

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
GRUPO DE FLUIDOS COMPLEXOS - UnB
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ELETROQUÍMICA DE DISPERSÕES COLOIDAIS MAGNÉTICAS DO TIPO EDL (*ELECTRIC DOUBLE LAYERED*) A BASE DE

FERRITAS ESPINÉLIO $[(M_{1-x}^{2+} M_x^{3+})_A (M_{2-x}^{3+} M_x^{2+})_B] O_4^{2-}$

EPITÁCIO PINTO MARINHO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UnB, área de concentração: Química Analítica, como requisito parcial para obtenção do título de doutor.

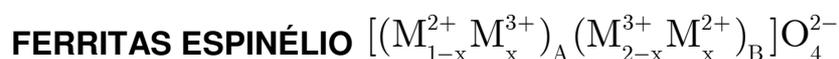
Brasília - DF

2011

TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ANALÍTICA

APRESENTADA POR:
EPITÁCIO PINTO MARINHO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ELETROQUÍMICA DE DISPERSÕES COLOIDAIS MAGNÉTICAS DO TIPO EDL (*ELECTRIC DOUBLE LAYERED*) A BASE DE



Francisco Augusto Tourinho
Orientador

Jérôme Depeyrot
Co-orientador

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. FRANCISCO AUGUSTO TOURINHO	(ORIENTADOR – IQ – UnB)
PROF. DR. BERNADO LAGES RODRIGUES	(MEMBRO – IQ – UFRJ)
PROF ^a . DR ^a . TAÍS AUGUSTO PITTA GARCIA COTTA	(MEMBRO – IQ – UnB)
PROF. DR. RICARDO BASTOS CUNHA	(MEMBRO – IQ – UnB)
PROF. DR. FÁBIO LUÍS DE OLIVEIRA PAULA	(MEMBRO – IF – UnB)
PROF. DR. CLEILTON ROCHA ALVES	(SUPLENTE – IF – UnB)

Índice

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Índice de tabelas	vii
Índice de figuras	viii
Introdução geral	1
Capítulo 1 – Síntese e análise físico-química dos nanocolóides magnéticos investigados	9
Capítulo 2 – Fundamentos das técnicas eletroquímicas (potenciometria, condutimetria, voltametria e coulometria)	36
Capítulo 3 – Estudo dos equilíbrios do tipo ácido-base de Bronsted-Lowry envolvidos na estabilidade coloidal de um EDL-MF/F-MF por potenciometria/condutimetria	59
Capítulo 4 – Estudo do comportamento eletroquímico de um EDL-MF/F-MF na interface eletrodo/dispersão por voltametria	90
Capítulo 5 – Investigação da composição química das nanoestruturas magnéticas por eletrólise a potencial controlado (Coulometria)	110
Conclusão	124
Anexos	130
Apêndices	134

Agradecimentos

Ao Professor Francisco Augusto Tourinho, pela grande ajuda, sem a qual este trabalho não teria tido êxito. Agradeço pela oportunidade oferecida, pela orientação e principalmente pelo bom convívio durante a elaboração desta tese. Com ele tive a oportunidade de enriquecer meus conhecimentos. Sou grato por sua dedicação, pelas discussões esclarecedoras e pelos ensinamentos de vida em todos esses anos.

Ao Professor Jérôme Depeyrot por todas as discussões sem as quais este trabalho não se realizaria.

Ao Professor Alex Fabiano Cortez Campos por sua ajuda nos momentos mais críticos, na contribuição para o meu crescimento profissional. Sua participação foi fundamental para a realização deste trabalho.

À Professora Renata Aquino. Agradeço as ricas sugestões e correções a este trabalho, que muito me ajudaram a superar os prazos, estimulando-me a seguir em frente.

Aos Professores do Instituto de Química, em especial aos professores Ricardo Bastos Cunha e Taís Augusto Pitta Garcia Cota por aceitarem participar da banca de defesa desta tese, proporcionando discussões e sugestões que serviram para o meu aprendizado.

Ao Professor Fábio Luís de Oliveira Paula pela valorosa contribuição na análise dos difratogramas de raios-X, meus agradecimentos pela disposição para discutir o trabalho, bem como por seus questionamentos enriquecedores.

Ao Professor Bernardo Lages Rodrigues que participou da banca e muito contribuiu para a forma final desta tese.

Aos Amigos de CNPq: Natacha, Lucilene, Wallace, Fátima, Thaís, Alexandre Garcia e Zenilda, que deram suporte nessa longa travessia, assim como pela compreensão durante minhas ausências.

A todos os membros do Grupo de Fluidos Complexos da UnB.

A todos os colegas de UnB.

E um agradecimento especial aos grandes amigos: Marcelo Ataíde, Priscilla Coppola, Cleber Filomeno e Luiz Eduardo. Sentirei saudades das conversas animadas e da hora do chá.

RESUMO

O comportamento de materiais *bulk* passa a ser diferenciado e ímpar quando suas dimensões encontram-se em escala nanométrica. Com efeito, esta mudança drástica, revela os efeitos de tamanho finito e de superfície induzidos pela razão entre número de átomos/íons/moléculas no seio do material e aqueles localizados na superfície, o que caracteriza a nanoestrutura e como consequência induz novas propriedades físicas e químicas com potenciais aplicações nos diferentes ramos da chamada nanotecnologia, entre as quais destacamos a biologia e medicina. Neste contexto, destacam-se as dispersões coloidais magnéticas ou ferrofluidos, cujas partículas podem ser utilizadas como carreadores magnéticos na vetorização de drogas quimioterápicas ou em aplicações de magnetotermocitólise, onde a energia dissipada envolvida nos processos de relaxação magnética faz aumentar a temperatura no interior de células cancerosas provocando a sua morte. Inúmeros trabalhos na literatura científica têm dedicado esforços no aprimoramento dos métodos de síntese/modelagem e no estudo do comportamento físico e químico destes novos materiais com destaque para as técnicas espectroscópicas. Este trabalho, por outro lado vem contribuir de forma original para o estudo das dispersões coloidais magnéticas através de técnicas eletroquímicas, revelando fenômenos até então não desvendados por técnicas óticas, dado a grande absorção das amostras, o que não é um problema quando estamos investigando as propriedades elétricas do meio. Assim, a reatividade química de nanopartículas a base de ferritas do tipo mineral espinélio é explorada neste trabalho, tanto no seio da dispersão coloidal aquosa com o auxílio das técnicas potenciométrica e condutimétrica, revelando equilíbrios do tipo ácido-base de *Bronsted-Lowry*, como na interface eletrodo/dispersão com as técnicas voltamétrica e coulométrica, revelando processos de transferência de carga. Inicialmente, as amostras investigadas neste trabalho foram sintetizadas utilizando a metodologia *bottom-up* e analisadas do ponto de vista químico, estrutural e morfológico, com as técnicas de AAS, difração de raios-X e microscopia de alta resolução, respectivamente. Em seguida, investigou-se a estabilidade coloidal a luz do modelo DLVO estendido (X-DLVO) com a determinação da densidade superficial de carga das nanopartículas magnéticas funcionalizadas ou não e o estabelecimento de um diagrama de fase pH-dependente, evidenciando as fases sol, floculado e gel tixotrópico. Ainda, o estudo de curvas i vs. E para as diferentes amostras em uma célula voltamétrica revelou processos de difusão controlada envolvendo as nanopartículas, o que caracteriza um novo campo de investigações dentro da eletroquímica. Finalmente, a partir destes resultados e de forma inédita na literatura científica, estudos coulométricos foram levados a cabo confirmando o modelo cristalográfico de partícula inomogênea conhecido como *core-shell*.

ABSTRACT

The behavior of bulk materials is different and unique when the dimensions are in nanometer scale. Indeed, the spatial confinement reveals finite size and surface effects induced by the ratio between the number of atoms / ions / molecules within the material core and those located on the surface. This induces new physical and chemical properties with potential applications in different branches of the so-called nanotechnology, among biology and medicine. In this context, we highlight the magnetic colloidal dispersions or ferrofluids, whose particles can be used as magnetic carriers in drug vectorization chemotherapies or applications like magnetothermolysis, where the energy dissipation involved in the processes of magnetic relaxation increases the temperature inside cancer cells causing their death. Many published works dealt with improving the methods of synthesis and modeling and the study of physical and chemical behavior of these new materials focusing on the spectroscopic techniques. This work gives an original contribution to the study of magnetic colloidal dispersions by electrochemical techniques, revealing phenomena which cannot be disclosed by optical techniques due to the large absorption of the samples. On one hand, the chemical reactivity of nanoparticles is exploited within the aqueous colloidal dispersion, using potentiometric and conductimetric techniques and reveals equilibria of acid-base of Bronsted-Lowry type. On another hand, we investigate charge transfer processes at the interface electrode / dispersion using voltammetric and coulometric techniques. The samples investigated in this work were synthesized using a bottom-up process and their chemical composition, structure and morphology has been checked by AAS, X-ray diffraction and electron microscopy respectively. Next, we investigated the colloidal stability with the determination of the surface charge density of functionalized magnetic nanoparticles or not and the establishment of a pH-dependent phase diagram. Moreover, the study of curves i vs. E . for the different samples revealed diffusion controlled processes involving nanoparticles, which features a new field of research within the electrochemistry. Finally, based on these results and for the first time in the scientific literature, coulometric studies were carried out confirming the crystallographic model of core-shell inhomogeneous particles.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1	Propriedades estruturais das ferritas utilizadas nesse trabalho	17
Tabela 1.2	Diâmetro médio das partículas de EDL-MF e F-MF estudadas neste trabalho	19
Tabela 1.3	Diâmetro médio, concentração molar dos íons metálicos, X_{II} fração molar em metal divalente, fração volumétrica da amostra e da superfície normalizada pela fração de partícula e o valor da espessura da camada rica em ferro	26
Tabela 2.1	Tipos de correntes em solução que ocorrem em alguns métodos eletroquímicos	42
Tabela 3.1	Valores de pK teórico e experimental do tartarato e do borato	79
Tabela 3.2	Volumes usados na titulação para determinar a quantidade de tartarato livre na dispersão	80
Tabela 3.3	Volume de HCl usado para titular a 2ª região	82
Tabela 3.4	Volume de HCl usado para titular a superfície do F-MF	83
Tabela 3.5	Volumes de HCl gastos para titular o tartarato livre em função do pH	84
Tabela 3.6	Valores de densidade de carga superficial e pK para amostras de F-MF	84
Tabela 4.1	Correntes obtidas por diferentes técnicas voltamétricas	93
Tabela 4.2	Parâmetros voltamétricos estabelecidos para análise das partículas de EDL-MF e F-MF	94
Tabela 4.3	Potenciais de redução dos elementos químicos presentes nos EDL-MF	97
Tabela 4.4	Potenciais de pico obtidos experimentalmente para o íon Fe^{3+} e seus complexos com citrato e tartarato	100
Tabela 5.1	Resultados da determinação de ácido pícrico por coulometria	114
Tabela 5.2	Resultados da determinação de Fe^{3+} por coulometria	115
Tabela 5.3	Quantidade de matéria de ferro total e não eletrolisada	118
Tabela 5.4	Quantidade de ferro nos sítios octaédricos e tetraédricos da maguemita	119
Tabela 5.5	Valores de carga teórica necessários para eletrolisar a fase maguemita e a fase ferrita de cobalto	122

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Técnicas de caracterização dos colóides magnéticos	5
Figura 1.1	Diagrama esquemático de elaboração de ferrofluido ácido do tipo EDL-MF	11
Figura 1.2	Processo de funcionalização das partículas O grupo carboxilato age como base de Brønsted nos sítios metálicos da superfície da partícula	15
Figura 1.3	Isotermas de adsorção de tartarato em relação (a) à concentração (b) e ao pH	16
Figura 1.4	Malha elementar do espinélio	17
Figura 1.5	Difratograma de raios-X das nanopartículas de uma amostra de EDL-MF As linhas características da estrutura espinélio são indexadas	19
Figura 1.6	Microfotografia de partículas de ferrita de manganês obtida por meio de microscopia de transmissão eletrônica	21
Figura 1.7	Histograma de polidispersão em tamanho e ajuste empregando a função de distribuição log-normal	22
Figura 1.8	Representação do modelo core-shell	23
Figura 1.9	Ordenamento ferrimagnético de uma partícula de ferrita	28
Figura 1.10	Perfil do potencial DLVO para um par de partículas de maguemita de 20 nm de diâmetro em função da distância (D) entre as superfícies das mesmas	31
Figura 1.11	Perfil do potencial DLVO (em unidades arbitrárias) em função da distância interpartícula para as diversas situações físico-químicas	31
Figura 1.12	Competição entre a força gravitacional e a agitação térmica para uma partícula coloidal	33
Figura 1.13	Perfis de potencial de interação de par UT calculados, em algumas condições de pH, para uma amostra típica de EDL-MF	34
Figura 2.1	Diagrama dos métodos eletroquímicos	37
Figura 2.2	Etapas de uma reação de oxidação/redução no eletrodo	47
Figura 2.3	Voltamograma de varredura linear	49
Figura 2.4	Decaimento das corrente capacitiva e faradáica durante aplicação de um pulso	51
Figura 2.5	Sinal de excitação na voltametria de pulso diferencial	51
Figura 2.6	Sinal de excitação da voltametria de onda quadrada	52
Figura 2.7	Voltamograma de onda quadrada, mostrado as correntes: (1) catódica, (2) anódica e (3) líquida	52
Figura 2.8	Mudanças na corrente durante uma eletrólise a potencial controlado	56
Figura 3.1	Representação esquemática da configuração dos sítios da superfície da nanopartícula em função do pH do meio, de acordo com o modelo Two-pK	63
Figura 3.2	Curva típica de titulação potenciométrica-condutimétrica simultânea em amostra de EDL-MF	64
Figura 3.3	Densidade superficial de carga em função do pH	66
Figura 3.4	Diagrama de especiação do EDL-MF	66
Figura 3.5	Perfis do potencial de interação de Par (UT) calculados em diferentes condições de pH em que KB é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta	68
Figura 3.6	Evidências das transições de fase observadas na elaboração de diagrama de fase pH-dependente	69
Figura 3.7	Linhas de transição de fase a pH-dependentes	70
Figura 3.8	Efeito da adição de tartarato à dispersão para uma amostra de maguemita, onde R% é a fração de ligante fixado em relação a concentração de ferro	75
Figura 3.9	Solução de ferro III-tartarato de sódio em diferentes pH's	77
Figura 3.10	Solução de ferro III-oxalato de sódio em diferentes pH's	77
Figura 3.11	Titulação potenciométrica e condutimétrica simultânea da mistura borato de sódio e tartarato de sódio	79
Figura 3.12	Curvas condutimétricas de um F-MF em diferentes concentrações de tartarato de sódio	81
Figura 3.13	Gráfico do volume de HCl versus o volume de tartarato de sódio adicionado	82
Figura 3.14	Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas de uma amostra de F-MF a pH 12 (a) e pH 7 (b)	83
Figura 3.15	Modo de fixação do íon carboxilato sobre a superfície do EDL-MF	85
Figura 3.16	Diagrama de especiação das espécies presentes na superfície do F-MF	85
Figura 3.17	Variação da densidade superficial de carga em função do pH	86
Figura 3.18	A representação esquemática do modelo de estabilidade coloidal proposto para o F-MF estudado com e na ausência de densidade de cargas. As linhas pontilhadas representam às ligações de hidrogênio e os sinais negativos a densidade de carga ao redor dos ligantes adsorvidos na superfície da partícula. (a) Fenômenos na superfície da nanopartícula. (b) Representação de uma nanopartícula funcionalizada com tartarato	88
Figura 4.1	(A) Sistema voltamétrico CV-50W da BAS (B) Célula para eletrodo sólido (C) Célula para eletrodo de mercúrio	95
Figura 4.2	Tratamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo (A) Ativado (B) Desativado	97

Figura 4.3	Ativação eletroquímica do eletrodo de carbono vítreo	97
Figura 4.4	(A) Voltamograma do íon Fe^{3+} usando SWV (linha azul = eletrólito suporte; linha vermelha = Fe^{3+}); ET: Carbono vítreo (B) Curva de calibração para adições sucessivas do íon Fe^{3+}	98
Figura 4.5	Voltamograma para o complexo $[\text{Fe}(\text{tar})_3]^{3-}$ (linha vermelha); ES: 10 mL de HNO_3 10^{-3} mol L^{-1} (linha azul); ET: carbono vítreo	100
Figura 4.6	Voltamogramas do EDL-MF ES: 10 mL de HNO_3 10^{-3} mol L^{-1} (linha rachurada) Adições sucessivas de 20 μL de ferrita de cobalto ($\Phi=8,5\%$) (demais linhas) ET: Carbono vítreo	101
Figura 4.7	Voltamogramas do EDL-MF de diferentes ferritas: Maguemita (linha azul escuro); Ferrita de cobalto (linha vermelha); Ferrita de Manganês (linha azul claro) ET: Carbono Vítreo; Eletrólito de suporte: HNO_3 10^{-3} mol L^{-1}	103
Figura 4.8	Voltamogramas de F-MF tartarato Eletrólito suporte (linha azul); Adições sucessivas de F-MF (demais linhas) ET: HDME; Eletrólito de suporte: tartarato de sódio 10^{-3} mol L^{-1}	104
Figura 4.9	Voltamogramas de F-MF citrato Eletrólito suporte (linha azul); Adições de F-MF (demais linhas) ET: Eletrodo de gota pendente de mercúrio; Eletrólito de suporte: 10 mL citrato de sódio 10^{-3} mol L^{-1}	105
Figura 4.10	Voltamograma da amostra de maguemita a) 10 mL de eletrólito de suporte, HNO_3 10^{-3} mol L^{-1} (linha azul); b) Maguemita (linha vermelha); c) Maguemita + 7,5 mL de tartarato de sódio 0,1 mol L^{-1} (linha verde) Eletrodo de trabalho: gota pendente de mercúrio	107
Figura 4.11	Voltamogramas da amostra de maguemita EDL-MF. Curva 1: Eletrólito de Suporte (linha azul); Curva 2: maguemita (linha rosa); Curva 3: maguemita + 0,004 mol L^{-1} de NaCl (linha marrom); Curva 4: maguemita + 0,07 mol L^{-1} de NaCl (linha verde) ET: Carbono Vítreo	108
Figura 5.1	Corrente versus tempo - coulometria do ácido pícrico	114
Figura 5.2	Corrente versus tempo - coulometria do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	115
Figura 5.3	Corrente versus tempo - coulometria das nanopartículas de maguemita	117
Figura 5.4	Voltamogramas: Maguemita (Linha verde); Eletrólito de suporte (Linha azul); Maguemita + 0,05 mol L^{-1} de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Linha vermelha); ET: Carbono vítreo	118
Figura 5.5	Corrente versus tempo - coulometria das nanopartículas de ferrita de cobalto	121

Introdução geral

Atualmente pode-se falar em nanociência como sendo a ciência que estuda os materiais compreendidos entre 1 a 100 nm⁽¹⁾. As novas propriedades que passam a existir nesta escala da matéria, muitas vezes diferem das propriedades observadas em materiais micro e macrométricos, e deram origem à nanotecnologia, resultante da interação entre conceitos da química, da física, das engenharias e da eletrônica. Entretanto, é na área das ciências biomédicas que consideráveis avanços são esperados: o sucesso desta área trará a melhoria da qualidade de vida da população, bem como a expansão na indústria farmacêutica e biomédica por meio da criação de novos medicamentos e tecnologias de diagnóstico, prevenção e tratamento de doenças⁽²⁾.

A física e a química em nanoescala tiveram um grande desenvolvimento nos últimos tempos⁽³⁾, o qual ajudou a consolidar a nanociência, como um novo campo interdisciplinar de pesquisa. O interesse por materiais em nanoescala ocorre da possibilidade de manipulação de átomos ou de um pequeno conjunto destes, de modo que as propriedades dos materiais possam ser governadas pelo tamanho^(4,5). O desenvolvimento de nanopartículas uniformes em forma e tamanho torna-se um desafio e vem sendo intensivamente buscado devido a importância científica e tecnológica^(6,7). O empenho para compreender o comportamento físico-químico destes materiais, de estruturas complexas e de tamanhos cada vez menores, é o mesmo usado para explorar suas interessantes propriedades químicas, elétricas, ópticas e magnéticas⁽⁸⁾, as quais repetidas vezes diferem daquelas de seus respectivos sólidos e das espécies atômicas ou moleculares das quais são constituídas⁽⁹⁾.

As propriedades das nanopartículas resultam da grande fração de átomos presentes na superfície das partículas e do número finito de átomos em cada núcleo cristalino⁽¹⁰⁾. O aumento da área de superfície e as mudanças na composição química das nanopartículas vêm sendo explorados há algum tempo a fim de otimizar a reatividade e a especificidade química de catalisadores⁽¹¹⁾. Recentemente, o estudo dos efeitos de tamanho finito de nanopartículas

se intensificou com a promessa de descobrir e entender as propriedades dos materiais com o tamanho de nanopartículas e aproveitar suas propriedades químicas e físicas em novos materiais^(12,13), sendo que, outra grande vertente de estudos é a possibilidade de estabilizar essas nanopartículas em fases não aquosas, que tem gerado grande interesse⁽¹⁴⁾. Outra propriedade de algumas nanopartículas que vem sendo estudada com grande entusiasmo é o seu comportamento frente a um campo magnético⁽¹⁵⁾.

O magnetismo é uma das propriedades da matéria que desperta grande interesse, seja do ponto de vista científico, seja do tecnológico. Tendo visto que materiais magnéticos encontram várias aplicações na indústria, como por exemplo, na fabricação de motores, transformadores, sensores magnéticos, dispositivos de armazenamento e de leitura de informação, além das aplicações biomédicas, usados como carreadores de medicamentos. Nesse contexto, o estudo das propriedades magnéticas de sistemas nanoparticulados adquire grande importância. A possibilidade de se controlar o comportamento magnético de nanoestruturas poderá trazer grandes melhorias em diversas áreas, tais como a industrial, a biomédica e a ambiental^(16,17).

Nessa linha do magnetismo temos os ferrofluidos (FF) ou fluidos magnéticos (FM), ou ainda colóides magnéticos (CM), que são dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas, principalmente à base de compósitos de óxidos metálicos, em um meio líquido carreador. Associando o magnetismo, que é propriedade característica dos sólidos, a um líquido, tais fluidos podem ser confinados, deslocados, deformados e controlados por aplicação de um campo magnético externo, o que revela o grande diferencial dos colóides magnéticos em relação aos líquidos comuns. Nesse sentido, os colóides magnéticos constituem uma classe de novos materiais com várias aplicações tecnológicas de ponta no campo da nanociência, entre elas destacamos as aplicações biomédicas, onde se podem ligar moléculas de interesse da medicina e da biocatálise⁽¹⁸⁾ e em aplicações tecnológicas, onde podem ser usados como sensores analíticos, que podem ser manipulados, orientados e recuperados através da aplicação de um campo magnético^(19,20).

Os ferrofluidos foram desenvolvidos na década de 60 na Agência Espacial Norte Americana (NASA) objetivando-se otimizar o controle de fluxo de líquidos no espaço.

A elaboração de ferrofluidos se divide em duas etapas principais: fabricação de pequenas partículas magnéticas da ordem de uma dezena de nanômetros e solubilização em um solvente escolhido. Levando-se em conta que a maioria dos sólidos magnéticos inorgânicos são insolúveis em líquidos, a manutenção da partícula magnética no seio da fase fluida apela para um condicionamento químico de superfície. Nestes processos de surfactação e/ou geração de dupla camada elétrica são implementados de modo que as nanopartículas podem adquirir estabilidade cinética quando peptizadas em determinado solvente.

No procedimento clássico que foi durante muito tempo utilizado para a preparação de ferrofluidos, a magnetita é moída de maneira prolongada (vários meses) em presença de querosene e de um surfactante: é o caso do fluido de Papell (1965)⁽²¹⁾ e do método descrito por Rosensweig e Kaiser⁽²²⁾. Mais tarde, o mesmo tipo de ferrofluido foi preparado empregando outros solventes, como os fluorcarbonos, os silicones líquidos, os ésteres e a água (Kaiser e Rosensweig em 1969)⁽²³⁾. Esse procedimento é caro e cada vez menos utilizado. Outro método muito mais rápido para obter pequenas partículas de magnetita foi proposto pela primeira vez por Elmore⁽²⁴⁾, nos anos 40, depois, por Chalafalla e Reimers⁽²⁵⁾. Trata-se da coprecipitação em meio alcalino de sais ferrosos e férricos. Elmore obteve um sol aquoso lavando várias vezes com água a magnetita precipitada por NaOH; uma última lavagem é efetuada através de uma solução diluída de HCl. O precipitado é em seguida peptizado em uma solução aquosa 0,5% de oleato de sódio. Outros autores retomaram esse procedimento de extração da magnetita coloidal com um surfactante dissolvido em uma fase orgânica, fazendo uso de outros agentes peptizante: dodecilamina e celacol^(26,27,28).

Contudo, a obtenção de FF em solventes polares como a água com o uso de surfactantes necessita no modelo anterior de um segundo agente tensoativo apresentando uma camada exterior hidrofílica⁽²⁹⁾.

Massart e colaboradores^(30,31) no início dos anos 80, propuseram um método de estabilização dos colóides magnéticos em meio aquoso concebendo um modelo totalmente diferente dos descritos na literatura, com a introdução de cargas negativas ou positivas na superfície das nanopartículas, o que levou a formação de um material com uma dupla camada elétrica (Electric Double Layered Magnetic Fluids, EDL-MF). Os primeiros experimentos foram realizados com partículas de magnetita sintética, gerando, contudo, fluidos com um tempo de estabilidade limitado devido à oxidação da magnetita em maguemita (γ - Fe_2O_3). Para suprir essa limitação, um processo de oxidação forçado efetuado antes das partículas serem peptizadas permitiu a obtenção de sois estáveis⁽³²⁾.

No final da década de 80, Tourinho e colaboradores⁽³³⁾ em sua tese de doutorado aprimoraram a síntese química dos EDL-MF, resultando na elaboração de ferrofluidos à base de nanopartículas de ferrita de manganês e cobalto, ampliando assim a possibilidade de utilização destes materiais em aplicações específicas, pela diversidade das propriedades magnéticas devido à modificação na composição química das partículas.

Mais recentemente, no Grupo de Fluidos Complexos da UnB (GFC-UnB) foram feitos diversos aprimoramentos que permitiram a preparação de materiais baseados em ferritas de diversos metais da primeira série de transição, como zinco, níquel e cobre. Assim, novos EDL-MF a base de nanopartículas de ferrita de zinco (ZnFe_2O_4), de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) e de ferrita de cobre (CuFe_2O_4) foram elaborados⁽³⁴⁾.

Até o presente momento, a vasta caracterização física e química dos colóides magnéticos encontrada na literatura científica tem sido feita por meio de técnicas espectroscópicas que usualmente são empregadas no estudo de fases *bulk* ou de soluções verdadeiras (íons/moléculas). Contudo, existem sé-

rias limitações no emprego de técnicas óticas devido ao alto coeficiente de absorvidade destes materiais.

Por outro lado, de acordo com o que podemos visualizar na figura 1 e discutido no parágrafo anterior, técnicas eletroquímicas, que são também utilizadas no estudo de soluções verdadeiras, apresentam-se como alternativa promissora com vantagem na caracterização de dispersões coloidais magnéticas já que dependem das propriedades elétricas do material não importando as suas qualidades óticas.

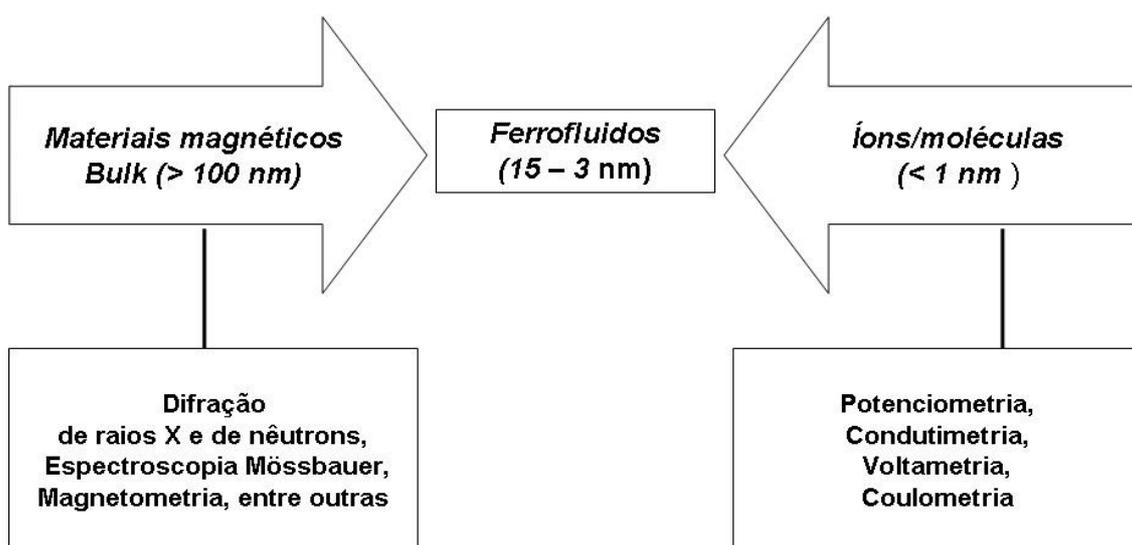


Figura 1 - Técnicas de caracterização dos colóides magnéticos

Neste trabalho de tese de doutorado, propomos de maneira original a caracterização de colóides magnéticos através de um conjunto de técnicas eletroquímicas no sentido de elucidar fenômenos relacionados à reatividade química das nanopartículas no seio da dispersão e na interface eletrodo/dispersão fundamentais na compreensão da estabilidade coloidal, bem como no estabelecimento da composição química e cristalográfica das nanopartículas.

Num primeiro capítulo, trataremos inicialmente da síntese e peptização em meio aquoso de nanopartículas de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ferrita de cobalto e de manganês obtidas pela coprecipitação em meio alcalino de sais de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} e Mn^{2+} . Em seguida, nos dedicaremos à peptização destas mesmas

nanopartículas em meio aquoso, porém com suas superfícies funcionalizadas com moléculas de tartarato e citrato, visando a futuros estudos de aplicações em sistemas biológicos. Estas serão as amostras que vão ser caracterizadas neste trabalho. Ainda, estas mesmas amostras serão analisadas utilizando-se a espectrometria de absorção atômica (AAS), a difração de raios-X e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

O capítulo 2 tratará dos aspectos teóricos básicos do emprego das técnicas eletroquímicas (potenciometria, condutimetria, voltametria e coulometria) para sistemas envolvendo soluções verdadeiras e que, em primeira aproximação, serão também utilizadas neste trabalho de caracterização de sistemas envolvendo nanoestruturas dispersas em meio aquoso.

No capítulo 3 apresentamos e discutimos os resultados da caracterização das amostras de colóides magnéticos sintetizados e analisada no capítulo 1 por meio de titulações potenciométricas e condutimétricas, evidenciando equilíbrios do tipo ácido-base de *Brønsted-Lowry* entre a superfície das nanopartículas magnéticas e o seio da dispersão aquosa. Esta transferência de prótons seria responsável pela criação de uma densidade superficial de carga elétrica, que gera por sua vez uma distribuição de coíons e contraíons em torno da nanopartícula cuja descrição é dada pelo modelo físico, conhecido como dupla camada elétrica. A estabilidade coloidal global do sistema por sua vez é descrita utilizando-se um modelo DLVO estendido (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek), que considera a superposição das interações atrativas de van der Waals e repulsiva do tipo eletrostática ao termo de interação magnética. Assim, inicialmente será discutido e apresentado o modelo de 2-pK (*Two-pK Model*), que melhor descreve a geração de cargas na interface óxido/água e leva em conta a protonação e desprotonação dos sítios superficiais metálicos após sofrerem reações químicas do tipo aquação⁽³⁵⁾. A análise das curvas experimentais de titulações simultâneas potenciométricas e condutimétricas realizadas em nossas amostras, conjugadas ao desenvolvimento de um modelo de carga levando-se em conta a variação da concentração hidrogeniônica da dispersão, permitirá a determinação do perfil da densidade superficial de carga elétrica das nanopartículas em função do pH, bem como também, a determinação das

constantes termodinâmicas referentes aos equilíbrios de transferência de prótons. A partir destes resultados construiremos e discutiremos ainda um diagrama de especiação característico da superfície nanométrica. Dando continuação à caracterização de nossas amostras por técnicas potenciométricas e condutimétricas, discutiremos a estabilidade coloidal da dispersão a partir de um diagrama de fase pH-dependente, cujos resultados foram publicados recentemente⁽³⁶⁾. Finalmente, são apresentados e discutidos resultados da determinação da densidade superficial de carga elétrica para amostras funcionalizadas com tartarato.

O capítulo 4 é dedicado ao estudo do comportamento eletroquímico das nanopartículas magnéticas, que constituem as amostras preparadas e analisadas no capítulo 1, na interface eletrodo/dispersão através das técnicas voltamétricas de pulso diferencial (DPV) e de onda quadrada (SWV). Os resultados são analisados e discutidos à luz da análise voltamétrica realizada para amostras de soluções verdadeiras contendo o íon ferro e alguns de seus complexos.

No capítulo 5, pela primeira vez na literatura científica, a composição química e cristalográfica das nanopartículas, que constituem a dispersão coloidal magnética é investigada pela técnica coulométrica a potencial controlado, a partir dos parâmetros de potencial eletroquímico e de corrente estabelecidos no capítulo anterior.

Referências Bibliográficas

- ¹ Rosei, F.; *J Phys Cond-Matt.*, **2004**, 16, S1373.
- ² Kumar, M.N.V.R.; *J. Phar. Pharm Sci.*, **2000**, 3, 234.
- ³ Moriarty, P.; *Rep. Prog Phys.*, **2001**, 64, 297.
- ⁴ Rogach, A.L., et. al.; *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, 12, 653.
- ⁵ Johans, C.; Pohjakallio, M.; Ijas, M.; Ge, Y.; Oritturi, K.; *Colloids and Surfaces A.*, **2008**, 330, 14.
- ⁶ Wan, Y.; Min, Y.L.; Yu, S.H.; *Langmuir*, **2008**, 24, 5024
- ⁷ Alivisatos, A.P.; *Science*, **1996**, 271, 933.
- ⁸ Sun, S., et al.; *Science*, **2000**, 287, 1989.
- ⁹ Sun, S.; Murray, C.B.; *J. Appl. Phys.*, **1999**, 85, 4325.
- ¹⁰ Aquino, R.; Depeyrot, J.; Sousa, M.H.; Tourinho, F.A.; Dubois, E.; Perzynski R.; *Physical Review B*, **2005**, 72, 18.
- ¹¹ Klingelhöfer, S; et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10116.
- ¹² Andres, R.P., et. al., *Science*, **1996**, 272, 1323.
- ¹³ Zabet-Khosousi, A.; Dhirani, A.A.; *Chemical Reviews*, **2008**, 108, 4072.
- ¹⁴ Tolbert, S.H.; et al., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76, 4384.
- ¹⁵ Baker, C.; Shah, S.I.; Hasanain, S.K.; *J. Magn. Magn. Matter.*, **2004**, 280, 412.
- ¹⁶ Depeyrot, J.; Sousa, E.C.; Aquino, R.; Tourinho, F.A.; Dubois, E.; Bacri, J.C.; Perzynski, R.; *J. Magn. Magn. Mater.*, **2002**, 252, 375.
- ¹⁷ Liu, W.T.; *J. Bios. Bioengineering*, **2006**, 102, 1.
- ¹⁸ Schmid, D.; et al., *Nature*, **2001**, 409, 258.
- ¹⁹ Plank, C.; et al., *J. Liposome Res.*, **2003**, 13(1), 29.
- ²⁰ Xu, Z.P.; Zeng, Q.H.; Lu, G.Q.; Yu, A.B.; *Chem. Eng. Sci.*, **2006**, 61, 1027.
- ²¹ Papell, S.S.; U.S. Patente 3.215.572; **1965**.
- ²² Kaiser, R.; Rosensweig, R.E.; NASA Report CR91684; **1967**.
- ²³ Kaiser, R.; Rosensweig, R.E.; NASA Report CR1407; **1969**.
- ²⁴ Elmore, W.C.; *Phys. Rev.*, **1938**, 54, 308.
- ²⁵ Khalafalla, S.E.; Reimers, G.W.; US Patent 3764540, **1973**
- ²⁶ Craik, D.J.; Griffiths, P.M.; Brit, J.; *Appl Phys*, **1959**, 39, 279.
- ²⁷ Garrod, I.R.; *Proc Phys Soc*, **1962**, 79, 1242.
- ²⁸ Khalafalla, S.E.; *Chemtech*, **1975**, 18, 540.
- ²⁹ Zimm, B.H.; *J. Phys. Chem*; **1948**, 16, 1093.
- ³⁰ Massart, R.; *IEEE Trans Magnetics*, **1981**, 17, 1247.
- ³¹ Massart, R.; Cabuil, V.; *J. Chim. Phys.*, **1987**, 84, 967
- ³² Bacri, J.C.; Perzynski, R.; Salin, D.; Cabuil, V.; Massart, R.; *J. Magn. Magn. Mater.*, **1986**, 62, 36.
- ³³ Tourinho, F. A.; *Thèse de Doctorat*, Paris, **1988**.
- ³⁴ Aquino, R.; Tourinho, F.A.; Itri, R.; Lara, M.C.F.L.; Depeyrot, J.; *J. Magn. Magn. Mater*, **2002**, 252, 23.
- ³⁵ Stumm, W.; *Chemistry of the Solid-Water Interface*; John Wiley & Sons: New York; **1992**.
- ³⁶ Campos, A.F.C.; Marinho, E.P.; Ferreira, M. A.; Tourinho, F.A.; Paula, F. L. de O. ; Depeyrot, J.; *Braz. J. Phys.*, **2009**, 39, 230.

Síntese e análise físico-química dos nanocolóides magnéticos investigados

1.1) Introdução

Uma categoria de nanomateriais inteligentes vem ganhando importante destaque nas últimas décadas: os fluidos magnéticos (FM) ou colóides magnéticos (CM), genericamente chamados de ferrofluidos (FF). Esses novos materiais apresentam uma grande versatilidade, pois unem propriedades dos materiais no estado líquido com propriedades magnéticas só presentes em sólidos metálicos.

Estes materiais coloidais são elaborados através de um método de estabilização em meio aquoso com a introdução de cargas na superfície das nanopartículas, o que leva a formação de uma dupla camada elétrica (Electric Double Layered Magnetic Fluids, EDL-MF). Desse modo, apresentamos neste capítulo os materiais investigados durante a pesquisa para a elaboração dessa tese. As amostras utilizadas foram desenvolvidas no Grupo de Fluidos Complexos, da Universidade de Brasília (UnB), em Brasília. Trata-se de fluidos magnéticos com dupla camada elétrica do tipo EDL-MF à base de nanopartículas de ferrita de cobalto e manganês.

Sendo assim, na primeira seção apresentamos as etapas de elaboração dos fluidos magnéticos investigados neste trabalho, em particular: a obtenção das nanopartículas via coprecipitação hidrotérmica, o condicionamento químico de superfície que permite proteger as partículas da dissolução em meio ácido e sua posterior peptização para obter um colóide magnético estável. Em seguida, são descritas a investigação química, estrutural e morfológica das nanopartículas magnéticas obtidas bem como as propriedades estruturais das ferritas na forma de material maciço. Ainda discutimos as propriedades magnéticas do fluido magnético. Por último, apresentamos as questões relacionadas à estabilidade coloidal do material.

1.2) Síntese de fluidos magnéticos com dupla camada elétrica

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

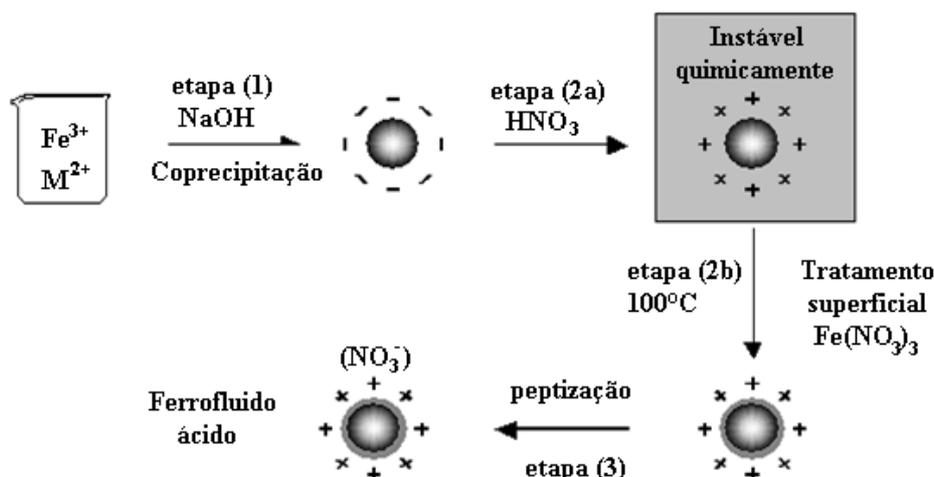


Figura 1.1 - Diagrama esquemático de elaboração de ferrofluido ácido do tipo EDL-MF ⁽¹¹⁾

As etapas envolvidas na síntese serão discutidas a seguir em detalhes.

1.2.1) Obtenção das nanopartículas

A síntese das nanopartículas magnéticas a base de ferritas começa com uma reação de coprecipitação de uma mistura de sais de M^{+2} e de Fe^{+3} em meio alcalino, onde o metal divalente (M^{+2}) pode ser manganês, níquel, cobre ou zinco. No entanto, neste trabalho utilizamos as ferritas de cobalto ($CoFe_2O_4$) e manganês ($MnFe_2O_4$) e a maguemita ($\gamma-Fe_2O_4$) para realização das medidas experimentais. Assim, a reação global para síntese de MFe_2O_4 ($M^{2+} = Co$ ou Mn) pode ser escrita da seguinte maneira:



Porém essa reação não expressa todas as reações intermediárias de policondensação e polimerização que antecedem a precipitação. Nesta tese não aprofundaremos nas discussões relacionadas a esta reação, uma vez que as mesmas ainda não são totalmente descritas pela literatura.

Durante a coprecipitação pode-se controlar o crescimento do cristal, e, conseqüentemente, o diâmetro das nanopartículas obtidas. Sabe-se que dois fenômenos governam o surgimento de um precipitado cristalino: a nucleação e o crescimento cristalino. Apesar de ocorrerem ao mesmo tempo, o peso relativo com que os dois processos estão ocorrendo vão determinar o tamanho final do cristal formado. Neste caso, o aumento da supersaturação relativa favorece o processo de nucleação, formando partículas com menor diâmetro. Enquanto uma diminuição na supersaturação relativa favorece o crescimento cristalino, originando partículas com maior diâmetro. Deste modo, por meio do controle de parâmetros como pH, temperatura, natureza da base, agitação da mistura de reação, concentração e velocidade de adição dos reagentes, é possível favorecer um ou outro processo, obtendo assim diâmetros específicos que podem variar de 2 a 15 nm.

1.2.2) Tratamento químico da superfície

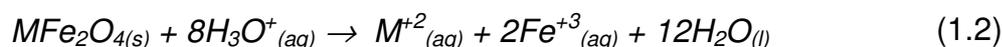
As nanopartículas obtidas por meio do processo descrito anteriormente se encontram em um meio fortemente alcalino e estão carregadas negativamente. Nesse momento a carga das partículas é contrabalaneada por íons Na^+ mas não é possível sua dispersão em água uma vez que a força iônica da solução está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

De fato, para elaborar dispersões em meio aquoso é preciso explorar sua carga de superfície, pois se os contraíons são apropriados e a força iônica suficientemente baixa, as repulsões eletrostáticas permitem a obtenção de soluções estáveis. Ainda, a presença de um excesso de íons pouco polarizantes

(como os cátions de sódio Na^+) impossibilita a peptização das partículas, devido à possibilidade de adsorção⁽¹⁾.

Nesse sentido, visando remover o excesso de coíons e contraíons do meio, realizamos a lavagem do precipitado em água, reduzindo-se ao máximo o volume de sobrenadante. Em seguida, o sistema é acidificado com ácido nítrico 2 mol L^{-1} e deixado em repouso por 12 horas, em média (etapa 2a). Após o repouso o excesso de ácido é removido e as partículas são novamente lavadas com água.

Agora, apesar de estarem carregadas positivamente, as partículas ainda não são termodinamicamente estáveis para serem dispersas em meio ácido. Isso significa que as nanopartículas degradam-se espontaneamente com o tempo, processo favorecido em baixos valores de pH e que pode ser genericamente representado pela equação 1.2.



Para impedir a dissolução ácida das partículas foi introduzido um tratamento empírico hidrotérmico na presença de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$). Esse processo introduz uma quebra de homogeneidade na composição química da nanopartícula, associada a um “enriquecimento” em ferro da camada superficial com composição média do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A nanopartícula então é termodinamicamente estável frente a ataque ácido e juntamente com o núcleo de estequiometria igual a da ferrita, constitui a base para o modelo recentemente proposto de composição química do tipo *core-shell*, que será discutido na seção 1.5 deste capítulo.

1.2.3) Peptização

Após a etapa 2b, a força iônica é muito grande para permitir a peptização das partículas. Para obtermos soluções coloidais estáveis, é preciso realizar sucessivas lavagens para diminuir a força iônica, o que é realizada pela

adição de uma mistura de solventes: água/acetona, em seguida o precipitado é decantado com o auxílio de um ímã e o excesso de solvente é retirado por sucção. Após sucessivas lavagens, a força iônica é suficientemente pequena para permitir a dispersão das partículas em uma solução de pH aproximadamente 2. Esse procedimento corresponde à etapa 3 da figura 1.1.

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

1.3) Síntese química dos colóides magnéticos do tipo F-MF

Os fluidos magnéticos funcionalizados (F-MF) são preparados como simuladores e/ou precursores de fluidos magnéticos biocompatíveis para o estudo do comportamento ácido-base dessas partículas. Os *crosslinking agents* escolhidos geralmente são moléculas mais simples que anticorpos ou proteínas para facilitar a criação de um modelo de estabilidade para esses compostos. Devem possuir funções químicas capazes de quimiossorver os metais superficiais das partículas de ferrita, por exemplo, a função carboxilato (COO^-), via reação ácido-base de *Lewis*. Os sítios metálicos superficiais tendem a formar ligações covalentes coordenadas com grupos doadores de elétrons do ligante – ponte. Estes agentes comportam-se como bases de *Brønsted*, que ionizam diversas espécies em meio aquoso, cujas quantidades variam drasticamente com o pH.

A simples adsorção de moléculas às superfícies das partículas não é suficiente para a preparação do fluido. As moléculas adsorvidas devem ser do tipo polieletrólitos⁽²⁾, ou seja, devem possuir mais de um grupo funcional, encarregados de fornecer cargas elétricas, através de equilíbrios químicos, na maioria dos casos do tipo ácido-base de *Brønsted*, a fim de peptizar as partículas em um meio escolhido. O modelo de peptização para polieletrólitos baseia-se principalmente na repulsão eletrostática entre as partículas, proveniente da densidade de cargas elétricas gerada pelo polieletrólito na superfície das partículas.

Considerando nossa investigação para as moléculas de tartarato, o ligante possui dois grupos carboxilatos em suas extremidades sendo que um deles, referente à primeira constante de dissociação, será o grupo ligante à superfície da partícula e a outra extremidade fornecerá a carga necessária para manutenção da estabilidade do fluidos^(3,4).

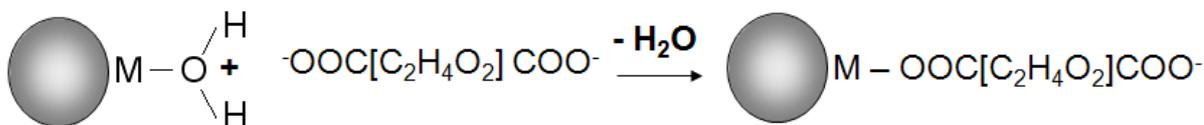


Figura 1.2 - Processo de funcionalização das partículas. O grupo carboxilato age como base de Brønsted nos sítios metálicos da superfície da partícula.

A figura 1.2 pode ser simplificada através do mecanismo representado na equação 1.3, onde o ligante (L^{2-}) em nosso caso são as moléculas de tartarato ($^-OOC[C_2H_4O_2]COO^-$).



Dois isotermas de adsorção publicadas na literatura⁽²⁾ dos ligantes tartarato à superfície de nanopartículas de maguemita foram preliminarmente estudadas para montagem do protocolo ideal de síntese dos F-MF. A primeira diz respeito à porcentagem de tartarato fixado na superfície das nanopartículas em relação à quantidade de tartarato introduzido na dispersão coloidal (figura 1.3a)

e a segunda relaciona à porcentagem de ligante adsorvido em relação ao pH. (figura 1.3b).

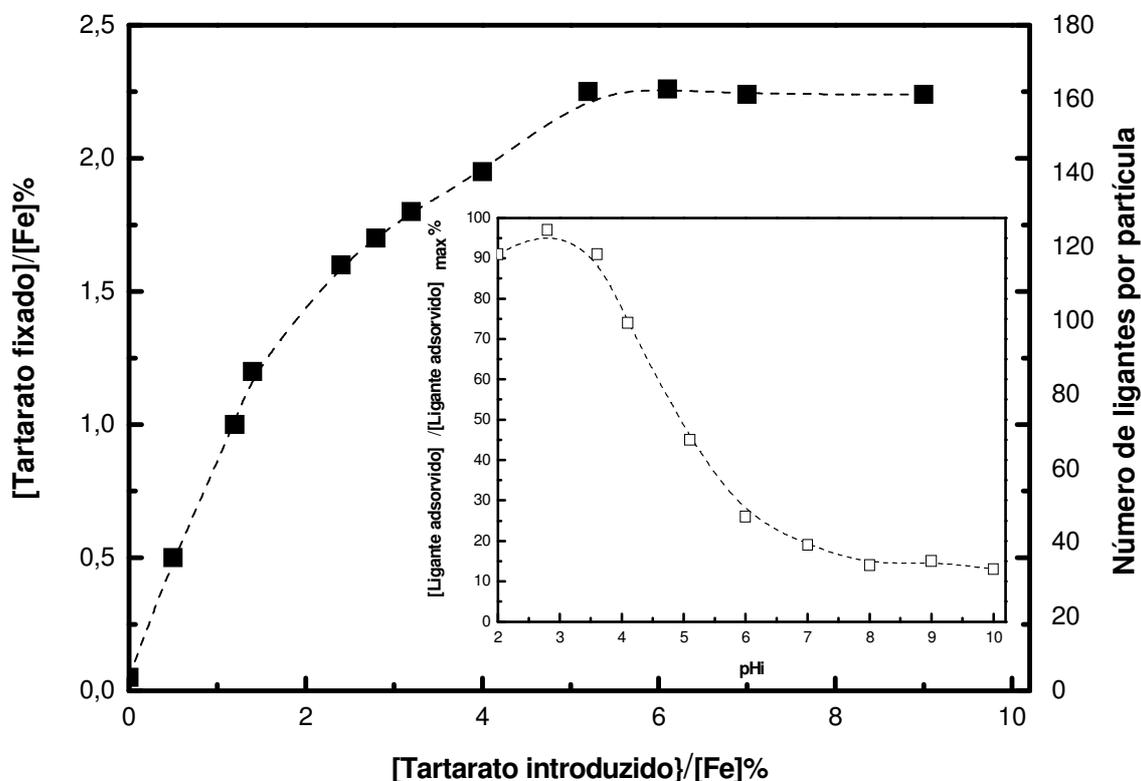


Figura 1.3 - Isotermas de adsorção de tartarato em relação (a) à concentração (b) e ao pH.

A figura 1.3a revela que há um máximo de concentração de ligante adsorvido na superfície da partícula cujo valor chega a uma saturação e a figura 1.3b infere que o pH ideal para a adição dos ligantes à dispersão coloidal é o característico dos EDL-MF precursores na síntese, entre 2 e 3.

A superfície da partícula passa a ser carregada, nesse novo modelo, pelas extremidades das moléculas ligantes à superfície. Assim como verificado para os EDL-MF, espera-se que o modelo de peptização para as nanopartículas se baseia, principalmente, na repulsão eletrostática entre elas, proveniente da densidade de cargas elétricas gerada pelos eletrólitos dos ligantes na superfície das mesmas.

1.4) Caracterização estrutural e morfológica das nanopartículas sintetizadas

1.4.1) Estrutura cristalina das ferritas

Todas as partículas magnéticas estudadas nesse trabalho são à base de ferritas, compostas por íons de ferro (Fe^{3+}) e de um metal divalente (M^{2+}), ou a base de maguemita de formula química $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A estrutura cristalina das ferritas é do tipo espinélio⁽⁵⁾, originalmente descrita para o mineral MgAl_2O_4 , no qual os íons alumínio (Al^{3+}) ocupam os sítios octaédricos e os íons magnésio (Mg^{2+}) os sítios tetraédricos de uma estrutura de simetria cúbica do tipo fcc (arranjo cúbico de face centrada). Nas ferritas os íons Fe^{3+} e M^{2+} tomam o lugar do Al^{3+} e do Mg^{2+} , respectivamente. Esta estrutura se caracteriza então pelo empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, criando 64 interstícios de simetria tetraédrica e 32 interstícios de simetria octaédrica, de acordo como mostrado na figura 1.4. Os íons metálicos divalentes e os íons Fe^{3+} ocupam estes interstícios na seguinte proporção: apenas 1/8 dos interstícios tetraédricos e 1/2 dos octaédricos são preenchidos⁽⁶⁾.

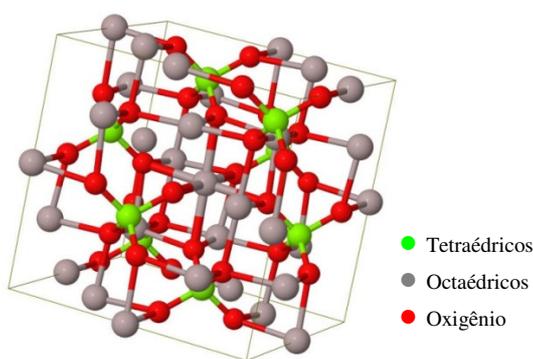


Figura 1.4 - Malha elementar do espinélio

Dependendo do tipo de íons que ocupam os interstícios classifica-se o espinélio como direto, inverso ou misto. Na estrutura direta, os íons metálicos divalentes (M^{2+}) ocupam os interstícios tetraédricos, e os íons Fe^{3+} ocupam os interstícios octaédricos. No espinélio inverso, os íons M^{2+} ocupam uma parte dos interstícios octaédricos, os íons Fe^{3+} a outra parte e também os interstícios

tetraédricos. Já no espinélio misto, há uma ocupação dos interstícios intermediária entre as duas outras estruturas, a direta e a inversa.

Um caso especial é a maguemita que possui lacunas, representadas por Δ , e localizadas nos sítios octaédricos. As características cristalinas das ferritas utilizadas nesse trabalho são apresentadas na tabela 1.1. Com relação a magnetização, esses espinélios são materiais ferrimagnéticos.

Tabela 1.1 -Propriedades estruturais das ferritas utilizadas nesse trabalho

	Ferrita de Manganês (MnFe₂O₄)	Maguemita (γ-Fe₂O₃)	Ferrita de Cobalto (CoFe₂O₄)
Fórmula	$[Mn^{2+}]_A[Fe_2^{3+}]_B O_4$	$[Fe^{3+}]_A[Fe_{\frac{5}{3}}^{3+}\Delta_{\frac{1}{3}}]_B O_4$	$[Co^{2+}]_A[Fe_2^{3+}]_B O_4$
Cristalográfica*			
Tipo de Espinélio	normal	inverso com lacunas	normal
Parâmetro de malha (Å)	8,49	8,34	8,33

* Os índices A e B representam os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente.

1.4.2) Difração de raios-X

A difração de raios-X é a técnica usual para determinação das estruturas cristalinas de um sólido. Ela permite determinar aspectos como simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares, defeitos estruturais etc. O fenômeno de difração só é possível porque o comprimento de onda utilizado é da mesma ordem de grandeza que a distância entre os átomos. A relação entre o ângulo de difração medido (θ), o comprimento de onda utilizado (λ) e as distâncias interplanares (d_{hkl}) da estrutura cristalina é dada pela Lei de Bragg⁽⁷⁾:

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

onde n é a ordem de interferência. Uma vez calculados os valores das distâncias interplanares e de posse das respectivas intensidades relativas, estes são

comparados aos valores das tabelas ASTM (*American Society for Testing Materials*) para a ferrita de cobalto⁸. Dessa maneira se consegue indexar os picos característicos associados às famílias de planos reticulares (hkl) da estrutura cristalina. No caso das ferritas do tipo espinélio (estruturas de simetria cúbica) a relação entre a distância inter-reticular e os índices de Miller é dada pela equação 1.5.

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

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

Na figura 1.5 podemos observar um difratograma típico obtido para a amostra EPCO5 à base de nanopartículas de CoFe_2O_4 :

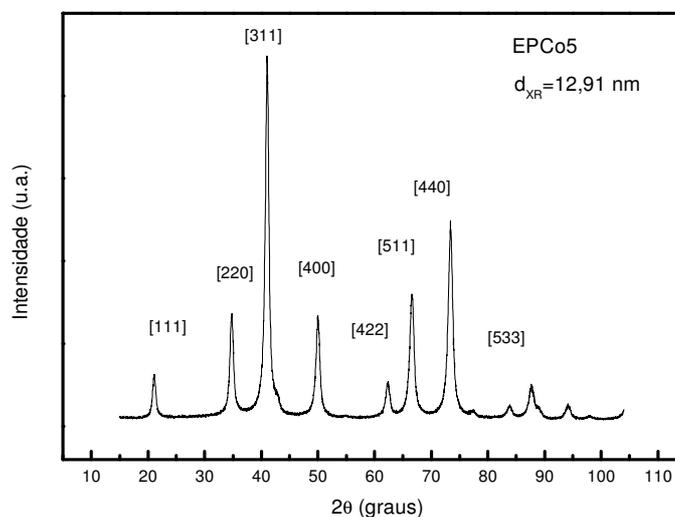


Figura 1.5 - Difratograma de raios-X das nanopartículas de uma amostra de EDL-MF. As linhas características da estrutura espinélio são indexadas

Um cristal perfeito é constituído pela repetição infinita e periódica de uma base utilizando-se as operações de simetria de rotação e translação. Nesse caso, a intensidade difratada corresponde a uma linha infinitamente fina (pico de *Dirac*). A redução da extensão do cristal conduz a um alargamento do

pico de difração, assim o tamanho cristalino é relacionado com a largura do pico, pela chamada fórmula de *Scherrer*⁽⁹⁾:

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

onde β é a largura a meia altura do pico de difração de maior intensidade, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e k é uma constante relacionada à geometria das partículas (no caso das nanopartículas esféricas $k = 0,9$). Assim, para as amostras estudadas neste trabalho apresentamos os diâmetros médios das nanopartículas na tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Diâmetro médio das partículas de EDL-MF e F-MF estudadas neste trabalho

Amostra	Nome da Amostra	Tipo de Ferrita	d_{RX} (nm)
EDL-MF	EPCo5	CoFe ₂ O ₄	12,91
	EPCo3		15,24
F-MF	EPCo5t *		12,91
	EPCo3t *		15,24
	EPCo3c #		15,24
EDL-MF	QLMn10		MnFe ₂ O ₄
	EpFeO1	γ -Fe ₂ O ₃	10,00

* funcionalizada com tartarado / # funcionalizada com citrato

1.4.3) Caracterização morfológica e distribuição em tamanho

Os colóides magnéticos apresentam polidispersão em tamanho, independentemente da rota de elaboração. Mostramos anteriormente que o tamanho das nanopartículas pode ser obtido a partir dos espectros de raios X. Entretanto, esse método fornece um tamanho médio e nenhuma informação sobre a polidispersão em tamanho. De sorte a determinar as populações relativas de diâmetros e a polidispersão em tamanho associada, a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) complementa a difração de raios X e permite a visuali-

zação das nanopartículas, bem como proceder às determinações supramencionadas.

Medidas de TEM, que permitem a visualização de imagens diretas das nanopartículas, foram efetuadas apenas para a amostra QLMn10. A figura 1.6 apresenta uma microfotografia característica, obtida empregando-se um microscópio de transmissão JEOL 100 CX2 da Universidade *Pierre et Marie Curie* (Paris, França). A obtenção da distribuição em tamanho é feita a partir do cálculo do diâmetro de 500 partículas aproximadamente, tomando diversas microfotografias.

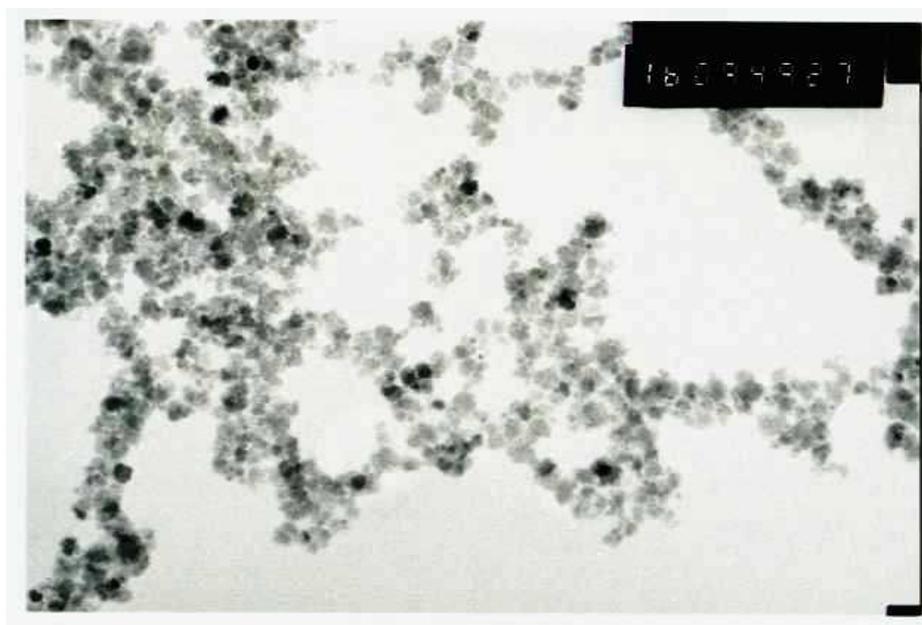


Figura 1.6 - Microfotografia de partículas de ferrita de manganês obtida por meio de microscopia de transmissão eletrônica

A microfotografia indica que as nanopartículas são aproximadamente esféricas e, de fato, apresentam certa polidispersão em tamanho. A dedução da distribuição em tamanho para as amostras foi feita calculando-se o perímetro de cerca de 500 nanopartículas, tomadas em diferentes microfotografias. Esse processamento é feito com o auxílio de um *software* de análise semi-automática de imagens.

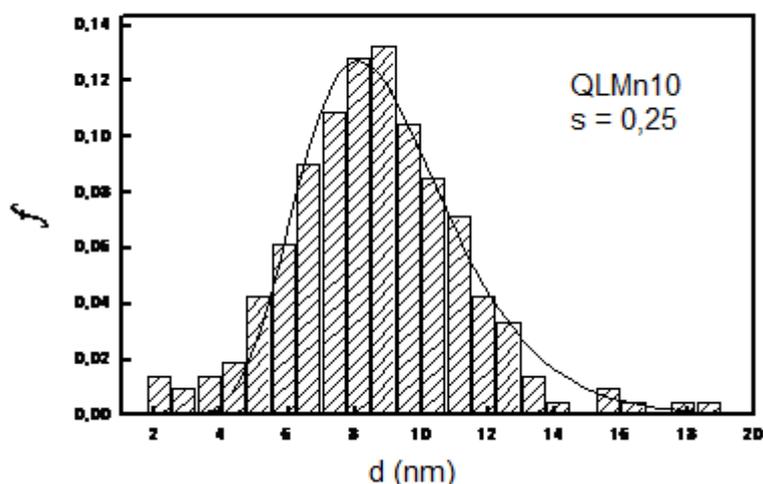


Figura 1.7 - Histograma de polidispersão em tamanho e ajuste empregando a função de distribuição log-normal

A figura 1.7 apresenta o histograma de tamanho correspondente às partículas da micrografia da figura 1.6. A função que melhor ajusta o histograma é uma distribuição do tipo log-normal (equação 1.7), obtendo-se um diâmetro característico d_0 a partir do qual é possível então obter o diâmetro médio:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} \exp\left[-\frac{1}{2s^2}\left(\ln\frac{d}{d_0}\right)^2\right] \quad (1.7)$$

em que d_0 é o diâmetro característico ($\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$) e s é a largura característica da polidispersão relacionada à distribuição. É possível também obter o diâmetro mais provável para a distribuição, dado por $d_{MP} = d_0 \exp(-s^2)$ e também o diâmetro médio, $\langle d \rangle = d_0 \exp(-s^2/2)$.

A polidispersão pode ser também relacionada ao d_{RX} por $d_{RX}^{Calc} = d_0 \exp(2,5s^2)$, constituindo este último uma estimativa⁽¹⁰⁾ para o valor do diâmetro a ser obtido por meio de medidas de difração de raios X. Os parâmetros supramencionados apresentam os seguintes valores para a amostra QLMn10: $d_0 = 8,0$ nm; $d_{MP} = 8,5$ nm; $\langle d \rangle = 8,2$ nm; $s = 0,25$ e $d_{RX}^{calc} = 9,1$ nm. Verificamos neste caso o bom acordo entre os valores calculados e determina-

dos para o d_{RX} , assim utilizaremos, neste trabalho, o diâmetro determinado por difração de raios-X quando fizermos referência ao tamanho das nanopartículas.

1.5) Modelo core-shell químico

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

Por se tratar de um colóide, utiliza-se normalmente a fração volumétrica para expressar a concentração das nanopartículas em um ferrofluido. Estudos mostram que a etapa 2b de síntese promove um enriquecimento em ferro na composição química do material, fato que é atribuído formação de uma camada superficial de recobrimento enriquecida com ferro. Esta camada é fundamental na prevenção do ataque ácido às partículas. Porém este tratamento altera a composição estequiométrica das partículas.

Em razão dessa não homogeneidade na composição química das partículas, recentemente, foi apresentado um modelo químico do tipo núcleo-superfície⁽¹¹⁾ (*core-shell*) das nanopartículas, visando a determinação da fração volumétrica das amostras de EDL-MF. Neste modelo a nanopartícula seria formada por um núcleo de composição igual ao da ferrita MFe_2O_4 definida já na síntese, que estaria coberto por uma camada superficial rica em ferro, de composição química média ($\gamma\text{-Fe}_2O_3$), que reflete a substituição dos cátions divalentes por íons de Fe (figura 1.8).

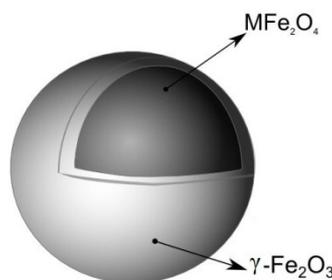


Figura 1.8 - Representação do modelo core-shell

Neste caso, o diâmetro total da partícula (d_{RX}) é dado pela soma do diâmetro do núcleo mais o dobro da espessura da camada superficial (e). A fração volumétrica do colóide magnético $\phi_{particula}$ é então exprimida como uma soma das frações volumétricas relativas ao núcleo e à camada superficial:

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

De acordo com a composição de cada fase que compõe a partícula, ϕ pode ser expresso em função da concentração em quantidade de matéria dos cátions metálicos ($[M]$ e $[Fe]$) e do volume molar (V_m) do material de cada fase, cujos valores são tabelados⁽¹²⁾:

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

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

Os coeficientes de proporcionalidade são os volumes molares $V_M^{núcleo}$ e $V_M^{superfície}$, associados a cada material. Considera-se para o núcleo o volume molar correspondente a uma partícula de ferrita de estequiometria (MFe_2O_4). No caso da camada superficial, considera-se um material de composição química média $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, de densidade aproximada de 5 g cm^{-3} (massa molar $M_M^{superfície} = 160 \text{ g mol}^{-1}$ e volume molar $V_M^{superfície} = 32,00 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}$) que corresponde a maguemita. No caso das amostras a base de maguemita, a fração volumétrica é calculada usando um modelo de fase única por meio da expressão

$$\phi^{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} = \frac{[Fe]}{2}V_M^{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}.$$

Neste contexto, apresentamos a seguir a metodologia adotada e os resultados obtidos para a determinação das concentrações em quantidade de matéria dos cátions metálicos.

1.5.2) Dosagem química dos cátions metálicos

Após a caracterização estrutural e morfológica, é necessário quantificar a quantidade de material magnético em função do volume de dispersão. Como vimos na seção anterior, por se tratar de um sol, a concentração em nanopartículas é comumente expressada em função de sua fração volumétrica (ϕ) em relação ao volume de dispersão utilizando o modelo *core-shell*. Este modelo expressa o volume de partículas em razão das concentrações em quantidade de matéria do Fe^{+3} e do metal divalente. Essa razão depende das frações molares dos cátions metálicos constituintes do material, que podem ser determinados por técnicas espectroanalíticas, tais como a Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Acoplamento Induzido (AES-ICP) e Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), ou por técnicas volumétricas, como a dicromatometria. A técnica empregada nesse trabalho foi a AAS pela facilidade no uso e pela disponibilidade do aparelho no Instituto de Química da UnB.

Basicamente, a técnica AAS se fundamenta na absorção da radiação emitida por uma fonte (lâmpada de cátodo oco), nas regiões do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético, por átomos gasosos no estado fundamental. Os elementos químicos analisados foram os seguintes: ferro, cobalto e manganês. Para a dosagem por AAS, as partículas que compõem o ferrofluido são destruídas utilizando HCl concentrado, a solução ácida de íons metálicos é diluída para uma concentração (de cerca de 50 mg L^{-1}) dentro da faixa de leitura do aparelho e em seguida, é determinada a concentração em quantidade de matéria de cada elemento.

Para determinar a concentração de ferro e metal divalente no fluido magnético foi escolhido o método da adição padrão⁽¹³⁾. O procedimento adotado para dosagem da amostra utilizada neste trabalho foi o seguinte:

1. Uma alíquota de 100 μL da amostra foi digerida com aproximadamente 15 mL de HCl concentrado sob fervura;
2. A solução resultante foi resfriada e diluída para um volume final de 250 mL em um balão volumétrico;
3. Da solução anterior pipetou-se 500 μL em cinco balões volumétricos de 50 mL numerados de 1 a 5;
4. Nos balões de 2 a 5 foram feitas adições de uma solução padronizada de 1000 mg L^{-1} de ferro e metal divalente, de modo que as concentrações finais de ferro nos balões foram as seguintes: 1, 2, 3 e 4 mg L^{-1} e as de metal divalente: 0,5, 1, 1,5 e 2 mg L^{-1} ;
5. Os balões foram completados com água e as amostras levadas ao equipamento para medidas de absorvância.

As medidas foram feitas em um espectrômetro de absorção atômica fabricado por *Buck Scientific*, modelo 200A equipado com lâmpadas próprias para ferro e cobalto. A chama utilizada foi obtida da mistura ar/acetileno. De posse das curvas de adição foi possível calcular a concentração dos metais na amostra de ferrofluido utilizada. Para as amostras estudadas neste trabalho as concentrações de ferro e metal divalente, o valor da fração molar em metal divalente (X_{II}), os valores de $\phi_{partícula}$, $\phi_{superfície}/\phi_{partícula}$ e da espessura da camada superficial (e) são apresentados na tabela 1.3.

Tabela 1.3 - Diâmetro médio, concentração molar dos íons metálicos, X_{II} fração molar em metal divalente, fração volumétrica da amostra e da superfície normalizada pela fração de partícula e o valor da espessura da camada rica em ferro

<i>Amostra</i>	<i>d_{RX}</i> <i>nm</i>	<i>[M]</i> <i>mol/L</i>	<i>[Fe]</i> <i>mol/L</i>	<i>X_{II}</i>	<i>φ_p</i>	<i>φ_s/φ_p</i>	<i>e</i> <i>nm</i>
EPCO5	12,91	1,46	4,26	0,25	8,50	0,25	0,66
EPCO3	15,24	0,65	1,94	0,25	3,85	0,27	0,82
EPCO5t	12,91	0,47	1,56	0,23	3,04	0,25	0,87
EPCO3t	15,24	0,85	2,55	0,23	5,06	0,27	0,83
QLMn10	9,11	1,65	5,09	0,24	10,49	0,27	0,53
EPFeO1	10,00	-	5,00	-	7,86	-	-

1.6) Propriedades magnéticas de ferrofluidos

As propriedades magnéticas dos fluidos magnéticos Ihe são conferidas pelas partículas magnéticas dispersas no líquido. Para explicar o comportamento magnético de um FM em presença de um campo, é primeiramente necessário entender as características magnéticas individuais das nanopartículas de ferrita.

1.6.1) Comportamento magnético das nanopartículas.

As propriedades magnéticas das partículas dependem da sua estrutura cristalina e provêm da presença no cristal de íons metálicos com elétrons livres. Nestes compostos, a repartição dos diferentes íons (por exemplo, Fe³⁺ e Co²⁺ para o caso da ferrita de cobalto) leva a obtenção de propriedades magnéticas do tipo cooperativas.

As partículas de ferrita que compõe os fluidos magnéticos deste trabalho possuem estrutura cristalina do tipo espinélio, onde os íons que ocupam os sítios tetraédricos (A), assim como os que ocupam os sítios octaédricos (B), formam separadamente uma sub-rede ferromagnética de spins. As interações de troca entre as duas sub-redes favorecem o alinhamento antiparalelo de

spins que formam um conjunto antiferromagnético. Entretanto, devido à diferença entre o número de sítios A e B, o ordenamento magnético resultante é ferrimagnético (figura 1.9).

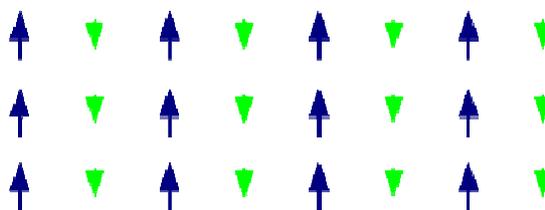


Figura 1.9 - Ordenamento ferrimagnético de uma partícula de ferrita

Um exemplo do ferrimagnetismo é a estrutura cristalina da magnetita, onde os íons Fe^{2+} ocupam os interstícios octaédricos e os íons Fe^{3+} ocupam os tetraédricos. Assim, os momentos magnéticos dos dois tipos de íons ferro não se cancelam totalmente e o material apresentará magnetismo permanente (figura 1.9).

Devido as suas dimensões serem inferiores à parede de *Block*⁽¹⁴⁾, as partículas de um FM são monodomínios magnéticos e a cada partícula associa-se um momento magnético da ordem de $10^4 \mu\text{B}$. Esse momento também pode ser expresso em função da magnetização à saturação m_S do material maciço e do volume V da partícula segundo a relação $\mu = m_S V$.

No interior de um monodomínio magnético (partícula) isolado, o momento magnético está orientado, segundo a direção definida pelo eixo de fácil magnetização do cristal. Esta direção é determinada pela existência de uma barreira de energia de anisotropia E_a . A energia de anisotropia é dada por $E_a = KV$, onde V é o volume da partícula e K é a constante de anisotropia do material. O mecanismo de rotação do momento magnético é um processo termicamente ativado com um tempo característico $\tau_N = \tau_0 \exp(KV/k_B T)$, onde τ_0 é o tempo de relaxação de spin. Se $KV \gg k_B T$, o momento está bloqueado na direção de fácil magnetização e o material é classificado de dipolo rígido. Se $KV \ll k_B T$, o

momento pode flutuar no interior da partícula e o material é classificado de dipolo não rígido.

1.6.2) Paramagnetismo gigante de *Langevin*

Quando dispersos num líquido portador, as nanopartículas magnéticas possuem graus suplementares de liberdade associados à rotação mecânica, assim conduzindo a um segundo mecanismo de rotação do momento magnético: a rotação *Browniana*. Este processo é caracterizado por um tempo de relaxação τ_B , dado pela equação⁽¹⁵⁾: $\tau_B = 3\eta V_H / k_B T$ onde η é a viscosidade do líquido portador à temperatura T e V_H é o volume hidrodinâmico da partícula. O tempo de rotação da partícula na água é da ordem de 10^{-6} s.

Em presença de um campo externo, os momentos magnéticos das nanopartículas tendem a orientar-se na direção do campo. No caso de um fluido magnético quando $E_a/k_B T \gg 1$ a rotação mecânica da partícula leva junto o momento magnético e o processo de relaxação associado é do tipo *Browniano*. Por outro lado quando $E_a/k_B T \approx 1$, a rotação do momento magnético é independente do movimento mecânico da partícula e este é o mecanismo de relaxação de *Néel*. Esses dois mecanismos de relaxação podem ser concomitantes em um fluido magnético. O processo predominante corresponde àquele associado ao tempo de relaxação mais curto. Por outro lado, as partículas menores relaxam por um processo de *Néel* enquanto as maiores relaxam por rotação mecânica (relaxação *Browniana*), ou seja, o processo de relaxação depende do tamanho das nanopartículas. Pode ser calculado o diâmetro limite D_S (diâmetro de *Shilomis*)⁽¹⁶⁾ abaixo do qual, a relaxação é do tipo *Néel*. Para partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e CoFe_2O_4 este diâmetro é de 5,9 nm e 1,7 nm, respectivamente. Como consequência, a resposta de um fluido magnético a um campo aplicado é sempre paramagnética, com uma curva de magnetização sem remanência do tipo *Langevin*. Como o momento magnético das partículas $\mu = m_S \cdot V$, onde m_S é a magnetização de saturação e V o volume da partícula, é tipicamente da ordem de 10^4 magnétons de *Bohr* (μ_B), este paramagnetismo é chamado de gigante. É importante salientar que esta descrição, no entanto, considera que

cada partícula de um FM tem um núcleo homogêneo que forma um monodomínio magnético perfeito ao qual é associado um momento magnético.

1.7) Estabilidade coloidal dos fluidos magnéticos

Um dos grandes desafios da ciência coloidal é prever e monitorar a estabilidade termodinâmica do sistema disperso, associando modelos teóricos a dados obtidos de procedimentos experimentais. Esse tipo de sistema permite a formação de uma solução macroscopicamente homogênea, mas microscopicamente heterogênea, ou seja, a matéria é parcialmente desordenada: não se coloca em evidência ordem a longas distâncias como, por exemplo, nos monocristais. Entretanto, a repartição espacial da matéria não é totalmente aleatória: ela apresenta heterogeneidades a escalas que podem variar de um a centenas de nanômetros.

A estabilidade das dispersões coloidais depende de um complexo contrabalanço entre as energias atrativas (que tendem a desestabilizar o sistema) e repulsivas (que tendem a estabilizar o sistema), efetuado durante o processo de síntese. As grandezas que influenciam a estabilidade da dispersão são: o tamanho e a morfologia das nanopartículas, os sítios superficiais e as interações partícula-partícula e partícula-solvente. Uma particularidade comum a esse tipo de dispersão é a grande relação superfície/volume dos grãos que implica numa larga interface entre a fase dispersada e o meio de dispersão.

A abordagem que, comumente, é empregada na caracterização e na compreensão da estabilidade de colóides carregados convencionais foi desenvolvida há mais de 50 anos por *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*^(17,18,19) (teoria DLVO). Essa teoria avalia as interações entre partículas por meio de um potencial de par que inclui as interações repulsiva eletrostática, resultante da superposição das duplas camadas elétricas difusas das partículas; e atrativa de *van der Waals*.

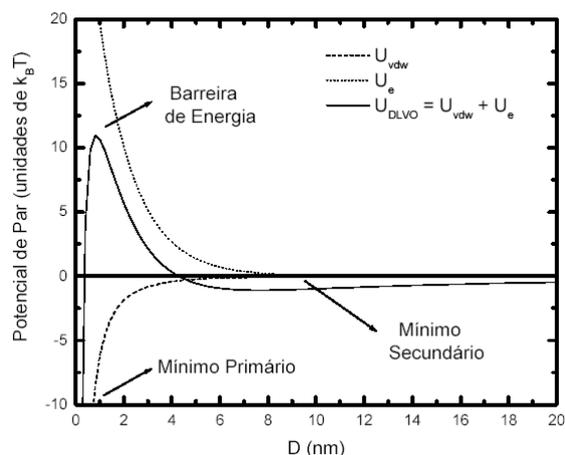


Figura 1.10 - Perfil do potencial DLVO para um par de partículas de magueta de 20 nm de diâmetro em função da distância (D) entre as superfícies das mesmas

O perfil do potencial DLVO (figura 1.10) apresenta um mínimo primário a curtas distâncias interpartícula e um mínimo secundário localizado a uma distância mais afastada, ambos relacionados a fenômenos de agregação. No caso de partículas de maior tamanho, em geral o mínimo secundário é moderadamente profundo, enquanto para partículas menores é bastante raso ou até mesmo inexistente⁽²⁰⁾. Evidencia-se ainda, uma barreira de energia, cuja altura determina o acesso aos mínimos. Dependendo da força iônica e da temperatura da dispersão, diversos regimes de interação podem ocorrer (figura 1.11):

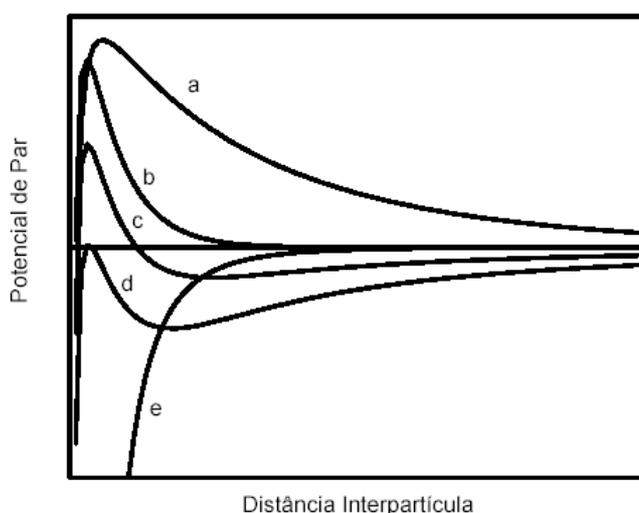


Figura 1.11 - Perfil do potencial DLVO (em unidades arbitrárias) em função da distância interpartícula para as diversas situações físico-químicas.

i) Superfícies altamente carregadas em sistemas diluídos apresentam intensa repulsão, mesmo a longas distâncias. Nesse caso prevalecem as interações de dupla camada elétrica (figura 1.11a);

ii) Aumentando-se a concentração de eletrólito da dispersão, isto é, a força iônica, ou diminuindo-se a temperatura do meio, forma-se um mínimo secundário raso. Nessa situação, as partículas alcançam a estabilidade cinética: mantêm-se dispersas e não têm tendência em se agregar fortemente, já que não possuem energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia e serem conduzidas ao mínimo primário (figura 1.11b);

iii) O contínuo aumento da força iônica ou diminuição da temperatura da dispersão promove um decréscimo significativo da altura da barreira de energia com decorrente formação de um mínimo secundário sensivelmente profundo, principalmente no caso de partículas de maior tamanho²⁰. Nessas condições, o sistema é conduzido a uma lenta e reversível forma de agregação, conhecida como floculação (figura 1.11c);

iv) Acima de uma concentração específica, a concentração crítica de coagulação, a barreira de energia cai abaixo de zero, provocando uma agregação rápida e irreversível, chamada de coagulação, que leva ao mínimo primário (figura 1.11d);

v) Quando o potencial superficial aproxima-se de zero, a interação torna-se exclusivamente de *van der Waals*. Os mínimos primário e secundário colapsam-se e as partículas se atraem, coagulando-se mesmo para grandes separações (figura 1.11e);

No caso dos fluidos magnéticos com dupla camada elétrica, além das forças repulsiva do tipo eletrostática e atrativa de *van der Waals*, as partículas interagem magneticamente (potencial DLVO estendido ou potencial X-DLVO⁽²¹⁾). Dentro dessa perspectiva discutiremos abaixo algumas questões de estabilidade coloidal em EDL-MF. Assim, apresentaremos as diferentes forças

de interação que existem entre as partículas dentro do sistema coloidal magnético em termos do potencial X-DLVO.

1.8) Agitação Browniana x Energia térmica

Em primeiro lugar, para evitar a sedimentação do colóide, o tamanho das partículas deve ser tal que a energia de agitação Browniana seja superior a energia gravitacional (figura 1.12).

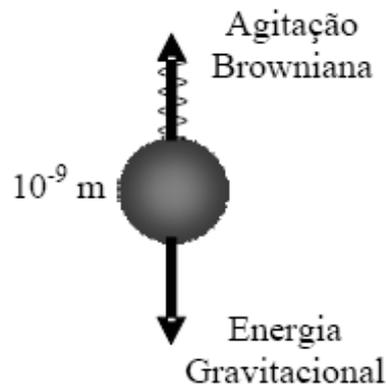


Figura 1.12 - Competição entre a força gravitacional e a agitação térmica para uma partícula coloidal.

Cálculos hidrodinâmicos determinam o diâmetro máximo que uma nanopartícula esférica deve possuir para permanecer em suspensão⁽²²⁾, em função da viscosidade do líquido η , da diferença de densidade da fase sólida e da fase líquida Δd e da densidade da fase sólida d_s :

$$D \leq \left(\frac{\eta^2 k_B T}{d_s (\Delta d)^2 g^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.10)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e g é a aceleração da gravidade. No nosso caso, dado a densidade elevada das partículas, é preciso um diâmetro inferior a 15 nm para conter o efeito gravitacional pela agitação térmica.

1.9) Potencial DLVO estendido (X-DLVO) em EDL-MF

A figura 1.13 representa o potencial de interação de par calculado para uma amostra típica de EDL-MF. Essa figura apresenta um mínimo primário, uma barreira de potencial intensa (que confirma a existência de uma repulsão eficaz que impede a agregação das partículas que entram no mínimo primário) e um mínimo secundário muito pouco profundo. A existência de uma barreira suficientemente alta é necessária para a obtenção de sois estáveis.

De fato, quando a altura da barreira se torna da ordem de alguns $k_B T$, as flutuações térmicas são suficientes para vencer a barreira e para desestabilizar o colóide que coagula dentro do mínimo primário. Essa altura da barreira depende de vários parâmetros: no que concerne à interação eletrostática, é o pH que fixa o valor da densidade superficial de carga e a força iônica que controla a blindagem, mas é preciso também levar em conta as interações atrativas que dependem, entre outros, do tamanho das nanopartículas e do material. Dentro de soluções usuais, o pH é fixado em 2 (força iônica inferior a 10^{-2} mol L⁻¹). Essas condições garantem geralmente uma altura de barreira máxima, a superfície das partículas sendo saturadas em carga e a blindagem suficientemente fraca.

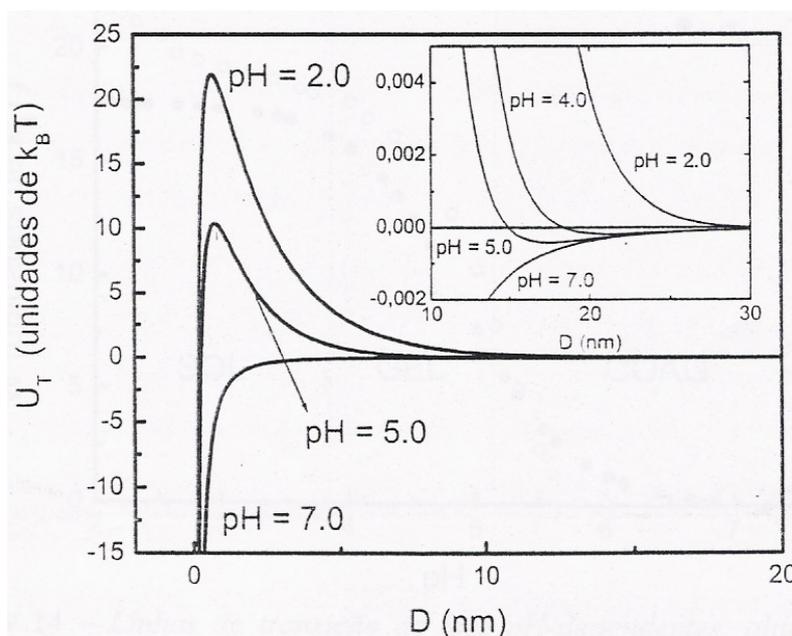


Figura 1.13 - Perfis de potencial de interação de par U_T calculados, em algumas condições de pH, para uma amostra típica de EDL-MF

Um fator de fundamental importância que deve ser ressaltado relaciona-se ao efeito da polidispersão em tamanho das nanopartículas de EDL-MF na energia de interação interpartículas. Como vimos independentemente do método de elaboração, um colóide magnético sempre apresenta uma distribuição em diâmetros na dispersão coloidal. Uma vez que o potencial de interação de par considera duas partículas idênticas, a existência dessa polidispersão em tamanho provavelmente influencia, dentre outros aspectos, a difusão das partículas no solvente, a estabilidade das fases do sistema, e, evidentemente, as interações interpartículas, o que tende a alterar sensivelmente o perfil da energia potencial de interação entre as nanopartículas.

Referências Bibliográficas

- 1 Campos, A.F.C.; Tourinho, F.A.; da Silva, G.J.; Lara, M.C.F.L.; Depeyrot, J.; *Eur. Phys. J. E.* **2001**, 6, 29.
- 2 Fauconnier, N.; Thèse de Doctorat, Universidade Paris VI, França, **1996**.
- 3 Aquino, R.; *Tese de doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, **2003**.
- 4 Blesa, M. A.; Weisz, A. D.; Morando, P. J.; Salfity, J. A.; Magaz, G. E.; Regazzoni, A. E.; *Coordination Chemistry Reviews*, **2000**, 196, 31.
- 5 Pascal, P.; *Nouveau traité de Chimie Minerale*, tome XVII, premier fascicule, Masson Et Cie, Éditeurs, Paris – França, **1967**.
- 6 Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H.; *Inorganic Chemistry*. 2^a ed. Oxford University Press, London, **1995**.
- 7 Hammond, C.; *The basics of Crystallography and diffraction*, Oxford University Press. New York USA, **1997**.
- 8 ASTM card: 22-1086.
- 9 Scherrer, P.; *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **1918**, 26, 98
- 10 Tronc, E; Bonnin, D.; *J. Phys. Lett.*, **1985**, 46, L437.
- 11 Gomes, J. A; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Aquino, R.; Silva, G. J.; Depeyrot, J.; Dubois, E.; Perszynski, R.; *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 6220.
- 12 Cornell, R. M.; *Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization*, VCH – Verlagsgesellschaft: Weinheim, **1991**.
13. Skoog, D. A; Holler, E. J. ; Nieman, T. A.; *Principles of Instrumental Analysis*, 5^a edição, Saunders College Publishing, London.; **1998**.
- 14 Kittel, C.; *Introducion a lá física del estado sólido*, 2^a edição, Ed. Reverté S.A: Espanha, **1975**.
- 15 Bacri, J. C.; Perzynski, R.; Salin, D.; Servais, J.; *J. Physique*, **1987**, 48, 1385.
- 16 Shiliomis, M. I.; *Sov. Phys. Usp.*, **1974**, 112, 153.
- 17 Chaikin, P.M.; Pincus, P.; Alexander, S.; Hone, D.; *J. Colloid Interface Sci.*, **1982**, 89, 555.
- 18 Hone, D.; Alexander, S.; Chaikin, P.M.; Pincus, P.; *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1474.
- 19 Robbins, M.O.; Kremer, K.; Grest, G.S.; *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 3286..
- 20 Hogg, R.; Yang, J.C.; *J. Colloid Interface Sci.*, **1976**, 56, 573.
- 21 Campos, A.F.C.; Tourinho, F.A.; da Silva, G.J.; Depeyrot, J.; *J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**, 289, 171.
- 22 Shiliomis, M.I.; *Sov. Phys. Usp.*; **1974**, 17, 153.

Fundamentos das técnicas eletroquímicas: potenciometria, condutimetria, voltametria e coulometria

2.1) Introdução

2.1.1) Técnicas eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas englobam métodos de análise quantitativa e qualitativa que utilizam conceitos de eletricidade e os relacionam com a concentração da amostra em estudo, por meio de reações de oxidação/redução. Essas técnicas têm algumas vantagens em relação a outros métodos instrumentais⁽¹⁾, tal como os espectroscópicos: i) As medidas eletroquímicas são em sua grande maioria específicas para um determinado estado de oxidação de um elemento e ii) Os equipamentos são menos dispendiosos.

Simplificadamente, de acordo com o esquema apresentado na figura 2.1 os métodos eletroquímicos podem ser divididos em dois grupos principais, que seriam os métodos que ocorrem no seio da solução (condutimetria) e os que ocorrem na interface do eletrodo. Com relação a estes últimos temos aqueles onde a corrente é praticamente nula no circuito (potenciometria) e aqueles onde ocorre o fenômeno de completa polarização do eletrodo. Neste último caso, se incluem aqueles métodos onde o potencial de eletrodo é controlado (coulometria, voltametria, amperometria e eletrogravimetria) e aqueles aonde a corrente é mantida constante (coulometria e eletrogravimetria).

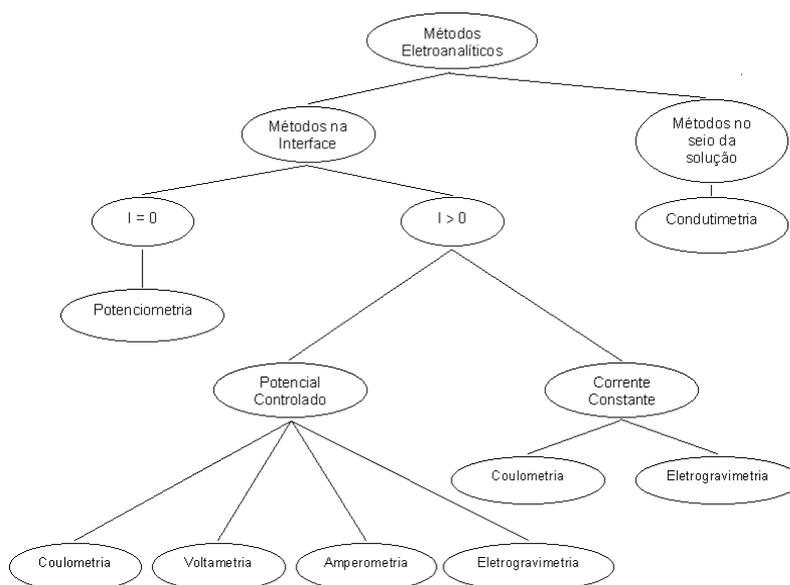


Figura 2.1 - Diagrama dos métodos eletroquímicos²

2.1.2) Aspectos de eletroquímica e eletroquímica eletródica

Nesta seção são apresentados alguns aspectos de eletroquímica, fundamentais na discussão dos métodos eletroquímicos de análise.

Processos de oxidação/redução

Basicamente, as reações de oxidação/redução consistem na transferência de elétrons entre os reagentes. Consideremos dois reagentes, A e B, cada um apresentando estados de oxidação distintos e também a transferência de n elétrons de B para A, de forma que a reação de oxidação e redução pode ser esboçada da seguinte forma:



onde os índices *ox* e *red* correspondem às formas oxidada e reduzida das espécies A e B, respectivamente. Assim, a espécie A é chamada de oxidante, uma vez que capta elétrons da espécie doadora B, que é o redutor.

Estas reações de oxidação/redução podem ser vistas como análogas às aquelas provenientes do conceito de ácido-base de *Brønsted-Lowry*⁽³⁾. Em ambos os casos, há a transferência de uma ou mais espécies carregadas de um doador para um receptor. Segundo este conceito, quando um ácido doa o próton, se torna uma base conjugada capaz de aceitar um próton novamente. Do mesmo modo, quando um redutor doa elétrons, torna-se um oxidante capaz de aceitar elétrons, podendo este ser chamado de oxidante conjugado.

Estas reações de oxidação/redução podem ser separadas em duas semirreações, que mostram quais espécies são reduzidas e oxidadas. Desta forma, para a equação 2.1, podemos escrever as semirreações de redução para a espécie A_{ox} (equação 2.2) e de oxidação para a espécie B_{red} (equação 2.3):



As reações de oxidação/redução podem processar-se não apenas em solução, com a transferência de elétrons ocorrendo em meio aquoso, mas também podem ocorrer em uma célula eletroquímica, com a introdução de eletrodos em contato com as soluções contendo espécies redutoras e oxidantes. As reações de oxidação/redução em uma célula ocorrem ao longo da interface eletrodo-solução, constituindo agora em reações eletródicas. Por meio da utilização de células eletroquímicas, essas reações podem ser investigadas sem que o oxidante e o redutor estejam em contato físico. A célula eletroquímica pode ser galvânica, quando a reação de oxidação/redução observada é espontânea, bem como eletrolítica, caso não seja espontânea.

Células eletroquímicas

A célula eletroquímica mais básica consiste em células, onde temos as soluções contendo A_{ox} e B_{red} em compartimentos separados, e em cada um há um eletrodo inerte imerso. Conectado a estes eletrodos temos um voltímetro, que mede a diferença de potencial que se estabelece assim que o circuito é

fechado. Por definição, o ânodo é o eletrodo em que se observa a oxidação de B_{red} , enquanto o cátodo é o eletrodo onde ocorre a redução de A_{ox} . Para que a célula se mantenha em funcionamento até que o equilíbrio seja atingido, é necessário empregar uma ponte salina para garantir o equilíbrio iônico na célula. Já na célula eletrolítica, é necessária a utilização de uma fonte externa de forma a induzir a reação eletroquímica em função do potencial aplicado.

Termodinâmica do potencial da célula

Para uma célula eletrolítica composta pelos reagentes da equação 2.1, podemos definir a constante de equilíbrio como:

$$K = \frac{(a_{A_{red}})_{eq} \cdot (a_{B_{ox}})_{eq}}{(a_{A_{ox}})_{eq} \cdot (a_{B_{red}})_{eq}} \quad (2.4)$$

onde (a) indica as atividades molares das espécies e o índice *eq* mostra que se tratam de quantidades em equilíbrio. Para sistemas reais de uma experiência, por exemplo, onde as quantidades são diferentes daquela do equilíbrio, podemos definir o coeficiente de atividade conforme a equação 2.5.

$$Q = \frac{(a_{A_{red}}) \cdot (a_{B_{ox}})}{(a_{A_{ox}}) \cdot (a_{B_{red}})} \quad (2.5)$$

Termodinamicamente a variação da energia livre ao longo de uma reação de oxidação/redução é de natureza elétrica, estando relacionada à própria força eletromotriz (f.e.m.) da célula por meio da expressão $\Delta G = -nF\Delta E_{cel}$, onde *n* é o número de elétrons transferidos por unidade de fórmula e *F* é a constante de *Faraday*. A partir desta expressão e sabendo que a variação da energia livre é dada por $\Delta G = RT \ln Q - RT \ln K$ ⁽⁴⁾, podemos obter o potencial da célula (E_{cel}), que é dada pela equação 2.6.

$$E_{cel} = \left[\left(\frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{A_{red}})_{eq}}{(a_{A_{ox}})_{eq}} \right) - \left(\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A_{red}}}{a_{A_{ox}}} \right) \right] + \left[\left(\frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{B_{red}})_{eq}}{(a_{B_{ox}})_{eq}} \right) - \left(\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{B_{red}}}{a_{B_{ox}}} \right) \right] \quad (2.6)$$

Por definição, o potencial padrão é definido por $E_A^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{A_{red}})_{eq}}{(a_{A_{ox}})_{eq}}$ e de forma similar para E_B^0 . Esta grandeza pode ser obtida construindo-se uma célula eletroquímica constituída por uma semicélula formada pelo eletrodo de referência de hidrogênio (*ENH*) e a outra pelo par redox, caso esta segunda semicélula seja composta por um eletrodo de metal e seu respectivo íon em solução, teremos o potencial padrão de eletrodo.

Para a célula eletroquímica em questão, podemos definir o potencial da célula de acordo com a equação a seguir:

$$E_{cel} = \left[E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A_{red}}}{a_{A_{ox}}} \right] - \left[E_B^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{B_{red}}}{a_{B_{ox}}} \right] \quad (2.7)$$

A partir da equação 2.7, é possível calcular o potencial para cada par em quaisquer condições experimentais. Em razão da dificuldade em se determinar experimentalmente os coeficientes de atividade para diversas espécies em solução, os potenciais padrão são geralmente substituídos pelos potenciais formais. Assim, para a semirreação 2.2 e considerando a atividade das espécies como $a_{A_{red}} = [A_{red}] \gamma_{A_{red}}$ e $a_{A_{ox}} = [A_{ox}] \gamma_{A_{ox}}$, onde γ é o coeficiente de atividade da espécie, temos:

$$E = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{red}] \gamma_{A_{red}}}{[A_{ox}] \gamma_{A_{ox}}} = E_A^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]} \quad (2.8)$$

De acordo como mostrado na equação 2.8, definimos $E_A^{0'}$ o potencial formal do par redox. Este valor é útil em eletroquímica, já que pode ser determinado experimentalmente com grande precisão e encontra-se disponível em diversas compilações. Porém, a força iônica, o pH e o solvente utilizado devem

ser indicados, visto que estes parâmetros refletem condições experimentais específicas, causando variações do potencial do par redox.

Tipos de correntes elétricas em solução

As espécies iônicas são transportadas do seio da solução para a superfície dos eletrodos por meio de três mecanismos distintos: a difusão, a convecção e a migração. Este fenômeno de transferência de massa até o eletrodo é governado pela equação de Nernst-Planck (equação 2.9), que pode ser escrita para transferência de massa em uma dimensão ao longo do eixo x como⁵:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (2.9)$$

onde: $J_i(x)$ é o fluxo da espécie i a uma distância x a partir da superfície ($\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-2}$); D_i é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); $\partial C_i(x)/\partial x$ é o gradiente de concentração a uma distância x ; $\partial \phi(x)/\partial x$ é o gradiente de potencial e $v(x)$ é a velocidade da espécie i (cm s^{-1}); Z_i e C_i são a carga e a concentração da espécie i .

Esses fenômenos de transporte de massa podem originar três tipos de correntes: i) A corrente de difusão, que surge em função do movimento da espécie de interesse devido ao gradiente de concentração, isto é, da região de alta concentração para a região de baixa concentração; ii) A corrente de convecção, que ocorre devido a movimentos físicos, tais como agitação, vibração (convecção forçada), gravidade (convecção natural) ou mudança de temperatura e; iii) A corrente de migração, que surge a partir dos movimentos das partículas ao longo de um campo elétrico⁽⁶⁾.

Na tabela 2.1, temos os tipos de corrente, envolvidos ou não em cada um dos métodos eletroquímicos.

Tabela 2.1 – Tipos de correntes em solução que ocorrem em alguns métodos eletroquímicos

Métodos Eletroquímicos	Tipos de Corrente
Potenciometria	Não há corrente ($i = 0$)
Conduímetria	Migração
Voltametria	Difusão
Coulometria	Difusão, migração e convecção

A seguir discutiremos mais particularmente cada uma das técnicas potenciométrica, condutimétrica, voltamétrica e coulométrica, que serão nos próximos capítulos ferramentas na caracterização de dispersões coloidais magnéticas.

2.2) Potenciometria

A potenciometria baseia-se num fenômeno de interface que ocorre entre o eletrodo e a solução, ou seja, é um método que não envolve passagem de corrente, sendo a medida realizada a partir de um potencial desenvolvido na célula eletroquímica.

A determinação potenciométrica do pH de uma solução é baseada na medida da diferença de potencial entre uma célula constituída por um eletrodo de vidro sensível à atividade dos íons hidrônio (H_3O^+) e um eletrodo de referência (prata-cloreto de prata, Ag/AgCl, ou calomelano).

O eletrodo de vidro é constituído de uma fina membrana de vidro seletivamente permeável ao íon hidrogênio. O potencial elétrico decorre de um complexo processo na interface da membrana vítrea: duas soluções com diferentes concentrações intercaladas por uma membrana de vidro geram uma difusão de prótons do lado mais concentrado para o mais diluído, o que estabelece uma diferença de potencial através da membrana. Essa diferença de potencial pode ser medida com o auxílio de eletrodos de referência e trata-se de uma função da relação das atividades do íon hidrogênio (a_1 e a_2) nas duas soluções. Como o processo é determinado termodinamicamente, esse potencial também dependerá da pressão e da temperatura. A 298 K e 1 atm, o potencial da membrana pode ser calculado pelo formalismo de Nernst ⁽⁷⁾:

$$E = K + 0,0592 \log \left(\frac{a_1}{a_2} \right) \quad (2.10)$$

onde K é o potencial assimétrico da membrana. Esse potencial é característico para cada membrana e varia lentamente com o tempo. As principais causas da existência do potencial assimétrico estão relacionadas às diferenças de tensão e composição química das faces da membrana.

A medida direta do pH é obtida após a calibração do aparelho (pHmetro) em faixas ácidas e básica, por meio de soluções tampão com pH's iguais a 4, 7 e 9.

2.3) Condutimetria

A determinação da condutividade elétrica (κ) de uma solução é feita indiretamente medindo-se o inverso de sua resistência, chamada de condutância (G), cuja unidade no SI é o siemens (S), e a constante da célula (c), que depende do arranjo experimental do condutímetro utilizado. Considerando a solução como um material homogêneo, sua resistência R pode ser calculada de acordo com a 2ª Lei de *Ohm* ^(8,9):

$$R = \rho \left(\frac{l}{A} \right) \quad (2.11)$$

onde ρ é a resistividade da dispersão, l é a distância entre as placas da célula condutimétrica e A é a área dessas placas. A condutividade é o inverso da resistividade e a constante da célula é igual à razão l/A . Desta forma, exprime-se κ como:

$$\kappa = G \cdot c \quad (2.12)$$

A constante da célula pode ser obtida para uma célula particular medindo-se a condutividade elétrica de uma solução padrão de condutividade conhecida.

A condutividade da solução depende da natureza dos eletrólitos envolvidos, principalmente do tamanho e da carga dos mesmos. Assim, a condutividade elétrica do meio é resultado da contribuição de todos os eletrólitos dissolvidos. As contribuições individuais das espécies são dadas por meio da condutividade molar específica (λ), cujos valores são tabelados:

Tabela 1 – Valores de condutividade molar específica para alguns íons a 20°C ¹⁰.

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

A condutância e a condutividade molar específica de uma solução aumentam linearmente com o aumento da concentração iônica, porque aumentam o número de íons por unidade de volume, ocorrendo o afastamento da linearidade a partir de concentrações acima de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, devido ao efeito das forças interiônicas, provenientes da atração entre os íons e o solvente.

Outro ponto, que pode causar desvios da condutância é a temperatura, pois com o aumento da temperatura há o aumento da energia cinética dos íons, aumentando a sua mobilidade e conseqüentemente aumenta, assim, a condutância como, também, a condutividade molar específica da solução.

2.4) Voltametria

2.4.1) Princípios gerais

A voltametria é uma técnica eletroquímica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a fina camada de solução adjacente a essa superfície. É uma técnica que trabalha a potencial controlado e tem como objetivo obter uma corrente elétrica que será relacionada com a concentração da amostra de interesse. Esta corrente é obtida pelo monitoramento da transferência de elétrons entre a amostra e o eletrodo de trabalho durante as reações de oxidação/redução, que ocorrem durante a variação do potencial. A velocidade com que essas reações ocorrem é governada pelo transporte de massa, que é o transporte da amostra do seio da solução para a superfície do eletrodo, mas precisamente até a camada de difusão (dupla camada elétrica), sendo que esta etapa depende da geometria do eletrodo, se o eletrodo está ou não em movimento dentro da solução e da velocidade de agitação da solução. Essas reações podem ocorrer em 7 etapas como visto no esquema da figura 2.2⁽⁵⁾: i) Transporte dos reagentes até o eletrodo (etapa 1 ou 7); ii) Reação química na camada de solução adjacente ao eletrodo (etapa 6); iii) Adsorção dos reagentes no eletrodo (etapa 2 ou 3); iv) Transferência de elétrons (etapa 4); v) Dessorção dos produtos do eletrodo (etapa 2 ou 3); vi) Reação química na camada de solução adjacente ao eletrodo (etapa 6); vii) Transporte dos produtos para o seio da solução (etapa 1 ou 7).

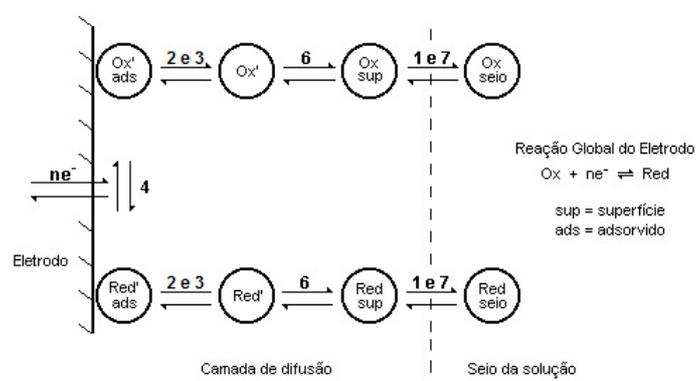


Figura 2.2 - Etapas de uma reação de oxidação/redução no eletrodo

As etapas 2 a 6 são bastante rápidas e a velocidade da reação é governada pelo transporte de massa, sendo que esta etapa depende da geometria do eletrodo, se o eletrodo está ou não em movimento dentro da solução e da velocidade de agitação.

Na voltametria, a corrente de interesse é a de difusão (Ver seção 2.1), já a contribuição do transporte de massa por migração é eliminada por adição de um excesso de um eletrólito de suporte. Quanto a convecção, sua contribuição é minimizada deixando a solução em repouso durante a varredura do potencial. Assim, a corrente é dada apenas pela contribuição da difusão da espécie eletroativa e a equação de Nernst-Planck (equação 2.9) é reescrita apenas em termos do gradiente de concentração.

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} = -D_i \frac{(C_i - C_i^0)}{\delta} \quad (2.13)$$

onde: C_i e C_i^0 são as concentrações das espécies eletroativas no seio da solução e na superfície do eletrodo, respectivamente; D_i é o coeficiente de difusão e δ é a espessura da camada de difusão.

Quando se estabelece um equilíbrio junto ao eletrodo, a velocidade de eletrólise dos íons será igual à velocidade de chegada dos mesmos ao eletrodo; nesse caso, a velocidade de eletrólise dos íons será dada por $\frac{i}{nFA}$. Expressando o fluxo (equação 2.13) em termos de densidade de corrente elétrica $\frac{i}{A}$, a corrente limite de difusão será dada por:

$$i_{\text{lim}} = \frac{nFADC_i}{\delta} \quad (2.14)$$

A equação 2.14 mostra que a corrente limite é diretamente proporcional à concentração da espécie eletroativa e decresce com o aumento da espessura da camada de difusão. Na figura 2.3 mostramos um voltamograma de varre-

dura linear para a redução de uma espécie qualquer, com forma sigmoidal, de onde podemos tirar algumas informações importantes, como a corrente limite (letra b), que é limitada pela chegada do analito à superfície do eletrodo pelos processos de transporte de massa. Também, podemos obter o potencial de meia-onda (letra a), que é característico para cada uma das espécies eletroativas e é definido como o potencial no qual a corrente é igual à metade da corrente limite. E por fim, temos a corrente residual (letra c) que é devida às reações de oxidação/redução de outras espécies presentes na solução, da decomposição do eletrólito de suporte e de reações do próprio eletrodo de trabalho.

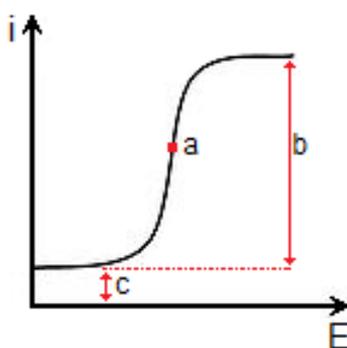


Figura 2.3 - Voltamograma de varredura linear

2.4.2) Técnicas voltamétricas

Nos aparelhos voltamétricos modernos o potencial é aplicado entre o eletrodo de trabalho e o de referência, promovendo a oxidação ou redução da espécie eletroativa, o que faz aparecer uma corrente, que flui entre os eletrodos de trabalho e auxiliar, cuja intensidade é medida. Esta corrente é o resultado de várias componentes, dentre as quais as mais importantes do ponto de vista eletroanalítico são: a corrente faradáica (i_F) e a corrente capacitiva (i_C)⁽¹¹⁾.

A corrente faradáica é o resultado de transformações químicas, que ocorrem na superfície do eletrodo e pode ser usada na determinação de parâmetros termodinâmicos e cinéticos de um sistema. Essa componente faradáica é diretamente proporcional à concentração da espécie eletroativa no seio da solução. Já a corrente capacitiva não está relacionada a reações eletroquímicas.

cas e não depende da concentração da espécie eletroativa, sendo a corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica (como em um capacitor) existente na interface eletrodo-solução. Para baixas concentrações do analito a componente capacitiva pode ser maior que a componente faradáica, ocasionando distorção do sinal analítico e dificultando a determinação da corrente total, sendo necessário eliminar ou minimizar a sua contribuição.

Com o advento das técnicas de pulso conseguiram-se melhorias significativas na razão sinal-ruído, pois a corrente capacitiva decai mais rapidamente do que a corrente faradáica ao longo do pulso. Durante a aplicação do pulso, a corrente faradáica decai em função da raiz quadrada do tempo ⁽¹¹⁾:

$$i_F = k \cdot t^{-1/2} \quad (2.15)$$

A corrente capacitiva decai de acordo com uma função exponencial do tempo abaixo ⁽¹¹⁾:

$$i_C = k_1 \cdot e^{-t/k_2} \quad (2.16)$$

onde: $K_1 = \Delta E / R_s$ e $K_2 = R_s \cdot C \cdot A$

(R_s é a resistência; C a capacitância e A a área do eletrodo)

Diferentemente do que ocorre na técnica de varredura linear, onde a leitura da corrente é medida continuamente durante a aplicação do potencial, nas técnicas de pulso, a leitura é feita apenas ao final do pulso. Assim, como a função exponencial, que representa a corrente capacitiva, decai mais rapidamente do que a função polinomial, que define o comportamento da corrente faradáica, depois de determinado tempo da aplicação do pulso, a contribuição da corrente capacitiva é minimizada (Figura 2.4):

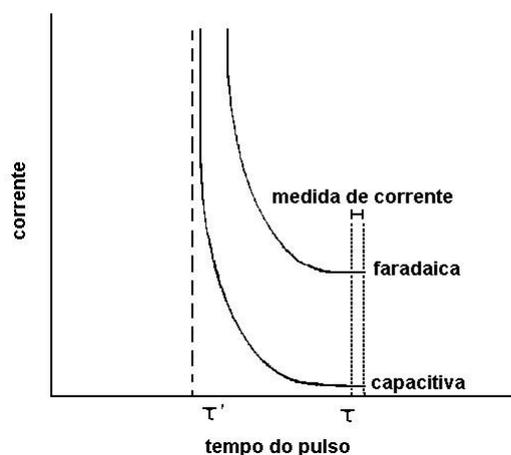


Figura 2.4 - Decaimento das corrente capacitiva e faradáica durante aplicação de um pulso

Além dessas duas componentes, faradáica e capacitiva, a corrente total observada durante um experimento voltamétrico tem a contribuição da corrente residual. Todavia o limite de detecção e a precisão do método são influenciados pela incerteza na medição da corrente do analito, causada pela interferência da corrente residual. Assim, a corrente residual deverá ser subtraída da corrente total, usando amostras em branco e/ou por técnicas voltamétricas subtraativas⁽¹²⁾, de modo a alcançar melhores resultados.

Voltametria de pulso diferencial (DPV)

A figura 2.5 mostra o sinal de excitação na voltametria de pulso diferencial, que consiste em pequenos pulsos sobrepostos sob uma rampa linear de potencial, onde cada pulso tem duração aproximada de 60 ms. A corrente é medida 17 ms antes da aplicação do pulso e durante os últimos 17 ms do pulso. O sinal analítico obtido é a diferença entre essas duas correntes.

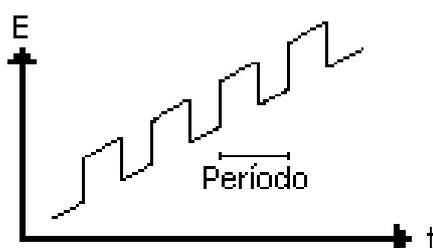


Figura 2.5 - Sinal de excitação na voltametria de pulso diferencial

Esta técnica permite a detecção de concentrações da ordem de 10^{-8} mol L^{-1} (13). Pode-se, também, distinguir espécies com potencial redox similares, picos com separações de 50 mV podem se diferenciados. A desvantagem desta técnica é a baixa velocidade de varredura da ordem de 10 mV s^{-1} .

Voltametria de onda quadrada (SWV)

A excitação do sinal na voltametria de onda quadrada (figura 2.6c) consiste em uma onda-quadrada de determinada amplitude (E_{sw}) (figura 2.6b) superposta sobre uma “escada” de potencial (figura 2.6a). Um ciclo completo (período, τ) da onda quadrada ocorre a cada degrau da “escada”, com aumento gradativo do potencial (ΔE_s).

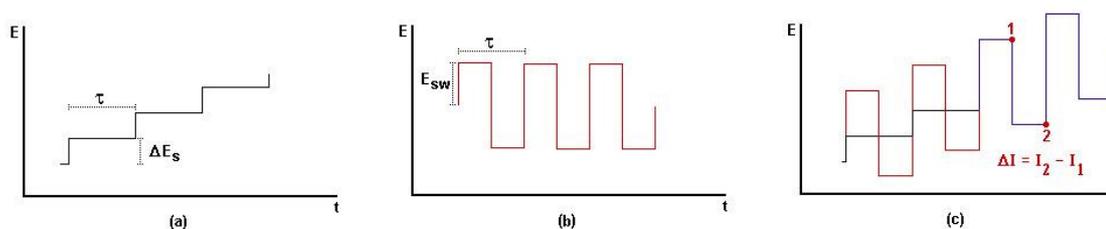


Figura 2.6 - Sinal de excitação da voltametria de onda quadrada

A corrente é medida no fim de cada pulso durante um determinado intervalo de tempo. A corrente do pulso catódico é referida como corrente direta ou catódica. A corrente referente ao pulso anódico é chamada corrente reversa ou anódica. O sinal analítico é a diferença entre essas duas correntes e é chamada corrente diferencial ou líquida (Δi) (figura 2.7), ou seja, $\Delta i = i_{anódica} - i_{catódica}$.

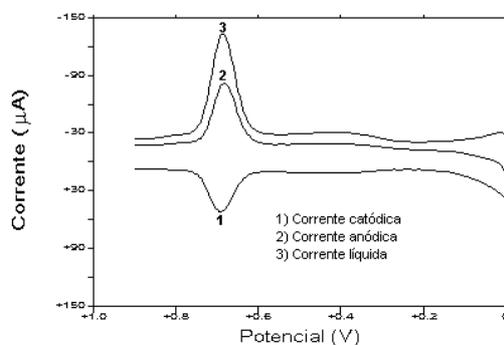


Figura 2.7 - Voltamograma de onda quadrada, mostrado as correntes: (1) catódica, (2) anódica e (3) líquida

O pulso anódico provoca a reoxidação do produto obtido do pulso catódico, que incrementa o limite de detecção da técnica, chegando a valores da ordem de 10^{-11} mol L⁻¹. Assim, voltametria de onda quadrada pode fornecer correntes quatro vezes mais altas do que em experimentos semelhantes de pulso diferencial. Sua alta sensibilidade resulta do fato da corrente líquida, ser a soma das correntes anódica e catódica e de uma efetiva discriminação da corrente capacitiva. Outra grande vantagem desta técnica em relação às demais é a alta velocidade de varredura que ela pode alcançar, com valores acima de 1 V s^{-1} (14).

2.4.3) Interferência do oxigênio

Em estudos na faixa catódica, há a necessidade da remoção do oxigênio atmosférico (O₂) dissolvido nas soluções. Uma vez que o O₂ é eletroativo, ele produzirá dois picos voltamétricos nessa faixa, com potenciais de meia-onda de -0,05 e -1,00 V (vs ESC). O 1º pico deve-se a redução do oxigênio:



É o 2º pico é devido a posterior redução do H₂O₂:



Assim, a presença de O₂ produzirá uma corrente de fundo alta, a qual mascarará a corrente produzida pela espécie eletroativa de interesse, sendo necessária à remoção do O₂ dissolvido na solução antes da varredura do potencial. A remoção geralmente é feita pelo borbulhamento de um gás inerte (não eletroativo) através da solução.

2.5) Coulometria

O princípio por trás de um experimento de coulometria é bastante simples. Se apenas a amostra de interesse estiver presente, então, o potencial é fixado em um valor suficientemente negativo para provocar a redução do analito e o potencial é mantido neste valor até que somente a espécie reduzida esteja presente em solução.

A coulometria não é o método mais seletivo ou rápido, contudo é bastante preciso e exato. Não requer calibração com padrões e a quantidade medida, no caso a carga elétrica, pode ser derivada das Leis de Faraday. A carga total que é gerada durante o experimento coulométrico (Q) será relacionada ao número de elétrons transferidos por molécula (n) e a quantidade de matéria da espécie oxidada (N) por meio das leis de Faraday:

$$Q = nFN \quad (2.19)$$

onde: F é a constante de Faraday.

Portanto, se o número de elétrons transferidos ou a quantidade de matéria da espécie é conhecido, o outro pode ser determinado. Deste modo, a coulometria tanto pode ter aplicações analíticas, como ser usada para fins sintéticos. Os primeiros trabalhos sobre coulometria foram publicados em 1938⁽¹⁵⁾ e diversas aplicações da coulometria foram descritas ao longo do tempo, não apenas análises quantitativas, como na determinação da camada de cobre sobre materiais a base de rutênio⁽¹⁶⁾, mas também no estudo da estrutura de nanopartículas, como é o caso do trabalho de Nakagawa e colaboradores⁽¹⁷⁾, onde se usou a coulometria a potencial controlado para mostrar que todos os átomos de irídio presentes no IrO_x (óxido de irídio) eram eletroativos.

A célula utilizada na coulometria é bastante diferente das usadas nos experimentos de voltametria, em que apenas uma pequena fração da molécula ou íon é eletrolisada. Na coulometria, a eletrólise é exaustiva, ou seja, ocorre

durante um período de tempo suficiente para assegurar a total conversão do analito em uma espécie com um novo estado de oxidação, por meio de reações de redução ou de oxidação.

A eletrólise é reforçada através de um eletrodo de trabalho com grande área superficial (rede de platina ou de carbono vítreo reticulado ou poço de mercúrio) e um eletrodo auxiliar, também, com grande superfície para a corrente fluir pela solução. Além disso, a solução deve ser agitada para aumentar o transporte de massa por convecção. Outro ponto importante é isolar o eletrodo auxiliar da solução, por meio de um material semipermeável, a fim de evitar que as espécies reduzidas sejam novamente oxidadas no eletrodo auxiliar. Esse material deve ser escolhido com cuidado, pois materiais de alta resistência elétrica podem afetar a eficiência da eletrólise.

Antes de um experimento de coulometria ser executado, um potencial de redução adequado deve ser escolhido e esse é cerca de 0,3 V mais negativo do que o potencial redox da espécie a ser analisada, que pode ser determinado por voltametria. No entanto, nem sempre é possível usar um potencial muito distante do potencial redox, devido à eletrólise de outras espécies eletroativas. Já o fim da eletrólise é determinado quando a corrente final é da ordem de 1% da corrente inicial ou quando a corrente se estabiliza. Os resultados da coulometria são dados na forma de uma curva corrente (A) versus tempo (s), a partir do qual se pode calcular a carga total que fluiu pela solução.

Assim como apresentado na figura 2.1, a coulometria pode ser aplicada de dois modos diferentes: a) a corrente constante e b) a potencial constante.

Coulometria a corrente constante

Nesse método a eletrólise de uma substância a ser determinada ocorre mantendo-se a corrente constante, até o fim da reação, onde o ponto final da reação é determinado pelo uso de indicador convenientemente escolhido. A quantidade total de eletricidade que circulou é calculada pelo produto da corrente (em amperes) pelo tempo (em segundo) (eq. 2.20).

$$Q = I \times t \quad (2.20)$$

Coulometria a potencial controlado

O potencial do eletrodo de trabalho é mantido em um valor fixo até que a reação se complete e mede-se a quantidade de eletricidade requerida para completar a reação. Na eletrólise com potencial controlado, a corrente decresce exponencialmente em função do tempo.

$$I_t = I_0 e^{-kt} \quad (2.21)$$

onde: I_0 é a corrente inicial; I_t é a corrente no instante t e k é uma constante. A corrente diminui até próximo de zero ou até uma corrente residual constante, que é devida ao eletrólito de suporte.

Uma curva típica de um experimento de coulometria a potencial controlado é mostrada na figura 2.8.

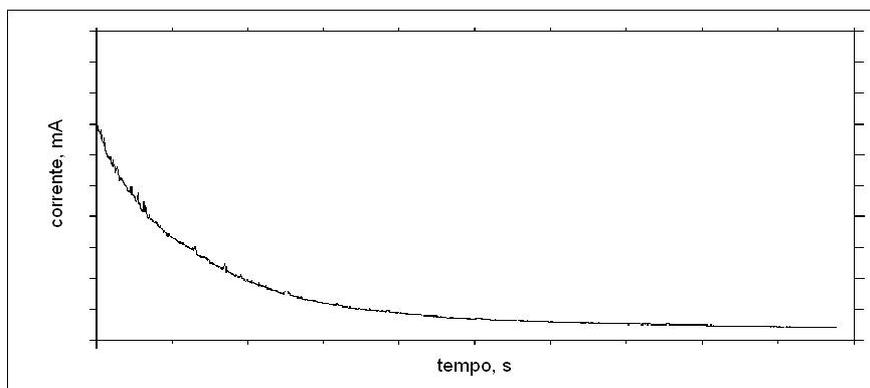


Figura 2.8 – Mudanças na corrente durante uma eletrólise a potencial controlado

A área sob a curva da corrente versus o tempo fornece a quantidade de carga (em Coulombs) que circula na célula coulométrica e pode ser representada pela seguinte relação:

$$Q = \int_0^t I_t dt \quad (2.22)$$

onde: Q é a quantidade de carga e I_t é a corrente no instante t.

Além das aplicações quantitativas, tais como a determinação de nitrito⁽¹⁸⁾ e a determinação de cromo e cobre simultaneamente⁽¹⁹⁾, a coulometria a potencial controlado pode ser usada para determinar a quantidade exata de um metal depositado sobre a superfície de partículas^(20,21).

Referências Bibliográficas

- ¹ Campbell, F.W.; Compton, R.G.; *Analytical and Bioanalytical Chemistry*; **2010**, 396, 241.
- ² Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A.; *Principles of Instrumental Analysis*; USA; Harcourt Brace College Publishers; **1998**.
- ³ Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.; *Fundamentals of Analytical Chemistry* Harcourt College Publishers, Orlando, **1996**
- ⁴ Ewing, G.W.; *Métodos Instrumentais de Análise Química*, Vol. 1, Edgard Blücher, São Paulo, **1972**
- ⁵ Bard, A.J.; Faulkner, L.R.; *Electrochemical Methods*; Wiley; New York; **2001**.
- ⁶ Wang, J.; *Analytical Electrochemistry*; New York; VHC; **1994**.
- ⁷ Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.; *Fundamentals of Analytical Chemistry* Prentice-Hall; USA, **1996**.
- ⁸ Willard, H.; Merritt, L.; Dean, J.A.; *Instrumental Methods of Analysis*, USA, **1974**.
- ⁹ Ohweiler, O.A.; *Química Analítica Quantitativa*, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, **1974**.
- ¹⁰ Dean, J.A. (Editor); *Lange's Handbook of Chemistry*, Mc-Graw-Hill Book Company, New York, **1973**.
- ¹¹ Zoski, C.G.; *Journal of Chemical Education*; **1986**, 63(10), 910.
- ¹² Wang, J.; *Stripping Analysis - Principles, Instrumentation and Applications*; New York; VCH; **1985**
- ¹³ Gustavsson, I.; *J. Electroanal. Chem.*; **1986**, 214, 31.
- ¹⁴ Osteryoung, J.G.; Osteryoung, R.A.; *Analytical Chemistry*; **1985**, 57(1), 101A.
- ¹⁵ Szebelledy, L.; Somogyi, Z.; *Z. Anal. Chem.*; **1938**, 112, 313.
- ¹⁶ Gebregziabihier, D.K.; Kim, Y.G.; Thambidurai, C.; Ivanova, V.; Haumesser, P.H.; Stickney, J.L.; *J. Crystal Grow.*, **2010**, 312(8), 1271.
- ¹⁷ Nakagawa T; Bjorge NS; Murray RW; *J. American Chemical Society*; **2009**, 131, 15578.
- ¹⁸ Harrar, J.E.; *Analytical Chemistry*, **1971**, 43, 143.
- ¹⁹ Markova, I.V.; *Journal of Analytical Chemistry*, **2001**, 56, 859.
- ²⁰ Bright, R.M.; Walter, D.G.; Musick, M.D.; Jackson, M.A.; Allison, K.J.; Natan, M.J.; *Langmuir*, **1996**, 12, 810.
- ²¹ Kortz, U; Savelieff, M.G.; Bassil, B.S.; Keita, B; Nadjjo, L.; *Inorg. Chem.*; **2002**, 41, 783.

Estudo dos equilíbrios do tipo ácido-base de Brønsted-Lowry envolvidos na estabilidade coloidal de um EDL-MF/F-MF por potenciometria/conductimetria

3.1) Introdução

A estabilidade dos colóides magnéticos aquosos depende de um complexo balanço entre forças atrativas de curto alcance, que tendem a desestabilizar o sistema, e forças repulsivas de longo alcance, que, por outro lado, tendem a estabilizá-lo⁽¹⁾. Diversos outros parâmetros podem influenciar essa estabilidade, dentre os quais podemos destacar: dimensão e morfologia das nanopartículas, composição química de sua superfície, força iônica da dispersão e pH do meio. Assim, como já visto na Seção 1.2, as nanopartículas constituintes do EDL-MF e F-MF são estabilizadas, devido dentre outros aspectos, à repulsão eletrostática entre suas superfícies que estão carregadas com cargas de mesmo sinal. No decorrer deste capítulo, investigaremos o processo de geração de carga superficial nos fluidos magnéticos do tipo EDL-MF e F-MF, bem como a determinação da densidade superficial de carga. Finalmente, discutiremos, à luz dos resultados experimentais, o diagrama de fase pH dependente e os domínios de estabilidade coloidal das amostras empregando cálculos semiempíricos do potencial de interação de par entre as nanopartículas.

3.2) Origem da carga superficial em colóides convencionais

Dentre os mecanismos de geração de carga na superfície de partículas em meios dispersos os mais importantes são⁽²⁾: a) ionização ou dissociação de grupos funcionais superficiais e b) adsorção de íons à superfície.

A geração de carga superficial nas partículas por ionização ou dissociação dos grupos situados na superfície é mais comumente observada em sistemas compostos por ácidos orgânicos, aminas e óxidos⁽³⁾. O processo de adsorção, em colóides convencionais, ocorre principalmente por meio da

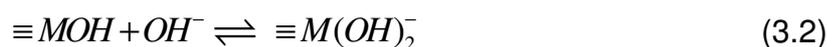
quimiossorção de ácidos carboxílicos em meio aquoso, e posterior protólise do grupo carboxila, o que origina uma carga na superfície da partícula⁽⁴⁾.

A carga final da superfície é balanceada por uma camada de íons com carga contrária, (contraíons), originando a dupla camada elétrica. De acordo com o modelo de *Stern-Grahame*⁽²⁾, os contraíons distribuem-se em duas regiões distintas: uma delas mais próxima à superfície (dupla camada compacta) e outra mais afastada, denominada de região difusa, cuja extensão é determinada pelo comprimento de Debye. Na dupla camada compacta há duas sub-regiões, uma delimitada pelos contraíons adsorvidos à superfície e outra pelos contraíons solvatados. Em dispersões com eletrólitos, ainda podemos ter os coíons, que são íons de mesma carga da superfície.

Em dispersões coloidais aquosas de partículas de óxidos metálicos, o formalismo usualmente associado à origem da carga superficial relaciona-se a fenômenos de adsorção e dessorção superficial das espécies H^+ e OH^- (íons determinantes do potencial)^(5,6,7,8). Nessa abordagem, assume-se que no processo de síntese das partículas a superfície do óxido é quimiossorvida por moléculas de água, por reações de aquação, de acordo com o equilíbrio genérico a seguir, em que M é o metal superficial⁹:



A ionização dos grupos superficiais conduz à formação de grupos hidroxil ($\equiv MOH$), de forma que a densidade superficial de carga é gerada de acordo com os equilíbrios de adsorção a seguir⁽¹⁰⁾:



A partir do formalismo anterior, infere-se que a superfície da partícula mostra-se carregada negativamente em meio básico e positivamente em meio

ácido. Esse resultado confirma as observações experimentais em que são obtidos sóis estáveis apenas em meios ácidos ou básicos. Em regiões próximas a neutralidade ou nas imediações do ponto de carga nula (PCN), em que predomina o grupo superficial $\equiv MOH$, ocorre coagulação das nanopartículas e conseqüente desestabilização do sistema coloidal.

3.3) Origem da carga superficial em colóides magnéticos

Diferentemente do formalismo de quimiossorção frequentemente aplicado aos colóides convencionais, no caso de nanocolóides magnéticos do tipo EDL, admite-se que a carga superficial das partículas resulta de um mecanismo de transferência de prótons entre os grupos superficiais e o seio da dispersão, por meio de reações de hidrólise, de acordo com equilíbrios⁽¹¹⁾:



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

A figura 3.1⁽¹³⁾ traz uma representação esquemática da superfície da partícula de EDL-MF, que visa a ilustrar a dependência da carga superficial com o pH da dispersão: em (a) meio fortemente ácido (os sítios superficiais encontram-se predominantemente protonados), (b) meio neutro (maior parte dos sítios são anfóteros) e (c) meio fortemente básico (os sítios encontram-se

predominantemente desprotonados). Tanto (a) quanto (c) representam zonas onde o EDL-MF é um sol estável. Em meio neutro, a densidade superficial de carga tende a zero, o que favorece a coagulação das partículas.

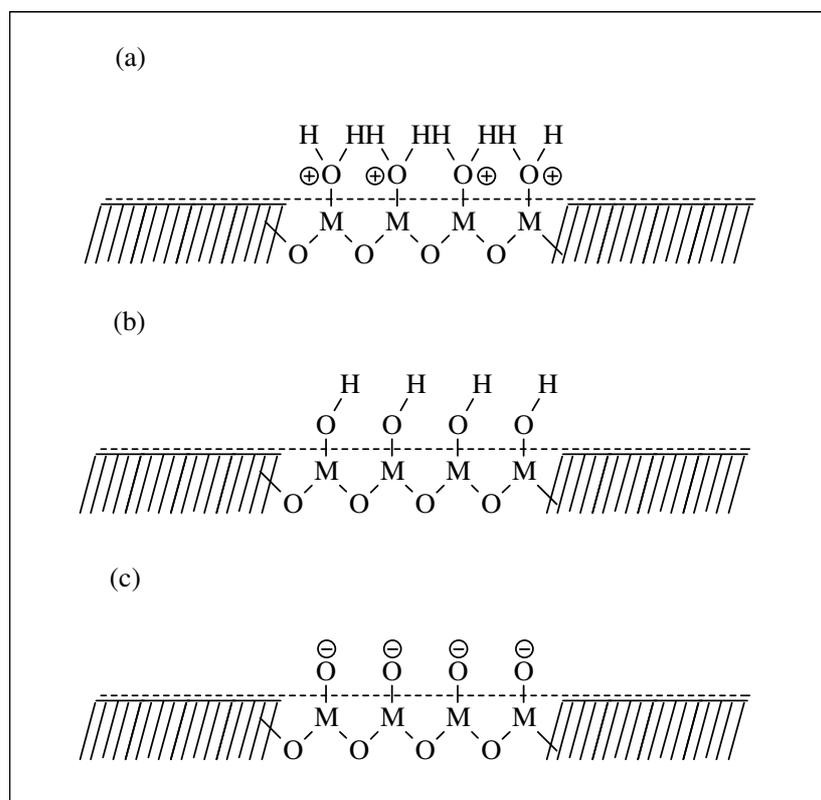


Figura 3.1 - Representação esquemática da configuração dos sítios da superfície da nanopartícula em função do pH do meio, de acordo com o modelo Two-pK¹³.

3.4) Determinação da densidade superficial de carga em colóides magnéticos

A determinação da densidade superficial de carga das nanopartículas de EDL-MF vem ganhando importância com vários estudos publicados ultimamente. Os primeiros trabalhos a respeito da determinação superficial de carga usaram titulações potenciométricas indiretas do tipo ácido-base em meios com diferentes forças iônicas^(14,15). Posteriormente, Campos e colaboradores fizeram uso de titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas para o cálculo da densidade superficial de colóides magnéticos de modo inédito¹¹.

3.5) Titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas na resolução de sistemas complexos do tipo EDL-MF

Na figura 3.2, mostramos uma curva de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas obtida para uma amostra de EDL-MF à base de ferrita de manganês ($d_{RX} = 9,1 \text{ nm}$, $\phi = 1,0\%$).

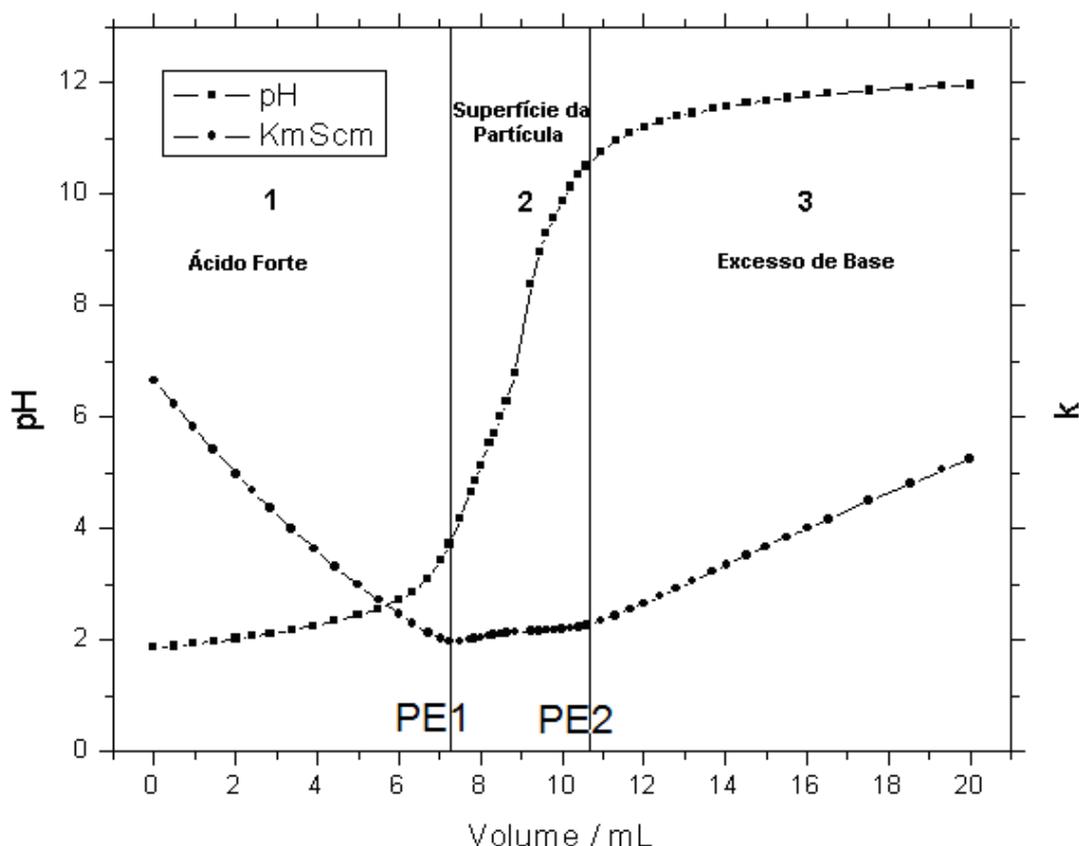


Figura 3.2 - Curva típica de titulação potenciométrica-condutimétrica simultânea em amostra de EDL-MF

O perfil da curva potenciométrica apresenta o mesmo comportamento geral de uma mistura de ácidos forte e ácido diprótico, onde podemos observar três regiões distintas: a 1ª correspondendo à titulação do ácido forte (seio da dispersão coloidal), a 3ª correspondendo ao excesso de base e a 2ª característica de um ácido fraco, que se refere à superfície da partícula. A partir da determinação dos pontos de equivalência (PE1 e PE2), realizada pela extrapolação das porções lineares da curva condutimétrica⁽¹⁶⁾, pode-se calcular

a concentração de sítios superficiais carregados. Com o auxílio da equação de Henderson–Hasselbalch determinam-se os pK's da superfície, segundo o modelo de 2-pK. Finalmente, levando-se em conta o volume da dispersão coloidal, a área total das nanopartículas e a constante de Faraday é possível determinar o valor de saturação densidade superficial de carga das nanopartículas.

3.6) Estudo da pH-dependência da densidade superficial de carga

Considerando os equilíbrios químicos 3.4 e 3.5, a densidade superficial de carga das nanopartículas de um EDL-MF (σ_0) pode ser calculada em termos das concentrações dos sítios superficiais carregados:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} V ([MOH_2^+ - [MO^-]]) \quad (3.6)$$

em que F é a constante de Faraday, A é a área total da superfície das partículas e V é o volume da dispersão coloidal.

Ainda, a partir de um tratamento matemático exato⁽¹⁷⁾, é possível deduzir uma expressão para o cálculo da densidade superficial de carga em função do pH¹¹:

$$\sigma_0(pH) = \frac{F}{A} V \left(\frac{10^{-2pH} - 10^{-(pK_1+pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH+pK_2)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}} \right) C_T \quad (3.7)$$

em que C_T é a concentração total de sítios superficiais.

Na figura 3.3, empregamos a equação 3.7 para mostrar a dependência da densidade superficial de carga em função do pH no caso de uma amostra de EDL-MF à base de ferrita de manganês (QMnO4). Como se pode observar, em meio neutro a densidade de carga tende a zero, enquanto para $pH \leq 3,0$ e $pH \geq 11$ é alcançado seu o valor de saturação ($|\sigma_0^{SAT}| = 0,23 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$).

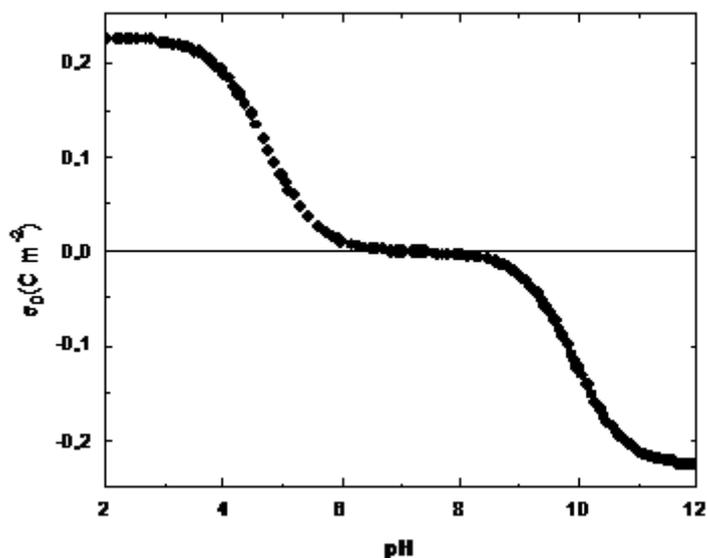


Figura 3.3 - Densidade superficial de carga em função do pH

Na figura 3.4, mostramos o diagrama de especiação dos sítios superficiais das nanopartículas, que ilustra seus domínios de protonação. Em pH's extremos ($\text{pH} \leq 3,0$ ou $\text{pH} \geq 11$) a superfície da partícula está saturada em carga. Nas faixas de pH próximas aos valores de $\text{pK}'\text{s}$, mostra-se a coexistência de sítios carregados e neutros. Já na região de neutralidade, a fração molar dos sítios superficiais carregados decresce abruptamente, de forma que a partícula apresenta carga total nula.

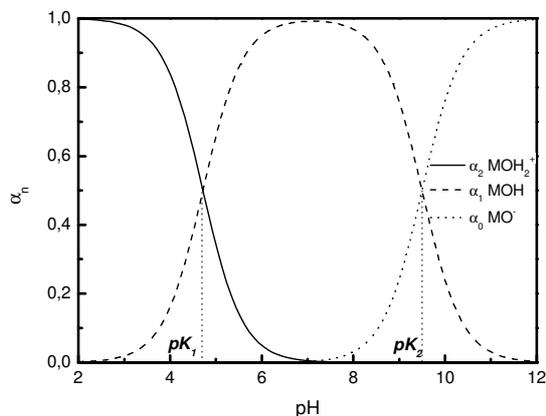


Figura 3.4 - Diagrama de especiação do EDL-MF

Novamente, é importante ressaltar que esses resultados estão de acordo com observações experimentais que mostram os EDL-MF estáveis em pH's ácido ou básico, para valores convenientes de força iônica e que coagulam em pH neutro, visto a ausência de carga elétrica superficial nessa faixa de pH.

3.7) Investigação das transições de fase pH-dependentes em EDL-MF

As interações interpartícula em nanocolóides magnéticos têm sido matéria de estudo e de grande interesse na área de fluidos complexos, sobretudo por sua importância em aplicações biomédicas, industriais e ambientais. Neste caminho, muitos aspectos do comportamento dos colóides magnéticos têm sido explorados tanto por medidas experimentais, quanto por cálculos teóricos.

Os sistemas onde as interações interpartículas podem ser totalmente descritos apenas por forças de van der Waals são raros e limitados⁽¹⁸⁾. Em contrapartida, em EDL-MF há um balanço de forças entre interações atrativas de curto alcance com interações repulsivas de longo alcance, que resulta em um complexo diagrama de energia. Recentemente⁽¹⁹⁾, foi proposto um potencial DLVO estendido (X-DLVO) para simular semiempiricamente as interações interpartícula em EDL-MF, o qual considera a superposição dos potenciais: repulsivo eletrostático e atrativo de van der Waals ao termo de interação magnética. Na expressão do componente repulsivo eletrostático do potencial de par levaram-se em conta os resultados experimentais da pH-dependência da carga superficial das nanopartículas, de acordo com o formalismo de Poisson-Boltzmann⁽²⁰⁾. As interações de van der Waals foram contabilizadas desconsiderando efeitos de retardamento e empregando um valor tabelado para a constante de Hamaker, calculado a partir de um sistema de partículas de óxidos de ferro em meio aquoso⁽²¹⁾. Finalmente, o componente de interação magnética foi calculado considerando-se um par de esferas rígidas e idênticas em que, nas condições experimentais (baixa fração volumétrica), foi assumido como globalmente atrativo e isotrópico.

A figura 3.5 exibe o perfil do potencial X-DLVO semiempírico calculado em função da distância entre partículas. As interações das nanopartículas do EDL-MF podem causar instabilidade coloidal no primeiro mínimo de energia, estabilidade cinética no segundo mínimo de energia (*inset* da figura) ou estabilidade termodinâmica, se uma barreira de energia suficientemente alta estiver presente. Experimentalmente, transições de fase fluido-sólido podem ser evidenciadas variando a força iônica ou pH da dispersão, sob temperatura constante e na ausência de um campo magnético externo^(22,23). Isto corresponde a monitorar a taxa de blindagem da dupla camada elétrica e a densidade superficial de carga das nanopartículas, respectivamente. Com a aplicação de um campo magnético externo ou a diminuição da temperatura da dispersão coloidal, tais tipos de transições de fase também podem ser observadas^(24,25).

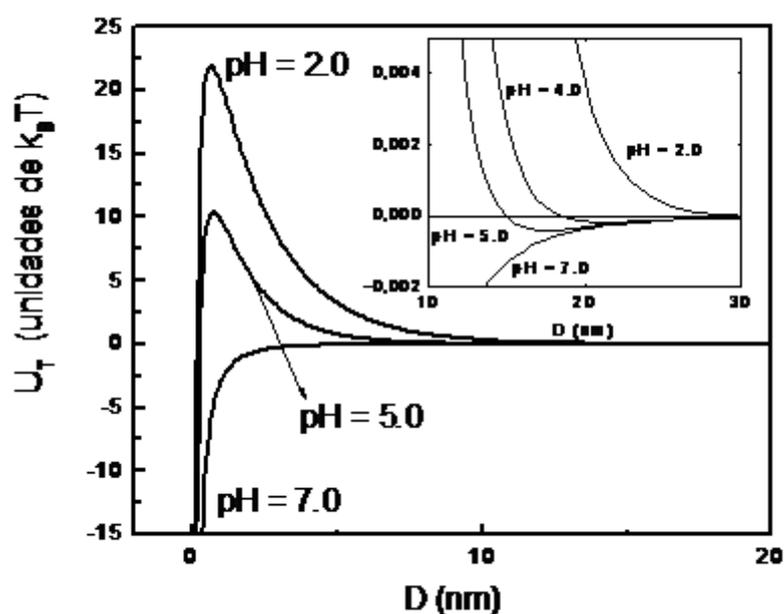


Figura 3.5 - Perfis do potencial de interação de Par (U_T) calculados em diferentes condições de pH em que K_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta

Observações experimentais^(26,27) destacam que nas regiões de saturação da densidade de carga o colóide magnético do tipo EDL apresenta-se como um sol estável (figura 3.6A). Já nas regiões de pH intermediárias entre a zona de saturação e a de neutralidade, o sistema sofre uma transição de fase, originando um gel de característica tixotrópica. O colóide magnético apresenta

um aumento significativo de viscosidade de modo que não se observa escoamento quando colocado num tubo de ensaio e inclinado (figura 3.6B). Neste tipo de gelificação, uma sensível e contínua agitação do tubo promove o sistema à fase líquida. Entretanto, num curto intervalo de tempo (cerca de 1 minuto) a fase gel é regenerada. Em regiões de pH próximas à neutralidade, a dispersão coloidal magnética coagula rapidamente sendo possível visualizar uma separação de fase macroscópica com uma aparente fase aquosa sobrenadante (figura 3.6C).

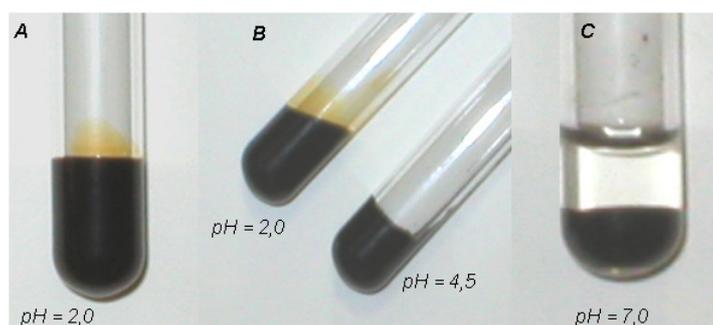


Figura 3.6 - Evidências das transições de fase observadas na elaboração de diagrama de fase pH-dependente

Estudos recentes ^(28,29) destacam que as linhas de transição de fase em função do pH, caracterizadas experimentalmente, estão fortemente relacionadas ao valor de densidade superficial de carga das nanopartículas. A figura 3.7 ⁽²⁹⁾ mostra a altura da barreira de energia (W) obtida pelos cálculos semiempíricos em função do pH da dispersão bem como a variação da carga superficial das nanopartículas.

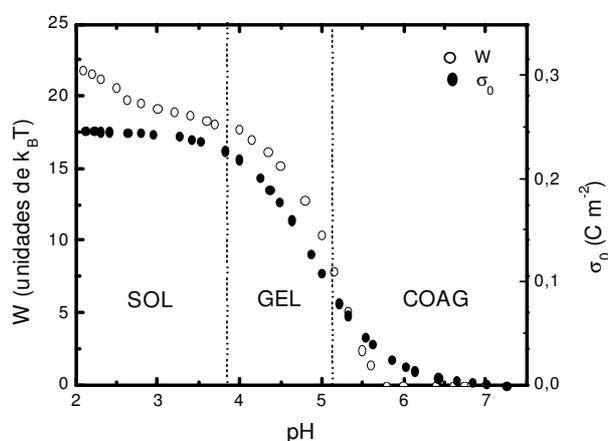


Figura 3.7 - Linhas de transição de fase a pH-dependentes

Como se pode notar, em pH baixo a fase sol é mantida devido a uma alta barreira de energia ($18 k_B T \leq W \leq 22 k_B T$) relacionada ao valor de saturação da densidade superficial de carga. Nessa região, a superfície das nanopartículas está completamente carregada, o que corresponde à situação de máxima repulsão. Aumentando-se o pH, é observada uma redução da carga da partícula e em seguida de W , em decorrência da neutralização de parte dos sítios superficiais carregados. Na faixa de pH entre 3,8 e 5,2, uma fase gel tixotrópica é evidenciada. Essa transição de fase reversível é, claramente, relacionada à redução da densidade de carga da ordem de 50 % do seu valor de saturação e à presença de um mínimo secundário que se torna cada vez mais profundo à medida que o pH aumenta (*inset* da figura 3.5). A existência dessa fase gel pode ser explicada por um partilhamento de carga entre partículas, que pode ocorrer devido ao salto de prótons (Mecanismo de *Grotthus*) que ocorre ao longo da rede de ligações de hidrogênio das moléculas de água adjacentes às partículas. Cabe destacar que, no caso de amostras de menor tamanho médio, a faixa de pH referente à existência da fase gel tixotrópica mostra-se mais extensa.

Para pH superior a 5, a altura da barreira de energia e a densidade superficial de carga caem drasticamente de forma que e as flutuações térmicas já são suficientes para induzir uma rápida coagulação⁽³⁰⁾. Nessa transição de fase irreversível, as partículas estão fortemente agregadas por forças de *van der Waals* intensas e não se redispersam, a menos que um condicionamento experimental, que inclui a supressão da fase sobrenadante e o ajuste de pH, seja efetuado.

3.8) Caracterização físico-química de colóides magnéticos funcionalizados

O uso de partículas magnéticas visando às aplicações biomédicas foi inicialmente proposta em 1960⁽³¹⁾. A partir dos anos 80, a pesquisa em fluidos magnéticos biocompatíveis⁽³²⁾ vem se desenvolvendo paralelamente aos estu-

dos sobre os EDL-MF. Esses fluidos, também chamados funcionalizados (F-MF) são obtidos a partir de precursores do tipo EDL-MF e são constituídos de nanopartículas magnéticas revestidas de ligantes de interesse biológico.

As interações entre a entidade biológica (células, tecidos, órgãos etc.) e a partícula magnética podem ser ajustadas por meio da alteração das moléculas orgânicas biocompatíveis, uma vez que a ligação efetor – receptor nas membranas celulares apresenta elevada especificidade⁽³³⁾. O receptor é localizado na parte externa da membrana celular, enquanto o efetor é ligado à superfície da nanopartícula magnética por meio de agentes complexantes não tóxicos, denominados ligantes–ponte⁽³⁴⁾.

Somente essa aplicação biomédica já justificaria o amplo estudo dessas partículas, visto o vasto número de aplicações potenciais⁽³⁵⁾, tais como: carreadores magnéticos, agentes de contraste em imagem de RMN, tratamento oncológico, nanoradioterapia e hipertermia.

Os fluidos magnéticos funcionalizados (F-MF) são preparados a partir da quimiossorção de grupos orgânicos à superfície das nanopartículas de uma amostra de EDL-MF precursora. Tais grupos orgânicos devem possuir funções químicas capazes de adsorver aos metais superficiais das partículas de ferrita, como é o caso do carboxilato (RCOO^-), por meio de uma reação ácido-base de Lewis. Os sítios metálicos superficiais tendem a formar ligações covalentes coordenadas com grupos doadores de elétrons do ligante. Estes agentes complexantes apresentam comportamento ácido-base de Brønsted, podendo sofrer ionização em meio aquoso, em função do pH do meio. O recobrimento das partículas magnéticas por uma grande variedade de agentes complexantes permite modificar a reatividade química dessas partículas e, assim, obter ferrofluidos com diferentes propriedades químicas e físicas, de acordo com a natureza do agente complexante empregado na funcionalização.

A adsorção de ligantes à superfície das nanopartículas não é suficiente para a síntese de colóides estáveis em meio aquoso. Os ligantes devem ser do tipo polieletrólitos, ou seja, devem possuir mais de um grupo funcional de modo

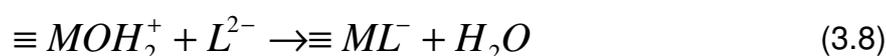
a possibilitar, por um lado, sua quimiossorção e, por outro lado, a geração de carga superficial. Desta forma é possível se prevenir a coagulação do material devido à repulsão eletrostática entre as partículas, que pode ser monitorada pelo ajuste de pH do meio.

3.9) Método proposto de investigação da densidade superficial de carga em F-MF

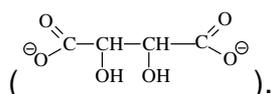
Com base nos estudos que já foram realizados sobre a estabilidade coloidal e a reatividade dos colóides magnéticos do tipo EDL-MF apresentados no início deste capítulo, a mesma abordagem será usada para explicar a geração de carga em nanopartículas de colóides magnéticos do tipo F-MF, utilizando como complexantes tartarato, citrato e oxalato. Será apresentado um modelo visando ao cálculo da densidade superficial de carga, que é o principal parâmetro de monitoramento da estabilidade coloidal, bem como da reatividade das nanopartículas. Assim, do mesmo modo em que se empregou a potenciometria e condutimetria para estudar os EDL-MF, vamos aplicar esse métodos eletroquímicos para caracterizar a reatividade de colóides magnéticos do tipo F-MF, focando inicialmente aqueles funcionalizados com o ligante tartarato.

3.10) Origem da carga em colóides magnéticos funcionalizados

Como o pH inicial de síntese do F-MF é em torno de 3, analisando o diagrama de especiação do EDL-MF precursor (figura 3.4), inferimos que o sítio superficial predominante neste pH é $\equiv MOH_2^+$. O íon tartarato possui dois grupos carboxilato em sua cadeia carbônica e se comporta como uma base de *Brønsted*. Assim, assumimos que todos os sítios superficiais ocupados do EDL-MF por cátions são quimiossorbitos pelo ligante⁽³⁶⁾:



em que L^{2-} representa simplificada a estrutura do íon tartarato



As nanopartículas do ferrofluido funcionalizado somente apresentarão carga se os ligantes estiverem desprotonados, o que é favorecido em pH elevado. Já em meio ácido, o ligante estará predominantemente protonado e a superfície ficará descarregada, o que tende a provocar a coagulação das partículas. O equilíbrio de protonação/desprotonação da nanopartícula funcionalizada pode ser expresso como:



A espécie ML^- é a responsável pela geração de carga superficial nas nanopartículas de F-MF. Desta forma, a geração de carga está baseada em apenas uma reação de protonação/desprotonação, que é compatível com o formalismo do modelo de $1-pK$. Neste contexto, a superfície da nanopartícula comporta-se como um sistema ácido-base monoprótico de Brønsted.

Somando-se a isso, de acordo com a equação 3.9, a concentração dos sítios superficiais das nanopartículas de F-MF é pH-dependente e pode ser expressa a partir de suas frações molares e da concentração total C_T em quantidade de matéria:

$$[\equiv ML^-] = \alpha_0 C_T \quad (3.10)$$

$$[\equiv MLH] = \alpha_1 C_T \quad (3.11)$$

Os alfa-valores (α_0 e α_1) podem ser calculados em função do pH e da constante de equilíbrio (pK) por meio de um tratamento matemático exato. O denominador (3.12) é o mesmo para as duas expressões 3.10 e 3.11 e as frações molares de cada espécie são fixadas em um determinado valor de pH e independem da concentração total (C_T).

$$10^{-pH} + 10^{-pK} \quad (3.12)$$

Já a constante de equilíbrio pode ser obtida com o auxílio da equação de *Henderson-Hasselbalch*⁽¹⁷⁾:

$$pH = pK + \log \frac{[\equiv ML^-]}{[\equiv MLH]} \quad (3.13)$$

Assim, quando as concentrações de $\equiv MLH$ e $\equiv ML^-$ forem iguais, o pH torna-se igual ao pK. Deste modo, podemos expressar a densidade superficial de carga das nanopartículas de F-MF (σ_0) em função da concentração da espécie carregada, de acordo com a equação a seguir:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} V([\equiv ML^-]) \quad (3.14)$$

em que F é a constante de Faraday, V é o volume da dispersão coloidal, A é a área total da superfície das nanopartículas de F-MF.

Contudo, um ajuste faz-se necessário na equação 3.14, pois a área das nanopartículas é usualmente calculada a partir de seu diâmetro médio deduzido dos difratogramas de raios-X obtidos do pó das amostras de colóide magnético (EDL) precursoras, ou seja, não funcionalizadas. Desta forma, propusemos o fator de ajuste $\frac{r^2}{(r+c)^2}$, que leva em conta o raio da partícula não funcionalizada (r) e o comprimento médio da cadeia carbônica do ligante orgânico (c), utilizado na funcionalização da nanopartícula. Desse modo, podemos reescrever a equação para o cálculo da densidade superficial de carga de F-MF com a área ponderada pela presença do ligante:

$$\sigma_0 = \left[\frac{r^2}{(r+c)^2} \right] \left(\frac{F}{A} V([\equiv ML^-]) \right) \quad (3.15)$$

em que, no caso do ligante tartarato, foi considerado $c = 0,9$ nm.

Finalmente, podemos obter uma expressão que relaciona a dependência da densidade superficial de carga de um F-MF com o pH, com base no modelo de 1-pK:

$$\sigma_0(\text{pH}) = \left[\frac{r^2}{(r+c)^2} \right] \left(\frac{F}{A} V \right) \left(\frac{10^{-\text{pK}}}{10^{\text{pH}} + 10^{-\text{pK}}} \right) C_T \quad (3.16)$$

Com auxílio de medidas potenciométricas e condutimétricas simultâneas, tal como foi feito para o EDL-MF⁽¹¹⁾, foi possível determinar a concentração total, as frações molares dos sítios superficiais e a constante termodinâmica do equilíbrio químico envolvido no processo de geração de carga das nanopartículas de F-MF.

3.11) Aspectos de estabilidade dos fluidos magnéticos funcionalizados

Um estudo empírico conduzido por *Fauconnier* e colaboradores⁽³⁷⁾ apresentou diagramas de fase da pH-dependência com a estabilidade coloidal para F-MF funcionalizados com tartarato (figura 3.8). Foi evidenciado que para quantidades acima de 4% de ligantes adicionados à dispersão coloidal é possível se obter sóis estáveis dos colóides magnéticos funcionalizados, a partir de pH = 4. Sendo este valor de próximo ao pK₂ do íon tartarato livre, assume-se que a formação da espécie $\equiv ML^-$ ocorrerá em valores de pH acima de 4 e que a superfície da nanopartícula não afetará a acidez ou basicidade dos ligantes quimiossorvidos.

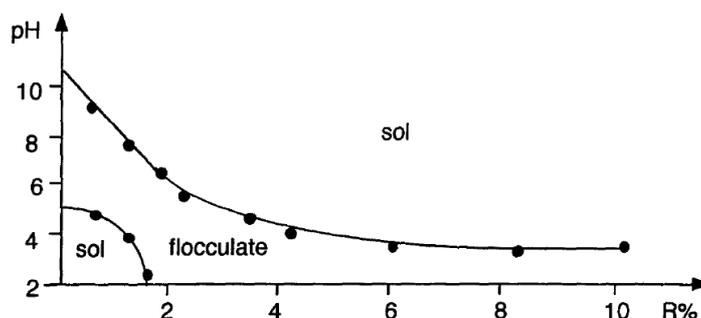


Figura 3.8 - Efeito da adição de tartarato à dispersão para uma amostra de maguemita, onde R% é a fração de ligante fixado em relação a concentração de ferro

3.12) Titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas de colóides magnéticos do tipo F-MF

3.12.1) Materiais e métodos

As medidas de potenciometria foram feitas por meio de um pHmetro Metrohm® 713 com precisão de 0,1 mV ou 0,001 unidade de pH com um eletrodo de vidro de dupla junção Metrohm®. As medidas de condutimetria foram executadas com um condutímetro Metrohm® 712 com auxílio de uma célula condutimétrica especial para medidas em dispersões coloidais.

Para este estudo foram tituladas alíquotas de 8 mL de F-MF com uma solução de HCl. A fração volumétrica (ϕ) de material no F-MF usado foi 1%. Antes do início da titulação a dispersão foi alcalinizada pela adição de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) até pH entre 11,9 e 12,2, com a finalidade de se obter o primeiro ponto de inflexão, uma vez que o pH inicial das amostras de F-MF estabilizadas fica entre 7,2 a 7,6.

3.12.2) Estabilidade da ligação ferro com moléculas orgânicas

De acordo com as condições necessárias para realizar as titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas foram realizados alguns estudos para observar a estabilidade da ligação do ferro com moléculas orgânicas em função do pH. Para isso, aumentou-se, com uma solução de NaOH, gradativamente o pH de uma mistura feita com tartarato de sódio e cloreto de ferro (III), na proporção molar de 1:1, para observar o comportamento da mistura. O resultado do experimento mostrou que a mistura é estável, ou seja, não houve formação de precipitado (figura 3.9), o que era esperado, já que o tartarato é usado como mascarante dos íons ferro na determinação gravimétrica de níquel. Para o experimento de determinação da densidade superficial de carga do ferrofluido funcionalizado com tartarato esse comportamento é satisfatório, uma vez que é necessário elevar o pH do F-MF para valores em torno de pH

12, de modo a obter todos os pontos de inflexão da curva, sem que haja liberação de íons tartarato da superfície da partícula para o seio da dispersão.

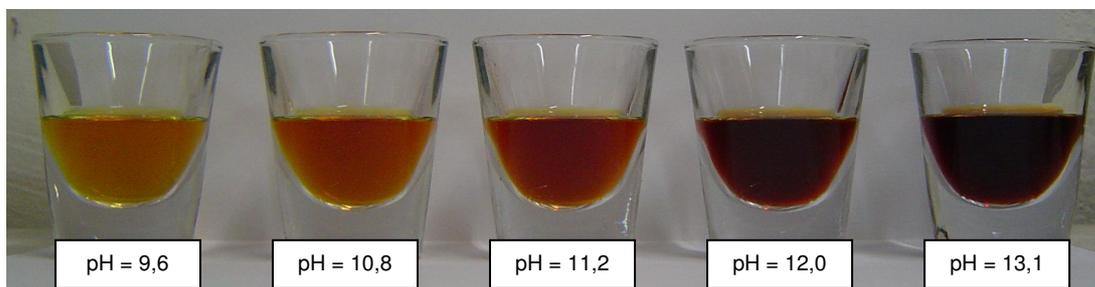


Figura 3.9 - Solução de ferro III-tartarato de sódio em diferentes pH's

Repetiu-se o experimento anterior para uma mistura de oxalato de sódio e cloreto de ferro (III), na proporção molar de 1:1, em que, diferentemente da mistura de tartarato/ferro, ocorreu a formação de um precipitado, a partir de pH = 3, como pode ser visto na figura 3.10.

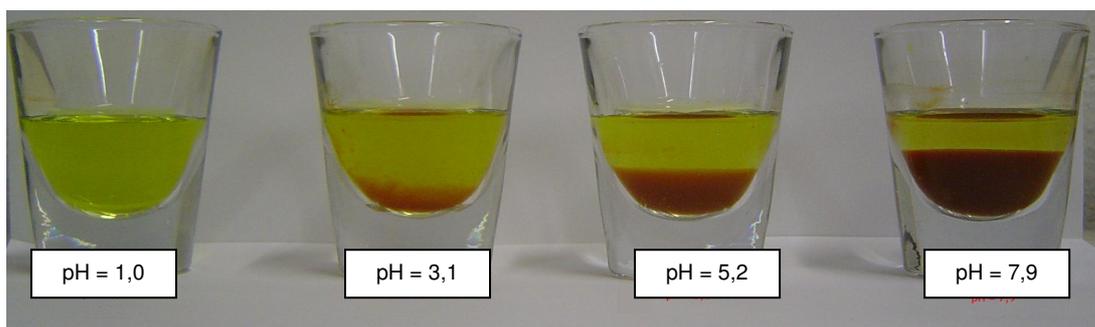


Figura 3.10 - Solução de ferro III-oxalato de sódio em diferentes pH's

Novamente, o experimento foi repetido só que agora usando citrato de sódio e o resultado foi semelhante ao experimento com o oxalato de sódio. Isto nos leva a concluir, a princípio, que a metodologia de titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas visando ao cálculo da densidade superficial de carga e das constantes termodinâmicas só é viável para ferrofluidos funcionalizados com moléculas de tartarato. É importante reforçar que uma das condições necessárias para efetuar as titulações é partir de um pH em torno de 12 sem que haja comprometimento da estabilidade do ferrofluido nem liberação de ligantes da superfície da partícula.

3.12.3) Titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas de misturas ácidas conhecidas

De acordo com Dubois e colaboradores⁽³⁸⁾, o ferrofluido funcionalizado é uma mistura constituída pelas próprias nanopartículas funcionalizadas e por um excesso de ligantes (tartarato, em nosso caso) não adsorvidos, que ficam livres em solução a fim de manter o equilíbrio químico entre as espécies adsorvidas e não adsorvidas. Sendo assim, para o cálculo da densidade superficial de carga do F-MF é necessário determinar a quantidade de ligantes livres e adsorvidos à superfície, uma vez que a densidade de carga é dada apenas pelas cargas presentes na superfície da partícula. Neste sentido, suscitam-se algumas questões que precisam ser investigadas previamente: 1^ª) Quem será titulado primeiramente, o tartarato livre ou tartarato adsorvido? 2^ª) Como se determinar quantitativamente as duas formas de tartarato?

3.12.4) Validação da metodologia proposta - Curva borato/tartarato

Objetivando-se fornecer uma resposta satisfatória à primeira questão anteriormente levantada, propusemos um método experimental de validação em que empregamos nossa abordagem eletroquímica na caracterização de uma mistura complexa de eletrólitos, cujas espécies ativas simulam o comportamento ácido-base da dispersão de F-MF. Assim, efetuamos a titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas de uma mistura de borato de sódio ($pK = 9$) e tartarato de sódio ($pK_1 = 2,9$ e $pK_2 = 4,1$) a partir de $pH = 12$, empregando solução de HCl como titulante (figura 3.11).

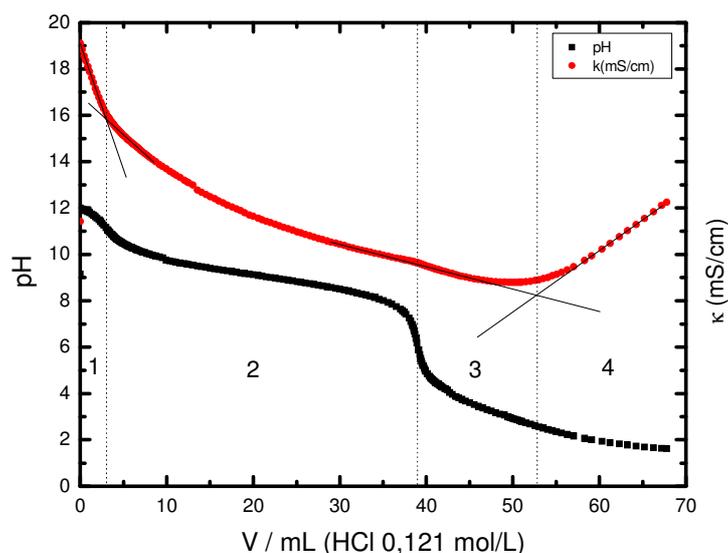


Figura 3.11 - Titulação potenciométrica e condutimétrica simultânea da mistura borato de sódio e tartarato de sódio

Pela análise do perfil das curvas de potenciometria e condutimetria, podemos observar quatro regiões distintas. A 1ª região é referente à titulação da base adicionada para elevar o pH até 12 enquanto a 2ª região refere-se à titulação do íon borato, delimitada pela inflexão da curva potenciométrica. Na 3ª região observamos a titulação do tartarato e, finalmente, a última região corresponde ao excesso de ácido titulante adicionado. Então, com o uso conjugado das curvas potenciométrica e condutimétrica podemos distinguir satisfatoriamente os pontos de equivalência da titulação das espécies em estudo. A tabela 3.1 resume os resultados obtidos.

Tabela 3.1 - Valores de pK teórico e experimental do tartarato e do borato

	pK ₁		pK ₂		Concentração (mol/L)	
	Tabelado	Exp	Tabelado	Exp	Real	Exp
Tartarato	3,04	3,00	4,37	4,14	0,079	0,083
Borato	9,24	9,02			0,100	0,109

Com o uso das titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas foi possível distinguir os dois ácidos, bem como determinar as suas cons-

tantes termodinâmicas de equilíbrio. Outra observação importante é que na curva condutimétrica (Figura 3.11 – linha vermelha) é possível verificar uma suave variação de inclinação no ponto onde ocorre a inflexão na curva potenciométrica (transição da 2^a para a 3^a região), sendo possível visualizar o ponto final da titulação do borato e o inicial da do tartarato.

3.12.5) Determinação do tartarato livre

Como foi dito anteriormente, o F-MF é uma mistura complexa formada pelas nanopartículas funcionalizadas mais um excesso do íon complexante polifuncional. Deste modo, para calcular a densidade superficial de carga e as constantes termodinâmicas dos equilíbrios ácido-base envolvidos na geração de carga nas nanopartículas é necessário se determinar a concentração das duas espécies do complexante: aquela ligada à partícula e a livre em solução. Para isso, usou-se o resultado destacado no estudo anterior, baseado na pequena variação na inclinação da curva condutimétrica no ponto de equivalência. Para comprovar tal observação nos F-MF, efetuaram-se uma série de titulações condutimétricas do F-MF de acordo com as quantidades expostas na tabela 3.2. No primeiro experimento, adicionou-se à célula 1,0 mL de F-MF, elevou-se o pH a 12, com hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH), adicionou-se água destilada para um volume final de 8,0 mL e titulou-se a mistura com HCl. Repetiu-se o procedimento anterior só que adicionando 1,0 mL de uma solução de tartarato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, mas mantendo o volume final na célula em 8,0 mL. Deste modo, foram feitas titulações com 1,0, 2,0 e 3,0 mL de tartarato de sódio.

Tabela 3.2 – Volumes usados na titulação para determinar a quantidade de tartarato livre na dispersão

	V (F-MF) / mL	V (tartarato adicionado) / mL	V (H ₂ O) / mL	V (TMAOH) / μL	V (total) / mL
1	1,0	0,0	7,0	15	8,0
2	2,0	0,0	6,0	15	8,0
2	1,0	1,0	6,0	15	8,0
3	1,0	2,0	5,0	15	8,0
4	1,0	3,0	4,0	15	8,0

Os resultados obtidos estão expostos na figura 3.12 e como visto para as soluções verdadeiras é observado uma variação na inclinação da curva condutimétrica.

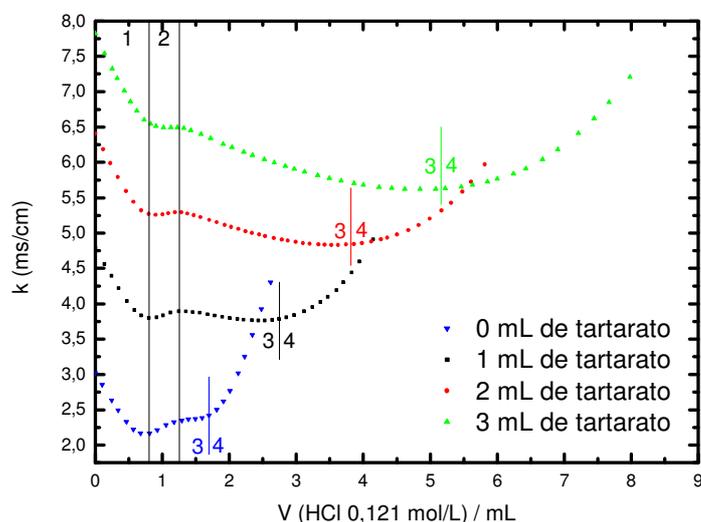


Figura 3.12 - Curvas condutimétricas de um F-MF em diferentes concentrações de tartarato de sódio

As curvas obtidas (Figura 3.12) apresentam quatro regiões distintas. No início da titulação (Volume de HCl = 0 mL), a condutividade da dispersão é resultado da contribuição das espécies tartarato livre, Na^+ , TMA^+ e OH^- . No curso da titulação, verifica-se um decréscimo abrupto da condutividade da dispersão como resultado da neutralização dos íons hidroxila e adição de íon cloreto, que apresenta condutividade molar significativamente menor que este.

Como se pode notar, tanto pela figura 3.12 quanto pelos resultados listados na tabela 3.3, os volumes de solução de titulante usados para titular a 2ª região são praticamente os mesmos. Isto mostra que as diferentes alíquotas de tartarato de sódio adicionadas não influenciaram o volume de titulante gasto nessa região, sugerindo, assim, que ela diz respeito à titulação do tartarato adsorvido à nanopartícula, enquanto a terceira região corresponde à protonação dos íons tartarato livres. Finalmente, a quarta e última região deve-se ao ex-

cesso de ácido clorídrico adicionado, que apresenta altíssima condutividade molar.

Tabela 3.3 - Volume de HCl usado para titular a 2ª Região

V (tartarato adicionado) / mL	V (HCl gasto) / mL
0	0,56
1	0,54
2	0,60
3	0,56
Média±IC (95%)	0,57±0,03

Nossa hipótese ganha força ao plotar os volumes usados de HCl na 3ª região versus o volume de tartarato adicionado. O ajuste dos pontos por regressão linear forneceu uma boa correlação, de acordo com o coeficiente de correlação (R^2) de 0,9972, como se pode observar na figura 3.13.

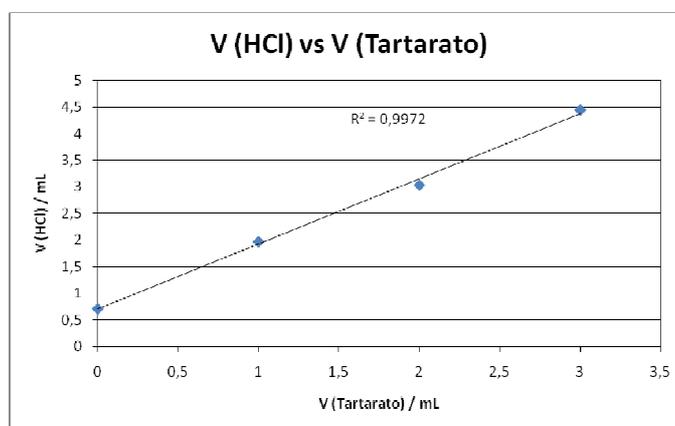


Figura 3.13 - Gráfico do volume de HCl versus o volume de tartarato de sódio adicionado

Isso mostra que a 3ª região aumenta linearmente com a adição de tartarato, reforçando a hipótese de que o tartarato livre só é titulado após todo o tartarato adsorvido ter sido protonado. Portanto, as medidas eletroquímicas simultâneas permitem determinar a concentração dos íons tartarato adsorvidos bem como dos livres, de modo que podemos calcular a densidade superficial de carga do F-MF com base na quantidade de tartarato adsorvido.

Outro fato que corrobora nossa hipótese é que se dobrando a quantidade de F-MF, mantendo todas as outras condições idênticas, o volume de HCl gasto para titular tanto o tartarato adsorvido na superfície quanto o livre também dobrou, como pode ser visto pelos resultados listados na tabela 3.4. Mais uma vez mostramos que, independentemente da fração volumétrica de ferrofluido, é possível caracterizar quantitativamente o tartarato livre e o tartarato adsorvido.

Tabela 3.4 - Volume de HCl usado para titular a superfície do F-MF

V (F-MF) / mL	V (HCl para titular a superfície) / mL	V (HCl para titular o tartarato livre) / mL
1	0,56	0,71
2	1,03	1,42

3.12.6) Estabilidade da ligação tartarato – ferrofluido

Por último, focamos a questão da estabilidade da ligação tartarato-nanopartícula em função do pH. Sendo assim, suscitou-se a seguinte questão: ao elevar o pH a 12, ocorrerá o desprendimento de ligantes tartarato da superfície da partícula? Para responder a essa dúvida realizamos diversas titulações condutimétricas e potenciométricas simultâneas em diferentes pH's, determinando o volume de titulante (HCl 0,121 mol L⁻¹) gasto para protonar o tartarato livre, referente à terceira região. Os resultados obtidos estão listados na tabela 3.5 assim como na figura 3.14 são mostradas as curvas de titulação para valores de pH 7 e 12 (pH de início da titulação).

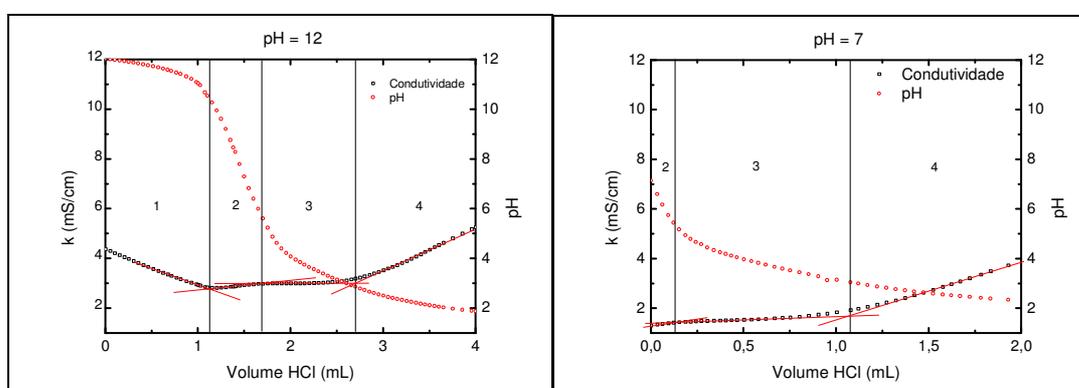


Figura 3.14 - Curvas de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas de uma amostra de F-MF a pH 12 (a) e pH 7 (b)

Variando o pH entre 7 e 12, o volume gasto de HCl para neutralizar o tartarato livre é o mesmo (ver tabela 3.5), dentro dos intervalos de confiança. Portanto, podemos concluir, sem ambiguidade, que o aumento de pH não promove o desprendimento do tartarato adsorvido na superfície das partículas.

Tabela 3.5 - Volumes de HCl gastos para titular o tartarato livre em função do pH

pH	Volume de HCl (mL)
12,02	0,99
11,00	1,01
10,02	0,97
9,18	0,96
8,03	0,97
7,14	0,96
Média	0,98
DP	0,02
Intervalo de Confiança (95%)	0,02

3.13) Cálculo da densidade superficial de carga

A partir das discussões da seção 3.9 e usando a equação 3.15, resumimos na tabela 3.6 os valores da saturação da densidade de carga superficial σ_0 e do pK encontrado para as diferentes ferrofluidos funcionalizados com tartarato estudados.

Tabela 3.6 - Valores de densidade de carga superficial e pK para amostras de F-MF

	Amostra	σ_0 (C m ⁻²) EDL-MF	σ_0 (C m ⁻²) F-MF	pK (F-MF)	Diâmetro (nm)
1	EPCO1t	0,37	0,39	9,6	16,5
2	EPCO2t	0,29	0,27	8,9	14,3
3	EPCO3t	0,35	0,34	9,1	14,3
4	EPCO5t3	0,26	0,30	8,8	12,9
5	EPCO5t4	0,26	0,29	8,8	12,9

Observa-se que o valor da densidade de carga superficial, para as partículas funcionalizadas, é praticamente igual ao das partículas não funcionalizadas utilizadas como precursoras. Este resultado está de acordo com os obtidos

por Rocchiccioli-Deltcheff e colaboradores⁽³⁹⁾, onde cada grupo carboxilato complexa-se a um único sítio ativo superficial (Fe^{3+}), como representado pela figura 3.15.

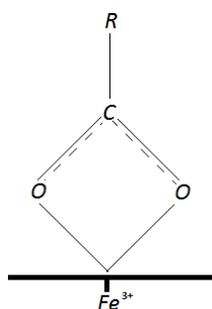


Figura 3.15 - Modo de fixação do íon carboxilato sobre a superfície do EDL-MF

3.14) Estudo da pH-dependência da densidade superficial de carga do F-MF

Na figura 3.16, mostramos o diagrama de especiação dos sítios superficiais presentes na nanopartícula de F-MF. Como se pode notar, em pH's ácidos ($pH \leq 6,5$) a superfície da partícula está totalmente protonada, sendo a espécie predominante a $\equiv MLH$ com total ausência de carga. Em pH's próximos ao pK das partículas de F-MF, que é 8,9, tem-se a coexistência de sítios carregados e neutros, mostrando que as partículas são estáveis nesse pH.

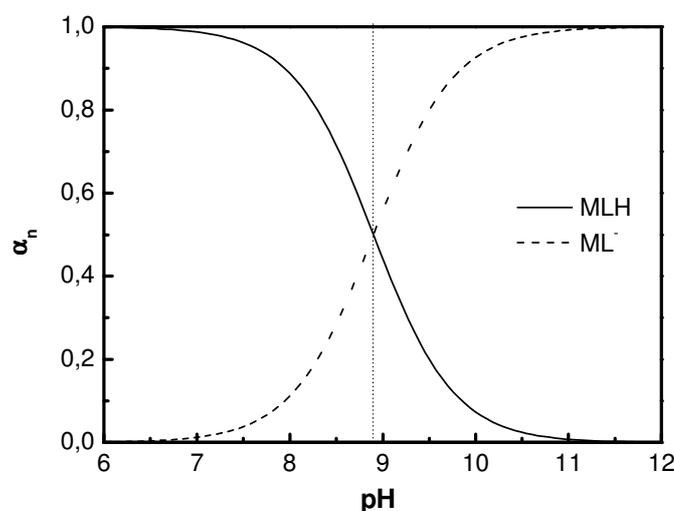


Figura 3.16 - Diagrama de especiação das espécies presentes na superfície do F-MF

Na figura 3.17 mostramos a dependência do módulo da densidade superficial de carga em função do pH, calculada com o auxílio da equação 3.16. Como se pode observar, em meio ácido ($\text{pH} \leq 6,5$), a densidade de carga é igual a zero, enquanto em meio básico ($\text{pH} \geq 10$) é obtido seu valor de saturação.

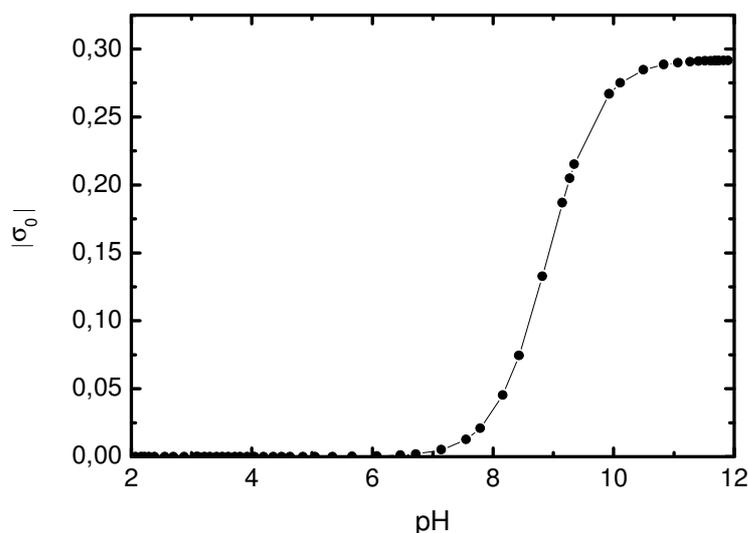


Figura 3.17 - Variação da densidade superficial de carga em função do pH

Com base no perfil da dependência da densidade superficial de carga com pH mostrado acima, podemos inferir que na região de neutralidade ($\text{pH} \approx 7,0$) não seria possível se obter um F-MF estável, uma vez que a carga das nanopartículas tende a zero nessa região. Desta forma, o potencial de interação interpartícula seria globalmente atrativo implicando a coagulação do material. Este resultado está em desacordo com a literatura, onde se mostra que colóides magnéticos funcionalizados com tartarato são estáveis na faixa de pH entre 4 e 11, como discutido na seção 3.10. Isto revela que o potencial DLVO estendido empregado nesta tese para a interpretação dos domínios de estabilidade coloidal de F-MF é limitado, pois outros componentes de interação entre partículas provavelmente estão presentes e foram negligenciados no cálculo.

Neste contexto, a influência dos grupos hidroxila, presentes à cadeia carbônica do íon tartarato, na estabilidade coloidal dos F-MF tornou-se alvo de estudo mais aprofundado. Faucounnier e colaboradores⁽⁴⁰⁾ investigaram a fun-

cionalização de nanopartículas de maguemita, de diâmetro médio análogo ao de nossas amostras, com o ligante succinato, que é estruturalmente equivalente ao tartarato, porém sem os grupos hidroxila. Foi evidenciado que, diferentemente do ligante tartarato, a funcionalização com succinato não conduziu à obtenção de sóis estáveis na faixa de pH estudada ($3 \leq \text{pH} \leq 10$).

Frente a esses resultados, lançamos mão de outro modelo publicado na literatura (*H-Bonded Magnetic Fluids* - Hb-MF)⁽⁴¹⁾, baseado na peptização de partículas magnéticas em meio aquoso na ausência de dupla camada elétrica ou mesmo de surfactantes, para explicar os fenômenos de estabilidade coloidal associado aos F-MF estudados neste trabalho. No caso dos Hb-MF, o modelo de condicionamento químico da superfície foi explicado com base na formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila dos ligantes em torno das nanopartículas, de maneira a formar uma estrutura do tipo semirrígida, responsável por um impedimento estérico entre as partículas. Apesar do pequeno tamanho dos ligantes, podemos estimar que as ligações de hidrogênio possam ocorrer entre:

- o solvente polar (H_2O) e os grupos hidroxila dos ligantes adsorvidos à superfície das nanopartículas;
- os grupos hidroxila (OH^-) dos ligantes adsorvidos à superfície das nanopartículas;
- os íons tartarato livres e os grupos hidroxila dos ligantes adsorvidos à superfície das nanopartículas.

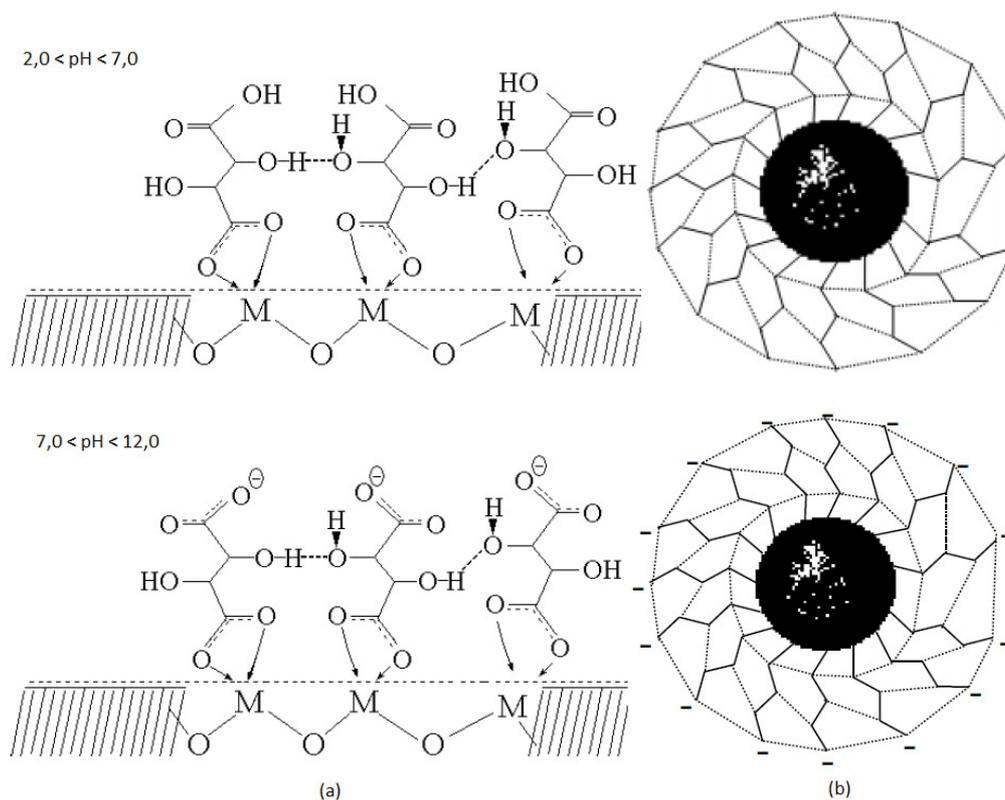


Figura 3.18 - A representação esquemática do modelo de estabilidade coloidal proposto para o F-MF estudado com e na ausência de densidade de cargas. As linhas pontilhadas representam às ligações de hidrogênio e os sinais negativos a densidade de carga ao redor dos ligantes adsorvidos na superfície da partícula. (a) Fenômenos na superfície da nanopartícula. (b) Representação de uma nanopartícula funcionalizada com tartarato

Nesta perspectiva, podemos concluir que os colóides magnéticos funcionalizados com tartarato apresentam características tanto de Hb-MF quanto de EDL-MF. Portanto, a caracterização quantitativa da estabilidade coloidal dos F-MF apela para o desenvolvimento de um potencial X-DLVO mais sofisticado, em que se deve incluir um componente de interação não-DLVO, objetivando se contabilizarem as forças de hidratação resultantes da formação do *network* das ligações de hidrogênio. Essas futuras pesquisas, sem dúvida, conduzem a uma promissora extensão deste trabalho em que se pode, por exemplo, empregar a técnica de ressonância nuclear magnética como uma ferramenta interessante para se estudar a dinâmica molecular da água em fluidos magnéticos para detectar e caracterizar a presença de ligações de hidrogênio.

Referências Bibliográficas

- 1 Borkovec, M.; Papastavrou, G.; *Current Opinian in Colloid & Interface Science*, **2008**, 13(6), 429.
- 2 Israelachvili, J.; *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, London, **1992**.
- 3 Hunter, R.J.; *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, London, **1981**.
- 4 Stumm, W.; Morgan, J.J.; *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria In Natural Waters*, J. Willey & Sons, New York, **1981**.
- 5 Davis, J.A.; James, R.O.; Leckie, J.O.; *J. Colloid Interface Sci.*, **1978**, 63, 480.
- 6 Ardizzone, S.; Siviglia, P.; Trasatti, S.; *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, 122, 395.
- 7 Parks, G.A.; de Bruyn, P.L.; *J. Phys. Chem.*, **1962**, 66, 967.
- 8 Kosmulski, M.; *Colloids Surfaces A*, **1995**, 95, 81.
- 9 Stumm, W.; *Chemistry of the Solid-Water Interface*, John Wiley & Sons, New York, **1992**.
- 10 Hunter, R. J.; *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, London, **1981**.
- 11 Campos, A.F.C.; Tourinho, F.A.; da Silva, G.J.; Lara, M.C.F.L.; Depeyrot, J.; *European Physical Journal E*; **2001**, 6(1), 29.
- 12 Zuyi, T.; Wenming, D.; *J. Colloid Inter. Sci.* **1998**, 208, 248.
- 13 Tourinho, F. A.; Campos, A. F. C.; Aquino, R.; Lara, M. C. F. L.; Silva, G. J.; Depeyrot, J.; *Braz. J. Phys.* **2002**, 32, 501.
- 14 Hohl, H.; Stumm, W.; *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, 55, 281.
- 15 Lyklema, J.; *Pure Appl. Chem.*, **1991**, 83, 83.
- 16 Chromiak, E.; *Analyst*, **1995**, 120, 149.
- 17 Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F. J.; *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Prentice-Hall; USA, **1996**.
- 18 Israelachvili, J.N.; *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, New York, **1985**.
- 19 Campos, A.F.C.; Marinho, E.P.; Ferreira, M. A.; Tourinho, F.A.; Paula, F. L. de O. ; Depeyrot, J.; *Brazilian Journal of Physics*, **2009**, 39, 230.
- 20 Carnie, S.L.; Chan, D.Y.C.; Stankovich, J.; *J. Colloid Interface Sci.*, **1993**, 165, 116.
- 21 Menager, C.; Belloni, L.; Cabuil, V.; Dubois, M.; Gulik-Krzywicki, T.; *Langmuir*, **1996**, 12, 3516.
- 22 Hasmonay, E.; Bee, A.; Bacri, J.C.; Perzynski, R.; *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 6421.
- 23 Bacri, J.C.; Perzynski, R.; Salin, D.; Cabuil, V.; Massart, R.; *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, 132, 43.
- 24 Massart, R.; Dubois, E.; Cabuil, V.; Hasmonay, E.; *J. Magn. Magn. Mater. Sci.*, **1995**, 149, 1.
- 25 Dubois, E.; Perzynski, R.; Boué, F.; Cabuil, V.; *Langmuir*, **2000**, 16, 5617.
- 26 Hasmonay, E.; Bee, A.; Bacri, J. C.; Perzynski, R.; *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 6421.
- 27 Campos, A. F. C.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, **2005**.
- 28 Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Silva, G. J.; Depeyrot, J. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**, 289, 171.

- 29 Campos, A. F. C.; Marinho, E. P.; Ferreira, M. A.; Tourinho, F. A.; Paula, F. L. O.; Depeyrot, J.; *Braz. J. Phys.*, **2009**, 39, 230.
- 30 Wang, Y.; Pugh, R. J.; Forssberg, E.; *Colloid Surf. A.*, **1994**, 90, 117.
- 31 Freeman, M. W.; Arrot, A.; Watson, J.; *J. Appl. Phys.*, **1960**, 31, 404.
- 32 Proceedings of the *First International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*. Rostock-Warnemünde, German, **1996**.
- 33 Nelson, D. L.; Cox, M. M.; *Lehninger Principles of Biochemistry*, 3rd edition, Worth Publishers: New York, **2000**.
- 34 Roger, J.; Pons, J. N.; Massart, R.; Halbreich, A.; Bacri, J. C.; *Eur. Phys. J. A*, **1999**, 5, 321.
- 35 Gould, P.; *Nanotoday*, **2006**, 1(4), 34.
- 36 Blesa, M. A.; Weisz, A. D.; Morando, P. J.; Salfity, J. A.; Magaz, G. E.; Regazzoni, A. E.; *Coordination Chemistry Reviews*, **2000**, 196, 31.
- 37 Fauconnier, N.; Bee, A.; Roger, J.; Pons, J. N.; *Prog. Colloid. Polym. Sci.*, **1996**, 100, 212.
- 38 Dubois, E.; Cabuil, V.; Boué, F.; Perzynski, R.; *J. Chem. Phys.*; **1999**, 111, 7147
- 39 Rocchiccioli-Deltcheff, C; Frank, R.; Cabuil, V.; Massart, R.; *J. Chem Research(S)*; **1987**,126,127.
- 40 Fauconnier, N.; *Thèse de Doctorat*, Universidade Paris VI, França, 1996.
- 41 Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; da Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; *Braz. J. Phys.* **1998**, 28, 413.

Estudo do comportamento eletroquímico de um EDL-MF/F-MF na interface eletrodo/dispersão por voltametria

4.1) Introdução

Até a presente data, nenhum estudo voltamétrico sistemático com fins qualitativos e quantitativos envolvendo dispersões coloidais magnéticas ultraestáveis foi apresentado na literatura. Neste capítulo estudaremos e discutiremos curvas corrente/potencial para nanopartículas magnéticas à luz de uma eletroquímica eletródica para íons/moléculas.

Sistemas particulados sob a forma de dispersões coloidais têm sido ainda pouco explorados no que diz respeito ao seu comportamento eletroquímico e eletroquímico eletródico.

Acreditamos que os estudos e discussões apresentados neste capítulo irão contribuir significativamente para a compreensão dos fenômenos da reatividade química de nanopartículas magnéticas do tipo ferrita espinélio na interface eletrodo/dispersão. Ainda, na caracterização de processos de adsorção de *crosslinking agents* durante a elaboração de fluidos magnéticos visando às aplicações biomédicas.

A ideia do uso de técnicas voltamétricas para o estudo de colóides começou com os trabalhos apresentados por K. Micka^(1,2), que tratam do uso da polarografia na investigação de suspensões insolúveis de sulfeto de ferro II, de cobalto II, de níquel II e de dióxido de manganês II.

Heyrovský e colaboradores em uma série de quatro artigos^(3,4,5,6) apresentaram pela primeira vez na literatura um estudo eletroquímico eletródico de diferentes dispersões coloidais de semicondutores (TiO_2 , SnO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$) polidispersas em tamanho com o objetivo de obter informações acerca de suas propriedades, especialmente os processos de redução. Segundo os autores, as correntes medidas via polarografia corresponderam a correntes de difusão controladas na maioria dos casos. Mais ainda, estas curvas apresentavam assimetria em relação ao potencial redox relativo à eletrólise das partículas. Devido à polidispersão em tamanho, parâmetros como n e D (coeficiente de

difusão) são também dispersos, aumentando o intervalo da resposta. A assimetria das curvas é atribuída pelos autores à ocorrência de duas reações eletródicas cujas curvas se sobrepõem em razão da proximidade dos valores de potencial para cada uma. Inicialmente é proposta a eletroredução de íons H^+ na superfície das partículas, sendo observada em potenciais mais negativos a redução direta do metal superficial. Contudo, diferenças em relação a esta interpretação podem surgir em razão dos distintos modelos que podem ser empregados para descrever os sítios metálicos superficiais em contato com o seio da dispersão. É necessário ainda considerar que a determinação experimental de n depende da extensão destas reações (em nível superficial ou volumétrico), que para o TiO_2 e SnO_2 são ditas em nível superficial enquanto que o compósito TiO_2/Fe_2O_3 é em nível volumétrico. Finalmente, para que as colocações feitas pelos autores sejam validadas, é necessário também considerar aspectos referentes à estabilidade coloidal das amostras utilizadas nos seus estudos. Ainda considerando o estudo do comportamento eletroquímico de sistemas particulados, com o objetivo de preparar dispersões de ferro metálico em mercúrio na elaboração de um “líquido magnético condutor”⁽⁷⁾, recentemente foi estudado a redução eletroquímica de ferrofluidos citratados a base de nanopartículas de maguemita.

Diferentemente da potenciometria e da condutimetria, agora iremos investigar as nanopartículas de EDL-MF e F-MF utilizando técnicas voltamétricas baseadas em processos faradaicos governados pela corrente de difusão e total polarização do eletrodo de trabalho e ainda explorando, ao máximo, a janela eletroquímica obtida com a utilização de diferentes eletrodos de trabalho, tais quais os de gota pendente de mercúrio e de carbono vítreo.

4.2) Estabelecimento das condições experimentais para o traçado de curvas i vs. E para as amostras utilizadas neste trabalho

4.2.1) Escolha do eletrodo de trabalho

Existe uma grande variedade de eletrodos de trabalhos variando basicamente o material usado na construção e sua forma geométrica. Os eletrodos mais amplamente empregados em estudos voltamétricos são os eletrodos de mercúrio, na forma de gota pendente (HDME), gotejante (DME) e de filme, onde o filme é depositado eletroquímica-

mente sobre uma superfície sólida condutora. Esses eletrodos são empregados na região catódica (+0,3 V a -2,3 V vs. ESC).

Outros eletrodos bastante usados são os eletrodos sólidos, sendo os principais: o de platina, usado para estudos na região anódica (+1,1 V a -0,5 V vs. ESC), o de ouro também de aplicações na região anódica (+1,5 V a -0,8 V vs. ESC) e por fim, o eletrodo de carbono, que tem uma ampla janela eletroquímica variando de +1,5 V até -1,1 V vs. ESC. As vantagens deste tipo de eletrodo em relação ao eletrodo de gota de mercúrio são: i) facilmente produzidos: podem ser fabricados com diversas formas geométricas (fios, discos, etc); ii) maior área superficial que a gota de mercúrio e iii) a solução pode ser agitada a velocidades elevadas. A grande desvantagem do eletrodo sólido é que antes de cada determinação, o eletrodo precisa sofrer um tratamento para regenerar sua superfície, a fim de se obter a maior reprodutibilidade do método ⁽⁸⁾.

No presente estudo iremos utilizar os eletrodos de gota pendente de mercúrio, na região catódica, e o de carbono vítreo, na região anódica.

4.2.2) Escolha do eletrólito de suporte

Vários fatores devem ser considerados para a escolha do eletrólito de suporte (ES)⁽⁹⁾: i) A solução deve conter suficiente concentração de eletrólito de forma a minimizar o efeito de transporte da espécie de interesse por migração do seio da solução ou dispersão coloidal até interface do eletrodo. ii) Os componentes do eletrólito suporte devem ser suficientemente puros, para minimizar a contribuição da corrente residual. iii) A composição do eletrólito deve ser escolhida para fornecer alta sensibilidade (altos valores de corrente) e seletividade. iv) Quando da escolha do eletrólito deve-se ter em mente que a concentração afeta a corrente voltamétrica e o potencial de pico. Estes efeitos são causados particularmente pelo aumento da viscosidade da solução, que causa diminuição do coeficiente de difusão e da interação do eletrólito com o analito.

Mas particularmente no caso das nossas amostras de dispersões coloidais magnéticas deve-se ser levado em conta ainda a estabilidade coloidal do sistema. Como visto no capítulo anterior uma variação no pH do meio ou variação da força iônica poderá induzir

processos de transição de fases envolvendo fenômenos de aglomeração (floculação e coagulação). Neste caso, o eletrólito suporte utilizado foi uma solução de HNO_3 10^{-3} mol L^{-1} , que corresponde exatamente ao pH e força iônica da fase sol das nossas amostras.

Seguindo a mesma linha de raciocínio das amostras de EDL-MF, os eletrólitos suporte utilizados para as amostras funcionalizadas foram uma solução 10^{-3} mol L^{-1} de tartarato de sódio e uma solução 10^{-3} mol L^{-1} de citrato de sódio para F-MF funcionalizados com moléculas de tartarato e citrato, respectivamente.

4.2.3) Escolha da técnica voltamétrica

A forma como o potencial é aplicado durante o experimento voltamétrico influi diretamente na intensidade da corrente medida e ocasionará ganho ou perda de sensibilidade do método. As formas de aplicação do potencial mais utilizadas são: o pulso diferencial (DPV) e a onda quadrada (SWV), que foram discutidas na seção 2.4.2.

Comparação entre as técnicas voltamétricas

Para avaliar o desempenho das técnicas voltamétricas foi realizado um experimento, no qual uma célula contendo certa quantidade de Fe^{3+} foi analisada pelas técnicas DPV e SWV. Os valores de corrente de pico alcançados pelas duas técnicas estão expostos na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Correntes obtidas por diferentes técnicas voltamétricas*

Técnica	Corrente (μA)
DPV	8,94
SWV	17,62

* Eletrodo de Trabalho: Carbono vítreo; Eletrodo de Referência: Ag/AgCl; Eletrólito de Suporte: HNO_3 10^{-3} mol L^{-1} ; $E_{\text{inicial}} -1,0$ V; $E_{\text{final}} = +1,0$ V; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,0005$ mol L^{-1} .

Assim, optou-se por utilizar a voltametria de onda quadrada, que de acordo com os resultados mostrou ser a mais sensível. Além disso, no caso da sobreposição de picos a variação de alguns parâmetros voltamétricos com o uso da SWV pode permitir a resolução dos mesmos. Outro ponto importante é que pela análise das correntes direta e inver-

sa fornecida pela SWV podem-se obter informações semelhantes às obtidas pela voltametria cíclica, com a vantagem de ser mais sensível, uma vez que a contribuição da corrente capacitiva é minimizada⁽¹⁰⁾.

4.2.4) Parâmetros voltamétricos utilizados neste trabalho

Com base nas condições experimentais estabelecidas anteriormente, a seguir na tabela 4.2 apresentamos os parâmetros voltamétricos que foram utilizados no traçado das curvas i vs. E para as amostras de EDL-MF e F-MF com a técnica SWV.

Tabela 4.2 - Parâmetros voltamétricos estabelecidos para análise das partículas de EDL-MF e F-MF

Parâmetro	Valor
Potencial inicial (Eletrodo CV)	+1,0 V vs. Ag/AgCl
Potencial inicial (Eletrodo de Hg)	0 vs. Ag/AgCl
Potencial final (Eletrodo CV)	-1,2 V vs. Ag/AgCl
Potencial final (Eletrodo de Hg)	-1,5 V vs. Ag/AgCl
Velocidade de varredura	60 mV s ⁻¹
Sensibilidade	10 µA
Tempo de equilíbrio (Repouso)	10 s

4.2.5) Outros detalhes experimentais

Reagentes e Soluções

Para obtenção de resultados confiáveis é essencial a utilização de reagentes de boa procedência. Assim, todos os reagentes utilizados foram reagentes PA (Pro Analysis), das marcas Merck, Vetec e Carlo Erba. A água usada na preparação das soluções foi obtida por sub-ebulição em um destilador de quartzo da marca "Quartex".

Instrumentação

O sistema voltamétrico utilizado foi o CV-50W da Bioanalytical System acoplado a um computador (Celeron 466 MHz) para aquisição de dados (figura 4.1).

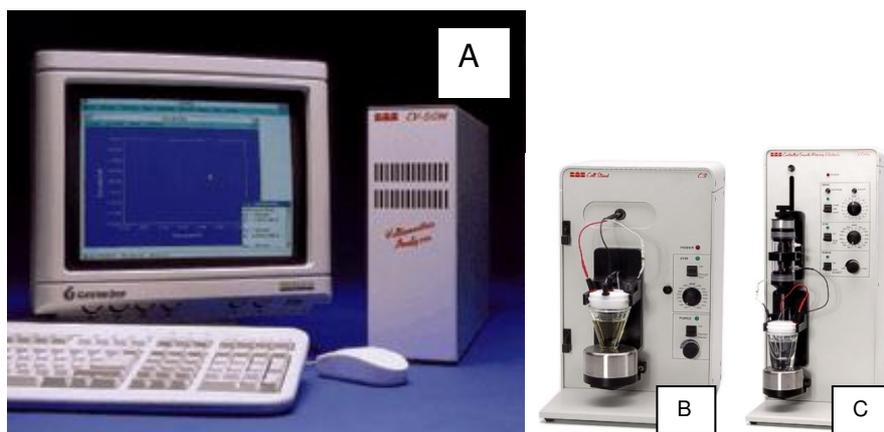


Figura 4.1 - (A) Sistema voltamétrico CV-50W da BAS. (B) Célula para eletrodo sólido. (C) Célula para eletrodo de mercúrio

Foi utilizada uma célula eletroquímica com capacidade para 15 mL composta por três eletrodos: i) eletrodo de trabalho (HDME e CV); ii) eletrodo de referência (Ag/AgCl, KCl 3 mol L⁻¹); iii) eletrodo auxiliar (Fio de Platina); iv) agitação magnética e linha de borbulhamento de nitrogênio.

Limpeza do material

A limpeza do material utilizado (vidrarias diversas e material de plástico) foi realizada usando o procedimento a seguir: i) Lavagem com detergente e água da torneira; ii) Imersão em solução alcoólica de KOH, quando necessário; iii) Lavagem com água destilada; iv) Imersão em HNO₃ 20% por 24 horas; v) Lavagem com água destilada e vi) Secagem a temperatura ambiente.

Limpeza e ativação do eletrodo de carbono vítreo

Para a obtenção de resultados reprodutíveis e voltamogramas bem definidos é necessário realizar o tratamento da superfície dos eletrodos sólidos antes de cada análise^(11,12). Tal tratamento consiste de três etapas: i) Tratamento físico; ii) Tratamento químico; iii) Tratamento eletroquímico.

O tratamento químico consiste na imersão do eletrodo de carbono vítreo em ácido nítrico 1:1 por 1 minuto. O tratamento físico é o polimento da superfície com alumina

(Al₂O₃) utilizando uma flanela, até a obtenção de uma superfície espelhada. E por fim, o tratamento eletroquímico, que é a ativação do eletrodo de trabalho e é realizado antes de cada experimento, onde se aplica ciclos de potenciais entre 0 e 1,50 V, em HNO₃ 10⁻³ mol L⁻¹, até a obtenção de voltamogramas idênticos. Após cada análise, se fixa o potencial em 0 V por 30 s, a fim de assegurar a total oxidação dos metais presentes no eletrodo.

Este tratamento tem o objetivo de remover materiais adsorvidos que inibem a transferência de elétrons e alteram a superfície do eletrodo. Com o procedimento de ativação do eletrodo, obtivemos voltamogramas com melhor definição do que os obtidos sem a ativação (Figura 4.2).

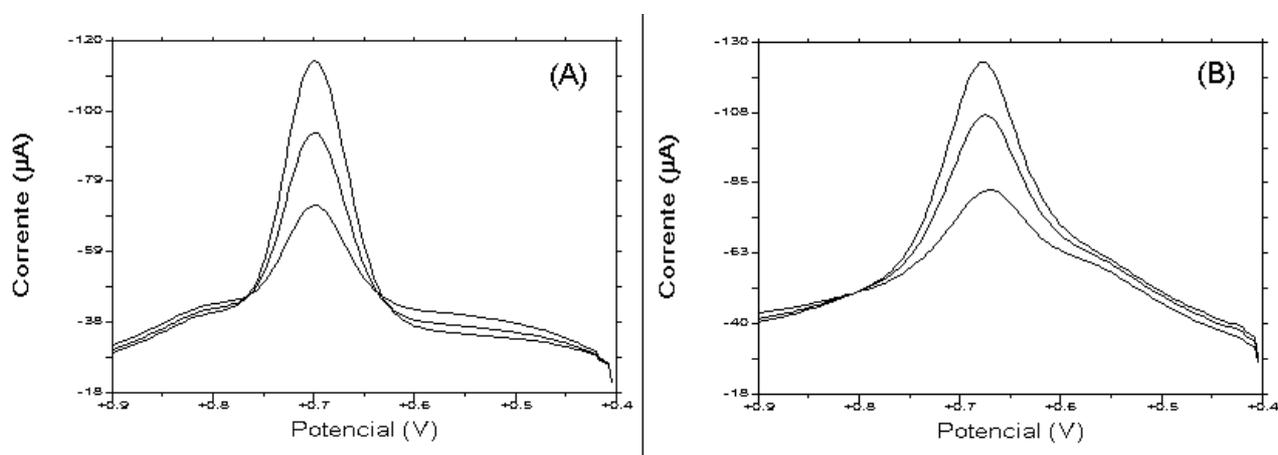


Figura 4.2 - Tratamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo. (A) Ativado (B) Desativado

A ativação do eletrodo de trabalho é essencial, também, para a sua estabilização. Com a aplicação de ciclos de potencial a corrente decai até um ponto na qual se torna constante, ocasionando na obtenção de resultados confiáveis e reprodutíveis (Figura 4.3).

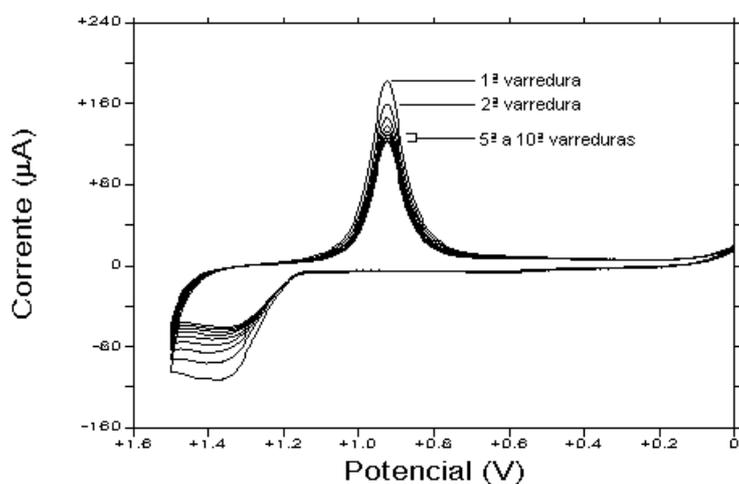


Figura 4.3 - Ativação eletroquímica do eletrodo de carbono vítreo

4.3) Voltametria do sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ em uma solução verdadeira

As nossas nanopartículas magnéticas são materiais constituídos por átomos de ferro, cobalto, manganês e oxigênio como visto no capítulo 1 desta tese. Destes elementos químicos, apenas o ferro foi considerado devido ao seu baixo potencial padrão de eletrodo com relação aos demais elementos que constituem a nanopartícula, levando-se em conta ainda o tamanho da nossa janela eletroquímica que vai de +1,0 até -1,4 V, como pode ser observado pelos dados da tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Potenciais de redução dos elementos químicos presentes nos EDL-MF

	E (V vs. Ag/AgCl)
$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	+1,29
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	+1,59
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0,55

Desta forma achamos conveniente o estudo preliminar de uma solução verdadeira de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ no sentido de caracterizar o seu comportamento eletroquímico nas mesmas condições em que serão investigadas as nanopartículas para posterior comparação e análise. As condições experimentais aqui empregadas foram aquelas discutidas anteriormente.

O eletrodo de trabalho empregado no experimento foi o de carbono vítreo, o eletrodo auxiliar foi um fio de platina e o eletrodo de referência foi o de Ag/AgCl (KCl 3 mol L^{-1}). O eletrólito de suporte usado foi uma solução de HNO_3 10^{-3} mol L^{-1} e foi utilizada uma solução padrão estoque de Fe^{3+} 0,5 mol/L, em meio ácido.

Em uma célula voltamétrica foram então adicionados 10 mL do eletrólito de suporte e alíquotas de 15 μL da solução estoque de Fe^{3+} . A solução foi desaerada pelo borbulhamento de nitrogênio puro por 5 minutos antes de cada varredura para prevenir a interferência do $\text{O}_2(\text{g})$ dissolvido. Os experimentos foram realizados à temperatura de 25 °C. O voltamograma obtido é apresentado na figura 4.4A.

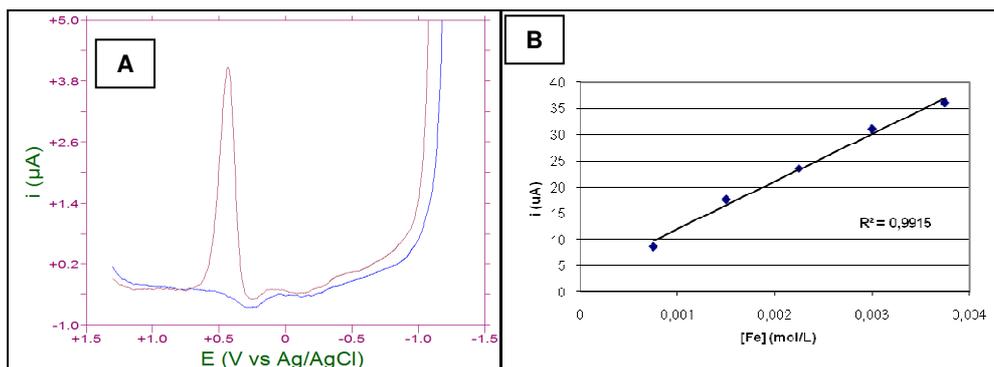


Figura 4.4 – (A) Voltamograma do íon Fe^{3+} usando SWV (linha azul = eletrólito suporte; linha vermelha = Fe^{3+}); ET: Carbono vítreo (B) Curva de calibração para adições sucessivas do íon Fe^{3+}

A partir dos resultados apresentados podemos concluir que o potencial de pico para a redução de uma solução verdadeira de Fe^{3+} foi de +0,43 V vs. Ag/AgCl. Ainda em -1,0 V podemos observar o muro de redução da água. A figura 4.4B representa a curva de calibração para adições sucessivas do íon Fe^{3+} a partir dos valores de corrente de pico com um bom coeficiente de correlação. Concluimos a partir destes resultados que a corrente de pico é diretamente proporcional à concentração de íons ferro, como previsto na teoria discutida na seção 2.1.

Finalmente, apesar de o Fe^{3+} estar sendo reduzido a Fe^{2+} na superfície do eletrodo, o pico correspondente à redução de Fe^{2+} a Fe^0 (-0,66 V vs. Ag/AgCl) não aparece nos voltamogramas investigados, o que é normal já que o eletrólito de suporte, HNO_3 , é um oxidante forte, portanto o tempo de vida da espécie Fe^{2+} é muito breve, sendo oxidado a Fe^{3+} .

Sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ na presença de complexantes

Ainda, com o objetivo de continuar investigando o comportamento eletroquímico do sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, achamos oportuno também estudar este sistema em presença de diferentes agentes complexantes, tais como, tartarato e citrato, que também são utilizados na funcionalização das nanopartículas magnéticas com fins nanobiotecnológicos. Foram então traçadas curvas $i \times E$, utilizando as mesmas condições experimentais empregadas na seção anterior. As amostras neste caso foram soluções contendo os complexos ferro/tartarato ou ferro/citrato, preparadas a partir da mistura estequiométrica de alíquota de uma solução estoque de Fe^{3+} ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e de uma solução estoque do complexante:

tartarato ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) e citrato ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$). As concentrações finais na célula eletroquímica foram $0,0015 \text{ mol L}^{-1}$ para o complexo ferro/tartarato e $0,0015 \text{ mol L}^{-1}$ para o complexo ferro/citrato.

O voltamograma correspondente ao complexo ferro/tartarato é apresentado na figura 4.5.

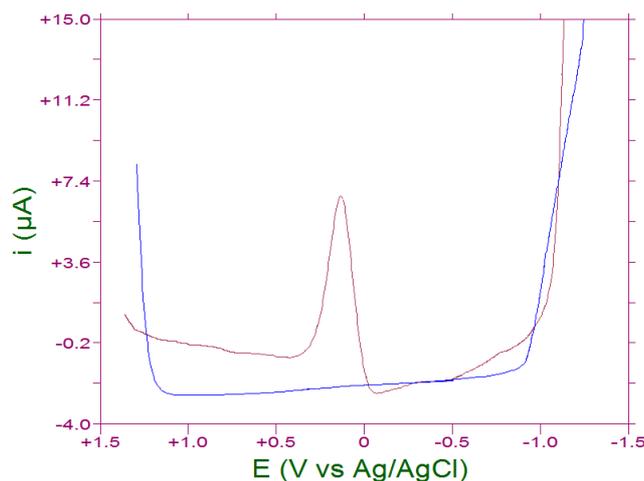


Figura 4.5 - Voltamograma para o complexo $[\text{Fe}(\text{tar})_3]^{3-}$ (linha vermelha); ES: 10 mL de HNO_3 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (linha azul); ET: carbono vítreo

Como podemos verificar, em presença de agentes complexantes, o poder oxidante do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ diminui, correspondendo ao deslocamento do potencial de pico na direção catódica, como previsto pelo formalismo de Nernst.

A tabela 4.4 resume os resultados experimentais do potencial de pico para os dois complexos, comparados aos valores da literatura. No caso do citrato, o mesmo tipo de deslocamento do potencial de pico ($0,03 \text{ V}$) é observado em relação ao íon livre.

Tabela 4.4 - Potenciais de pico obtidos experimentalmente para o íon $\text{Fe}(\text{III})$ e seus complexos com citrato e tartarato.

Espécie	$E_{\text{tabelado}} / \text{V vs. Ag/AgCl}^{(13)}$	$E_{\text{experimental}} / \text{V vs. Ag/AgCl}$
$[\text{Fe}(\text{cit})_3]^{3-}$	+ 0,16	+ 0,17
$[\text{Fe}(\text{tar})_3]^{3-}$	+ 0,12	+ 0,13

4.4) Voltametria do sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de uma nanoestrutura espinélio dispersa em meio aquoso

Inicialmente, com o intuito de observar as propriedades eletroquímicas de um colóide magnético foram obtidas curvas voltamétricas (curvas $i \times E$) de dispersões coloidais a base de nanopartículas de ferritas de cobalto. As condições voltamétricas empregadas foram as mesmas no estudo do íon Fe^{3+} (Seção 4.3). Em uma célula voltamétrica adicionou-se 10 mL de HNO_3 10^{-3} mol L^{-1} que foi desaerada com $\text{N}_2(\text{g})$ por 5 minutos e procedeu-se a varredura do potencial utilizando o eletrodo de carbono vítreo com a obtenção da linha de base. Em seguida, adicionou-se sucessivamente alíquotas de 20 μL de uma amostra estoque de EDL-MF a base de ferrita de cobalto ($\phi = 8,5\%$) e procedeu-se o traçado dos voltamogramas que são apresentados na figura 4.6. A linha tracejada corresponde ao eletrólito de suporte e as linhas contínuas correspondem às adições sucessivas das alíquotas.

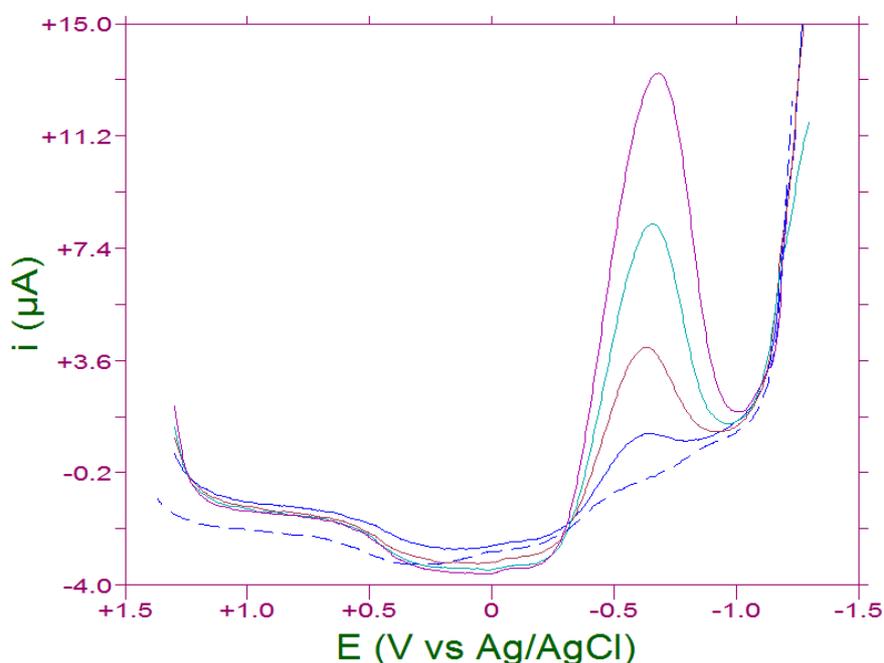


Figura 4.6 - Voltamogramas do EDL-MF. ES: 10 mL de HNO_3 10^{-3} mol L^{-1} (linha rachurada). Adições sucessivas de 20 μL de ferrita de cobalto ($\phi=8,5\%$) (demais linhas). ET: Carbono vítreo.

Conforme evidenciado na figura as nanopartículas a base de ferrita de cobalto, que constituem nossa amostra de EDL-MF, apresentaram-se eletroativas nas condições experimentais empregadas. Como verificado na seção 4.3, diferentemente do observado para

íon Fe^{3+} livre em solução, as nanopartículas apresentam potencial de redução muito mais negativo, com deslocamento de potencial de pico da ordem de 1 V, correspondendo a redução dos íons Fe^{3+} do retículo cristalino a Fe^{2+} . Devido a presença de um ambiente oxidante gerado pelo próprio eletrólito de suporte (HNO_3) a transição $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ é pouco provável que ocorra. Lembrando ainda que se o potencial de pico desta última transição for deslocado também da ordem de 1 V em relação ao íon Fe^{2+} livre, certamente podemos considerar este último sistema como não eletroativo.

Observou-se ainda que a corrente de pico é proporcional à concentração de nanopartículas na dispersão coloidal (coeficiente de correlação de 0,9911). Finalmente, podemos observar ainda, a partir da análise dos voltamogramas, a ausência de Fe^{3+} livre em solução.

É importante ressaltar aqui que a eletroatividade das nanopartículas dentro de uma ampla janela eletroquímica (+1,0 a -1,2 V), vislumbra uma série de outros experimentos envolvendo o estudo de sistemas funcionalizados com aplicações biológicas potenciais. Isto inclui o estabelecimento de potenciais de pico como forma de identificação de espécies orgânicas distintas, bem como a determinação das constantes de quimiossorção fundamentais na compreensão da estabilidade coloidal desses sistemas biocompatíveis.

Variação do tipo de ferrita

Com o objetivo de investigar a influência do tipo de ferrita no potencial de pico das nanopartículas magnéticas dispersas em meio aquoso, foram também traçadas curvas $i_{\text{p}}E$ nas mesmas condições das empregadas na seção anterior para amostras de EDL-MF a base ferrita de manganês e de maguemita. Com fins de comparação os voltamogramas para os três tipos de ferritas investigados são apresentados na figura 4.7.

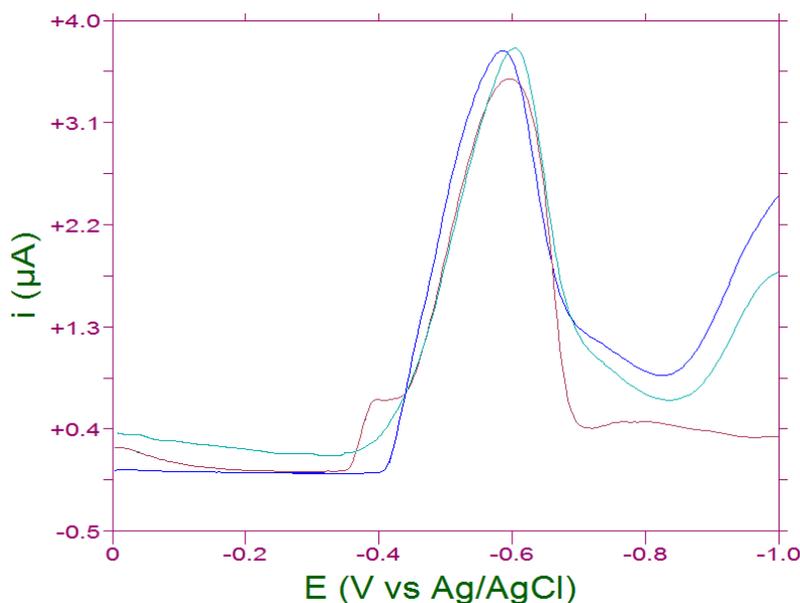


Figura 4.7 - Voltamogramas do EDL-MF de diferentes ferritas: Maguemita (linha azul escuro); Ferrita de cobalto (linha vermelha); Ferrita de Manganês (linha azul claro). ET: Carbono Vítreo; Eletrólito de suporte: HNO_3 10^{-3} mol L^{-1}

Como pode ser observado através destes resultados, o tipo de ferrita não tem influência tanto no valor como na forma do potencial de pico. Como verificado na seção 1.5, nossas nanopartículas são inomogêneas e podem ser descritas através de um modelo *core-shell*, onde, independentemente da composição da ferrita, a camada superficial enriquecida em Fe^{3+} durante o tratamento com a solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, apresenta sempre uma composição correspondente à maguemita. Assim, os nossos resultados refletem as características deste modelo.

4.5) Voltametria do sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de uma nanoestrutura espinélio funcionalizada dispersa em meio aquoso

Como verificado nos capítulos 1 e 3, as nanopartículas magnéticas podem ser funcionalizadas (tartarato, citrato) com o objetivo inicial de torná-las estáveis em meio neutro; na realidade este modelo seria usado como precursor na elaboração de ferrofluidos biocompatíveis. No que diz respeito à caracterização voltamétrica deste tipo de amostra seria interessante investigar aqui o tipo de efeito que a presença do ligante causaria no potencial de pico das nanopartículas à luz do que acontece para o íon livre, ou seja, o sistema se torna mais redutor como previsto na teoria.

F-MF - Tartarato

Para este estudo, utilizou-se uma amostra de ferrita de cobalto funcionalizada com tartarato de sódio, como descrito na seção 1.3. O eletrólito de suporte utilizado neste caso foi uma solução de tartarato de sódio 10^{-3} mol L⁻¹, que corresponde às condições de pH e força iônica do ferrofluido funcionalizado, a fim de assegurar a estabilidade das amostras durante o traçado dos voltamogramas.

Assim, em uma célula voltamétrica foram adicionados 10 mL de tartarato de sódio 10^{-3} mol L⁻¹ e a solução borbilhada com N₂. Traçou-se então o voltamograma do eletrólito de suporte, seguindo os mesmos parâmetros voltamétricos da seção 4.3. Logo após, foi adicionado 10 μ L da amostra estoque de ferrofluido ($\phi = 2,7\%$) a base de ferrita de cobalto funcionalizada com tartarato e realizou-se a varredura do potencial entre 0 e -1,6 V vs. Ag/AgCl. Outros traçados foram realizados sucessivamente para alíquotas de 20 e 30 μ L. Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.8.

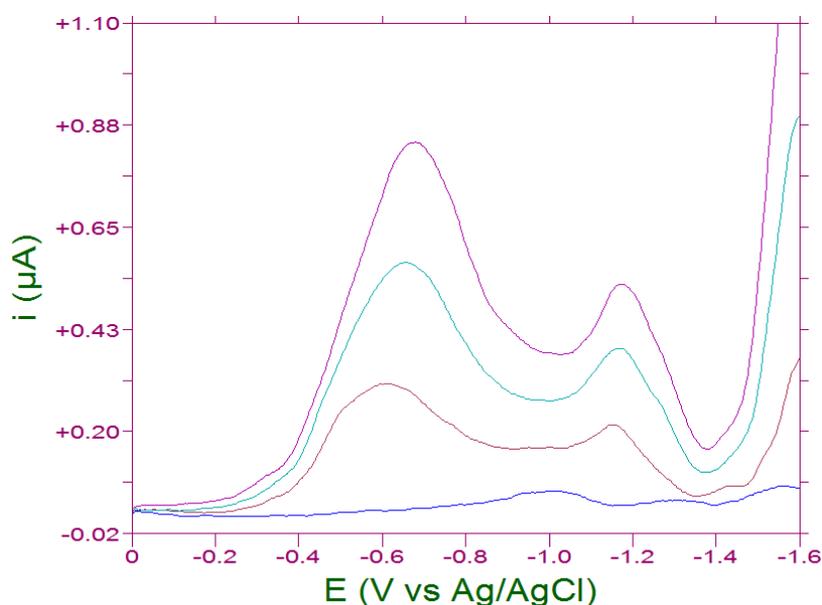


Figura 4.8 - Voltamogramas de F-MF tartarato. Eletrólito suporte (linha azul); Adições sucessivas de F-MF (demais linhas). ET: HDME; Eletrólito de suporte: tartarato de sódio 10^{-3} mol L⁻¹

Verificamos nos voltamogramas da figura 4.8 a presença de dois picos, o primeiro a -0,63 V vs. Ag/AgCl, que é característico da partícula de ferrita e outro de menor intensidade em -1,1 V.

Como verificado para o íon Fe^{3+} livre uma vez em presença de complexante (tartarato/citrato) o sistema se torna mais redutor com o deslocamento de pico e previsto pela teoria. Assim, podemos assimilar o pico em $-1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ como sendo relacionado à redução do íon Fe^{3+} a Fe^{2+} na estrutura cristalina da ferrita em presença do ligante tartarato. O pico remanescente em $-0,63 \text{ V}$ nós dá uma indicação de que o processo de eletrólise das nanopartículas no eletrodo ocorre também a nível *bulk* da partícula. Assim, os íons Fe^{3+} não superficiais não estariam coordenados às moléculas do ligante, sendo então responsáveis pelo pico a $-0,63 \text{ V}$.

F-MF Citrato

Foram também traçadas curvas $i \times E$ nas mesmas condições das empregadas na seção anterior para uma amostra de ferrita de cobalto funcionalizada com citrato de sódio. Os voltamogramas são apresentados na figura 4.9.

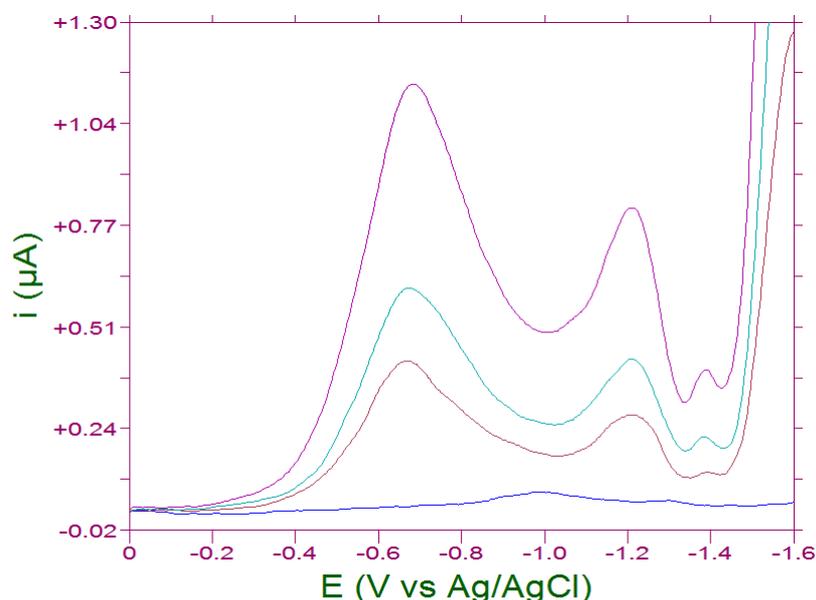


Figura 4.9 - Voltamogramas de F-MF citrato. Eletrólito suporte (linha azul); Adições de F-MF (demais linhas). ET: Eletrodo de gota pendente de mercúrio; Eletrólito de suporte: $10 \mu\text{L}$ citrato de sódio $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

A análise destes resultados para os ferrofluidos citratados vem corroborar com nossas conclusões anteriores nas quais a presença do pico em $-0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ corresponde a eletrólise dos íons Fe^{3+} *bulk* da estrutura cristalina e que não são afetados pela presença do complexante. Neste caso, o potencial foi o mesmo independente do tipo

de ligante. Já o segundo pico a -1,2 V corresponde aos íons Fe^{3+} superficiais da estrutura cristalina, cujo potencial de pico é afetado pela natureza do ligante. Assim, não é surpresa que neste último caso o potencial de pico foi diferente daquele observado para as nanopartículas funcionalizadas com tartarado.

Finalmente, à presença de um terceiro pico a 1,4 V vs. Ag/AgCl pode ser atribuída a transição Fe^{2+} a Fe^0 , já que aqui não existe ambiente oxidante, contrariamente ao observado na seção 4.3. A mesma interpretação foi dada por Dubois e Chevalet⁽¹⁴⁾. No caso dos voltamogramas correspondentes as amostras tartaradas, o muro de redução da água deve estar impedindo a visualização deste mesmo fenômeno.

4.6) Investigação da estabilidade coloidal de dispersões de nanopartículas magnéticas em meio aquoso a partir da análise de curvas $i \times E$.

No capítulo 3, seção 3.7, por meio de titulações potenciométricas/conductimétricas foi possível investigar a estabilidade coloidal de ferrofluidos EDL-MF em função do pH onde um diagrama de fase pH-dependente foi estabelecido para as nossas amostras, evidenciando a presença das fases sol, gel tixotrópico e coágulo. Com efeito, como visto nos capítulos 1 e 3, os fenômenos de transição de fase neste tipo de sistema são regidos segundo um modelo do tipo X-DLVO de interação de duplas camadas elétricas, em que a dependência da densidade de carga elétrica superficial com o pH é levada em consideração (*two-pK model*).

Mais particularmente, para um dado potencial elétrico superficial sob temperatura constante, a espessura da dupla camada elétrica difusa (comprimento de Debye) é função da força iônica que, por sua vez, induz a uma variação da pressão osmótica originada na região criada pelas diferentes concentrações dos íons livres do eletrólito no seio da solução e aqueles “presos” na região da dupla camada elétrica que “envolve” as nanopartículas. Um aumento ou diminuição da força iônica do meio controla, portanto o raio “hidrodinâmico” das nanopartículas. Assim, com o uso de força iônica adequada as partículas se distanciam, por exclusão de volume o suficiente para adquirir a estabilidade termodinâmica, reduzindo significativamente as interações atrativas de Van der Waals e dipolar magnética.

Por outro lado, um aumento da força iônica do meio faz com que a pressão osmótica diminua promovendo o “bombeamento” de moléculas de água da região da dupla camada elétrica (EDL) para o seio da solução, no sentido de compensar a mais baixa concentração dos íons na primeira em relação a esta última. Isto corresponde a uma diminuição do raio “hidrodinâmico” das nanopartículas que, além de certo limite, promoverá a coagulação do sistema.

No sentido de manter a estabilidade coloidal das amostras utilizadas neste trabalho até aqui, a força iônica das mesmas foi mantida baixa e as diluições foram efetuadas dentro de uma faixa de pH de 2-3, onde o potencial elétrico superficial das nanopartículas pode ser considerado aproximadamente constante (saturado) e suficiente para garantir a estabilidade coloidal das amostras.

Com o objetivo agora de acompanhar os fenômenos de aglomeração por meio da análise das curvas i_xE , realizamos uma série de experimentos envolvendo o aumento da força iônica do meio em presença de NaCl e dos complexantes utilizados na funcionalização das nanopartículas estudadas nesse trabalho (tartarato e citrato).

Na figura 4.10 são apresentados os voltamogramas para o eletrólito de suporte HNO_3 10^{-3} mol L^{-1} , para a amostra EPFEO1 (EDL-MF a base de maguemita) e finalmente, para a amostra após a adição de uma alíquota de 7,5 μL de tartarato de sódio 0,1 mol L^{-1} .

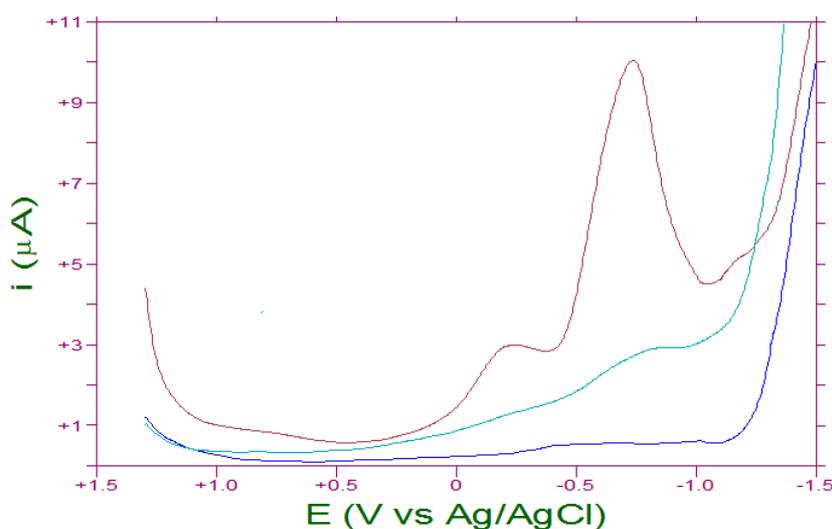


Figura 4.10 - Voltamograma da amostra de maguemita. a) 10 mL de eletrólito de suporte, HNO_3 10^{-3} mol L^{-1} (linha azul); b) Maguemita (linha vermelha); c) Maguemita + 7,5 μL de tartarato de sódio 0,1 mol L^{-1} (linha verde). Eletrodo de trabalho: gota pendente de mercúrio.

Como podemos verificar, com o aumento da força iônica, que neste caso foi significativo devido à carga do íon tartarato, houve a completa coagulação do sistema e consequentemente o pico relativo a redução eletroquímica das nanopartículas desapareceu. Este experimento ainda confirma contundentemente que o sinal voltamétrico é oriundo destas últimas. O mesmo experimento foi realizado com a adição de uma alíquota de 10 μL de solução de citrato e o mesmo resultado foi observado, lembrando que neste caso a carga também é importante, o que afeta sobremaneira a força iônica do meio, mesmo para baixas concentrações.

A figura 4.11 apresenta as curvas i vs E correspondentes ao aumento da força iônica para amostra EPFEO1 para adições sucessivas de alíquotas de 20 μL de uma solução estoque de NaCl 2 mol L^{-1} . As condições experimentais de traçado dos voltamogramas foram mantidas as mesmas como no caso do tartarato e do citrato, a saber: em uma célula voltamétrica adicionou-se 10 mL de HNO_3 10⁻³ mol L^{-1} que foi desaerada com $\text{N}_2(\text{g})$ por 5 minutos e procedeu-se a varredura do potencial utilizando o eletrodo de carbono vítreo com a obtenção da linha de base.

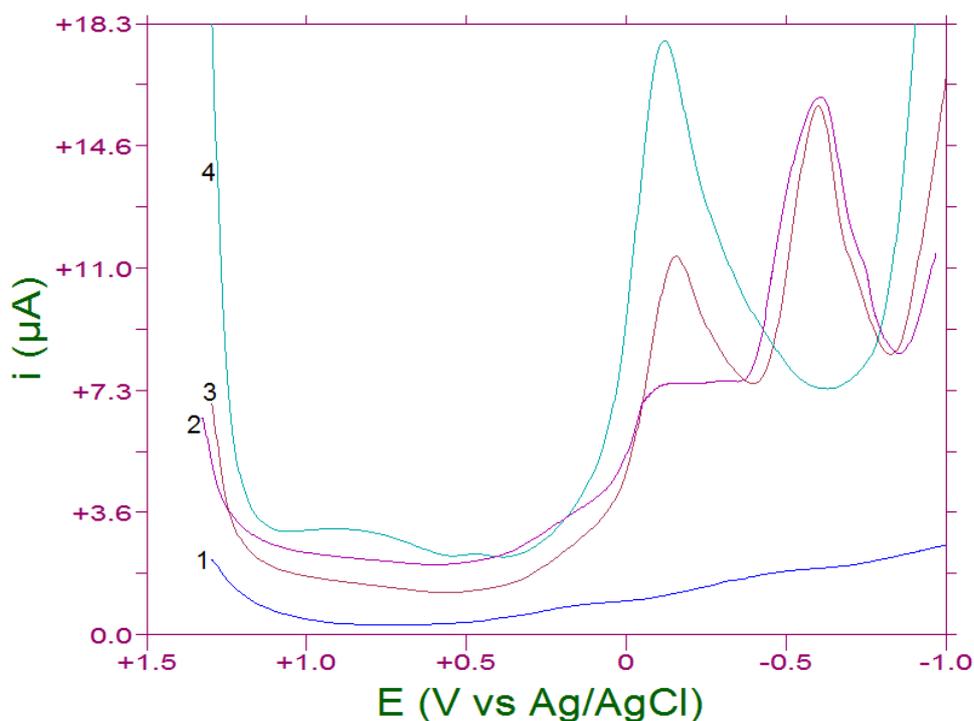


Figura 4.11 - Voltamogramas da amostra de maguemitas EDL-MF. Curva 1: Eletrólito de Suporte (linha azul); Curva 2: maguemitas (linha rosa); Curva 3: maguemitas + 0,004 mol L^{-1} de NaCl (linha marrom); Curva 4: maguemitas + 0,07 mol L^{-1} de NaCl (linha verde). ET: Carbono Vítreo

A análise das curvas i_xE para o caso do aumento da força iônica da amostra EP-FEO1 com adições de NaCl demonstra claramente que os efeitos deste último eletrólito para a estabilidade coloidal da amostra são distintos daqueles observados para o citrato e o tartarato. Além de a carga dos íons envolvidos aqui ser inferior, é preciso ainda considerar que o aumento da força iônica não induziu, dentro da faixa estudada, a coagulação do sistema. Por outro lado, inicialmente observa-se o pico característico da amostra de ferrofluido a $-0,63$ V. Com as adições sucessivas das alíquotas da solução de NaCl, observa-se agora a redução gradativa deste último pico e o concomitante aparecimento de outro deslocado na direção de potenciais anódicos a $-0,15$ V.

De acordo com o que foi afirmado no capítulo 3, nas condições de pH utilizadas para as nossas amostras durante o traçado dos voltamogramas, a superfície das nanopartículas encontra-se carregada positivamente, o que descarta a possibilidade de adsorção dos íons Na^+ na superfície das mesmas. Por outro lado, levando-se em conta que os íons cloreto apresentam carga negativa e uma importante relação carga/massa, é possível imaginar a presença dos mesmos na camada de *Stern* da EDL das nanopartículas. Como o potencial de pico foi deslocado no sentido de potenciais anódicos, este efeito *a priori* não pode estar relacionado a uma possível quimiossorção aos íons Fe^{3+} superficiais das partículas. Caso isso acontecesse, segundo o formalismo de Nernst, teríamos um deslocamento do pico no sentido de potenciais catódicos, como verificado nos voltamogramas obtidos para as partículas funcionalizadas (Seção 4.5).

Finalmente, a partir destas considerações podemos concluir que os íons cloreto na camada de *Stern* estariam contribuindo para fenômenos de transferência de carga durante o processo de eletrólise das nanopartículas magnéticas na interface eletrodo/dispersão. Este fenômeno, já descrito na literatura para soluções verdadeiras⁽¹⁵⁾ e conhecido como eletrocatalise, faria com que a energia de ativação do processo de oxidação/redução diminuísse deslocando o pico para potenciais anódicos. Em decorrência dessa antecipação de potencial, o sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ da estrutura cristalina se tornaria menos redutor.

Referências Bibliográficas

- ¹ Micka, K.; *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **1957**, 22, 1400.
- ² Micka, K.; *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **1965**, 30, 1965.
- ³ Heyrovský, M.; Jirkovský, J.; *Langmuir*, **1995**, 11, 4288.
- ⁴ Heyrovský, M.; Jirkovský, J.; Muller, B.R.; *Langmuir*, **1995**, 11, 4293.
- ⁵ Heyrovský, M.; Jirkovský, J.; Štruplová-Bartáčkova, M.; *Langmuir*, **1995**, 11, 4300.
- ⁶ Heyrovský, M.; Jirkovský, J.; Štruplová-Bartáčkova, M.; *Langmuir*, **1995**, 11, 4309.
- ⁷ Dubois, E.; Chevalet, J.; *Langmuir*, **2003**, 19, 10892.
- ⁸ Golimowski, J.; Dmowski, K.; *Chem. Anal. (Warsaw)*; **1995**, 40, 13.
- ⁹ Vydra, F.; Stulik, K.; Julakova, E.; *Electrochemical Stripping Analysis*; New York; John Wiley & Sons; **1976**.
- ¹⁰ Osteryoung, J.G.; Osteryoung, R.A.; *Anal. Chem.*; **1985**, 57(1), 101A.
- ¹¹ Sawyer, D.T.; Roberts Jr., J.L.; *Experimental Electrochemistry for Chemists*; New York; John Wiley & Sons; **1974**.
- ¹² Izumi, T.; Watanabe, I.; Yokoyama, Y.; *Electroanal. Chem.*; **1991**, 151, 303.
- ¹³ Meites, L.; *Handbook of Analytical Chemistry*, McGraw-Hill, New York; **1982**
- ¹⁴ Dubois, E.; Chevalet, J.; *Langmuir*, **2003**, 19, 10892.
- ¹⁵ Chen, Y.; Zhu, S.M.; Chen, H.Y.; Li, Y.; *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, **1998**, 44, 295.

Investigação da composição química das nanoestruturas magnéticas por eletrólise a potencial controlado (Coulometria)

5.1) Introdução

Nos capítulos 3 e 4, evidenciamos a reatividade química de dispersões coloidais magnéticas a base de nanopartículas de ferrita, seja através de equilíbrios do tipo ácido-base de *Brønsted-Lowry* no seio da dispersão (potenciometria/conductimetria), seja através de equilíbrios de oxidação/redução na interface eletrodo/dispersão (voltametria).

Mais particularmente, estudos voltamétricos destas dispersões levados a cabo no capítulo 4 evidenciaram ainda a presença de uma corrente de difusão controlada gerada pelas nanopartículas de ferrita demonstrando a possibilidade de eletrólise das mesmas em condições de total polarização de eletrodo em uma célula eletroquímica. Assim, foi possível estabelecer um potencial de pico característico distinto daquele esperado para o íon ferro em uma solução verdadeira, demonstrando a influência da nova atmosfera iônica induzida pela presença do campo cristalino gerado pela rede. Ainda, em presença de agentes complexantes foram observados dois potenciais de pico distintos característicos para a redução eletroquímica da nanopartícula de ferrita, demonstrando que os processos de transferência de carga não se limitam apenas aos íons ferro dos sítios superficiais da nanoestrutura.

Assim, no presente capítulo apresentamos os resultados de um estudo coulométrico conduzido em nossas amostras de dispersões coloidais magnéticas a base de nanopartículas de ferrita, que objetivaram a compreensão dos processos de transferência de carga eletrodo/nanoestrutura à luz do modelo *core-shell*.

Enfatizamos que até a presente data, nenhum estudo coulométrico foi conduzido em dispersões coloidais magnéticas, de acordo com a literatura científica.

5.2) Estabelecimento das condições experimentais para a análise coulométrica das amostras utilizadas neste trabalho

5.2.1) Instrumentação

Coulômetro

O sistema coulométrico utilizado foi o CV-50W da Bioanalytical System acoplado a um computador (Celeron 466 MHz) para aquisição de dados (figura 4.1).

Célula coulométrica

As análises coulométricas foram realizadas em um compartimento circular (diâmetro de 5 cm) com capacidade para 40 a 50 mL contendo mercúrio metálico usado como eletrodo de trabalho (cátodo), um eletrodo de Ag/AgCl como referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar (ânodo). Este último estava contido em um tubo de vidro e, na outra extremidade, adaptou-se um disco de vidro sinterizado para evitar o contato direto com o analito. A célula ainda continha uma entrada de gás para experimento sob atmosfera inerte.

5.2.2) Parâmetros coulométricos utilizados neste trabalho

De acordo com os fundamentos teóricos discutidos no capítulo 2, as análises coulométricas a potencial controlado conduzidas aqui nesse capítulo levaram em conta principalmente os potenciais de pico estabelecidos, seja experimentalmente durante este trabalho de tese, seja através da literatura científica, acrescidos de 0,3 V levando-se em conta a variação do potencial em função da concentração da amostra (vide seção 2.5).

5.2.3) Outros detalhes experimentais

Reagentes e Soluções

Todas as soluções utilizadas foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico dos fabricantes Merck e Vetec e de água destilada por sub-ebulição em um destilador de quartzo da marca “Quartex”:

- i) solução estoque de ácido pícrico $0,997 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$;
- ii) solução estoque de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $0,487 \text{ mol L}^{-1}$;
- iii) Soluções de HCl e HNO_3 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Eletrólito de suporte).

Amostras

Com o objetivo de validar as análises coulométricas foram utilizadas soluções de ácido pícrico e outra contendo somente íons Fe^{3+} . As amostras de EDL-MF utilizadas aqui foram à base de nanopartículas de maguemita e de ferrita de cobalto.

Eletrólito de suporte

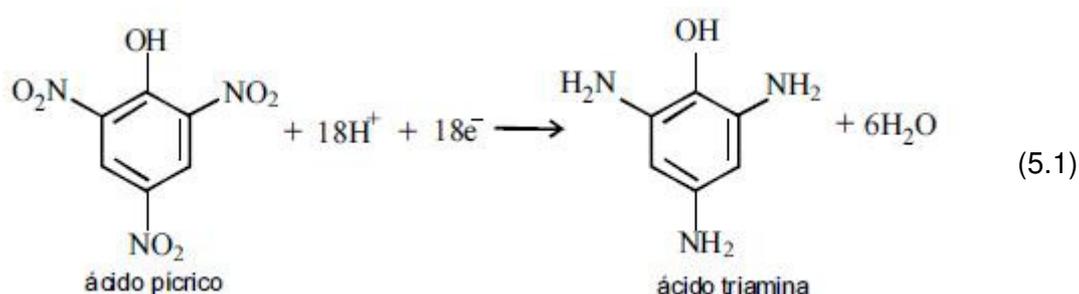
Como verificado no capítulo anterior, no caso das dispersões coloidais magnéticas, o eletrólito suporte utilizado foi uma solução de HNO_3 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, que corresponde exatamente ao pH e força iônica da fase sol das nossas amostras.

5.3) Análise coulométrica preliminar de soluções verdadeiras

Com o objetivo de estabelecer e validar as condições ideais para a análise coulométrica de dispersões coloidais magnéticas a base de nanopartículas de maguemita^(1,2,3,4) e de ferrita de cobalto, achamos conveniente investigar inicialmente o sistema convencional composto por uma solução de ácido pícrico⁽⁵⁾ e em seguida a análise de uma solução verdadeira contendo íons $\text{Fe}^{3+(6,7)}$.

Ácido pícrico

Uma aplicação clássica da coulometria a potencial controlado é a redução do ácido pícrico (trinitrofenol) em meio ácido, descrita através da reação 5.1.



Em uma célula coulométrica contendo um poço de mercúrio metálico (eletrodo de trabalho), a referência Ag/AgCl, um fio de platina com eletrodo auxiliar e o eletrólito de suporte ($\text{HCl } 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), borbulhou-se N_2 por 10 minutos. Fixou-se o potencial catódico em $-0,7 \text{ V}$ e procedeu-se a coulometria da solução até a corrente praticamente nula. Logo após, adicionou-se uma alíquota de $5,00 \text{ mL}$ da solução estoque de ácido pícrico e procedeu-se uma nova coulometria. Os experimentos foram realizados em triplicata. O resultado típico é apresentado na figura 5.1, que mostra a variação da corrente eletrolítica em função do tempo.

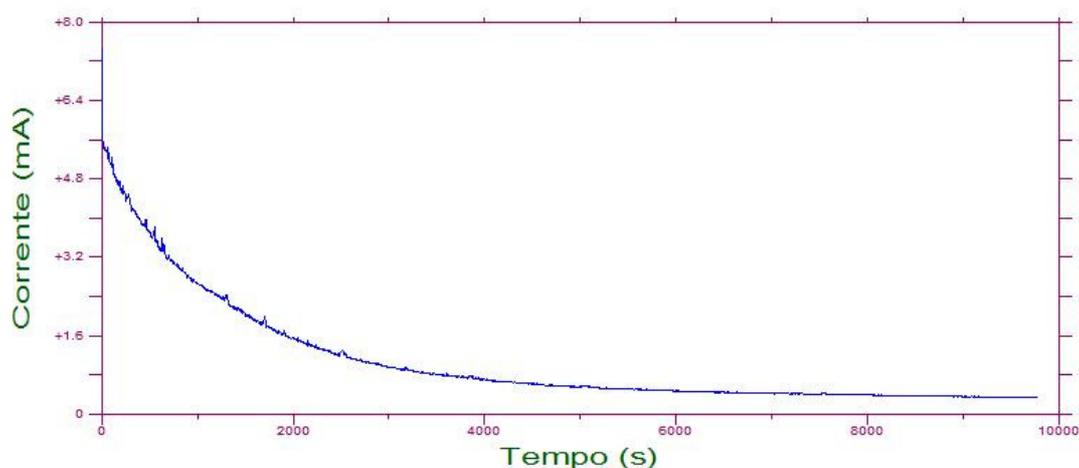


Figura 5.1 - Corrente versus tempo - coulometria do ácido pícrico

Com o auxílio do "software" do aparelho CV-50W efetuou-se a integração da curva corrente versus tempo de modo a obter a quantidade de carga (em Coulomb) necessária para converter quantitativamente o analito ao estado de oxidação diferente. Os resultados de concentração de ácido pícrico calculados a partir das relações de *Faraday* para a eletrólise, conjugados com os resultados de nossa análise coulométrica, são apresentados na tabela 5.1 e são comparados com o valor da referência.

Tabela 5.1 - Resultados da determinação de ácido pícrico por coulometria

	C (mmol L ⁻¹)
Valor de Referência	0,997
Valor Experimental	0,911±0,095

Verifica-se que os resultados de concentração de ácido pícrico obtidos por coulometria, utilizando a nossa montagem experimental, estão plenamente satisfatórios.

Sistema Fe²⁺/Fe³⁺

Em uma célula coulométrica contendo mercúrio metálico (eletrodo de trabalho), a referência Ag/AgCl, um fio de platina com eletrodo auxiliar e o eletrólito de suporte (HNO₃ 10⁻³ mol L⁻¹), borbulhou-se N₂ por 10 minutos. Fixou-se o potencial catódico em -0,5 V e procedeu-se a coulometria da solução até a corrente praticamente nula. Logo após, adicionou-se uma alíquota de 1,00 mL da solução estoque de Fe³⁺ e procedeu-se uma nova coulometria. Os experimentos foram realizados em triplicata. A figura 5.2 apresenta a curva corrente eletrolítica versus o tempo obtida para a redução coulométrica do Fe³⁺.

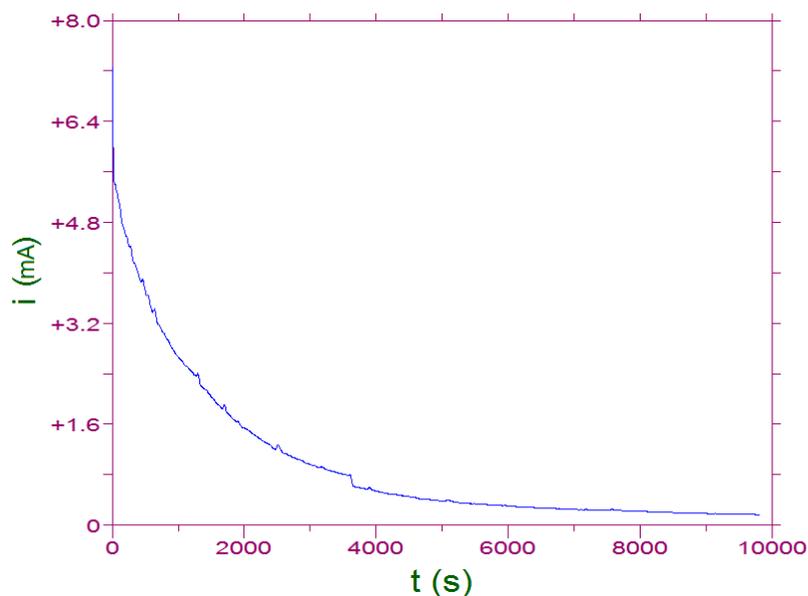


Figura 5.2 - Corrente versus tempo - coulometria do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Os resultados de concentração de Fe^{3+} calculados a partir das relações de Faraday para a eletrólise conjugados com os resultados de nossa análise coulométrica são apresentados na tabela 5.2 e comparados ao valor da referência.

Tabela 5.2 - Resultados da determinação de Fe^{3+} por coulometria

	C (mol L ⁻¹)
Valor do Padrão	0,487
Valor Experimental	0,502±0,035

Como no caso do ácido pícrico, a determinação de ferro também apresentou resultados satisfatórios, mostrando mais uma vez que a metodologia utilizada permite, de forma adequada, descrever quantitativamente fenômenos de oxidação/redução no caso de sistemas ideais. Na seção a seguir, mostraremos como a investigação do mesmo tipo de fenômeno ocorrendo em nanopartículas de ferritas de EDL-MF, pode ser relacionada com a composição química das nanopartículas.

5.4) Análise coulométrica de dispersões coloidais aquosas a base de nanopartículas magnéticas de maguemita e ferrita de cobalto.

Os resultados apresentados nas seções anteriores mostram que medidas coulométricas constituem uma ferramenta valiosa na caracterização quantitativa de metais e substâncias eletroativas, uma vez que permitem se determinar com eficiência às quantidades dessas espécies em solução a partir das relações de Faraday para a eletrólise.

No caso de dispersões coloidais de nanopartículas precisamos considerar ainda o fato de que a nanoestrutura cristalina contém um número muito elevado de átomos e somente a sua fórmula cristalográfica pode ser considerada quando estamos tratando de relações quantitativas para o cálculo final na análise coulométrica.

Neste contexto, as nanopartículas de maguemita são consideradas de composição homogênea e a estrutura cristaloquímica considerada aqui é $[Fe^{3+}]_A [Fe_{\frac{5}{3}}^{3+} \Delta_{\frac{1}{3}}]_B O_4$.

No caso das nanopartículas de ferrita de cobalto o modelo aqui considerado é o de uma estrutura cristaloquímica inhomogênea (*core-shell*), que foi apresentado e discutido no capítulo 1. Assim, a camada superficial é assumida ter composição da maguemita e o núcleo da nanopartícula a composição da ferrita de cobalto $[Co^{2+}]_A [Fe_2^{3+}]_B O_4$.

Maguemita

Em uma célula coulométrica contendo um poço de mercúrio metálico (eletrodo de trabalho), a referência Ag/AgCl, um fio de platina com eletrodo auxiliar e o eletrólito de suporte (HNO_3 10^{-3} mol L^{-1}), borbulhou-se N_2 por 10 minutos. Fixou-se o potencial catódico em -0,95 V e procedeu-se a coulometria da solução até a corrente praticamente nula. Logo após, adicionou-se uma alíquo-

ta de 10 μL da amostra estoque de maguemita ($\phi=7,86\%$) e procedeu-se uma nova coulometria. Durante toda a eletrólise, a dispersão foi mantida sob constante agitação, para aumentar o transporte de massa por convecção, e sob um fluxo de $\text{N}_2(\text{g})$. Os experimentos foram realizados em triplicata. Os resultados são apresentados na figura 5.3.

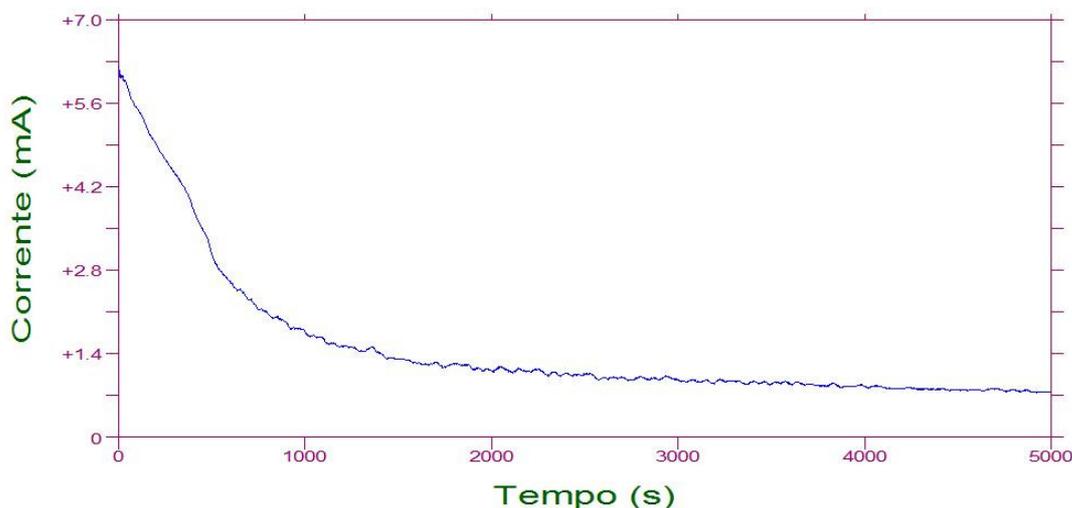


Figura 5.3 - Corrente versus tempo - coulometria das nanopartículas de maguemita

A integração da curva corrente versus tempo forneceu o valor de $2,105 \pm 0,512$ C, o que equivale à eletrólise de $2,182 \times 10^{-5}$ mols de Fe^{3+} da estrutura cristalina da maguemita.

No sentido de nos certificarmos que estes resultados correspondem exatamente à redução dos íons Fe^{3+} presentes na nanopartícula de maguemita, nos certificamos de que a amostra não continha íons Fe^{3+} livres no seio da dispersão. Para isso foi feito uma voltametria da amostra e os resultados são apresentados na figura 5.4.

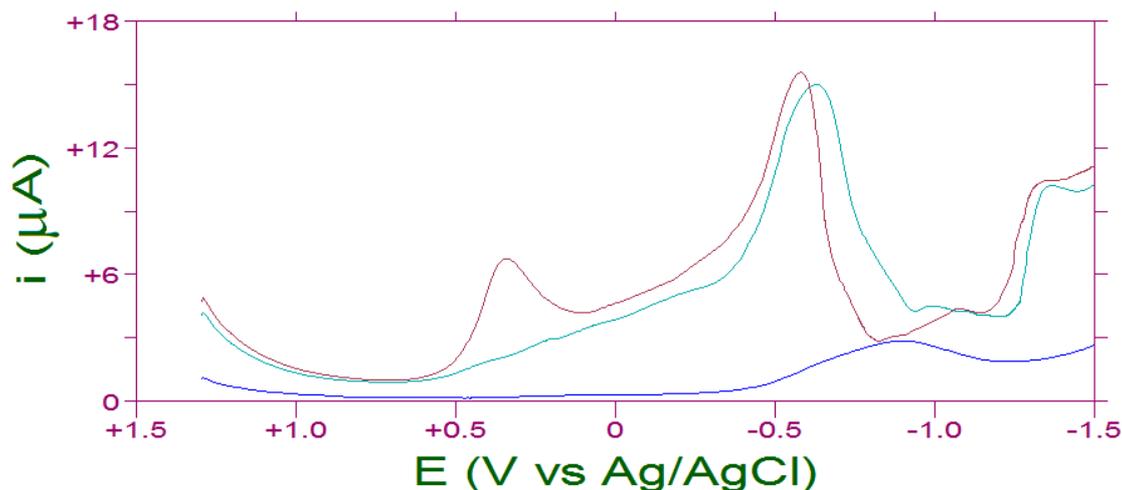


Figura 5.4 – Voltamogramas: Maguemita (Linha verde); Eletrólito de suporte (Linha azul); Maguemita + $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Linha vermelha); ET: Carbono vítreo

O voltamograma correspondente às nanopartículas de maguemita apresenta somente um pico com potencial característico a $-0,65 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, demonstrando ausência de íons Fe^{3+} livres no seio da dispersão. No sentido de corroborar este resultado foi feita a adição de uma alíquota de $10 \text{ }\mu\text{L}$ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na amostra. Desta vez, o voltamograma mostrou claramente a presença de íons Fe^{3+} livre com um pico a $0,44 \text{ V}$.

A concentração total de Fe^{3+} da amostra de maguemita presente na célula coulométrica foi determinada por meio da técnica AAS (Espectrometria de Absorção Atômica) e o valor encontrado foi de $5,001 \text{ mol L}^{-1}$. A partir dos dados de AAS e de coulometria foi possível determinar a quantidade de matéria (mol de Fe^{3+}) não eletrolisada. Os resultados estão apresentados na tabela 5.3.

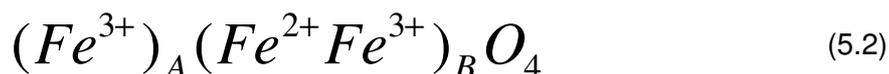
Tabela 5.3 – Quantidade de matéria de ferro total e não eletrolisada

Quantidade de matéria de ferro determinada por AAS (mol)	Quantidade de matéria de ferro eletrolisada (Coulometria) (mol)	Quantidade de matéria de ferro não eletrolisada (mol)
$5,001 \times 10^{-5}$	$2,182 \times 10^{-5}$	$2,819 \times 10^{-5}$

Antes da análise destes resultados vamos considerar inicialmente as possíveis modificações na estrutura cristalográfica da nossa amostra de ma-

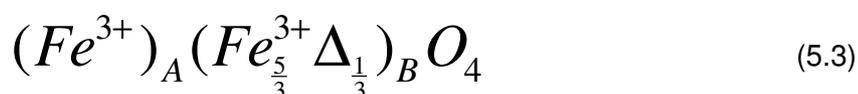
guemita, principalmente considerando a oxidação química da magnetita em maguemita.

A magnetita apresenta uma estrutura cristalina do tipo mineral espinélio onde os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} encontram-se distribuídos entres os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), conforme a fórmula 5.2 ⁽⁸⁾.



Neste caso, observa-se a relação estequiométrica entre os íons $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ de 1 para 1, nos sítios octaédricos.

A oxidação química dos íons Fe^{2+} leva a uma estrutura do tipo maguemita, onde é admitida a presença de um terço de lacunas nos sítios octaédricos no sentido de atender a eletroneutralidade da estrutura, conforme a representação abaixo⁽⁹⁾:

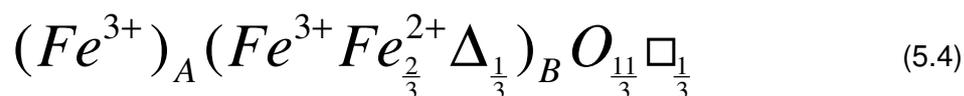


Levando-se em conta estas informações e utilizando os dados experimentais da tabela anterior podemos assim determinar a quantidade de ferro em cada um dos sítios das nanopartículas de maguemita que constituem a nossa amostra. Os valores são expostos na tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Quantidade de ferro nos sítios octaédricos e tetraédricos da maguemita

	Sítios octaédricos	Sítios tetraédricos
Porcentagem de Fe em cada sítio (%)	62,5%	37,5%
Quantidade de matéria em cada sítio (mol)	$3,126 \times 10^{-5}$	$1,874 \times 10^{-5}$

Assim, a partir dos resultados da tabela 5.4 foi possível determinar a estrutura cristalográfica das nanopartículas de maguemita após a redução coulométrica (eq. 5.4):



Neste caso, no sentido de atender a eletroneutralidade da estrutura se faz necessária a presença de lacunas de oxigênio (). Estes resultados encontram suporte na literatura científica já que este mesmo tipo de fenômeno foi observado para nanopartículas de maguemita⁽¹⁰⁾.

Verifica-se que estes resultados experimentais encontram forte suporte se considerarmos que a quantidade de íons Fe^{3+} reduzida durante a coulometria a potencial controlado está relacionada estequiometricamente com a estrutura cristalográfica original da magnetita, como apresentada anteriormente.

Ferrita de cobalto

Em uma célula coulométrica contendo um poço de mercúrio metálico (eletrodo de trabalho), a referência Ag/AgCl, um fio de platina com eletrodo auxiliar e o eletrólito de suporte (HNO_3 10^{-3} mol L^{-1}), borbulhou-se N_2 por 10 minutos. Fixou-se o potencial catódico em -0,95 V, com base nos voltamogramas apresentados para as nanopartículas de ferrita de cobalto no capítulo 4, e procedeu-se a coulometria da solução até a corrente praticamente nula. Logo após, adicionou-se uma alíquota de 10 μL da amostra de ferrita de cobalto ($\phi=8,5\%$) e procedeu-se uma nova coulometria. Durante todo o experimento, a dispersão foi mantida sob constante agitação, para aumentar o transporte de massa por convecção, e sob um fluxo de $N_2(g)$. Os experimentos foram realizados em triplicata. O resultado é apresentado na figura 5.5.

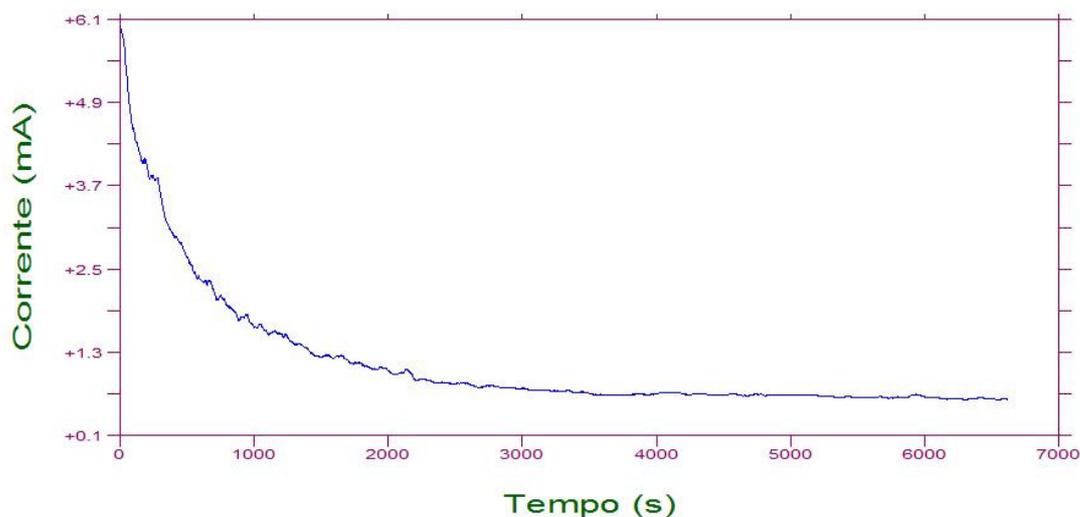


Figura 5.5 - Corrente versus tempo - coulometria das nanopartículas de ferrita de cobalto

A integração da curva corrente versus tempo fornece o valor de $3,209 \pm 0,359$ C, o que equivale à redução de $3,326 \times 10^{-5}$ mol de Fe^{3+} da estrutura cristalina da ferrita de cobalto.

A concentração total de Fe^{3+} na amostra de ferrita de cobalto presente na célula coulométrica foi determinada por sua vez através da técnica AAS e o valor encontrado foi de $4,26 \text{ mol L}^{-1}$.

Agora, considerando a inhomogeneidade das nanopartículas descrita por meio do modelo *core-shell* (capítulo 1) e de acordo com os cálculos apresentados no anexo 3, a espessura da camada de maguemita é de 0,66 nm para a ferrita de cobalto.

Levando-se em conta então a espessura da camada de maguemita e a concentração total de íons Fe^{3+} na amostra, foi possível determinar a quantidade de matéria em cada uma das duas fases, na fase maguemita e na fase ferrita de cobalto, como apresentado na 1ª coluna da tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Valores de carga teórica necessários para eletrolisar a fase maguemita e a fase ferrita de cobalto

	$n(\text{Fe}_{\text{Total}}) / \text{mol}^*$	$n(\text{Fe}_{\text{Reduzíveis}}) / \text{mol}$	Carga (C)
Shell	$1,431 \times 10^{-5}$	$0,596 \times 10^{-5}$	0,575
Core	$2,820 \times 10^{-5}$	$2,820 \times 10^{-5}$	2,721
		Carga Teórica → (Modelo core-shell)	3,296
		Carga Experimental → (Coulometria)	3,209

*Determinado a partir do modelo core-shell (Ver anexo 3)

A partir destes resultados foi possível então calcular a quantidade de matéria correspondente aos íons Fe^{3+} em ambas as fases (2ª coluna). Foi então calculada a quantidade de carga correspondente a cada fase (3ª coluna). Neste último cálculo para o caso da fase maguemita usamos as mesmas considerações apresentadas em uma seção anterior, onde discutimos a coulometria de uma amostra a base de nanopartículas de maguemita. Para o caso da fase de ferrita de cobalto o cálculo levou em conta a concentração de íons Fe^{3+} restantes. Isto implica na redução total de íons Fe^{3+} presentes na fase ferrita de cobalto, o que geraria uma estrutura com lacunas de oxigênio () para atender a eletroneutralidade da estrutura:



Finalmente, na coluna 3 da tabela 5.5, observamos ainda que os resultados experimentais da quantidade de coulombs obtidos pela análise coulométrica da amostra de ferrita de cobalto estão em perfeito acordo com a quantidade de carga calculada a partir da concentração de íons Fe^{3+} eletrolisáveis, levando-se em conta as dosagens químicas e o modelo *core-shell*, comprovando a validade do modelo.

Referências Bibliográficas

- ¹ Veitch, R.J.; *IEEE Transactions on Magnetics*, **2001**, 37, 1609.
- ² Morrish, A.H.; Haneda, K.; *J. Magn. Magn. Mater.*, **1983**, 35, 105.
- ³ Auffan, M.; Rose, J.; Proux, O.; Borschneck, D.; Masion, A.; Chaurand, P.; Hazemann, J.L.; Chaneac, C.; Jolivet, J.P.; Wiesner, M.R.; Van Geen, A.; Bottero, J.Y.; *Langmuir*, **2008**, 24, 3215.
- ⁴ Wilhelm C.; Gazeau, F.; *Biomaterials*, **2008**, 29, 3161.
- ⁵ Meites, L.; Meites, T.; *Anal. Chem.*, **1956**, 28, 103.
- ⁶ Milner, G.W.C.; Edwards, J.W.; *Analyst*, **1962**, 87, 125.
- ⁷ Boniface, H.J.; Jenkins, R.H.; *Analyst*, **1980**, 105, 705.
- ⁸ Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H.; *Inorganic Chemistry*. 2^a ed. Oxford University Press, London, **1995**
- ⁹ da Silva, F.D.; Goulart, A.T.; Couceiro, P.R.D.; Fabris, J.D.; *Quim. Nova*, **2009**, 32, 1850.
- ¹⁰ Golosovsky, I.V.; Tovar, M.; Hoffman, U.; Mirebeau, I.; Fauth, F.; Kurdyukov, D.A.; Kumzerov, Y.A.; *Jetp Letters*, **2006**, 83, 298.

Conclusão geral

A compreensão das dispersões coloidais magnéticas evoca o conhecimento de domínios diversos como o da química de soluções, da química do estado sólido ou da física da matéria condensada. Além disto, esforços têm sido feitos nesta área, no sentido de uma adaptação dos diferentes modelos para a nanoescala em tamanho. Como consequência, estas investigações vêm despertando um grande interesse de cientistas e industriais no estabelecimento de novas aplicações tecnológicas, principalmente na biomedicina.

Por outro lado, os colóides magnéticos do tipo EDL-MF investigados neste trabalho, apresentam-se como valiosas ferramentas de estudo, já que suas propriedades e comportamento podem ser facilmente ajustados a partir do controle de diversos parâmetros físicos e químicos, tais como por exemplo: a magnetização, que pode ser relacionada com a natureza da ferrita e a fração de volume; a estabilidade coloidal, que está relacionada à força iônica e pressão osmótica do meio.

Quanto às técnicas instrumentais de investigação, a eletroquímica utilizada neste trabalho apresentou ser também uma valiosa ferramenta na caracterização destes materiais, que apresentam alto coeficiente de absorvidade, limitando sobremaneira o emprego de técnicas óticas na região do UV-VIS.

Assim, neste trabalho dispersões coloidais magnéticas a base de nanopartículas de maguemita, ferrita de cobalto e de manganês foram sintetizadas quimicamente e o comportamento físico-químico investigado, por meio de um conjunto de técnicas eletroquímicas. Buscou-se elucidar fenômenos relacionados à reatividade química das nanoestruturas no seio da dispersão aquosa e na interface eletrodo/dispersão aquosa, fundamentais na compreensão da estabilidade coloidal, bem como no estabelecimento da composição química e cristalográfica das nanopartículas.

No primeiro capítulo foi apresentado um procedimento de preparação das amostras caracterizadas neste trabalho que envolveu a síntese e a peptização das nanopartículas magnéticas em meio aquoso. O método utilizado foi o *bottom-up* que utiliza a coprecipitação em meio alcalino de sais de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} e Mn^{2+} . Além disso, foi estabelecido também um procedimento para a preparação de amostras a base de nanopartículas funcionalizadas com moléculas de tartarato e citrato, visando futuros estudos em aplicações biológicas. A concentração das amostras em fração de volume foi calculada a partir de dosagens químicas e da utilização de um modelo *core-shell*, que leva em conta a inhomogeneidade das nanopartículas em termos de composição química. A análise estrutural e morfológica foi efetuada através das técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica, respectivamente. Foi confirmada a estrutura do tipo mineral espinélio para as nanopartículas de maguemita, ferrita de cobalto e de manganês após a indexação dos picos característicos dos difratogramas de raios-X através das tabelas ASTM e o diâmetro médio calculado a partir da fórmula de *Scherrer*. A morfologia correspondeu a um conjunto de partículas aproximadamente esféricas e sua polidispersão em tamanho associada a uma função matemática do tipo log-normal. Finalmente, no sentido de continuar dando subsídios à caracterização físico-química e eletroquímica, foram discutidos aspectos fundamentais relacionados à estabilidade coloidal e ao comportamento magnético das nanopartículas.

No capítulo 2 procuramos discutir os aspectos teóricos básicos do emprego das técnicas eletroquímicas (potenciometria, condutimetria, voltametria e coulometria) na caracterização de sistemas envolvendo soluções verdadeiras. Isto nos deu subsídios para em, uma primeira aproximação, aplicá-los neste trabalho na caracterização de dispersões coloidais magnéticas envolvendo nanopartículas de ferrita espinélio. A potenciometria e a condutimetria podem ser usadas na identificação do ponto de equivalência de titulações envolvendo equilíbrios do tipo ácido-base de *Brønsted-Lowry* no seio da solução. A voltametria por sua vez identifica qualitativamente e quantitativamente espécies passíveis de oxidação/redução numa interface eletrodo/solução. Finalmente, foi demonstrado que a coulometria permite associar a corrente total de eletrólise à quantidade de matéria envolvida no processo de oxidação/redução.

No terceiro capítulo investigamos a estabilidade coloidal à luz do modelo DLVO das amostras que são objeto de estudo deste trabalho e cuja preparação e caracterização estrutural/morfológica foram apresentadas no capítulo 1. Titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas evidenciaram equilíbrios do tipo ácido-base de *Brønsted-Lowry* (*Two-pK Model*) entre a superfície das nanopartículas magnéticas e o seio da dispersão aquosa. Esta transferência de prótons seria responsável pela criação de uma densidade superficial de carga elétrica, que gera por sua vez uma distribuição de coíons e contraíons em torno da nanopartícula (*electric double layer*). Ainda, a análise das curvas experimentais de titulações simultâneas potenciométricas e condutimétricas, conjugadas ao desenvolvimento de um modelo de carga levando-se em conta a variação da concentração hidrogeniônica da dispersão, permitiu a determinação do perfil da densidade superficial de carga elétrica das nanopartículas em função do pH, bem como também, a determinação das constantes termodinâmicas referentes aos equilíbrios de transferência de prótons. Assim, foi elaborado um diagrama de especiação característico da superfície nanométrica que possibilitou estabelecer os domínios de estabilidade coloidal do sistema. Foram discutidos ainda resultados para amostras funcionalizadas com tartarato. Dando continuação à caracterização de nossas amostras por técnicas potenciométricas e condutimétricas, foram ainda evidenciadas, através da construção de um diagrama de fase pH-dependente, as fases sol, coagulado e gel tixotrópico, cujos resultados foram publicados recentemente.

O capítulo 4 foi dedicado ao estudo do comportamento eletroquímico das nanopartículas magnéticas, que constituem as amostras preparadas e analisadas no capítulo 1, na interface eletrodo/dispersão através da técnica voltamétrica de onda quadrada (SWV). Primeiramente, estudamos o comportamento eletroquímico do par conjugado $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, sendo o eletrodo de trabalho o de carbono vítreo, com a finalidade de comparar os resultados obtidos com os das nanopartículas magnéticas. O par apresentou potencial de redução a +0,48 V vs. Ag/AgCl. Ainda, em torno de -1,00 V observamos o muro de redução da água. Observamos que na presença de agentes complexantes, o poder oxidante do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ diminui sendo o potencial de pico deslocado na direção ca-

tódica. Já as dispersões coloidais a base de nanopartículas de ferritas de cobalto apresentam comportamento eletroquímico com potencial de pico a $-0,63$ V vs. Ag/AgCl. Diferentemente do íon Fe^{3+} livre em solução, as nanopartículas apresentam potencial de redução mais negativo, com deslocamento do potencial de pico de cerca de 1 V, nas mesmas condições experimentais. Estes resultados evidenciam que é mais fácil reduzir o ferro livre que o mesmo presente em um retículo cristalino, o que está em perfeito acordo com o mesmo efeito observado no uso de complexantes, ou seja, a natureza da atmosfera em torno do íon tem efeito na sua energia livre e conseqüentemente no seu potencial eletroquímico, previsto pelo formalismo de Nernst. Verificamos, ainda, que a corrente de pico é diretamente proporcional à concentração de nanopartículas ($R^2=0,9911$), como no caso das soluções verdadeiras. Com relação à variação da composição da nanopartícula magnética (tipo de ferrita: cobalto, manganês e maguemita) nenhuma mudança na forma do pico ou do seu potencial foi observada. Já as nanopartículas magnéticas funcionalizadas (F-MF) com tartarato e citrato, apresentaram dois picos voltamétricos, um a $-0,63$ V comum a ambos os ligantes e outro a $-1,10$ V para o tartarato e $-1,20$ V para o citrato. Como determinado anteriormente, o primeiro pico é característico do EDL-MF, já o segundo pico foi interpretado com referente à redução do íon Fe^{3+} a Fe^{2+} da estrutura cristalina da ferrita em presença do complexante. Por último, procuramos investigar a estabilidade coloidal de dispersões de nanopartículas magnéticas em meio aquoso a partir da análise de curvas i_xE onde realizamos uma série de experimentos envolvendo o aumento da força iônica do meio em presença de NaCl e dos complexantes utilizados na funcionalização das nanopartículas estudadas nesse trabalho (tartarato e citrato). Verificamos que, com o aumento da força iônica houve a completa coagulação do sistema e conseqüentemente o pico relativo a redução eletroquímica das nanopartículas desapareceu. Este experimento ainda confirmou contundentemente que o sinal voltamétrico é oriundo destas últimas. O mesmo resultado foi observado para o citrato. No caso do NaCl, os resultados foram distintos daqueles observados para o citrato e o tartarato. Foram observados dois picos, um característico da amostra de ferrofluido a $-0,63$ V e outro a $-0,15$ V. A presença deste segundo pico foi interpretada como sendo devida a fenômenos de transferência de carga durante o processo de eletrólise das nanopartículas magnéticas na interface

eletrodo/dispersão, em presença dos íons cloreto na camada de *Stern*, o que diminuiria a energia de ativação do processo de oxidação/redução, com o deslocamento do pico característico para potenciais anódicos. Estes resultados demonstram a possibilidade da utilização desse fenômeno de eletrocatalise em aplicações biológicas envolvendo *crosslinking agents*.

Finalmente, no capítulo 5, pela primeira vez na literatura científica a composição química e cristalográfica das nanopartículas, que constituem a dispersão coloidal magnética foi investigada pela técnica coulométrica a potencial controlado, a partir dos parâmetros de potencial eletroquímico e de corrente estabelecidos no capítulo 4. No sentido de validar as condições ideais para a análise coulométrica das dispersões, estudamos inicialmente o sistema ácido pícrico e verificamos que os resultados obtidos estão de acordo com o valor da referência usada, mostrando que a metodologia coulométrica proposta está funcionando a contento e podendo ser aplicada na investigação da composição química das nossas nanopartículas de EDL-MF. Em seguida, foi feito um estudo preliminar para uma solução verdadeira de Fe^{3+} utilizando-se a técnica coulométrica, com a finalidade de reunir subsídios para o mesmo tipo de investigação no caso das nanopartículas magnéticas. As nanopartículas de maguemita, que se caracterizam por estruturas com uma única fase cristalina, os resultados coulométricos obtidos mostraram que a redução Fe^{3+}/Fe^{2+} não ocorre em toda a estrutura, quando comparados ao teor de ferro total obtido pela análise química. Baseados no processo natural de oxidação da magnetita à maguemita, concluímos que apenas dois terços dos átomos presentes nos sítios octaédricos da estrutura da maguemita foram reduzidos coulometricamente. Como consequência foi possível determinar a nova estrutura cristalográfica das nanopartículas: $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+}Fe_{\frac{2}{3}}^{2+}\Delta_{\frac{1}{3}})_BO_{\frac{11}{3}}\square_{\frac{1}{3}}$. A presença de vacâncias de oxigênio (\square) foi imposta para atingir a eletroneutralidade. No caso das nanopartículas de ferrita de cobalto foi ainda preciso considerar a sua inhomogeneidade com a presença de duas fases, uma de maguemita (shell) e outra de ferrita de cobalto (core). Assim, também a partir da comparação dos resultados coulométricos em relação a análise química da amostra, foi possível deduzir a seguinte estrutura após a redução coulométrica: $[Co^{2+}]_A[Fe_2^{2+}]_BO_3\square$. Neste caso também

presença de vacâncias de oxigênio (\square) foi imposta para atingir a eletroneutralidade.

Como perspectivas deste trabalho podemos destacar a continuação dos estudos voltamétricos e coulométricos das dispersões coloidais a base de nanopartículas magnéticas, que demonstraram a evidência de um novo campo de pesquisa dentro da ciência eletroquímica, com potenciais aplicações nanotecnológicas.

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

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

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

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

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

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

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

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

ANEXO II

Cálculo da espessura da camada de maguemita pelo modelo core-shell¹

Ferrita de cobalto. Amostra: EpCO5

Diâmetro = 12,9 nm

Concentração em quantidade de matéria (Fe) = 4,26 mol L⁻¹

Concentração em quantidade de matéria (Co) = 1,46 mol L⁻¹

ϕ (fração volumétrica) = 8,5%

Volume molar do shell² = 3,20x10⁻² L mol⁻¹

Volume molar do core² = 4,35x10⁻² L mol⁻¹

$$\phi_{shell} = \frac{[Fe] - 2[Co]}{2} V_{m_{shell}} = \frac{4,26 - 2(1,46)}{2} 3,20 \times 10^{-2} = 0,02$$

$$\phi_{core} = [Co] V_{m_{core}} = 1,46 \times 4,35 \times 10^{-2} = 0,06$$

$$\phi_{particula} = \phi_{shell} + \phi_{core} = 0,08$$

$$\frac{\phi_{shell}}{\phi_{particula}} = 0,25$$

$$\frac{\phi_{core}}{\phi_{particula}} = 0,75$$

$$e = r \left\{ 1 - \left[\left(\frac{1}{\frac{\phi_{core}}{\phi_{particula}}} - 1 \right) \frac{n_{core}}{n_{shell}} + 1 \right]^{-1/3} \right\} \rightarrow e = 0,66 \text{ nm}$$

onde:

n_{core} é o número de átomos por malha no core (ferrita de cobalto), que é igual a 24

n_{shell} é o número de átomos por malha no shell (maguemita), que é igual a 21,3

r = raio da partícula ($d_{RX}/2$)

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

² Cornell, R.M.; *Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization*, **1991**, VCH – Weinheim, 1991.

ANEXO III

Cálculo da carga teórica a partir do modelo core-shell

Amostra: EpCO5 (ferrita de cobalto)

d (diâmetro da partícula) = 12,9 nm

e (espessura da camada de maguemita) = 0,66 nm

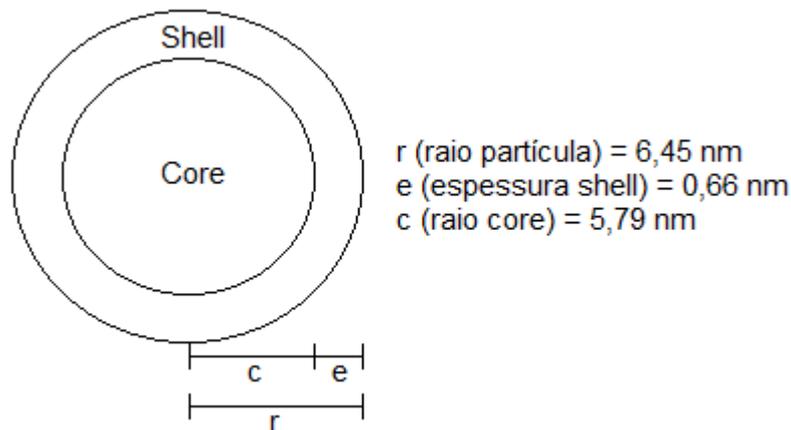
V_{FF} (volume de ferrofluido usado na eletrólise) = 10 μ L

ϕ (fração volumétrica) = 8,5%

N_P (número de partículas) = $7,545 \times 10^{14}$ partículas

$\langle a \rangle$ (parâmetro de malha da maguemita) = 0,834 nm

$\langle a \rangle$ (parâmetro de malha da ferrita de cobalto) = 0,833 nm



1) Cálculo dos volumes: da partícula, do core e do shell

$$V_{partícula} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi (6,45 \text{ nm})^3 = 1124,00 \text{ nm}^3$$

$$V_{core} = \frac{4}{3} \pi (5,79 \text{ nm})^3 = 813,06 \text{ nm}^3$$

$$V_{shell} = V_{partícula} - V_{core} = 310,94 \text{ nm}^3$$

2) Cálculo dos volumes das malhas unitárias: maguemita (m_1) e ferrita de cobalto (m_2)

$$V_{m_1} = 0,834^3 = 0,580 \text{ nm}^3$$

$$V_{m_2} = 0,833^3 = 0,578 \text{ nm}^3$$

3) Cálculo do número de malhas por partícula no shell (N_{shell}) e no core (N_{core})

$$N_{shell} = \frac{V_{shell}}{V_{m1}} = \frac{310,94nm^3}{0,580nm^3} = 536,10$$

$$N_{core} = \frac{V_{core}}{V_{shell}} = \frac{813,06nm^3}{0,578nm^3} = 1406,68$$

4) Cálculo do número total de malhas usadas no experimento do shell (NT_{shell}) e do core (NT_{core})

$$NT_{shell} = 536,10 \times 7,545 \times 10^{14} = 4,045 \times 10^{17} \text{ malhas}$$

$$NT_{core} = 1406,68 \times 7,545 \times 10^{14} = 1,061 \times 10^{18} \text{ malhas}$$

5) Cálculo do número de átomos de ferro presentes no shell e no core

$$N_{Fe_{shell}} = 4,045 \times 10^{17} \times 21,3 = 8,616 \times 10^{18} \text{ átomos} = 1,431 \times 10^{-5} \text{ mols}_{Fe}$$

$$N_{Fe_{core}} = 1,061 \times 10^{18} \times 16 = 1,698 \times 10^{19} \text{ átomos} = 2,820 \times 10^{-5} \text{ mols}_{Fe}$$

6) No caso da maguemita conseguimos eletrolisar 41,67% dos átomos de ferro, o que equivale a dois terços dos átomos de ferro presentes nos sítios octaédricos (seção 5.4). No caso da ferrita de cobalto conseguimos eletrolisar 100% dos átomos de ferros. Assim, podemos calcular a carga teórica necessária para a redução coulométrica do Fe^{3+} a Fe^{2+} .

$$C_{T_{shell}} = 1,431 \times 10^{-5} \text{ mols}_{Fe} = 1,431 \times 10^{-5} \text{ mols}_{e^-} \times 0,4167 \times 96485C = 0,575C$$

$$C_{T_{core}} = 2,820 \times 10^{-5} \text{ mols}_{Fe} = 2,820 \times 10^{-5} \text{ mols}_{e^-} \times 1,0000 \times 96485C = 2,721C$$

Então, a carga teórica necessária para reduzir os átomos de ferro reduzíveis é 3,296 C.

X-DLVO Interactions between Nanocolloidal Magnetic Particles: The Quantitative Interpretation of the pH-Dependent Phase Diagram of EDL-MF

A. F. C. Campos,* E. P. Marinho, M. de A. Ferreira, and F. A. Tourinho
*Complex Fluids Group, Instituto de Química, Universidade de Brasília,
 Caixa Postal 04478, 70919-970, Brasília (DF), Brazil*

F. L. de O. Paula, J. Depeyrot
*Complex Fluids Group, Instituto de Física, Universidade de Brasília,
 Caixa Postal 04455, 70919-970, Brasília (DF), Brazil*
 (Received 01/07/2008)

The phase behavior of acidic samples of EDL-MF based on cobalt ferrite nanoparticles with controlled mean sizes was investigated at constant temperature and in absence of magnetic field. By monitoring the nanoparticle charge by pH adjustments, we constructed an experimental pH-dependent phase diagram for all samples that revealed sol, gel thixotropic or coagulated phases in different pH regions. Then, by using an extended DLVO potential we analyzed quantitatively the observed phase diagram in function of pH and nanoparticle mean size.

Keywords: EDL-MF, surface charge density, phase diagrams

I. INTRODUCTION

The colloidal interactions in magnetic dispersions of nano-sized particles has routinely been a matter of outstanding interest in complex fluids research. In fact, because of their importance in industrial, biomedical and environmental applications, the colloidal stability of these systems must be ensured in order to prevent agglomeration phenomena. In this way, many aspects concerning magnetic colloidal behavior have currently been explored not only by experiments but also in theoretical point of view. This paper looks in a straight line to this subject.

The systems where interparticle interactions can be totally described by only van der Waals forces are rare and limited [1]. On the contrary, in electric double layered magnetic fluids (EDL-MF) there is an interplay between short-range attractive and long-range repulsive interactions which leads to a complex potential energy function. Nanoparticle interactions in EDL-MF may therefore cause colloidal instability in the primary minimum of the potential, kinetical stability in the secondary minimum or thermodynamical stability if a high enough energy barrier is present. It agrees with the experimental observations of fluid, liquid, gas-like and solid phases in these magnetic colloids [2,3,4]. For instance, gas-liquid-like and fluid-solid phase transitions may be evidenced varying the ionic strength or pH of the dispersion at constant temperature and in absence of external magnetic field [5,6]. It corresponds to monitor respectively the rate of screening in the electric double layer and the nanoparticle surface charge density. Moreover, by applying an external magnetic field or decreasing the temperature of the colloidal dispersion, such kind of phase transitions can also be observed [7,8,9].

Very recently, we have investigated the surface charge density of EDL-MF based on nanoparticles with controlled mean sizes, by electrochemical measurements [10]. The results have shown that for larger particles the surface is fully ionized whereas for smaller ones the saturation value of the sur-

face charge is strongly reduced. This behavior was enlightened considering finite size and surface effects which lead to marked changes of the coordination of surface ions. Thus, as the electrostatic repulsive component of the interparticle potential energy is strongly dependent on particle surface charge, the nanoparticle mean size seems to play an important role in the interpretation of the pH-dependent phase diagram of EDL-MF.

In this context, the main goal of this work is to investigate the colloidal stability of EDL-MF dispersions in function of pH coupling experimental data with theoretical calculations. In the first part of the paper, we describe quantitatively the interparticle forces in the EDL-MF system according to the framework of the extended DLVO potential which corresponds to the summation of the electrostatic, van der Waals and magnetic dipole forces. The long-range electrostatic repulsive component is obtained from the Poisson-Boltzmann formalism using the superposition approximation [11] and taking into account for the first time both pH [12] and the size dependence [10] of the particle surface charge. Treating the nanoparticles as rigid spheres the contribution of van der Waals interactions are calculated without retardation effects. The magnetic interparticle interactions are analyzed applying the dipole model in low coupling regime. In the section 3, a brief description of the chemical synthesis and characterization of the EDL-MF samples investigated and the experimental procedure for the calculation of the nanoparticles surface charge density is revisited. Moreover, after obtaining the pH-dependent phase diagram for the EDL-MF nanoparticles, qualitative observations of the evidenced phases is presented. In section 4 the pH dependence of the surface charge density is deduced from our analysis so the pair potential interaction is calculated. Finally, the transition lines of the phase diagram are discussed in function of pH and of nanoparticle mean size.

II. PAIR POTENTIAL ENERGY FUNCTIONS

The extended DLVO interparticle potential interaction in EDL-MF is obtained by the superposition of the DLVO contribution (electrostatic repulsion U_e + van der Waals U_{vdw}) with the anisotropic magnetic dipolar U_{mag} interaction.

*Electronic address: relex@unb.br

The strongly screened electrostatic repulsions between two identical and charged spheres with radius R , separated by a surface-surface distance D can be calculated as [13]:

$$\frac{U_e}{k_B T} = \frac{64kT\epsilon_0\epsilon_r\pi R^2}{e^2} \tanh\left(\frac{e\Psi_0}{4kT}\right)^2 \frac{\exp(-\kappa D)}{(D+2R)}, \quad (1)$$

where ϵ_0 is the dielectric constant of the solvent, e the elementary charge, k_B the Boltzmann constant, T the temperature, Ψ_0 the surface potential and k the inverse of the Debye length. Expanding the Poisson-Boltzmann equation up to cubic terms, the surface potential can be calculated as [14]:

$$\Psi_0 = \frac{k_B T}{2} \frac{1}{B e} \operatorname{arcsinh} h \left(\frac{\sigma_0 e R 2}{\epsilon_0 \epsilon_r k T (1 + \kappa R)} \frac{\bar{B}}{B} \right), \quad (2)$$

where the dimensionless coefficient B is dependent on the screening rate kD produced by the electric double layer [14]. The magnitude and the range of the electrostatic repulsive contribution to the interparticle potential are very sensitive to k and σ_0 , which were essentially controlled in this work by the adjustment of the ionic strength and pH of the colloidal dispersions.

Scholten [15] has estimated the van der Waals attraction between iron oxide particles dispersed in aqueous medium, neglecting retardation effects, as follows:

$$\frac{U_{vdw}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left(\frac{2R^2}{D^2 + 4RD} + \frac{2R^2}{(D+2R)^2} + \ln \frac{D^2 + 4RD}{(D+2R)^2} \right). \quad (3)$$

The magnitude of the Hamaker constant A reflects the contribution of the chemical nature of nanoparticles. It depends on both the polarizabilities of the ferrite particles and the dielectric permittivity of the solvent. In the case of EDL-MF particles, $A = 1.0 \times 10^{-19} J$ [17].

The contribution of the magnetic dipolar interaction can be calculated considering the mean field approximation for low volume fraction regime [17]:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma^2}{48\pi^2}. \quad (4)$$

The parameter γ depends on the interparticle distance and on the individual magnetic moments associated with each particle. In this work $\gamma = 0.006$ which characterizes low coupling between particles [16]. This approximation is valid only if $\gamma/4\pi < 1$ which is in perfect agreement with our results. In this way, the ferrofluid samples can be considered as a dispersion of isolated or independent nanoparticles.

III. MATERIALS AND METHODS

III.1. Sample Synthesis and Characterization

The EDL-MF samples under investigation in this work were prepared using the usual procedure [18]. Briefly, in a first step ferrite nanoparticles were synthesized by hydrothermal coprecipitation of aqueous solutions of CoCl_2 - FeCl_3 in alkaline medium. By changing both the nature of the base

(NaOH , CH_3NH_2 and NH_4OH) and the rate of reagents addition it was possible to obtain nanoparticles of CoFe_2O_4 with different mean sizes. In a second step the particles were conveniently peptized in acidic medium by adjustment of the ionic strength, resulting in high quality stable sols labeled as A, B, C and D. The nanoparticles mean sizes were determined by X-rays diffraction experiments from the powder samples, obtained by evaporation of the liquid carrier and were found ranging from 4.5 to 12.0 nm (Table 1).

Table 1 - The corresponding values of the X-rays particles diameter (d_{XR}), equilibrium constants and the saturation value of the surface charge density for all samples investigated.

Sample	d_{XR} (nm)	pK_1	pK_2	$ \sigma_0^{SAT} $ (C m^{-2})
A	4.5	4.9	9.6	0.18
B	7.5	5.0	9.6	0.25
C	8.8	4.9	9.6	0.26
D	11.6	5.0	9.8	0.29

III.2. pH-Dependence of the Surface Charge Density

It has been evidenced that the EDL-MF nanoparticles become charged when properly dispersed in aqueous media because of the Brönsted acid-base behavior of particles surface [12]. This structural charge is achieved through hydrolysis reactions at surface, which lead to positively charged sites in acidic medium and negatively ones in basic medium. Around neutral pH most of the surface sites are uncharged. In this way, the pH-dependent chemical equilibrium of protonation/deprotonation can be described by using a two-pK model and the concentration of the charged surface sites can be experimentally determined from potentiometric-conductimetric titrations coupled with the Henderson-Hasselbalch formalism and the mass balance. Then, one can obtain both the saturation value of the structural surface charge density (σ_0^{SAT}) and its pH-dependence.

III.3. Potentiometric-Conductimetric Titrations

In order to determine the concentration of the charged surface sites we have performed simultaneously potentiometric-conductimetric acid-base titrations of 40 mL of each magnetic colloid sample using sodium hydroxide as titrant [12]. The titrations were carried out with an electronic burette Metrohm 751 DOSIMAT. The potentiometric readings were performed with a pHmeter Metrohm 713 using a pH glass double-junction electrode while the conductivity was measured with a conductometer Metrohm 712 using a conductivity cell specially designed for colloidal dispersions.

III.4. Phase Diagrams

The pH-dependent phase diagrams for the ferrofluid samples were constructed by using the following procedure. For a volume fraction $\phi = 1.8\%$, many samples of each precursor EDL-MF dispersion at different pH ($2 \leq \text{pH} \leq 7.5$) and at low ionic strength were prepared in a tube test, pH being

adjusted by addition of varying quantities of tetramethylammonium hydroxide (TAMOH). The distinction of the phases was carried out by qualitative experimental observations (Fig. 1). In low pH values for all samples, the dispersion flowed and did not strongly scatter visible light, even in the presence of magnetic field, evidencing the sol phase (1(a)). Progressive additions of TAMOH increased the viscosity of dispersions because of the partial neutralization of the surface charge. Thus, for samples A, B and C a phase transition was observed where a thixotropic gel could be evidenced. The magnetic colloidal dispersions did not flow when the tube test was tilted (1(b)). Under shaking, the system becomes liquid. Increasing the pH up to 5.2, all ferrofluid samples coagulated and a macroscopic phase separation with an apparent aqueous supernatant could be evidenced (1(c)).

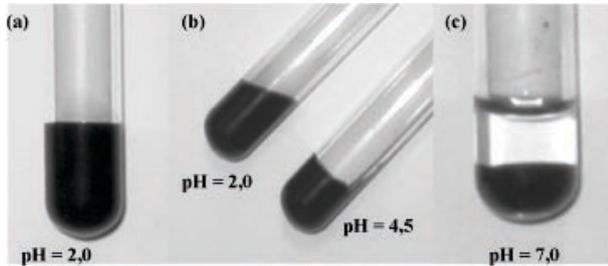


FIG. 1: Qualitative experimental observations of the phase transitions for sample B. (a) Sol phase (pH = 2.0). (b) Comparison between the sol (pH = 2.0) and thixotropic gel (pH = 4.5) phases. Unlike the sol phase, the magnetic colloidal gel does not flow when the tube test is tilted. (c) Fluid-solid transition (pH = 7.0). A macroscopic phase separation with an apparent aqueous supernatant is clearly evidenced.

Figure 2 presents the observations of the evidenced pH-dependent phases by optical microscopy in the case of sample B. The sol phase (2(a)) is homogeneous on the scale of the optical microscope. In the coagulated state (2(c)) it can be seen solid aggregates (dark regions) dispersed in the solvent (clear regions). Macroscopically, the thixotropic gel phase is homogeneous as the sol one. However, observed by optical microscopy (2(b)) it appears as if in an intermediate state, between a sol state and a coagulated one, where some local inhomogeneities are present as in a presumably triphasic system, shown in gray scale. The picture allows to observe a phase diluted in magnetic particles (gray regions), coexisting with a more concentrated one (dark regions). The clear areas refer to the solvent pockets dispersed in the later mentioned phases.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3 exhibits a typical simultaneous potentiometric and conductimetric titration result. It shows three distinct regions related to the neutralization of the H_3O^+ free ions in bulk dispersion, the titration of the surface protons and the excess of base added, respectively. The equivalence points are determined by using the technique of graphical direction lines [19]. Then using the Henderson-Hasselbalch [20] equation, the constants of the chemical equilibrium involved in the surface protonation/deprotonation process (pK_1 and pK_2) can be

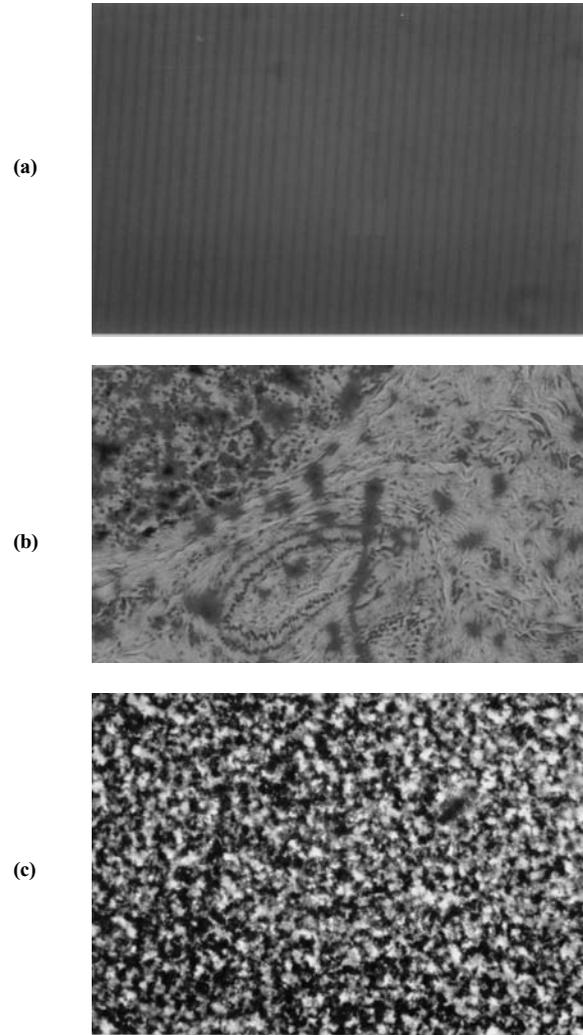


FIG. 2: Microscopic observation pictures of sample B. (a) sol (pH = 2.0), (b) gel (pH = 4.5) and coagulated (pH = 7.0).

obtained. Moreover, the whole superficial sites concentration C_T can be determined using the mass balance. According to the Two-pK model, the surface charge density (σ_0) can be calculated as [12]:

$$\sigma_0(pH) = \frac{F}{A} V \left(\frac{10^{-2pH} - 10^{-(pK_1+pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH+pK_1)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}} \right) C_T, \quad (5)$$

where F is the Faraday constant, A the total surface area of particles (including the polydispersity) and V the volume of the dispersion. Table 1 summarizes the obtained results of σ_0 for all samples.

Figure 4 shows the pH dependence of the structural surface charge density for nanoparticles of sample B. As it can be seen the surface charge reaches the maximum in extreme pH conditions where the surface becomes charge saturated. Around the neutral region the nanoparticles charge tends to zero. This pH dependent profile was evidenced for all samples investigated in this work and it agrees with ultra-stable magnetic sols experimentally obtained in acidic or basic mediums. Nevertheless, for $pH < 2$ and $pH > 12$ the high

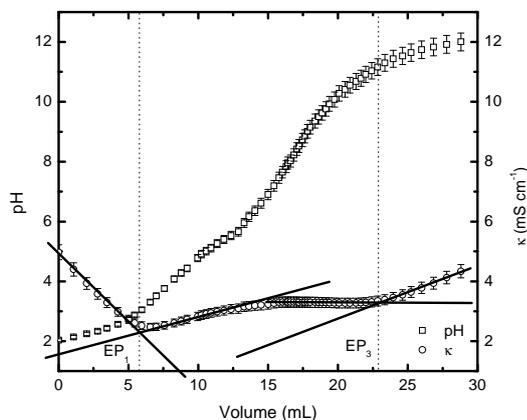


FIG. 3: Typical potentiometric-conductimetric titration curve of EDL-MF samples. EP₁ and EP₃ are the equivalence points.

ionic strength does not allow stable EDL-MF dispersions, although the particle surface is charge saturated.

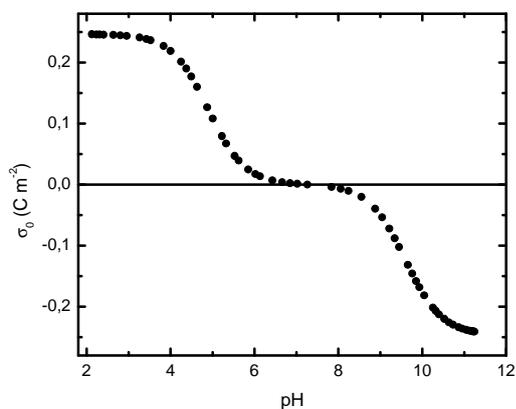


FIG. 4: pH dependence of the surface charge density for nanoparticles of sample B according to the Two-pK Model. This profile was evidenced for all samples investigated.

The calculated pair potential interaction U_T (in $k_B T$ units) taking into account the pH dependence of the surface charge density in the electrostatic repulsion, is shown in figure 5 for some pH conditions of sample B. The potential profile exhibits a primary minimum at short interparticle distances and a positive energy barrier W at short interparticle distances ($D = 2nm$). The pair potential may reveal strong long-range repulsion or irreversible aggregation at the primary minimum (coagulation) depending on the height of the energy barrier and on the nanoparticles mean size. In the inset of the figure 5 one can identify a secondary minimum at intermediary interparticle distances ($D = 17nm$). If this minimum is moderately deep a reversible aggregation phenomena may occurs (flocculation).

The transition lines of the pH-dependent phase diagram and the height of the energy barrier in function of pH for sample B are plotted in figure 6. In low pH medium, the high energy barrier associated to the saturation value of the structural surface charge density ensures the sol phase. The pH increasing leads to a strong reduction of both energy barrier and nanoparticle charge. Then, a thixotropic gel phase is evi-

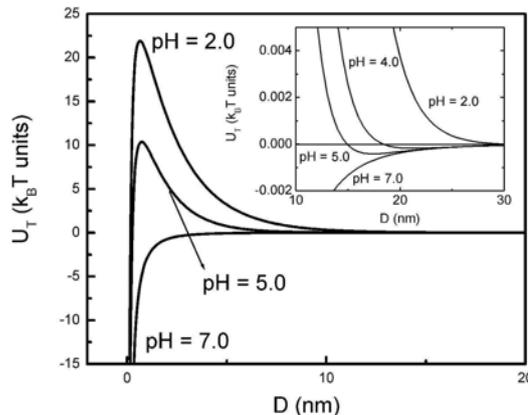


FIG. 5: Pair potential interaction results for some pH conditions of sample B.

denced in the range of $3.8 < pH < 5.2$. The existence of this reversible phase transition (flocculation) is clearly related to the decrease of the nanoparticle surface charge about 50% of its saturation value and to the presence of a secondary minimum whose depth increases for pH increments in the range of analysis. Simultaneously, the position of this secondary minimum is shifted towards lower values of interparticle distance, evidencing a slight aggregation effect. For $pH \geq 5.2$ in acidic medium, the energy barrier and the surface charge fall drastically so the both minima collapse. Indeed, according to the literature [21] when the energy barrier is lower than $5 k_B T$ the thermal fluctuations are sufficient to induce rapid coagulation with a sharp macroscopic fluid-solid phase separation. This phase transition is irreversible due to the strong van der Waals forces which maintain the particles held together and do not break apart without strong external forces.

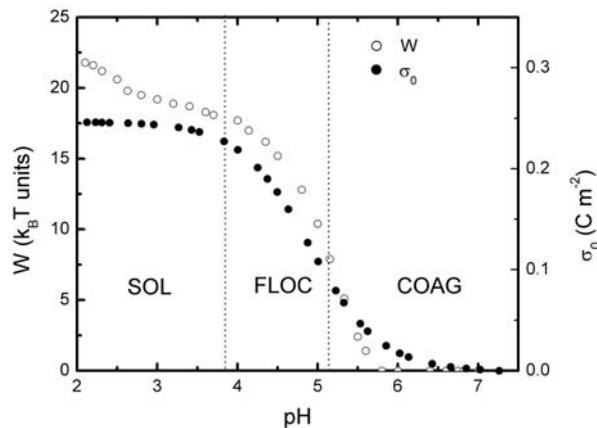


FIG. 6: The pH-dependent phase diagram sample B, the height of the energy barrier (W) and the pH dependence of the surface charge density. The labels SOL, FLOC and COAG refer to sol, flocculated and coagulated phases, respectively.

Sol-gel thixotropic phase transitions induced by pH variations are already well known in many hydrophilic colloidal systems as dispersions of silica nanoparticles. In these systems, where the particle surface presents amphoteric groups, the gelation process results from the formation of hydrogen bonding network between particles [22,23]. As discussed above,

the sol-gel transition in EDL-MF occurs in the same pH range where the surface charge strongly decreases compared to its saturation value that implies an increase of the amphoteric surface sites concentration. In this way, these experimental observations are consistent and the thixotropic gel phase in EDL-MF would result from the free energy minimization of the system which would tend to compensate the decreasing of the nanoparticle charge through a surface charge sharing, positive or negative, between particles. This charge sharing suggests a movement of protons by “proton hopping” [24,25] along the hydrogen bonding network of liquid water adjacent to the particles according to the Grotthus mechanism [26,27]. A qualitative and significant fact is that when the nanoparticle surface charge is very small, the system coagulates and the thixotropic gel phase is not evidenced. Moreover, it has been reported that this behavior does not take place in surfactant magnetic fluids [28,29], except under external magnetic field. In this case it has been observed an increase of the system viscosity when the nanoparticles form reversible aggregates [29]. It is worth to underline that in this kind of magnetic fluids the peptization procedure is carried out in non-polar medium, where no charges are involved. Another key factor that enhance our hypothesis is the fact that the strength of hydrogen bonds usually ranges from 4 kJ/mol to 20 kJ/mol. This energy is smaller than a covalent bond energy, but greater than the thermal energy (2.5 kJ/mol at room temperature) [1]. Thus, if the hydrogen bonding is present in the system it dominates the properties of the solvent. In fact, one can observe that under a gentle shaking, which would be sufficient to break the hydrogen bonds, the magnetic colloidal recovers a flowing liquid state in a short time scale but the gel regenerates if the sample is left to stand.

In order to investigate the nanoparticle size dependence in the pH ranges of the observed phase transitions in EDL-MF, we plotted in figure 7 the pH dependent phase diagram for all samples. The gray bars estimate the uncertainty of the pH determination for each phase transition. As it shows, the decrease of nanoparticles mean size leads to a significant increase of the pH range related to the gel phase. In contrast, for larger particles the sol-gel transition occurs in a very narrow pH range. In the case of sample *D*, it is not evidenced any gel phase. Regarding the phase transitions (GEL → COAG or SOL → COAG), the nanoparticle mean size has no influence on the pH of coagulation. In fact, as shown in figure 8, $pH \geq 5.5$ in acidic medium implies $W \leq 5k_B T$, which induces rapid coagulation whatever the nanoparticle mean size.

On the one hand the X-DLVO approach applied in this work leads to good results related to the general comprehension of the pH-dependent phase diagram of EDL-MF. On the other hand the theory is unable to explain the nanoparticles size dependence on the pH ranges related to the sol-gel phase transitions in the magnetic colloidal dispersions. The X-DLVO potential used in our investigations only includes the interplay between short-range attractive forces (van der Waals and dipolar magnetic interactions) and long-range repulsive force (electrostatic repulsion interaction). However, in general colloidal systems the presence of non-magnetic and non-DLVO forces, which could be monotonic repulsive, monotonic attractive or oscillatory [1], can strongly modify the profile of the pair

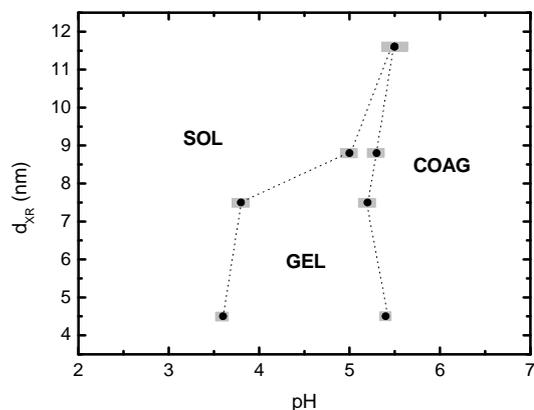


FIG. 7: Nanoparticle size dependence in the pH ranges of the SOL, GEL, COAG phase transitions in EDL-MF.

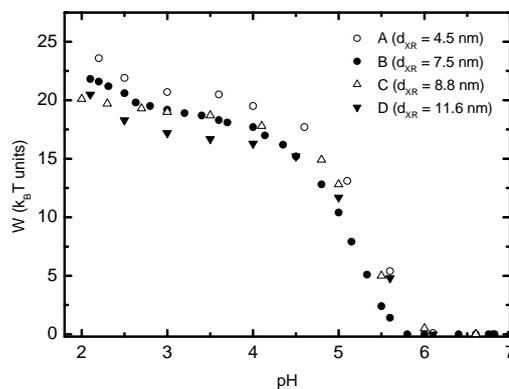


FIG. 8: Height of the energy barrier in function of pH for all samples investigated.

potential interaction [30]. These additional forces, mainly related to hydration forces (as hydrogen bonding in our case), become preponderant specially as the interparticle distance decreases. Then, concerning the EDL-MF system, the influence of the nanoparticle size in the sol-gel phase transitions requires a more detailed theoretical description of non-DLVO short-range interactions in order to include in the interparticle potential the hydration forces induced by the hydrogen bonding network related to the thixotropic gel phase formation. Despite the influence of hydration forces, the role of the size polydispersity of EDL-MF nanoparticles has to be emphasized. Whatever the preparation method, magnetic colloids always present size distribution. Since the pair potential energy function considers two identical particles, the existence of this polydispersity doubtless affects the diffusion of particles in the solvent, the phase stability of the colloidal system and the interparticle interactions which probably modify the pair potential interaction.

V. CONCLUDING REMARKS

This work has focused on the general aspects of colloidal stability of magnetic nanosized particles dispersed in water.

We have used an extended DLVO potential in order to simulate the interplay between short-range attractive forces and a long-range repulsive force in the system. The profile of the interparticle energy function was successfully employed to investigate quantitatively the phase transitions induced by modifications of the hydronium concentration of the magnetic colloidal dispersions. As a consequence of the Brönsted acid-base behavior of nanoparticle surface, the superficial density of charge proved to be a very important parameter to fine-tune the electrostatic repulsive interparticle potential. In this way, by monitoring experimentally the nanoparticle charge three distinct phases could be evidenced: sol in low pH, coagulated in neutral pH region and a thixotropic gel phase in pH ranges between the previous ones, whose existence is related to the formation of a hydrogen bond network in liquid water adjacent to the particles. The transition lines of the con-

structed phase diagrams revealed that the increase of nanoparticle mean size implies a significant decrease of pH ranges related to the gel phase. Nevertheless, the fluid-solid transitions occurred in the same pH range independent on the particle mean size. In a future attempt we will propose an expression in the pair potential interaction to take into account the non-DLVO forces related to hydration phenomena involved in the gel phase of EDL-MF.

Acknowledgments

The authors are so grateful to the Brazilian agencies CAPES, CNPq, and FINATEC for their financial support.

-
- [1] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, (Academic Press, New York, 1985).
- [2] F. Cousin, V. Cabuil, *Progr. Colloid Polym. Sci* **115**, 77 (2000).
- [3] F. Cousin, E. Dubois, V. Cabuil *Phys. Rev. E* **68** 021405 (2003)
- [4] A. Robert, E. Wandersman, E. Dubois, V. Dupuis, R. Perzynski, *EuroPhys. Lett.* **75**, 764 (2006).
- [5] E. Hasmonay, A. Bee, J.-C. Bacri, R. Perzynski, *J. Phys. Chem. B* **103**, 6421 (1999).
- [6] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, *J. Colloid Interface Sci.* **132**, 43 (1989).
- [7] R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, E. Hasmonay, *J. Magn. Mater. Sci.* **149**, 1 (1995).
- [8] O. Sandre, J. Browaeys, R. Perzynski, J.-C. Bacri, V. Cabuil, R.E. Rosensweig, *Phys. Rev. E* **59** 1736 (1999).
- [9] E. Dubois, R. Perzynski, F. Boué, V. Cabuil, *Langmuir* **16** 5617 (2000).
- [10] A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, R. Aquino, J. Depeyrot, *J. Magn. Mater. Sci.* **310**, 2847 (2007).
- [11] S. L. Carnie, D. Y. C. Chan, J. Stankovich, *J. Colloid Interface Sci.* **165**, 116 (1993).
- [12] A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, J. Depeyrot, *Eur. Phys. J. E* **6**, 29 (2001).
- [13] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Great Britain, 1989.
- [14] A. O. Ivanov, *Colloid Journal* **59**, 446 (1997).
- [15] P. C. Scholten, *Colloid Chemistry of Magnetic Fluids. Thermomechanics of magnetic fluids*; Berkovsky, Hemisphere Publishing Corporation, Bristol, 1978.
- [16] C. Menager, L. Belloni, V. Cabuil, M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki, Th. Zemb, *Langmuir* **12**, 3516 (1996).
- [17] E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué and R. Perzynski, *J. Chem. Phys.* **111**, 7147 (1999).
- [18] F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, *J. Mater. Sci.* **25**, 3249 (1990).
- [19] E. Chromiak, *Analyst* **120**, 149 (1995).
- [20] D. A. Skoog, D. M. West and F. J. Holer, *Fundamentals of Analytical Chemistry* (Saunders College Publishing, Orlando, 1996) p 202.
- [21] Y. Wang, R. J. Pugh, E. Forsberg, *Colloid Surf. A* **90**, 117 (1994).
- [22] T. Jin, D. Finotello, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 818 (2001).
- [23] L.P. Goodman **US Patent** 6.617.356 (2003).
- [24] K. D. Kreuer, *Solid State Ionics* **94**, 55 (1997).
- [25] R. Pomes, B. Roux, *Biophys. J* **75**, 33 (1998).
- [26] N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.* **244**, 456 (1995).
- [27] P. W. Atkins, **Physical Chemistry** (Oxford University Press, Oxford, 1994).
- [28] G. M. Sutariya, R. V. Upadhyay, R. V. Metha, *J. of Colloid Interf. Sci.* **155**, 152 (1993).
- [29] S. Odenbach, H. Störk, *J. Magn. Mater.* **183**, 188 (1998).
- [30] D. Grasso, K. Subramaniam, M. Butkus, K. Strevett, J. Bergendahl, *Reviews in Environmental Science & Biotechnology* **1** (2002) 17.

12th International Conference on Magnetic Fluids

Synthesis and design of functionalized magnetic nanocolloids for water pollution remediation

A. F. C. Campos^a, M. A. Ferreira^b, E. P. Marinho^b, F. A. Tourinho^{b,*}, J. Depeyrot^c

^aComplex Fluids Group, Faculdade UnB-Planaltina, Universidade de Brasília, Planaltina-DF 73300-000, Brazil

^bComplex Fluids Group, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF 70919-970, Brazil

^cComplex Fluids Group, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília-DF 70919-970, Brazil

Abstract

This work focus on the potential applications of magnetic nanoparticles on pollution remediation. We draw attention to the chemical design of functionalized magnetic colloids based on tartrate ligands to be used in magnetic separation of heavy metals from wastewater. Coupling the speciation diagrams of nanoferrites particles surface with that of the tartaric acid, it was possible to provide a theoretical prediction of the optimal pH for particle surface – ligand complexation. Finally, from an electrochemical approach based on simultaneous potentiometric and conductimetric titrations it was possible to determine the saturation value of the surface charge density of the functionalized nanoparticles and its pH dependence.

© 2010 Published by Elsevier Ltd

Keywords: magnetic nanoparticles; environmental applications; surface charge density

1. Introduction

Currently, nanotechnologies have been played a very important role in recent efforts for pollution remediation in systems contaminated with hazardous substances [1]. In the case of magnetic nanosized particles, the procedure of magnetic filtration has been used as an interesting tool concerning the process of heavy metal removal from water [2]. However, since most of these pollutants are not magnetic, it is necessary to develop nanostructured filtration aids to adsorb them allowing their magnetic separation. These magnetic nanosorbents have been prepared through nanoparticle functionalization with polyelectrolyte ligands for example humic acids and dimercaptosuccinic acid (DMSA) which present chemical affinity with the nanoparticle surface as well as with the toxic contaminants [3].

Our group has been working with magnetic colloids based on ferrite nanoparticles dispersed in aqueous medium, known as Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF) [4]. Recently [5], we used electrochemical measurements to point out that the EDL-MF system behaves as a mixture of acids: a strong one related to the bulk

* Corresponding author. Tel.: +55-61-3307-2900 (286).

E-mail address: tourinho@fis.unb.br.

dispersion and a weak diprotic acid associated to the particle surface which can be functionalized with several chemical groups. Moreover, in the framework of the Two-pK Model, it has been possible to determine both the molar ratio of the nanoparticle surface sites as a function of the pH and the saturation value of the surface charge density. In this way, the intrinsic magnetic behavior of the EDL-MF nanoparticles and their reactive surface make them particularly attractive as precursors for synthesis and design of magnetic nanosorbents for environmental applications. Among the numerous types of chemical ligands of potential interest, the tartrate form remarkably stable chelates with many heavy metal ions in solution [6] and provides a colloidal stability domain in pH region characteristic of the wastewater samples [7].

The main goal of this work is to explore the particle surface-ligand complexation in order to propose an experimental procedure to develop and characterize a new type of magnetic nanosorbent for potential environmental applications composed by EDL-MF nanoparticles functionalized with tartrate. By using our experimental electrochemical approach, we first obtain the pH dependence of the surface charge density for an EDL-MF based on cobalt ferrite nanoparticles. Then, the speciation diagram for the surface sites is coupled with that of tartrate ions to analyze the mechanism of surface complexation. Finally, we determine the pH-dependence of the charged surface sites concentration for the functionalized nanoparticles to investigate their surface charging process.

2. Experimental

2.1. Sample preparation and characterization

The magnetic colloid precursor sample is synthesized by following the procedures described elsewhere [8]. In a first step, it is performed a hydrothermal coprecipitation of aqueous solutions of $\text{CoCl}_2\text{-FeCl}_3$, in alkaline medium. Next, the precipitated is washed and hydrothermally treated with a solution of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in order to avoid the particle dissolution in acid medium. Then the particles are conveniently peptized in acidic medium by adjustment of the ionic strength. The synthesis of tartrate-functional nanoparticles is carried out by stirring the diluted nanocolloid sample with aqueous tartaric acid solution with controlled pH.

The size determination and the structural characterization were investigated by room temperature X-rays powder diffraction (XRD) performed at the Brazilian Synchrotron source (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS). The mean crystal size d_{XR} was deduced by means of the Scherrer formula which provided $d_{\text{XR}} = 14.3$ nm.

2.2. Determination of the structural surface charge density

In order to determine the structural surface charge of the EDL-MF nanoparticles we have performed simultaneously potentiometric-conductimetric titrations [5] of 40 mL of a magnetic colloid sample (volume fraction $\phi = 1.5$ %), under CO_2 -free atmosphere and using sodium hydroxide as titrant. The same procedure was applied to determine the structural surface charge density of the tartrate-functional nanoparticles.

3. Results and discussion

We plotted in Fig. 1 the coupled speciation diagrams of particle surface and tartaric acid to explore the surface complexation process. According to the Two-pK Model, the charge density of the EDL-MF is provided by a proton transfer mechanism between the bulk dispersion and the particle surface [5]. The concentration of the charged surface sites ($\equiv\text{MOH}_2^+$, $\equiv\text{MOH}$ and $\equiv\text{MO}^-$, where M is the metal of the spinel type nanoparticles) is pH-dependent as well as the concentration of the tartaric acid (H_2L) and its ionized species (abbreviated as HL^- and L^{2-}).

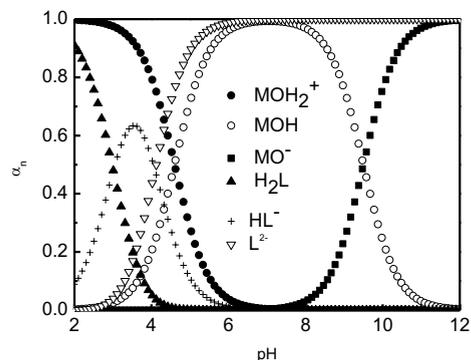


Fig. 1. Coupled speciation diagrams of nanoparticles surface sites and tartaric acid. The pK values of the surface sites were obtained from the electrochemical measurements while for the tartaric acid it was used tabled values.

As it shown, in alkaline medium, both nanoparticles and tartrate ligands are negatively charged and no complexation would occur. From these considerations, one can readily conclude that the optimal pH range for coat the magnetic nanoparticles with tartrate is around 3.0, where the concentration of the hydrogen-tartrate ligands and the positively charged surface sites is close to its maximum value. These theoretical predictions are in good agreement with experimental results involving the synthesis of tartrate-functional maguemite nanoparticles used in magnetic carriers elaboration and biomedical applications [7]. Based on free metal ion complexation, the most probable surface reaction can be written as:



In the typical pH range of the wastewater effluents ($5 < pH < 8$) [9], the stability of the magnetic colloid and its potential environmental applications is obtained through the $\equiv ML^-$ species, which ensures the charge.

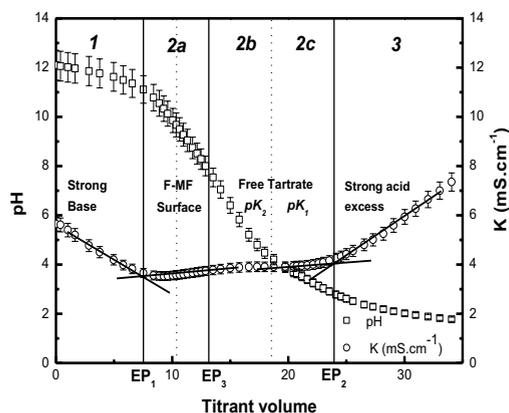


Fig. 2. Potentiometric-conductimetric titration curve of the tartrate-functional nanocolloid. EP₁, EP₂ and EP₃ are the equivalence points.

Fig. 2 exhibits the titration curve for the nanocolloid based on tartrate-functional nanoparticles. As it can be seen, the curve reveals three different regions defined by the equivalence points. The first region corresponds to the OH⁻ free ions neutralization in the bulk dispersion and the third one is related to the titrant excess. The second region is associated to the functionalized particle surface (F-MF) and the free tartrate ions. The concentration of the latter was obtained from a calibration curve method.

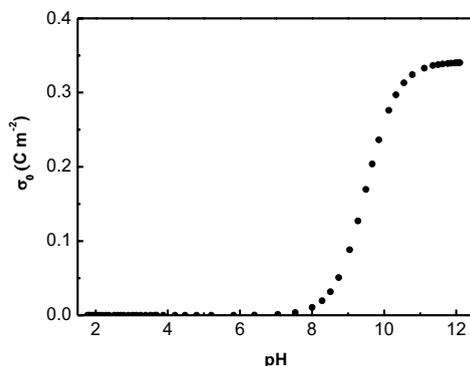


Fig. 3. pH dependence of the surface charge density for the tartrate-functional nanocolloid.

Fig. 3 depicts the pH dependence of structural surface charge density of the tartrate-functional nanoparticles (σ_0) calculated according to reference 5. In this case, as the complexed-surface behaves as a monofunctional Brønsted base, it was used the One-pK Model. For $\text{pH} < 8$, σ_0 tends to zero and therefore the nanocolloidal system is not longer stable. For $\text{pH} > 10.8$, the surface charge density reaches its maximum value (σ_0^{SAT}) and the nanoparticle surface becomes saturated. The results were found $\sigma_0^{\text{SAT}} = 0.35 \text{ C m}^{-2}$ and $\text{pK} = 9.49$ in excellent agreement with reported values [10].

4. Conclusion

This work addressed the elaboration and the colloidal characterization of tartrate-functional magnetic nanoparticles which can be used as promising nanosorbents to remove toxic metals from wastewaters by magnetic separation. In this context, electrochemical measurements have been proved to be a powerful tool allowing not only a theoretical prediction of the optimal pH for ligand-surface complexation but also the determination of pH-dependent surface charge density of the functionalized nanoparticles leading to important progresses on magnetic nanosorbents elaboration.

Acknowledgements

The authors thank the Brazilian agencies (CAPES, CNPq, DPP/UnB, FAP-DF and FINATEC) for their financial support.

Reference

- [1] P.G. Tratnyek, R.L. Johnson, *Nanotoday* 1 (2006) 44.
- [2] P. Phanapavudhikul, J.A. Waters, E.S.P de Ortiz, *J. Environ. Sci. Health A* 38 (2003) 2277.
- [3] J. F. Liu, Z. S. Zhao, G. B. Jiang, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 6949.
- [4] F.A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. Silva, M.C.F.L. Lara, *Braz. J. Phys.* 28 (1998) 413.
- [5] A.F.C. Campos, F.A. Tourinho, G.J. Silva, M.C.F.L. Lara, J. Depeyrot, *Eur. Phys. J. E* 6 (2001) 29.
- [6] A. Batra, C. Cohen, T.M. Duncan, *Macromolecules* 39 (2006) 2398.
- [7] N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, J.N. Pons, *J. Molecular Liquids* 83 (1999) 233.
- [8] F.A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 3249.
- [9] D.R. Kioussis, D.F. Smith, P. Kofinas, *J. Appl. Polym. Sci.* 80 (2001) 2073.
- [10] S. Neveu, A. Bee, M. Robineau, M. Talbot, *J. Colloid Inter. Sci.* 255 (2002) 293.