



# **Estrutura Local e Propriedades Termodifusivas de Nanocolóides Magnéticos**

ANAILDE FERREIRA DA SILVA

BRASÍLIA – DF, 2013.

TESE DE DOUTORADO EM CO-TUTELA ENTRE A  
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA E A UNIVERSITÉ PARIS VI

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:  
FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA

Apresentada por:

ANAILDE FERREIRA DA SILVA

**Estrutura Local e Propriedades Termodifusivas de  
Nanocolóides Magnéticos**

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes	MEMBRO - UEM/DF - BRASIL
Dr. Benoît Forget	MEMBRO - PARIS V - FRANÇA
Dr. Antônio M. Figueiredo Neto	MEMBRO - IF/USP - BRASIL
Dr. Michel Goldmann	MEMBRO - INSP/UPMC - FRANÇA
Dr. Fabrice Cousin	MEMBRO - LLB/Saclay - FRANÇA
Dr. Geraldo José da Silva	MEMBRO - IF/UNB - BRASIL
Dr. Jérôme Depeyrot	Orientador - IF/UNB - BRASIL
Dra. Régine Perzynski	Co-orientadora - PECSA/UPMC - FRANÇA

THÈSE de DOCTORAT en COTUTELLE entre l'UNIVERSITÉ  
PARIS VI  
et l'UNIVERSIDADE de BRASÍLIA

Spécialité: P2MC

La physique de la particule à la Matière Condensée

présentée par:

Anailde FERREIRA DA SILVA

pour obtenir la grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS VI et DOCTEUR  
de l'UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Sujet de la thèse:

## **Structure Locale et Propriétés Thermodynamiques de Nanocolloïdes Magnétiques**

Date de Soutenance: 19 Décembre 2013 devant le jury suivante:

M. FERNANDES GARCIA Paulo Ricardo	Rapporteur
M. FORGET Benoît	Rapporteur
M. FIGUEIREDO NETO Antônio Martins	Examineur
M. GOLDMANN Michel	Examineur
M. COUSIN Fabrice	Examineur
M. DA SILVA Geraldo José	Examineur
Mme. PERZYNSKI Régine	Co-directrice de thèse
M. DEPEYROT Jérôme	Co-directeur de thèse

**“Estrutura local e propriedades termodifusivas de nanocolóides magnéticos”**

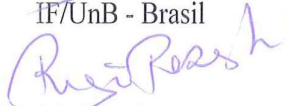
**Por**

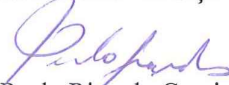
**Anaide Ferreira da Silva**


Tese em Co-Tutela entre a Universidade de Brasília – UnB e a Université Pierre et Marie Curie (UPMC) submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física.

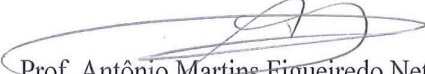
Aprovada por:


  
Prof. Jerome Depeyrot  
IF/UnB - Brasil


  
Prof. Régine Perzynski  
PECSA/UPMC - França

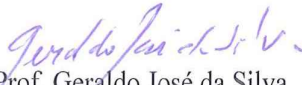
  
Prof. Paulo Ricardo Garcia  
DF/UEM - Brasil

  
Prof. Benoît Forget  
Université Paris V - França

  
Prof. Antônio Martins Figueiredo Neto  
IF/USP - Brasil

  
Prof. Michel Goldmann  
INSP/UPMC - França

  
Prof. Fabrice Cousin  
LLB/Saclay - França

  
Prof. Geraldo José da Silva  
IF/UnB - Brasil

“À minha família”

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original”  
Albert Einstein

## Agradecimentos

- ✓ Meus primeiros agradecimentos vão para meus orientadores de tese, Jérôme Depeyrot e Régine Perzynski. Jérôme Depeyrot foi o primeiro a me receber no laboratório de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília. Obrigada por seu apoio, pela confiança depositada em mim e pelas sugestões durante seus ensinamentos. Obrigada também pela oportunidade que me concedeu em fazer uma tese em co-tutela. Eu agradeço a minha orientadora Régine Perzynski por me receber na equipe do laboratório PECSA em Paris. Agradeço também por sua contribuição científica por sua disponibilidade e por seu investimento constante. Admiro muito seu dinamismo, entusiasmo e força de vontade para fazer os trabalhos avançarem;
- ✓ Eu agradeço igualmente aos membros Paulo Ricardo Garcia Fernandes, Benoît Forget, Antônio Martins Figueiredo Neto, Michel Goldmann, Fabrice Cousin e Geraldo José da Silva por aceitarem fazer parte do júri da minha tese;
- ✓ Gostaria de agradecer ao professor Francisco Augusto Tourinho, por seus sábios conselhos ao longo desta tese. Agradeço pelas discussões científicas, pela disponibilidade e a gentileza em partilhar;
- ✓ Eu também agradeço a todos os professores do laboratório do Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília, mais particularmente o professor Fábio Luis de Oliveira Paula com quem tive a oportunidade de trabalhar no

desenvolvimento da minha tese. Agradeço por tudo que ele me ensinou e pelo seu entusiasmo científico;

- ✓ Agradeço a professora Renata Aquino e Priscilla por sua amizade, a preparação das amostras e seus conselhos. Obrigada pela disponibilidade e gentileza;
- ✓ Meus agradecimentos a Gilles Demouchy e Emmanuelle Dubois pelo auxílio durante as medidas experimentais e pelas discussões científicas;
- ✓ Gostaria de agradecer a todos meus colegas do laboratório de Fluidos Complexos da UnB, mais particularmente Franciscarlos, Rafael e Cleber. Franciscarlos pela amizade, pela imensa ajuda quando cheguei em Paris e pelas discussões científicas. Agradeço o Rafael por sua amizade e auxílio nas análises dos dados experimentais obtidos. Ao Cleber eu agradeço pela amizade, discussões científicas e pelas medidas de difração de raios X realizadas no Instituto de Química da UnB;
- ✓ Aos meus queridos amigos conterrâneos que vieram de Rondônia assim como eu: Eliane, Juliano, Priscilla, Dieime e Queila, pela amizade e companheirismo nesta longa caminhada de nossas vidas;
- ✓ Ao Alain pelo apoio, palavras de incentivo e otimismo sempre acreditando em mim;
- ✓ Gostaria de agradecer do fundo do meu coração meus pais e minha irmã, sem os quais nada disso teria sido possível. Obrigada;
- ✓ À Sandra Patrícia e demais funcionários da secretaria de Pós - Graduação que sempre me atenderam com disponibilidade;
- ✓ Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas medidas de SAXS;
- ✓ À CAPES/PDEE, pelo apoio financeiro.



## Remerciements

- ✓ Mes premiers remerciements vont à mes directeurs de thèse, Jérôme Depeyrot et Régine Perzynski. Jérôme Depeyrot a été le premier à m'accueillir dans l'équipe du laboratoire de Fluides Complexes de l'Université de Brasilia. Il transmet volontier son savoir à tous ceux qui le côtoient. Merci pour l'occasion que vous m'avez donnée de faire une thèse en cotutelle. Je remercie Régine Perzynski pour m'avoir accueilli dans l'équipe du laboratoire PECSA à Paris. Je la remercie pour sa contribution scientifique, pour sa disponibilité et pour son investissement constant. J'admire beaucoup leur énergie et leur volonté de faire avancer le travail;
- ✓ Je remercie également Paulo Ricardo Garcia Fernandes, Benoît Forget, Antônio Martins Figueiredo Neto, Michel Goldmann, Fabrice Cousin et Geraldo José da Silva d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse;
- ✓ Je souhaiterais remercier le Professeur Francisco Augusto Tourinho, pour ses conseils avisés tout au long de cette thèse. Je me dois également de le remercier pour ces multiples discussions scientifiques reflétant parfaitement sa disponibilité et son plaisir de partage;
- ✓ Je tiens également à adresser un remerciement à tous les professeurs du laboratoire de Fluides Complexes de l'Université de Brasilia, plus particulièrement Fabio Luis de Oliveira Paula avec qui j'ai eu l'occasion de travailler au cours de l'élaboration de ma thèse. Je le remercie pour tout ce qu'il m'a appris et pour son enthousiasme

scientifique;

- ✓ Je remercie la professeur Renata Aquino et Priscilla Coppola pour son amitié, la préparation des échantillons et pour ses conseils. Merci pour sa disponibilité et sa gentillesse;
- ✓ Je tiens à remercier Gilles Demouchy et Emmanuelle Dubois pour m'avoir aidé pendant les mesures expérimentales et pour les discussions scientifique;
- ✓ Je souhaiterais remercier tous mes collègues du laboratoire de Fluides Complexes de l'Université de Brasilia, plus particulièrement Franciscarlos, Rafael et Cleber. Franciscarlos pour m'avoir aidé quand je suis arrivée en France et pour ses discussions aussi. Merci Rafael pour m'avoir aidé dans l'analyse des données expérimentales obtenues. Cleber pour les discussions scientifiques et pour les mesures de diffraction des rayons X réalisées à l'Institut de chimie;
- ✓ Je remercie mes amis de Rondônia: Eliane, Juliano, Priscilla, Dieime et Queila pour leur amitié et pour les discussions;
- ✓ Je tiens à remercier Alain pour les discussions, pour ses mots d'encouragement et d'optimisme. Je le remercie aussi pour avoir cru en moi;
- ✓ J'aimerais remercier du plus profond de mon cœur mes parents et ma sœur sans qui rien de tout cela n'aurait été possible. Merci;
- ✓ Je remerci à Sandra Patricia;
- ✓ Je remercie les responsables du LNLS (Laboratoire National de Lumière Synchrotron) pour la possibilité de faire des mesures de SAXS;
- ✓ Je remercie le CAPES/PDEE pour avoir financé mon travail de thèse.

## Resumo

Nesse trabalho, investigamos a organização estrutural e a dinâmica de dispersões de nanopartículas (NPs) magnéticas de ferrita obtidas por coprecipitação em meio alcalino de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ), protegidas por uma coroa de maguemita. As amostras são obtidas à partir da síntese com uma fração volumétrica  $\phi \approx 1\%$ ,  $\text{pH} \approx 2$  e uma força iônica  $I$  imprecisa, ou em  $\text{pH} = 3$  e  $I = 10^{-3}$  mol/L, ambos valores fixados por compressão osmótica até  $\phi \approx 30\%$  (seguido eventualmente de uma diluição). A organização estrutural das NPs, que são carregadas positivamente, é investigada por espalhamento de raios X em baixo ângulo. A análise da intensidade espalhada permite extrair fatores de forma e de estrutura das NPs desde situações onde existem atrações pouco intensas entre NPs para situações de fortes repulsões interpartículas até mais altas concentrações nas quais o colóide se torna vítreo. O pico de primeiro vizinho do fator de estrutura, observado na fase fluida, tende a colapsar. A dinâmica das NPs é testada por espalhamento Rayleigh forçado. Um padrão periódico de temperatura é criado em amostras fluidas utilizando a imagem de uma grade formada por um feixe de luz. Este induz uma rede de concentração via efeito Soret: Quando o feixe de luz é cancelado, a rede relaxa por difusão de massa de NPs. A modulação temporal do feixe de luz permite determinar o coeficiente Soret  $S_T$  negativo, as NPs migram para regiões quentes. Este é proporcional à compressibilidade do sistema de NPs. Um modelo de Carnahan-Starling é proposto para descrever a dependência com  $\phi$  da compressibilidade e de  $S_T$  numa gama de valores baixos de  $\phi$  onde as amostras permanecem fluidas, longe da transição vítrea.

## Résumé

Ce travail étudie l'organisation structurale et la dynamique de dispersions de nanoparticules (NPs) magnétiques de ferrite obtenues par coprécipitation en milieu alcalin d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ), protégées par une couronne de maghémite. Les échantillons sont - soit directement issus de la synthèse à une fraction volumique  $\phi \approx 1\%$ ,  $\text{pH} \approx 2$  et une force ionique  $I$  mal contrôlée, - soit à  $\text{pH} = 3$  et  $I = 10^{-3}$  mol/L, tous deux fixés par stress osmotique jusqu'à  $\phi \approx 30\%$  (puis dilution éventuelle). L'organisation spatiale des NPs, chargées positivement, est testée par diffusion de rayons X aux petits angles. L'analyse de l'intensité diffusée permet d'extraire facteurs de forme et de structure des NPs dans des situations allant depuis de faibles attractions entre NPs jusqu'à de fortes répulsions, pour lesquelles aux très fortes  $\phi$ , le colloïde devient vitreux. Le pic premier-voisin du facteur de structure, observé en phase fluide tend alors à disparaître. La dynamique des NPs est sondée par diffusion Rayleigh forcée. Un motif périodique de température est créé dans l'échantillon fluide via l'image d'une grille par un faisceau pompe induisant par effet Soret un réseau de concentration en NPs: à la coupure de la pompe le réseau relaxe par diffusion massique des NPs. La modulation temporelle de la pompe permet de déterminer le coefficient Soret  $S_T$  négatif, les NPs migrent vers les zones chaudes. Celui-ci est proportionnel à la compressibilité du système des NPs. Un modèle de type Carnahan-Starling est proposé pour décrire la dépendance en  $\phi$  de la compressibilité et de  $S_T$  dans la gamme des faibles  $\phi$ , où les échantillons restent fluides, loin de la transition vitreuse

## Abstract

The spatial organization and the dynamics of ferrite magnetic nanoparticles (NPs) in dispersion are here studied. The NPs are obtained by coprecipitation of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  (or  $\text{Mn}^{2+}$ ) ions in alkaline medium and protected by a maghemite shell. Colloidal samples are either directly issued from chemical synthesis at volume fraction  $\phi \approx 1\%$  and  $\text{pH} \approx 2$  with the ionic strength  $I$  badly controlled, or at  $\text{pH} = 3$  with  $I = 10^{-3}$  mol/L, both being fixed by osmotic stress at  $\phi$  up to 30%. A controlled sample dilution is then possible. Spatial organization of positively charged NPs is probed by small angle x-ray scattering. The analysis of the scattered intensity allows to extract form and structure factors of the NPs, in conditions ranging from weakly interparticle attraction to strong repulsion for which at large  $\phi$  the system becomes glassy. The first-neighbor peak of the structure factor, observed in Fluid phase, tends to disappear in glassy samples. The NPs dynamics is probed by Rayleigh forced scattering. A periodic array of temperature is created in the fluid sample via the image of a grid using a pump beam. It induces by Soret effect, an array of NPs concentration in the sample. If the pump beam is shut down, the concentration array relaxes by massic NPs diffusion. A temporal pump modulation allows to determine the Soret coefficient  $S_T$ , here negative, the NPs go towards hot regions.  $S_T$  is proportionnal to the compressibility of the NPs system. A description based on a Carnahan-Starling model is proposed to describe the  $\phi$  - dependence of both compressibility and Soret effect in the range of weak  $\phi$ 's, where the samples remain Fluid, far from the glassy transition

# Sumário

Lista de Figuras .....	xii
Lista de Tabelas .....	xix
Introdução Geral .....	1
<b>1 Interações entre Partículas e Diagrama de Fase de Nanocolóides</b>	
<b>Magnéticos</b> .....	6
1.1 Introdução - Existência de um Tamanho Mínimo .....	6
1.2 Nanocolóides Magnéticos - Interações entre Partículas .....	9
1.2.1 Termo de Volume Excluído .....	9
1.2.2 Interação de van der Waals .....	10
1.2.3 Interação Dipolar Magnética .....	10
1.2.4 Interação Eletrostática .....	12
1.2.5 Potencial de Interação de Par .....	13
a) Perfis do Potencial de Interação de Par .....	14
b) Potencial X-DLVO em Nanocolóides Magnéticos .....	16
1.3 Diagrama de Fase de Nanocolóides Magnéticos .....	17
1.3.1 Desenvolvimento do Virial da Pressão Osmótica .....	17
1.3.2 Analogia com os Sistemas Atômicos .....	17
1.3.3 Caso dos Diagramas de Nanocolóides Citratados .....	19
1.3.4 Transição de Fase em Nanocolóides Magnéticos .....	21
a) Transição Gás-Líquido .....	21
b) Transição Fluido-Sólido .....	22

c) Transição Vítreas .....	23
<b>2 Características dos Nanocolóides Magnéticos Investigados .....</b>	<b>25</b>
2.1 Introdução .....	25
2.2 Síntese Química de Nanocolóide Magnético Padrão .....	26
2.2.1 Obtenção das Nanopartículas por Coprecipitação .....	26
2.2.2 Tratamento Químico da Superfície .....	28
2.2.3 Peptização das Nanopartículas e Estabilidade Coloidal .....	28
2.3 Repulsão Eletrostática – Densidade Superficial de Cargas .....	29
2.3.1 Modelo de Interface Superfície/Dispersão (modelo de dois pKs) .....	29
2.3.2 pH dependência da Densidade Superficial de Cargas .....	30
2.3.3 Influência do Tamanho das Nanopartículas .....	32
2.4 Estrutura e Composição Química das Nanopartículas Modelo Núcleo/Coroa. ....	33
2.4.1 Estrutura Cristalina dos Nanocristais de ferritas Sintetizados .....	33
2.4.2 Difração de raios X .....	35
2.4.3 Modelo Núcleo/Coroa de Composição Química (Modelo Core/Shell) ..	39
2.4.4 Magnetização das Nanopartículas do tipo Núcleo/Coroa .....	41
2.5 Elaboração de Nanocolóides Concentrados por Compressão Osmótica .....	43
2.5.1 Princípio do Método .....	44
2.5.2 O Polímero Compressor .....	45
2.5.3 A escolha da Membrana de Diálise .....	46
2.5.4 Amostras Elaboradas .....	46
2.6 Caracterização Magnética dos Nanocolóides Magnéticos Investigados .....	47
2.6.1 Modelo de Langevin da Magnetização .....	48
2.6.2 Curvas de Magnetização e Distribuição de Tamanho .....	49
<b>3 Espalhamento a baixo ângulo de Nanocolóides Magnéticos .....</b>	<b>53</b>
3.1 Introdução .....	53
3.2 Aspectos Gerais de Espalhamento a Baixo Ângulo .....	55
3.2.1 Princípio do Método .....	55
3.2.2 Elementos da Teoria de SAXS .....	56

3.2.3 Aproximação de Guinier - Raio de Giro .....	59
3.2.4 Aproximação de Porod - Lei de Potência .....	60
3.3 Modelos utilizados para Análises de SAXS .....	61
3.3.1 Intensidade de Espalhamento de uma Dispersão Coloidal .....	61
3.3.2 Fator de Forma – Dispersões Diluídas .....	62
a) Conjunto de Nanopartículas Esféricas Polidispersas .....	62
b) Função Global de Espalhamento e Níveis Arbitrários de Estrutura	64
3.3.3 Fator de Estrutura – Dispersões Concentradas .....	66
a) Distorção Paracristalina de Sistema Cúbico .....	67
b) Descrição Semi-Empírica das Correlações Estruturais .....	68
3.4 Seção Experimental .....	68
3.4.1 Detalhes Experimentais .....	68
3.4.2 Tratamento dos Dados Experimentais .....	70
3.5 Resultados Experimentais e Discussão .....	71
3.5.1 Curvas de Espalhamento das Dispersões Diluídas .....	72
a) Existência de Cluster de Nanopartículas .....	72
b) Níveis Arbitrários de Estruturas .....	75
3.5.2 Curvas de Espalhamento de Dispersões Concentradas .....	77
a) Descrição Qualitativa .....	77
b) Extração do Fator de Estrutura .....	78
c) Ajustes das Curvas Experimentais – Discussão dos Resultados .....	80
<b>4 Espalhamento Rayleigh Forçado em Nanocolóide Magnético .....</b>	<b>83</b>
4.1 Introdução .....	83
4.2 Transporte de Nanopartículas em Solvente sob ação de um Gradiente de Temperatura .....	87
4.3 Experimento de Espalhamento Rayleigh Forçado .....	89
4.3.1 Dispositivo de Imagem por uma Grade .....	89
4.3.2 Medida do Coeficiente de Difusão de Massa .....	90
4.3.3 Medida do Coeficiente Soret .....	93



4.3.4 Medida do Índice de Refração em função da Temperatura e da Concentração – Modelo .....	94
4.4 Resultados .....	99
4.4.1 Coeficiente de Difusão de Massa em função da Concentração em Partículas .....	100
4.4.2 Coeficiente Soret em função da Concentração da Concentração em Partículas .....	102
4.5 Discussão .....	103
4.5.1 Comparação do Coeficiente Soret das amostras de Maguemita Ácidas e Citratadas .....	103
4.5.2 Modelo de Carnahan-Starling para a Compressibilidade Osmótica e o Coeficiente Soret .....	105
a) Comparação do Modelo de Carnahan-Starling com a Compressibilidade Osmótica .....	105
b) Comparação do Modelo de Carnahan-Starling com o Coeficiente Soret .....	108
<b>Conclusão Geral</b> .....	113
<b>Referências Bibliográficas</b> .....	118
<b>Anexos</b> .....	135
A – Modelo de Carnahan-Starling da Pressão Osmótica .....	135
B – Medida de Absorção Ótica .....	136

## Lista de Figuras

1	Vitral da Catedral de Chartres, 1300 d.C. França [3]. .....	1
2	Formação de picos em um nanocolóide magnético, em razão da aplicação de um campo magnético externo [7]. .....	2
1.1	Representação de duas partículas em interação dipolar magnética. ....	11
1.2	Representação do potencial de Par DLVO em função da distância $r$ . No inset à direita, vemos o perfil do potencial de Par DLVO quando aumentamos a força iônica de “a” até “e” [42]. .....	15
1.3	Perfis do potencial de interação de Par para uma amostra de EDL-MF [29]..	16
1.4	Diagrama de fase $\Pi V/k_B T \times \Phi$ de dispersões coloidais magnéticas à base de nanopartículas de maguemita citratada [49] .....	20
1.5	Imagens de microscopia ótica obtidas para uma amostra de maguemita citratada [52]. Em (i) vemos a transição de fase líquida em um gás. Em (ii) observamos a região crítica e (iii) temos a fase gás em uma fase líquida.....	21
2.1	Ilustração do procedimento de síntese de um ferrofluido ácido do tipo EDL.	27

2.2	pH-dependência da densidade superficial de carga. Quando $\text{pH} \leq 3,0$ e/ou $\text{pH} \geq 11$ , a superfície está saturada em carga e o colóide magnético mantém-se termodinamicamente estável (em condição de baixa força iônica). .....	32
2.3	Módulo do valor de saturação da densidade superficial de carga $ s_0^{\text{SAT}} $ em função do diâmetro médio para vários tipos de nanopartículas [72]. A linha sólida representa o ajuste dos pontos por meio da equação 2.6. ....	33
2.4	Representação dos interstícios tetraédrico (A) e octaédrico (B) na estrutura espinélio. ....	34
2.5	Representação da difração de raios X em um cristal [75] .....	35
2.6	Difratograma de raios X das amostras de cobalto (A e B) e manganês (C e D). ....	38
2.7	Representação do modelo núcleo/coroa, (core/shell). ....	40
2.8	Representação dos orbitais $p$ e $d$ relacionados na interação de super-troca. ...	42
2.9	Representação do princípio da compressão osmótica. A foto à direita é de uma dispersão coloidal à base de nanopartículas de ferrita de cobalto. ....	44
2.10	Curvas de magnetização à temperatura ambiente, normalizadas por $M_{\text{max}}$ . ...	50
2.11	Susceptibilidade magnética da amostra A ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e amostra C ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). ....	51
3.1	Princípio de um experimento de SAXS. ....	55

3.2	Espalhamento de raios X a baixo ângulo. (b) Construção geométrica mostrando que $ \vec{K} - \vec{K}_0  = 2\text{sen}\theta$ . .....	56
3.3	Intensidade espalhada $I(q)$ e sua decomposição em fator de forma $P(q)$ e fator de estrutura $S(q)$ [102]. O fator de forma foi multiplicado por $(\Delta\rho)^2\phi V_w$ para ser comparável a $I(q)$ . .....	62
3.4	Fator de forma calculado para um sistema monodisperso de partículas esféricas de diâmetro 13,2 nm. Na região de Porod, ressaltamos a inclinação em $q^{-4}$ . .....	63
3.5	Representação da estação experimental de SAXS do LNLS, linha D11A [113]. .....	69
3.6	Padrão bidimensional de espalhamento em ausência de campo magnético obtido para um dispersão diluída (amostra A). .....	72
3.7	(a): Intensidade de espalhamento da amostra A ( $\phi = 1,6\%$ ) e (b) da amostra C ( $\phi = 1,4\%$ ) diluídas. .....	73
3.8	<b>(a) e (b)</b> : Ajuste da intensidade de espalhamento para as amostra A ( $\phi = 1,6\%$ ) e C ( $\phi = 1,4\%$ ) usando a equação 3.15. No inset apresentamos o fator de estrutura globalmente atrativo que foi extraído. A linha pontilhada em 3.8 (a) representa a inclinação $q^{-2}$ (presença de clusters) e a inclinação em $q^{-4}$ nas duas figuras, indicam que as partículas são esféricas. ....	74
3.9	<b>(a) e (b)</b> : Ajuste da intensidade de espalhamento para as amostra A ( $\phi = 1,6\%$ ) e C ( $\phi = 1,4\%$ ) usando a equação 3.16. No inset apresentamos o fator de estrutura globalmente atrativo que foi extraído. A linha pontilhada em 3.9 (a) representa a inclinação $q^{-2}$ (presença de clusters) e a inclinação em $q^{-4}$ nas duas figuras, indicam que as partículas são esféricas. ....	75

3.10	Intensidade de espalhamento para a amostra C. A linha contínua na cor laranja representa o melhor ajuste obtido pela equação 3.19. As linhas pontilhadas são referentes a cada contribuição do modelo de Beaucage apresentado na equação 3.19. ....	76
3.11	<b>(a) e (b):</b> Intensidade de espalhamento para as amostras concentradas do grupo A e C. ....	78
3.12	<b>(a) e (b):</b> Fator de estrutura extraído para as amostras do grupo A nas frações volumétricas $\square$ 9,9%; $\times$ 13,3%; $\nabla$ 20,1% e grupo C nas frações volumétricas $\diamond$ 8,6%; $\blacktriangle$ 19,1%; $\circ$ 35,1%. As curvas de intensidade de espalhamento dessas amostras foram divididas pelo fator de forma apresentado na equação 3.15, Fig. 3.12 (a) e na equação 3.16, Fig. 3.12 (b)..	78
3.13	<b>(a) e (b):</b> Fator de estrutura extraído para as amostras do grupo A nas frações volumétricas $\square$ 9,9% e $\times$ 13,3% e grupo C nas frações volumétricas $\diamond$ 8,6% e $\blacktriangle$ 19,1%. Em 3.13 (a), as curvas de intensidade de espalhamento foram divididas pelo fator de forma apresentado na equação 3.15. A linha sólida representa o ajuste obtido pela equação 3.20. Em 3.13 (b), as curvas de intensidade de espalhamento foram divididas pelo fator de forma apresentado na equação 3.16. A linha sólida representa o ajuste obtido pela equação 3.21. ....	80
4.1	Princípio do efeito Soret em uma mistura ternária [134]. ....	85
4.2	Principais características determinantes no comportamento termodifusivo [132]. ....	86
4.3	Montagem experimental para realização de medidas de espalhamento Rayleigh forçado. ....	90

4.4	<b>(a)</b> Representação da intensidade do laser He-Ne, difratada em primeira ordem [133]. .....	91
4.4	<b>(b)</b> Representação do decaimento exponencial da intensidade do laser He-Ne, após desligar a lâmpada de mercúrio [133]. .....	92
4.5	Representação do inverso do tempo de relaxação em função do vetor de onda para a amostra C (nanocolóide magnético à base de ferrita de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), pH = 3 e $\phi = 3,77\%$ . .....	93
4.6	Variação do índice de refração em função da temperatura para a água. Os pontos pretos são os dados experimentais e a linha contínua representa o ajuste utilizando a equação 4.16 [137]. .....	96
4.7	Índice de refração da água. A linha sólida representa o ajuste obtido utilizando a equação 4.17. .....	97
4.8	Índice de refração em função da concentração em partículas para os nanocolóides magnéticos investigados. ....	99
4.9	<b>(a) e (b):</b> Coeficiente de difusão de massa $Dm$ em função da concentração em partículas. (a) para as amostras A e B com pH= 3 e 2,5 respectivamente e (b) para as amostras C e D com pH= 3 e 2,5 respectivamente. ....	100
4.10	<b>(a) e (b):</b> Em a) Coeficiente Soret em função da concentração em partículas para nanocolóides à base de nanopartículas de ferritas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para a amostra A pH = 3 e amostra B pH = 2,5. b) nanocolóides à base de nanopartículas de ferritas de $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ para a amostra C pH = 2,5 e amostra D pH = 3. ....	103

4.11	Coeficiente Soret em função da concentração em partículas para ferrofluidos à base de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , estabilizada em meio ácido (pH = 2, correspondente aos pontos experimentais na cor verde) [145] e por moléculas de citrato, $[\text{cit}]_{\text{livre}} = 0,03 \text{ M}$ (pH = 7 correspondente aos pontos experimentais na cor vermelha) [135]. .....	104
4.12	Compressibilidade osmótica determinada por medidas de SANS para dois ferrofluidos à base de nanopartículas de maguemita na mesma concentração de citrato livre 0,03 M. A linha pontilhada representa o melhor ajuste obtido pela equação 4.23 [24]. .....	106
4.13	Compressibilidade osmótica determinada por medidas de SAXS para amostras de nanocolóides magnéticos à base de diferentes ferritas (as apresentadas neste trabalho e na referência [101]). O melhor ajuste está representado pela linha pontilhada obtida pela equação 4.21. A natureza da ferrita não influencia na compressibilidade osmótica. ....	107
4.14	Ajuste do coeficiente Soret para as amostras A e B correspondente à nanocolóides à base de ferritas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , (pH = 3 e 2,5 respectivamente) e as amostras C e D referente à nanocolóides à base de ferritas de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (pH = 3 e 2,5 respectivamente). ....	109
4.15	Coeficiente Soret em função da concentração em partículas para ferrofluidos à base de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , estabilizada em meio ácido (pH = 2, correspondente aos pontos experimentais na cor verde) [145] e por moléculas de citrato, $[\text{cit}]_{\text{livre}} = 0,03 \text{ M}$ (pH = 7 correspondente aos pontos experimentais na cor vermelha) [135]. A linha pontilhada representa o melhor ajuste obtido pela equação 4.26. Para o ajuste dos pontos experimentais na cor verde, utilizamos um $\phi_{eff} = 8,5\phi$ e um $S_{T,0} =$	

	- 0,75 K <sup>-1</sup> . Já os pontos experimentais na cor vermelha, foi ajustado utilizando um $\phi_{eff} = 1,9\phi$ e um $S_{T,0} = -0,07$ K <sup>-1</sup> . .....	110
4.16	Coeficiente Soret em função da concentração em partículas para todas as amostras investigadas: Ferrofluidos elaborados em meio ácido, pH = 2 - 3 (pontos experimentais na cor verde) e ferrofluidos à base de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> citratada ( $[cit]_{livre} = 0,03$ M, pontos experimentais na cor vermelha). A linha contínua representa o melhor ajuste obtido pela equação 4.26. Para o ajuste dos pontos experimentais na cor verde, utilizamos um $\phi_{eff} = 8,5\phi$ obtendo um $S_{T,0} = -0,75$ K <sup>-1</sup> , e para os pontos experimentais na cor vermelha, foi utilizando um $\phi_{eff} = 1,9\phi$ o que permitiu obter um $S_{T,0} = -0,75$ K <sup>-1</sup> . .....	111
B.1	Medida de Absorção ótica. ....	136



## Lista de Tabelas

2.1	Diâmetro e parâmetro de malha cúbico calculados para as amostras à base de ferrita de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . .....	39
2.2	Volume molar das amostras [13]. .....	40
2.3	Composição química das amostras investigadas. ....	41
2.4	Distribuição dos cátions e valores correspondentes de magnetização das ferritas de cobalto e de manganês [76]*. ....	43
2.5	Materiais investigados neste trabalho. ....	47
2.6	Características magnéticas deduzidas da curva de magnetização à 300 K, onde $d_{mag}$ é o diâmetro, $s_{mag}$ é a polidispersão, $m_s$ é a magnetização de saturação e $\gamma$ é o parâmetro de interação dipolar. ....	51
3.1	Contraste calculado para os materiais investigados. ....	70
3.2	Parâmetros deduzidos do ajuste das curvas de intensidade de espalhamento (equação 3.15)* comparados com os valores obtidos por curvas de magnetização em temperatura ambiente. ....	74
3.3	Os parâmetros $d_0^{**}$ e $\sigma$ foram determinados utilizando as equações 3.17 e 3.18 para as amostras A e C. ....	75

3.4	Os parâmetros $R_{g1}$ , $P_1$ , $R_{g2}$ e $P_2$ , foram deduzidos do ajuste da intensidade de espalhamento para as amostra A e C usando a equação 3.19. Os valores obtidos para ( $S(q \rightarrow 0)$ e $N_{cluster}$ ) são referentes ao número de nanopartículas por clusters. Este é sempre inferior a 10, e nesse caso, as dispersões estão sempre num estado macroscopicamente líquido [100]. Ainda, os valores são maiores para a amostra A quando comparado com a amostra C, confirmando a análise qualitativa. Os valores foram deduzidos da extrapolação do fator de estrutura em $S(q \rightarrow 0)$ (inset da figura 3.8 (a) e (b)). Estes são comparados com os valores deduzidos da análise utilizando a função global de espalhamento..	77
3.5	Valores dos parâmetros utilizados para calcular os fatores de estrutura pelo modelo de distorção paracristalina de sistema cúbico (equação 3.20). $\chi_T$ é valor deduzido da compressibilidade. ....	81
3.6	Valores dos parâmetros utilizados para calcular os fatores de estrutura pelo modelo semi-empírico de correlações estruturais. (equação 3.21). $k$ é o fator de empacotamento que descreve o grau de correlações e $\zeta$ é o raio de correlação. ....	81
4.1	Parâmetros obtidos para as amostras investigadas. ....	101

# Introdução Geral

A nanociência e a nanotecnologia são respectivamente áreas de pesquisas e produção industrial voltadas para materiais e dispositivos com dimensão da ordem de nanômetros ( $10^{-9}$  m) [1], sendo um dos campos de maior interesse científico visto a imensa possibilidade de aplicações tecnológicas dos diversos nanomateriais existentes nos dias atuais. De fato, os nanomateriais já estão presentes na história do homem desde muito tempo. Na Europa, o colorido dos vitrais das igrejas medievais, tão ricamente trabalhados pelos artesões, era resultado da formulação do vidro com nanopartículas de ouro [2, 3], conforme observado na figura 1.



**Figura 1:** Vitral da Catedral de Chartres, 1300 d.C. França [3].

A questão a ser respondida é: o homem já dominava os processos de fabricações de nanomateriais desde os tempos mais remotos? Não sabemos ao certo a resposta para esta questão [2]. No contexto contemporâneo podemos afirmar que a evolução dos métodos de síntese têm sido extensivamente estudados, onde através do ajuste dos

parâmetros de síntese é possível controlar determinadas propriedades dos materiais obtidos.

Os investimentos em nanociência e nanotecnologia marcam presença em todas as áreas científicas e representam cerca de bilhões de dólares, por parte dos órgãos e agências de fomento em pesquisa e desenvolvimento em todo mundo. Os Estados Unidos, o Japão, a China e a Coreia do Sul são os países que mais investem em programas e patentes em nanotecnologias. Estima-se que em 2020, o mercado mundial de nanotecnologias chegará a 3 trilhões de dólares [4]. Recentemente no Brasil, investimentos de cerca de R\$ 450 milhões de reais foram previstos para serem utilizados por um período de dois anos com o objetivo de fortalecer e integrar ações governamentais com empresas da área de nanotecnologia [5].

Dentre os nanomateriais existentes, destacam-se os fluidos magnéticos, também chamados de ferrofluidos ou colóides magnéticos [6]. Esses nanomateriais são à base de óxidos de ferro, podendo ser dispersos em líquido carreador de natureza polar ou apolar, dependendo do modo de estabilização das nanopartículas (NPs). Em razão da combinação das características magnéticas do sólido e a fluidez do líquido carreador, esses nanomateriais podem ser controlados pela aplicação de campo magnético externo, conforme observado na figura 2 [7].



**Figura 2:** Formação de picos em um nanocolóide magnético, em razão da aplicação de um campo magnético externo [7].

Nesses materiais, a redução de tamanho das NPs, faz com que suas propriedades magnéticas sejam fortemente diferenciadas em relação àquelas dos respectivos materiais

*bulks* [8]. Por isso, esses nanomateriais atraíram a atenção da comunidade científica e acabou por se tornar uma das frentes multidisciplinares da ciência moderna, envolvendo físicos, químicos, biólogos, etc.

Uma das primeiras aplicações de nanocolóides magnéticos, foi utilizada em 1965 pela agência americana – *National Aeronautics and Space Administration* – NASA, na tentativa de controlar o fluxo de combustíveis na ausência de gravidade [9]. Esses primeiros nanocolóides magnéticos foram elaborados utilizando o método “*top down*” (cima para baixo), que consiste na trituração de um determinado material magnético na presença de surfactante e de solvente compatível. Anos depois, surgiu uma outra rota de síntese química para obter o fluido magnético, com nanopartículas elaboradas por método “*bottom-up*” (baixo para cima) e dispersas em água utilizando um modo de estabilização com repulsão eletrostática entre partículas. Esse processo foi proposto por Massart no final dos anos 70 e desenvolvido inicialmente para partículas à base de maguemita [10, 11]. Mais tarde, Tourinho aprimorou o método de Massart para a elaboração de ferrofluidos à base de nanopartículas de outras ferritas [12], ampliando assim a possibilidade de utilização destes nanomateriais em aplicações específicas, pela diversidade das propriedades magnéticas devido à modificação na composição química das partículas.

Dentre outras aplicações tecnológicas dos nanomateriais magnéticos, destacam-se a fabricação de tintas para impressão em cédulas e cheques bancários [13], os alto-falantes de alto desempenho [14] e os amortecedores de suspensão na indústria automotiva [15]. Já na área biomédica, os nanocolóides magnéticos podem ser usados de duas formas: no diagnóstico e no auxílio do tratamento de tumores. As nanopartículas podem atuar como agentes de contraste em imagens de ressonância magnética (*Magnetic Resonance Imaging; MRI*) [16]. Por outro lado, no auxílio do tratamento de doenças como o câncer, as nanopartículas dos nanocolóides magnéticos podem atuar em sistemas de entrega de drogas citotóxicas, através do mecanismo de vetorização magnética, onde as partículas são injetadas na corrente sanguínea do paciente, próxima a uma região alvo e são levadas até a região de interesse através da aplicação de campo magnético externo. Dessa forma, é possível a realização de um tratamento localizado, com doses inferiores, o que pode minimizar os efeitos colaterais [17]. Outra aplicação que têm se mostrado promissora é a

Hipertermia magnética, que basicamente consiste em levar as nanopartículas até a região de interesse e aquecê-las por um determinado tempo, através da aplicação de um campo magnético AC, o que leva a uma destruição das células cancerosas por aumento localizado de temperatura [18].

As aplicações que acabamos de descrever assim como outras, necessitam de nanomateriais estáveis e com condições físico-químicas controladas. Nesse sentido, entender e controlar as interações interpartículas, bem como a estrutura local e a dinâmica de dispersões coloidais magnéticas é um parâmetro importante, principalmente para os numerosos desenvolvimentos nanobiotecnológicos nos quais estão envolvidos os ferrofluidos.

Neste trabalho, estamos interessados em investigar a organização estrutural e a dinâmica de nanocolóides magnéticos à base de nanopartículas de ferritas do tipo núcleo/coroa ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e de nanopartículas à base de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  citratadas. Os nanomateriais, com um núcleo de ferrita dura e coroa de ferrita mole, ou vice versa, foi muito recentemente proposto para aumentar a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor em tratamento via hipertermia magnética, devido ao acoplamento por troca entre núcleo e coroa [19, 20]. Nesse sentido o presente trabalho está dividida em quatro capítulos. No primeiro capítulo, apresentamos a abordagem X-DLVO para descrever as interações entre partículas e o diagrama de fase para os nanocolóides magnéticos. Em seguida, o segundo capítulo trata da elaboração dos nanomateriais investigados bem como a caracterização combinando as técnicas experimentais de difração de raios X, dosagens químicas, medidas de densidade e medidas de magnetização à temperatura ambiente. Ainda dentro deste capítulo, utilizamos o método de compressão osmótica objetivando obter dispersões coloidais altamente concentradas. No terceiro capítulo, mostramos a adequação da técnica de espalhamento a baixo ângulo de raios X para o estudo da estrutura local das dispersões coloidais magnéticas. Os modelos teóricos utilizados para calcular a intensidade de espalhamento, tanto para o fator de forma [21, 22] quanto para o fator de estrutura [23, 24, 25], serão em seguida apresentados. Estes permitem relacionar de forma quantitativa a estrutura local com o estado macroscópico da dispersão. Finalmente o quarto capítulo é dedicado a investigação da dinâmica das

dispersões coloidais em ausência de campo, sendo investigada por medidas de espalhamento Rayleigh forçado. Em particular, foram extraídos a compressibilidade e o coeficiente Soret. Os resultados são analisados utilizando o modelo de Carnahan-Starling [26] que descreve as variações dessas grandezas em função da concentração de nanopartículas.

# Capítulo 1

## Interações entre Partículas e Diagrama de Fase de Nanocolóides Magnéticos

### 1.1 Introdução - Existência de um Tamanho Mínimo

Dispersão coloidal à base de nanopartículas (NPs) magnéticas são nanomateriais que têm sido estudado extensivamente desde seu surgimento. Esses nanomateriais apresentam propriedades magnéticas aliadas a propriedades comuns de um fluido e como consequência, eles respondem fortemente à aplicação de campo magnético [26, 27], fato que os tornou importante por causa da grande aplicabilidade em inúmeras áreas científicas e tecnológicas, em especial nas áreas biomédicas [28]. O crescente interesse no estudo de nanocolóides magnéticos, à partir da segunda metade do século XX, resultou no aperfeiçoamento de suas técnicas de produção e caracterização, ocasionando um avanço em pesquisa básica e consequentemente nas aplicações.

As propriedades físicas de nanocolóides como por exemplo o comportamento magnético e magneto-óptico vêm sendo investigado nos últimos anos, revelando uma clara distinção entre o material magnético na forma *bulk* e o mesmo na forma nanoestruturada. Nesta visão, não é surpresa que as propriedades físico-químicas também sejam distintas quando comparamos às do material na forma *bulk* (maçã) com às do



material na forma nanoparticulada. Estudos envolvendo a estabilidade coloidal de colóides magnéticos têm revelado também a importância do emprego de técnicas de soluções (íons/moléculas) no desenvolvimento de novos conceitos de interface necessários à interpretação de fenômenos em nanoescala [29].

Em se tratando de partículas sólidas dispersas em meio líquido, por um lado é imprescindível que elas tenham dimensões reduzidas para permanecerem suspensas e, por outro, é necessário que elas apresentem características físico-química adequadas que garantam o equilíbrio das interações de curto e longo alcance entre as partículas, objetivando atingir a estabilidade do colóide. Através de cálculos hidrodinâmicos é possível estimar o diâmetro que uma nanopartícula esférica deve ter para permanecer em suspensão [30]. O tamanho da partícula deve ser controlado para que não se sedimentem pela ação da força gravitacional; isto é, a energia de agitação Browniana do sistema deve ser superior a energia gravitacional. Se considerarmos o movimento das partículas no fluido, este deve ocorrer de forma que a velocidade das partículas no fluido seja igual ou superior a velocidade de sedimentação. Para uma partícula de raio  $R$  se deslocando com velocidade  $v_s$  em um meio com coeficiente de viscosidade  $\eta$ , a intensidade da força de atrito viscoso que atua sobre a partícula é dada pela Lei de Stokes [31]:

$$F = 6\pi R\eta v_s. \quad (1.1)$$

Para partículas com aceleração nula, sofrendo portanto somente da ação das forças da gravidade, empuxo e fricção, é possível obter a velocidade de sedimentação da seguinte forma:

$$v_s = \frac{2gR^2(\rho_p - \rho_l)}{9\eta}, \quad (1.2)$$

onde  $g$  é a aceleração da gravidade,  $\rho_p$  e  $\rho_l$  são respectivamente as densidades da partícula e do líquido. Dessa forma, podemos estimar o diâmetro máximo das partículas [30] de forma que não haja sedimentação sob ação da força gravitacional. Nesse caso, a razão entre energia térmica e cinética das partículas no meio deve ser maior ou igual a 1, assim temos:

$$d \leq 2,5 \left( \frac{\eta^2 k_B T}{\rho_p \Delta \rho^2 g^2} \right)^{\frac{1}{7}}, \quad (1.3)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $\Delta \rho = \rho_p - \rho_l$  é a diferença entre as densidades da partícula e do líquido. Considerando partículas de ferritas dispersas em meio aquoso, o valor do diâmetro  $d$  esperado deve ser menor que 5  $\mu\text{m}$  [30].

O tamanho reduzido da partícula é necessário, mas não é suficiente para garantir que o nanocolóide seja estável, pois para alcançar a estabilidade deve-se levar em conta o balanço das interações entre partículas. Em ferrofluidos, as interações de van der Waals e dipolares magnéticas tendem a desestabilizar o colóide. Dessa forma, se faz necessário introduzir no sistema, interações de natureza repulsiva de maneira a equilibrar as atrações. Isto pode ser alcançado de duas formas. Ou pela formação de uma dupla camada elétrica, criando uma repulsão eletrostática entre as partículas; nesse caso, obtemos os ferrofluidos de dupla camada elétrica (EDL-MF, do inglês “*Electric Double Layered Magnetic Fluids*”); ou pela introdução de uma repulsão estérica entre partículas, criada à partir da cobertura da superfície das partículas com compostos tensoativos (moléculas surfactantes); nesse caso, temos os ferrofluidos surfactados. Os materiais investigados nesse trabalho são dispersões aquosas de nanopartículas de ferritas eletrostaticamente estabilizadas.

Independente do modelo utilizado para estabilizar as dispersões coloidais magnéticas, podemos determinar o potencial de interação entre os objetos presentes em solução. As propriedades macroscópicas de dispersões coloidais, sua estrutura local, ou suas propriedades hidrodinâmicas, vão de fato ser essencialmente regidas pelas características (sinal, perfil, intensidade, alcance etc...) do potencial de interação entre nanopartículas. Neste capítulo, iremos apresentar as condições que levam à estabilidade coloidal das nanopartículas dispersas em solução aquosa. Nesse sentido, cada contribuição ao potencial de interação de par é inicialmente detalhada; em seguida procuramos mostrar como à partir do perfil do potencial de par, determinado utilizando a teoria DLVO, é possível relacionar a estabilidade de sistemas coloidais convencionais diretamente com as interações entre partículas. Essa teoria é estendida no caso de ferrofluidos do tipo EDL-

MF.

A estabilidade coloidal é frequentemente vislumbrada para utilização tecnológica dos ferrofluidos, mas também pode ser modulada para obter uma suspensão de duas fases líquidas ou ainda, iniciar uma agregação entre nanopartículas para induzir a formação de clusters de modo controlado. Nesse contexto, a segunda parte desse capítulo têm como objetivo conhecer o diagrama de fase de dispersões coloidais à base de nanopartículas magnéticas, assim como as principais características das transições de fase ocorrendo nesses fluidos complexos. Uma atenção particular será dada à transição vítrea, que ocorre quando a fração volumétrica em partículas aumenta.

## 1.2 Nanocolóides Magnéticos - Interações entre Partículas

Manter a estabilidade de dispersões de partículas sólidas em meio líquido é uma das principais preocupações na ciência dos colóides. Em primeiro lugar, o conhecimento das propriedades de ferrofluidos na escala coloidal se revela necessário para melhor entender suas propriedades na escala macroscópica. Nesta escala, nanocolóides constituem um sistema de partículas magnéticas em interação. O que já sabemos é que a estabilidade é garantida pela repulsão entre partículas. Essa repulsão é de origem eletrostática nos ferrofluidos aqui investigados. A seguir, apresentamos os principais componentes do potencial de interação de par.

### 1.2.1 Termo de Volume Excluído

Existem entre partículas forças repulsivas extremamente intensas a curto alcance, que traduzem o fato de que as partículas sólidas (cristalinas) não podem se interpenetrar. Essa propriedade é decorrente das interações atômicas de curto alcance e são repulsivas, principalmente em razão do princípio de exclusão de Pauli. Essa repulsão do tipo núcleo duro (*“hard core repulsion”*) é a única interação colóide-colóide que é independente da

natureza do solvente. Em razão do curto alcance, as forças repulsivas podem ser descritas por um potencial de esfera dura  $V_{SD}(r)$ :

$$\begin{aligned} V_{SD}(r) &= \infty & \text{se } r &\leq d \\ V_{SD}(r) &= 0 & \text{se } r &> d \end{aligned} \quad (1.4)$$

onde  $d$  é o diâmetro da partícula.

### 1.2.2 Interação de van der Waals

Em sistemas coloidais, partículas de mesma natureza são submetidas as interações de van der Waals. Esse tipo de interação formalizadas por London, [32] depende da natureza do solvente e da partícula e da distância entre elas. As interações de van der Waals surgem devido as flutuações na nuvem eletrônica de uma partícula, induzindo oscilações no momento de dipolo elétrico associado à nuvem eletrônica das outras partículas [33]. Dessa forma, estas interações de curto alcance induzem à agregação do sistema coloidal à medida que as superfícies das partículas se aproximam. Considerando partículas esféricas e monodispersas, de diâmetro  $d$ , dispersas em meio aquoso, separadas por uma distância  $r$  entre os centros da partícula, a energia de interação foi estimada por *Scholten* [15] e é dada pela seguinte relação:

$$\frac{U_{vw}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left[ \frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right] \quad (1.5)$$

onde  $\alpha = 2r/d$  e  $A$  é a constante de Hamaker, sendo da ordem de  $10^{-19}$  J [34].

### 1.2.3 Interação Dipolar Magnética

Em nanocolóides, as forças de interação de natureza magnética entre duas partículas induz interações anisotrópicas [35] que são dependentes da fração volumétrica

de partículas e do tamanho. Nesses sistemas, cada partícula é um monodomínio magnético, isto é, a partícula tem um momento de dipolo magnético permanente, cuja intensidade  $\mu = m_s V = m_s \pi d^3 / 6$ , depende da natureza do material [36], sendo  $m_s$  a magnetização de saturação da partícula e  $d$  é o diâmetro.

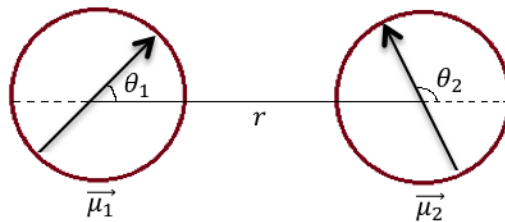
O potencial de interação dipolar magnético entre duas partículas de momento magnético  $\vec{\mu}_1$  e  $\vec{\mu}_2$  separados a uma distância  $r$  (de centro a centro), normalizado pela energia de agitação térmica  $k_B T$  é dado por:

$$\frac{U_{Mag}}{k_B T} = -X(2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \text{sen}\theta_1\text{sen}\theta_2\cos\varphi), \quad (1.6)$$

onde  $\theta_1$  é o ângulo entre  $\vec{\mu}_1$  e  $r$ ,  $\theta_2$  é o ângulo entre  $\vec{\mu}_2$  e  $r$ , e  $\varphi$  é o ângulo azimutal entre ambos dipolos da figura 1.1.  $X$  é um parâmetro adimensional que caracteriza a intensidade do acoplamento magnético, sendo dado por:

$$X = \frac{1}{k_B T} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}, \quad (1.7)$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo.



**Figura 1.1:** Representação de duas partículas em interação dipolar magnética.

Para uma dada distância  $r$  entre os dois dipolos, o valor do potencial  $U_{Mag}$  dado pela equação 1.6 oscila entre  $-2Xk_B T$  e  $2Xk_B T$  e vale  $-2Xk_B T$  (máxima atração) quando os dipolos encontram-se alinhados com mesmo sentido na mesma direção, situação que ocorre quando aplicamos um campo magnético. Na situação em que a intensidade do

acoplamento magnético entre os dipolos é fraco,  $X \ll 1$ , a energia térmica do sistema torna-se preponderante sobre a energia de interação dipolar, permitindo que os dipolos girem livremente. Esta situação se aplica em sistemas diluídos nos quais a distância entre os dipolos é grande.

A interação dipolar, dita de referência, entre dois dipolos correspondentes à nanopartículas de mesmo material e diâmetro pode ser quantificada pelo parâmetro  $\Psi_{dd}$  (característico de nanopartículas e independente da fração volumétrica em material magnético), sendo definido como [37]:

$$\Psi_{dd} = \frac{\mu_0 \pi d^3 m_s^2}{6k_B T}. \quad (1.8)$$

Nesse caso, o parâmetro adimensional  $X$  da equação 1.7, que caracteriza a intensidade do acoplamento magnético entre partículas de uma dispersão coloidal contendo uma fração volumétrica de partículas  $\phi \cong \pi d^3 / 6r^3$ , pode ser reescrito como:

$$X = \frac{1}{4\pi} \Psi_{dd} \phi = \frac{\gamma}{4\pi}, \quad (1.9)$$

onde  $\gamma$  é o parâmetro de interação dipolar magnético associado a uma dispersão de fração volumétrica  $\phi$ . Portanto, a condição de acoplamento fraco  $X \ll 1$  entre dipolos magnéticos pode ser escrita como  $\gamma/4\pi \ll 1$  [20].

#### 1.2.4 Interação Eletrostática

Os ferrofluidos investigados neste trabalho são obtidos quando equilibramos as interações atrativas que acabamos de descrever, introduzindo uma repulsão eletrostática como método de estabilização coloidal (ferrofluidos do tipo EDL-MF). Nesse caso, cria-se uma densidade superficial de carga na superfície das partículas e o potencial de superfície é blindado por contra-íons distribuídos em torno delas. Isto induz uma interação eletrostática repulsiva entre as partículas evitando a coagulação. Em um EDL-MF, a intensidade da

repulsão eletrostática entre as duplas camadas elétricas depende das condições físico-químicas da dispersão coloidal. Através do equilíbrio ácido-base existente entre a superfície e a solução, a densidade superficial de carga é controlada pelo pH enquanto a força iônica monitora a blindagem desta. No capítulo 2, apresentamos de forma mais detalhada os mecanismos de geração da carga superficial, bem como as modificações decorrentes do confinamento espacial em nanoescala. Focamos aqui no cálculo da contribuição de repulsão coulombiana ao potencial de par entre partículas.

O potencial de interação repulsiva eletrostática é obtido pela aproximação de Debye-Hückel [38], que permite resolver a equação de Poisson-Boltzmann na sua forma linearizada, conduzindo a seguinte expressão [39]:

$$\frac{U_{Elet}}{k_B T} = \frac{\sigma^2 \pi d^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T \kappa^2 r} e^{[\kappa(d-r)]}, \quad (1.10)$$

onde  $\sigma$  é a densidade superficial de cargas da partícula,  $e$  é a carga elementar,  $\epsilon_0 \epsilon_r$  é a permissividade dielétrica do solvente e  $\kappa^{-1}$  é o comprimento de Debye, ou seja, a espessura da dupla camada difusa dada por:

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{e^2 \sum_i c_i z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (1.11)$$

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

### 1.2.5 Potencial de Interação de Par

O estudo das interações entre partículas em colóides não é um tópico recente. Desde o início do século XIX, as forças entre partículas têm sido alvo de estudos e teorias muitas vezes conflitantes. A teoria DLVO [40, 41, 42] (*Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*) forneceu a ciência dos colóides um modelo quantitativo para as interações entre partículas. O modelo avalia as interações por meio de um potencial de par, obtido pela

soma do potencial de interação atrativo entre partículas devido às forças de van der Waals e do potencial repulsivo oriundo da repulsão eletrostática entre partículas carregadas. A teoria DLVO foi criada para modelar a estabilidade coloidal de dispersões de partículas esféricas não magnéticas em um solvente. Por isso, apresentamos inicialmente uma discussão do perfil do potencial DLVO associado a um colóide convencional em diversas situações físico-químicas. Em uma segunda parte, estendemos a descrição para os nanocolóides magnéticos incluindo a interação dipolar magnética entre partículas: é o potencial de interação de par X-DLVO.

#### a) Perfis do Potencial de Interação de Par

A figura 1.2 mostra o perfil do potencial de interação DLVO, soma das interações atrativas de van der Waals e repulsiva eletrostática, em função da distância entre partículas. Na figura, o perfil do potencial de interação DLVO apresenta um mínimo primário à curtas distâncias e um mínimo secundário em distâncias maiores. Ambos são relacionados com fenômenos de agregação. Esses dois mínimos são separados por uma barreira de energia. O objetivo é a discussão desse perfil que depende da força iônica e da temperatura [42] como mostrado na figura inserida na parte inferior da figura 1.2.

i) No (caso a), observa-se que mesmo à longa distância, superfícies altamente carregadas imersas em um eletrólito diluído (baixa força iônica), apresentam forte repulsão, prevalecendo portanto as interações oriundas da dupla camada elétrica.

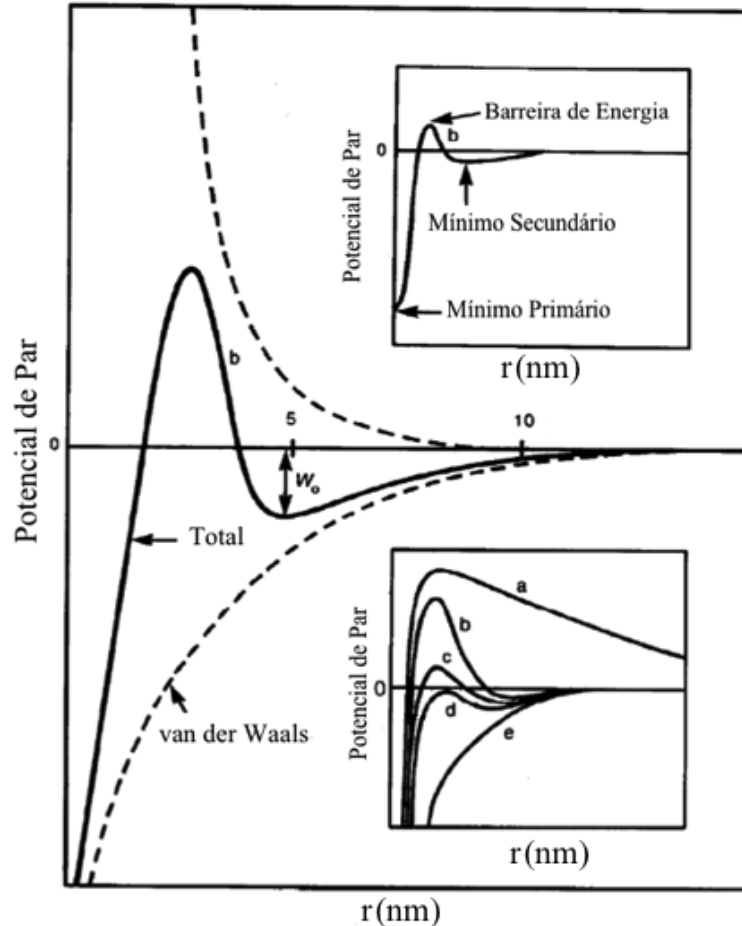
ii) O aumento da concentração de eletrólito da dispersão (aumento da força iônica) ou a diminuição da temperatura, ocasiona a formação de um mínimo secundário raso (caso b). O mínimo de energia à distância de contato é chamado de mínimo primário. Em partículas coloidais, ainda que o mínimo termodinâmico ocorra no contato entre as partículas, a barreira energética pode ser muito alta para ser superada em um período razoável de tempo. Quando isso ocorre, as partículas podem estabilizar - se (flocular) em um mínimo secundário ou permanecer totalmente dispersas em solução. Neste último caso, o colóide é dito cineticamente estável.



iii) O aumento contínuo da força iônica ocasiona a diminuição na altura da barreira de energia (caso c). Nessas condições, o sistema é conduzido para uma lenta e reversível forma de agregação chamada floculação.

iv) Na figura 1.2 (caso d), observamos que acima de uma determinada concentração, chamada de concentração crítica de coagulação, a barreira energética fica abaixo de 0 (eixo  $w_0 = 0$ ) e as partículas coagulam rapidamente, chegando ao mínimo primário. Nesta situação, o processo é irreversível e o colóide é dito instável.

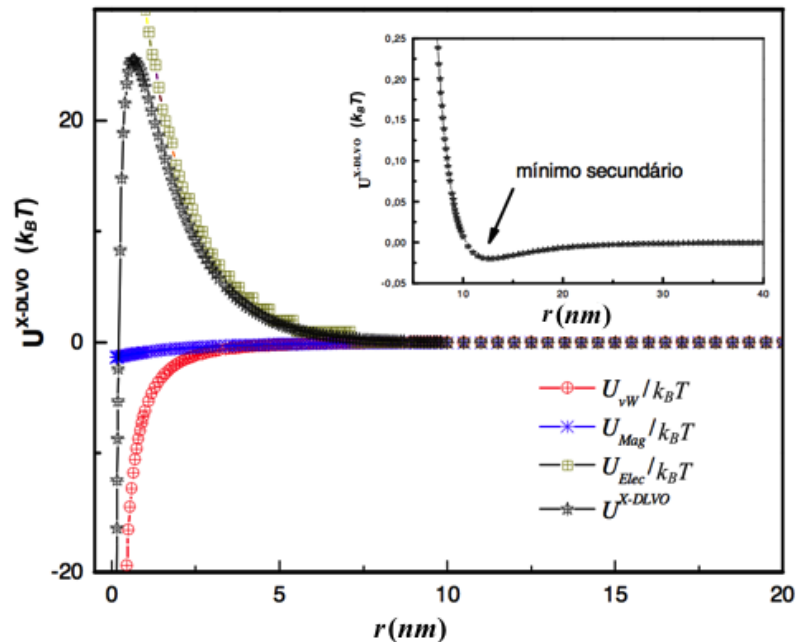
v) Quando o potencial de superfície aproxima-se de zero, a interação passa a ser de van der Waals, os mínimos primário e secundário colapsam.



**Figura 1.2:** Representação do potencial de Par DLVO em função da distância  $r$ . No inset à direita, vemos o perfil do potencial de Par DLVO quando aumentamos a força iônica de “a” até “e” [42].

## b) Potencial X-DLVO em Nanocolóides Magnéticos

Já no caso de nanocolóides magnéticos, além das interações já mencionadas, devemos considerar também a contribuição da interação dipolar magnética. Dessa forma, o potencial DLVO passa a ser denominado X-DLVO. Na figura 1.3 é possível observar separadamente os perfis do potencial de interação de par em função da distância entre partículas, obtido para uma amostra de fluido magnético do tipo EDL [29]. Na figura, é observado um mínimo primário à curtas distâncias e um mínimo secundário em distâncias maiores. A estabilidade é garantida pela existência de uma barreira de energia da ordem de aproximadamente  $20 k_B T$ . Essa barreira de energia confirma a existência de uma repulsão que impede a agregação das partículas no mínimo primário. O mínimo secundário observado no inset da figura 1.3, é pouco profundo e está associado a um processo de floculação, isto é, onde as transições de fase são reversíveis [29].



**Figura 1.3:** Perfis do potencial de interação de Par para uma amostra de EDL-MF [29].

## 1.3 Diagrama de Fase de Nanocolóides Magnéticos

### 1.3.1 Desenvolvimento do Virial da Pressão Osmótica

O potencial de Par permite avaliar o caráter atrativo ou repulsivo das interações entre partículas, introduzindo o segundo coeficiente do virial  $A_2$  obtido à partir do desenvolvimento do Virial da pressão osmótica  $\Pi$  [43]. O coeficiente  $A_2$  é homogêneo a um dado volume e no caso do modelo de esferas duras, este corresponde à  $4V_{NP}$ , onde  $V_{NP}$  representa o volume de uma nanopartícula. O formalismo do gás molecular é frequentemente utilizado para descrever as dispersões coloidais de partículas em um solvente, devido às várias analogias existentes. Dessa forma, o desenvolvimento do Virial da pressão osmótica da dispersão em função da fração volumétrica em partículas é escrito como:

$$\frac{\Pi V_{NP}}{k_B T} = \phi + \frac{A_2}{V_{NP}} \phi^2 + \dots \quad (1.12)$$

Em primeira ordem em fração volumétrica  $\phi$ , encontra-se a lei dos gases perfeitos, onde  $\phi = N_{NP} V_{NP} / V_{total}$ , com  $N_{NP}$  sendo o número de nanopartículas no meio e  $V_{total}$ , o volume do sistema. Essa lei é geralmente verificada quando  $\phi \ll 1$ , no caso em que as interações entre nanopartículas são de intensidade moderada. As interações entre partículas através do coeficiente do Virial  $A_2$  conduz a um aumento ou a uma diminuição da pressão osmótica  $\Pi$  da dispersão quando as interações entre as partículas da dispersão são repulsivas ( $A_2 > 0$ ) ou atrativas ( $A_2 < 0$ ), respectivamente.

### 1.3.2 Analogia com os Sistemas Atômicos

No âmbito da ciência dos colóides, suspensões coloidais podem ser descritas como esferas sólidas suspensas em um meio contínuo, o solvente [44] e isto nos permite fazer uma analogia entre a dispersão coloidal e o gás atômico. Nessa aproximação, uma

dispersão coloidal diluída se comporta como um gás de partículas cujas propriedades físicas dependem de grandezas termodinâmicas como volume, densidade, temperatura. Uma diferença notável com os sistemas moleculares é que a pressão que deve ser considerada é a pressão osmótica, que traduz a intensidade das repulsões entre nanopartículas.

A estrutura das dispersões coloidais magnéticas, isto é, a repartição espacial das partículas, umas em relação as outras, se identifica com a estrutura dos átomos onde pode ser observada da mesma forma que em sistemas atômicos, fases gasosas (baixa concentração em partículas), fases líquidas (grande concentração em partículas), fases fluidas (acima de um ponto crítico) e fase sólida (vítrea, amorfa ou cristalina) [45]. Apesar do potencial de interação efetivo entre as partículas ser função de alguns parâmetros experimentais, no caso dos colóides, seu perfil do ponto de vista qualitativo, é similar ao potencial de Leonard-Jones entre átomos. Entretanto, ao contrário dos átomos, os parâmetros experimentais que influenciam o potencial entre partículas (adição de sal, temperatura, etc.) são facilmente modificados e fazem das dispersões coloidais típicos modelos para estudar transições de fase num contexto geral.

Algumas das propriedades das dispersões coloidais tais como a densidade de objetos em solução ou a escala desses objetos, podem ser bem diferentes de seus equivalentes atômicos. Tipicamente em dispersões coloidais, a densidade é da ordem  $5 \times 10^{13}$  objetos por  $\text{cm}^3$ , enquanto nos sistemas atômicos, a densidade é da ordem de  $5 \times 10^{22}$  objetos por  $\text{cm}^3$ . Assim, por exemplo, a resistência de vidros ou cristais coloidais é em torno de  $10^9$  vezes menor que a resistência de cristais atômicos onde é possível modificar a estrutura de sólidos coloidais pela aplicação de pequenas distorções. Ainda é importante ressaltar uma diferença importante a respeito do tempo de relaxação estrutural, que é equivalente ao tempo necessário para uma partícula difundir-se em uma distância equivalente ao seu raio. Este é da ordem de  $10^{-2}$  s, no caso dos colóides, e de  $10^{-11}$  s, no caso dos átomos. Tal resultado implica que, em geral, os líquidos coloidais não são newtonianos podendo apresentar comportamentos reológicos variados.

De forma similar ao caso dos sistemas moleculares, uma mudança de temperatura pode induzir transições de fases em dispersões coloidais. No caso dos colóides carregados, as transições de fase podem também ser obtidas variando o estado de interação entre colóides. Se, por exemplo, a força iônica é aumentada, as repulsões eletrostáticas estão mais blindadas e as atrações de van der Waals podem produzir uma condensação do gás de partículas [35]. A aplicação de um campo magnético externo também pode modificar a natureza da interação dipolar e induzir uma transição de fase.

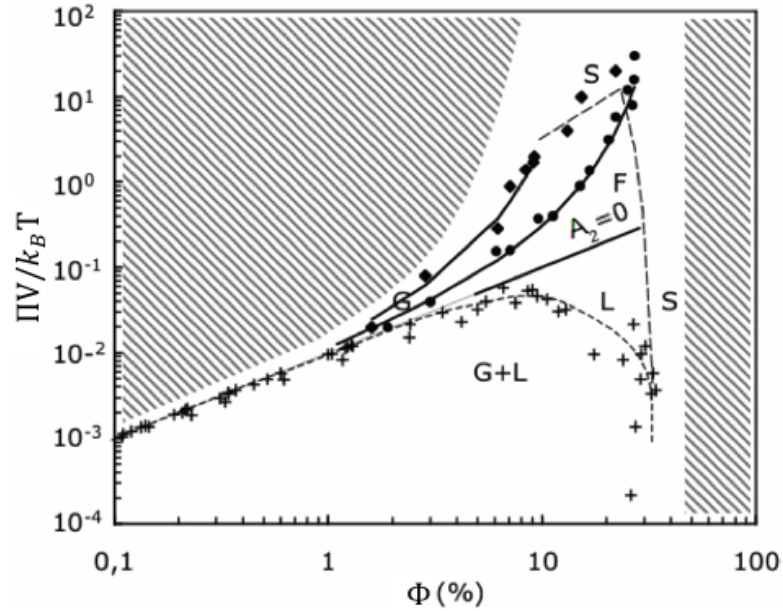
### 1.3.3 Caso dos Diagramas de Nanocolóides Citratados

Diagramas de fase de dispersões coloidais têm sido extensivamente investigados. Na década de 90, trabalhos relacionados ao comportamento de fase de objetos esféricos em solução mostraram que o comportamento de fase é governado pela intensidade e o alcance relativo das atrações, quando comparado às repulsões [46, 47].

Transições de fases e diagrama de fase  $\Pi - \Phi$  de ferrofluidos citratados foram investigados em detalhes durante a última década, principalmente com partículas de maguemita [48, 49, 50]. O diagrama de fase de nanocolóides magnéticos à base de nanopartículas de maguemita recoberta com citrato [49] é apresentado na figura 1.4. O recobrimento com citrato induz uma carga de superfície saturada de aproximadamente  $\sigma_0 = 2 e^-/\text{nm}^2$ , garantindo a estabilidade coloidal em  $\text{pH} \geq 4$ . A presença de citrato na superfície dessas partículas, aumenta o raio aparente da repulsão de volume excluído (núcleo duro), e impede o acesso ao mínimo primário enquanto a camada de citrato tiver adsorvida na superfície da partícula.

A utilização da pressão osmótica  $\Pi$  e da fração volumétrica em nanopartículas  $\Phi$  permite a comparação direta com o desenvolvimento do virial da pressão osmótica (ver equação 1.12). Em uma primeira aproximação, a dispersão de nanopartículas pode ser descrita como um gás de van der Waals com um termo de interação  $A_2$  que vem modulando a lei dos gases perfeitos ( $\Pi V_{NP}/k_B T = \Phi$ ) obtida quando  $A_2 = 0$ . Utilizando

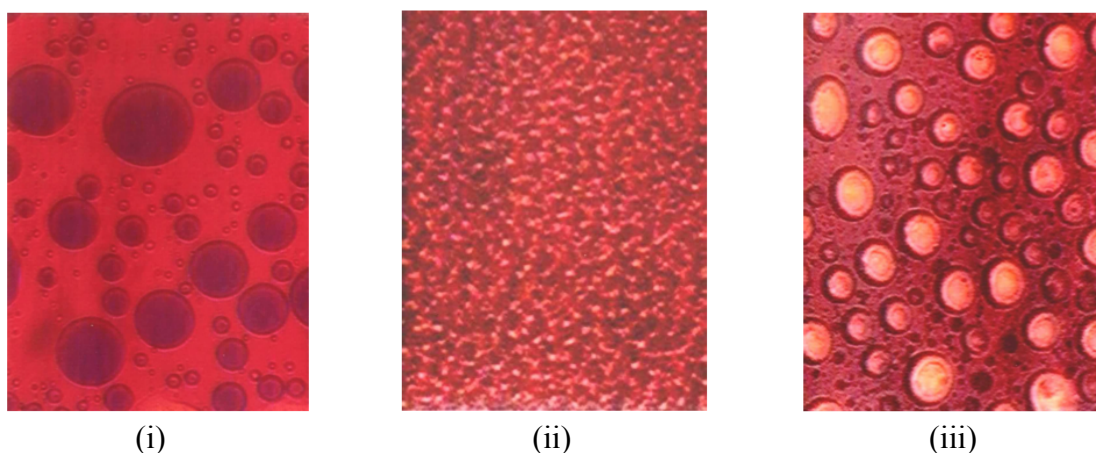
este formalismo, é possível representar as diferentes configurações estáveis do ferrofluido em função da fração volumétrica  $\Phi$  e da pressão osmótica  $\Pi$  das nanopartículas.



**Figura 1.4:** Diagrama de fase  $\Pi V/k_B T \times \Phi$  de dispersões coloidais magnéticas à base de nanopartículas de maguemita citratada [49].

O diagrama de fase observado na figura 1.4 apresenta características vizinhas dos diagramas de fases dos gases atômicos reais. As coordenadas do ponto crítico são determinadas e os quatro tipos de fases são observáveis sendo elas: sólido, líquido, gás e fluido supercrítico. O diagrama de fase apresenta diferentes regiões: em baixa fração volumétrica, dispersões estáveis obedecem a lei dos gases perfeitos  $(\Pi V_{NP}/k_B T) = \Phi$ , enquanto que em maior concentração estas dependem do termo de interação entre nanopartícula. Quando as interações são mais atrativas, a pressão osmótica  $\Pi$  é atenuada em relação à do gás perfeito e uma separação de fase líquido-gás (L - G) ocorre entre nanopartículas. Nesse caso, nanopartículas em fase gás coexistem, com outras em fase líquida (L) [51]. Em regime repulsivo, a pressão osmótica é mais acentuada e as nanopartículas formam uma fase fluida (F) homogênea. No nível da linha contínua,  $A_2 = 0$ , o comportamento das nanopartículas segue a lei dos gases perfeitos (G), exceto na vizinhança do ponto crítico onde um comportamento específico é observado, apresentando

características de invariância de escala análoga as transições do tipo líquido-gás [52]. A transição de fase gás-líquido da amostra investigada na referência [52] pode também ser visualizada por imagens de microscopia óptica. Na figura 1.5 (i), observamos a existência de uma fase densa “líquida” e uma fase diluída “gás” majoritária, correspondendo a gotas concentradas na fase gás. Já na figura 1.5 (ii), observamos uma região crítica onde importantes flutuações de densidade ocorrem. E a figura 1.5 (iii) apresenta gotas de fase gás em uma fase líquida majoritária ou bolhas em fase líquida. Finalmente em maiores concentrações, a dispersão coloidal passa por uma transição vítrea formando um vidro sólido (S) [53].



**Figura 1.5:** Imagens de microscopia óptica obtidas para uma amostra de maguemita citratada [52]. Em (i) vemos a transição de fase líquida em um gás. Em (ii) observamos a região crítica e (iii) temos a fase gás em uma fase líquida.

### 1.3.4 Transição de Fase em Nanocolóides Magnéticos

#### a) Transição Gás-Líquido

A transição de fase do tipo gás-líquido constitui uma transição de primeira ordem nos diagramas de fase de sistemas coloidais. Cálculos da energia livre em sistemas coloidais [54] mostraram que, quando a fração de volume de partículas é constante, uma diminuição da pressão osmótica provocada, por exemplo, pela adição de sal (aumento da

força iônica), ou ainda uma diminuição da temperatura, podem induzir uma separação em duas fases, uma concentrada em partículas e outra diluída, chamadas de líquido e gás respectivamente. Essa transição é função da razão entre as atrações de van der Waals e as repulsões eletrostáticas; é reversível inicialmente e se torna uma coagulação (agregação irreversível) a medida que a blindagem do potencial aumenta. No diagrama de fase, a linha de transição que separa a região estável monofásico da região instável bifásica é chamada de spinodal e definida por  $\left(\frac{d\Pi}{d\phi}\right)_T = 0$  e o ponto crítico por  $\left(\frac{d\Pi}{d\phi}\right) = 0$  e  $\left(\frac{d^2\Pi}{d^2\phi}\right) = 0$ . Perto do ponto crítico, a transição de fase é de segunda ordem e o sistema apresenta flutuações de densidade levando a divergência da compressibilidade do sistema [55].

Uma aplicação prática dessa transição líquido-gás é a técnica de separação de tamanhos que pode ser utilizada para reduzir a polidispersão das nanopartículas. Via adição de sal, é possível induzir uma condensação de parte de uma solução inicial de ferrofluido. A parte líquida, mais rica em partículas de maior tamanho, pode ser isolada, o que permite a obtenção de ferrofluidos com estreita distribuição de tamanhos.

## b) Transição Fluido-Sólido

Em dispersões coloidais magnéticas, seja qual for o potencial entre partículas, transições de fase do tipo fluido-sólido podem ocorrer. A transição “fluido-sólido cristalino” foi observada pela vez em 1986, em dispersões de esferas de ppma de 325 nm em decanol em alta fração de volume [56]. Essa transição é governada pela entropia, já que o sistema é sem interações. Quando a densidade (concentração) de esferas é pequena, a entropia do sistema é maximizada por uma repartição homogênea de esferas, pois cada uma pode se mover livremente. À medida em que a concentração de esferas aumenta, o espaço que uma partícula possui para efetuar seus próprios movimentos é fortemente limitado pela presença das outras. Em uma dada concentração, as esferas preenchem completamente o espaço, estas estão bloqueadas e a entropia do sistema é nula. Contudo, a organização espacial dessas esferas é aleatória e um edifício compacto do mesmo conjunto de esferas apresentando ordem cristalina conduziria a mais espaço acessível para o sistema.



Torna-se, portanto favorável para o sistema uma separação em duas fases, uma cristalina cujo arranjo otimizado permite que as esferas da segunda fase, líquida, tenha espaço para se deslocar, assim ganhando graus de liberdade de translação: trata-se do cristal coloidal. O surgimento desse estado cristalino supõe que as esferas tenham acesso a um maior espaço, de maneira a efetuar movimentos suficientemente amplos, para poder explorar todo o espaço das fases no sentido de encontrar uma configuração otimizada que corresponda à minimização da energia do sistema. Se o sistema é concentrado, os deslocamentos das esferas são extremamente limitados e o sistema fica em um estado fora do equilíbrio, vítreo.

Quando uma dispersão coloidal é concentrada muito rapidamente, é possível atravessar a região de fração volumétrica característica do estado cristalino sem chegar a formar o cristal, se o sistema não teve o tempo de explorar o espaço das fases. Vale ainda ressaltar que esse comportamento considera esferas monodispersas. Se a polidispersão for muito importante, a presença das partículas maiores cria defeitos importantes que impedem a propagação de uma ordem de longo alcance. Há, portanto um valor crítico a partir do qual a fase sólida obtida é sempre um vidro.

### c) Transição Vítreo

Diferentemente do cristal, os vidros não apresentam ordenamento de longo alcance como veremos a partir dos experimentos realizados por medidas de raios X à baixo ângulo. Enquanto a cristalização de um líquido é acompanhada por descontinuidade das grandezas termodinâmicas na vizinhança da temperatura de fusão, essas variam menos abruptamente no caso da transição vítreo. A partir de medidas de calor específico, é possível determinar a entropia do vidro. Esta é superior à entropia do cristal indicando que as partículas de um vidro ainda possuem graus de liberdade de translação e rotação, cujo número diminui quando a temperatura abaixa. Se as estruturas de um líquido e um vidro são mais ou menos indistinguíveis, a dinâmica das partículas é fortemente modificada ao chegar em torno da transição vítreo [57]. Em um líquido, os tempos de relaxação são da

ordem do  $ps$  e o movimento das partículas é bem modelizado pela difusão browniana. Em um vidro, o tempo de relaxação estrutural aumenta fortemente.

A transição vítrea (fase sólida) está localizada na região de alta pressão acima do ponto crítico no diagrama de fase onde o estudo é relacionado a dispersões coloidais altamente concentradas. No entanto, o aparecimento de uma dinâmica lenta ao aproximar a transição vítrea é, a priori, pouco claro, se nos colocarmos no quadro habitual das transições de fase termodinâmicas estatísticas. De fato, nenhuma ordem estática de longo alcance cresce na aproximação da transição vítrea, ao contrário dos sólidos cristalinos [58]. Existem muitos indícios experimentais de uma cooperatividade dinâmica de partículas em líquidos superaquecidos [58, 60], vidros coloidais [61, 62] e sistemas granulares [63]. No domínio coloidal, as correlações entre certas partículas são fáceis de serem observadas porque as partículas têm um tamanho maior que permitem às vezes seguir sua dinâmica no espaço direto. Uma dispersão concentrada de partículas, com  $\phi = 50\%$  e diâmetro da ordem de micron, foi observada em um microscópio confocal. Os resultados mostraram que o vidro coloidal é estruturado em domínios com dinâmica rápida e domínios com dinâmica lenta. Existem correlações da dinâmica nos vidros e a dinâmica é espacialmente heterogênea. Além disso, estes grupos de partículas dinamicamente correlacionada se reorganizam ao longo do tempo. Um vidro pode fluir, mas por um longo tempo, através de movimentos cooperativos. Quando um grupo de partículas se reorganizam, isto conduz a um “salto” aleatório de medidas observáveis na escala mesoscópica (média espacial), como observado na referência [60], a dinâmica é temporalmente heterogênea.

# Capítulo 2

## Características dos Nanocolóides Magnéticos Investigados

### 2.1 Introdução

Há vários anos, as propriedades de líquidos magnéticos vêm atraindo a atenção na comunidade científica. O motivo é a gama de aplicações existentes o qual desencadeou no aperfeiçoamento dos métodos de sínteses. O método de obtenção de nanopartículas sempre despertou grande interesse, pois ele determina as características morfológicas, estruturais, estequiométricas e, conseqüentemente, as magnéticas desses nanomateriais. Com o avanço nas rotas de sínteses de nanopartículas, um modo de preparo efetivo e barato é via coprecipitação, a qual foi utilizada na preparação das amostras estudadas neste trabalho.

Durante o processo de síntese, o monitoramento da velocidade de adição dos reagentes, da velocidade de agitação da dispersão, da natureza da base adicionada, do tempo e da temperatura de preparação, permite o controle de várias propriedades das partículas elaboradas tais como, o diâmetro, a polidispersão em tamanho e a reatividade química da superfície. Em decorrência, algumas propriedades do fluido resultante como a magnetização de saturação e a anisotropia ótica (birrefringência), também podem ser monitoradas, uma vez que são governadas pelas características estruturais e morfológicas

das nanopartículas sintetizadas.

Diferentes aplicações necessitam de nanocolóides magnéticos estáveis, e isto representa o mais importante dos desafios. O controle de alguns parâmetros como o pH da dispersão, a força iônica, a temperatura e o campo magnético externo, permite ajustar sensivelmente as interações entre nanopartículas, sendo então possível controlar as transições de fase no sistema em estudo. Dentro desse contexto, foram elaborados nanocolóides magnéticos à base de nanopartículas de ferritas cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

As nanopartículas magnéticas foram obtidas numa primeira etapa, via coprecipitação hidrotérmica; em seguida, após o tratamento químico da superfície (etapa 2), as mesmas foram peptizadas em um meio líquido carreador adequado (etapa 3), gerando o nanocolóide magnético. O controle físico-químico de nossas dispersões coloidais permitiram ajustar o potencial de interação entre partículas, resultando em dispersões coloidais com pH e força iônica controladas. As amostras foram sintetizadas no Laboratório do Grupo de Fluidos Complexos (GFC) do Instituto de Física da UnB, sob supervisão da professora Dra. Renata Aquino, seguindo a rota de síntese descrita na literatura [64, 65].

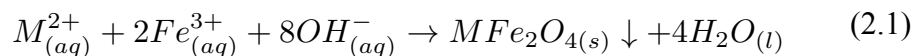
Uma vez sintetizados, os nanocolóides estão caracterizados por técnicas físicas básicas permitindo obter informações sobre as nanopartículas em suspensão quanto as suas dimensões, distribuição de tamanhos, composição, natureza de cobertura, propriedades magnéticas etc. Neste capítulo, foram utilizadas as técnicas de Difração de raios X, dosagens químicas por Absorção atômica e Magnetização à temperatura ambiente, as quais serão descritas nas seções seguintes.

## 2.2 Síntese Química de Nanocolóide Magnético Padrão

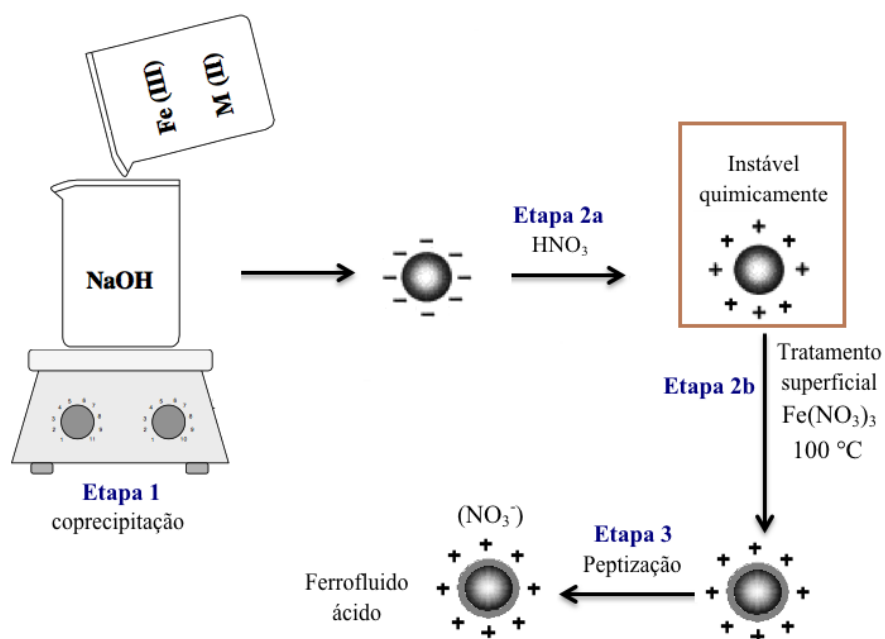
### 2.2.1 Obtenção das Nanopartículas por Coprecipitação

Um dos métodos mais comuns e versáteis na preparação de nanopartículas de ferritas é a coprecipitação [64]. Neste método as nanopartículas são obtidas após a mistura

de cátions divalentes ( $M^{2+} = Co^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ) e de  $Fe^{3+}$  em meio alcalino à temperatura de  $100^{\circ}C$ , conforme observado na etapa 1 da figura 2.1. A reação química de formação da ferrita obedece a seguinte equação:



Contudo, a síntese não ocorre em uma só etapa, existem também etapas intermediárias de policondensação inorgânica e polimerização que ocorrem antes da precipitação das partículas. Sabe-se que a etapa de nucleação (formação dos germes cristalinos) é importante no controle do tamanho e da polidispersão das partículas, que serão obtidas após o crescimento cristalino.



**Figura 2.1:** Ilustração do procedimento de síntese de um ferrofluido ácido do tipo EDL.

O monitoramento do processos de crescimento cristalino e da nucleação por meio do ajuste do pH do sistema, controle da temperatura, velocidade de adição dos reagentes e

de agitação da dispersão, dentre outros, permitem controlar a composição do material, seu tamanho e sua morfologia. Mais precisamente, o tamanho da partícula é influenciado pela velocidade com que os reagentes são adicionados para a formação da partícula. Uma situação em que a velocidade de adição do reagente é rápida favorecerá a nucleação, resultando em um precipitado de partículas pequenas. Por outro lado, se a velocidade de adição do reagente é lenta, isto é, gota-a-gota, favorecerá o crescimento cristalino resultando a formação de partículas maiores.

### 2.2.2 Tratamento Químico da Superfície

No final da etapa 1, obtêm-se um precipitado de partículas magnéticas em um meio fortemente alcalino, e em razão disso a superfície das partículas são carregadas negativamente, conforme observado na figura 2.1. Entretanto, nesse estágio, a peptização das partículas em meio aquoso é impossibilitada devido à alta força iônica do meio, que comprime a dupla camada elétrica, levando a formação de coágulos e a presença de um excesso de íons polarizantes (como o  $\text{Na}^+$  quando a base utilizada para a síntese é o NaOH). Neste caso, é necessário remover o excesso de co-íons e contra-íons do meio. O procedimento é realizado por meio de sucessivas lavagens das partículas com água e com o auxílio de um íma, após a decantação das partículas, o sobrenadante é aspirado, reduzindo-se ao máximo seu volume. Em seguida, na etapa 2a utilizando um procedimento empírico [66], é adicionado no sistema, uma solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) na concentração de 2 mol/L e deixado em repouso por no mínimo 12 horas. Este processo promoverá a dissolução de possíveis produtos secundários de composição estequiométrica diferente das ferritas, formados durante a etapa 1.

Ao final da etapa 2a, as partículas ainda não podem ser dispersas em meio ácido, mesmo estando com carga positiva, pois do ponto de vista termodinâmico são quimicamente instáveis (degradam-se com o tempo) e necessitam portanto de uma camada exterior protetora para evitar que sejam dissolvidas pelo ácido. Esta proteção realizada na etapa 2b é alcançada utilizando-se a estratégia do tipo núcleo/coroa (modelo core/shell),

onde o núcleo da ferrita  $MFe_2O_4$  é coberto por uma coroa (camada superficial) à base de maguemita [67]. Para obter esse enriquecimento com ferro, a dispersão coloidal magnética é geralmente fervida por aproximadamente 15 minutos à  $100^\circ\text{C}$  na presença de uma solução de nitrato férrico ( $Fe(NO_3)_3$ ) gerando uma coroa (camada) rica em ferro. É essa camada de maguemita que protege o núcleo da ferrita contra a dissolução da partícula em meio ácido.

### 2.2.3 Peptização das Nanopartículas e Estabilidade Coloidal

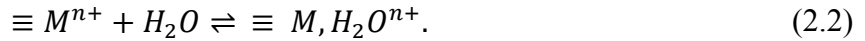
O próximo passo para finalização da síntese é peptizar as partículas em meio líquido, no nosso caso a água, porém a força iônica ainda é alta para permitir a obtenção de um nanocolóide termodinamicamente estável. Dessa forma, é preciso realizar sucessivas lavagens para diminuir a força iônica (etapa 3). As partículas são agitadas dentro de uma mistura água e acetona, em seguida decantadas sobre um ímã antes da aspiração do sobrenadante. Este procedimento é realizado até que a força iônica seja suficientemente baixa para permitir a dispersão das partículas dentro de uma solução de pH em torno de aproximadamente 2 a 3 e finalmente o nanocolóide magnético padrão é obtido. Para este trabalho, foram elaborados nanocolóides magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$ ) e manganês ( $MnFe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$ ) em diferentes tamanhos. Em ambos os casos, as nanopartículas magnéticas dispersas em água são caracterizadas por sua carga superficial gerada através de equilíbrio químico do tipo ácido-base entre a superfície das partículas e o meio da dispersão.

## 2.3 Repulsão Eletrostática – Densidade Superficial de Cargas

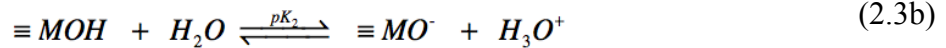
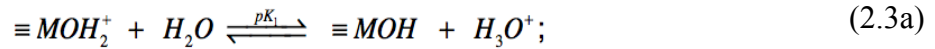
### 2.3.1 Modelo de Interface Superfície/Dispersão (modelo de dois pKs)

Sóis estáveis de um EDL-MF podem ser convenientemente obtidos apenas em meios ácido ou básico. Em regiões próximas a neutralidade ou nas imediações do ponto de

carga nula ou do ponto isoelétrico, a dispersão coloidal transita à fase de coágulo, tornando-se instável. Essas observações empíricas revelam a pH-dependência da densidade superficial de carga. De fato, os sítios superficiais das partículas, ocupados por cátions de metais de transição  $M$ , podem sofrer reações de *aquation* de acordo com o equilíbrio esquemático [68]:



Dessa forma, pode-se considerar que as seguintes reações de hidrólise [69, 70]:



são responsáveis pela geração da carga superficial das nanopartículas na dispersão coloidal. Nesse modelo, referido na literatura como *Two-pK Model* [71] a superfície comporta-se como um ácido fraco diprótico de *Brönsted*, em que  $pK_1$  e  $pK_2$  são as constantes termodinâmicas relativas aos equilíbrios e dependem, fundamentalmente, da natureza da superfície das partículas ( $pK = -\log K$ ). Nesse sentido, a superfície da partícula é formada por três tipos de sítios, cuja maioria é composta por  $\equiv MOH_2^+$  em meio fortemente ácido, um anfotérico  $\equiv MOH$  em região de neutralidade e outro  $\equiv MO^-$  em meio fortemente básico. Dessa forma, a superfície está positivamente carregada em  $pH < pH_{PCN}$  e negativamente carregada em  $pH > pH_{PCN}$ .

### 2.3.2 pH - dependência da Densidade Superficial de Cargas

Medidas potenciométricas e condutimétricas simultâneas constituem uma ferramenta valiosa na caracterização quantitativa de sistemas ácido-base complexos, uma vez que permitem determinar os pontos de equivalência nas curvas de titulação bem como



as constantes de equilíbrio envolvidas. Dentro dessa perspectiva, como um EDL-MF pode ser concebido como uma mistura de ácidos forte e fraco diprótico, foi proposto o emprego da mesma abordagem na investigação do mecanismo de carregamento da superfície das nanopartículas [69].

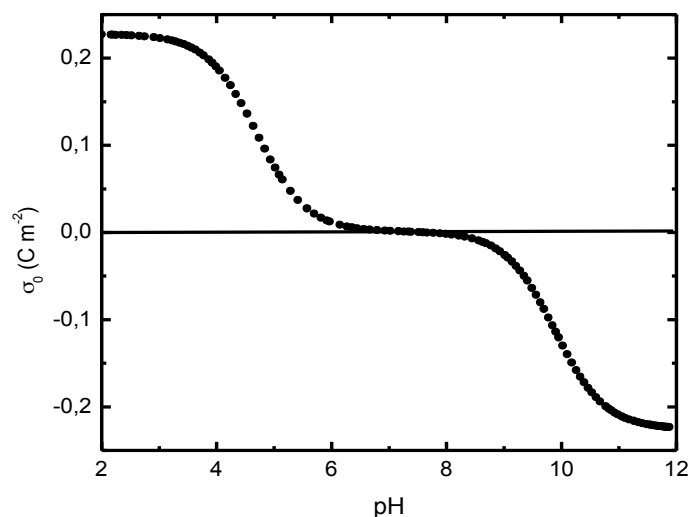
De acordo com os equilíbrios 2.3a e 2.3b, pode-se expressar a densidade superficial de carga  $\sigma_0$  das nanopartículas de um EDL-MF em termos das concentrações dos sítios superficiais carregados:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} V ([\equiv MOH_2^+] - [\equiv MO^-]) \quad (2.4)$$

onde  $F$  é a constante de *Faraday*,  $V$  é o volume da dispersão e  $A$  é a área total da superfície das partículas. Em uma situação em que  $C_T$  é a concentração total dos sítios superficiais da nanopartícula e usando-se a relação entre o pH e a concentração de íon hidrônio ( $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ ), pode-se obter a dependência da densidade superficial de carga com o pH:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} V \left( \frac{10^{-2pH} - 10^{-(pK_1+pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH+pK_1)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}} \right) C_T \quad (2.5)$$

Efetuada-se medidas potenciométricas e condutimétricas simultâneas, é possível determinar a concentração total assim como os pKs relativos aos dois equilíbrios das equações 2.3. A figura 2.2 caracteriza quantitativamente a pH-dependência da densidade superficial de carga: plota-se  $\sigma_0$  em função do pH, por meio da equação 2.4. Como se pode observar, próximo ao PCN a densidade de carga tende a zero enquanto para  $pH \leq 3,0$  e/ou  $pH \geq 11$  é alcançado o valor de saturação ( $\sigma_0^{SAT}$ ). Esses resultados estão em bom acordo com observações empíricas que revelam que EDL-MF são estáveis em pH's ácido ou básico, para valores convenientes de força iônica, enquanto coagulam em pH neutro.



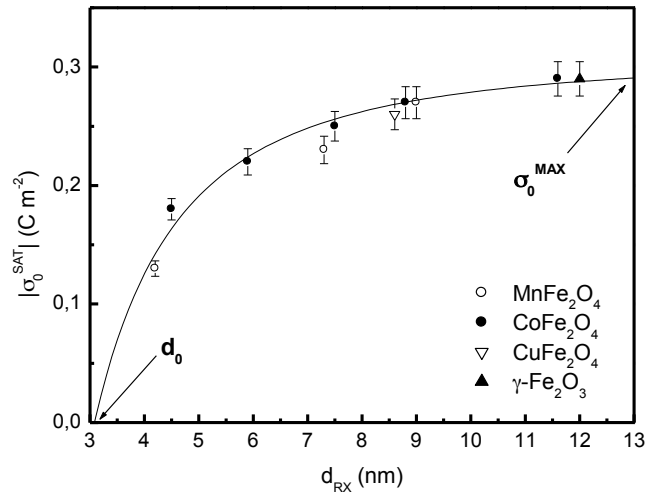
**Figura 2.2:** pH-dependência da densidade superficial de carga. Quando  $pH \leq 3,0$  e/ou  $pH \geq 11$ , a superfície está saturada em carga e o colóide magnético mantém-se termodinamicamente estável (em condição de baixa força iônica).

### 2.3.3 Influência do Tamanho das Nanopartículas

De modo geral, em colóides convencionais carregados, baseados em objetos de tamanho mínimo com até uma ordem de grandeza maior quando comparada com as nanopartículas de ferrofluidos, o valor de saturação da densidade superficial de carga estrutural é constante. No caso do EDL-MF, os pontos experimentais representados na figura 2.3, correspondentes às nanopartículas a base de várias ferritas, indicam claramente uma dependência do valor de saturação da densidade superficial de carga em função do tamanho. Ainda essa dependência experimental é bem ajustada pela seguinte equação:

$$\sigma_0^{SAT}(d) = \sigma_0^{MAX} \left[ 1 - \left( \frac{d_c}{d} \right)^2 \right], \quad (2.6)$$

onde  $\sigma_0^{MAX}$  e  $d_c$  são parâmetros ajustáveis que têm respectivamente dimensões de uma densidade superficial de carga e um diâmetro.



**Figura 2.3:** Módulo do valor de saturação da densidade superficial de carga  $|\sigma_0^{SAT}|$  em função do diâmetro médio para vários tipos de nanopartículas [72]. A linha sólida representa o ajuste dos pontos por meio da equação 2.6.

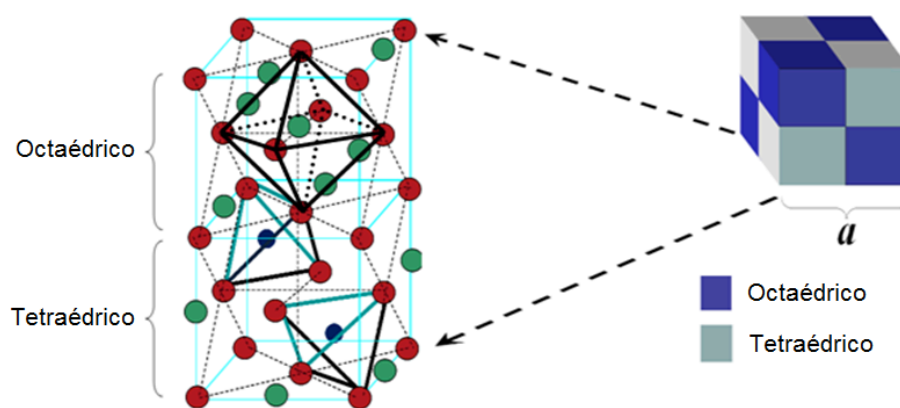
Os resultados revelaram que o valor de saturação da carga estrutural depende fortemente do tamanho médio das nanopartículas. Para partículas grandes, a superfície tende a ser totalmente ionizada enquanto que para as menores partículas o valor de saturação da carga estrutural diminui drasticamente. Esta redução de carga foi atribuída à existência de uma fração de sítios superficiais inativos ao carregamento nas partículas de menor tamanho médio. Relacionamos a existência de tais sítios mortos à fraca acidez dos grupos hidróxio-superficiais combinada com um efeito quântico de tamanho, o que afeta o processo de carga/descarga da superfície do ponto quântico semiconductor de ferrita [72].

## 2.4 Estrutura e Composição Química das Nanopartículas - Modelo Núcleo/Coroa

### 2.4.1 Estrutura Cristalina dos Nanocristais de ferritas Sintetizados

As nanopartículas magnéticas estudadas nesse trabalho são à base de ferritas. Essas, são compostas por íons de ferro trivalente e de um metal divalente. As ferritas

apresentam estrutura cristalina do tipo mineral espinélio tendo como fórmula geral  $MFe_2O_4$ , onde M representa os metais divalentes dos elementos de transição tais como o  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , and  $Mn^{2+}$ . Observando na figura 2.4, a estrutura cristalina das ferritas é constituída por uma rede cúbica de face centrada e a célula unitária é dividida em 8 partes. A célula cúbica é formada por 32 íons de oxigênio, criando 64 interstícios de simetria tetraédrica (sítios A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (sítios B). Contudo, apenas 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são ocupados por cátions metálicos [73].



**Figura 2.4:** Representação dos interstícios tetraédrico (A) e octaédrico (B) na estrutura espinélio.

A forma mais completa para representar a distribuição dos cátions nos sítios tetraédrico (A) e octaédrico (B) é através da fórmula cristalográfica:

$$[M_{(1-x)}^{2+}Fe_x^{3+}]_A [Fe_{(2-x)}^{3+}M^{2+}]_B O_4^{2-} \quad (2.7)$$

onde  $x$  é o parâmetro de ocupação dos sítios, o qual determina a classificação do espinélio como normal, inverso ou misto. Quando existem somente os íons divalentes  $M^{2+}$  nos sítios tetraédricos, e íons  $Fe^{3+}$  nos sítios octaédricos ( $x = 0$ ), o espinélio é chamado de normal ou direto. No caso dos íons  $Fe^{3+}$  ocuparem os sítios A, bem como metade dos sítios B e os íons divalentes a outra metade dos sítios B ( $x = 1$ ), o espinélio é classificado como inverso. Dessa forma, as estruturas normal e inversa representam os casos extremos. A energia de

estabilização, que resulta da influência do campo cristalino [73] é a responsável pela cristalização em uma estrutura espinélio, normal ou inversa, nos metais estudados. Dependendo dos elementos, a configuração mais favorável será um ambiente tetraédrico ou octaédrico. No caso das ferritas aqui estudadas, o metal trivalente é o ferro, de configuração  $d^5$ , que não tem preferência entre os sítios A e B. Entretanto, a distribuição catiônica observada em nanopartículas de ferritas é frequentemente diferente da estrutura ideal e portanto corresponde a estrutura de ferrita mista. O grau de inversão ( $x$  na fórmula cristalográfica) foi determinado por absorção de raios X em vários tipos de partículas de ferrofluidos e apresenta uma distribuição sempre fora do equilíbrio [27].

#### 2.4.2 Difração de raios X

A identificação da estrutura cristalina do precipitado magnético obtido pelo método de coprecipitação, foi realizada com o auxílio da técnica de difração de raios X. Esta técnica é amplamente utilizada no âmbito da matéria condensada e ciência dos materiais, pois permite a investigação do arranjo ordenado dos sólidos (simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares, defeitos estruturais, etc.). Os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda da ordem de alguns ângstroms, isto é, a mesma ordem do espaçamento entre as camadas dos átomos em um cristal [74]. A difração é o resultado da interferência de feixes de raios X refletidos por uma família de planos cristalinos como pode ser observado na figura 2.5.

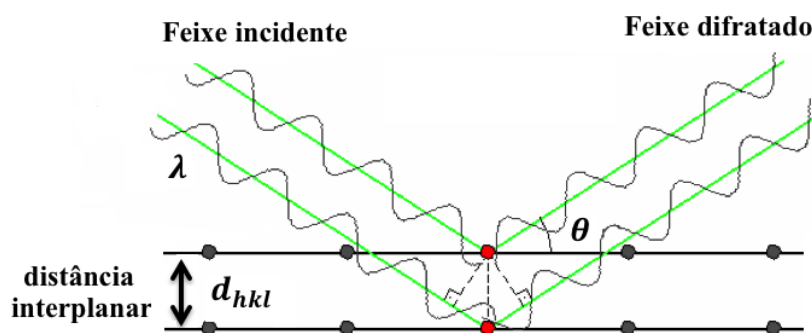


Figura 2.5: Representação da difração de raios X em um cristal [75].

A técnica de difração de raios X começou a ser estudada em 1912 por Max Von Laue quando realizava estudos a respeito da propagação da luz em cristais. Contudo, foi Bragg, em 1913, quem deu uma explicação simples para a difração de raios X por cristais. O feixe de raios X monocromático com comprimento de onda  $\lambda$ , incide com um ângulo  $\theta$  em relação a uma família de planos identificada pelos índices de Miller (hkl), sendo seus espaçamentos (distância interplanar) representados por  $d_{hkl}$ . Dessa forma, se os feixes refletidos pelos planos paralelos sofrerem interferência construtiva entre si produzirão um feixe com maior intensidade. Para que ocorrerá a interferência construtiva é preciso que a diferença de caminho percorrido entre os feixes seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Essa relação pode ser expressa pela lei de Bragg [76]:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda. \quad (2.8)$$

onde  $d$  é a distância interplanar,  $\theta$  é o ângulo de incidência,  $n = 1, 2, 3, \dots$  e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X.

Em um experimento de difração de raios X, o porta-amostra (contendo a amostra em pó, obtida após evaporação do solvente) é girado em relação à direção do feixe incidente, e o ângulo  $\theta$  é varrido até que a equação 2.8 seja satisfeita. Uma das primeiras análises do difratograma de raios X que pode ser obtida é a indexação dos picos de difração e a consequente determinação do parâmetro de malha utilizando as fichas cristalográficas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). A distância interplanar  $d_{hkl}$  pode ser estimada a partir das posições angulares dos picos observados no difratograma utilizando a lei de Bragg. Para estruturas de simetria cúbica como o caso das ferritas do tipo espinélio, a distância interplanar está relacionada com os índices de Miller (hkl) através da equação apresentada abaixo:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (2.9)$$

A equação 2.9 permite deduzir, uma vez que o difratograma esteja indexado, o parâmetro de malha cúbico  $a$  e comparar seus valores aos da referência, dados pela ficha

cristalográfica JCPDS.

Partículas com dimensões nanométricas apresentam um efeito de alargamento dos picos proporcional ao tamanho das partículas. Assim, o alargamento de linha a meia altura permite deduzir o tamanho do cristal à partir da fórmula de Sherrer [76]:

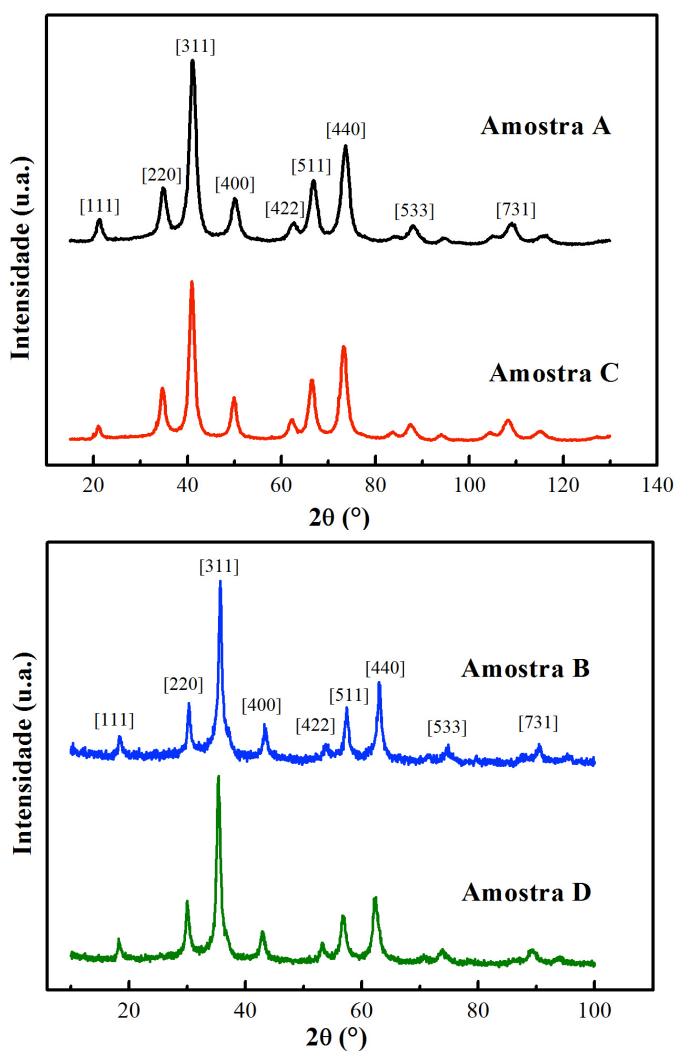
$$D_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (2.10)$$

onde  $k$  é o fator de correlação que depende do formato do objeto. No caso de partículas esféricas (nanopartícula de ferritas), o valor adotado para  $k$  é 0,9.  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de Bragg,  $\beta = \sqrt{\beta_{amostra}^2 - \beta_{padrão}^2}$ , onde  $\beta_{amostra}$  é a largura a meia altura do pico mais intenso do difratograma (amostra),  $\beta_{padrão}$  é a largura intrínseca obtida do cristal de silício que foi utilizado como padrão e  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios X. Geralmente, é utilizada a reflexão mais intensa (311) para determinar o tamanho dos nanocristais.

A identificação estrutural das amostras (pó) a base de ferritas de cobalto e manganês, foram realizadas, uma parte no Laboratório Nacional de Luz Síncroton – LNLS e outra no Instituto de Química da Universidade de Brasília. No LNLS, as medidas de difração de raios X foram realizadas à temperatura ambiente e comprimento de onda de  $\lambda = 1,771 \text{ \AA}$ . Para a realização da medida, a varredura angular compreende o intervalo de  $15^\circ$  a  $130^\circ$ , com passos de  $0,04^\circ$ , medidos a cada 10 segundos. Já no Instituto de Química da UnB, as medidas de difração raios X foram realizadas utilizando um equipamento da Rigaku-Denki (*Rint2000*) com um gerador de raios X convencional, na geometria  $\theta - 2\theta$ . A janela de saída dos raios X dispõe de um monocromador montado sobre um sistema de colimação para selecionar a radiação  $K_\alpha$  do Cu (comprimento de onda  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). A varredura angular compreende o intervalo de  $15^\circ$  a  $100^\circ$  com passos de  $0,05^\circ$ , medidos a cada 5 segundos.

Na figura 2.6 estão apresentados os difratogramas de raios X para as amostras investigadas nesse trabalho. Através da comparação do conjunto de picos de reflexão observado em nossos difratogramas com os da ficha cristalográfica JCPDS n° 00-022-1086

e nº 01-073-1964 para as ferritas de cobalto e manganês respectivamente, confirmamos a estrutura espinélio cúbica (grupo espacial  $Fd3m$ ) para todas as amostras investigadas. O valor calculado do tamanho cristalino relacionado a largura do pico (311) utilizando a equação 2.10, encontra-se na tabela 2.1.



**Figura 2.6:** Difratoograma de raios X das amostras de cobalto (A e B) e manganês (C e D).

A partir dos valores experimentais da distância interplanar  $d_{hkl}$  correspondente ao pico de reflexão mais intenso (311), e utilizando a equação 2.9, estimamos o valor do parâmetro de malha cúbico  $a$  para as amostras de cobalto e manganês como pode ser visto



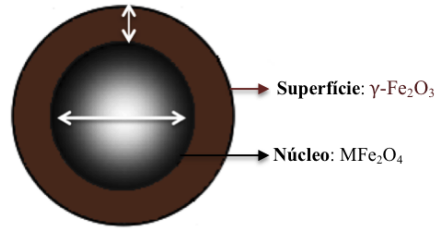
na tabela 2.1. Os valores experimentais encontrados estão em bom acordo com os da ficha cristalográfica JCPDS n° 00-022-1086 (para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e n° 01-073-1964 (para  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) *bulk*.

Amostra	Composição química	$D_{\text{RX}}$ (nm)	Experimental	JCPDS
			$a$ (Å)	$a$ (Å)
A	$\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6,5	8,39	8,391
B		12,6	8,33	
C	$\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	7,0	8,49	8,515
D		10,4	8,40	

**Tabela 2.1:** Diâmetro e parâmetro de malha cúbico calculados para as amostras à base de ferrita de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

#### 2.4.3 Modelo Núcleo/Coroa de Composição Química (Modelo Core/Shell)

A fração molar em metal divalente ideal da ferrita após a etapa de coprecipitação corresponde ao valor obtido para uma ferrita estequiométrica e vale  $\chi_M = 0,33$ . Entretanto após as etapas 2a e 2b da síntese, este valor diminui, indicando um enriquecimento em ferro na superfície das nanopartículas obtidas. Nesse sentido foi desenvolvido um modelo núcleo/corôa de maneira a levar em conta essa heterogeneidade de composição química [65]. Conforme observado na figura 2.7, o nanopartícula é composta por um núcleo de composição química relativa a uma ferrita estequiométrica  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , envolvido por uma corôa rica em ferro, cuja composição química é da maguemita [65]. Esta corôa é formada durante o tratamento com nitrato férrico ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) realizado na etapa 2b da síntese e previne a dissolução da partícula quando dispersa em meio ácido [65]. Nesse contexto as partículas obtidas são do tipo  $\text{MFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figura 2.7:** Representação do modelo núcleo/coroa, (core/shell).

É essencial conhecer a concentração em material magnético em nanocolóides magnéticos para que possamos investigá-los por diferentes técnicas de caracterização. O modelo núcleo/coroa nos permite determinar a fração volumétrica em partículas  $\phi_p$ , que pode ser estimada através da soma das contribuições do núcleo  $\phi_n$  e da coroa  $\phi_c$ :

$$\phi_p = [M^{2+}]V_M^n + \frac{[Fe^{3+}] - 2[M^{2+}]}{2}V_M^c. \quad (2.11)$$

A fração volumétrica de núcleo é diretamente proporcional à concentração de metal divalente e a fração volumétrica de coroa, proporcional à concentração de ferro na camada superficial de maguemita. Os coeficientes de proporcionalidade  $V_M^n$  e  $V_M^c$ , são respectivamente os volumes molares do núcleo e da coroa associados a cada material, no nosso caso, ferrita de cobalto, ferrita de manganês e maguemita, conforme descrito na tabela 2.2.

Material	Volume molar (L/mol)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$43,53 \times 10^{-3}$
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$46,23 \times 10^{-3}$
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$32 \times 10^{-3}$

**Tabela 2.2:** Volume molar das amostras [13].

A partir de dosagens químicas efetuados por Dicromatometria e Espectroscopia de Absorção Atômica, determinamos as concentrações molares dos íons ferro  $[Fe^{3+}]$  e do

metal divalente [ $M^{2+}$ ]. Dessa forma, é possível obter a fração molar em metal divalente, a proporção relativa do núcleo de ferrita e da camada superficial de maguemita  $\phi_s/\phi_p$ , bem como a espessura  $e$  desta, deduzida utilizando o valor médio do tamanho cristalino. Os resultados estão reunidos na tabela 2.3 para as amostras à base de ferrita de cobalto e ferrita de manganês estudadas neste trabalho.

Amostra	Composição química	$\chi_M$	$\phi_s/\phi_p$	$e$ (nm)
A	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19	0,44	0,63
B		0,25	0,26	0,67
C	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	0,34	0,49
D		0,23	0,30	0,64

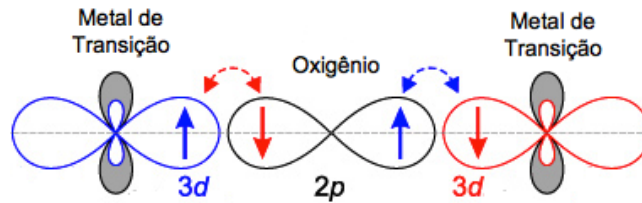
**Tabela 2.3:** Composição química das amostras investigadas.

#### 2.4.4 Magnetização das Nanopartículas do tipo Núcleo/Coroa

O comportamento dos materiais magnéticos é determinado pela origem dos dipolos magnéticos e pela natureza da interação entre eles. Os dipolos magnéticos têm origem no momento angular orbital (L) e no momento de spin dos elétrons (S) nos íons ou átomos que formam a matéria. Portanto, é dependente da distribuição eletrônica dos átomos e moléculas. A grandeza macroscópica que representa o estado magnético de um material é a magnetização por unidade de volume, de modo que a resposta da matéria a um campo magnético aplicado é caracterizada pela susceptibilidade magnética.

As interações entre átomos num sólido metálico, são de fundamental importância na descrição de suas propriedades magnéticas. O alinhamento paralelo ou antiparalelo de seus spins eletrônicos, se deve basicamente à interação de troca entre os átomos situados dentro de sítios vizinhos. Nas ferritas com estrutura cristalina do tipo espinélio, os cátions não estão em contato direto, pois têm sempre um átomo de oxigênio como vizinho mais próximo. Dessa forma, as interações de troca nesses materiais ocorrem por intermédio dos elétrons dos átomos de oxigênio e são por isso chamadas de interações de super-troca [77].

Tais interações ocorrem porque há uma sobreposição entre as funções de onda dos orbitais  $p$  do oxigênio com dos orbitais  $3d$  dos cátions metálicos, conforme observado na figura 2.8.



**Figura 2.8:** Representação dos orbitais  $p$  e  $d$  relacionados na interação de super-troca.

Nas ferritas, os íons metálicos que ocupam os sítios tetraédricos e octaédricos, formam separadamente uma sub-rede com momento magnético de spin alinhado paralelamente, originando o ordenamento ferromagnético. As interações de troca entre íons dessas sub-redes favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins, conduzindo a um ordenamento AB antiferromagnético. Entretanto, devido à diferença entre o número de sítios A e B e sua ocupação pelos cátions metálicos, as duas sub-redes, em alinhamento antiferromagnético, induzem uma contribuição magnética não nula com um ordenamento magnético global ferrimagnético.

A magnetização de saturação das ferritas pode ser calculada (em  $T = 0$  K) a partir da distribuição dos cátions metálicos nos sítios intersticiais e do momento magnético por de cada íon. Fazendo a diferença entre as contribuições dos sítios A e B, a magnetização de saturação, em kA/m, escreve-se:

$$m(0)_S = \frac{N}{V_M} \left[ \sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right] \mu_B, \quad (2.12)$$

onde  $n_{B,i}$  é o número de magnétons de Bohr ( $\mu_B$ ) associado ao sítio  $i$  por malha elementar,  $V_M$  é o volume molar da ferrita e  $N$  é o número de Avogadro. A tabela 2.4 a seguir mostra o preenchimento dos sítios metálicos para as ferritas estudadas neste trabalho, o

correspondente valor de magnetização de saturação calculada usando a equação 2.12 e a magnetização de saturação à 293 K [76].

Material	Estrutura	Sítios A		Sítios B		$\mu_B/\text{malha}$ Cal.	$m_s$ (kA/m)	
		Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>		Calc.	Exp.*
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Inverso	3	5	3	5	3	383	425
		→	→	→	→			
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Normal	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>		5	603	400
		5	5	5				
		→	←	→				

**Tabela 2.4:** Distribuição dos cátions e valores correspondentes de magnetização das ferritas de cobalto e de manganês [76]\*.

Em nanocristais de ferritas do tipo espinélio, as redistribuições catiônicas podem modificar de maneira importante o valor da magnetização quando comparado ao valor do material maciço. Ainda vale ressaltar que o valor de magnetização das nanopartículas aqui sintetizadas é um valor associada às partículas do tipo núcleo/coroa. Portanto a magnetização é uma média ponderada dos valores relativos ao material do núcleo e à maguemita da camada superficial. Ainda os efeitos de tamanho finito (número pequeno de átomos em efeitos cooperativos) e de superfície (quebra de simetria de translação na interface) devem ser levados em conta. Nesse sentido os valores de magnetização de nanopartículas são sempre inferiores ao valor do material maciço como verificado na literatura há várias décadas [78, 79, 80]. Podemos considerar como valor de referência para nanopartículas de maguemita em torno de 10 nm, 350 kA/m [81].

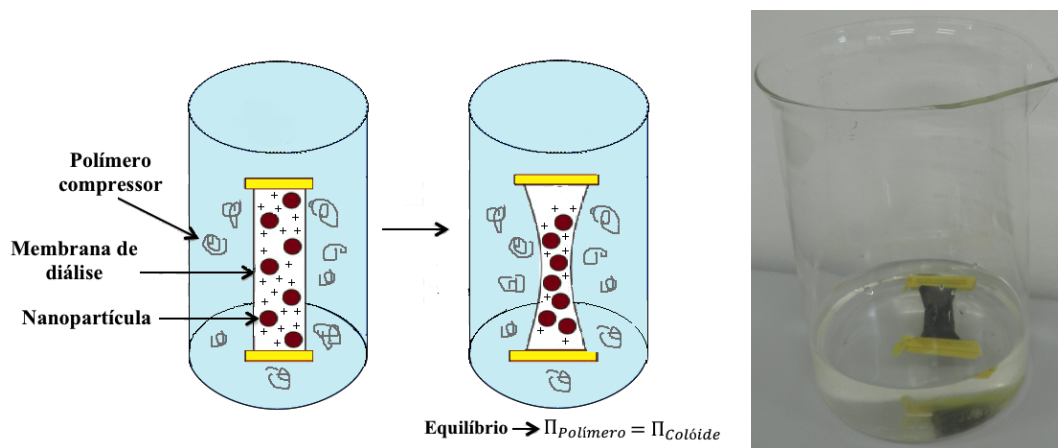
## 2.5 Elaboração de Nanocolóides Concentrados por Compressão Osmótica

A compressão osmótica [82, 83, 84] é um método preciso, que têm sido explorado para obter dispersões coloidais concentradas, investigar partículas agregadas e as interações entre partículas em meio concentrado [85, 86, 87]. O método têm sido

empregado no âmbito deste trabalho, com a finalidade de concentrar dispersões coloidais à base de nanopartículas magnéticas de ferritas, do tipo núcleo/corona  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , à partir de amostras em baixa concentração, obtidas pela síntese apresentada na seção 1 deste capítulo. Durante o experimento, é possível impor o pH e a força iônica desejados, para ter acesso à altas concentrações, na gama de fração volumétrica equivalente a 30% ou mais. O experimento é baseado em uma compressão homogênea com base no estabelecimento do equilíbrio termodinâmico entre uma dispersão concentrada e uma solução de polímero.

### 2.5.1 Princípio do Método

O método de compressão osmótica consiste em colocar em contato (dentro de um reservatório considerado infinito), uma dispersão de partículas com uma solução à base de polímeros, através de uma membrana semipermeável, conforme apresentado na figura 2.9.



**Figura 2.9:** Representação do princípio da compressão osmótica. A foto à direita é de uma dispersão coloidal à base de nanopartículas de ferrita de cobalto.

Durante o experimento, o método permite impor a uma dispersão coloidal o potencial químico da solução, e portanto a pressão osmótica. O método é baseado no

mesmo princípio da diálise [88], mas o diferencial é que no reservatório (contendo uma solução de pH e força iônica impostas, e o saco de diálise com uma suspensão de partículas), adicionamos um polímero compressor, cuja função é fixar a pressão osmótica do banho, aplicada sobre a dispersão coloidal no saco de diálise. A pressão osmótica do polímero é independente do pH e da força iônica da solução, e dessa forma, no equilíbrio termodinâmico temos que a pressão osmótica do polímero e do colóide serão idênticas ( $\pi_{polímero} = \pi_{colóide}$ ).

### 2.5.2 O Polímero Compressor

Como mencionado anteriormente, o polímero compressor serve para fixar a pressão osmótica aplicada sobre a dispersão coloidal e por esta razão, a escolha do polímero é determinante no experimento de compressão osmótica, devendo ser neutro para que não reaja durante à adição de sal, ácido ou base. Deve também resistir a uma gama de pH = 1 à pH = 12 e ser hidrossolúvel, pois as dispersões são preparadas em meio aquoso. O polímero que responde a estes critérios é o polietileno glicol, comumente conhecido como PEG de massa molar 35000 g/mol (Fluka, Sigma – Aldrichi France). Em um experimento de compressão osmótica, uma vez que o equilíbrio seja atingido, a pressão osmótica aplicada necessita ser avaliada. Vários estudos levaram à criação de uma curva de calibração que apresenta a pressão osmótica gerada por uma solução de polímero em diferentes concentrações. Dessa forma, foi possível a extrapolação para o PEG 35000 utilizado. Sendo assim, a lei da variação da pressão osmótica aplicada sobre uma solução de PEG 35000 em função de sua concentração que se ajusta a resultados experimentais é dada por [89]:

$$\log\Pi = a + b \times (\phi_w)^c \quad (2.13)$$

onde  $\Pi$  é a pressão osmótica da solução PEG em unidades dinas/cm<sup>2</sup> (10 dinas/cm<sup>2</sup> = 1Pa) e  $\phi_w$  é a fração massiva em polietileno glicol em % com a = 0,49; b = 2,5 e c = 0,24.

### 2.5.3 A escolha da Membrama de Diálise

A membrana semipermeável (também chamada de saco de diálise) utilizada para a realização do experimento foi a (Spectra/Por, Spectrum, Rancho Dominguez, USA). Seu limiar de permeabilidade está entre 12000 e 14000 g/mol, o que corresponde a um diâmetro de poro de 25 Å. Dessa forma, ela permite a passagem de pequenos íons e solvente, mas não permite a passagem de macromoléculas por seus poros. A membrana, na forma de um cilindro, tem 32 mm de diâmetro e o seu comprimento é escolhido com base no volume da solução que se deseja trabalhar. Antes de iniciar o experimento, a membrana deve ser lavada com água destilada para remover a glicerina e o polissulfeto que ela contém. Ao final, a dispersão coloidal magnética é colocada dentro da membrana e as extremidades são fechadas com presilhas de polipropileno.

### 2.5.4 Amostras Elaboradas

Duas amostras de dispersões coloidais magnéticas à base de nanopartículas de ferritas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , em concentração cada uma de aproximadamente 3%, foram utilizadas no experimento de compressão osmótica. Utilizamos três reservatórios (béquer) cada um contendo a concentração em polímero 2,6%, 6,4% e 10%. O pH do banho foi mantido constante e igual a 3. O saco de diálise contendo a dispersão, foi colocado no reservatório e deixado por 21 dias. No final do experimento, determinamos a densidade do colóide magnético onde foi possível encontrar o volume associado a uma massa da amostra. Em seguida, a amostra foi dosada por Dicromatometria e por Espectroscopia de absorção atômica, obtendo-se respectivamente a concentração em ferro e a concentração em metal divalente na amostra. Apresentamos na tabela 2.5 as amostras obtidas após a compressão osmótica.



Amostra	Composição química	pH	$\phi$ (%)	$I$ (mol/L)
A	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	9,9	$1 \times 10^{-3}$
			13,3	
			20,1	
C	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	8,6	$1 \times 10^{-3}$
			19,1	
			35,1	

**Tabela 2.5:** Materiais investigados neste trabalho.

Além das amostras apresentadas na tabela 2.5, foram elaboradas também outras amostras de mesma composição química, mas com tamanhos diferentes. Designamos estas outras amostras por B (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com fração volumétrica em partículas  $\phi = 4,1\%$  e D (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com fração volumétrica em partículas  $\phi = 4,4\%$ . Estas amostras foram dialisadas sem a presença do polímero compressor polietileno glicol (PEG), pois a intenção era somente controlar a pH e força iônica da dispersão, mantendo a mesma fração volumétrica em partículas. As amostras B (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e D (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), têm pH = 2,5 e força iônica  $I = 3,1 \times 10^{-3}$  mol/L.

## 2.6 Caracterização Magnética dos Nanocolóides Magnéticos Investigados

Em partículas de ferritas, o momento magnético é da ordem de  $10^4$  magneton de Bohr [90]. Em um fluido magnético, cada partícula se comporta, em uma primeira aproximação, como um micro-imã onde o momento magnético associado é determinado pelo volume da partícula e pela magnetização do material magnético. À temperatura ambiente e na ausência de campo magnético, os momentos magnéticos das partículas estão orientados de forma aleatória e a magnetização global do fluido é nula. Ao contrário, em presença de campo, cria-se uma direção privilegiada para a orientação dos momentos e o fluido adquire uma magnetização. Devido à competição entre a energia térmica e magnética, a direção de cada momento oscila em torno do campo em um “cone de

flutuação”. Com o aumento do campo, o ângulo do cone diminui e para valores altos de campo obtêm-se a saturação da magnetização do fluido magnético  $m_s$  cada momento sendo então paralelo ao campo aplicado.

### 2.6.1 Modelo de Langevin da Magnetização

A curva de magnetização de nanocolóides magnéticos à temperatura ambiente, pode ser descrita por um modelo válido para regime diluído onde as interações interpartículas são negligenciadas [79, 91, 92]. O modelo supõe que cada partícula de um nanocolóide apresenta um momento magnético associado a um monodomínio magnético. Neste sistema, a distribuição de orientação dos momentos resultante da competição entre a energia térmica e a energia magnética é dada no equilíbrio termodinâmico, por uma distribuição de Boltzmann, o que nos permite escrever a magnetização de um sistema de partículas monodispersas de fração volumétrica  $\phi$  da seguinte forma [93]:

$$\frac{\langle M \rangle}{m_s \phi} = \frac{\int \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega} = L_1(\xi), \quad (2.14)$$

onde  $m_s$  é a magnetização de saturação,  $d\Omega$  é o ângulo sólido,  $L_1(\xi) = \coth \xi - \frac{1}{\xi}$  é a primeira função de Langevin e o termo  $\xi = \frac{\mu_0 \vec{\mu} H}{k_B T}$  é o argumento da função Langevin,  $\mu_0$  sendo a permeabilidade do vácuo.

O modelo apresentado na equação 2.14 é válido para um caso ideal de sistema de partículas monodispersas. Entretanto, em dispersões de partículas magnéticas, devemos levar em consideração a polidispersão em tamanho das partículas. Sendo assim, a magnetização de colóides magnéticos em regime diluído é dado pela soma ponderada das contribuições individuais de cada partícula de diâmetro  $d$ :

$$\frac{M}{m_S \phi} = \frac{\int d^3 L_1[\xi(d, s)] P(d) dd}{\int d^3 P(d) dd}, \quad (2.15)$$

onde  $P(d)$  é a distribuição dos diâmetros das partículas, geralmente descrito como uma função log-normal dada por:

$$P(d) = \frac{1}{d\sqrt{2\pi s}} \exp\left[-\frac{\ln^2(d/d_0)}{2s^2}\right], \quad (2.16)$$

onde  $d_0$  é o diâmetro característico definido por  $\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$  e  $s$  é a largura relacionada à distribuição. O diâmetro mais provável e o diâmetro médio para a distribuição [93] são dados por  $d_{mp} = d_0 e^{-s^2}$  e  $\langle d \rangle = d_0 e^{\frac{s^2}{2}}$ .

É interessante examinar o comportamento assintótico da magnetização para alto campo onde  $\xi \gg 1$ . Neste caso  $L_1(\xi) = 1 - \frac{1}{\xi}$  é escrito da seguinte forma:

$$\frac{M}{\phi} = m_S - \frac{6\mu_0 k_B T}{\pi \langle d^3 \rangle} \frac{1}{H} \quad (2.17)$$

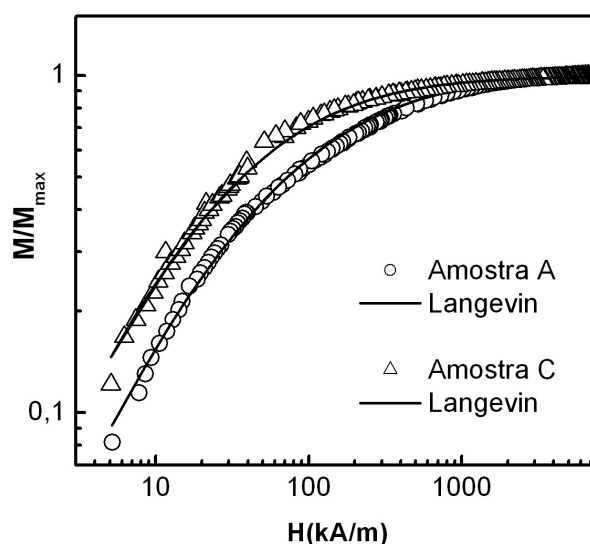
A magnetização varia linearmente com o inverso do campo aplicado e satura a um valor constante  $m_s$ . Deste modo, uma vez que a saturação seja verificada, a partir da representação de  $M/\phi$  em função de  $1/H$ , é possível extrapolar um valor para a magnetização à saturação do nanomaterial  $m_s$ .

### 2.6.2 Curvas de Magnetização e Distribuição de Tamanho

Curvas de magnetização à temperatura ambiente (300 K) foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de Brasília, utilizando um Magnetômetro PPMS (*Physical Property Measurement System – Quantum Design*) de amostra vibrante (modo

*VSM – vibrating sample magnetometer*). O magnetômetro, opera pela lei de indução eletromagnética, ou Lei de Faraday, consistindo em magnetizar uma amostra e fazê-la vibrar, gerando uma variação no fluxo magnético que, por consequência, induzirá uma corrente elétrica, sendo interpretada pelo equipamento como um sinal. Este é proporcional ao momento magnético, frequência e amplitude da vibração. Mantendo fixos estes dois últimos parâmetros, quanto maior o campo magnético aplicado, maior será ser o sinal captado pelo equipamento.

As curvas de magnetização obtidas de nossas amostras foram normalizadas pela magnetização máxima ( $M/M_{Max}$ ) e estão apresentadas na figura 2.10.



**Figura 2.10:** Curvas de magnetização à temperatura ambiente, normalizadas por  $M_{max}$ .

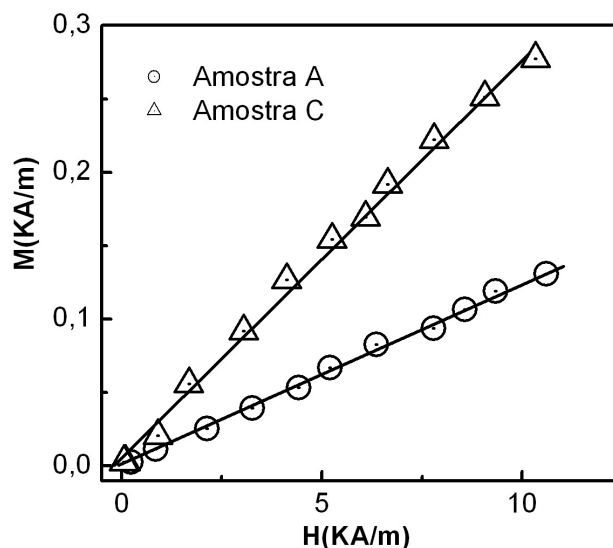
Na figura, a linha contínua representa o melhor ajuste obtido pela equação 2.15. As duas amostras investigadas na presença de campo magnético, apresentam comportamento semelhante. Em ausência de campo, a magnetização do material é nula. A aplicação de campo magnético induz um aumento na magnetização e esta apresenta em alto campo um comportamento reversível (sem histerese) e de saturação. As análises das curvas de magnetização da figura 2.10, permitiram deduzir os parâmetros da distribuição em tamanhos magnéticos das nanopartículas e a polidispersão, utilizando o modelo de

Langevin. Os resultados obtidos das análises estão apresentados na tabela 2.6.

Amostra	Composição química	$\phi$ (%)	$d_{mag}$ (nm)	$s_{mag}$	$m_s$ (KA/m)	$\gamma$ à 300 K
A	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	3,9	0,46	369	$2,98 \times 10^{-3}$
C	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	6,0	0,42	282	$6,46 \times 10^{-3}$

**Tabela 2.6:** Características magnéticas deduzidas da curva de magnetização à 300 K, onde  $d_{mag}$  é o diâmetro,  $s_{mag}$  é a polidispersão,  $m_s$  é a magnetização de saturação e  $\gamma$  é o parâmetro de interação dipolar.

A susceptibilidade magnética mede o grau de resposta dos momentos magnéticos de um material na presença de um campo magnético. Esta grandeza física relaciona a dispersão e absorção de energia dos momentos magnéticos no material quando submetido a campos magnéticos. A análise das curvas de magnetização no limite a baixo campo, permite a determinar a susceptibilidade magnética inicial, e o parâmetro de interação dipolar magnético  $\gamma$ . Na figura 2.11 observamos o resultado obtido para as mesmas amostras já mencionadas.



**Figura 2.11:** Susceptibilidade magnética da amostra A (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e amostra C (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

A partir da inclinação da reta, podemos obter a susceptibilidade magnética e dessa forma determinar o parâmetro de interação. Os valores encontrados estão listados na tabela 2.6. De imediato observamos que os valores encontrados para  $\gamma/4\pi$  são muito pequenos em relação a 1, indicando que a interação dipolar magnética nesse sistema pode ser desprezada à temperatura ambiente.

# Capítulo 3

## Espalhamento a baixo ângulo de Nanocolóides Magnéticos

### 3.1 Introdução

Técnicas que envolvem o espalhamento de radiação, estão relacionadas com as interações da radiação com a matéria, e os fenômenos de espalhamento observados, são particulares ao tipo de radiação utilizada (luz visível, raios X, nêutrons etc.) [94, 95]. No entanto, para todas as técnicas que utilizam essas radiações, existe uma base comum: o princípio da interferência entre as ondas espalhadas. Essa base nos permite enquadrar as diferentes técnicas como ferramentas de análises de diversos sistemas. Fenômenos de espalhamento de radiação são ferramentas úteis para examinar objetos coloidais, já que fornecem informações sobre sua estrutura local, organização (espalhamento elástico) e sua dinâmica na dispersão (espalhamento quase elástico) [96, 97]. Todas as técnicas de espalhamentos dão acesso à uma imagem do sistema sondado no espaço recíproco via grandezas estatísticas e as informações obtidas são relacionadas com o estado macroscópico da dispersão .

Com o objetivo de sondar a organização estrutural de nanocolóides magnéticos à base de nanopartículas de ferritas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  do tipo núcleo/coroa, cuja preparação foi apresentada no capítulo 2, utilizamos a técnica de

Espalhamento de raios X a baixo ângulo (*Small Angle X-Ray Scattering* - SAXS). A técnica de SAXS é de caráter não destrutivo, sendo uma ferramenta importante e bem estabelecida, permitindo por meio da investigação estrutural no intervalo angular de pequenos ângulos compreendido entre  $0,1^\circ$  e  $10^\circ$ , obter informações sobre as heterogeneidades na densidade eletrônica de materiais quando o tamanho dos objetos está limitado tipicamente entre 0,5 e 50 nm. Sendo assim, podemos obter informações sobre a geometria das partículas (tamanho e forma), a posição das mesmas em relação uma às outras e as possíveis interações das partículas no sistema. Tais interações entre partículas estão diretamente relacionadas com parâmetros externos tais como pH, força iônica, temperatura e a aplicação de campo magnético. O SAXS se baseia no princípio da interferência construtiva e, como não há mudança no comprimento de onda da radiação após ser espalhada, o espalhamento é considerado completamente elástico. Na faixa de pequenos ângulos, o espalhamento Compton é evidenciado mas como sua intensidade dentro do alcance de ângulos pequenos é fraca, sua contribuição aqui será negligenciada.

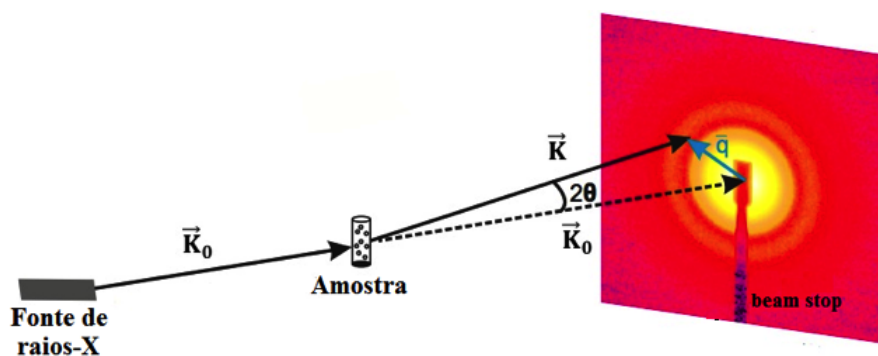
Na primeira parte deste capítulo, discutiremos sobre os aspectos gerais da técnica de SAXS e como ele se relaciona com os parâmetros estruturais de interesse. Em seguida, abordaremos o espalhamento associado a uma dispersão coloidal magnética, incluindo neste caso, duas formas de análises das curvas de intensidade de espalhamento. Uma análise utilizando um fator de forma esférico ponderado por uma função distribuição log-normal [21] e outra, utilizando a função global de espalhamento [22] que unifica a região de Guinier (correspondente a objetos espalhadores de grande tamanho) com a região de Lei de potência (região de Porod correspondente a parte final da curva de espalhamento). Ainda no contexto deste capítulo, serão discutidos também dois modelos diferentes para o ajuste do fator de estrutura de nossas amostras concentradas. O primeiro modelo considera as distorções paracristalinas de sistemas cúbicos e o segundo modelo é uma função semi-empírica que descreve as correlações entre partículas.



## 3.2 Aspectos Gerais do Espalhamento a Baixo Ângulo

### 3.2.1 Princípio do Método

A representação da montagem experimental de um experimento de espalhamento de raios X a baixo ângulo está ilustrada na figura 3.1. O experimento consiste em incidir sobre uma amostra feixes de raios X e medir no detector a distribuição espacial (no espaço recíproco) produzida por ela. Neste experimento, o comprimento de onda utilizado deve ser menor em relação ao tamanho das estruturas que serão sondadas. De fato, em experimentos a baixo ângulo, quando uma amostra é irradiada por feixes de raios X, os elétrons dos átomos da amostra sofrem oscilações, comportando-se como se fossem livres. Partículas livres carregadas oscilantes produzem ondas espalhadas coerentes com a onda incidente em todas as direções. A causa do espalhamento dos raios X a baixo ângulo está na presença de heterogeneidades na densidade eletrônica (flutuações da densidade eletrônica) do sistema coloidal irradiado, quando aproximamos a pequenos valores  $2\theta$ . No caso de partículas em suspensão em um solvente, o espalhamento surge do contraste de densidade eletrônica entre a partícula e o solvente. Na figura 3.1, a intensidade espalhada  $I(q)$  é medida e as informações são registradas em um detector 2D de dimensões  $l \times l$ , composto de  $m \times m$  pixels.

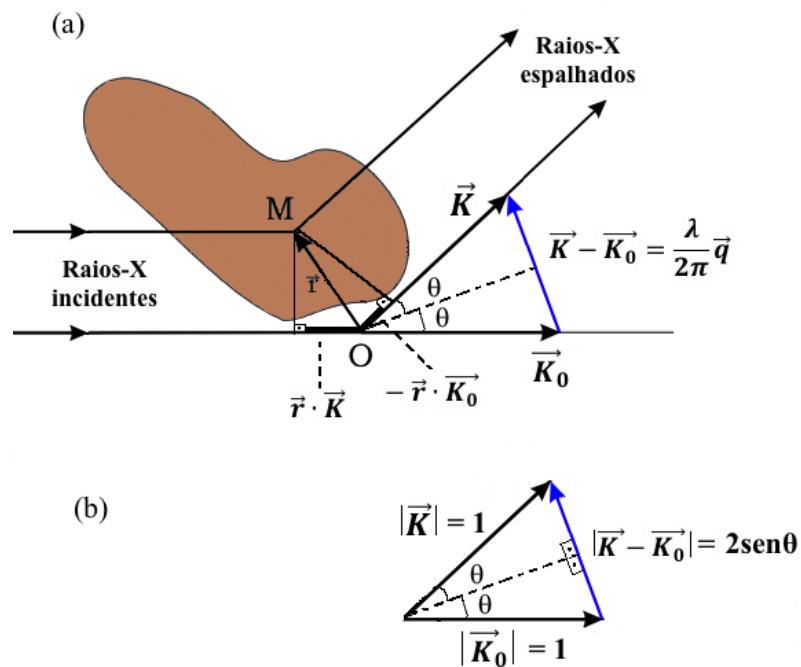


**Figura 3.1:** Princípio de um experimento de SAXS.

Na geometria da figura 3.1,  $\vec{K}_0$  representa o vetor de onda da radiação incidente,  $\vec{K}$  da radiação espalhada,  $2\theta$  é o ângulo de espalhamento e  $\vec{q}$  representa o vetor de espalhamento no espaço recíproco, sendo proporcional ao raio do anel do padrão bidimensional de espalhamento.

### 3.2.2 Elementos da Teoria de SAXS

Da teoria clássica de difração de raios X, temos que quando uma onda plana proveniente de raios X incide em um objeto, cada elétron deste objeto se torna uma fonte de onda espalhada. A mais simples estrutura que podemos considerar é a de uma partícula contendo dois elétrons [98], cada um situado nos pontos O e M da figura 3.2 (a).



**Figura 3.2:** (a) Espalhamento de raios X a baixo ângulo. (b) Construção geométrica mostrando que  $|\vec{K} - \vec{K}_0| = 2\text{sen}\theta$ .

Os elétrons estão sob a ação da radiação incidente, representada pelo vetor de onda  $\vec{K}_0$ , conforme figura 3.2 (a) e a amplitude da radiação espalhada na direção do vetor de onda  $\vec{K}$  é dada por:

$$F(\vec{q}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} (1 + e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}), \quad (3.1)$$

A expressão  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$  tem dimensão de comprimento e, de acordo com o eletromagnetismo clássico, é denominada de espalhamento Thomson ou raio clássico do elétron [99]. O sinal negativo informa que o processo de espalhamento sofre um deslocamento, também chamado de diferença de fase  $\varphi$ , entre a onda incidente e espalhada. A fase  $\varphi$  depende da posição dos elétrons no espaço e como existe uma diferença de caminho óptico entre as ondas incidente e espalhada, a diferença de fase entre eles é representada por  $\varphi = -\frac{2\pi}{\lambda} (\vec{K} - \vec{K}_0) \cdot \vec{r} = \vec{q} \cdot \vec{r}$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente. Dessa forma, podemos definir o vetor de espalhamento no espaço recíproco por  $\vec{q} = (\vec{K} - \vec{K}_0)$ . Da construção geométrica mostrada na figura 3.2 (b), vemos que se  $2\theta$  representa o ângulo de espalhamento, então o módulo do vetor de espalhamento é dado por [98]:

$$\vec{q} = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta. \quad (3.2)$$

Em situações onde o espalhamento ocorre em um grupo de n-átomos, devemos levar em conta a posição definida pelo vetor  $\vec{r}_j$  somando-se sobre todos os n-átomos. Sendo assim, a amplitude de espalhamento para sistemas com mais de dois elétrons, será dada por:

$$F(\vec{q}) = -\sum_j^n A_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j}, \quad (3.3)$$

onde  $A_j = f_j(\vec{q}) r_0$  é a amplitude de espalhamento dos elétrons em termos do comprimento de espalhamento Thomson e  $f_j(\vec{q})$  representa o fator de espalhamento do elétron. Na prática, medidas de SAXS são realizadas em materiais que contém um grande

número de elétrons, e dessa forma é praticamente impossível localizar um único elétron, pelo fato de que o fóton vê uma distribuição média de elétrons num volume da amostra. Por esse motivo se faz necessário introduzir na equação da amplitude de espalhamento, a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , a qual é definida como sendo o número de elétrons por unidade de volume ( $\text{cm}^3$ ) na amostra. Para esta situação, consideremos o caso de uma distribuição contínua de cargas representadas por  $\rho(\vec{r})$ , a qual descreve como varia a densidade eletrônica em função das coordenadas definidas pelo vetor  $\vec{r}$ . Dessa forma, a amplitude espalhada pelo volume  $V$  irradiado pelo feixe, será obtida integrando-se a contribuição devida a cada elemento  $\rho(\vec{r})dV$  sendo assim, a amplitude espalhada é escrita da seguinte forma [98]:

$$F(\vec{q}) = \iiint \rho(\vec{r})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}dV, \quad (3.4)$$

A amplitude de espalhamento  $F(\vec{q})$  discutida até aqui é a transformada de Fourier da distribuição de densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . De fato,  $F(\vec{q})$  não pode ser medida diretamente em um experimento e o que se mede é a intensidade da radiação espalhada  $I(q)$ . Esta intensidade  $I(q)$  é proporcional ao quadrado do módulo da amplitude de espalhamento, o que nos permite escrevê-la da seguinte forma [98]:

$$I(q) = F(\vec{q}) \cdot F(\vec{q})^* = \iiint \tilde{\rho}^2(\vec{r})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}dV, \quad (3.5)$$

onde  $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$  é a função de convolução quadrática também conhecida como função de Patterson [98].

Para as análises das curvas de SAXS, devemos levar em conta algumas considerações. A primeira é a de que os objetos espalhadores são estatisticamente isotrópicos e não há ordenação a longo alcance, isto é, não existe correlação entre os pontos em grandes distâncias espaciais. A segunda é o caso dos objetos imersos em uma matriz de densidade eletrônica a qual deve ser levada em consideração. Para a primeira consideração,  $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$  é centro simétrica e depende somente da direção de  $\vec{r}$ . Dessa forma,

podemos substituir o fator de fase  $e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$  da equação 3.5 por um valor médio em torno de  $\vec{r}$  o qual é chamado de equação de Debye sendo dada por [98]:

$$\langle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rangle = \frac{\text{sen}(qr)}{qr}. \quad (3.6)$$

Assim, a intensidade de espalhamento vista em 3.5 pode ser escrita da seguinte forma:

$$I(q) = 4\pi \int \tilde{\rho}^2(\vec{r}) r^2 dr \frac{\text{sen}(qr)}{qr}. \quad (3.7)$$

A existência da reciprocidade entre  $r$  e  $q$  é aparente na equação de Debye. Se o produto  $qr$  é mantido constante, um acréscimo em  $r$  causa um decréscimo em  $q$ . O termo seno  $qr$  é uma função periódica e o denominador  $qr$  é chamado de fator de amortecimento, gerando máximos progressivos menores.

### 3.2.3 Aproximação de Guinier - Raio de Giro

Em uma situação em que o espalhamento é produzido por um sistema contendo partículas esféricas não interagentes em solução, A. Guinier [100] mostrou que podemos desenvolver a equação de Debye contida na equação 3.5, em termos de uma série de potências, considerando valores de  $q$  próximo de zero. Dessa forma a intensidade de espalhamento mostrada em 3.5 é escrita como:

$$I(q) = I(0) \left( 1 - \frac{q^2 Rg^2}{3} + \dots \right). \quad (3.8)$$

Guinier mostrou que a intensidade espalhada na vizinhança do feixe direto está relacionada ao raio de Giro da partícula  $Rg$ , sendo análogo ao raio de Giro de uma distribuição de massa na mecânica. Em ângulos pequenos, a expressão para  $I(q)$  mostrado em 3.8 será então:

$$I(q) = I(0) e^{-\frac{q^2 Rg^2}{3}}. \quad (3.9)$$

A equação 3.9 é chamada de Lei de Guinier [100] e  $R_g$  é um parâmetro geométrico característico da partícula e independente de qualquer suposição a respeito de sua forma sendo dado por:

$$R_g^2 = \frac{\sum_i A_i r_i^2}{\sum_i A_i}, \quad (3.10)$$

onde a origem dos vetores é tomada no centro de massa da partícula.

É possível calcular a intensidade espalhada (de forma analítica ou numericamente) para qualquer sólido. As curvas de espalhamento de duas partículas possuindo o mesmo raio de giro coincidirão para ângulos muito pequenos, e somente no final da curva, devido aos termos de ordem  $q^{-4}$  etc, teremos diferenças marcantes devido a influência da forma das partículas. Para um dado volume, o menor raio de giro existente é o de uma esfera sendo dado por:

$$R_g^2 = \frac{3}{5}R^2, \quad (3.11)$$

onde  $R$  é o raio da partícula. Na prática, o raio de giro  $R_g$  pode ser determinado à partir da curva de SAXS experimental fazendo-se um gráfico  $\ln I(q) \times q^2$ , onde o coeficiente angular da reta ajustada sobre os pontos iniciais da curva é igual a  $-R_g^2/3$ . Para partículas esféricas, a equação 3.9 é uma boa aproximação para a intensidade espalhada em  $q$  para o qual  $qR_g \ll 1$ .

#### 3.2.4 Aproximação de Porod - Lei de Potência

Consideremos agora o final da curva de espalhamento na região onde os valores de  $q$  são muito maiores que o inverso do tamanho médio das partículas espalhadoras. Espera-se que o comportamento assintótico em altos valores de  $q$  dependa principalmente da fina estrutura da partícula, isto é, nesta região, a intensidade espalhada deve conter apenas informações sobre as características da interface. Nesse sentido, se a interface é bem definida, a intensidade pode ser escrita como:

$$I(q \rightarrow \infty) = \Delta\rho^2\phi\frac{2\pi}{q^4}\frac{3}{R_p}, \quad (3.12)$$

de forma que definimos um novo raio  $R_p$ , chamado raio de Porod.

### 3.3 Modelos utilizados para Análises de SAXS

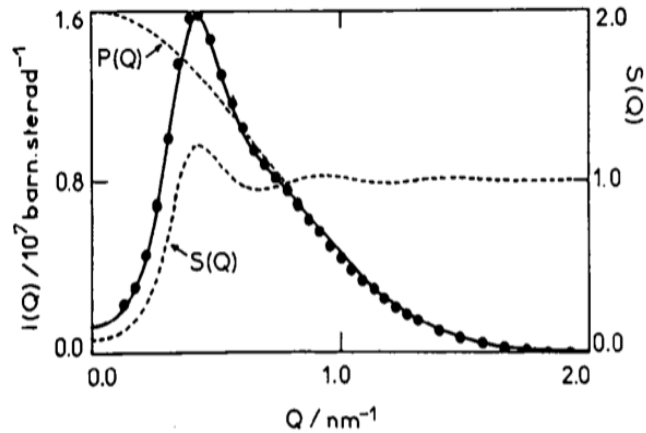
#### 3.3.1 Intensidade de Espalhamento de uma Dispersão Coloidal

Em dispersões coloidais magnéticas que não são diluídas onde as partículas não podem ser consideradas como esferas isoladas, começam a surgir os efeitos das interações entre os objetos da dispersão. Nesses sistemas de objetos em interação, é possível desmembrar as correlações interpartículas e intrapartículas. Desta forma, a intensidade de espalhamento é construída pela combinação do fator de forma  $P(q)$  próprio à forma das partículas, e de um outro termo, o fator de estrutura  $S(q)$  que leva em conta as organização espacial das partículas, isto é, as interações existentes no sistema. Assim a intensidade de espalhamento no caso considerado é escrita da seguinte forma:

$$I(q) = (\Delta\rho_e)^2\phi V_w P(q) S(q), \quad (3.13)$$

onde  $(\Delta\rho_e)^2$  é o contraste entre as densidades eletrônicas da partícula e do solvente,  $\phi$  é a fração volumétrica em partículas,  $V_w$  é relacionado a um momento da distribuição de tamanhos de tal modo que para uma distribuição log-normal,  $d_w = d_0 e^{4,5\sigma^2}$  [6, 101]. A equação 3.13 mostra que a intensidade de espalhamento é proporcional à fração volumétrica em objetos espalhados multiplicado pelo seu próprio volume. Isto é um ponto importante porque significa que para partículas sem interação  $I(q) = (\Delta\rho_e)^2\phi V_w P(q)$ .

Para exemplificar a variação da intensidade espalhada por uma dispersão coloidal, apresentamos na figura 3.3, uma curva de espalhamento  $I(q)$  e sua decomposição em fator de forma  $P(q)$  e fator de estrutura  $S(q)$ .



**Figura 3.3:** Intensidade espalhada  $I(q)$  e sua decomposição em fator de forma  $P(q)$  e fator de estrutura  $S(q)$  [102]. O fator de forma foi multiplicado por  $(\Delta\rho)^2\phi V_w$  para ser comparável a  $I(q)$ .

Em primeiro lugar, observamos que as curvas  $P(q)$  e  $S(q)$  não se apresentam em mesma escala. A intensidade espalhada representada pelo círculo preto é resultante da contribuição do fator de forma e do fator de estrutura. Na região de pequenos valores do vetor de espalhamento  $q$ , correspondente a grandes distâncias no espaço real, observamos que é o fator de estrutura que predomina na intensidade espalhada, indicando que as correlações interpartículas impõem a forma da curva de intensidade  $I(q)$  nessa região. Na região de altos valores de  $q$ , o fator de estrutura tende a 1, as distâncias sondadas são muito menores que as distâncias interpartículas e é a forma da partícula  $P(q)$  que será sondada.

### 3.3.2 Fator de Forma – Dispersões Diluídas

#### a) Conjunto de Nanopartículas Esféricas Polidispersas

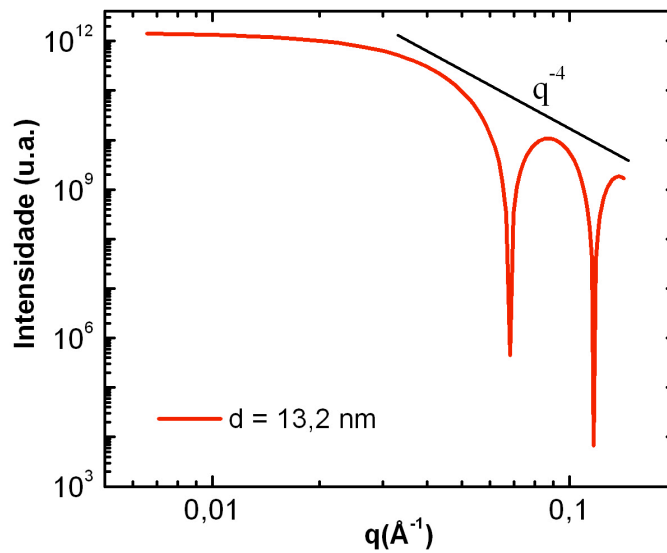
Conforme mencionado anteriormente, em sistemas onde as interações entre partículas são fracas, o fator de estrutura  $S(q)$  tende a 1. Assim, a intensidade espalhada  $I(q)$  é proporcional ao fator de forma  $P(q)$ , que caracteriza a forma geométrica dos



objetos espalhados. O mais simples fator de forma existente é para dispersões de esferas monodispersas. Este fator de forma pode ser obtido integrando-se todo o volume da esfera de raio  $R$  com densidade homogênea, assim, o fator de forma pode ser expresso por [103, 104]:

$$P(q) = |F(\vec{q})|^2 = \left| 3 \frac{\text{sen}(qR) - qR\text{cos}(qR)}{(qR)^2} \right|^2 \quad (3.14)$$

A figura 3.4 representa a intensidade de espalhamento de uma dispersão de esferas monodispersas de 13,2 nm de diâmetro. Nesse caso, o fator de forma apresentado na equação 3.14 foi multiplicado pelo quadrado do volume da esfera para ser comparável a intensidade  $I(q)$ .



**Figura 3.4:** Fator de forma calculado para um sistema monodisperso de partículas esféricas de diâmetro 13,2 nm. Na região de Porod, ressaltamos a inclinação em  $q^{-4}$ .

A existência da polidispersão modifica a expressão dada pela equação 3.14. Os fatores de forma de partículas de vários tamanhos se superpõem e uma das consequências é que as oscilações observadas na figura 3.4 desaparecem. Em sistemas polidispersos, a intensidade de espalhamento calculada (fator de forma), pode ser obtida pela soma das

contribuições individuais de cada objeto, cada um dado por um fator de forma de uma esfera de diâmetro  $d$ , ponderado por uma função distribuição log-normal  $P(d)$ , sendo escrito como [21]:

$$P(q) = \frac{\int_0^\infty |F(\vec{q})|^2 P(d) d^6 dd}{\int_0^\infty P(d) d^6 dd}. \quad (3.15)$$

O tamanho e a polidispersão dos objetos podem ser determinados à partir do fator de forma expresso pela equação 3.15.

#### b) Função Global de Espalhamento e Níveis Arbitrários de Estrutura

Outro modo para obter o fator de forma de um sistema contendo partículas esféricas polidispersas em tamanho é utilizando o formalismo desenvolvido em meados dos anos 90 por G. Beaucage [22]. Este modelo descreve a intensidade espalhada utilizando uma função global de espalhamento que leva a uma equação unificada contendo ambos os regimes de Guinier (região de pequenos valores de  $q$ ) e Lei de potência (Região de Porod) [105]. A função global de espalhamento têm sido utilizada para caracterizar o comportamento fractal de agregados de partículas [106], estrutura desordenadas de agregados [106], bem como distinguir entre partículas individuais e polidispersas em agregados [22]. Ainda mais recentemente, esse modelo foi empregado para analisar as curvas de espalhamento de sistema de nanocompósito baseado em dispersão coloidal de nanopartículas magnéticas e nanoplaquetas de argila [21, 107].

No caso mais simples, a intensidade de espalhamento é dada pela soma de dois termos e a função global de espalhamento é expressa por [22]:

$$I(q) = G \exp\left(\frac{-q^2 Rg^2}{3}\right) + B \left[ \frac{[erf(qRg/\sqrt{6})]^3}{q} \right]^P, \quad (3.16)$$

onde  $G$  é o pré-fator de Guinier sendo proporcional à concentração de objetos espalhados e ao quadrado do volume,  $B$  é o pré-fator específico do tipo de Lei de potência,  $erf(x)$  é a função erro e  $Rg$  é o raio de giro. O valor do expoente  $P$  no caso de superfície fractal está compreendido entre 3 e 4, e é menor que 3 para massas fractais e superior a 4 para interfaces difusas [106]. Para o caso de esferas rígidas, o valor de  $P$  é igual a 4 (regime em  $q^{-4}$  na região de Porod).

Quando o sistema contém partículas esféricas polidispersas bem descrito por uma função distribuição log-normal, é possível determinar a polidispersão e o raio médio à partir dos parâmetros obtidos da função global de espalhamento por meio do melhor ajuste. Assim a polidispersão e o raio médio podem ser determinados respectivamente por [22]:

$$\sigma = \left[ \frac{\ln[(BRg^4)/(1,62G)]}{12} \right]^{1/2} = \left( \frac{\ln PDI}{12} \right)^{1/2}, \quad (3.17)$$

$$R_0 = \frac{d_0}{2} = \sqrt{\frac{5}{3}} Rg \exp(-7\sigma^2), \quad (3.18)$$

onde o termo  $PDI$  é o índice de polidispersão do sistema, sendo independente da escolha da função de distribuição em tamanho e da forma da partícula.

Com objetivos de descrever estruturas com escala de tamanhos múltiplas (típicas de sistemas fractais), a intensidade de espalhamento a baixo ângulo pode ser escrita em termos de níveis arbitrários de estrutura. Esta abordagem unificada têm sido útil para descrever sistemas de massas fractais [25]. A intensidade de espalhamento é modelada por uma “soma limitada estruturalmente” de lei de espalhamento associada a cada nível de estrutura descrito pela equação 3.16. Para os nanocolóides magnéticos deste trabalho, dois níveis de estrutura são necessários para levar em conta a intensidade espalhada, assim a intensidade de espalhamento pode ser descrita da seguinte forma [25]:

$$I(q) = \left[ G_1 \exp\left(\frac{-q^2 R g_1^2}{3}\right) + B_1 \exp\left(\frac{-q^2 R g_2^2}{3}\right) \left[ \frac{[erf(q R g_1 / \sqrt{6})]^3}{q} \right]^{P_1} \right] \quad (3.19)$$

$$+ \left[ G_2 \exp\left(\frac{-q^2 R g_2^2}{3}\right) + B_2 \left[ \frac{[erf(q R g_2 / \sqrt{6})]^3}{q} \right]^{P_2} \right],$$

É o limite estrutural do regime de Lei de potência que descreve a sobreposição dos níveis estruturais [25]. O primeiro termo é relacionado com uma estrutura de larga escala, caracterizada pelo raio de giro  $Rg_1$ . Esse objeto espalhador maior é composto de uma estrutura de menor escala, caracterizada pelo raio de giro  $Rg_2$  (vide segundo termo). O primeiro termo é análogo à equação 3.16 aplicado para o objeto maior, incluindo a sobreposição do regime de Guinier do objeto de menor dimensão com o regime de Lei de potência relativo ao primeiro nível de estrutura (objeto de maior dimensão). A maior contribuição proporcionado por esta abordagem é a descrição do regime de transição entre níveis estruturais. É importante ressaltar que não foi necessário introduzir novos parâmetros, mas utilizar somente aqueles contidos na equação 3.16, correspondentes aqui ao regime de Guinier e ao regime de Lei de potência de cada nível de estrutura.

### 3.3.3 Fator de Estrutura – Dispersões Concentradas

O fator de estrutura permite ter acesso à organização dos objetos da dispersão e para obtê-lo, basta dividir a intensidade de espalhamento da amostra pelo fator de forma de suas partículas. Esta extrapolação do fator de estrutura pode ser efetuada de duas maneiras. Ou calcula-se analiticamente o fator de forma à partir de informações sobre as partículas (tamanho, forma, polidispersão). Ou utiliza-se a curva de espalhamento de outra amostra, composta das mesmas partículas, onde estas não interagem (amostras bem diluídas). Nessa seção apresentamos dois modelos para o fator de estrutura, utilizados para o ajuste das curvas de espalhamento que serão mostradas na seção 3.5.

### a) Distorção Paracristalina de Sistema Cúbico

O primeiro modelo de  $S(q)$  que será utilizado foi proposto para descrever uma distorção paracristalina em sistemas cristalinos de simetria cúbica. A teoria do paracristal para um padrão de difração e a função de distribuição para um cristal unidimensional contendo uma distorção de segundo tipo, foi primeiro proposto por Hosemann [108]. Esta foi baseada numa operação de convolução polinomial, e mais tarde foi utilizada para o caso de duas dimensões e têm sido principalmente aplicado para a determinação da estrutura de fibra [109]. Em 3D, o modelo já foi utilizado, por exemplo para descrever a estrutura de soluções de latex [23] ou as flutuações de íons multivalentes adsorvidos por cadeias lineares de polieletrólito [110, 111].

Muito recentemente, o modelo têm sido testado em dispersões de nanocolóides magnéticos formado por nanopartículas monodispersas para ajustar o fator de estrutura em ausência de campo magnético utilizando a expressão [24]:

$$S(q) = \frac{\sinh\left(\frac{\bar{\sigma}_0^2 q^2}{2}\right)}{\cosh\left(\frac{\bar{\sigma}_0^2 q^2}{2}\right) - \cos(q\bar{d})}, \quad (3.20)$$

onde  $\bar{d}$  é um parâmetro que é igual a  $d_0 = 2\pi/q_0^{max}$  somente se  $\bar{\sigma}_0/\bar{d} \ll 1$  e  $\bar{\sigma}_0$  é o deslocamento quadrático médio das partículas.

No modelo apresentado em 3.20, a condição  $\bar{\sigma}_0/\bar{d} \ll 1$  nem sempre é cumprido e  $\bar{d}$  deve ser ajustado. Nesse caso, o fator de estrutura pode ser reescrito em função de dois parâmetros  $\bar{\sigma}_0/\bar{d}$  e  $q\bar{d}$  os quais são ambos ajustados. Dessa forma, fixando a razão  $\bar{\sigma}_0/\bar{d}$ , é possível controlar a forma de  $S(q)$  (assim como o perfil do seu máximo) e o parâmetro  $q\bar{d}$  nos permite ajustar a posição do máximo  $q_0^{max}$  de  $S(q)$ . É importante ressaltar que os valores de  $(\bar{\sigma}_0/\bar{d})^2$  determinados constituem boas aproximações da compressibilidade  $\chi_T$ .

## b) Descrição Semi-Empírica das Correlações Estruturais

O segundo modelo utilizado para o ajuste do fator de estrutura  $S(q)$  de nanocolóides magnéticos foi proposto para levar em conta o caso de partículas fracamente correlacionadas [105]. O modelo considera esferas duras e propõe uma função semi-empírica baseada na teoria de Born-Green que descreve as correlações entre partículas coloidais [25], sendo expressa por:

$$S(q) = \frac{1}{(1 + k\theta)}, \quad (3.21)$$

onde  $k$  descreve o grau de correlação entre os objetos estando no intervalo de  $0 < k < 5,92$  [112],  $\theta$  é associado às correlações estruturais de simetria esférica sendo dado por [25]:

$$\theta = 3 \frac{\sin(q\zeta) - q\zeta \cos(q\zeta)}{(q\zeta)^3}, \quad (3.22)$$

onde  $\zeta$  é o raio de correlação. Partículas fracamente correlacionadas são portanto caracterizadas por duas escalas de tamanho, o raio de correlação  $\zeta$  e o raio de giro  $Rg$ , onde  $Rg \leq \zeta$ .

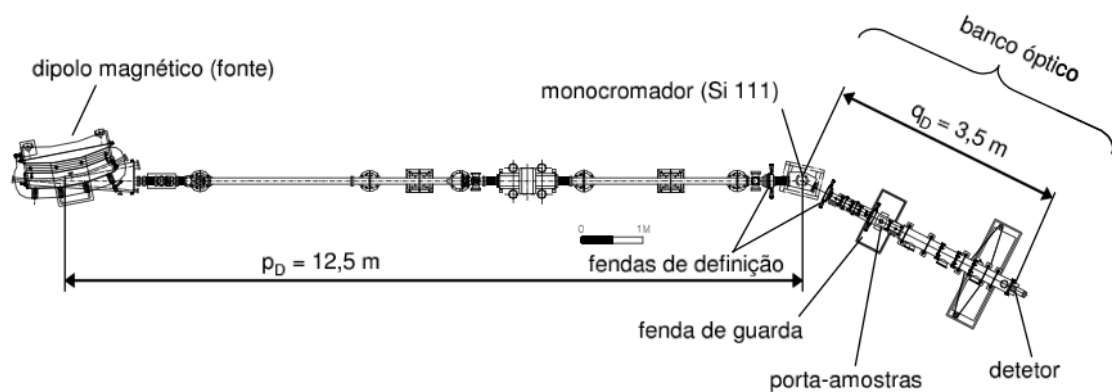
## 3.4 Seção Experimental

### 3.4.1 Detalhes Experimentais

As medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas - São Paulo, usando a linha D11A – SAXS. A figura 3.5 ilustra um esquema do arranjo experimental necessário à realização de um experimento de SAXS [113]. Em seu esquema, o equipamento possui um espelho coberto com uma fina película de ouro e seu princípio de funcionamento é baseado

na reflexão total da radiação por superfícies. A focalização do feixe é obtida, ajustando-se o raio de curvatura pelo peso do próprio vidro apoiado nas suas extremidades.

Após o espelho, três módulos de fendas compõe parte do experimento. O primeiro e o segundo estão localizados respectivamente antes e depois do monocromador tendo a função de definir o tamanho da seção reta do feixe de raios X. O terceiro módulo, localizado imediatamente antes da amostra, é utilizado para reduzir a intensidade do espalhamento parasita. Um monocromador formado por um monocristal de silício, localiza e seleciona o comprimento de onda da fonte de radiação do feixe a ser utilizado durante o experimento. A monocromatização do feixe de raios X por um monocristal é obtida utilizando os planos (111) que fazem um ângulo de  $10,7^\circ$  com a superfície deste.



**Figura 3.5:** Representação da estação experimental de SAXS do LNLS, linha D11A [113].

A estação experimental é blindada de maneira a proteger o usuário contra a radiação durante a realização do experimento. A parte inicial do experimento de SAXS, isto é, o espelho e o monocromador, são sensíveis a qualquer contaminação de suas superfícies dessa forma, eles operam em condições de baixas pressões ( $10^{-8}$  torr). O restante da estação experimental não necessita de pressão tão baixa, podendo ser utilizada pressões da ordem de  $10^{-2}$   $10^{-3}$  torr, o suficiente para reduzir os efeitos absorção e efeitos do ar.

No final da estação experimental estão o detector e o *beam stop*, este último

utilizado para impedir que a radiação incida diretamente sobre o detector, o que poderia ofuscar o espalhamento da amostra, relativamente fraco, ou causar a destruição do detector. Essa barreira pode ser constituída por materiais densos como chumbo ou tungstênio e bloqueia completamente a passagem do feixe.

Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente ( $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) no comprimento de onda de  $1,7556\text{ \AA}$ . A distância amostra-detector foi de  $1,480\text{ m}$  para todas as amostras investigadas. Nesta condição experimental, a faixa de cobertura do vetor de espalhamento  $q$  foi de  $0,00508 < q < 0,124\text{ \AA}^{-1}$ . Para a realização das medidas, as amostras diluídas (aquelas com capacidade de escoar), foram colocadas em um tubo capilar de quartz, com diâmetro interno de  $1,5\text{ mm}$  e as amostras que se encontravam num estado pastoso ou quase sólido, foram colocadas em um porta-amostra com cavidade interna de  $1,5\text{ mm}$ , delimitadas por janelas de mica. O tempo de realização das medidas variou de acordo com a concentração da amostra, indo de poucos segundos até alguns minutos.

### 3.4.2 Tratamento dos Dados Experimentais

Antes das análises das informações contidas nas curvas de intensidade de espalhamento é necessário realizar um tratamento dos dados experimentais obtidos. Nossas amostras são caracterizadas por sua densidade eletrônica. Dessa forma, o espalhamento da radiação é proporcional ao contraste entre as densidades eletrônicas da partícula e do solvente. De posse dos valores da densidade de comprimento de espalhamento foi possível calcular o contraste entre as ferritas e o eletrólito. Os resultados estão reunidos na tabela 3.1.

<b>Composição química</b>	<b>Contraste (<math>\times 10^{10}\text{ cm}^{-2}</math>)</b>
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	42,08
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40,02
H <sub>2</sub> O	9,42

**Tabela 3.1:** Contraste calculado para os materiais investigados.



Em experimentos de espalhamento a baixo ângulo, sempre teremos o sistema de interesse (partículas, etc) imerso em solventes que na maioria das vezes também contribuirá para o espalhamento, além do porta amostra utilizado. A contribuição do espalhamento devido ao solvente e o porta-amostra, deve ser subtraído da intensidade de espalhamento total e dessa forma teremos as informações quantitativas de real interesse. Nesse sentido, a intensidade corrigida é dada pela seguinte equação:

$$I(q)_{\text{corrigido}} = \left( \frac{I_{\text{amostra}} - I_{\text{ruído}}}{T_{\text{amostra}}} \right) - \left[ \left( \frac{I_{\text{solvente}} - I_{\text{ruído}}}{T_{\text{amostra}}} \right) - \left( \frac{I_{\text{porta amostra vazio}} - I_{\text{ruído}}}{T_{\text{porta amostra vazio}}} \right) \right] \quad (3.23)$$

onde  $I$  é a intensidade e  $T$  é a transmissão.

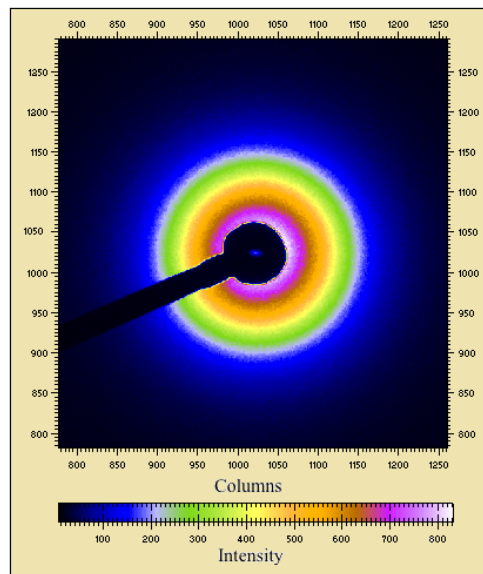
### 3.5 Resultados Experimentais e Discussão

Apresentamos aqui os resultados de SAXS obtidos para as amostras do grupo A (nanopartículas à base de ferritas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e C (nanopartículas à base de ferritas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) descritas na tabela 2.5 no capítulo 2. Esses resultados foram obtidos com a colaboração do Prof. Dr. Fábio Luis de Oliveira Paula (GFC/UnB) e da Dra. Emmanuelle Dubois (PECSA/UPMC). Estas amostras de dispersões coloidais de várias frações volumétricas foram dialisadas à  $\text{pH} = 3$  e força iônica  $I = 10^{-3}$  mol/L. As amostras diluídas (A, nanopartículas à base de ferritas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , com  $\phi=1,6\%$ ) e C, nanopartículas à base de ferritas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , com  $\phi=1,4\%$ ) foram obtidas diretamente da síntese, apresentando  $\text{pH} = 2$  e força iônica imprecisa.

### 3.5.1 Curvas de Espalhamento das Dispersões Diluídas

#### a) Existência de Clusters de Nanopartículas

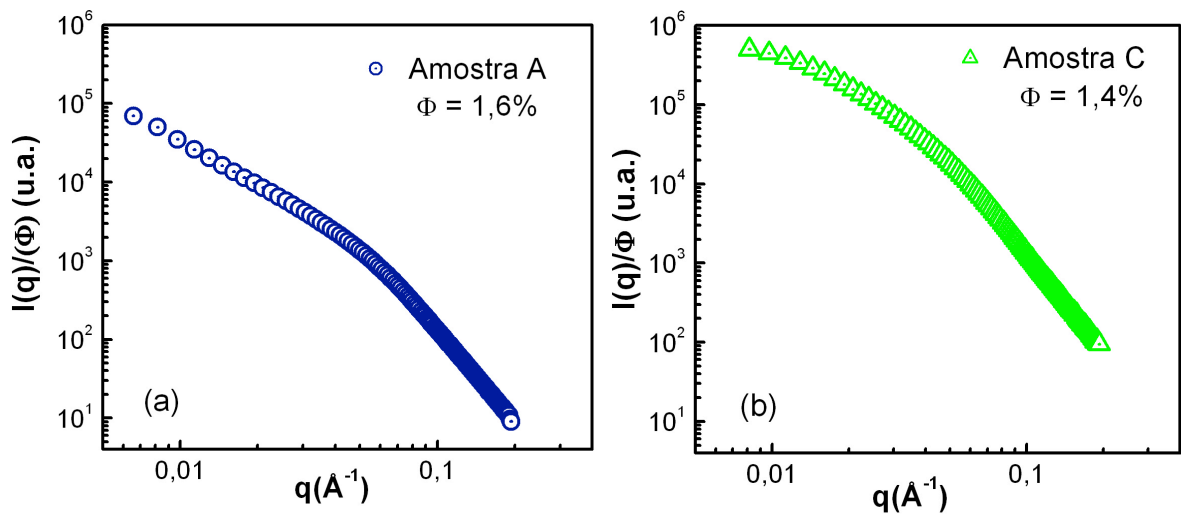
A Figura 3.6 apresenta um padrão bidimensional típico de espalhamento a baixo ângulo associado a uma dispersão diluída da amostra A. O padrão é isotrópico como esperado, já que não há presença de campo magnético. Ainda nenhum padrão relativo às amostras investigadas aqui em campo zero, apresenta anisotropia. A legenda colorida deste padrão bidimensional informa que a intensidade de espalhamento é menor na parte exterior da figura e aumenta à medida que se aproxima do centro do *beam stop*.



**Figura 3.6:** Padrão bidimensional de espalhamento em ausência de campo magnético obtido para um dispersão diluída (amostra A).

A intensidade  $I(q, \phi)$  calculada após efetuar a média em um anel de raio  $q$  constante, com o auxílio do software FIT2D (disponível na internet) é apresentada nas figuras 3.7 (a) e (b) para as amostras do grupo A ( $\phi = 1,6\%$ ) e C ( $\phi = 1,4\%$ ) respectivamente. Do ponto de vista qualitativo, as curvas de espalhamento apresentam

comportamento semelhante. Nas vizinhanças de  $q$ -pequeno ( $q < 0,01$ ), a curva de espalhamento da amostra A apresenta uma inclinação não nula, provavelmente associada com a presença de clusters de nanopartículas. Já para a amostra C, a inclinação em  $q$ -pequeno é menos acentuada, o que indica a presença de clusters menores do que para a amostra A, conforme valores deduzidos pela análise quantitativa ( $S(q \rightarrow 0)$  e  $N_{cluster}$ ) mostrados na tabela 3.4. Na região de  $q$ -grande, a inclinação em  $q^{-4}$  indica que as nanopartículas são esféricas.



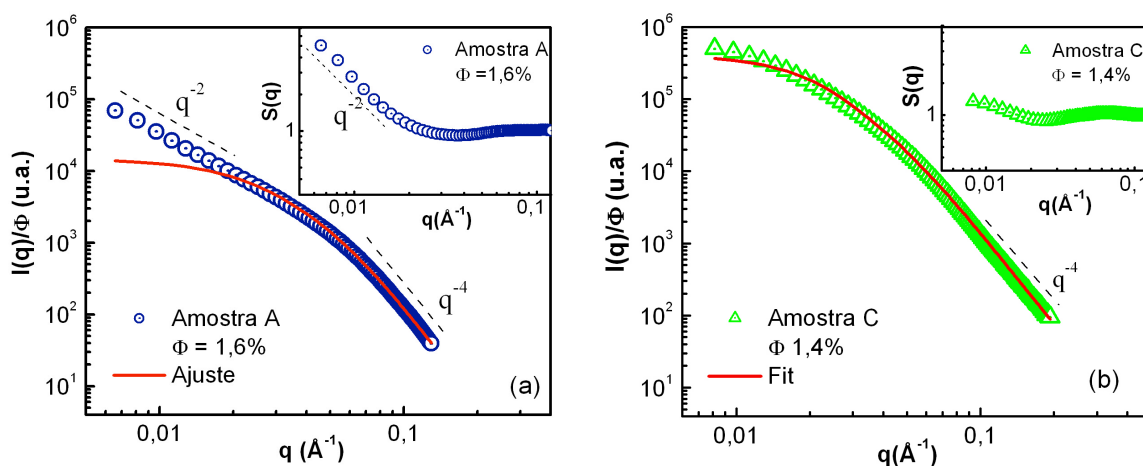
**Figura 3.7:** (a): Intensidade de espalhamento da amostra A ( $\phi = 1,6\%$ ) e (b) da amostra C ( $\phi = 1,4\%$ ) diluídas.

Apresentamos inicialmente as análises obtidas utilizando um fator de forma que considera um conjunto de nanopartículas esféricas polidispersas. Esse fator de forma é portanto a superposição da contribuição individual de cada partícula esférica ponderada por uma função distribuição log-normal como mostra a equação 3.15. O resultado desse ajuste é apresentado nas figuras 3.8 (a) e (b). A linha contínua representa o melhor ajuste obtido pela equação 3.15 e os parâmetros  $d_0^*$  e  $S^*$  obtidos estão apresentados na tabela 3.2. Estes são comparados com os resultados deduzidos das curvas de magnetização à temperatura ambiente apresentadas no capítulo 2.

Amostra	$D_{RX}$ (nm)	Magnetização		SAXS	
		$d_{mag}$ (nm)	$s_{mag}$	$d_0^*$ (nm)	$S^*$
A	6,5	3,9	0,46	3,8	0,51
C	7,0	6,0	0,42	3,4	0,62

**Tabela 3.2:** Parâmetros deduzidos do ajuste das curvas de intensidade de espalhamento (equação 3.15)\* comparados com os valores obtidos por curvas de magnetização em temperatura ambiente.

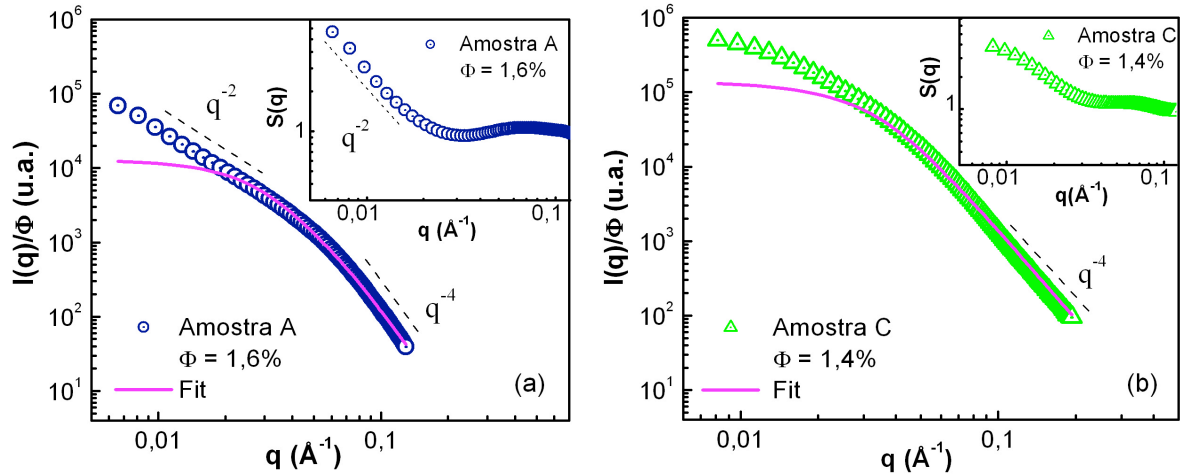
Na região de  $q$ -grande (regime de Porod), confirmamos o regime em  $q^{-4}$ . Entretanto na região de  $q$ -pequeno, há uma clara contribuição suplementar. É necessário considerar um fator de estrutura globalmente atrativo para ajustar a intensidade espalhada conforme observado no inset das figuras 3.8 (a) e (b). Este conduz a uma agregação caracterizada pelo valor assintótico quando  $S(q \rightarrow 0)$  o que permite uma avaliação direta do número médio de nanopartículas que compõe o agregado. O mesmo tipo de clusters já foi obtido à partir de ferrofluidos ácidos à base de nanopartículas de maguemita ou ferrita de cobalto. Em particular, a estrutura local dessas dispersões foi sondada por SAXS de modo a ter acesso à organização espacial das nanopartículas em clusters [101].



**Figura 3.8:** (a) e (b): Ajuste da intensidade de espalhamento para as amostra A ( $\phi = 1,6\%$ ) e C ( $\phi = 1,4\%$ ) usando a equação 3.15. No inset apresentamos o fator de estrutura globalmente atrativo que foi extraído. A linha pontilhada em 3.8 (a) representa a inclinação  $q^{-2}$  (presença de clusters) e a inclinação em  $q^{-4}$  nas duas figuras, indicam que as partículas são esféricas.

b) Níveis Arbitrários de Estruturas

Um segundo ajuste foi realizado para as curvas das figuras 3.7 (a) e (b) utilizando o modelo proposto por Beaucage apresentado na equação 3.16. O resultado está apresentado nas figuras 3.9 (a) e (b).



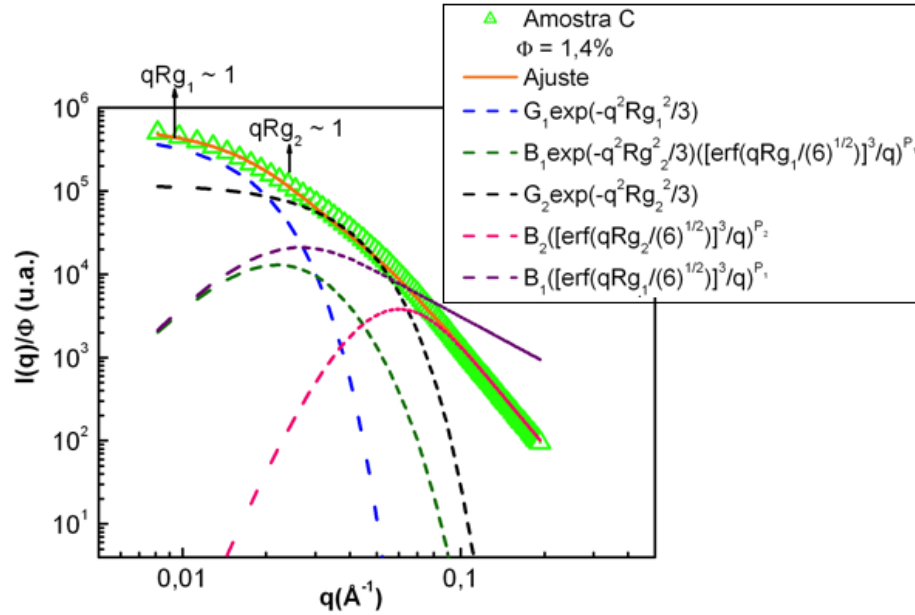
**Figura 3.9:** (a) e (b): Ajuste da intensidade de espalhamento para as amostra A ( $\phi = 1,6\%$ ) e C ( $\phi = 1,4\%$ ) usando a equação 3.16. No inset apresentamos o fator de estrutura globalmente atrativo que foi extraído. A linha pontilhada em 3.9 (a) representa a inclinação  $q^{-2}$  (presença de clusters) e a inclinação em  $q^{-4}$  nas duas figuras, indicam que as partículas são esféricas.

A linha contínua representa o melhor ajuste obtido pela equação 3.16 e os parâmetros característicos de tamanho e a polidispersão deduzidos ( $d_0^{**}$  e  $\sigma$ ) apresentados na tabela 3.3, estão em bom acordo com os da tabela 3.2.

Amostra	$d_0^{**}$ (nm)	$\sigma$
A	4,7	0,41
C	5,2	0,37

**Tabela 3.3:** Os parâmetros  $d_0^{**}$  e  $\sigma$  foram determinados utilizando as equações 3.17 e 3.18 para as amostras A e C.

Para as duas amostras (A e C), o ajuste completo de toda a curva é possível quando consideramos dois níveis de estrutura, cada um descrito por uma função global de espalhamento. Na figura 3.10 apresentamos o ajuste para a amostra C (linha contínua laranja), onde foi utilizado a equação 3.19 para o ajuste.



**Figura 3.10:** Intensidade de espalhamento para a amostra C. A linha contínua na cor laranja representa o melhor ajuste obtido pela equação 3.19. As linhas pontilhadas são referentes a cada contribuição do modelo de Beaucage apresentado na equação 3.19.

O primeiro nível de estrutura corresponde ao objeto espalhador de maior escala, isto é, o agregado composto de algumas partículas (raio de giro  $Rg_1$ ). O segundo nível de estrutura é relativo às nanopartículas esféricas isoladas (raio de giro  $Rg_2$ ). Os parâmetros deduzidos da análise que utiliza essa abordagem são reunidos na tabela 3.4. O expoente da Lei de potência relativo aos agregados,  $P_1$ , tende a 2, valor característico de massa fractal [25]. O número de nanopartículas envolvidas no primeiro nível de estrutura pode ser estimado por meio da equação  $N_{cluster} \sim (Rg_1/Rg_2)^{P_1}$  [101] utilizando os valores de raios de Giro  $Rg_1$  e  $Rg_2$  da tabela 3.4 e os resultados obtidos se mostram em boa concordância com os valores deduzidos de  $S(q \rightarrow 0)$  do inset da figura 3.8 (a) e (b).

Amostra	$Rg_1$	$P_1$	$Rg_2$	$P_2$	$N_{cluster}$	$S(q \rightarrow 0)$
A	19,5	1,8	6,0	4	$\sim 8$	$\sim 8$
C	11,2	1,9	5,4	4	$\sim 4$	$\sim 3$

**Tabela 3.4:** Os parâmetros  $Rg_1$ ,  $P_1$ ,  $Rg_2$  e  $P_2$ , foram deduzidos do ajuste da intensidade de espalhamento para as amostra A e C usando a equação 3.19. Os valores obtidos para ( $S(q \rightarrow 0)$  e  $N_{cluster}$ ) são referentes ao número de nanopartículas por clusters. Este é sempre inferior a 10, e nesse caso, as dispersões estão sempre num estado macroscopicamente líquido [100]. Ainda, os valores são maiores para a amostra A quando comparado com a amostra C, confirmando a análise qualitativa. Os valores foram deduzidos da extrapolação do fator de estrutura em  $S(q \rightarrow 0)$  (inset da figura 3.8 (a) e (b)). Estes são comparados com os valores deduzidos da análise utilizando a função global de espalhamento.

Ainda, a Figura 3.10 mostra o detalhe de cada contribuição contida na equação 3.19. Em particular, esta ilustra o papel do pré-fator exponencial relativo às partículas isoladas para descrever, em valores do vetor de espalhamento em  $q$ -grande, o limite estrutural da Lei de potência associada ao objeto maior.

### 3.5.2 Curvas de Espalhamento de Dispersões Concentradas

#### a) Descrição Qualitativa

As figuras 3.11 (a) e (b) mostram a evolução das curvas de espalhamento de nanocolóides magnéticos do grupo A e C à medida que a fração volumétrica em partículas aumenta. Observamos que elas apresentam as mesmas características encontradas nas amostras diluídas na região de Porod. As curvas colapsam em só curva com inclinação  $q^{-4}$ . Ainda na região de  $q$ -intermediário é observado um pico na curva de espalhamento, fenômeno característico do balanço repulsivo das interações entre partículas. Na região de Guinier, a intensidade das curvas de espalhamento diminui quando  $q \rightarrow 0$ , o que significa que há repulsão entre os objetos espalhadores. Todas as amostras foram normalizadas pela

fração volumétrica em partículas.

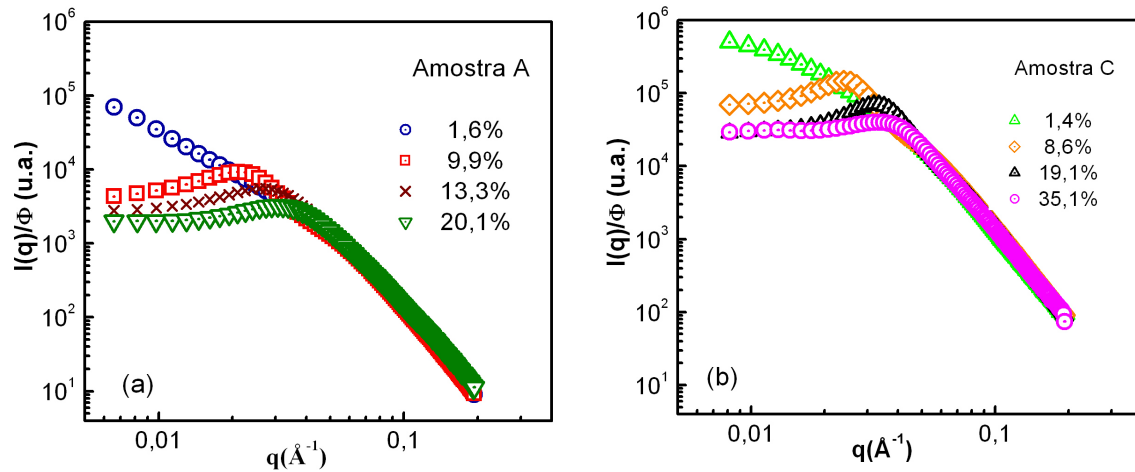


Figura 3.11: (a) e (b): Intensidade de espalhamento para as amostras concentradas do grupo A e C.

### b) Extração do Fator de Estrutura

As figuras 3.12 (a) e (b) apresentam os fatores de estruturas obtidos para as várias concentrações das amostras do grupo A e C, extraídos considerando um conjunto de partículas esféricas polidispersas (equação 3.15) e a função global de espalhamento (equação 3.16).

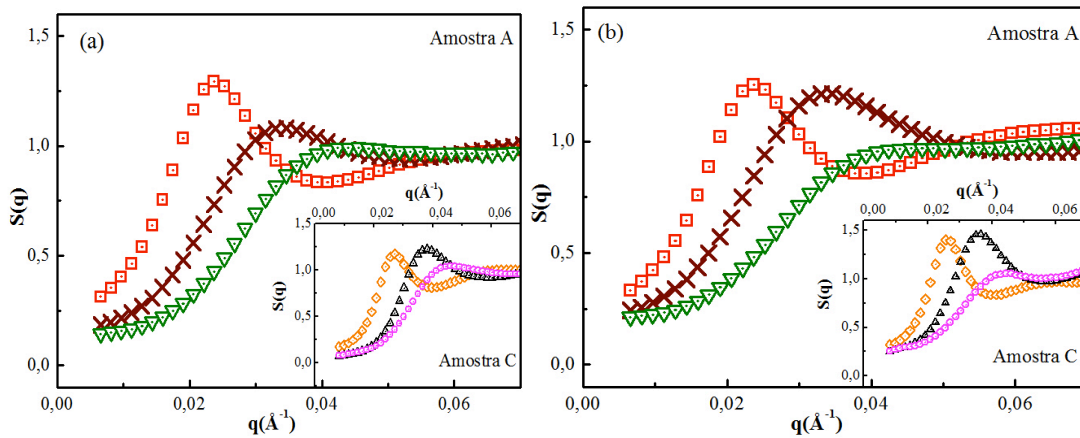


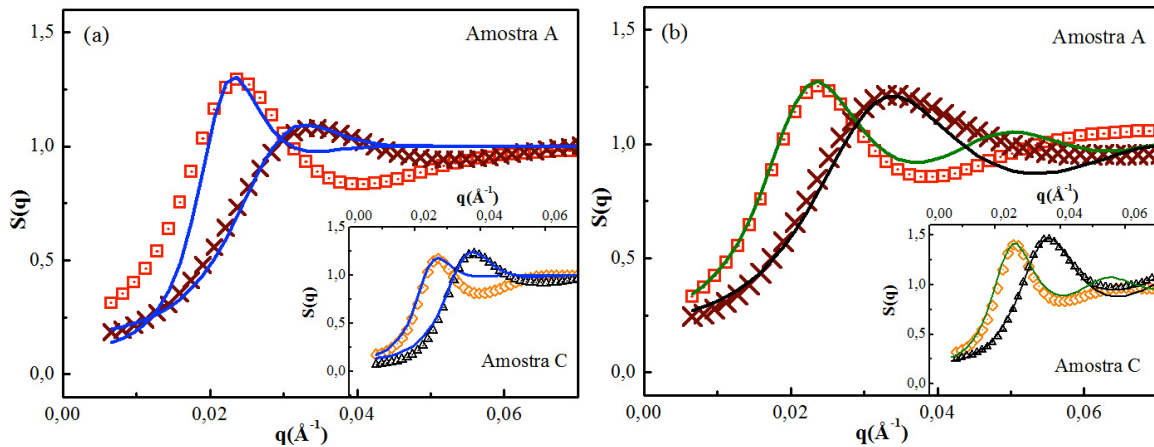
Figura 3.12: (a) e (b): Fator de estrutura extraído para as amostras do grupo A nas frações volumétricas  $\square$  9,9%;  $\times$  13,3%;  $\nabla$  20,1% e grupo C nas frações volumétricas  $\diamond$  8,6%;  $\blacktriangle$  19,1%;  $\circ$  35,1%. As curvas de intensidade de espalhamento dessas amostras foram divididas pelo fator de forma apresentado na equação 3.15, Fig. 3.12 (a) e na equação 3.16, Fig. 3.12 (b).



Do ponto de vista qualitativo, podemos dizer que o comportamento dos fatores de estrutura apresentados nas figuras 3.12 (a) e (b) são similares. Para as menores frações volumétricas, 9,9% para a amostra A e 8,6% para a amostra C, o estado macroscópico é de líquido, já que escoar. O fator de estrutura apresenta um pronunciado pico de correlação, típico de balanço de interação globalmente repulsivo. Quando a fração volumétrica de partículas aumenta, o estado macroscópico das dispersões é de pastoso à sólido. O pico de correlação se desloca para os valores maiores do vetor de espalhamento, indicando que a distância entre partículas está diminuindo. No caso da amostra A, a intensidade de  $S(q)$  diminui de forma evidente e colapsa no caso das amostras mais concentradas com  $\phi = 20,1\%$ . Simultaneamente, a compressibilidade  $S(q \rightarrow 0)$  diminui, tendendo a um valor assintótico no caso das duas amostras mais concentradas. Observações similares são também verificadas para as amostras do grupo C. O sólido macroscópico apresenta uma estrutura do tipo líquido correspondendo a uma estrutura vítrea amorfa (vidro coloidal). Essa observação é coerente com várias investigações similares efetuadas em soluções concentradas de nanocolóides magnéticos à base de maguemita [49, 114]. Ambos resultados são consistentes com trabalhos publicados que indicam a ausência de transição entre a fase líquida e o cristal coloidal, quando a polidispersão ultrapassa um valor crítico da ordem de 12 % [115, 116]. Uma observação importante é a respeito do limiar de transição que ocorre em nossas amostras para menores frações volumétricas quando comparadas com amostras à base de nanopartículas de cobalto e maguemita citratada, bem menos polidispersas [37, 101, 117]. Mesmo se a definição do limiar de transição é dificultada, é provável que as amostras com menores frações volumétricas, 9,9% para a amostra A e 8,6% para a amostra C, estejam próximas deste limiar de transição líquido-sólido. Um argumento suplementar leva em conta a posição do máximo do fator de estrutura. Em geral, enquanto o sistema é fluido, essa posição,  $q_{max}$ , se escala como  $\phi^{1/3}$  e o valor do máximo  $S_{max}$  aumenta linearmente. Aqui, os valores de  $q_{max}$  são sistematicamente maiores quando comparados com a lei em  $\phi^{1/3}$  e o valor  $S_{max}$  diminui com  $\phi$ , um resultado que aponta para um limiar de transição já atingido nas amostras menos concentradas, de 9,9% para a amostra A e de 8,6% para a amostra C.

### c) Ajustes das Curvas Experimentais – Discussão dos Resultados

Os fatores de estrutura apresentados na figura 3.12, que mostram um pico de correlação definido, foram ajustados utilizando o modelo de distorção paracristalina de sistemas cúbicos (equação 3.20) e a descrição semi-empírica das correlações estruturais (equação 3.21). Os resultados são mostrados na figuras 3.13 (a) e (b) .



**Figura 3.13:** (a) e (b): Fator de estrutura extraído para as amostras do grupo A nas frações volumétricas  $\square$  9,9% e  $\times$  13,3% e grupo C nas frações volumétricas  $\diamond$  8,6% e  $\blacktriangle$  19,1%. Em 3.13 (a), as curvas de intensidade de espalhamento foram divididas pelo fator de forma apresentado na equação 3.15. A linha sólida representa o ajuste obtido pela equação 3.20. Em 3.13 (b), as curvas de intensidade de espalhamento foram divididas pelo fator de forma apresentado na equação 3.16. A linha sólida representa o ajuste obtido pela equação 3.21.

Em todos os casos, os fatores de forma utilizados para extrair os fatores de estrutura da figura 3.13 correspondem dentro de cada um dos modelos, à partículas esféricas polidispersas. Em dispersões concentradas, não há presença dos clusters de nanopartículas como evidenciados em dispersões diluídas. Isto indica que os pequenos agregados, sempre com um número de partículas  $N_{cluster} < 10$  são reversíveis. Nesse aspecto, os dois modelos convergem para a mesma análise.

Amostra A				Amostra C			
$\phi(\%)$	$(\bar{\sigma}_0/\bar{d})^2$	$\bar{d}(\text{Å})$	$\chi_T$	$\phi(\%)$	$(\bar{\sigma}_0/\bar{d})^2$	$\bar{d}(\text{Å})$	$\chi_T$
9,9	0,11	248	0,10	8,6	0,14	212,1	0,12
13,3	0,18	169	0,15	19,1	0,12	154	0,07

**Tabela 3.5:** Valores dos parâmetros utilizados para calcular os fatores de estrutura pelo modelo de distorção paracristalina de sistema cúbico (equação 3.20).  $\chi_T$  é valor deduzido da compressibilidade.

O acordo entre os resultados experimentais e as simulações dos fatores de estrutura parece melhor quando utilizamos a função global de espalhamento associada à descrição semi-empírica das correlações estruturais entre partículas. A tabela 3.5 reúne os parâmetros utilizados nos cálculos dos fatores de estrutura utilizando a equação 3.20 assim como os valores deduzidos da compressibilidade  $\chi_T$ . Se o comportamento observado para as amostras do grupo C (onde  $\chi_T$  diminui quando a fração volumétrica de partículas aumenta) é esperado, os valores deduzidos no caso das amostras do grupo A não são satisfatórios. Este resultado pode indicar que a polidispersão das amostras investigadas, maiores que a polidispersão das amostras utilizadas na referência [24] dificulta a utilização do modelo de distorção paracristalina utilizado na figura 3.13 (a).

Amostra A				Amostra C			
$\phi(\%)$	$k$	$\zeta(\text{Å})$	$S(q = 0)$	$\phi(\%)$	$k$	$\zeta(\text{Å})$	$S(q = 0)$
9,9	2,5	241,5	0,282	8,6	3,8	220	0,208
13,3	2,4	170	0,292	19,1	3,7	158,1	0,209

**Tabela 3.6:** Valores dos parâmetros utilizados para calcular os fatores de estrutura pelo modelo semi-empírico de correlações estruturais. (equação 3.21).  $k$  é o fator de empacotamento que descreve o grau de correlações e  $\zeta$  é o raio de correlação.

O modelo apresentado na equação 3.21 está em melhor acordo com os dados experimentais. Os valores de  $k$  utilizados são os fatores de empacotamento que descrevem

o grau de correlações e  $\zeta$  é o raio de correlação. Os valores de  $k$  devem sempre ser inferiores a 4, limite consistente com fracas correlações. Os valores da tabela 3.6 estão portanto consistentes. O valor do raio de correlação  $\zeta$  se compara com os valores de  $\bar{d}$  determinados pelo modelo de distorção paracristalina e fornecem a distância sobre a qual ocorrem as correlações entre partículas.

# Capítulo 4

## Espalhamento Rayleigh Forçado em Nanocóloides Magnéticos

### 4.1 Introdução

Fenômenos de espalhamento podem ter diferentes abordagens teóricas, de acordo com o comprimento de onda da radiação incidente. A formulação mais simples de espalhamento desenvolvida por Rayleigh, descreve a interação da radiação solar com moléculas da atmosfera, sendo responsável pela cor azul do céu. Dessa forma, o espalhamento Rayleigh é o espalhamento da luz ou qualquer outra radiação por partículas muito menores que o comprimento de onda dos fótons incidentes [118].

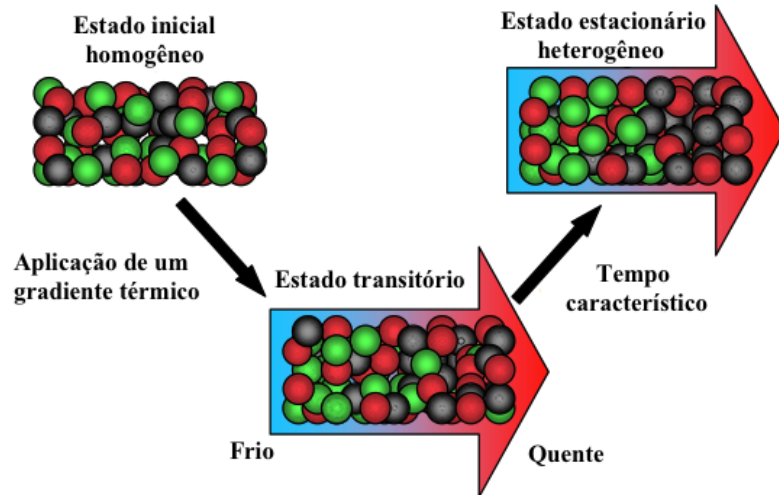
Técnicas que envolvem o espalhamento de radiação são sensíveis às heterogeneidades espaciais, em particular às flutuações na concentração. Até agora apenas flutuações espontâneas foram levadas em consideração, mas é possível criar artificialmente estas heterogeneidades e neste caso o espalhamento da radiação é forçado. Em nossos experimentos, o espalhamento Rayleigh é dito forçado porque as heterogeneidades são induzidas pela absorção da radiação luminosa, e isto permite estudar o fenômeno da difusão térmica em materiais sólidos [119] e líquidos [120, 121].

O Espalhamento Rayleigh Forçado (*Forced Rayleigh Scattering - FRS*) é uma excelente ferramenta para estudar transferência de matéria em líquidos [119, 122] na escala de algumas dezenas ou centenas de micrômetros [123, 124]. Esta técnica consiste em criar por absorção de um feixe luminoso incidente, um gradiente de concentração na amostra, através da aplicação de modulações periódicas de temperatura. Esta última é responsável por induzir um gradiente de concentração, graças ao movimento da matéria produzido pelo efeito Soret, também chamado de Ludwig - Soret ou Termodifusão [125, 126]. Em outras palavras, o efeito Soret é o fenômeno que ocorre quando a presença de um gradiente de temperatura gera um gradiente de concentração em uma dispersão contendo partículas ou moléculas e o efeito inverso é chamado de *efeito Dufour* [127]. Neste contexto, as principais propriedades de transportes de nanocolóides magnéticos são os coeficientes Soret ( $S_T$ ) e de difusão de massa ( $D_m$ ) que podem ser determinados via espalhamento Rayleigh forçado. Outras técnicas experimentais tais como Varredura Z [128, 129], Coluna Termogravitacional [130] etc, permitem também determinar os coeficientes de transporte mencionados.

O efeito Soret foi primeiramente observado em solução aquosa de sulfato de sódio há mais de 150 anos [125, 126]. Embora a descoberta deste efeito por Carl Ludwig [126], as investigações mais rigorosas do efeito foram realizadas por Charles Soret [126]. Ainda hoje o entendimento aprofundado do ponto de vista microscópico para líquidos é limitado. Os avanços nas investigações do efeito Ludwig - Soret têm sido realizado em gases, fluidos simples, eletrólitos [131] e somente mais tarde têm sido realizado em sistemas complexos tais como polímeros [132] e dispersões coloidais magnéticas [133].

Do ponto de vista físico, quando um sistema contendo várias espécies em seu meio como por exemplo, uma mistura de água, metanol e acetona é submetido a um gradiente de temperatura, o sistema é perturbado e observamos a migração relativa dos seus constituintes, uns em relação aos outros. Dependendo das espécies e das condições físico-químicas, esta migração parcial ocorre em direção a regiões quentes ou frias. A separação dos constituintes produzidos pelo gradiente de temperatura é somente parcial porque a difusão de massa ordinária (Lei de Fick) tende a se opor ao gradiente de concentração. A figura 4.1 representa o efeito do processo numa mistura ternária [134].

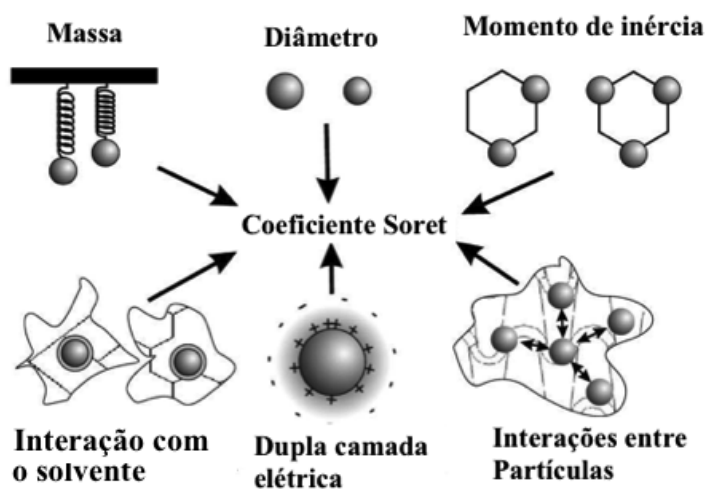
Sob a ação de um gradiente de temperatura, a partícula preta tende a se acumular na região quente, enquanto que a partícula verde concentra-se preferencialmente na região fria e finalmente a partícula vermelha está distribuída de forma homogênea. O efeito Soret é puramente difusivo e induzido pela anisotropia de forças intermoleculares no sistema sob ação de um gradiente de temperatura aplicado.



**Figura 4.1:** Princípio do efeito Soret em uma mistura ternária [134].

Em sistemas de partículas, o coeficiente Soret não é constante mas pode variar em razão das alterações na concentração ou temperatura. A figura 4.2 ilustra um resumo das principais influências que afetam o comportamento termodifusivo em líquidos [132]. As três primeiras contribuições da parte superior da figura consideram as propriedades mecânicas das partículas ou moléculas. Uma das influências sobre o coeficiente Soret surge à partir das diferenças nas massas dos componentes do sistema. Uma vez que a condutividade térmica é mais eficaz para substâncias com uma massa inferior, o componente mais leve tende a ter maior concentração na região quente. Dessa forma, o fluxo de calor é minimizado, o que também reduz a taxa de produção de entropia, proporcional ao fluxo de calor e à diferença de temperatura. O tamanho da partícula têm influência: em misturas binárias, partículas maiores serão encontradas em maior

concentração em regiões frias. As outras três contribuições localizadas na parte inferior da figura 4.2 consideram os efeitos químicos. Em suspensões macromoleculares, a interação química entre a superfície das partículas em suspensão e o solvente tem forte influência. Similar a isto são as interações entre às cargas na superfície das macromoléculas e os íons do solvente. Ainda temos que considerar as interações mútuas entre as partículas macromoleculares numa contribuição coletiva. Em nanocolóides magnéticos assim como em outros materiais, o comportamento termodifusivo vêm de efeitos entrópicos. No caso dos nanocolóides os efeitos entrópicos são as interações entre partículas.



**Figura 4.2:** Principais características determinantes no comportamento termodifusivo [132].

Este capítulo é dedicado à investigação da dinâmica termodifusiva em nanocolóides magnéticos por meio do espalhamento Rayleigh forçado. Apresentaremos uma breve descrição dos elementos teóricos que formam a essência da termodifusão, bem como nossos resultados experimentais, os quais serão comparados ao modelo de Carnahan-Starling, válido para fluidos em baixas concentrações. Ainda, o modelo nos permitiu obter a compressibilidade osmótica [24, 52] e o coeficiente Soret de nanocolóides magnéticos.



## 4.2 Transporte de Nanopartículas em Solvente sob ação de um Gradiente de Temperatura

O princípio de um experimento de espalhamento Rayleigh forçado é baseado no fenômeno da Termodifusão [125, 126]. Esse fenômeno é observado quando partículas se movimentam no fluido ao serem submetidas à aplicação de um gradiente de temperatura. Em nossas dispersões coloidais magnéticas, cada nanopartícula é localmente submetida a uma força  $\vec{F}/n$ , onde  $n$  é o número de nanopartículas por unidade de volume. Esta força é resultado de ambas as forças provenientes de um gradiente de pressão osmótica  $\vec{\nabla}\Pi$  e de uma força térmica efetiva  $\vec{f}_{th}$ . A força térmica efetiva é proporcional ao gradiente de temperatura  $\vec{\nabla}T$  e resulta de íons e moléculas de água localizados nas vizinhanças da nanopartícula, podendo ser expressa em termos da energia térmica  $k_B T$ . Assim, podemos escrever a força térmica efetiva  $\vec{f}_{th}$  da seguinte forma:

$$\vec{f}_{th} = k_B T S_{T,0} \vec{\nabla}T, \quad (4.1)$$

onde  $S_{T,0}$  é o coeficiente Soret na diluição infinita ( $n = 0$ ) e caracteriza a capacidade de uma única partícula se deslocar sob ação do gradiente de temperatura. Dessa forma, a força atuando no sistema é dada por:

$$\vec{F} = \vec{\nabla}\Pi + n\vec{f}_{th} = \vec{\nabla}\Pi + nk_B T S_{T,0} \vec{\nabla}T. \quad (4.2)$$

Em dispersões coloidais, o fluxo de massa é expresso em termos do coeficiente de fricção viscosa, podendo ser escrito como:

$$\vec{J}_m = -\frac{\vec{F}}{\zeta_{visc}} = -\frac{1}{\zeta_{visc}} [\vec{\nabla}\Pi + nk_B T S_{T,0} \vec{\nabla}T], \quad (4.3)$$

$$\vec{J}_m = -\frac{\vec{F}}{\zeta_{visc}} = -\frac{1}{\zeta_{visc}} \left[ \frac{\partial \Pi}{\partial n} \vec{\nabla} n + \left( \frac{\partial \Pi}{\partial T} + nk_B T S_{T,0} \right) \vec{\nabla} T \right]. \quad (4.4)$$

Resumidamente, combinando os gradientes  $\vec{\nabla} n$  e  $\vec{\nabla} T$  na equação 4.4 é possível obter o coeficiente de difusão de massa  $D_m$ , o coeficiente de difusão térmica  $D_T$ , e o coeficiente Soret  $S_T$  quando introduzimos a fração volumétrica em nanopartícula  $\phi = nV_{NP}$  e a compressibilidade osmótica expressa por:

$$\chi = k_B T \left( \frac{\partial(\Pi V_{NP})}{\partial \phi} \right)^{-1}. \quad (4.5)$$

Dessa forma em um referencial onde o solvente é fixo, o fluxo de massa é dado por:

$$\vec{J}_m = -D_m \vec{\nabla} n - n D_T \vec{\nabla} T = -D_m (\vec{\nabla} n + n S_T \vec{\nabla} T), \quad (4.6)$$

onde

$$D_m = \frac{1}{\zeta_{visc}} \left( \frac{\partial \Pi V_{NP}}{\partial \phi} \right) = \frac{1}{\zeta_{visc}} \left( \frac{k_B T}{\chi} \right), \quad (4.7)$$

$$D_T = \frac{k_B T}{\zeta_{visc}} \left[ \frac{1}{\phi k_B T} \frac{\partial \Pi V_{NP}}{\partial T} + S_{T,0} \right] = S_T D_m. \quad (4.8)$$

Levando em conta o fato de que o solvente também se move, se faz necessário normalizar as equações 4.7 e 4.8 por um fator  $1/(1 - \phi)$  assim, as equações 4.7 e 4.8 passam a ser respectivamente escritas da seguinte forma:

$$D_m = \frac{1}{(1-\phi)} \frac{1}{\zeta_{visc}} \frac{k_B T}{\chi}, \quad (4.9)$$

$$D_T = \frac{1}{(1-\phi)} \frac{k_B T}{\zeta_{visc}} \left[ \frac{1}{\phi k_B T} \frac{\partial(\Pi V_{NP})}{\partial T} + S_{T,0} \right] = S_T D_m. \quad (4.10)$$

Assim, a expressão para o coeficiente Soret pode ser obtida à partir da razão  $S_T = D_T/D_m$ , sendo escrita como:

$$S_T = \chi \left[ \frac{1}{\phi k_B T} \frac{\partial(\Pi V_{NP})}{\partial T} + S_{T,0} \right]. \quad (4.11)$$

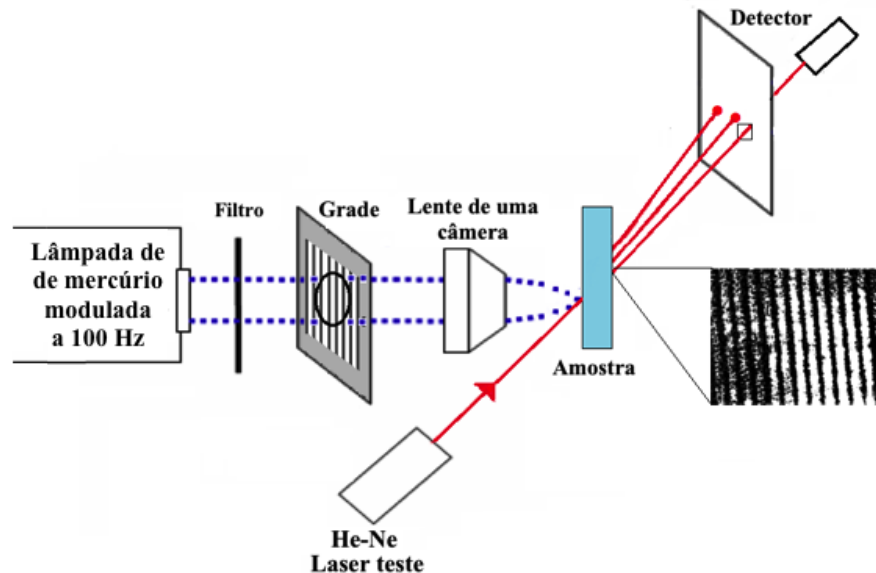
onde o termo entre colchetes da equação 4.11 é idêntico ao termo entre colchetes do coeficiente de difusão térmica (equação 4.8).

## 4.3 Experimento de Espalhamento Rayleigh Forçado

### 4.3.1 Dispositivo de Imagem por uma Grade

Na figura 4.3 podemos observar a montagem do experimento de espalhamento Rayleigh forçado. No experimento dentre os vários componentes existentes, utilizamos um laser He-Ne de comprimento de onda  $\lambda = 632,8$  nm. É o feixe deste laser “teste” que terá a intensidade difratada no curso do experimento. Outro componente utilizado é uma lâmpada de mercúrio Hg modulada na frequência de 100 Hz. O feixe de luz proveniente da lâmpada de mercúrio passa através de um filtro UV, ilumina uma grade atingindo a amostra ao mesmo tempo que o feixe do laser He-Ne “teste”. A imagem da grade se forma na amostra, podendo ser observadas em um detector franjas claras e escuras com a ajuda de uma

objetiva de uma câmera, a qual podemos abrir ou fechar para realizar ou não a imagem da grade na amostra. O feixe do laser “teste” é então difratado e com a ajuda de um fotomultiplicador medimos a intensidade difratada de primeira ordem.



**Figura 4.3:** Montagem experimental para realização de medidas de espalhamento Rayleigh forçado.

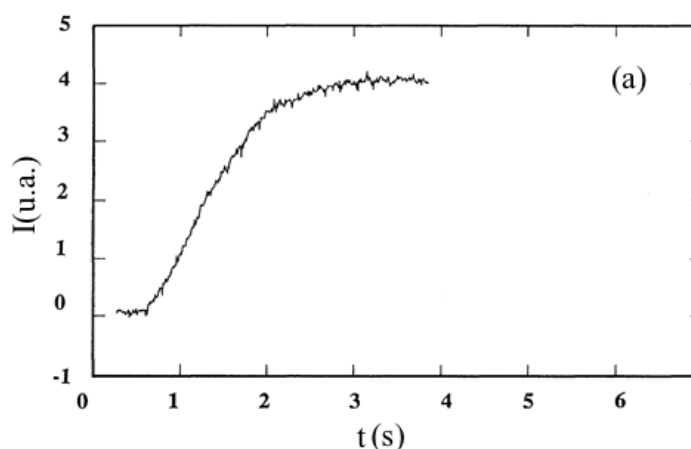
Durante a realização dos experimentos de FRS, as amostras são colocadas em um porta amostra formado por duas lâminas de quartzo com algumas dezenas de micrômetro de profundidade.

#### 4.3.2 Medida do Coeficiente de Difusão de Massa

O fenômeno de difusão de massa forçado é um exemplo de transporte de matéria, onde um soluto (por exemplo partículas) é movimentado no fluido em razão da aplicação de um gradiente de temperatura [135]. Nesse movimento, as partículas saem de regiões de mais elevada concentração em partículas e vão para regiões de baixa concentração,

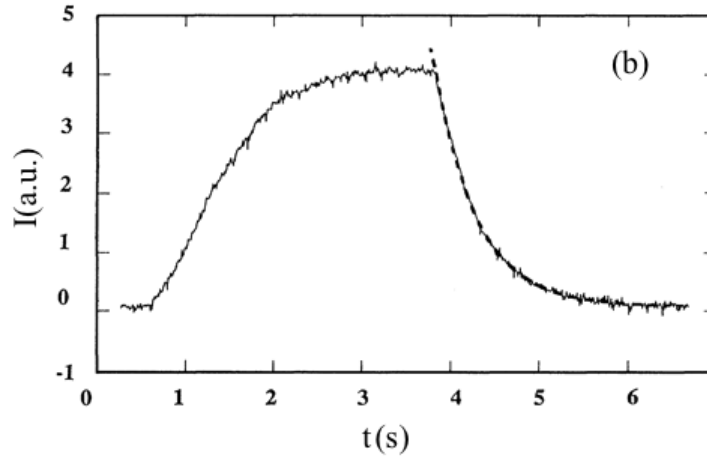
equilibrando portanto a concentração total da amostra. Nosso dispositivo de espalhamento Rayleigh forçado permite medir a difusão translacional de partículas em nanocolóides magnéticos. A técnica no entanto não é adequada para investigar a dinâmica de nanocolóides em fase vítrea [135], pois a alta viscosidade impede a formação de um gradiente de concentração, necessário para a realização da medida.

O perfil da evolução da intensidade do laser “teste” difratado em primeira ordem, obtida durante os experimentos de FRS para ferrofluido à base de maguemita, é mostrado na figura 4.4 (a) [133]. Na figura, o aumento da intensidade corresponde a evolução da concentração em partículas. As flutuações observadas na concentração da amostra são causadas pela formação e a rápida destruição do gradiente de temperatura.



**Figura 4.4 (a):** Representação da intensidade do laser He-Ne, difratada em primeira ordem [133].

Ainda durante os experimentos, quando desligamos a lâmpada de mercúrio Hg, ocorre o desaparecimento das heterogeneidades de temperatura na amostra e conseqüentemente observamos a relaxação da intensidade difratada em primeira ordem que decai exponencialmente, conforme observado na figura 4.4 (b) para a mesmo ferrofluido mencionado.



**Figura 4.4 (b):** Representação do decaimento exponencial da intensidade do laser He-Ne, após desligar a lâmpada de mercúrio [133].

De fato, como não há mais a presença do gradiente de temperatura  $\vec{\nabla}T$ , a equação 4.6 é escrita em termos do gradiente de concentração, representado por:

$$\vec{J}_m = -D_m \vec{\nabla}n. \quad (4.12)$$

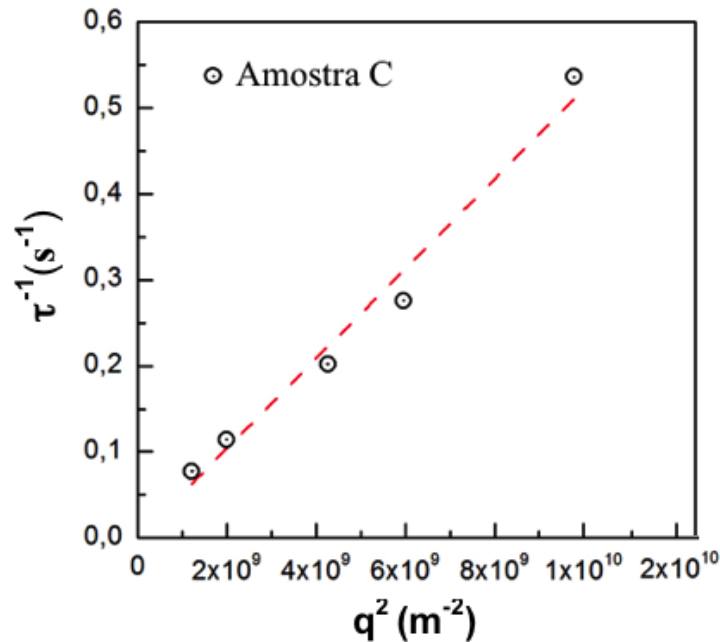
Para a determinação precisa do coeficiente de difusão de massa  $D_m$ , a intensidade difratada em primeira ordem necessita ser corrigida, pois existe a contribuição do ruído incoerente, o qual pode ser eliminado utilizando a seguinte equação:

$$I = I_0 + Ae^{(-\frac{t}{\tau})}, \quad (4.13)$$

onde o tempo de relaxação é dado por  $\tau^{-1} = 2D_m q^2$  e o vetor de onda do padrão de interferência é  $q = 2\pi/\Lambda$ , sendo  $\Lambda$  a periodicidade espacial da grade.

Após a eliminação do ruído incoerente, a curva de intensidade difratada em primeira ordem pode ser ajustada por uma equação exponencial de ordem 1, onde é possível obter o tempo de relaxação  $\tau$  da amostra. O inverso do tempo de relaxação em função do vetor de onda  $q$ , como mostrado na figura 4.5, nos permite obter o valor

correspondente ao coeficiente de difusão de massa  $D_m$ , através do ajuste dos resultados experimentais utilizando uma simples equação da reta.



**Figura 4.5:** Representação do inverso do tempo de relaxação em função do vetor de onda para a amostra C (nanocolóide magnético à base de ferrita de  $MnFe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$ ),  $pH = 3$  e  $\phi = 3,77\%$ .

Para a amostra da figura 4.5, encontramos um coeficiente de difusão de massa da ordem de  $D_m = 2,6 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ .

#### 4.3.3 Medida do Coeficiente Soret

Para medir o coeficiente Soret  $S_T$  de uma determinada amostra, é necessário estudar a resposta desta amostra submetida a iluminação periódica por uma lâmpada de mercúrio Hg. Nesse processo, é necessário distinguir no sinal da intensidade difratada, parte do sinal devido ao gradiente de concentração dado pela superposição de ambas modulações térmicas e de concentração em nanopartículas. Dessa forma, a intensidade

difratada em primeira ordem é escrita em termos dos índices de refração sendo dada por [136]:

$$I_{1,0}^{diff} \propto \left( |\text{sen}(\omega t)| - \frac{2}{\pi} \frac{\partial n' / \partial T}{\partial n' / \partial \phi} \phi S_T \right)^2. \quad (4.14)$$

A equação 4.14 permite definir a intensidade difratada em dois extremos. A primeira intensidade difratada denominada  $I_{\Phi} = I_{(1,0)}^{diff}$  para  $|\text{sen}(\omega t)| = 0$  é gerada devido a um gradiente de concentração, isto é, quando a intensidade da lâmpada de mercúrio é nula. A segunda intensidade difratada denominada  $I_{T\Phi} = I_{(1,0)}^{diff}$  para  $|\text{sen}(\omega t)| = 1$  é proveniente de ambos gradiente de temperatura e concentração. Assim o coeficiente Soret, que traduz a migração das partículas induzida pela aplicação de um gradiente térmico, é associado às variações dos índices de temperatura e de concentração, sendo então obtido por:

$$\phi S_T = \frac{\pi}{N_F} \frac{\sqrt{I_{\Phi}}}{\sqrt{I_{\Phi}} - \sqrt{I_{T\Phi}}}, \quad (4.15)$$

onde  $N_F = -\frac{\partial n' / \partial \phi}{\partial n' / \partial T}$  é o termo que corresponde a influência da variação do índice de refração em função da concentração e da temperatura, sendo considerado como um fator de calibração.

#### 4.3.4 Medida do Índice de Refração em função da Temperatura e da Concentração - Modelo

Em medidas de espalhamento Rayleigh forçado, como estamos interessados em determinar o coeficiente Soret de nanocolóides magnéticos, precisamos conhecer o valor do índice de refração em função da temperatura e da concentração em partículas, já que as



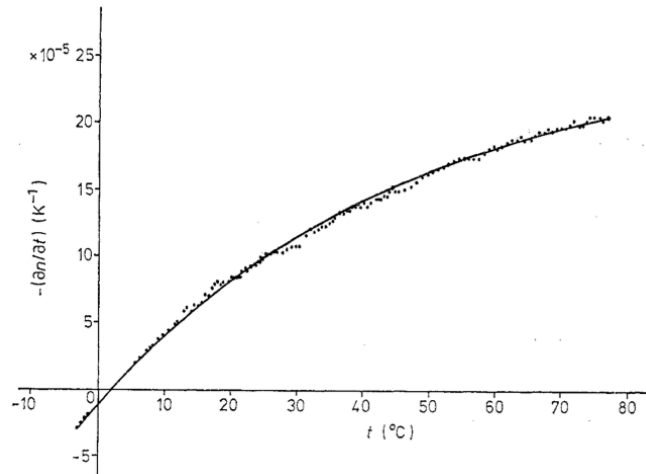
variações de temperatura e concentração  $\phi$  modificam o índice de refração da amostra. Não somente o índice de refração das nanopartículas, mas o índice do solvente necessita ser verificado, pois por menor que seja seu valor pode influenciar os resultados do coeficiente Soret. Os nanocolóides investigados neste trabalho foram elaborados em água à pH = 2,5 e 3, condição para a qual podemos garantir a estabilidade do colóide.

Para este trabalho, foram utilizados dois modelos teóricos; um para o índice de refração da água e o outro para as nanopartículas magnéticas. O modelo teórico para o índice de refração da água foi elaborado por G. Abbate e colaboradores [137]. Para isto, foram realizadas medidas experimentais do índice de refração da água no intervalo de temperatura de - 3°C a 80°C à pressão de 1 atm, utilizando um refratômetro conforme descrito na literatura [138], onde foi possível avaliar a evolução de  $\partial n/\partial T$  em função da temperatura. À partir de uma série de medidas experimentais, foi determinado a seguinte equação:

$$-\frac{\partial n}{\partial T} = B \left[ 1 - \exp\left(\frac{T - T_0}{T_k}\right) \right], \quad (4.16)$$

onde  $B = 26,2 \times 10^{-5} K^{-1}$ ,  $T_0 = 2,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_k = 48,5 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T$  é a temperatura ambiente também em graus Celsius. Os valores descritos foram obtidos pelo melhor ajuste da curva.

A figura 4.6 ilustra o comportamento da variação do índice de refração em função da temperatura para a água [137]. Observamos que os dados experimentais são melhor ajustados pela equação 4.16 nas regiões de alta e baixa temperatura, enquanto que na região entre 25 a 50°C, há uma leve discrepância dos pontos experimentais. Estas discrepâncias já foram observadas em outros trabalhos [139] e são ocasionadas devido a presença de anomalias em algumas propriedades térmicas de água.



**Figura 4.6:** Variação do índice de refração em função da temperatura para a água. Os pontos pretos são os dados experimentais e a linha contínua representa o ajuste utilizando a equação 4.16 [137].

Neste trabalho, medimos diretamente o índice de refração da água e utilizando a equação 4.16, é possível determinar a taxa de variação do índice de refração em função da temperatura. Assim para obter  $n(T)$ , a equação 4.16 pode ser resolvida por uma simples integral, passando a ser escrita da seguinte forma:

$$n(T) = -B \left[ T + T_k \exp \left( -\frac{T - T_0}{T_k} \right) + C_0 \right], \quad (4.17)$$

onde  $C_0$  é a constante de integração podendo ser obtida à partir do valor do índice de refração à temperatura ambiente.

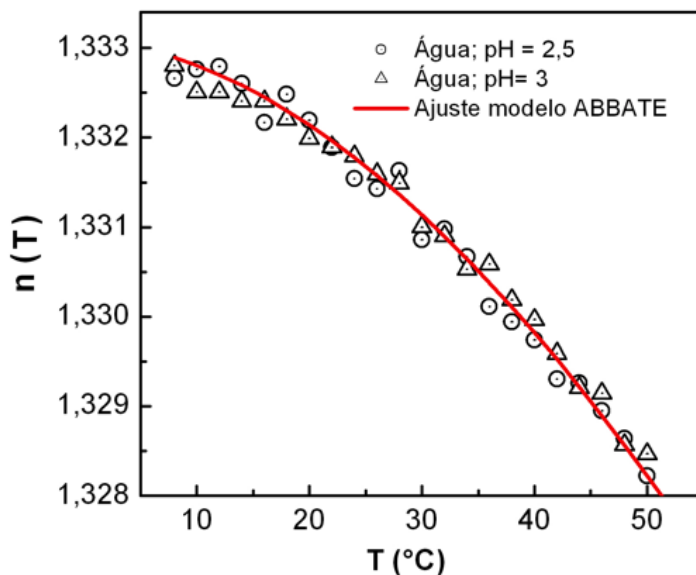
O índice de refração obtido durante os experimentos necessita ser corrigido pelo fato de existir outros comprimentos de ondas indesejáveis provenientes das lâmpadas do laboratório. Dessa forma para a correção, fazemos uso de uma equação que leva em conta o índice de refração obtido no comprimento de onda  $\lambda_D = 589,3$  nm, correspondente a linha espectral  $D$  do sódio, bem como as linhas espectrais  $C$  ( $\lambda_C = 486,3$  nm) e  $F$  ( $\lambda_F = 656,3$  nm) do átomo de hidrogênio. Assim, a equação que irá corrigir o índice de refração é dado por:

$$n = \langle n \rangle + X \left( \frac{\lambda - \lambda_D}{\lambda_F - \lambda_C} \right), \quad (4.18)$$

onde  $n$  é o índice de refração obtido para o comprimento de onda  $\lambda = 632 \text{ nm}$  e  $\langle n \rangle$  é a média do índice de refração e  $X$  é a dispersão da luz.

Para a realização dos experimentos do índice de refração da água em função da temperatura, seu pH foi ajustado para o mesmo valor do pH dos nanocolóides magnéticos, isto é, pH = 2,5 e 3. As medidas foram realizadas em um refratômetro universal da marca OPL n° 841 - série C. Este aparelho de medidas óticas é composto por prismas e oculares onde aplicamos diretamente a lei de Snell-Descartes para a refração, afim de obter o índice de refração de amostras líquidas ou sólidas no intervalo de 1,3 a 1,7, além da dispersão da luz com precisão de  $\pm 1,5 \times 10^{-4}$ .

Inicialmente a temperatura é controlada através de um sistema composto por mangueiras por onde circula água. Quando a temperatura desejada é atingida, uma gota da amostra é colocada sobre o prisma e através da ocular observa-se o ângulo limite de refração. A figura 4.7 apresenta o resultado do índice de refração em função da temperatura para a água.



**Figura 4.7:** Índice de refração da água. A linha sólida representa o ajuste obtido utilizando a equação 4.17.

Os valores dos índices de refração obtidos, foram corrigidos pela equação 4.18 e estão em boa concordância com o modelo de G. Abbate. Este fato indica que o modelo pode ser usado por amostras que utilizam a água como solvente, independentemente do pH, bem como nos modelos envolvendo análises do coeficiente Soret.

O segundo modelo teórico utilizado neste trabalho foi elaborado por D. A. G. Bruggeman [140] para sistemas complexos no nosso caso, as dispersões coloidais magnéticas. O modelo nos permitiu realizar as análises do coeficiente Soret. Em sistemas constituído por meios heterogêneos, não podemos considerar a interação da radiação com a partícula individualmente. Quando o tamanho das partículas são menores do que o comprimento de onda da radiação incidente, o sistema é tratado como um único meio, caracterizado por a constante dielétrica efetiva [141]. Há várias teorias da literatura que abordam o problema do cálculo da constante dielétrica efetiva para as amostras que são compostas de materiais heterogêneos [142].

O modelo de Bruggeman descreve as propriedades óticas dos materiais compostos (dois diferentes materiais na dispersão) quando eles apresentam uma grande quantidade de partículas distribuídas num meio homogêneo sob campo efetivo  $E_0$ . Assim, o modelo é dado pela seguinte equação [140]:

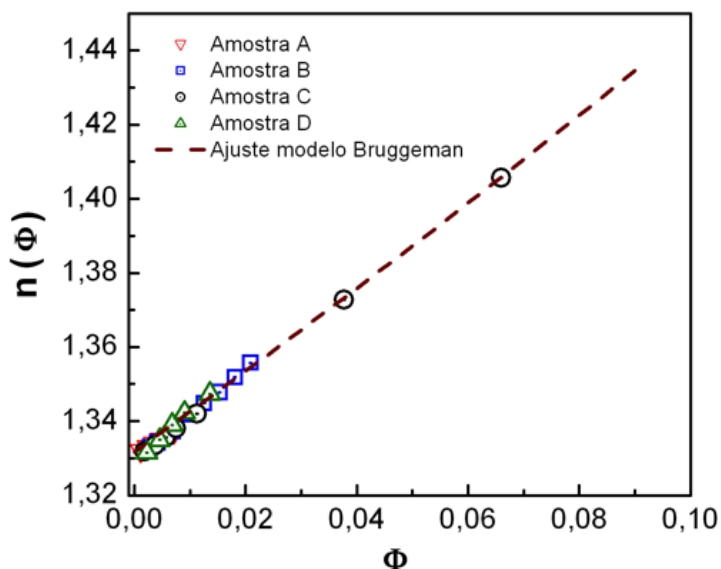
$$(1 - \phi) \frac{\epsilon_s - \epsilon_{eff}}{\epsilon_s + 2\epsilon_{eff}} + \phi \frac{\epsilon_p - \epsilon_{eff}}{\epsilon_p + 2\epsilon_{eff}} = 0, \quad (4.19)$$

onde  $\epsilon_{eff}$  é a constante dielétrica eficaz do composto,  $\epsilon_s$  é a constante dielétrica o solvente e  $\epsilon_p$  é a constante dielétrica da partícula. Em nossas análises, precisamos da constante dielétrica eficaz, a qual pode ser obtida resolvendo a equação 4.19 sendo escrita da seguinte forma:

$$\epsilon_{eff} = \frac{1}{4}(2\epsilon_s - \epsilon_p) - \frac{3}{4}\phi(\epsilon_s - \epsilon_p) + \frac{1}{4}\sqrt{(2\epsilon_s + \epsilon_p)^2 - 6\phi(2\epsilon_s - \epsilon_p)(\epsilon_s - \epsilon_p) + 9\phi^2(\epsilon_s - \epsilon_p)^2}, \quad (4.20)$$

onde o índice de refração da partícula pode ser obtido pela relação  $n_p = \sqrt{\epsilon_{eff}}$ .

Os índices de refração de nanocolóides magnéticos à base de nanopartículas de ferritas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , foram medidos no mesmo refratômetro utilizado para os experimentos realizados com água. Durante o experimento a temperatura foi mantida constante e igual a 25 °C. A figura 4.8 mostra a evolução do índice de refração em função da concentração em partículas para nossas amostras.



**Figura 4.8:** Índice de refração em função da concentração em partículas para os nanocolóides magnéticos investigados.

No resultado, observamos que os valores experimentais obtidos são comparáveis ao modelo teórico de Bruggeman. Assim, podemos utilizar o modelo em nossas análises, na determinação do coeficiente Soret.

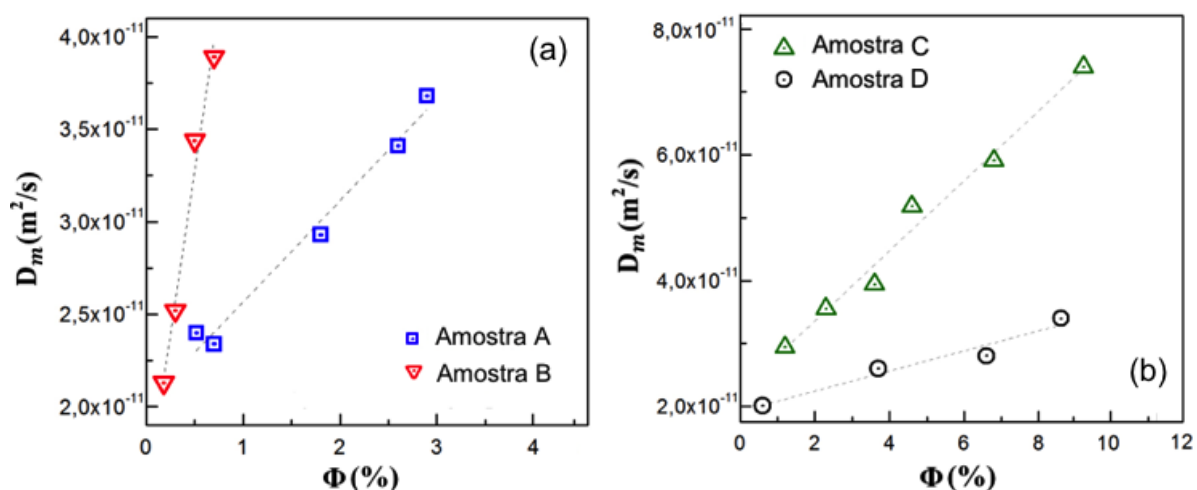
#### 4.4 Resultados

À partir desta seção, apresentaremos os resultados experimentais obtidos através das medidas de espalhamento Rayleigh forçado em nanocolóides magnéticos em ausência de campo magnético. Conforme descrito no capítulo 2, as amostras nomeadas A e B são

referentes à nanopartículas à base de ferritas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , sendo que os parâmetros físicos - químicos para a amostra A são  $\text{pH} = 3$  e  $I = 10^{-3}$  mol/L e para a amostra B são  $\text{pH} = 2,5$  e  $I = 3,1 \times 10^{-3}$  mol/L. O outro conjunto de amostras estudadas contém amostras nomeadas C e D, as quais são referentes às nanopartículas de ferritas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , onde a amostra C têm  $\text{pH} = 3$  e  $I = 10^{-3}$  mol/L e a amostra D têm  $\text{pH} = 2,5$  e  $I = 3,1 \times 10^{-3}$  mol/L. Será apresentado também, os resultados em ferrofluidos à base de nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ácidas e citratadas.

#### 4.4.1 Coeficiente de Difusão de Massa em função da Concentração em Partículas

Os coeficientes de difusão de massa  $D_m$  em função da concentração em partículas para os nanocolóides magnéticos investigados, estão apresentados nas figuras 4.9 (a) e (b). Eles foram obtidos conforme apresentado na subseção 4.3.2. Estes mostram um comportamento linear o qual também é observado para ferrofluidos citratados [135]. O coeficiente  $D_m$  aumenta com a concentração, indicando uma repulsão entre partículas e a inclinação da reta é resultado de ambas interações termodinâmicas e hidrodinâmicas.



**Figura 4.9 (a) e (b):** Coeficiente de difusão de massa  $D_m$  em função da concentração em partículas. (a) para as amostras A e B com  $\text{pH} = 3$  e  $2,5$  respectivamente e (b) para as amostras C e D com  $\text{pH} = 3$  e  $2,5$  respectivamente.

O coeficiente de difusão obtido pela extrapolação em  $\phi = 0$  fornece informações sobre o tamanho hidrodinâmico dos objetos em solução, sendo que este tamanho pode ser obtido pela fórmula de Stokes dada por [143]:

$$D_{m,0} = \frac{k_B T}{\zeta_{visc}(\phi=0)} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h}, \quad (4.21)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do fluido e  $R_h$  é o raio hidrodinâmico dos objetos em solução. A tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos para as amostras investigadas.

Amostra	$D_{RX}$ (nm)	$D_0 \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	$R_h$ (nm)
A	6,5	1,52	14
B	12,6	2,02	10,5
C	7,0	1,92	11
D	10,4	2,25	9,5

**Tabela 4.1** Parâmetros obtidos para as amostras investigadas.

Observamos que o raio hidrodinâmico é da mesma ordem de grandeza para as quatro amostras. Ainda este é independente do tamanho das partículas (ver na tabela 4.1 o valor variável de  $D_{RX}/2$ ) e do material que compõe a partícula. O raio hidrodinâmico é também de 2 a 4 vezes maior que o raio cristalino  $D_{RX}/2$ . A determinação do raio hidrodinâmico corresponde ao espaço global ocupado pelos objetos em suspensão no líquido. Nesse sentido, parece razoável obter um tamanho hidrodinâmico maior que o tamanho cristalino. Mas esta medida é também sensível à presença de aglomerados e à polidispersão do sistema [6, 144].

Particularmente na referência [144], as relações entre tamanho hidrodinâmico e tamanho magnético foram exploradas experimentalmente por relaxação da birrefringência magnética em amostras de ferrofluidos elaborados em meio básico e polidispersos em tamanho. Resultados comparáveis aos encontrados aqui foram obtidos nesta referência. De um modo geral, um raio hidrodinâmico da mesma ordem de grandeza do raio de giro é

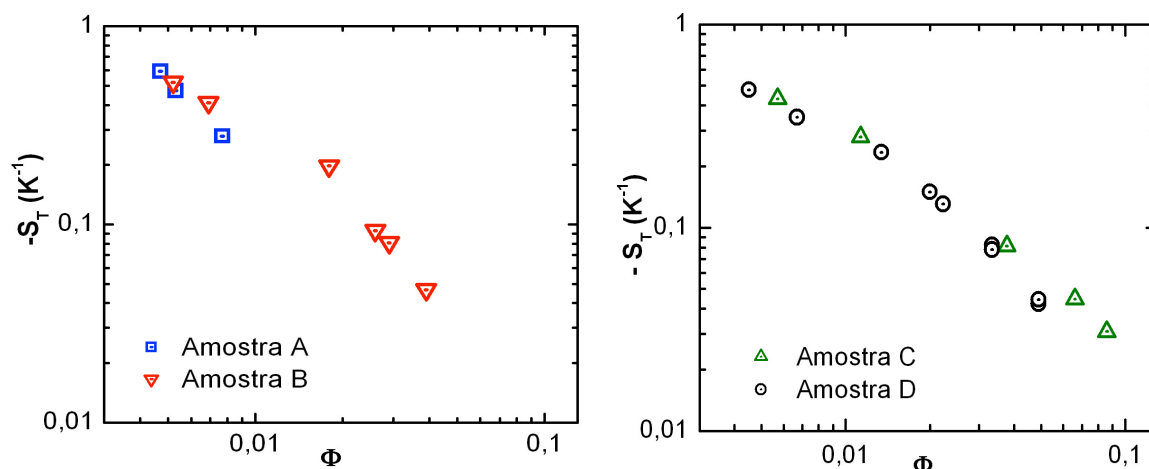
esperado. Este é o caso das amostras A e C de menor diâmetro de raios X, que foram investigadas por medidas de SAXS. Observamos que o coeficiente de difusão das amostras B e D nos fornece resultados próximos e comparáveis, tanto do ponto de vista do  $D_{m,0}$  como aqueles obtidos para nanopartículas de maguemita com concentração de citrato livre 0,03 M [144].

#### 4.4.2 Coeficiente Soret em função da Concentração em Partículas

Antes da apresentação dos resultados do coeficiente Soret para nanocolóides magnéticos, é necessário conhecer as condições físico-químicas das amostras, pois o coeficiente Soret depende fortemente de parâmetros tais como temperatura, concentração em partículas, modo de estabilização, força iônica, pH, etc. Nesse sentido, nossas amostras correspondem a nanocolóides magnéticos estabilizados eletrostaticamente em meio aquoso ácido. Os mecanismos de criação da carga superficial foram apresentados no capítulo 2 e resultam de equilíbrio ácido base entre a superfície das nanopartículas e o seio da solução. A densidade de carga é positiva (grupo superficial  $MOH_2^+$ ) em pH ácido e negativa (grupo superficial  $MO^-$ ) em pH básico.

As figuras 4.10 (a) e (b), apresentam os resultados experimentais do coeficiente Soret em função da concentração de partículas para os nanocolóides magnéticos ácidos preparados para este trabalho. Nossas amostras absorvem fortemente a radiação da lâmpada de mercúrio e do laser He-Ne mesmo se em menor escala. É provavelmente a razão pela qual conseguimos efetuar medidas em concentração menores quando comparado com nanocolóides à base de nanopartículas de maguemita [135]. Em nossos resultados encontramos um coeficiente Soret negativo para todas as amostras investigadas. Isto corresponde à migração das partículas das regiões frias em direção às regiões quentes, caracterizando portanto nanopartículas termofílicas.





**Figura 4.10 (a) e (b):** Em a) Coeficiente Soret em função da concentração em partículas para nanocolóides à base de nanopartículas de ferritas de  $CoFe_2O_4@ \gamma - Fe_2O_3$  para a amostra A pH = 3 e amostra B pH = 2,5. b) nanocolóides à base de nanopartículas de ferritas de  $MnFe_2O_4$  para a amostra C pH = 2,5 e amostra D pH = 3.

O sinal da carga de superfície das nanopartículas sondadas aqui, não têm influência sobre o sinal do coeficiente Soret, pois para ferrofluidos à base de nanopartículas de maguemita citratada da referência [135], a densidade superficial de carga das nanopartículas é negativa e elas apresentam um coeficiente Soret negativo, como o de nossos nanocolóides à base de nanopartículas com densidade superficial de carga positiva. Dessa forma, vemos que o coeficiente Soret não é governado pelo sinal da carga de superfície das partículas. No entanto, o coeficiente Soret pode depender de outros fatores como por exemplo: o tamanho da molécula carregada na superfície das partículas [129], a força iônica, a natureza dos contra-íons, etc.

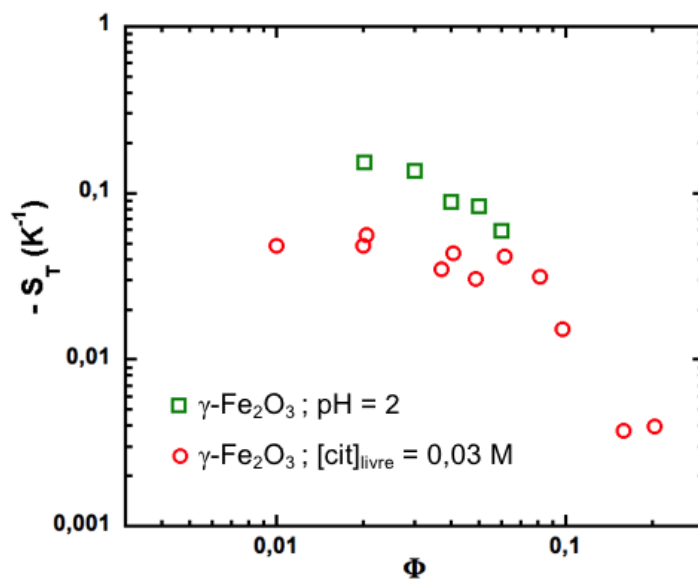
## 4.5 Discussão

### 4.5.1 Comparação do Coeficiente Soret das amostras de Maguemita Ácidas e Citratadas

As medidas para a obtenção do coeficiente Soret de ferrofluidos à base de nanopartículas de  $\gamma - Fe_2O_3$  em duas diferentes condições de estabilização, foram realizadas

por Guillaume Mériquet (UPMC). A primeira condição de estabilização é em  $\text{pH} = 7$  na concentração de citrato livre  $[\text{cit}]_{\text{free}} = 0,03 \text{ M}$  [135]. Nestas condições, a densidade superficial de carga das partículas é assegurada pela adsorção de íons de citrato, compensados por íons de sódio. Já a segunda condição de estabilização das nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  corresponde a condição de nanopartículas nativas, dispersas em meio ácido [145].

A figura 4.11 apresenta a evolução do coeficiente Soret obtido para os dois tipos de ferrofluidos apresentados. Observamos claramente uma diferença entre os dois modos de estabilização das partículas mesmo se por outros aspectos, estes são comparáveis [129].



**Figura 4.11:** Coeficiente Soret em função da concentração em partículas para ferrofluidos à base de nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , estabilizada em meio ácido ( $\text{pH} = 2$ , correspondente aos pontos experimentais na cor verde) [145] e por moléculas de citrato,  $[\text{cit}]_{\text{livre}} = 0,03 \text{ M}$  ( $\text{pH} = 7$  correspondente aos pontos experimentais na cor vermelha) [135].

Para ferrofluidos ácidos, o coeficiente Soret medido é muito maior do que o coeficiente Soret de ferrofluidos citratados, sobretudo se a concentração em partículas é baixa. Para um valor típico de fração volumétrica em torno de 2%, os valores do coeficiente Soret são da ordem de 3. Comparando estes valores com os das amostras investigadas neste trabalho do tipo  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , observamos

um valor típico de  $-S_T$  da ordem de  $0,2 \text{ K}^{-1}$ , obtido com fração volumétrica  $\phi = 2\%$  tanto para as nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  quanto para as nanopartículas com núcleos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Este resultado nos leva a entender que o coeficiente Soret não depende do núcleo da ferrita, mas depende fortemente do modo de estabilização e da concentração de partículas.

#### 4.5.2 Modelo de Carnahan-Starling para a Compressibilidade Osmótica e o Coeficiente Soret

##### a) Comparação do Modelo de Carnahan-Starling com a Compressibilidade Osmótica

Conforme já mencionado, as nanopartículas constituintes dos nanocolóides magnéticos deste trabalho são estabilizados por uma densidade superficial de carga positiva e esta produz uma forte repulsão eletrostática entre partículas. Neste caso, podemos descrever o sistema de nanopartículas carregadas por uma equação de estado definida pelo modelo de Carnahan-Starling [26] para um sistema de esferas duras. No modelo, a fração volumétrica  $\phi$  é substituída por uma fração volumétrica efetiva  $\phi_{eff}$ , que leva em conta o alcance das interações, incluindo a espessura da camada difusa  $\kappa^{-1}$  (comprimento de Debye). O volume da esfera  $V_{NP} = \pi/6 d_{NP}^3$  passa também a ser dado por  $\pi/6 (d_{NP} + 2\kappa^{-1})^3$  onde  $d_{NP}$  é o diâmetro da nanopartícula. Assim, podemos escrever a equação da pressão osmótica através do modelo de Carnahan-Starling da seguinte forma:

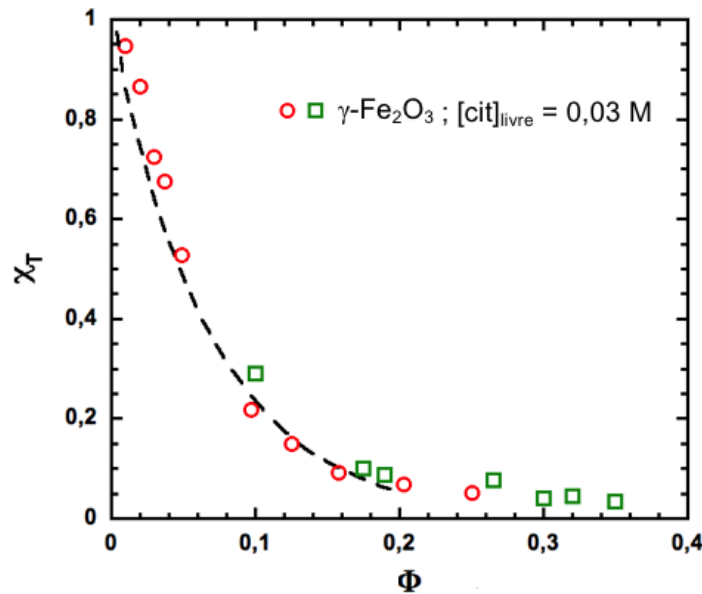
$$\Pi V_{NP} = k_B T \Phi Z_{CS}(\phi_{eff}) = k_B T \Phi \frac{1 + \phi_{eff} + \phi_{eff}^2 - \phi_{eff}^3}{(1 - \phi_{eff})^3}, \quad (4.22)$$

onde  $Z_{CS}(\phi_{eff})$  é o fator de compressibilidade e  $\phi_{eff} \sim \phi \left(1 + \frac{2\kappa^{-1}}{d_{NP}}\right)^3$ .

Dessa forma, o modelo de Carnahan-Starling para a compressibilidade osmótica escrita em função da fração volumétrica efetiva é dada por:

$$\chi_{CS}(\phi_{eff}) = \frac{k_B T}{\left(\frac{\partial(\Pi V_{NPP})}{\partial \phi}\right)_T} = \frac{(1 - \phi_{eff})^4}{1 + 4\phi_{eff} + 4\phi_{eff}^2 - 4\phi_{eff}^3 + \phi_{eff}^4}. \quad (4.23)$$

A figura 4.12 apresenta a compressibilidade osmótica em função da concentração em partículas para ferrofluidos à base de nanopartículas de maguemita na concentração de citrato livre  $[\text{cit}]_{\text{livre}} = 0,03 \text{ M}$ . Os dois ferrofluidos são à base do mesmo tipo de nanopartícula e foram elaborados na mesma concentração de citrato. A linha pontilhada representa o melhor ajuste obtido utilizando a equação 4.23. Para o ajuste dos pontos experimentais, utilizamos  $\phi_{eff} \sim 1,9\phi$ .

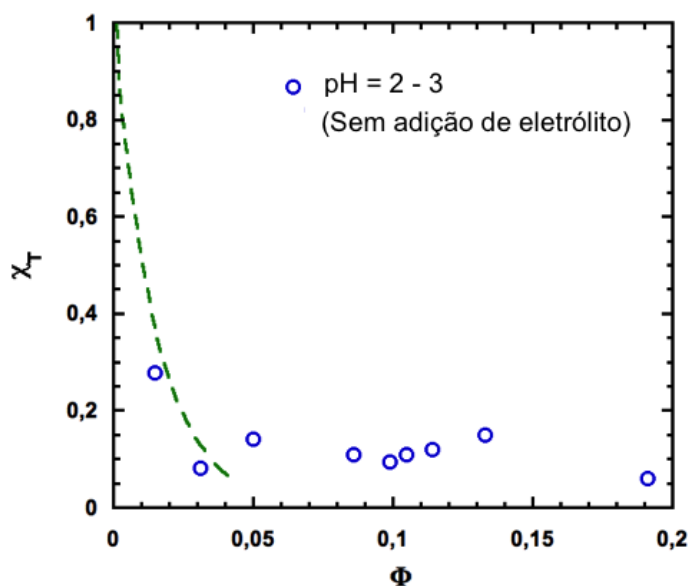


**Figura 4.12:** Compressibilidade osmótica determinada por medidas de SANS para dois ferrofluidos à base de nanopartículas de maguemita na mesma concentração de citrato livre 0,03 M. A linha pontilhada representa o melhor ajuste obtido pela equação 4.23 [24].

Para estes ferrofluidos, observamos que o ajuste pela equação 4.23 é válido até um  $\phi_{eff} \sim 0,34$ . Se diminuirmos a força iônica destas amostras para  $[\text{cit}]_{\text{livre}} = 0,003 \text{ M}$ , um valor em princípio da mesma ordem de grandeza que aquele correspondente às amostras de nanocolóides ácidos com  $\text{pH} = 2,5$  sem adição de eletrólito, o ajuste pode ser melhor obtido quando utilizamos  $\phi_{eff} = 3,4\%$  [145]. Para estes ferrofluidos citratados, o

sistema torna-se vítreo em frações volumétrica  $\phi > 31\%$ , mas o modelo de Carnahan-Starling já não é válido à partir de uma fração volumétrica em torno de 20%, pois o sistema está muito próximo da transição vítreo.

A compressibilidade osmótica para nanocolóides magnéticos elaborados em meio ácido (pH = 2 - 3) foi obtida e está apresentada na figura 4.13. No caso dos ferrofluidos ácidos, a equação 4.23 nos permite obter o melhor ajuste da compressibilidade osmótica, quando utilizamos uma fração volumétrica efetiva ainda maior, neste caso  $\phi_{eff} = 8,5\%\phi$ , valor que está bem acima dos apresentados para as amostras de ferrofluidos citratados. Os nanocolóides elaborados em meio ácido são fortemente repulsivos, muito mais do que os ferrofluidos apresentados na figura 4.12. Isto significa que talvez nossas amostras se tornam vítreo rapidamente, ainda em baixas concentrações, contrariamente ao resultado obtido para nanopartículas de maguemitita citratada. Podemos dizer que o modelo de Carnahan-Starling para ferrofluidos ácidos é válido até uma fração volumétrica de 4%, ao contrário dos ferrofluidos citratados, onde através do modelo, podemos ajustar os resultados até uma fração volumétrica de 20%.



**Figura 4.13:** Compressibilidade osmótica determinada por medidas de SAXS para amostras de nanocolóides magnéticos à base de diferentes ferritas (as apresentadas neste trabalho e na referência [101]). O melhor ajuste está representado pela linha pontilhada obtida pela equação [4.21]. A natureza da ferrita não influencia na compressibilidade osmótica.

b) Comparação do Modelo de Carnahan-Starling com o Coeficiente Soret

Em nanocolóides magnéticos a migração das partículas submetidas a um gradiente de temperatura nos fornece o coeficiente Soret  $S_T$ . A partir da equação 4.11, podemos obter o coeficiente Soret teórico utilizando o modelo de Carnahan-Starling apresentado na equação 4.22. A compressibilidade osmótica existente na equação 4.11, será escrita em termos da fração volumétrica efetiva. Assim derivando a pressão osmótica podemos escrever  $S_T$  da seguinte forma:

$$S_T = \chi_{CS}(\phi_{eff}) \left[ \frac{1}{\phi k_B T} \frac{\partial(\Pi V_{NP})}{\partial T} + S_{T,0} \right] \approx \chi_{CS}(\phi_{eff}) \left[ \frac{Z_{CS}(eff)}{T} + S_{T,0} \right], \quad (4.24)$$

onde  $\chi_{CS}(\phi_{eff})$  é a compressibilidade osmótica efetiva apresentada na equação 4.23.

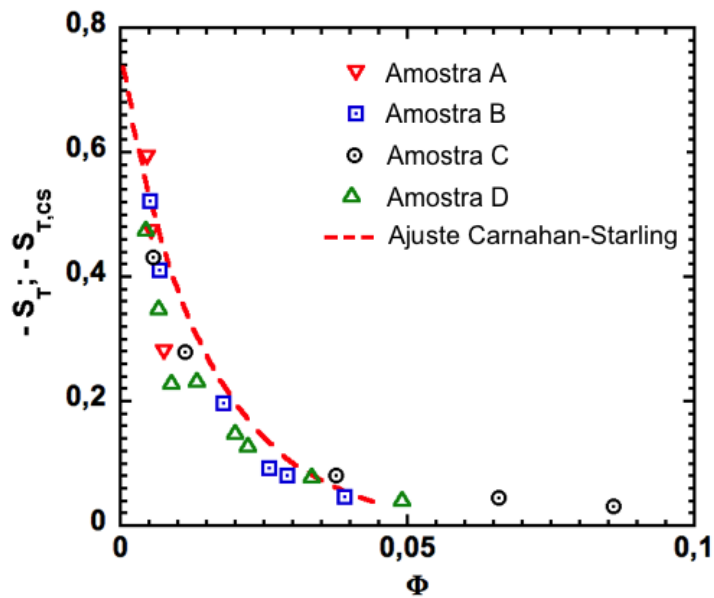
No caso em que a fração volumétrica  $\phi$  tende a zero,  $\chi_{CS}(\phi_{eff})$  e  $Z_{CS}(\phi_{eff})$  tendem a 1, e  $S_T$  tende a  $1/T + S_{T,0}$ . No caso de nossas amostras, os valores de  $S_T$  medidos são sempre muito maiores que  $1/T$  podendo então considerar que dessa forma:

$$S_T(\phi \rightarrow 0) = S_{T,0}. \quad (4.25)$$

e assim a expressão do coeficiente Soret teórico é escrito da seguinte forma:

$$S_T = S_{T,0} \chi_{CS}(\phi_{eff}) = S_{T,0} \frac{(1 - \phi_{eff})^4}{1 + 4\phi_{eff} + 4\phi_{eff}^2 - 4\phi_{eff}^3 + \phi_{eff}^4}. \quad (4.26)$$

A figura 4.14 apresenta o coeficiente Soret em função da concentração em partículas para todas amostras ácidas investigadas neste trabalho. Em nossos resultados, a linha pontilhada representa o melhor ajuste obtido utilizando a equação 4.26, onde utilizamos um  $\phi_{eff} = 8,5 \phi$ . O ajuste dos pontos experimentais fornece em média para todas as amostras um  $S_{T,0} = -0,75 \text{ K}^{-1}$ , valor que representa a capacidade de uma partícula se movimentar pela ação do gradiente de temperatura.



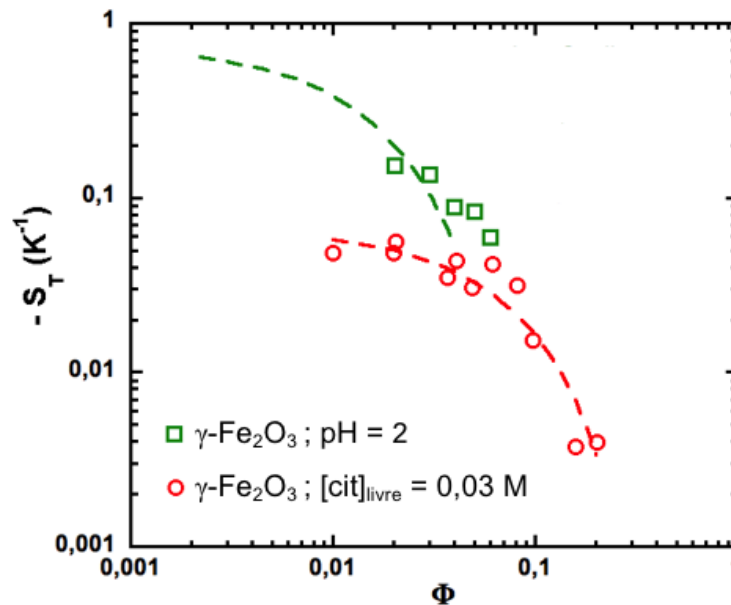
**Figura 4.14:** Ajuste do coeficiente Soret para as amostras A e B correspondente à nanocolóides à base de ferritas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , (pH = 3 e 2,5 respectivamente) e as amostras C e D referente à nanocolóides à base de ferritas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (pH = 3 e 2,5 respectivamente). A linha pontilhada representa o ajuste obtido pela equação 4.26.

Para as amostras ácidas, o modelo de Carnahan-Starling para o coeficiente Soret, permite ajustar os pontos experimentais até a fração volumétrica de 4%, conforme observado na figura 4.14. Esta observação está ligada ao fato de que os nanocolóides apresentados aqui à pH = 2,5 e 3, estão começando a se tornar sólidos (vítreo) à partir de uma concentração de aproximadamente 10% de acordo com os resultados de SAXS.

Entre 4% e 10% as amostras são fluidas onde ainda é possível fazer medidas para a obtenção do coeficiente Soret, mas torna-se muito difícil já em  $\phi = 8,5\%$ . As amostras são muito viscosas e começam provavelmente apresentar problemas de envelhecimento como observado em resultados publicado na literatura [146]. Os resultados apresentados aqui não são incoerentes com os resultados obtidos por SAXS para a amostra A ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e a amostra C ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), pois as medidas de SAXS destas amostras foram realizadas 2 anos antes das medidas para a obtenção do coeficiente Soret.

Realizamos também o ajuste do coeficiente Soret em ferrofluidos ácidos e citratados (à base de nanopartículas de maguemitita), conforme apresentado na figura 4.11.

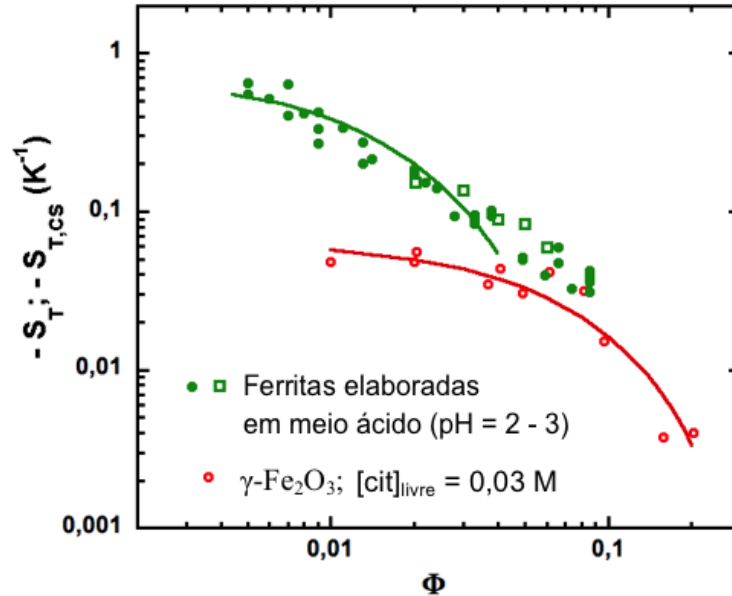
O resultado está apresentado na figura 4.15 onde a linha pontilhada está representando o melhor ajuste obtido pela equação 4.26. Para o ferrofluido ácido (pH = 2), utilizamos para o ajuste um  $\phi_{eff} = 8,5\phi$  e um  $S_{T,0} = -0,75 \text{ K}^{-1}$ . Com estes parâmetros foi possível ajustar os pontos experimentais até uma fração volumétrica em torno de 4%. Já para o ferrofluido citratado, utilizamos para o ajuste um  $\phi_{eff} = 1,9\phi$  e um  $S_{T,0} = -0,07 \text{ K}^{-1}$  o qual foi obtido pela extrapolação de  $S_T(\phi \rightarrow 0)$  conforme referência [135]. O modelo apresentado em 4.26, ajusta perfeitamente bem os pontos experimentais indo até a fração volumétrica de em torno de 20%. Ainda, observamos que o ferrofluido à pH = 2 se torna um sólido a partir de uma concentração em torno de 4,1% enquanto para o ferrofluido citratado, isto acontece em torno de 20%. Esta diferença observada está relacionada com o tipo de estabilização das nanopartículas.



**Figura 4.15:** Coeficiente Soret em função da concentração em partículas para ferrofluidos à base de nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , estabilizada em meio ácido (pH = 2, correspondente aos pontos experimentais na cor verde) [145] e por moléculas de citrato,  $[\text{cit}]_{\text{livre}} = 0,03 \text{ M}$  (pH = 7 correspondente aos pontos experimentais na cor vermelha) [135]. A linha pontilhada representa o melhor ajuste obtido pela equação 4.26. Para o ajuste dos pontos experimentais na cor verde, utilizamos um  $\phi_{eff} = 8,5\phi$  e um  $S_{T,0} = -0,75 \text{ K}^{-1}$ . Já os pontos experimentais na cor vermelha, foi ajustado utilizando um  $\phi_{eff} = 1,9\phi$  e um  $S_{T,0} = -0,07 \text{ K}^{-1}$ .



A figura 4.16 apresenta todos os resultados obtidos do coeficiente Soret para as amostras apresentadas neste trabalho. Na figura, observamos o bom acordo do modelo de Carnahan-Starling na região de fração volumétrica onde as amostras são fluidas.



**Figura 4.16:** Coeficiente Soret em função da concentração em partículas para todas as amostras investigadas: Ferrofluidos elaborados em meio ácido, pH = 2 - 3 (pontos experimentais na cor verde) e ferrofluidos à base de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  citratada ( $[\text{cit}]_{\text{livre}} = 0,03 \text{ M}$ , pontos experimentais na cor vermelha). A linha contínua representa o melhor ajuste obtido pela equação 4.26. Para o ajuste dos pontos experimentais na cor verde, utilizamos um  $\phi_{\text{eff}} = 8,5\phi$  obtendo um  $S_{T,0} = -0,75 \text{ K}^{-1}$ , e para os pontos experimentais na cor vermelha, foi utilizando um  $\phi_{\text{eff}} = 1,9\phi$  o que permitiu obter um  $S_{T,0} = -0,75 \text{ K}^{-1}$ .

Observamos principalmente que para as amostras elaboradas em meio ácido, as medidas para a obtenção do coeficiente Soret são possíveis além do limite de validade do modelo de Carnahan-Starling. É principalmente na região acima do limite de validade do modelo que as amostras de maguemita ácida da referência [135] foram exploradas. Já para os nanocolóides à base de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , o fato destas amostras absorverem muito mais a radiação da lâmpada de mercúrio e do laser

He-Ne, permitiu explorar os nanocolóides em baixas concentrações em partículas, exatamente onde o modelo de Carnahan-Starling se aplica.

## Conclusão Geral

Os objetivos desse trabalho tratavam inicialmente da investigação de uma via de auto-organização de nanopartículas magnéticas em ferrofluidos ácidos somente controlado pelo potencial de interação entre partículas. Sua modulação permite obter uma suspensão de duas fases líquidas ou ainda, iniciar uma agregação entre nanopartículas para induzir a formação de clusters de modo controlado. Em dispersões mais concentradas, a fase vítrea é motivo de interesse tanto do ponto de vista estrutural quanto pelas questões relativo ao comportamento magnético. Entretanto, o diagrama de fase de dispersões contendo nanopartículas “nativas”, dispersas em meio ácido graças a uma estratégia do tipo núcleo/coroa, é ainda pouco conhecido. É nesse contexto que propomos então investigar a estrutura local e a dinâmica de dispersões obtidas em condições físico-químicas controladas. Esses nanocolóides, sintetizados no laboratório do Grupo de Fluidos Complexos da UnB, são constituídos por nanocristais magnéticos à base de ferritas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dispersos em água à partir de um modo de estabilização que utiliza uma repulsão eletrostática entre partículas. Por meio do método de compressão osmótica, é o controle do pH e da força iônica da dispersão que fixa a posição no diagrama de fase  $\Pi \times \Phi$  dos nanocolóides magnéticos.

Durante esse trabalho, utilizamos os recursos de várias técnicas experimentais. Para ter acesso à organização das nanopartículas no líquido e relacionar o balanço de interações entre partículas com o estado macroscópico da dispersão coloidal, realizamos medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo - SAXS. As investigações

experimentais foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncroton – LNLS em ausência de campo magnético. Do ponto de vista da dinâmica, utilizamos o espalhamento Rayleigh forçado. As medidas foram realizadas no Laboratório PECSA da Université Pierre et Marie Curie (Paris-França) onde parte desse trabalho foi desenvolvido. Com essa técnica, modulações de concentração estão induzidas no seio do colóide por um método ótico. A imagem de uma grade no seio da solução cria modulações locais de temperatura que conduzem via efeito Soret, a uma migração de nanopartículas para regiões quentes ou frias dependendo da natureza da superfície destas.

Em regime diluído à  $\text{pH} = 2$  e força iônica imprecisa, a curva de SAXS obtida é corretamente ajustada por dois modelos que convergem pelas análises deduzidas. Por um lado, os resultados mostram que quando é utilizado um fator de forma correspondendo ao um conjunto de partículas esféricas polidispersas, o fator de estrutura extraído é de um sistema globalmente atrativo, onde coexistam partículas isoladas e pequenos clusters compostos de poucas partículas, provenientes da síntese. Por outro lado, uma abordagem que considera dois níveis arbitrários de estrutura, cada um descrito por uma função global de espalhamento, permite levar em conta as variações da intensidade espalhada. O primeiro nível descreve objetos espalhadores maiores compostos de algumas partículas esféricas com características de massa fractal e o segundo nível é associado às partículas esféricas polidispersas. Com ambos modelos, o número de partículas por clusters é inferior a 10, sendo maior no caso de nanocolóides à base de ferritas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

No caso das dispersões coloidais mais concentradas, à  $\text{pH} = 3$  e força iônica  $I = 10^{-3}$  mol/L, os fatores de estrutura são sempre extraídos utilizando fatores de forma correspondendo às nanopartículas esféricas polidispersas (seja utilizando a função global de espalhamento ou não). Isso conduz a uma primeira constatação: em dispersões concentradas, não há presença dos clusters de partículas como evidenciado em dispersões diluídas. Isso indica que os pequenos agregados, sempre com um número de partículas  $N_{cluster} < 10$ , são reversíveis. Os perfis dos fatores de estrutura extraídos são comparáveis e ambos são típicos de sistema globalmente repulsivo, com um pronunciado pico de correlação. Quando a concentração aumenta, as dispersões se tornam macroscopicamente sólidas mas não apresentam ordenamento de longo alcance. Esse comportamento é típico

do surgimento de uma fase vítrea. O limiar de transição ocorre em nossas amostras para frações volumétricas menores quando comparadas com amostras à base de nanopartículas de ferritas de cobalto e maguema citratadas, bem menos polidispersas. É provável que as amostras com menores frações volumétricas, 9,9% para a amostra à base de nanopartículas de ferritas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e 8,6% para as amostras à base de nanopartículas de ferritas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , já estejam próximas do limiar de transição líquido-sólido. A posição do máximo não se escala como  $\phi^{1/3}$  e a intensidade do máximo somente diminui, colapsando no caso das maiores concentrações. Consideramos dois modelos para ajustar as variações dos fatores de estrutura obtidos. Quando o fator de forma é dado por contribuições de fatores de forma de esferas ponderados por uma distribuição log-normal, o fator de estrutura correspondente é ajustado por um modelo que considera as distorções paracristalinas em sistemas cúbicos. Quando o fator de forma é descrito pela função global de espalhamento obtida por um sistema de esferas polidispersas, o fator de estrutura é calculado à partir de uma descrição semi-empírica das correlações entre partículas. O acordo entre os resultados experimentais e as simulações dos fatores de estrutura é melhor quando utilizamos a função global de espalhamento associada à descrição semi-empírica das correlações entre partículas. O fator de empacotamento é consistente com as fracas correlações ocorrendo em pequenas distâncias.

O Experimento de espalhamento Rayleigh forçado realizado neste trabalho é complementar à exploração estática da estrutura local dos nanocolóides magnéticos efetuada por SAXS, já que fornece informações dinâmicas sobre as dispersões investigadas. As medidas e as análises apresentadas no capítulo 4 permitem deduzir as seguintes conclusões:

1. Os resultados não dependem da composição química do núcleo das nanopartículas utilizadas, tanto para o coeficiente de difusão  $D_m$  quanto para o coeficiente Soret.
2. É impossível realizar medidas em dispersões com fração volumétrica maior que 8 % no caso das amostras ácidas aqui estudadas, um resultado que indica que quando as

medidas de espalhamento Rayleigh forçado foram realizadas, o sistema estava na fase vítrea além de 8%.

3. Esse limiar de “fração volumétrica vítrea” à partir do qual a amostra se torna vítrea é menor quando identificado por SAXS; entretanto as medidas de SAXS foram realizadas um ano mais cedo, com amostras que tinham acabadas de serem dialisadas. Quando as medidas de espalhamento Rayleigh forçado foram efetuadas, estas amostras tinham provavelmente sofrido um processo de envelhecimento [146] sem que a concentração mudasse.

4. Para realizar os experimentos de espalhamento Rayleigh forçado, foi necessário diluir amostras concentradas preparadas por compressão osmótica (em pH e força iônica constantes). Esse caminho para obter amostras diluídas, à partir de amostras fortemente comprimidas (para as quais forçamos as camadas de Debye para se interpenetrar), provavelmente deixou em solução alguns aglomerados de nanopartículas. Este fato explica porque o raio hidrodinâmico  $R_h$  deduzido da extrapolação de  $D_m$  quando  $\phi = 0$  não está diretamente correlacionado com o tamanho das nanopartículas. Este provavelmente depende muito mais da idade da amostra e da concentração da amostra inicial. No entanto, os valores obtidos de  $R_h$  estão bem razoáveis e atestam a presença de pequenos aglomerados na dispersão coloidal magnética.

5. Se o coeficiente Soret não depende da composição química do núcleo das partículas, estas permitem no caso das nanopartículas mais absorvedoras, estender o intervalo de concentração para valores menores de  $\phi$ . Esse ponto é particularmente interessante no caso de amostras ácidas.

6. O coeficiente Soret depende fortemente dos efeitos do ligante de superfície e da força iônica [135]. Para levar em conta tais efeitos, um modelo, baseado na expressão de Carnahan-Starling da pressão osmótica, recentemente proposto para descrever a compressibilidade de amostras citratadas [24], foi adaptado aqui para descrever tanto a compressibilidade quanto o coeficiente Soret das amostras investigadas. Este modelo descreve razoavelmente bem os resultados (no intervalo de concentração onde ele está bem adaptado, ou seja, longe da transição vítrea). Encontramos no caso das amostras ácidas em

pH = 2 - 3, frações volumétricas efetivas  $\phi_{eff}$  muito maiores quando comparadas com os valores encontrados no caso das amostras citratadas com  $[cit]_{livre} = 0,03$  M, o que explica perfeitamente uma “fração volumétrica vítrea” muito menor.

7. Seria importante no futuro explorar um intervalo de menores concentrações em partículas de amostras dialisadas, com cuidado para afinar a determinação do  $\phi_{eff}$ . A redução da polidispersão em tamanho de nanopartículas permitiria também obter progressos tanto para o SAXS quanto para o espalhamento Rayleigh forçado.

8. Se a questão da dependência com a concentração do coeficiente Soret de colóides magnéticos é aqui elucidada em fase fluida não muito concentrada, a questão do sinal do coeficiente Soret continua aberta. Nossos resultados sobre o sinal de  $S_T$  estão em perfeito acordo com as conclusões experimentais que foram obtidos na literatura [129].

## Referências Bibliográficas

- [1] CHAVES, A. Nanociência e nanotecnologia. Disponível < <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm> >, acesso em 3 de dezembro, 2013.
- [2] LUIZ ALVES, O.; *Cartilha sobre nanotecnologia*. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial, 2011.
- [3] Disponível < <http://catedraismedievais.blogspot.com.br/2013/04/vitrais-da-catedral-de-chartres.html> > Acesso em: 3 de dezembro, 2013.
- [4] ROCO, M. C.; MIRKIN, C. A.; HERSAM, M. C.; Nanotechnology research direction for societal needs in 2020: summary of international study. *J. Nanopart. Res.*, v. 13, n.3, p. 897-919, Mar. 2011.
- [5] Disponível < <http://www.jornaldaciencia.org.br/Detail.php?id=88812> > Acesso em: 3 de dezembro, 2013.
- [6] BERKOVSKI, B.; *Magnetic Fluids and Applications, Handbook*, New York: Begel House, 1996.
- [7] Disponível<<http://www.olharnano.com/artigos/1003/10001/S%C3%ADntese%20de%20Fluidos%20Magn%C3%A9ticos>> Acesso em: 3 de dezembro de 2013.



- [8] DEFENDI ARELARO, A.; *Dissertação de Mestrado*. USP, 2008.
- [9] KAISER, R.; ROSENSWEIG, R. E.; *NASA Report*, NASA CR-1407, 1969.
- [10] MASSART, R.; Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Trans Magnetics.*, v. 17, p. 1247-1248, Mar. 1981.
- [11] BACRI, J.-C.; PERZYNSKI, R.; SALIN, D.; CABUIL, V.; MASSART, R.; Magnetic Colloidal Properties of Ionic Ferrofluids, *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 62, p. 36-46, Nov. 1986.
- [12] TOURINHO, F. A.; *Thèse de Doctorat*. Paris, 1988.
- [13] CAMPOS, A. F. C.; *Tese de Doutorado*, Brasília, 2005.
- [14] BERKOVSKY *et al.*; *Magnetic Fluids - Engineering Applications*, Oxford Press: Oxford, 1993.
- [15] SCHOLTEN, P. C. *Colloid Chemistry of Magnetic Fluids. Thermomechanics of magnetic fluids*. Berkovsky, Hemisphere Publishing Corporation, Bristol, 1978.
- [16] PANKHURST, Q. A.; CONNOLLY, J.; JONES, S. K.; DOBSON, J.; Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 36, n. 13, p. R167-R181, Jun. 2003.
- [17] MAHMOUDI, M.; SANT, S.; WANG, B.; LAURENT, S.; SEN, T.; Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. *Adv. Drug Delivery Rev.*, v.63, p. 24-46, Feb. 2011.
- [18] HUANG, H. S.; HAINFELD, J. F.; Intravenous magnetic nanoparticle cancer hyperthermia. *Int. J. Nanomedicine*. v. 8, p. 2521-2532, Jul. 2013.

- [19] LEE, J. H.; JANG, J. T.; CHOI, J. S.; MOON, S. H.; NOH, S. H.; KIM, J. W.; KIM, J. G.; KIM, I. S.; PARK, K. I.; CHEON, J.; Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction, *Nat. Nanotechnol.*, v. 6, p. 418-422. Jun. 2011.
- [20] SILVA, F. G.; AQUINO, R.; TOURINHO, F. A.; STEPANOV, V. I.; RAIKHER, Yu L.; PERZYNSKI, R.; DEPEYROT, J.; The role of magnetic interactions in exchange bias properties of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  core/shell nanoparticles, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 46, n. 28 p. 285003 (9pp). Jun. 2013.
- [21] PAULA, F. L. O.; DA SILVA, G. J.; AQUINO, R.; DEPEYROT, J.; FOSSUM, J. O.; KNUDSEN, K. D.; HELGESEN, G.; TOURINHO, F. A.; Gravitational and Magnetic Separation in Self-Assembled Clay-Ferrofluid Nanocomposites. *Braz. J. Phys.*, v. 39, n. 1A, Apr. 2009.
- [22] BEAUCAGE, G.; KAMMLER, H. K.; PRATSINIS, S. E.; Particle size distributions from small-angle scattering using global scattering functions. *J. Appl. Cryst.* v. 37, p. 523 - 535, Apr. 2004.
- [23] MATSUOKA, H.; TANAKA, H.; HASHIMOTO, T.; ISE, N.; Elastic scattering from cubic lattice systems with paracrystalline distortion. *Phys. Rev. B*, v. 36, n. 3, p. 1754-1765, Dec. 1987.
- [24] WANDERSMAN, E.; CEBERS, A.; DUBOIS, E.; MÉRIGUET, G.; ROBERT, A.; PERZYNSKI, R.; The cage elasticity and under-field structure of concentrated magnetic colloids probed by small angle X-ray scattering. *Soft Matter*, v. 9, p. 11480 - 11489, Oct. 2013.
- [25] BEAUCAGE, G.; SCHAEFER, D. W.; Structural studies of complex systems using small-angle scattering a unified Guinier/power-law approach. *J. Non. Cryst. Sol.* v. 172-174, p. 797-805, Sept. 1994.

- [26] CARNAHAN, N. F.; STARLING, K. E. Thermodynamic Properties of a Rigid-Sphere Fluid, *The J. Chem. Phys.* v. 53, n. 2, p. 600-603, Jul. 1970.
- [27] GOMES, J. A.; AZEVEDO, G. M.; DEPEYROT, J.; MESTNIK-FILHO, J.; PAULA, F. L. O.; TOURINHO, F. A.; PERZYNSKI, R.; Structural, Chemical, and Magnetic Investigations of Core–Shell Zinc Ferrite Nanoparticle. *The J. Phys. Chem.*, v. 116, p. 24281-24291, Oct. 2012.
- [28] MAIER-HAUFF, K.; ULRICH, F.; NESTLER, D.; NIEHOFF, H.; WUST, P.; THIESEN, B.; ORAWA, H.; BUDACH, V.; JORDAN, A.; Efficacy and safety of intratumoral thermotherapy using magnetic iron-oxide nanoparticles combined with external beam radiotherapy on patients with recurrent glioblastoma multiforme. *J. Neuro-Oncol.*, v. 103, p. 317-324, Jun. 2011.
- [29] CAMPOS, A. F. C.; MARINHO, E. P.; FERREIRA, M. A.; TOURINHO, F. A.; PAULA, F. L. O.; DEPEYROT, J.; X-DLVO Interactions between Nanocolloidal Magnetic Particles: The Quantitative Interpretation of the pH-Dependent Phase Diagram of EDL-MF, *Braz. J. Phys.* v. 39, n. 1A, p. 230, Apr. 2009.
- [30] SHLIOMIS, M. I.; Magnetic fluids, *Sov. Phys. Usp.*, v. 17, n. 2, p. 153-169, Oct. 1974.
- [31] MASSEY, B.; WARD-SHIMIT, J.; *Mechanis of Fluids*, Sixth edition, 1989.
- [32] FOLKES, F. M.; *The Interaction of Polar Molecules, Micelles and Polymers in non-Aqueous Media in Surfactant Science Series.* v. 2 Solvent Properties of Surfactant Solutions, Shunoda, K. Dekker, 1967.
- [33] ROSENSWEIG, R. E.; *Ferrohydrodynamics*. Mineola, New York, 1985.
- [34] MENAGER, C.; BELLONI, L.; CABUIL, V.; DUBOIS, M.; GULIK-KRZYWICKI, T.; ZEMB, Th.; Osmotic Equilibrium between an Ionic Magnetic

- Fluid and Electrostatic Lamellar Phase. *Langmuir*, v.12, p. 3516-3522, Jul. 1996.
- [35] COUSIN, F.; DUBOIS, E.; CABUIL, V.; Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension. *Phys. Rev. E*, v. 68, p. 021405/1-021405/9, Aug. 2003.
- [36] COUSIN, F.; CABUIL, V.; Osmotic pressure of electrostatically stabilized magnetic liquids, *J. Mol. Liq.* v. 83, p. 203-215, Dec. 1999.
- [37] MÉRIGUET, G.; WANDERSMAN, E.; DUBOIS, E.; CEBERS, A.; GOMES, J. A. DEMOUCHEY, G.; DEPEYROT, J.; ROBERT, A.; PERZYNSKI, R.; Magnetic fluids with tunable interparticle interaction: monitoring the under-field local structure. *Magnetohydrodynamics*, v. 48, n. 2, p. 415-425, Feb. 2012.
- [38] HUNTER, R. J.; *Zeta Potential in Colloid Science*. Academic Press, London, 1981.
- [39] RUSSEL, W. B.; SAVILLE, D. A.; SCHOWALTER, W. R.; *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, Great Britain, 1989.
- [40] CHAIKIN, P. M.; PINCUS, P.; ALEXANDER, S.; HONE, D.; BCC-FCC, Melting and Reentrant Transitions in Colloidal Crystals, *J. Colloid Interface Sci.* v. 89, n. 2, p. 555-562, Oct. 1982.
- [41] HONE, D.; ALEXANDER, S.; CHAIKIN, P. M.; PINCUS, P.; The Phase Diagram of Charged Colloidal Suspensions. *J. Chem. Phys.* v. 79, n. 3, p. 1474-1979, Aug. 1983.
- [42] ISRAELACHVILI, J.; *Intermolecular and surface forces*. 2 ed., London, Academic Press., 1992.
- [43] ORNSTEIN, L. S.; *PhD thesis*, Leiden University, The Netherlands, 1908.
- [44] PUSEY, P. N.; *Colloidal suspensions, in Liquids, Freezing and Glass Transitions*,

- J. P. Hansen, D; Levesque and J. Zinn-Justin (eds), North-Holland (Amsterdam), p. 765, 1991.
- [45] COUSIN, F.; DUBOIS, E.; CABUIL, V.; BOUE, F.; PERZYNSKI, R.; Overview of the Phase Diagram of Ionic Magnetic Colloidal Dispersions, *Braz. J. Phys.*, v. 31, n. 3, p. 350-355, Sept. 2001.
- [46] TEJERO, C. F.; DAANOUN, A.; LEKKERKERKER, H. N. W.; BAUS, M.; Phase Diagrams of “Simple” Fluids with Extreme Pair Potentials. *Phys. Rev. Lett.* v. 73, n. 5, p. 752-755, Aug. 1994.
- [47] TEJERO, C. F.; DAANOUN, A.; LEKKERKERKER, H. N. W.; BAUS, M.; Isostructural Solid-Solid Transition of (Colloidal) Simple Fluids. *Phys. Rev. E* v. 51, n. 3, p. 558-566, Jan. 1995.
- [48] DUBOIS, E.; PERZYNSKI, R.; BOUE, F.; CABUIL, V.; Liquid-Gas Transitions in Charged Colloidal Dispersions: Small-Angle Neutron Scattering Coupled with Phase Diagram of Magnetic Fluids. *Langmuir*, v. 16, n. 13, p. 5617-5625, Apr. 2000.
- [49] MÉRIGUET, G.; DUBOIS, E.; JARDAT, M.; BOURDON, A.; DEMOUCHEY, G.; DUPUIS, V.; FARAGO, B.; PERZYNSKI, R.; TURQ, P.; Understanding the structure and the dynamics of magnetic fluids: coupling of experiment and simulation. *J. Phys.: Cond. Matter.*, v. 18, n. 38, p. S2685-S2696, Sept. 2006.
- [50] DUBOIS, E.; CABUIL, V.; BOUE, F.; BACRI, J.-C.; PERZYNSKI, R.; Phase Transitions in Magnetic fluids. *Progr. Colloid Polym. Sci.* v. 104, p. 173-176, 1997.
- [51] DUBOIS, E.; CABUIL, V.; BOUE, F.; PERZYNSKI, R.; Structural analogy between aqueous and oily magnetic fluids. *J. Chem. Phys.*, v. 111, n. 15, p. 7147-7160, Jun. 1999.

- [52] COUSIN, F.; DUBOIS, E.; CABUIL, V.; Approach of the critical point gas-liquid transitions in an electrostatically stabilized colloidal suspension. *J. Chem. Phys.*, v. 115, n. 13, p. 6051-6057, Jul. 2001.
- [53] COUSIN, F.; CABUIL, V.; *Fluid-solid transitions in aqueous ferrofluids. In Buckin, V., editor, Trends in Colloids and Interface Science XIV*, v. 115 of Progress in Colloid and Polymer Science, p. 77. European Colloid & Interface Soc.; Univ Coll Dublin; Queens Univ Belfast; Zeneca; Guinness & Radion, Springer-Verlag Berlin, 2000. 13th Conference of the European-Colloid-and-Interface-Society (ECIS 99), Dublin, IRELAND, p.12, 1999.
- [54] VICTOR, J.-M.; HANSEN, J.-P.; Spinodal Decomposition and the Liquid Vapor Equilibrium in Charged Colloidal Dispersions. *J. Chem. Sci. - Faraday Transitions 2*, v. 81, p. 43-61, Apr. 1985.
- [55] PAPON, P.; LEBLOND, J.; *Dans Thermodynamic des états de la matière*. Hermann Editeurs, 1990.
- [56] KIRKWOOD, J. G.; Molecular Distribution in Liquids, *J. Chem Phys.* v. 7, 919-925, Oct. 1939.
- [57] WANDERSMAN, E.; *Thèse de doctorat*. UPMC, 2007.
- [58] LEHENY, R. L.; MENON, N.; NAGEL, S. R.; PRICE, D. L.; SUZUYA, K.; THIYAGARAJAN, P.; Structural studies of an organic liquid through the glass transition. *J. Chem. Phys.*, v. 105, n. 17, p. 7783-7793, Nov. 1996.
- [59] SCHMIDT-ROHR, K.; SPIESS, H. W.; Nature of Nonexponential Loss of Correlation above the Glass Transition Investigated by Multidimensional MNR. *Phys. Rev. Lett.* v. 66, n. 23, p. 3020-3023, Jun. 1991.

- [60] VIDAL RUSSELL, E.; ISRAELOFF, N. E.; WALTHER, L. E.; ALVAREZ GOMARIZ, H.; Nanometer Scale Dielectric Fluctuations at the Glass Transition. *Phys. Rev. Lett.*, v. 81, p. 1461-1464, Jul. 1998.
- [61] DURÌ, A.; CIPELLETTI, L.; Length scale dependence of dynamical heterogeneity in a colloidal fractal gel. *Europhys. Lett.*, v. 76, n. 5, p. 972-978, Dec. 2006.
- [62] BERTHIER, L.; BIROLI, G.; BOUCHAUD, J. -P.; CIPELLETTI, L.; MASRI, D. EL.; L'HÔTE, D.; LADIEU, F.; PIERNO, M.; Direct Experimental Evidence of a Growing Length Scale Accompanying the Glass Transition. *Science*, v. 310, n. 5755, p. 1797-1800, Dec. 2005.
- [63] ABATE, A. R.; DURÌAN, D. J.; Approach to Jamming in an Air-Fluidized Granular Bed. *Phys. Rev. E*, v. 74, p. 031308/1-031308/12, Apr. 2006.
- [64] TOURINHO, F. A.; FRANCK, R.; MASSART, R.; Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *J. Mater. Sci.*, v. 25, p. 3249-3245, Jul. 1990.
- [65] GOMES, J. A.; SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; AQUINO, R.; DA SILVA, G. J.; DEPEYROT, J.; DUBOIS, E.; PERZYNSKI, R.; Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis, *J. Phys. Chem. C*, v. 112, n. 16, p. 6220-6227, Feb. 2008.
- [66] AQUINO, R.; *Dissertação de Mestrado*. Brasília, 1998.
- [67] SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; DEPEYROT, J.; DA SILVA, G. J.; LARA, M. C. F. L.; New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures. *J. Phys. Chem. B*, v. 105, n. 6, p. 1168-1175, Jan. 2001.
- [68] STUMM, W.; *Chemistry of the Solid-Water Interface*. John Wiley & Sons, New York, 1992.

- [69] CAMPOS, A. F. C.; TOURINHO, F. A.; DA SILVA, G. J.; LARA, M. C. F. L.; DEPEYROT, J.; Nanoparticles superficial density of charge in electric double-layered magnetic fluid: A conductimetric and potentiometric approach. *Eur. Phys. J. E*, v. 6, p.29-35, Sep. 2001.
- [70] TOURINHO, F. A.; CAMPOS, A. F. C.; AQUINO, R.; LARA, M. C. F. L.; DA SILVA, G. J.; DEPEYROT, J.; Surface charge density determination in Electric Double Layered magnetic fluid. *Braz. J. Phys.*, v. 32, n. 2B, p. 501-508, Jun. 2002.
- [71] ZUYI, T.; WENMING, D.; Comparison between the One p K and Two p K Models of the Metal Oxide–Water Interface. *J. Colloid Inter. Sci.* v. 208, p. 248-251, Aug. 1998.
- [72] CAMPOS, A. F. C.; AQUINO, R., TOURINHO, F. A.; PAULA, F. L. O.; DEPEYROT, J.; Influence of the spatial confinement at nanoscale on the structural surface charging in magnetic nanocolloids. *Eur. Phys. J. E.*, v. 36, p. 1-11, Apr. 2013.
- [73] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P.W.; Langford.; C.H. *Inorganic Chemistry*. 2a ed. Oxford University Press, London, 1995.
- [74] BORGES, F. S.; *Elementos de cristalografia*. 2.ed. Lisboa: Fundação Lacouste Gulbenkian, 1980.
- [75] GOMES, J. A.; *Tese de Doutorado*. Brasília/Paris, 2007.
- [76] CULLITY, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, London, 284, 1978.
- [77] CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U.; *The Iron Oxides*. John Wiley & Sons, New York, 1997.



- [78] COEY, J. M. D.; Noncollinear Spin Arrangement in Ultrafine Ferrimagnetic Crystallites. *Phys. Rev. Lett.* v. 27, n. 17, p. 1140-1142, Oct. 1971.
- [79] AQUINO, R.; DEPEYROT, J.; SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; DUBOIS, E.; PERZYNSKI, R.; Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles. *Phys. Rev. B*, v. 72, p. 84435/1-184435/10, Nov. 2005.
- [80] SOUSA, E. C.; RECHENBERG, H. R.; DEPEYROT, J.; GOMES, J. A.; AQUINO, R. TOURINHO, F. A.; DUPUIS, V.; PERZYNSKI, R.; In-field Mossbauer study of disordered surface spins in core/shell ferrite nanoparticles. *J. Appl. Phys.* v. 106, p. 093901/1-093901/7, Nov. 2009.
- [81] DELAHAYE, E.; ESCAX, V.; HASSAN, N. EL.; DAVIDSON, A.; AQUINO, R.; DUPUIS, V.; PERZYNSKI, R.; RAIKHER, Y. L.; "Nanocasting": using SBA-15 silicas as hard templates to obtain ultrasmall monodispersed  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, n. 51, p. 26001-26011. Aug. 2006.
- [82] LENEVEU, D. M.; RAND, R. P.; PARSEGIAN, V. A.; Measurement of forces between lecithin bilayers, *Nature*, v. 259, p. 601-603, Feb. 1976.
- [83] LENEVEU, D. M.; RAND, R. P.; Measurements and modification of forces between lecithin bilayers. *Biophys. J.*, v. 18, p. 209-230, May. 1977.
- [84] PARSEGIAN, V. A.; FULLER, N.; RAND, R. P.; Measured work of deformation and repulsion of lecithin bilayers, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, v. 76, p. 2750-2754, Jun. 1979.
- [85] BONNET-GONNET, C.; BELLONI, L.; CABANE, B.; Osmotic Pressure of Latex Dispersions. *Langmuir*, v. 10, n. 11, p. 4012-4021, Jul. 1994.
- [86] HUNT, W. J.; ZUKOSKI, C. F.; The Equilibrium Properties and Microstructure of

Mixtures of Colloidal Particles with Long-Range, Soft Repulsions. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 210, p. 332-342, Feb. 1999.

- [87] VAUTHIER, C.; CABANE, B.; LABARRE, D.; How to concentrate nanoparticles and avoid aggregation? *Eur. J. Pharm. and Biopharm.*, v. 69, p. 466-475, Jun. 2008.
- [88] COPOLLA, P.; *Dissertação de Mestrado*. Brasília, 2009.
- [89] RAMI, M. L.; MEIRELES, M.; CABANE, B.; GUIZARD, C.; Colloidal Stability for Concentrated Zirconia Aqueous Suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 92, p. S50-S56, Jan. 2009.
- [90] GAZEAU, F.; DUBOIS, E.; BACRI, J.-C.; BOUE, F.; CEBERS, A.; PERZYNSKI, R.; Anisotropy of the structure factor of magnetic fluids under a field probed by small-angle neutron scattering. *Phys. Rev. E*, v. 65, p. 031403/1-031403/15, Feb. 2002.
- [91] SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; DEPEYROT, J.; DA SILVA, G. J.; LARA, M. C. F. L.; New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures. *J. Phys. Chem. B*, v. 105, p.1168-1175, Jan. 2001.
- [92] ALVES, C. R.; AQUINO, R.; DEPEYROT, J.; TOURINHO, F. A.; DUBOIS, E.; PERZYNSKI, R.; Superparamagnetic relaxation evidences large surface contribution for the magnetic Anisotropy of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles of ferrofluids. *J. Mater. Sci.*, v. 42, p. 2297-2303, Feb. 2007.
- [93] ALVES, C. R.; *Tese de Doutorado*, Brasília, 2008.
- [94] BERNE, B. J.; PECORA, R.; *Dynamic light scattering. With Applications to chemistry, biology, and physics*. Canada. John Wiley, 2000.

- [95] FEIGIN, L. A.; SVERGUN, D. I.; *Structure Analysis by Small Angle X-Ray and Neutron Scattering*. Plenum Press, New York, 1987.
- [96] LINDNER, P.; ZEMB, T.; *Neutron, X-ray and Light Scattering*. Elsevier, 1991.
- [97] LAIREZ, D.; Introduction à la diffusion de neutrons aux petits angles. *J. Phys. France IV* 103, p. 253, 2003.
- [98] GLATTER, O.; KRATKY, O.; *Small angle X-ray scattering*, London, Academic Press, 1982.
- [99] GRIFFITHS, D. J.; *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice-Hall, 1995.
- [100] GUINIER, A.; FOURNET, G. *Small angle scattering of X-rays*. New York: Wiley, 1955.
- [101] FRKA-PETESIC, B.; *Thèse de Doctorat*. UPMC, 2010.
- [102] HAYTER, J. B.; Interparticle Interactions and Polarization Effects in Colloids, *J. Appl. Cryst.* v. 21, p. 737-743, Dec. 1988.
- [103] GLATTER, O.; *Neutron, X-ray and light scattering*, North Holland, Delta Series, Elsevier Science Publisher, 1991.
- [104] SVERGUN. D.; *Neutron, X-Ray and Light Scattering*, North-Holland, Delta Series, Elsevier Science Publisher, 1991.
- [105] BEAUCAGE, G.; Approximations Leading to a Unified Exponential Power/Law Approach to Small Angle Scattering. *J. Appl. Cryst.*, v. 28, p. 717-728, May. 1995.
- [106] BEAUCAGE, G.; Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of

- Arbitrary Mass-Fractal Dimension. *J. Appl. Cryst.* v. 29, p. 134-146, Aug. 1996.
- [107] PAULA, F. L. O.; AQUINO, R.; DA SILVA, G. J.; DEPEYROT, J.; TOURINHO, F. A.; FOSSUM, J. O.; KNUDSEN, K. D.; Small-angle X-ray and small-angle neutron scattering investigations of colloidal dispersions of magnetic nanoparticles and clay nanoplatelets. *J. Appl. Cryst.* v. 40, p. s269-s273, Feb.2007.
- [108] HOSEMANN, R.; BAGCHI, S. N.; *Direct Analysis of Diffraction by Matter.* North-Holland, Amsterdam, 1962.
- [109] FRONK, W.; WILKE, W.; Two-dimensional analysis of de SAXS of partially oriented polymers. *Colloid Polym. Sci.*, v. 261, n. 12, p. 1010-1021, Jul. 1983.
- [110] CHAIKIN, P. M.; T.C. LUBENSKY, T. C.; *Principles of condensed matter physics.* Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [111] CEBERS, A.; DOGIC, Z.; JANMEY, P. A.; Counterion-Mediated Attraction and Kinks on Loops of Semiflexible Polyelectrolyte Bundles. *Phys. Rev. Lett.*, v. 96, p. 247801/1-247801/4, Jun. 2006.
- [112] MARK, J.E.; C.Y.; LEE, -C.; Bianconi, P. A.; *Hybrid Organic-Inorganic Composites*, 1985.
- [113] KELLERMANN, G.; *Tese de Doutorado*, UNICAMP, 2003.
- [114] MÉRIGUET, G.; COUSIN, F.; DUBOIS, E.; BOUE, F.; CEBERS, A.; FARAGO, B.; PERZYNSKI, R.; What Tunes the Structural Anisotropy of Magnetic Fluids under a Magnetic Field?, *Phys. Chem. B.*, v. 110, p. 4378-4386, Jan. 2006.
- [115] BOLHUIS, P. G.; KOFKE, D. A.; Numerical study of freezing in polydisperse colloidal suspensions, *J. Phys.: Condens. Matter.* v. 8, n. 47, p. 9627-9631, Jul.1996.

- [116] BARTLETT, P.; Freezing in polydisperse colloidal suspension, *J. Phys: Condens. Matter.* v. 12, A275-A280, sept. 2000.
- [117] FRKA-PETESIC, B.; DUBOIS, E.; ALMASY, A.; DUPUIS, V.; COUSIN, F.; PERZYNSKI, R.; Structural probing of clusters and gels of self-aggregated magnetic nanoparticles, *Magnetohydrodynamics* v. 49, n. 3/4, p. 328-338, 2013.
- [118] GRIFFITHS, D. J.; *Introduction to Electrodynamics*, Prentice Hall, New Jersey, 1999.
- [119] POHL, D. W.; SCHWARZ, S. E.; IRNIGER, V.; Forced Rayleigh Scattering, *Phys. Rev. Lett.* v. 31, n. 1, p. 32-35, Jul. 1973.
- [120] SCARLET, R. I.; Diffractive Scattering of Picosecond Light Pulses in Absorbing Liquids. *Phys. Rev. A*, v. 6, n. 6, p. 2281-2291, Dec. 1972.
- [121] NAGASAKA, Y.; HATAKEYAMA, T.; OKUDA, M.; NAGASHIMA, A.; Measurement of the thermal diffusivity of liquids by the forced Rayleigh scattering method: Theory and experiment, *Rev. Sci. Instrum.* v. 59, p.1156-1168, Jul.1988.
- [122] GUYON, E.; JENFFER, P.; D'ARCO, A.; CLOÏTRE, M.; Sur une Mesure en Laboratoire de Travaux pratiques de Diffusivités Thermique et Massique. *Eur. J. Phys.* v.2, p.193-199, Sept. 1981.
- [123] DEGIORGIO, V.; PIAZZA, R.; JONES, R. B.; Rotational diffusion in concentrated colloidal suspension of hard spheres. *Phys. Rev. E*, v. 52, n. 3, p. 2707–2717, Sept. 1995.
- [124] ROMANUS, E.; GROSS, C.; KÖTITZ, R.; PRASS, S.; LANGE, J.; WEBER, P.; WEITSCHIES, W.; Monitoring of biological binding reactions by magneto-optical relaxation measurements. *Magnetohydrodynamics*, v. 37, n. 3, p. 328-333,

2001.

- [125] LUDWIG, C.; Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Math.- Naturwiss.*, v. 20, p. 539, 1856.
- [126] SORET, C.; Sur l'état d'équilibre que prend, au point de vue de sa concentration, une dissolution saline primitivement homogène, dont deux parties sont portées à des températures différentes. *Arch. Sci. Phys. Nat.* Genève, v. 3, p. 48, 1879.
- [127] AURANGZAIB, A. R. M.; KASIM, N. F.; MOHAMMAD, SHARIDAN, S., Soret and Dufour Effects on Unsteady MHD Flow of a Micropolar Fluid in the Presence of Thermophoresis Deposition Particle. *W. Appl. Sci. J.*, v. 21, p. 766-773, 2013.
- [128] ESPINOSA, D.; CARLSSON, L. B.; FIGUEIREDO NETO, A. M.; ALVES, S.; Influence of nanoparticle size on the nonlinear optical properties of magnetite ferrofluids. *Phys. Rev. E*, v. 88, p. 032302, 2013.
- [129] ALVES, S.; DEMOUCHEY, G.; BEE, A.; TALBOT, D.; BOURDON, A.; FIGUEIREDO NETO, A. M.; Investigation of the sign of the Soret coefficient in different ionic and surfacted magnetic colloids using forced Rayleigh scattering and single-beam Z-scan technique. *Philosophical Magazine*, v. 83, p. 2059-2066, Nov. 2003.
- [130] BLUMS, E.; MEZULIS, A.; MAIOROV, M.; KRONKALNS, G.; Thermal diffusion of magnetic nanoparticles in ferrocolloids: Experiments on particle separation in vertical columns. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials. J. Magn. Magn. Matter.*; v. 169, p. 220-228, 1997.
- [131] TYRELL, H. J. V.; *Diffusion and Heat Flow in Liquids*, London: Butterworth, 1961.

- [132] WIEGAND, S.; Thermal diffusion in liquid mixtures and polymer solutions. *J. Phys. Condens. Matter.*, v. 16, p. R357-R379, 2004.
- [133] BACRI, J.-C.; CEBERS, A.; BOURDON, A.; DEMOUCHEY, G.; HEEGAARD, B. M.; PERZYNSKI, R.; Forced Rayleigh Experiment in a Magnetic Fluid. *Phys. Rev. Lett.* v. 74, n. 25, p. 5032-5035, Jun. 1995.
- [134] GALLIÉRO, G.; *Thèse de Doctorat*. L'université Bordeaux I, 2003.
- [135] MÉRIGUET, G.; DEMOUCHEY, G.; DUBOIS, E.; PERZYNSKI, R.; BOURDON, A.; Experimental Determination of the Soret coefficient of Ionic ferrofluids: Influence of the volume fraction and Ionic Strength. *J. Non-Equil. Thermodyn.* v. 32, p. 271 - 279, 2007.
- [136] DEMOUCHEY, G.; MEZULIS, A.; BEE, A.; TALBOT, D.; BACRI, J. -C.; BOURDON, A.; Diffusion and thermodiffusion studies in ferrofluids with a new two-dimensional forced Rayleigh-scattering technique. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 37, p. 1417-1428, 2004.
- [137] ABBATE, G.; BERNINI, U.; RAGOZZINO, E.; SOMMA, F.; The temperature dependence of the refractive index of water. *J. Phys. D.: Appl. Phys.* v. 11, n. 8, p. 1167-1172, Jun. 1978.
- [138] ABBATE, G.; ATTANASIO, A.; BERNINI, U.; RAGOZZINO, E.; SOMMA, F.; The direct determination of the temperature dependence of the refractive index of liquids and solids. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 9, n. 14, p. 1945-1951, Jun. 1976.
- [139] FEATES, F. S.; IVES, D. J. G.; *J. Chem. Soc.* v. 549, p. 2798 - 2812, 1956.
- [140] BRUGGEMAN, D. A. G.; Berechnung verschiedener physikalischen Konstanten von heterogenen Substanzen, I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der

Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Ann. Phys.*, v. 416, p. 665-679, 1935.

- [141] CHYLEK, P.; PINNICK, R. G.; SRIVASTAVA, V.; Effect of topology of water-ice mixture on radar backscattering by hailstones. *J. Appl. Meteorol.*, v. 30, p. 954-959, Dec. 1990.
- [142] GARNETT, J. C. M.; Colors in metal glasses and in metal films. *Trans. Royal Soc. London*, v. 203, p. 385-420, Jan. 1904.
- [143] LEVINE, I.; *Physical Chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed., McGraw-Hill: New York, , p. 486. 1988.
- [144] BACRI, J.-C.; PERZYNSKI, R.; SALIN, D.; SERVAIS, J.; Magnetic transient birefringence of ferrofluids: particle size determination. *J. Physique*, v. 48, p. 1385-1391, Aug. 1987.
- [145] MÉRIGUET, G.; Ferrofluids based on maghemite. Communication privée.
- [146] WANDERSMAN, E.; DUPUIS, V.; DUBOIS, E.; PERZYNSKI, R.; Rotational dynamics and aging in a magnetic colloidal glass. *Phys. Rev. E*, v. 80, p . 041504/1-041504/12, Oct. 2009.
- [147] PERKAMPUS, H. H.; *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*: Spring – Verlag Berlin Heidelberg, 1992.



# Anexos

## A - Modelo Carnahan-Starling da Pressão Osmótica

Uma propriedade fundamental da termodinâmica é a pressão osmótica. Esta pode ser medida em função da fração volumétrica em partículas de uma dispersão onde é possível obter experimentalmente uma equação de estado. Esta equação de estado pode ser descrita por modelos teóricos que levam em conta as partículas carregadas ou as forças de interações entre partículas. O caso mais simples é o de uma dispersão diluída, onde o soluto é uma partícula. No equilíbrio, os potenciais químicos do solvente se iguala a uma variação de pressão de  $P' = P_{atm}$  a  $P = P_{atm} + \Pi$ . A pressão osmótica (equação de Van't Hoff) de uma dispersão diluída de volume  $V$ , contendo  $N$  partículas pode ser assimilada à pressão de um gás perfeito como pode ser observado abaixo:

$$\text{Equação de Van't Hoff} \quad \Pi V = nRT \quad (\text{A.1})$$

$$\text{Equação do gás perfeito} \quad PV = nRT \quad (\text{A.2})$$

Para dispersões concentradas, podemos utilizar modelos que descrevem o desenvolvimento do gás real, baseado no desenvolvimento do Virial, conforme apresentado no capítulo 1, (equação 1.12). À partir do desenvolvimento do Virial, Carnahan-Starling [26] desenvolveu um modelo que se aplica ao caso de esferas duras

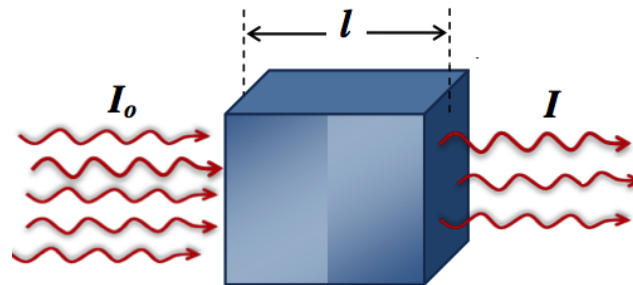
monodispersas. O modelo permite obter a pressão osmótica em função da concentração em partículas, sendo apresentado da seguinte forma [26]:

$$\Pi V_{NP} = k_B T \Phi Z_{CS}(\phi_{eff}) = k_B T \Phi \frac{1 + \phi_{eff} + \phi_{eff}^2 - \phi_{eff}^3}{(1 - \phi_{eff})^3}, \quad (\text{A.3})$$

onde  $V_{NP}$  é o volume de nanopartículas,  $T$  é a temperatura,  $\phi$  é a fração volumétrica em partículas,  $Z_{CS}(\phi_{eff})$  é o fator de compressibilidade e  $\phi_{eff} \sim \phi \left(1 + \frac{2k^{-1}}{d_{NP}}\right)^3$  é a fração volumétrica efetiva.

## B – Medida de Absorção Ótica

Fenômenos óticos podem ser observados quando a luz interage com um determinado meio. Neste trabalho realizamos medidas de absorção ótica nas amostras de nanocolóides magnéticos para verificar o quanto as amostras absorvem. Em nossos experimentos, a amostra foi colocada dentro de uma lâmina de quartzo e posicionada em uma base para a recepimento do feixe do laser He-Ne ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ ). A figura 4.18 ilustra o experimento.



**Figura B.1:** Medida de Absorção ótica.

A absorção do feixe do laser pelo nanocolóide é dado pela lei de Bee-Lambert [147], sendo dada pela equação:

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \alpha e \phi, \quad (\text{B.1})$$

onde  $I_0$  e  $I$  representam respectivamente a intensidade do feixe incidente e transmitido,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do material que representa o quanto uma amostra absorve luz,  $e$  é a espessura do porta amostra e  $\phi$  é a fração volumétrica em material. O coeficiente de absorção para nanopartículas de cobalto obtido pelo experimento é da ordem de  $\alpha = 7,4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  e para o manganês o valor do coeficiente de absorção é da ordem de  $\alpha = 2 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ .