. These nanoparticles evolve in acidic medium and in presence of oxygen are highly unstable to acid attack and oxidation reaction [36]. For this reason, a deliberate chemical oxidation of magnetite to maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) is performed at 80 °C with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. This process grants a long-term stabilization for years of maghemite nanoparticles even in strongly acidic medium. Afterwards, the NPs are washed with acetone and ether and then dispersed in an aqueous nitric acid solution. The pH of the final dispersion of NPs in water lies between 1.5 and 2.

Two batches of maghemite NPs named P1 and P2 are used. Their characteristics will be detailed later (section 5.3.1) and presented in Table 5.1. The modification of their surface and counter-ions will be explained also later in section 5.3.2.

5.2.3. Techniques

5.2.3.1. Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS)

Volume fractions (ϕ) of maghemite-based ferrofluids are often determined from the total iron concentration in the sample. From the molecular weight (159.7 g mol^{-1}) and molar density (5.07 g cm^{-3}) of maghemite [37], we can calculate the volume fraction of NP as: $\phi (\%v/v) = [\text{Fe}](\text{mol L}^{-1}) \times 1.577$. Total iron concentrations of FF samples are determined by flame atomic absorption measurements (FAAS) on an Analyst 100 spectrometer from PerkinElmer, in solutions prepared from ferrofluids dissolved in concentrated hydrochloric acid.

5.2.3.2. Magnetization

Room temperature magnetization measurements are performed on dilute aqueous ferrofluids using a home-made Vibrating Sample Magnetometer (VSM). When magnetized, the sample generates a voltage in the measuring coil, which is proportional

to the magnetization M of the material. Thereby, magnetization is plotted as a function of the applied magnetic field H and fitted by the first *Langevin's* equation. This classic formalism describes the orientation of monodisperse nanoparticles with a diameter d under H , while their size distribution is taken into account by a lognormal distribution [38].

5.2.3.3. Small Angle X-ray Scattering

SAXS experiments are carried out at the Soleil Synchrotron SWING beamline. The spectrometer beam energy is 15 keV and two positions of the detector's give access to the Q -range: $3.2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} < Q < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$. Standard procedures taking into account transmission and detector efficiency are performed using the software Foxtrot®, provided at Soleil Synchrotron. The scattered intensity in absolute scale (cm^{-1}) for the sample is then determined after subtraction of the empty cell.

For each type of NPs, a set of dilute samples in well-known aqueous systems (based on the precursor NPs P1 and P2) is measured in order to determine the form factors $P(Q)$ of the NPs by extrapolation of the intensities for dispersions with low interparticle interactions to $\Phi_{NP} = 0$. These form factors are then analyzed to obtain a detailed picture of the size characteristics. The structure factors, which give information on the interparticle interactions, are then obtained from the experimental scattered intensity $I(Q)$ of samples from the ratio:

$$S(Q, \Phi_{NP}) = \frac{I(Q)(\text{cm}^{-1})}{(\Delta\rho)^2 \Phi_{NP} V_{NP} P(Q)}, \quad (5.1)$$

where $\Delta\rho = 3.13 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$ in water and $3.07 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$ in DMSO is the difference of scattering length density (SLD) between the solvent and the particles and V_{NP} is the weight average volume of the NPs.

5.2.3.4. Dynamic Light Scattering

For the study of translational diffusion properties of nanoparticles we perform light scattering measurements using a Vasco DLS Particle Analyzer from Cordouan Technologies. This device operates at 656 nm on a thin film (typically 200 microns) and

with detection in backscattering at 135° ($Q = 2.3 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ in water and $2.6 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ in DMSO), conditions which prevents both multiple scattering and the effects of absorption by the colloidal suspension (even in strongly absorbing dispersions) [39]. To ensure the acquisition of the best field autocorrelation curves, parameters such as number of channels, sampling time and incident laser power are settled for each sample in order to get a nice baseline at long times. The measured intensity $I_{DLS}(t)$ is transformed into $g_1(t)$ using the expression: $g_1(t) = [I_{DLS}(t)]^{1/2} - \text{offset}$. For dilute FF systems, normalized intensity autocorrelation functions $g_1(t)$ are analyzed with a stretched exponential function, $\exp[-(t/\tau_t)^\beta]$, characterized by a decay time (τ_t) and a stretching exponent β . The average decay time is given by $\langle \tau_t \rangle = \tau_t / \beta \Gamma(1/\beta)$ with Γ the Gamma function. This time corresponds to a translation and the associated translational diffusion coefficient is given by $D_t = (\langle \tau_t \rangle Q^2)^{-1}$, then related to the hydrodynamic radius R_H by the Stokes-Einstein's equation:

$$D_t = \frac{k_B T}{6\pi \eta R_H}, \quad (5.2)$$

where k_B is the Boltzmann constant, T the absolute temperature, η the solvent shear-viscosity (2.003 cP for DMSO [40] at 25°C , temperature at which our experiments are performed).

5.2.3.5. Electrophoretic Mobility

Electrophoretic Mobilities are measured in rather dilute ($\Phi = 0.01\%$) FFs in water and in DMSO using a Zeta Potential Nano ZS associated with a dip cell from Malvern (wavelength 632 nm, angle 173° , potential applied between the electrodes around 5 V).

5.2.3.6. Ultracentrifugation

All concentrated samples are centrifuged on an Optima MAX-XP Ultracentrifuge from Beckman Coulter at $250\,000 \times g$ (*) for 2 hours at 25°C in order to separate NPs of

* With a standard laboratory centrifuge, which rises to $10\,000 \times g$, it would take several days for at least partially separate the particles.

carrier solution. Fig.5.1 shows the tubes before and after separation, as well as a partial separation in the middle. Note that only an ultracentrifuge enables the separation of the particles in these systems. Then we are able to quantify the free species of FFs systems using the supernatants resulting from the ultracentrifugation process.

5.2.3.7. Conductivity

Ohmic resistances are measured with a Precision Component Analyzer 6425 from Wayne Kerr, a conductivity cell with constant 1.1 cm^{-1} in a thermostatic bath at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Using conductivities calibration curves of pure HClO_4 , TBAOH or TBA_3Cit in water and in DMSO, from the conductivity values of the supernatants of centrifuged samples, we determine the concentrations of free species in the FFs. These values are then used for diluting the FFs with the corresponding electrolyte of appropriate concentration.

5.2.3.8. Karl Fischer Titration

Water content of pure DMSO and DMSO solutions are determined *via* Karl Fischer (KF) coulometric titration, using a C20 KF Titrator (Mettler Toledo). As results, we obtain $0.08 \pm 0.01 \text{ \%wt}$ for pure DMSO, $0.37 \pm 0.02 \text{ \%wt}$ for DMSO- HClO_4 0.1 M and $2.33 \pm 0.02 \text{ \%wt}$ for DMSO-TBAOH 0.1 M. From these values and the quantities used during the preparation of the dispersions, the maximum amounts of water in DMSO FFs can be calculated (see results in Table 5.2). No KF determination could be done in the FFs due to parasitic redox reaction between the NPs and the KF reagent.

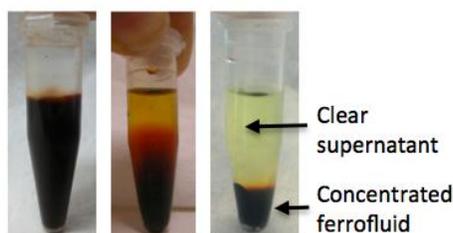


Figure 5.1. Centrifugation tubes before (left), and after (right) separation. The tube in the middle shows an intermediate state. At the bottom of the tube, the highly concentrated ferrofluid obtained can be re-diluted in solvent if necessary.

5.2.3.9. Optical Microscopy

All magnetic fluids elaborated in this work are observed by optical microscopy in the absence and in the presence of an applied magnetic field ($H \approx 160 \text{ kA m}^{-1}$) in order to check whether they are monophasic or not on the microscale.

5.2.3.10. Rayleigh Forced Scattering

A mass transport can be induced in a binary fluid or in a colloid, thanks to a temperature gradient. It is the Ludwig-Soret effect. The Ludwig-Soret coefficient S_T in the colloid, linking together the gradient of NPs volume fraction Φ to the gradient of temperature, is here defined as:

$$\nabla \Phi = -S_T \Phi \nabla T \quad (5.3)$$

The S_T coefficient is determined in the concentrated dispersions by a Rayleigh forced scattering technique, with a simple homemade device [41]. Thanks to a powerful Hg lamp, modulated at 100 Hz, the image of a grid is created in a thin optical plate containing the ferrofluid dispersion. Due to the strong NPs optical absorption, regular gradients of temperature, of typical spatial period 50 μm , appear in the dispersion, modulating the optical index. The Ludwig-Soret effect then produces in a few seconds regular gradients of concentration with the same spatial period, modulating the absorption. Both gratings (of temperature and of concentration) are detected by the scattering of non-absorbing laser beam. Their temporal response to the modulation differs by several orders of magnitude [7, 41, 42]. The array of concentration being stationary, the Ludwig-Soret coefficient is deduced from the temporal modulation of the intensity scattered by the probe laser beam as in [41].

5.3. Results

5.3.1. Size and Magnetic Properties

Two different precursor samples are constituted of maghemite NPs with different mean sizes dispersed in aqueous nitric acid and are used to obtain all other samples. Before any surface modification or transfer to DMSO, the characteristic of the NPs are

determined from magnetization measurements and SAXS in order to begin with a good picture of the NP's initial size distribution. All the values are reported in [Table 5.1](#). A log-normal distribution $P(d)$ of NPs magnetic diameters d is assumed :

$$P(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2(d/d_0)}{2\sigma^2}\right], \quad (5.4)$$

where d_0 is the median diameter ($\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$) and σ the polydispersity index of the distribution. From magnetization measurements, $d_{0,magn}$ and σ_{magn} are determined. Note that the magnetization of the material m_s is also determined: it is coherent with that of FFs of this type [43]. With these parameters, the dipolar interaction parameter is always small and no spontaneous chaining of NPs is present in the dispersions. From SAXS measurements, $d_{0,saxs}$ and σ_{saxs} are obtained from the $P(Q)$ extracted. The two distributions from magnetization and SAXS are compatible: the polydispersities of the two samples are similar and the mean size of NPs in P1 is larger than in P2. From SAXS, the weight diameter d_w^{saxs} , which is associated with the weight-average volume V_{NP} of [Eq. \(5.1\)](#) is determined from the extrapolation of $I(Q)$ at $\Phi = 0$ and $Q = 0$. This experimental value is in very good agreement with the value calculated from the distribution: $d_w = d_{0,saxs} \exp(3\sigma_{saxs}^2)$. Finally, the radius of gyration R_g can be determined from the slope of $\ln[P(Q)]$ at low Q (*with* $qR_g \ll 1$). It has to be considered with caution as the nanoparticles are polydisperse and the Q range limited. It is in average 2 nm larger than the calculated value according to $R_g = 0.5d_{0,saxs} \exp(7\sigma_{saxs}^2)$, which is consistent with difficulties linked here to the determination of R_g . From the distribution determined from SAXS data, we finally calculate the third order ($n = 3$) moment of the log-normal distribution of diameters: $\langle d_{saxs}^3 \rangle^{1/3}$, following $\langle d^n \rangle = \langle d_0^n \rangle \exp(n^2\sigma^2/2)$ [38]. This volume average $\langle d_{saxs}^3 \rangle$ better represents the mean NPs volume than $d_{0,saxs}^3$, and will be used in the further analysis when an averaged is needed.

These data show that these two samples are rather comparable (even if a bit different in mean size). Our aim hereafter is not to compare them in terms of influence of their size distribution, we use here two different samples only due to the limited

amount of precursor FF. The difference in size distribution has not a major impact on the NP/solvent interface which is explored here after.

5.3.2. Changing of NPs Counter-ions

The initial counter-ion of precursor ferrofluids in aqueous acid medium is standardly nitrate (NO_3^-). The other classic ions used in aqueous FFs are likewise tetramethylammonium (TMA^+) for negatively charged NPs in alkaline medium [32] and sodium (Na^+) for negatively charged NPs in neutral FF coated with citrate [28, 44]. However, our first tests on DMSO show that these classic counter-ions of aqueous FFs cannot be used to stabilize NPs in this organic solvent. Consequently, other counter-ions are here chosen in DMSO. They are previously tested in water, in order to validate the new preparation process. Perchlorate (ClO_4^-) as counter-ions for positive NPs and tetrabutylammonium (TBA^+) as counter-ions for negative NPs are chosen here because of the large number of available data and the high solubility of some of their salts in DMSO [45] and in water at room temperature. Aqueous acid-perchlorate FFs have been previously investigated elsewhere [46]. However, the FF elaboration was made thanks to an addition of TMAOH in acid-nitrate FF towards a strongly alkaline medium. After washing with solvents to remove the nitrate ions, a stable dispersion was obtained. pH was then decreased with HClO_4 to reach a strongly acid medium, which yields a stable dispersion after washings with solvents. In the obtained ferrofluids, the concentrations of added solutions and so the remaining different counter-ions were neither controlled nor

Table 5.1. Dimensional and magnetic characteristics of precursors FFs samples investigated with magnetization and SAXS. d_0^{mag} (resp. d_0^{saxs}) and σ (resp. σ^{saxs}) are the size characteristics of the lognormal distribution extracted from magnetization (resp. SAXS) measurements; d_w^{saxs} is the weight average diameter, R_g the radius of gyration and m_s the magnetization of the material (see text for details).

Sample	$d_{0,\text{magn}}$ (nm)	σ_{magn}	m_s (kA/m)	$d_{0,\text{saxs}}$ (nm)	σ_{saxs}	$\langle d_{\text{saxs}}^3 \rangle^{1/3}$ (nm)	d_w^{saxs} (nm)	R_g (nm)
P1	9.2	0.4	278	7.6	0.47	10.6	20.6	13.5
P2	6.7	0.4	291	5.2	0.5	7.6	15.8	10.3

known and it was impossible to reproduce exactly the same samples. Furthermore, in the case of citrate-coated samples at neutral pH, several counter-ions have been tested [29, 46], but the preparations suffered from the same limitations. In the present study, we change the preparation process in order to control the interface and reproduce the samples. The idea is to start from flocculated dispersions at the PZC, where the NPs are uncharged, and to charge them in a controlled way thanks to a monitored process in order to disperse them. This step is important in order to reproduce the same sample, to identify the nature of counter-ions associated to the NPs and to later quantify their amount, in order to determine the NPs structural charge and to know the concentration of unbound counter-ions around the NPs.

In the following, a simple code is used in the names of the samples: (i) A, B and N refer to acid, alkaline and neutral dispersions, with respectively H^+ , OH^- and citrate³⁻ as NPs co-ions; (ii) the second information concerns the counter-ion NO_3^- (nitrate), ClO_4^- (perchlorate) and TBA^+ (tetrabutylammonium); (iii) the third information indicates the solvent: water (W) or DMSO (D).

Acidic Medium. The first step is the neutralization of the precursor aqueous ferrofluid (in nitric acid, pH=1.5 to 3) by an alkaline solution (TMAOH 0.1 M) up to pH 7, in order to reach the PZC of maghemite. At this pH, the NPs precipitate is repeatedly washed with ultrapure water to remove undesirable ions from the solution. Dry organic solvents (ketone and ether) are added and vigorously stirred to remove water traces. Finally, a known quantity of well-characterized aqueous or DMSO solution of HClO_4 0.1 M is added to charge and re-disperse the nanoparticles. In fact, a certain amount of HClO_4 is directed to charge the particles and an excess remains free in the dispersion and controls the pH, thus the ionic strength. At the end of the process, we obtain stable FFs in water, as well as in DMSO, with perchlorate counter-ions, if enough acid is added. In water, previous studies [28] have shown that FFs with nitrate and perchlorate counter-ions have qualitatively similar behaviors. With the new process proposed here, we come to the same conclusion. Furthermore, the ionic strength can be easily tuned by changing the amount of added acid. We use this method to prepare dispersions in water

(sample A-ClO₄-W) and in DMSO. Two dispersions in DMSO with a different ionic strength are shown here (samples A-ClO₄-D1 and A-ClO₄-D2).

Alkaline Medium. A similar procedure to that developed for the preparation of the HClO₄ FF, is followed by using TBAOH 0.1 M to reach the PZC. After washings of this precipitate, TBAOH 0.1 M in water or in DMSO is added to re-disperse de NPs. Thus, stable alkaline FFs are obtained when enough base is added from the uncharged state at PZC. Although stable alkaline samples are immediately obtained (samples B-TBA-W and B-TBA-D), we observe some evolution of the aqueous ones over long times (months), most likely due to a carbonatation of the dispersion, which lowers the pH, consuming hydroxides and introducing carbonates, leading to NPs agglomeration. On the contrary, no evolution occurs in DMSO (sample B-TBA-D).

Neutral Medium. Also departing from aqueous acid-nitrate FF, we perform a citrate coating of the NPs in a room temperature reaction by adding an excess of solid citric acid (H₃Cit) which leads to flocculation. After that, nitrate ions are washed off thanks to repeated additions of H₃Cit 0.025 M solutions followed by removal of the supernatant. Washing steps with dry ketone and ether are then performed for water removal. Finally, a controlled aqueous TBAOH 0.1 M solution is added to reach pH 7 to obtain a stable FF in water (sample N-TBA-W). To obtain dispersions in DMSO, in which pH cannot be accurately measured, the very same process is used as in water, with the same quantities at each step. The only difference is that DMSO replaces water in the TBAOH solution in the very last step. Therefore, we add the same number of moles of base as in water and it leads to a stable neutral FF dispersion in DMSO (sample N-TBA-D).

Summarizing, we have elaborated colloidal dispersions with three different interfaces in water:

- (i) positively charged NPs with ClO₄⁻ counter-ions in acidic medium (co-ions H⁺),
- (ii) negatively charged NPs with TBA⁺ counter-ions in alkaline medium (co-ions OH⁻),
- (iii) negatively charged NPs with TBA⁺ counter-ions in neutral medium (co-ions Cit³⁻).

Table 5.2. Ionic strength and surface charge characteristics of FF samples in acid (A), alkaline (B) or neutral (N) medium with nitrate (NO_3^-), perchlorate (ClO_4^-), or tetrabutylammonium (TBA^+) counter-ions in water (W) or DMSO (D) solvent; Minimum amount of water calculated in the DMSO dispersions; Free counter-ion concentrations $[\text{X}^\pm]$ and number of X^\pm per NP's surface determined from supernatants conductivity K ; Zeta potential (ζ) and effective charge deduced from electrophoretic mobility of charged particles (see text for details).

Sample	NPs	Co-ions	Counter-ions X^\pm	%wt H_2O	K (mS cm^{-1})	$[\text{X}^\pm]_{\text{free}}$ (mol L^{-1})	X^\pm/nm^2	ζ (mV)	Z_{eff}	Z_{str}
A- NO_3^- -W	P1	H^+	NO_3^-		8.71	0.021±0.001	-	28±6	40±8	-
A- ClO_4^- -W	P1	H^+	ClO_4^-		6.05	0.015±0.001	0.91±0.14	32±6	52±10	391±59
A- ClO_4^- -D1	P1	H^+	ClO_4^-	0.019±0.01	1.13	0.033±0.002	0.65±0.15	24±5	25±5	280±64
A- ClO_4^- -D2	P2	H^+	ClO_4^-	0.028±0.01	0.08	0.001±7E-5	1.49±0.08	25±5	20±4	339±18
B-TBA-W	P2	OH^-	Bu_4N^+		3.17	0.018±9E-4	0.96±0.08	-32±6	-168±34	217±18
B-TBA-D	P1	OH^-	Bu_4N^+	1.33±0.07	1.01	0.041±0.002	0.82±0.25	-43±9	-53±11	355±110
N-TBA-W	P2	Cit^{3-}	Bu_4N^+		3.57	0.023±0.001	0.75±0.22	-27±5	-44±9	171±49
N-TBA-D	P1	Cit^{3-}	Bu_4N^+	2.49±0.1	1.53	0.026±0.001	0.73±0.28	-32±6	-29±6	314±120

In DMSO, the homologous systems appear as stable as in water, despite the different acid/base properties of these two solvents. All these elaborating processes show good reproducibility and the samples appear as monophasic ferrofluids when observed with the optical microscope. We then study the charge properties in details, both in water and in DMSO.

5.3.3. NPs' Charge

In polar solvents, without added electrolyte, the particles surfaces are surrounded by counter-ions, which counterbalance the structural charge Z_{str} of the nanoparticles. The total number of counter-ions associated with one particle equals this particle structural charge. Only a part of these ions is free (not condensed on the particle) and

compensates a charge Z_{eff} which is an effective charge, smaller than Z_{str} and of the same sign.

However usually, and in all the samples studied here, a supplementary electrolyte solution is present. It contains co-ions and counter-ions, which concentrations have to be known for proper dilutions of the samples. We have thus determined the concentration of free ions $[X^{\pm}]_{free}$ from conductivity measurements performed in FF's supernatants, obtained by ultracentrifugation of the ferrofluids (see results in [Table 5.2](#)). We make here the assumption that there is no modification of the balance of ions between surface and solution during centrifugation. According to $[X^{\pm}]_{free}$ information, the FF dispersions are diluted to $\Phi = 0.01\%$ and the electrophoretic mobility (μ_{el}) is measured in water and DMSO samples (presented as zeta potentials $\zeta = \mu_{el}\eta/\varepsilon\varepsilon_0$, where η and ε are the viscosity and the dielectric constant of the solvent, respectively, and ε_0 is the vacuum permittivity, see [Table 5.2](#)).

The corresponding values of zeta potentials have the same sign and the same order of magnitude in both solvents (see [Table 5.2](#)). As Z_{eff} is the parameter governing the movement of the particles, the mobility can then be translated in terms of effective charge with the expression:

$$Z_{eff} = \frac{k_B T}{e} \frac{\mu_{el}}{D_0}, \quad (5.5)$$

where e is the electronic charge (in absolute value) and D_0 the diffusion coefficient determined from DLS in dilute conditions (see section [5.3.5](#)).

The determination of the structural charge Z_{str} results from the determination of the total number of counter-ions balancing the charge of the NPs for one particle, calculated from the difference between the (known) total amount of added ions and the (measured) amount of free ions $[X^{\pm}]_{free}$. Then, considering diameter and polydispersity, the number of counter-ions X^{\pm} per surface unit can be easily calculated.

For our FF samples, the average structural charge per surface unit is around 0.8 counter-ion per nm^2 for an electrolyte concentration of the order of 0.025 M both in

water and DMSO. But a larger value of 1.49 counter-ion per nm² is obtained in DMSO for the sample with low ionic strength 0.001 M (A-ClO₄-D2).

In literature, there are no similar studies for DMSO. In water, typical numbers lie between 1 and 2 charges/nm² for electrolyte concentrations around 0.01-0.05 M [28, 30, 31, 47, 48] and they may vary with NP's size [30], pH [28] and ionic strength [31]. However, most of these values have been obtained from potentiometric titrations techniques, which are usually difficult to implement and cannot be applied here to our concentrated samples. Also, an influence of the nature of the counter-ion has not been investigated in former studies. Our data are thus difficult to compare to previous results. Except the sample with low ionic strength (A-ClO₄-D2), all the obtained values give structural charges slightly smaller than the values from literature. It may be due to the different nature of the counter-ions or to the fact that the present measurements are performed at higher volume fractions. The higher value of Z_{str} at 0.001 M, measured with sample A-ClO₄-D2, is opposite to what would be expected in water. It could be specific to DMSO, which requires some future investigation.

Nevertheless, ultracentrifugation coupled to the modified way of preparation of the dispersions presented here seems to give reasonable Z_{str} values and appears to be the only way here to determine structural charges on such concentrated systems. Thence it could be used for a specific study on structural charge in the future, especially as a function of the volume fraction.

5.3.4. SAXS

In Table 5.3, all samples, except the acidic one in water (A-NO₃-W) which is a precursor, are prepared following the procedure of section 5.2.3.3 and measured by SAXS as concentrated FFs (Φ_{max} between 2.26% and 4.66%, see values in Table 5.3) in water and DMSO. More dilute dispersions of the precursor samples are measured only to determine the form factor of the NPs P1 and P2 of Table 5.1. The calculated structure factors $S(Q, \Phi)$ are plotted in Fig. 5.2. If the NP's are, on average, in repulsive interparticle interaction in the dispersion, the value of $S(Q, \Phi)$ at $Q = 0$ is lower than 1 and equals the osmotic compressibility χ of the system of NPs. Here χ is assimilated to

$S(Q=3 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}, \Phi)$. Fig. 5.2 shows that, in all the probed dispersions, the interparticle interaction is strongly repulsive, except for sample B-TBA-D. This alkaline sample in DMSO presents an interparticle interaction, slightly attractive on average with a limit $S(Q=0, \Phi) > 1$.

The present dispersions, with strong interparticle repulsion, can be considered as systems of effective hard spheres with an effective volume fraction [12, 34, 49]:

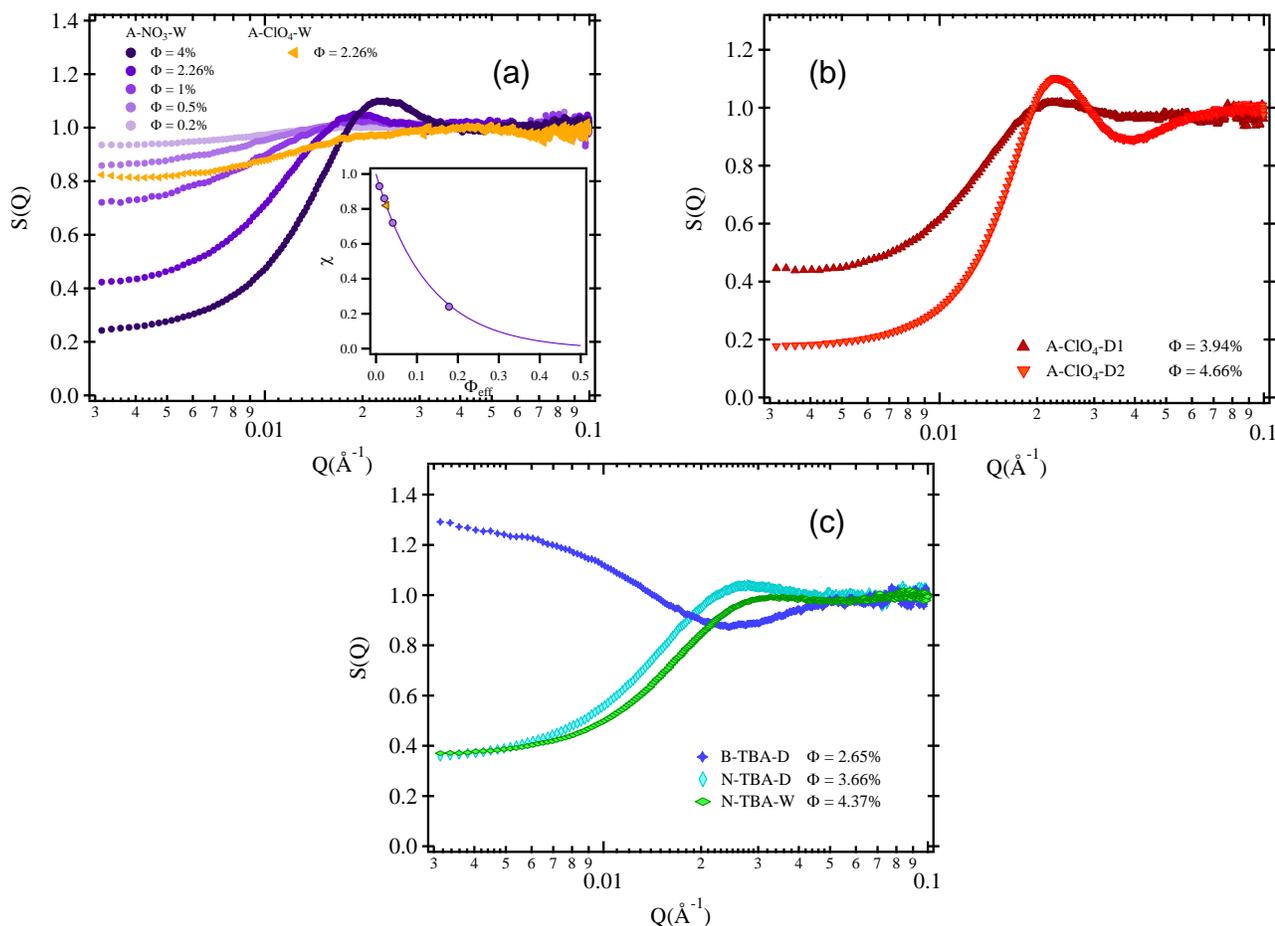


Figure 5.2. SAXS structure factors $S(Q, \Phi_{NP})$ of different NPs interfaces. (a) Aqueous acid dispersions. Inset: (circles: NO_3^- ; triangle: ClO_4^-) experimental osmotic compressibility χ versus effective volume fractions (Φ_{eff}) fitted by Carnahan-Starling formalism for hard spheres (line). (b) Acid DMSO dispersions of different ionic strengths. (c) Citrated NPs in water and in DMSO and alkaline DMSO dispersion.

$$\Phi_{eff} = \Phi \left(1 + \frac{2\lambda}{d_{NP}} \right)^3, \quad (5.6)$$

where λ is the characteristic repulsion length of the interparticle potential, to be determined for each sample, and d_{NP} is a nanoparticle diameter that we assimilate here to $\langle d_{saxs}^3 \rangle^{1/3}$ (see Table 5.1). It is possible to model the compressibility χ of the system of effective hard spheres with a Carnahan-Starling formalism (frequently used to describe real hard spheres) with [49]:

$$\chi_{CS} = \frac{(1 - \Phi_{eff})^4}{1 + 4\Phi_{eff} + 4\Phi_{eff}^2 - 4\Phi_{eff}^3 + \Phi_{eff}^4} \quad (5.7)$$

Using Eq. (5.6) in Eq. (5.7), the length λ can be determined from the experimental

Table 5.3. Diffusion coefficient $D_{t,0}$ at infinite dilution from DLS, corresponding hydrodynamic radii (R_H) and thermodynamic coefficients (K_T) determined from SAXS and K_D from DLS. Φ_{max} is the highest volume fraction available for the sample, d_{max} the distance associated with the peak of the structure factor, d_{av} the average distance between particles assuming an homogeneous distribution, λ_{saxs} the interaction length (see text for details). Soret coefficient S_T measured at Φ_{max} except for A-NO₃-W^(*) for which $\Phi=1.94\%$.

Sample	Φ_{max} (%)	λ_{saxs} (nm)	K_T^{saxs}	d_{max} (nm)	d_{av} (nm)	$D_{t,0}$ ($10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R_H (nm)	K_D^{DLS}	S_T (K ⁻¹)
A-NO ₃ -W	4.37	3.6	34±2	26.2	24.5	19.4	12.7	14±5	-0.161(*)
A-ClO ₄ -W	2.26	0.2	9±1	-	30	16.6	14.8	4±3	-0.165
A-ClO ₄ -D1	3.94	2.3	21±2	27.3	25	6.57	16.5	22±7	+0.161
A-ClO ₄ -D2	4.66	3.0	39±4	27.3	17.0	8.53	12.8	60±15	+0.031
B-TBA-W	5.23	-	-	-	35.5	5.27	46.5	-13±4	+0.126
B-TBA-D	2.65	-	-8.5±2	-	28.5	5.63	19.4	-4±3	+0.171
N-TBA-W	3.72	2.1	27±3	19.6	18.5	16.9	14.5	16±3	+0.147
N-TBA-D	3.66	3.2	29±3	23.3	25.5	7.89	13.8	12±3	+0.128

compressibility, λ being the only fitting parameter. As shown in the inset of Fig. 5.2(a) for a series of several concentrations for sample A-NO₃-W, the adjustment is very good, using a length λ independent of the volume fraction. For the other samples, the same procedure is applied with only one volume fraction that measured in SAXS, in order to determine the characteristic length noted λ_{saxs} in Table 5.3.

Moreover it is possible to deduce a value of A_2 , the second coefficient of the Virial development of the osmotic pressure for each of these samples. Indeed at very low Φ , whatever the interparticle interaction the osmotic compressibility can be written as:

$$\chi_T \approx \frac{1}{(1 + K_T \Phi)}, \quad (5.8)$$

where $K_T = 2A_2$ quantifies the two-bodies interparticle interaction in the dispersion. For hard spheres systems, the coefficient $K_T = 8$ [50], and for effective hard spheres :

$$K_T = 8 \frac{\Phi_{\text{eff}}}{\Phi} \quad (5.9)$$

With the formalism, in a repulsive system of hard spheres, the coefficient $K_T = 2A_2$ can even be deduced from measurements at large volume fractions (above the linear regime, i.e. for $K_T \Phi$ not very small in front of 1) by determining Φ_{eff} and using Eq. (5.9). It is what is done in Table 5.3, for all the repulsive samples associated to $S(Q=0, \Phi) < 1$ and thus to $K_T > 0$. In the case of attractive systems for which $S(Q=0, \Phi) > 1$, the model of effective hard spheres does not apply anymore and K_T is determined from the experimental value of χ and Eq. (5.8) providing the hypothesis that the measurement lies in the linear regime (i.e. with $K_T \Phi \ll 1$) - see Table 5.3.

For aqueous acidic dispersions, $K_T = 2A_2$ appears as being dependent on the counter-ion nature, the repulsion being lower for perchlorate (A-ClO₄-W) than for nitrate counter-ions (A-NO₃-W).

Considering the acidic DMSO dispersions (here realized with perchlorate counter-ions), the values of $K_T = 2A_2$ are closer to that of aqueous acidic FF with nitrate counter-ions. The larger value for the dispersion with the lower ionic strength (A-ClO₄-D2)

means stronger repulsion in that case. It is indeed what would be expected for an electrostatic repulsion.

Furthermore, regarding the values of neutral dispersions (N-TBA-W and N-TBA-D), we found similar K_T values in both solvents, close to usual evaluations found in aqueous citrated dispersions with Na^+ counter-ions with similar concentration of free counter-ions [51]. Note that for all the samples with repulsive interaction, the interaction range λ_{saxs} can be compared only for samples based on the same precursor NPs.

At larger Q 's, the position of the peak of the structure factors is related to the most probable distance between two neighboring particles, given as $d_{\text{max}} = 2\pi/Q_{\text{max}}$. For repulsive interparticle interaction in a system of individually dispersed spheres, Q_{max} can vary between $2\pi/d_{\text{NP}}$, corresponding to the contact distance of two particles ($d_{\text{NP}} = \langle d_{\text{saxs}}^3 \rangle^{1/3}$. See Table 5.1: $\langle d_{\text{saxs}}^3 \rangle^{1/3} = 10.6$ and 7.6 nm for the particles of P1 and P2, respectively) if the repulsion is weak, and $2\pi/d_{\text{av}}$, where d_{av} is the average distance between particles ($d_{\text{av}} = d_{\text{NP}}(\pi/6\Phi)^{1/3}$) if the repulsion is strong. As shown in Table 5.3, d_{max} is close to d_{av} for A- NO_3 -W, A- ClO_4 -D1, N-TBA-W and N-TBA-D. It is consistent with a strong enough repulsion in an homogeneous dispersion of spheres. A- ClO_4 -D2 makes an exception. In that case d_{max} is substantially larger than d_{av} , which is not possible in the framework of our hypothesis of individually dispersed nanoparticles. It could result from a different nanostructure, made of small aggregates involving all or part of the NPs, and which strongly repulse each other.

5.3.5. DLS

From DLS measurements, intensity autocorrelation functions $g_1(t)$ are obtained for sets of volume fractions between 0.1% and Φ_{max} (see Table 5.3) for the various aqueous and DMSO FF samples. The measurements are reproducible for all the samples, except for B-TBA-W, which slowly aggregates over long times due to carbonatation. Two typical sets of $g_1(t)$ results obtained for series of volume fractions from the same sample are plotted in Fig. 5.3. Fig. 5.3(a) presents a series in water with N-TBA-W and Fig. 5.3(b) a series in DMSO, with A- ClO_4 -D1. On the one hand, dilute samples can be fitted by a relaxation with a stretched exponential form of exponent β

close to 1. However, it is not a perfect fit, especially at large times. On the other hand, some concentrated samples clearly present a different shape corresponding to a stretched exponential, with β smaller than 1.

Henceforward, we choose to fit the curves for times corresponding to $g_1(t) > 0.2$, therefore without taking into account the tail which is less reliable. We use a mono-exponential when it is possible, i.e. for dilute samples, in order to reduce the number of fitting parameters to only one. When a stretched exponential is necessary, i.e. for part of the more concentrated samples, we fit the same range of times for consistency. The characteristic decay time $\langle \tau_t \rangle$ thus allows us to determine a collective translational diffusion coefficient (D_t), plotted as a function of volume fraction in the insets of Fig. 5.3 (see results in Table 5.3). Then, the extrapolation of experimental D_t to $\Phi = 0$ provides the diffusion coefficient at infinite dilution ($D_{t,0}$) which can also be presented as a hydrodynamic radius R_H . For monodisperse spheres, we expect $R_H/R_g = 1.3$ [52]. Although we have approximate values of R_g only for the precursor fluids in water, we can conclude that the R_H values are not too far from the R_g values, for all samples

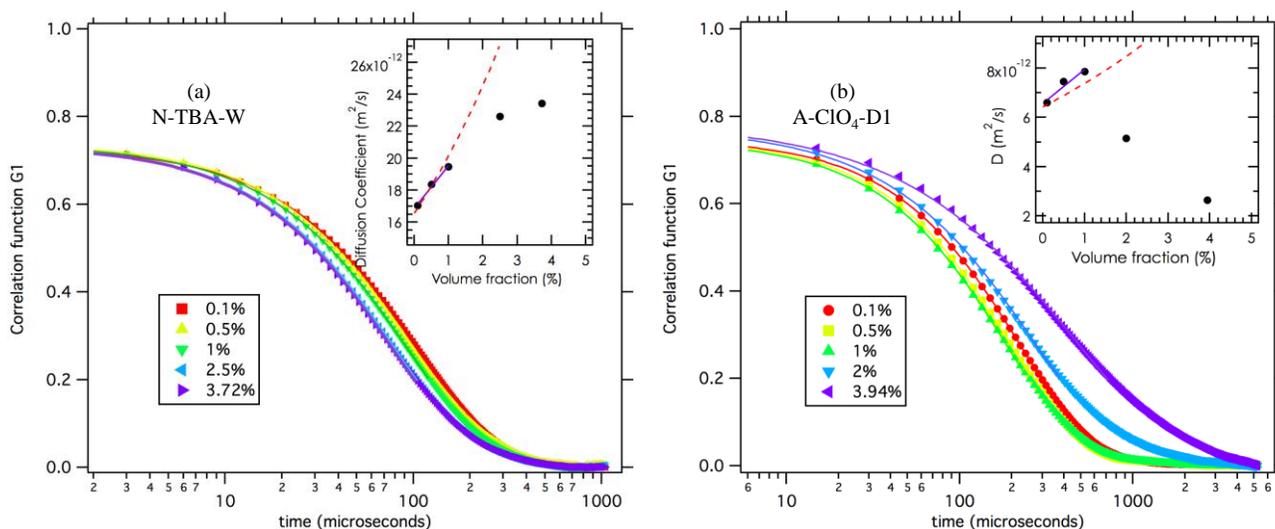


Figure 5.3. Autocorrelation functions $g_1(t)$ versus correlation time t obtained from DLS measurements on (left) the aqueous citrate sample N-TBA-W and (right) the acid DMSO sample A-CIO₄-D1 for different volume fractions. Insets show the evolution of the diffusion coefficients D_t versus Φ ; solid lines correspond to the fit of D_t at low Φ to determine $D_{t,0}$ and K_T^{DLS} and the dashed lines correspond to the calculated collective translational diffusion coefficient (D_t) with K_T obtained from SAXS measurements (hypothesis $K_F=6.55$). See text for details.

presenting an interparticle repulsion. It confirms that the particles are well dispersed in all these systems, which is consistent with the absence of evolution in time according to X-Rays spectra measured after several months. For the sample B-TBA-W, which is not stable over long times (slow aggregation leading to a gel after several months), R_H clearly evidence the presence of small aggregates in the sample after preparation. For the sample B-TBA-D, R_H is slightly larger but very close to the one the repulsive samples, which is consistent with the value $S(Q_{min}) = 1.3$, meaning that aggregates are very small.

The collective translational diffusion coefficient can be written as $D_t = D_0[1 + K_D\Phi]$ at low volume fractions [51], where $K_D = K_T - K_F$ where K_F is a parameter which quantifies the two bodies interaction term of the local friction. It is not known for our systems but should be positive if only hydrodynamic interactions are involved and takes the value +6.55 for hard spheres according to [50]. Thereby, K_D is here deduced from the experiment and determined by the initial slope of D_t versus Φ (see inset of Fig. 5.3 and Table 5.3).

This coefficient K_D should necessarily be smaller than K_T if hydrodynamics is the only source of interaction entering in K_F . It is here true (within the error bar) for all the repulsive samples except A-ClO₄-D2, which has been already identified as presenting an unusual nanostructure from SAXS analysis. For the alkaline samples, K_D clearly indicates that the interaction is weakly attractive, which confirms the other elements already analyzed previously on these samples. N-TBA-W is here the only sample which can be compared to already existing measurements [51], even if they were concerning samples with different counter-ions (namely aqueous samples with citrate-coated NPs and Na⁺ counter-ions at [Cit³⁻] = 3×10⁻² M); K_F was then found of the same order of magnitude as the value for hard sphere (+6.55). It is here also true within in the error bar of the measurements.

All this indicates that these DLS measurements, though obtained with samples with a strong optical absorption, are pertinent. These DLS results properly reproduce the qualitative differences between the different samples: - *the influence of the nature of the counter-ion* comparing A-NO₃-W with A-ClO₄-W or - *the influence of ionic strength*

comparing A-ClO₄-D1 with A-ClO₄-D2. In the case of alkaline samples, DLS demonstrates that the interaction is weakly attractive in B-TBA-D, which is consistent with SAXS, and that the attraction is stronger in B-TBA-W, which is consistent with its following evolution towards as gel.

These results mean that qualitative information on NPs interactions can be quickly obtained with this DLS measurement, which is a laboratory experiment much more easy to undertake than SAXS measurements.

5.3.6. Rayleigh Forced Scattering

The measured Ludwig-Soret S_T coefficients are given in [Table 5.3](#), they are here all determined at Φ_{max} except for sample A-NO₃-W. It is here measured at $\Phi = 1.94\%$ to be comparable with the determination of A-ClO₄-W at 2.26%, since increasing the volume fraction would reduce the absolute value of S_T . The S_T values are either positive or negative. They range here between -0.17 and + 0.17, a quite standard order of magnitude for concentrated magnetic colloids [\[6, 12, 42, 53\]](#). The main observed effects are:

(i) the change of sign of this coefficient S_T for acidic dispersions while changing the solvent from water to DMSO - it illustrates the importance of the nature of the solvent on the S_T value;

(ii) the quite unusual positive sign of S_T for sample N-TBA-W, while in aqueous citrated dispersions with Na⁺ counter-ions it is always found negative [\[41, 53\]](#) - it illustrates the importance of the nature of the counter-ion on the S_T value [\[8\]](#);

(iii) the large reduction occurring in DMSO/acidic medium between A-ClO₄-D1 and A-ClO₄-D2 as the ionic strength is strongly reduced - it illustrates either the importance of the strength of the interactions or that of the nanostructure on the S_T value - it can be both and should be explored in more details in the future;

(iv) the absence of direct correlation between the sign of Z_{str} (or equivalently Z_{eff}) with the sign of the Ludwig-Soret coefficient S_T , as it was already pointed out in previous studies [\[8, 42, 53\]](#), is here confirmed.

These results enlighten the huge role of the NPs/solvent interface, which also modifies the nanostructure of the dispersions. This is discussed in the next section.

5.4. Discussion

As DMSO has a permittivity $\epsilon=46$, lower than water, the stabilization of nanoparticles thanks to electrostatic repulsion should be more difficult than in water. Indeed, the Bjerrum length is larger (1.2 nm, compared to 0.7 nm in water), which implies a larger condensation of counter-ions on the surfaces, thus a lower effective charge. Moreover, for a given ionic strength, the Debye length is lower, thus the range of the repulsive interaction is reduced. Besides, the solubility of the salts in DMSO and water differ: larger species are in general more easily dissolved in DMSO than small ones (for example the solubility of NaClO_4 is 1.8 mM while it is 1M for Et_4NClO_4) [45]. Therefore while changing water into DMSO, the interface NPs/solvent should be modified through the surface charge, the effective charge, the organization of the counter-ions and of the solvent around the NPs, which influences the interparticle interaction and therefore the properties of the dispersions.

In literature, the existence of an electrostatic contribution in DMSO was evidenced in two cases, however with very low salt concentrations compared with ours [14, 15]. In the other cases of stable dispersions in DMSO, the origin of the stabilization was not entirely clarified [17, 21, 23]. The authors demonstrate strong interactions between the solvent and the particles, which could contribute to the stabilization. However, as the particles are synthesized in the solvent, some charges on their surface may arise from the reducing agent [54].

We prove here that colloidal dispersions can be stabilized even for salt concentrations as large as 20-40 mM. Contrary to previous works where powder was dispersed in DMSO or NPs directly synthesized in the solvent, we proceed with a transfer of the NPs dispersed in water into DMSO without drying. Beginning with uncharged particles in water, from which water is removed thanks to washing with solvents, we introduce charges in a controlled way by addition of either strong acid or strong base in DMSO [55]. For bare particles, the initial state is NPs at the point of zero

charge, whereas for particles coated with citrate, the initial state is the NPs coated with citric acid at low pH.

At the end of this process, the charge of the particles in DMSO is the same as the one in the corresponding dispersions in water. As the NPs can be dispersed in DMSO, this indirectly proves that the sites on the surface have been charged (*). Note that the particles never disperse in DMSO in the initial neutral state. Moreover the values of the structural charges determined are close in water and DMSO for similar ionic strength. This is not obvious because the pKa in DMSO can significantly differ from those in water (for example, in the case of acetic acid, $pK_a(\text{water}) = 4.8$ whereas $pK_a(\text{DMSO}) = 12.6$) [55] and we have no values for the acidic groups on the NPs' surface and no value for citric acid. Nevertheless, citric acid should be a weak acid as in water and should be deprotonated when a strong base is added in DMSO. The stabilization of the particles coated with citric acid indirectly indicates that its pKa's are in the pH range accessible in DMSO. For the particles without citric acid, the positive NPs in acidic medium can be flocculated in DMSO by addition of TBAOH in DMSO before redispersing them as negative NPs when more base is added. The pKas of the surface sites are thus in the accessible pH range in DMSO. As the values of the structural charges in DMSO are close to the values in water, the effective charges Z_{eff} can be directly compared. Z_{eff} is lower in DMSO than in water, by a factor around 2, which is larger than the error bar on mobilities measurements. This is due to the larger condensation of counter-ions in DMSO, as expected from the low ϵ value.

In DMSO, as in water, an influence of the nature of the counter-ion is evidenced. First, all counter-ions do not enable to disperse the NPs. For negative bare particles (alkaline medium), Na^+ is not appropriate in water, while TMA^+ is appropriate in water but not in DMSO. For negative particles coated with citrate, Na^+ is appropriate in water but not in DMSO. This shows that the general electrostatic effects (Debye length, charge, ionic strength) are not sufficient to explain the behaviours and that specific ion

* Test on zeta potential of acidic DMSO FF shows that the addition of a DMSO-TBAOH solution flocculates the NPs and after redisperses it, then presenting an opposite charge.

effects exist. They can result from change of solvation of the ions, which induce a modification of the structure of these counter-ions around the charged NPs as demonstrated in polyelectrolytes solutions for example [56]. Such an influence is also observed in water in acidic medium: the repulsive interparticle interaction differs when changing nitrate counter-ions into perchlorate ones although the ionic strength is similar in both dispersions.

In such a polar organic solvent, the questions of the presence of small amounts of water and of its role are important. Indeed, although not measurable yet inside the final dispersions, we know that some water is present, as it is introduced by the electrolytes, which introduce the NPs charges. Moreover, some water could remain on the NPs after washing with the solvents: as 1 to 2 water layers remain on NPs in the powder after drying at 100°C, it could be similar here. Within the extreme hypothesis that all water is localized on the NPs surface, the added water would correspond to less than one layer in acidic ferrofluids, and to few layers for the other types of dispersions. The probability appears however low that all the water remains at the interface because water and DMSO are totally miscible, and because the organization of the interface depends on the relative affinities of water and DMSO for the surface. This affinity should depend on the charge of the NPs because cations are well solvated by DMSO contrary to anions, whereas water solvates well all the ions. Therefore, the positive NPs dispersed in HClO_4 should be better solvated than the negative ones in TBAOH. Moreover a clear difference of interface of NPs dispersed in water or in DMSO is indirectly proven by the impossibility to disperse the negative NPs in DMSO with TMA^+ counter-ions, which are perfect for dispersion in water. Despite the different properties of water and DMSO, the interparticle interactions are rather similar in the two solvents, as shown from the values of the determined second virial coefficients K_T . For the negative particles in alkaline medium, small aggregates are observed in both solvents, smaller and stable in time in DMSO, probably due to the absence of carbonation, which induces a slow aggregation in the long run in water. For the positive particles in acidic medium and the negative ones coated with citrate, the K_T values are similar in water and DMSO except for the perchlorate counter-ions in water. In this latter case, K_T is smaller, which could result from the size of the counter-ion and a higher affinity for the NPs' surface, modifying the

structure of the diffuse layer, therefore reducing the repulsive interaction, as observed in polyelectrolytes in ref. [56].

Also DLS evidences a similar behaviour in both solvents, however depending on the nature of the dispersions. Indeed, with the particles in acidic or alkaline medium, long times appear in the correlation functions while increasing the volume fraction, as in Figure 3(b). On the contrary, this phenomenon does not occur in negative particles coated with citrate (as in Figure 3(a)). This may however occur at larger volume fractions and could be shifted due to an additional contribution of excluded volume due to the thin citrate layer. Note that these long times do not evolve in the long run.

Two hypothesis can be envisaged for these long times. In a first one, they could correspond to a long time self-diffusion coefficient as reported in the work by Kleschanok et al [15]. In their system of charged gibbsite platelets electrostatically stabilized in DMSO, 2 times are observed in the correlation functions determined by DLS when the volume fraction increases. These two dynamics can be separated: the short time is a collective diffusion coefficient, which decreases with Φ due to interparticle repulsion. The long time, not fully understood, slightly increases with Φ . We could have a similar effect, however with dynamics which cannot be isolated, and effects shifted to larger volume fractions with the NPs coated with citrate. Within the second hypothesis, correlated structure or small aggregates would form while increasing Φ . Indeed, as the mean time determined for the most concentrated samples is less than 10 times larger than for the dilute samples, the corresponding volume of the objects would be less than 10 times larger, which corresponds to small objects able to be dispersed and stable. No element enables discriminating between the two hypotheses except on the sample A-ClO₄-D2 which has a very low ionic strength. For this sample, the distance between particles from SAXS $d_{max} = 27.5$ nm differs from the average distance $d_{av} = 17$ nm, obtained with $\langle d^3 \rangle^{1/3} = 7.6$ nm (SAXS). Such a large d_{max} is not possible for strongly repulsive isolated particles. However if we assume monodisperse objects interacting through strong repulsion, $d_{av}^3 = V_{objects}/\Phi$, leading to $V_{objects} = 969$ nm³, which is close to 4NPs, thus showing that this is compatible with the existence of small aggregates. In order to better understand the detailed nanostructure

of these dispersions, coupled DLS and SAXS measurements would be necessary, on series of increasing Φ for several ionic strengths in the dispersions.

Note that this nanostructure cannot explain the change of sign of the Soret coefficient between water and DMSO in acidic medium as the behaviors are close in both solvents. However it could originate from the modified solvation of these positive particles, for which DMSO is a good solvating agent.

5.5. Conclusions

We proposed here a reproducible technique of preparation of dispersions of NPs in DMSO through the addition of charges on the uncharged particles in a controlled way. Then the number of charges on the NPs as well as the concentration of the free electrolyte can be quantified after separation of the particles from the solvent by ultracentrifugation. This technique enables the preparation of stable dispersions in DMSO, and is also convenient in water.

Moreover, the DLS measurements on these dark and absorbing dispersions are validated by the X-Ray measurements. DLS gives information both on the individual objects in the dilute dispersions and on the interparticle interaction thanks to measurements at various NPs concentrations. The repulsion is electrostatic and stable dispersions are obtained in DMSO even with ~25 mM of electrolyte. The behaviors are similar to those observed in water. However the samples have a better stability in the long run, without evolution, especially in the alkaline medium. This probably results from less pollution (less carbonatation, less bacteria, no NPs' dissolution in acidic medium). The sign of the Soret coefficient changes from negative in water to positive in DMSO in acidic medium, which means that (in these conditions) the particles move towards hot regions in water and cold regions in DMSO.

With the tools developed here, it would be interesting to study the structural charge of the NPs in different conditions of ionic strength and volume fraction, as well as the structure of the dispersions for large volume fractions. Also we will enlarge on the thermodiffusion in order to better understand the role of ionic strength and nanostructure.

5.6. Acknowledgments

We would like to thank J. Perez for assistance at the beamline SWING of synchrotron SOLEIL facility and A. Anfry for technical assistance at PHENIX laboratory. This research is supported by ANR TE-FLIC (Grant n° ANR-12-PRGE-0011-01), contracts CAPES-COFECUB No. 714/11 and PICS/CNRS n°. 5939. C. Filomeno acknowledges funding from Brazilian agency CAPES (Grant n°. 99999.001111/2014-00).

5.7. References

- [1] A. Gunawan, C.-H. Lin, D.A. Buttry, V. Mujica, R.A. Taylor, R.S. Prasher, P.E. Phelan, Liquid Thermoelectrics: Review of Recent And Limited New Data of Thermogalvanic Cell Experiments, *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 17 (2013) 304-323.
- [2] T.J. Abraham, D.R. MacFarlane, J.M. Pringle, High Seebeck coefficient redox ionic liquid electrolytes for thermal energy harvesting, *Energy & Environmental Science*, 6 (2013) 2639-2645.
- [3] A. Wurger, Transport in charged colloids driven by thermoelectricity, *Physical Review Letters*, 101 (2008).
- [4] A. Majee, A. Wurger, Collective thermoelectrophoresis of charged colloids, *Physical Review E*, 83 (2011).
- [5] H. Sugioka, Nonlinear Thermokinetic Phenomena Due to the Seebeck Effect, *Langmuir*, 30 (2014) 8621-8630.
- [6] A. Mezulis, M. Maiorov, E. Blums, Transport properties of an ionic magnetic colloid: experimental study of increasing the ionic strength, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252 (2002) 221-223.
- [7] S. Alves, G. Demouchy, A. Bee, D. Talbot, A. Bourdon, A.M.F. Neto, Investigation of the sign of the Soret coefficient in different ionic and surfacted magnetic colloids using forced Rayleigh scattering and single-beam Z-scan techniques, *Philosophical Magazine*, 83 (2003) 2059-2066.
- [8] S.A. Putnam, D.G. Cahill, Transport of nanoscale latex spheres in a temperature gradient, *Langmuir*, 21 (2005) 5317-5323.
- [9] R. Piazza, A. Parola, Thermophoresis in colloidal suspensions, 2008, pp. 153102.
- [10] N. Ghofraniha, G. Ruocco, C. Conti, Collective Thermal Diffusion of Silica Colloids Studied by Nonlinear Optics, *Langmuir*, 25 (2009) 12495-12500.
- [11] A.L. Sehnem, R. Aquino, A.F.C. Campos, F.A. Tourinho, J. Depeyrot, A.M. Figueiredo Neto, Thermodiffusion in positively charged magnetic colloids: Influence of the particle diameter, *Physical Review E*, 89 (2014).
- [12] B.T. Huang, M. Roger, M. Bonetti, T.J. Salez, C. Wiertel-Gasquet, E. Dubois, R.C. Gomes, G. Demouchy, G. Meriguet, V. Peyre, M. Kouyate, C.L. Filomeno, J. Depeyrot, F.A. Tourinho, R. Perzynski, S. Nakamae, Thermoelectricity and thermodiffusion in charged colloids, *Journal of Chemical Physics*, 143 (2015).
- [13] P.H.C. Vanderhoeven, J. Lyklema, ELECTROSTATIC STABILIZATION IN NONAQUEOUS MEDIA, *Advances in Colloid and Interface Science*, 42 (1992) 205-277.

- [14] G.H. Wang, P. Sarkar, P.S. Nicholson, Surface chemistry and rheology of electrostatically (ionically) stabilized alumina suspensions in polar organic media, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (1999) 849-856.
- [15] D. Kleshchanok, M. Heinen, G. Naegele, P. Holmqvist, Dynamics of charged gibbsite platelets in the isotropic phase, *Soft Matter*, 8 (2012) 1584-1592.
- [16] J. Widegren, L. Bergstrom, Electrostatic stabilization of ultrafine titania in ethanol, *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (2002) 523-528.
- [17] J. Liu, N. Ruffini, P. Pollot, V. Llopis-Mestre, C. Dilek, C.A. Eckert, C.L. Liotta, C.B. Roberts, More Benign Synthesis of Palladium Nanoparticles in Dimethyl Sulfoxide and Their Extraction into an Organic Phase, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 8174-8179.
- [18] F.J. Santos, L.C. Varanda, L.C. Ferracin, M. Jafelicci, Jr., Synthesis and electrochemical behavior of single-crystal magnetite nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 5301-5306.
- [19] D. Velasco-Arias, I. Zumeta-Dube, D. Diaz, P. Santiago-Jacinto, V.-F. Ruiz-Ruiz, S.-E. Castillo-Blum, L. Rendon, Stabilization of Strong Quantum Confined Colloidal Bismuth Nanoparticles, One-Pot Synthesized at Room Conditions, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 14717-14727.
- [20] J.N. Duggan, M.J. Bozack, C.B. Roberts, The synthesis and arrested oxidation of amorphous cobalt nanoparticles using DMSO as a functional solvent, *Journal of Nanoparticle Research*, 15 (2013).
- [21] J.N. Duggan, C.B. Roberts, Clustering and Solvation of Cobalt Nanostructures in Dimethyl Sulfoxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 15889-15895.
- [22] E. Marin, A. Calderon, D. Diaz, Thermal Characterization of ZnO-DMSO (Dimethyl Sulfoxide) Colloidal Dispersions Using the Inverse Photopyroelectric Technique, *Analytical Sciences*, 25 (2009) 705-709.
- [23] N. Mansour, A. Momeni, R. Karimzadeh, M. Amini, Blue-green luminescent silicon nanocrystals fabricated by nanosecond pulsed laser ablation in dimethyl sulfoxide, *Optical Materials Express*, 2 (2012) 740-748.
- [24] D. Diaz, M. Rivera, T. Ni, J.C. Rodriguez, S.E. Gastillo-Blum, D. Nagesha, J. Robles, O.J. Alvarez-Fregoso, N.A. Kotov, Conformation of ethylhexanoate stabilizer on the surface of CdS nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 9854-9858.
- [25] K. Osakada, A. Taniguchi, E. Kubota, S. Dev, K. Tanaka, K. Kubota, T. Yamamoto, NEW ORGANOSOLS OF CUS, CDS, ZNS, HGS, NIS, AND MIXED METAL SULFIDES IN N,N-DIMETHYLFORMAMIDE AND DIMETHYL-SULFOXIDE - PREPARATION, CHARACTERIZATION, AND PHYSICAL-PROPERTIES, *Chemistry of Materials*, 4 (1992) 562-570.
- [26] V. Robert, Dimethyl Sulfoxide (DMSO) A "New" Clean, Unique, Superior Solvent, American Chemical Society Annual Meeting, Washington, DC, Aug 20-24, 2000.

- [27] I. Plowas, J. Swiergiel, J. Jadzyn, Electrical Conductivity in Dimethyl Sulfoxide plus Potassium Iodide Solutions at Different Concentrations and Temperatures, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 59 (2014) 2360-2366.
- [28] I.T. Lucas, S. Durand-Vidal, E. Dubois, J. Chevalet, P. Turq, Surface charge density of maghemite nanoparticles: Role of electrostatics in the proton exchange, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 18568-18576.
- [29] M. Mamusa, J. Sirieix-Plenet, F. Cousin, R. Perzynski, E. Dubois, V. Peyre, Microstructure of colloidal dispersions in the ionic liquid ethylammonium nitrate: influence of the nature of the nanoparticles' counterion, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 26 (2014).
- [30] A.F.C. Campos, F.A. Tourinho, G.J. da Silva, M. Lara, J. Depeyrot, Nanoparticles superficial density of charge in electric double-layered magnetic fluid: A conductimetric and potentiometric approach, *European Physical Journal E*, 6 (2001) 29-35.
- [31] E. Dubois, V. Cabuil, F. Boue, R. Perzynski, Structural analogy between aqueous and oily magnetic fluids, *Journal of Chemical Physics*, 111 (1999) 7147-7160.
- [32] E. Hasmonay, A. Bee, J.C. Bacri, R. Perzynski, pH effect on an ionic ferrofluid: Evidence of a thixotropic magnetic phase, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 6421-6428.
- [33] E. Dubois, R. Perzynski, F. Boue, V. Cabuil, Liquid-gas transitions in charged colloidal dispersions: Small-angle neutron scattering coupled with phase diagrams of magnetic fluids, *Langmuir*, 16 (2000) 5617-5625.
- [34] F. Cousin, E. Dubois, V. Cabuil, Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension, *Physical Review E*, 68 (2003).
- [35] R. Massart, PREPARATION OF AQUEOUS MAGNETIC LIQUIDS IN ALKALINE AND ACIDIC MEDIA, *IEEE Transactions on Magnetics*, 17 (1981) 1247-1248.
- [36] J.P. Jolivet, E. Tronc, INTERFACIAL ELECTRON-TRANSFER IN COLLOIDAL SPINEL IRON-OXIDE - CONVERSION OF Fe_3O_4 -GAMMA- Fe_2O_3 IN AQUEOUS-MEDIUM, *Journal of Colloid and Interface Science*, 125 (1988) 688-701.
- [37] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *Iron Oxides in Laboratory - Preparation and Characterization*, 2nd ed., VHC: Weinheim 2000.
- [38] B.M. Berkovski, *Magnetic Fluids and Applications Handbook*, Begell House Inc. Publ., New York, 1996.
- [39] D. Frot, P. Patin, B. Woodley, F. Pinier, Docket No. EP-0-654-661-A1, in: E.P. Office (Ed.) *Institut Français du Pétrole, Sematech*, France, 1994.
- [40] J.M. Cowie, P.M. Toporowski, ASSOCIATION IN BINARY LIQUID SYSTEM DIMETHYL SULPHOXIDE-WATER, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 39 (1961) 2240-&.
- [41] G. Demouchy, A. Mezulis, A. Bee, D. Talbot, J.C. Bacri, A. Bourdon, Diffusion and thermodiffusion studies in ferrofluids with a new two-dimensional forced Rayleigh-scattering technique, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 37 (2004) 1417-1428.

- [42] J. Lenglet, A. Bourdon, J.C. Bacri, G. Demouchy, Thermodiffusion in magnetic colloids evidenced and studied by forced Rayleigh scattering experiments, *Physical Review E*, 65 (2002).
- [43] E. Delahaye, V. Escax, N. El Hassan, A. Davidson, R. Aquino, V. Dupuis, R. Perzynski, Y.L. Raikher, "Nanocasting": Using SBA-15 silicas as hard templates to obtain ultrasmall monodispersed gamma-Fe₂O₃ nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 26001-26011.
- [44] J.C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, IONIC FERROFLUIDS - A CROSSING OF CHEMISTRY AND PHYSICS, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 85 (1990) 27-32.
- [45] J.N. Butler, ELECTROCHEMISTRY IN DIMETHYL SULFOXIDE, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 14 (1967) 89-&.
- [46] E. Dubois, J. Chevalet, Electrochemical reduction of iron oxide nanoparticles on mercury, *Langmuir*, 19 (2003) 10892-10900.
- [47] A.F.C. Campos, R. Aquino, F.A. Tourinho, F.L.O. Paula, J. Depeyrot, Influence of the spatial confinement at nanoscale on the structural surface charging in magnetic nanocolloids, *European Physical Journal E*, 36 (2013).
- [48] N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, J.N. Pons, Synthesis of aqueous magnetic liquids by surface complexation of maghemite nanoparticles, *Journal of Molecular Liquids*, 83 (1999) 233-242.
- [49] E. Wandersman, A. Cebers, E. Dubois, G. Meriguet, A. Robert, R. Perzynski, The cage elasticity and under-field structure of concentrated magnetic colloids probed by small angle X-ray scattering, *Soft Matter*, 9 (2013) 11480-11489.
- [50] Batchelo.Gk, SEDIMENTATION IN A DILUTE DISPERSION OF SPHERES, *Journal of Fluid Mechanics*, 52 (1972) 245-&.
- [51] G. Meriguet, E. Dubois, A. Bourdon, G. Demouchy, V. Dupuis, R. Perzynski, Forced Rayleigh scattering experiments in concentrated magnetic fluids: effect of interparticle interactions on the diffusion coefficient, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289 (2005) 39-42.
- [52] D. Espinat, APPLICATION OF LIGHT, X-RAY AND NEUTRON DIFFUSION TECHNIQUES TO THE STUDY OF COLLOIDAL SYSTEMS .1. THEORETICAL DESCRIPTION OF 3 TECHNIQUES, *Revue De L Institut Francais Du Petrole*, 45 (1990) 775-820.
- [53] G. Meriguet, G. Demouchy, E. Dubois, R. Perzynski, A. Bourdon, Experimental determination of the soret coefficient of ionic ferrofluids: Influence of the volume fraction and ionic strength, *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 32 (2007) 271-279.
- [54] C. Deraedt, L. Salmon, S. Gatard, R. Ciganda, R. Hernandez, J. Ruiz, D. Astruc, Sodium borohydride stabilizes very active gold nanoparticle catalysts, *Chemical Communications*, 50 (2014) 14194-14196.
- [55] F.G. Bordwell, EQUILIBRIUM ACIDITIES IN DIMETHYL-SULFOXIDE SOLUTION, *Accounts of Chemical Research*, 21 (1988) 456-463.

[56] N. Malikova, A.-L. Rollet, S. Cebasek, M. Tomsic, V. Vlachy, On the crossroads of current polyelectrolyte theory and counterion-specific effects, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 5650-5658.

CONCLUSÃO

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No presente estudo, caracterizamos e destacamos parâmetros que governam as condições das interfaces de NPs magnéticas dispersas em solventes polares. As NPs em questão são ferritas do tipo mineral espinélio obtidas pela síntese química hidrotérmica de coprecipitação alcalina de cátions metálicos: Fe^{3+} e M^{2+} ($\text{M}^{2+} = \text{Fe}^{2+}$, Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+}). Essa zona interfacial controla grande parte das interações entre as partículas e é muito importante ao monitoramento de propriedades globais das dispersões que impactam todas as suas possíveis aplicações.

A interface de NPs magnéticas do tipo *core-shell* ($\text{MFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em meio aquoso foi estudada pelos métodos eletroquímicos de análises voltametria de onda-quadrada e eletrólise por coulometria a potencial controlado. Esses são métodos bastante explorados para soluções iônicas, mas pouco conhecidos na avaliação de sistemas eletroativos não convencionais. Estudamos a reatividade eletroquímica entre interfaces das NPs (dispersas em meio ácido e neutro) e interface de eletrodo de um eletrodo carregado. Todas as medidas de voltametria evidenciaram que as NPs possuem superfícies ricas em ferro e eletroatividade similar à NP de maguemita pura, a qual foi analisada como referência. Verificamos que a eletroatividade das NPs é pouco afetada pela composição do *core*, pelo tamanho médio ou pela polidispersão em tamanho das partículas. Esses resultados corroboram o modelo *core-shell* de composição química, o qual tem sido demonstrado em outros trabalhos com técnicas físicas de estado sólido. Pela técnica de coulometria a potencial controlado, averiguamos que a eletrólise de NPs de maguemita e de ferrita *core-shell* de cobalto reduz parcialmente os íons ferro dessas estruturas. Esta técnica de coulometria tem se mostrado promissora para a caracterização de NPs. Na literatura, alguns estudos demonstram a total eletrólise de nanoestruturas utilizando-se a técnica de nano-impactos, que ocorrem na superfície de microeletrodos sólidos. Todavia, os resultados aqui apresentados são difíceis de serem comparados a trabalhos anteriores devido às diferentes condições aplicadas e à complexidade dos sistemas nesta ocasião. De fato, as reações eletroquímicas de NPs não são triviais devido à complexidade de suas

estruturas, que apresentam dimensões da ordem de até 10 000 átomos. Por serem grandes objetos, suas respostas eletroativas nem sempre são evidentes, requerendo novas investigações em diferentes condições.

Em eletroquímica, a variação da interface eletroativa geralmente é feita pela modificação dos eletrodos. Contudo, a natureza polar de um solvente pode preservar a eletroatividade das espécies e diversificar as propriedades nas interfaces. Em geral, a água é utilizada como solvente em eletroquímica enquanto que outros solventes polares são pouco explorados. Neste trabalho, consideramos investigar novas dispersões de NPs utilizando outros solventes polares como alternativas à água. A mudança do solvente carreador tem como objetivo diversificar as propriedades de um sistema coloidal, como: natureza dos contra-íons, salinidade, solubilidade, alcance do pH, etc. Para explorar essa nova possibilidade, escolhemos o dimetilsulfóxido (DMSO), pois, além de ser relativamente conhecido em eletroquímica, possui baixa pressão de vapor, sua molécula é altamente polarizada (intensificando sua habilidade de solvatar diversos materiais iônicos), não é tóxico e tem sido pouco explorado como solvente orgânico para dispersões coloidais de NPs estabilizadas eletrostaticamente.

Com o interesse de elaborar novos ferrofluidos, caracterizamos o DMSO como um dispersante em potencial de dispersões de NPs magnéticas em meios ácido, alcalino e neutro. Dentre os desafios encontrados com soluções DMSO, destacamos (i) a alta solubilidade e reatividade ácido perclórico (HClO_4) 70% com o solvente, que é intensamente exotérmica e inflamável. Devido a essa inviabilidade, preparamos as soluções a partir de HClO_4 65% sem inconvenientes; e (ii) a dificuldade de obtenção de soluções alcalinas em TBAOH, uma vez que é uma base altamente higroscópica e a liofilização do reagente sólido ($\text{TBAOH}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$) acarretou a decomposição do produto. Então, as soluções alcalinas TBAOH-DMSO foram preparadas a partir da evaporação do metanol de solução comercial TBAOH 1M em metanol e, em seguida, solubilizada em DMSO. Além do solvente puro, todas as soluções preparadas com DMSO foram tituladas por coulometria Karl Fischer para a dosagem de água, pois é um solvente extremamente higroscópico. Todas as soluções em DMSO, e em água como referência, foram ainda dosadas por medidas de condutividade.

Na última parte do trabalho, elaboramos dispersões de NPs de maguemita em água e em DMSO de maneira controlada, utilizando um novo protocolo de adição de espécies carregadas (co-íons e contra-íons) em NPs descarregadas, a partir do ponto de carga nula (PZC). Confirmamos, portanto, a viabilidade do mesmo protocolo para a preparação de amostras nos dois solventes com os mesmos íons nas interfaces, a saber, ácido perclórico (HClO_4), hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH) ou citrato de tetrabutilamônio (TBA_3Cit). Apesar das diferentes propriedades ácido-base dos dois solventes, todas as amostras se mostraram estáveis. Além disso, todos os processos de elaboração apresentaram boa reprodutibilidade e as amostras se mostraram como ferrofluidos monofásicos quando observados em microscópio óptico. Pelo fato de serem rotas minuciosamente controladas, a obtenção de dispersões estáveis sempre ocorreu pela adição de uma quantidade mínima de uma das soluções iônicas, possibilitando, assim, a preparação de amostras concentradas ($\Phi \approx 4\%$) em água e em DMSO. A quantificação das espécies livres em cada dispersão foi feita depois da separação das partículas do solvente por ultracentrifugação. Dessa forma, a força iônica de cada solução livre foi determinada a partir da condutividade de seu sobrenadante centrifugado. Ademais, as medidas de difusão dinâmica da luz (DLS) nas dispersões, que apresentam altíssimo coeficiente de absorção na região do espectro visível, foram validadas por medidas de raios X (SAXS). A DLS forneceu informações acerca dos objetos individuais nas dispersões diluídas e das interações entre partículas devido às medidas em várias concentrações de NPs. A repulsão entre as NPs é eletrostática e, portanto, dispersões estáveis foram obtidas em DMSO mesmo com eletrólitos com concentrações próximas a 25 mM. Os comportamentos foram similares àqueles observados em água. Contudo, as amostras em DMSO possuem melhor estabilidade cinética em longo prazo, sem coagulação, especialmente em meio alcalino. Comparativamente aos FF aquosos, esse resultado provavelmente decorre da menor taxa de carbonatação do coloide, menor possibilidade de proliferação de bactérias e a não dissolução química das NPs em meio ácido. Por fim, confirmamos a partir de medidas de termodifusão (Efeito Soret), realizadas em amostras concentradas ($\Phi > 2\%$), que o controle da interface NP variando-se a natureza do solvente, dos contra-íons, bem como a quantidade de cargas superficiais são parâmetros essenciais

que governa as interações entre partículas e, conseqüentemente, controlam propriedades importantes para aplicações, como a termoeletricidade. Verificamos que o sinal do coeficiente Soret variou em meio ácido de negativo em água para positivo em DMSO, o que significa que, nessas condições, as partículas se movem para regiões quentes em água e regiões frias em DMSO. Nesse sentido, a presente tese abre perspectivas interessantes para trabalhos futuros. Com as ferramentas desenvolvidas aqui, torna-se interessante determinar as cargas estruturais de NPs em diferentes condições de força iônica e fração volumétrica, bem como a estrutura de dispersões em altas frações volumétricas. Além disso, poderemos ampliar as medidas de termodifusão para entender melhor o papel da força iônica e das nanoestruturas no processo.

O assunto abordado neste trabalho produziu ainda outros diversos temas que podem ser desenvolvidos em curto prazo, como:

- Testar a reatividade eletroquímica de NPs em DMSO que, em geral, é conhecido como um bom solvente para eletroquímica. Apresenta reações, solubilidades e viscosidades bem diferentes à água e possibilita diferentes interfaces NP/solvente e com diferentes contra-íons;
- Prosseguir com eletrólises de NPs visando sua redução completa com diferentes eletrodos. Testar pré-adsorções de partículas para confirmar o que está na superfície do eletrodo;
- Transpor as NPs do tipo *core-shell* em DMSO e investigar as interfaces, bem como as organizações das nanoestruturas;
- Aplicar as novas rotas de elaboração para outros solventes polares, como acetonitrila (ACN) ou dimetilformamida (DMF).
- Determinar informações quantitativas acerca das interações entre NPs apenas utilizando a DLS, que são medidas de laboratório mais fáceis de ser executadas do que SAXS.