



**Universidade de Brasília
Faculdade UnB de Planaltina
Licenciatura em Ciências Naturais**

**Determinação da Densidade Superficial de Carga de
Nanopartículas de Ferritas Mistas Empregadas na
Elaboração de Coloides Magnéticos**

Mayara Medeiros Santana

Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos

Planaltina-DF

Novembro-2015



**Universidade de Brasília
Faculdade UnB de Planaltina
Licenciatura em Ciências Naturais**

**Determinação da Densidade Superficial de Carga de
Nanopartículas de Ferritas Mistas Empregadas na
Elaboração de Coloides Magnéticos**

Mayara Medeiros Santana

Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca Examinadora, como exigência parcial para a obtenção de título de Licenciado do Curso de Licenciatura em Ciências Naturais, da Faculdade UnB Planaltina, sob a orientação do Prof. Alex Fabiano Cortez Campos.

Planaltina-DF

Novembro 2015

Agradecimentos:

Minha história com a Unb começou há quatro anos. O dia estava fechado, um tempo frio e chuvoso e aguardávamos ansiosos o resultado da primeira etapa do vestibular. O resultado saiu...às 18 horas e meu nome não estava lá. Neste momento bateu um desesperado, afinal eu não esperava muito do resultado do PAS (programa de avaliação seriada). Minha mãe como sempre sabia, me vendo triste, olhou para mim e disse “Os que confiam no Senhor são como os Montes de Sião, que não se abalam, mas permanecem para sempre”, de algum modo aquilo me confortava. Passaram-se duas semanas e em meios há tantos pedidos a Deus e Nossa Senhora, saiu o resultado do PAS. Desta vez, meu nome estava lá!!! Não era o curso desejado, mas afinal eu estava na UnB, quanta alegria! Afinal era a Universidade sonhada...Só podia nesse momento agradecer a Deus e entregar-lhe tudo o que estava por vim.

Hoje consigo compreender que minha confiança em Deus me levou aonde eu deveria estar e não aonde eu queria estar. Ele não só me colocou na melhor Universidade, como também me apresentou pessoas essenciais para minha chegada até aqui.

Obrigada Deus! Em primeiro lugar pelos meus pais, sem o apoio e o ensinamento deles eu não seria nada. Obrigada, meu Senhor, pelos meus irmãos: Matheus que sempre será meu espelho de dedicação e esforço, Mariana e Maria Luíza que sempre me fizeram sorrir, mesmo em meio as tristezas da vida.

Obrigada Deus, pelo meu grande amor Thiago César que esteve ao lado em toda essa jornada, que me apoio e me ensinou, mas que principalmente me amou.

Obrigada Deus, pela vida do meu Prof. Orientador Alex Fabiano Cortez Campos, que Tu, colocaste no meu caminho desde o início. Obrigada Professor por tanta dedicação e atenção, pelas centenas de e-mails sempre respondidos, por me apresentar um mundo científico encantador e por despertar em mim a vontade de sempre alçar voos mais altos.

Obrigada aos meus queridos amigos que sempre me motivaram e que sempre me motivaram! Em especial aos que caminharam ao meu lado e que compartilharam comigo essa experiência acadêmica, que dividiram alegrias e tristezas, notas e trabalhos a vocês minhas queridas amigas, Sabrina Ribeiro e Stefanny Cunha, desejo que nossa amizade sempre cresça e que nossos sonhos sejam alcançados. Agradeço também a Priscilla Coppola pelas amostras e Laudénira pela ajuda nas titulações.

Determinação da Densidade Superficial de Carga de Nanopartículas de Ferritas Mistas Empregadas na Elaboração de Coloides Magnéticos

Resumo: No campo dos nanocoloides magnéticos, a densidade superficial de carga se trata de um parâmetro de fundamental importância, pois monitorar a estabilidade coloidal, induzir transições de fase e controlar propriedades estáticas e dinâmicas do sistema. Empregando métodos eletroquímicos, foi proposta uma estratégia para determinação da densidade de carga estrutural de nanopartículas de ferritas utilizadas na elaboração de coloides magnéticos aquosos. Inserido neste contexto, pretendemos estender essa metodologia eletroquímica à determinação da densidade superficial de carga estrutural de nanopartículas coloides magnéticos baseadas em ferritas mistas *core-shell* do tipo $Zn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$. Foram explorados, ainda, os diagramas de especiação e a pH-dependência da densidade de carga superficial das partículas em comparação aos coloides magnéticos aquosos clássicos.

Palavras-Chaves: Nanocoloides, Ferritas mistas, Cobalto, Zinco, Core-Shell.

Abstract: In the magnetic nanocolloids field, the surface charge density is a key parameter, which can monitor the colloidal stability, induce phase transitions and control static and dynamic properties of a system. By using electrochemical methods, a strategy to determine the structural surface charge density of ferrite nanoparticles used in the aqueous magnetic colloids preparation was proposed in the last decade. Within this context, the main goal of this work is to extend this electrochemical methodology to determine the structural surface charge density of magnetic nanoparticle colloids based on *core-shell* mixed ferrite $Zn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$. Speciation diagrams and the pH dependence of surface charge density of the particles compared to the classical aqueous magnetic colloids were discussed.

1.0 Introdução

Entre as nanotecnologias atuais, destaca-se um tipo de nanomaterial inteligente conhecido como fluido magnético, também denominado de ferrofluido ou coloide magnético. Os ferrofluidos são dispersões coloidais de partículas com dimensões nanométricas ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$), da ordem de 1 nm a 100 nm, tendo como base, principalmente, compostos de óxidos metálicos (ferritas) em um meio líquido (BERYVOSKY, *et al*, 1993). Esses materiais apresentam uma propriedade inovadora que é a de unir o magnetismo, característico de alguns sólidos e à fluidez dos líquidos. Sendo assim, apresentam propriedades excepcionais, e podem ser deslocados, confinados, deformados e controlados, a partir de uma aplicação de campo magnético externo. No mundo moderno as nanopartículas magnéticas encontram vasta rede de aplicação em tecnologias distintas como, por exemplo, na fabricação de amortecedores de impactos mecânicos, que podem ser controlados pela aplicação de um campo magnético, e na fabricação de tintas magnéticas para a impressão em cédulas e cheques bancários (TOURINHO *et al*, 2002).

A estabilidade dos coloides magnéticos sintetizados nesse trabalho está diretamente relacionada à dimensão e à morfologia das partículas, ao estado físico-químico da superfície destas e à densidade superficial de carga. Esses materiais são eletrostaticamente estabilizados a partir da criação de uma dupla camada elétrica (tipo *electric double layer* – EDL). As partículas de um fluido magnético de dupla camada elétrica são compostas de ferritas, cuja fórmula geral é $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ (sendo M um metal de transição). No caso dos fluidos magnéticos aqui elaborados M consiste em dois metais: Zn e Co ($\text{Zn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$), sendo conhecidas como ferritas mistas (CAMPOS,2001)

As nanopartículas de ferritas mistas são matérias magnéticas que estão entre as mais promissoras, sendo utilizadas em campos importantes como em: ferrofluidos, armazenamento de informações de alta densidade, separação de biomoléculas e até mesmo no tratamento para alguns tipos de câncer. Em comparação com as ferritas simples as mistas possuem melhores propriedades magnéticas e visa uma maior aplicabilidade em áreas tecnológicas e biomédicas. Tratando-se de sua preparação enfrenta-se alguns problemas comumente encontrados em diversos métodos, como: precursores caros e

baixo rendimento. As propriedades dos materiais a base de ferritas mistas são fortemente influenciados pela sua composição estequiométrica e pelo método de síntese utilizado na sua elaboração. Em relação as técnicas de síntese para as ferritas mistas encontram-se na literatura alguns exemplos como o método hidrotérmico, processo de coprecipitação, sol-gel e sol-gel de autocombustão (COPOLLA)

As ferritas mistas de zinco-cobalto que esse trabalho apresenta possuem uma estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio, sendo assim, constituem um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica (sítios A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (sítios B). Os cátions metálicos ocupam parcialmente os interstícios, onde somente $1/8$ dos sítios tetraédricos e $1/2$ dos sítios octaédricos são preenchidos. (GOMES, *et al*, 2008).

Para viabilizar suas aplicações tanto em ferritas simples como em mistas, é necessário garantir a estabilidade coloidal de um ferrofluido. Nesse sentido, a determinação da carga das partículas é um tema central na ciência dos coloides, pois se trata de um parâmetro de fundamental importância que pode monitorar a estabilidade coloidal (RUSSEL *et al*, 1989), induzir transições de fase (YAMANAKA, *et al*, 1998) e controlar propriedades estáticas e dinâmicas do sistema (PUSEY, 1991). Nessa definição, em coloides magnéticos carregados muito se tem estudado no que tange aos procedimentos experimentais e teóricos para se avaliar a densidade superficial de carga de partículas. Porém, no caso dos nanocolóides magnéticos pouco são os trabalhos e estudos na literatura que envolvem estratégias de determinação da carga da superfície das nanopartículas.

O presente trabalho visa especificamente à determinação da densidade superficial de carga de nanopartículas de ferritas mistas empregadas na elaboração de coloides magnéticos.

2.0 Fundamentação Teórica.

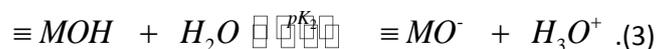
2.1 Origem da Carga na superfície de partículas.

Para a geração de cargas superficiais nas partículas em meio dispersos se utilizam fundamentalmente dois mecanismos: i) a dissociação ou ionização de grupos superficiais e ii) a adsorção de íons na superfície. A formação de cargas por dissociação ou ionização é observada geralmente em sistemas formados por ácidos carboxílicos, aminas e partículas de óxidos. Já o mecanismo de adsorção de íons está relacionado à diferença de afinidade entre as fases sólida e líquida, sendo que a afinidade depende da concentração de eletrólito na solução e em última instância das interações entre íons dispersos e os íons de rede cristalina.

A carga final da superfície é balanceada por uma camada de contra-íons, que da origem ao EDL (dupla camada elétrica). Sendo assim, Campos e colaboradores propuseram um formalismo para explicar a geração da carga nas partículas envolvendo a quimiossorção de moléculas de água aos sítios superficiais, por reações de aquação, de acordo com o equilíbrio genérico 1 a seguir, em que M é o metal superficial:



As sucessivas ionizações dos grupos superficiais conduzem à formação de grupos hidroxil ($\equiv MOH$), de forma que a densidade superficial de carga é gerada por um mecanismo de transferência de prótons entre os sítios superficiais e o seio da dispersão coloidal, de acordo com os equilíbrios:



Este modelo é referido na literatura como *Two-pK Model*. pK_1 e pK_2 são constantes termodinâmicas relativas aos equilíbrios e dependem da natureza da superfície das partículas ($pK = -\log K$). Estas podem ser formadas por três tipos de sítios, em que predomina $\equiv MOH_2^+$ em meio fortemente ácido, $\equiv MOH$ (anfotérico) em região de neutralidade e $\equiv MO^-$ em meio fortemente básico. Então a superfície está positivamente carregada em meio ácido $pH < pH_{PCN}$ e negativamente carregada em meio básico $pH > pH_{PCN}$.

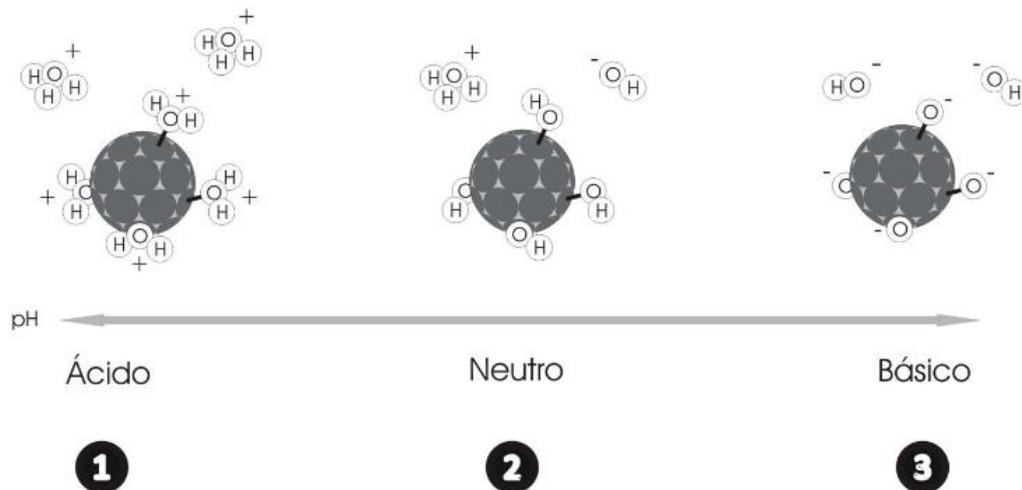


Fig. 01 – Carga estrutural. Em pHs ácidos (1) ou básicos (3), o equilíbrio químico é deslocado para a formação de sítios protonados e desprotonados respectivamente. Em pH neutro (2) os sítios não possuem carga elétrica. (MEDEIROS,2014)

A figura 1 traz uma representação esquemática da superfície da partícula de EDL-MF, que visa a ilustrar o comportamento da carga superficial com o pH da dispersão: em (a) meio fortemente ácido os sítios superficiais encontram-se predominantemente protonados, (b) meio neutro, maior parte dos sítios são anfóteros e (c) meio fortemente básico, os sítios encontram-se predominantemente desprotonados. Nas regiões onde os sítios encontram-se positivamente carregados (a) e negativamente carregados (c) são definidos como sois estáveis. Em meio neutro, a densidade superficial de carga tende a zero, o que favorece a coagulação das partículas.

Com base nos equilíbrios de transferência de prótons 2 e 3, a densidade superficial de carga (σ_0) da partícula, pode ser calculada em termos das concentrações dos sítios superficiais carregados, como na eq. 4:

$$\sigma_0 = \frac{FV}{A} \left([\equiv MOH_2^+] - [\equiv MO^-] \right), \quad (4)$$

em que F é a constante de Faraday, V é o volume da dispersão e A é a área total da superfície das partículas (considerando-se a polidispersão em tamanho). Se considerarmos α_n como a fração molar de cada espécie e C_T

como a concentração total de sítios superficiais da nanopartículas, termos então a equação anterior descrita como:

$$\sigma_0 = \frac{FV}{A} (\alpha_2 - \alpha_0) C_T, \quad (5)$$

em que,

$$\alpha_2 = \frac{[\equiv MOH_2^+]}{C_T} \quad (6) \quad \text{e} \quad \alpha_0 = \frac{[\equiv MO^-]}{C_T}. \quad (7)$$

Para um ácido poliprótico com n prótons, o denominador da fórmula para determinação de α_n é descrito em 8:

$$10^{-npH} + 10^{-[(n-1)pH+pK_1]} + 10^{-[(n-2)pH+pK_1+pK_2]} + \dots + 10^{-(pK_1+pK_2+\dots+pK_n)}, \quad (8)$$

em pK_1 é a primeira constante de dissociação, pK_2 a segunda constante de dissociação e assim em diante até a enésima dissociação. O numerador para α_0 é o último termo do denominador, para α_1 o penúltimo termo do denominador e assim sucessivamente. (SÁ,2013)

Sendo assim, substituindo-se as equações 6 e 7 na expressão 5, se chega uma equação que relaciona a densidade superficial de carga e o pH da dispersão, mostrado em 9:

$$\sigma_0 (pH) = \frac{FV}{A} \left(\frac{10^{-2pH} - 10^{-(pK_1+pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH+pK_1)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}} \right) C_T. \quad (9)$$

Finalmente, a partir do Método Potenciométrico-Conduítmétrico (CAMPOS, 2001), podem ser determinados os parâmetros pK_1 , pK_2 e C_T .

2.2 Técnicas Eletroquímicas – Potenciometria e Conduítmtria

As técnicas Eletroquímicas compreendem métodos quantitativos e qualitativos de análises que utilizam conceitos de eletricidade para relacioná-los às concentrações do sistema investigado, através de reação de oxidação-redução (FILOMENO, 2011). Essas técnicas apresentam grande vantagem em relação as técnicas espectroscópicas, que são mais dispendiosas, pois as reações são específicas de acordo com o estado de oxidação do elemento.

Os métodos eletroquímicos abordados nesse trabalho são a Condutimetria, aplicada em reações que ocorrem no seio de uma solução e a Potenciometria que é distinta por ser uma técnica em que a corrente no circuito é praticamente nula.

2.2.1 Potenciometria

O método potenciométrico de análise é baseado na medida do potencial em células eletroquímicas sem registrar correntes significativas (SKOOG, *et al*, 2004). Essa técnica é utilizada para medir a concentração de íons diretamente do potencial da membrana de íon seletivo. As medidas potenciométricas é frequentemente usada na aplicação de uma instrumentação química, pois a determinação do pH de uma solução é feita a partir da diferença de potencial em uma célula constituída por um eletrodo de vidro e por um eletrodo de referência. O fenômeno eletroquímico é avaliado de acordo com as reações de oxidação-redução.

2.2.2 Condutimetria

As medidas de condutividade elétrica (κ) em uma solução são feitas de forma indireta, através da determinação do valor inverso de sua resistência elétrica, conhecidos como condutância (L) e da constante da célula condutimétrica (c), que depende do arranjo experimental do condutímetro usado.

A condutividade de uma solução pode ser influenciada por vários parâmetros, dentre eles: A natureza da espécie eletrolítica e, principalmente pelo tamanho e a carga.

3.0 Metodologia

3.1- Síntese de Fluidos Magnéticos com Dupla Camada Elétrica

O procedimento de preparação da amostra de EDL-MF investigada neste trabalho foi feito em três etapas (SOUZA *et al*, 2001), como mostra na figura 2: primeiramente realizou-se uma síntese das nanopartículas de ferritas, logo após um tratamento químico de superfície e, por fim o processo de peptização das nanopartículas em meio aquoso. As nanopartículas de ferritas mistas foram preparadas por meio da coprecipitação hidrotérmica (etapa 1) de uma mistura de soluções aquosas de sais de Zn^{2+} , Co^{2+} (na proporção de 1:4) e Fe^{3+} em meio básico. Após a coprecipitação, o precipitado foi lavado com solução de HNO_3 2 mol/L objetivando-se a supressão da alta força iônica do meio, (etapa2a). Em seguida, efetuou-se um tratamento hidrotérmico em que as partículas foram tratadas com solução de $Fe(NO_3)_3$ 0,5 mol/L a $100\text{ }^\circ\text{C}$, visando à estabilidade termodinâmica do sistema, (etapa2b). Então, as nanopartículas ($Zn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$) foram peptizadas em meio ácido por ajuste da força iônica, resultando em um sol estável de alta qualidade, (etapa3).

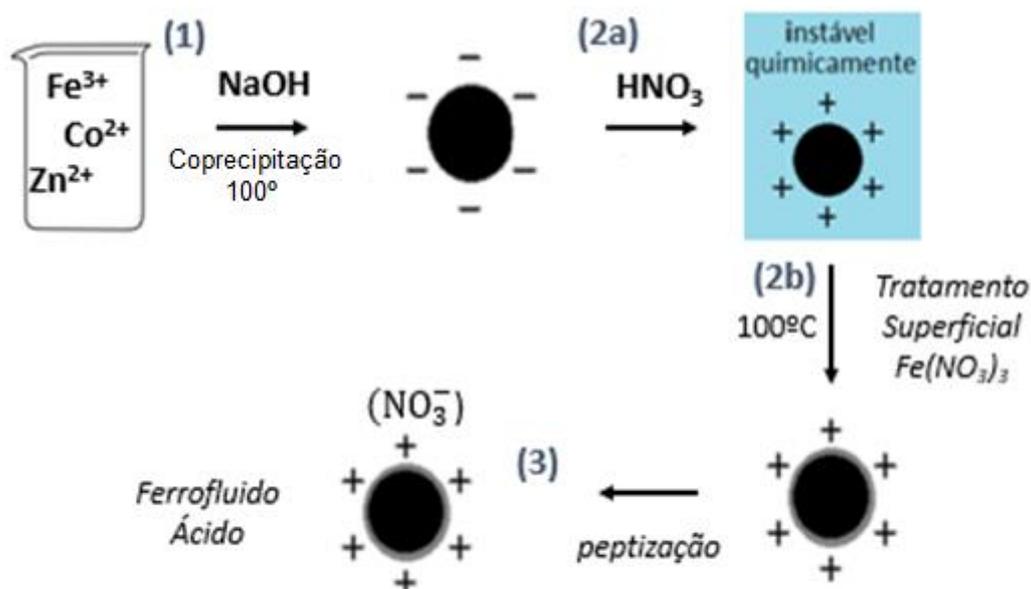


Fig.02- Esquema geral de síntese de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica.

3.2 Caracterizações Física e Físico-Química da Amostra.

3.2.1- Modelo Core-Shell – Composição Química das Nanopartículas

Os efeitos do tratamento de superfície efetuado nas etapas 2a e 2b foram extensivamente investigados considerando vários metais divalentes (GOMES et. al. 2008). Nesse processo ocorre uma indução de enriquecimento em ferro na superfície da nanopartícula, que principalmente depende do metal divalente e do tamanho médio das nanopartículas. Sendo assim a fração correspondente aos metais divalentes, diminui fortemente após as etapas 2a e 2b (figura2). As partículas dos ferrofluidos sintetizados são então compostas por um núcleo de ferrita mista ($Zn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$) envolvido por uma camada superficial de maguemita, ($\gamma-Fe_2O_3$). (figura3) (PEIXOTO, 2013). A estequiometria da ferrita foi obtida a partir da dosagem química dos metais por espectroscopia de absorção atômica de chama.

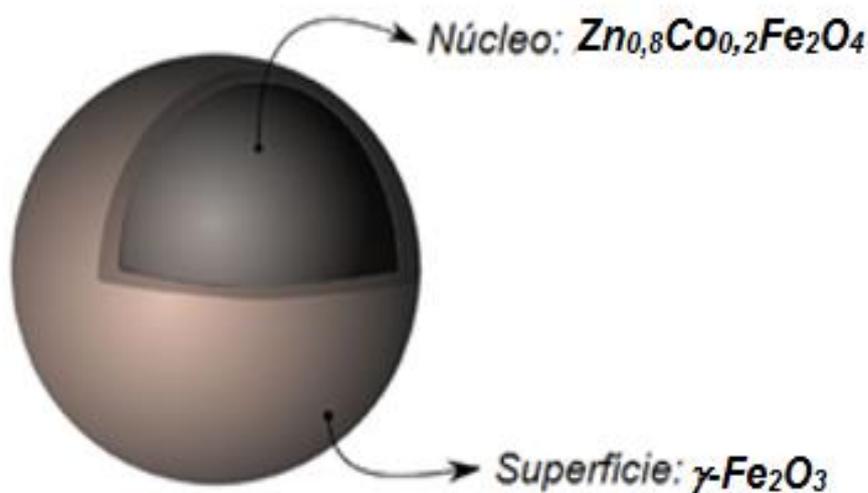


Fig.03- Representação da nanopartícula de acordo com o modelo core- Shell de composição química.

Este modelo permite a determinação da fração volumétrica de partículas (Φ), que pode ser calculada através da soma das contribuições do núcleo ($\Phi_{núcleo}$) e da superfície ($\Phi_{superfície}$). (Eq.10)

$$\phi_{partícula} = \phi_{núcleo} + \phi_{superfície}. \quad (10)$$

Nesse modelo considera-se que a fração volumétrica é proporcional à concentração de metais divalentes $[Zn^{2+}]$ e $[Co^{2+}]$, no caso do núcleo (equação11); e proporcional à concentração de ferro na camada superficial $\{[Fe^{3+}] - 2([Zn^{2+}] + [Co^{2+}])\}/2$, para a superfície (equação12). As constantes de proporcionalidade são volumes molares das ferritas mistas de Zn e Co e da maguemita, respectivamente. Neste trabalho, a concentração de metal divalente em cada amostra é a soma das concentrações de Zn e Co. .

$$\phi_{núcleo} = [Zn^{2+}]V_m^{ZnFe_2O_4} + [Co^{2+}]V_m^{CoFe_2O_4}, \quad e \quad (11)$$

$$\phi_{superfície} = \{[Fe^{3+}] - 2([Zn^{2+}] + [Co^{2+}])\} \frac{1}{2} V_m^{\gamma-Fe_2O_3} \quad (12)$$

A determinação do valor de Φ da amostra pode ser feito a partir de dosagens químicas, e dos volumes molares das ferritas e da maguemita, que se encontram tabelados na literatura.

3.2.2- Difração de Raios X Análise Estrutural das Nanopartículas

De modo geral, afirma-se que as propriedades de um sólido cristalino estão diretamente ligadas à sua estrutura. Uma técnica bastante usada para a caracterização estrutural de materiais cristalinos é a difração de Raio-X (DRX). Esse procedimento permite a obtenção de informações fundamentais vinculadas a organização espacial periódica dos planos formados por conjuntos de átomos. A distância entre estes é da ordem do comprimento de onda de radiação X que difrata na rede cristalina. No estudo de matéria condensada é fundamental o uso dessa técnica que permite a investigação dos arranjos

ordenados dos sólidos fornecendo importantes informações como: Simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares, efeitos de tensão na malha cristalina, defeitos estruturais, etc.

A ocorrência da difração apenas em direções específicas no espaço é uma consequência da periodicidade da rede cristalina que é investigada através da lei *Bragg*, que relaciona o ângulo de difração medido (θ), o comprimento de onda utilizado (λ) e as distâncias interplanares (d_{hkl}) da estrutura cristalina é dada pela Lei de *Bragg* em 12:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (12)$$

em que n é a ordem de interferência. Uma vez calculados os valores das distâncias interplanares e de posse das respectivas intensidades relativas, estes são comparados aos valores das tabelas ASTM (*American Society for Testing Materials*) para a ferritas. Dessa maneira se consegue indexar os picos característicos associados às famílias de planos reticulares da estrutura cristalina. No caso das ferritas do tipo espinélio (estruturas de simetria cúbica) a relação entre a distância inter-reticular e os índices de *Miller* é dada pela eq. 13:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \cdot \quad (13)$$

3.2.3 – Método Potenciométrico-Conduítmétrico na Determinação da Carga Superficial

As titulações potenciométricas e conduítmétricas simultâneas foram efetuadas considerando 40mL da amostra ($\phi = 0,5\%$), empregando-se solução de hidróxido de sódio como titulante.

O procedimento foi realizado com uma bureta. As medidas potenciométricas foram obtidas com o pH-metro Quimis, utilizando um eletrodo de pH de dupla junção, que inclui uma ponte salina para evitar o contato direto da dispersão coloidal com a membrana de vidro. Os resultados de

condutimetria foram obtidos com o condutímetro Quimis com uma célula condutimétrica especial para meio coloidal.

4.0 Resultados e Discussões

A figura 5 mostra o difratograma típico obtido para nanopartículas de $Zn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4 @ \gamma-Fe_2O_3$.

Os picos de difração indexados são característicos da estrutura cúbica do tipo espinélio. Além disso, a largura dos picos está essencialmente ligada à largura a dimensão nanométricas das partículas. Resumindo a técnica de raios-x também permite estimar o diâmetro médio das partículas por meio da eq. de Scherrer, em 14:

$$D_{RX} = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta} \quad , (14)$$

em que β é a largura a meia altura do pico de difração mais intenso, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e k é uma constante relacionada à geometria das partículas (no caso das nanopartículas esféricas $k = 0,89$). Assim, para a amostra de EDL-MF em questão o diâmetro médio encontrado foi de 8,38 nm.

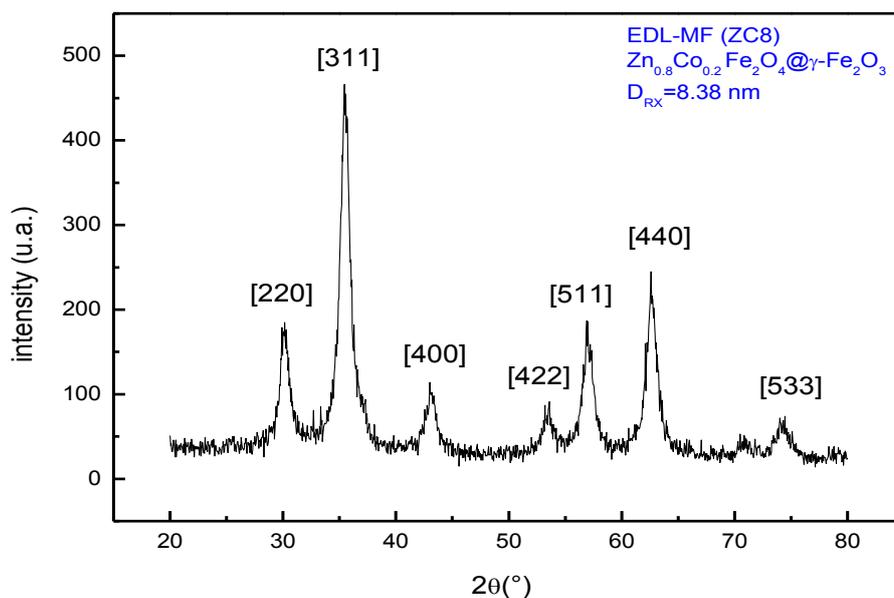


Fig. 4 – Difratoograma de raios-X Síncrotron das nanopartículas de uma amostra de EDL-MF. As linhas características da estrutura espinélio são indexadas.

A figura 5 representa uma micrografia típica obtida para uma amostra de ferrofluido a base de ferrita de zinco e de cobalto. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica que, além possibilitar a determinação morfológica das nano partículas e de complementar os resultados de diâmetro médio obtidos por difração de raios-X, fornece também o tamanho. Na imagem é possível ver que as nanopartículas são aproximadamente esféricas e apresentam certa polidispersão em tamanho. 6

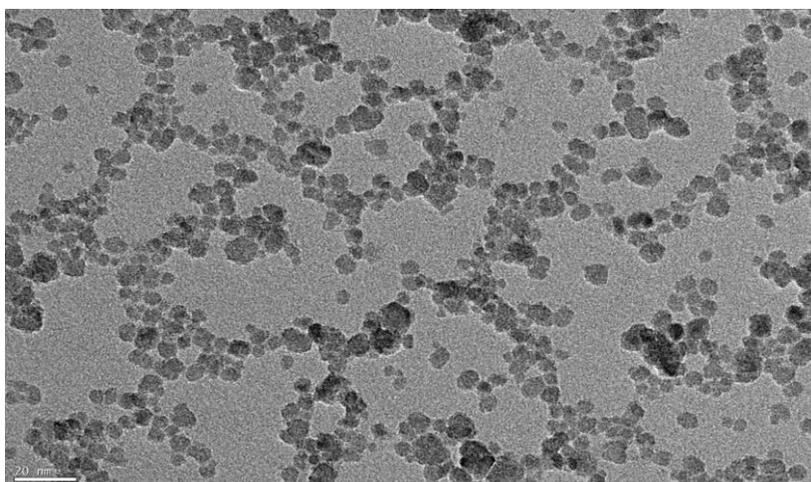


Fig.5 – Micrografia típica de nanopartículas de ferrita mistas obtida por microscopia eletrônica de transmissão.

A determinação da distribuição em tamanho é feita com base no perímetro de cerca de 200 partículas de diferentes micrografias. Essa distribuição pode ser representada na forma de um histograma de tamanho, de acordo com a figura

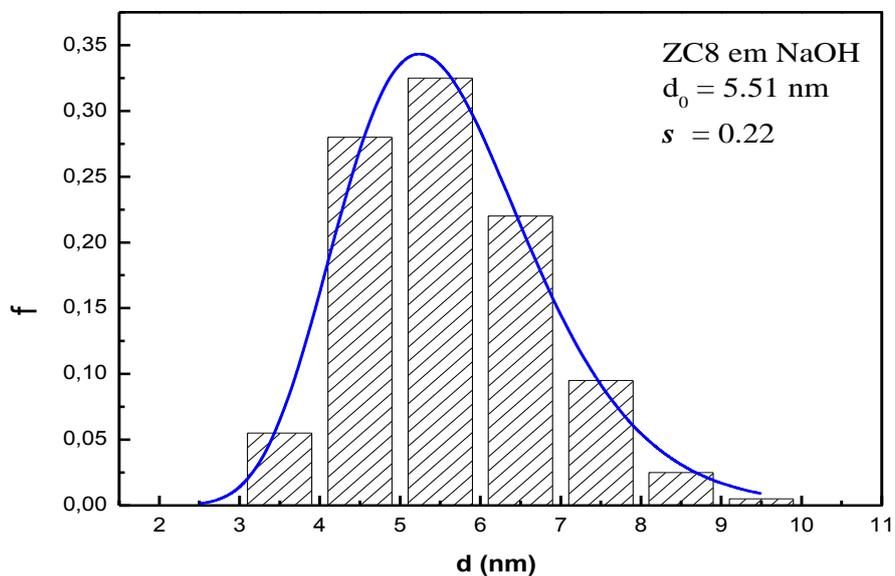


Fig. 6 – Histograma da distribuição em tamanho de nanopartículas a base de ferrita de zinco e cobalto. A curva traçada representa o ajuste empregando uma função do tipo log-normal.

A função que melhor se ajusta ao histograma obtido é a do tipo log-normal, que fornece um diâmetro característico d_0 . Assim, é possível determinar esse diâmetro médio:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} \exp \left[-\frac{1}{2s^2} \left(\ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right], \quad (15)$$

em que d_0 é o diâmetro característico e s é a largura característica da polidispersão relacionada. O diâmetro mais provável para a distribuição é dado por $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$ e o diâmetro médio por $\langle d \rangle = d_0 \exp(-s^2/2)$. A polidispersão também se relaciona ao d_{RX} por $d_{RX}^{calc} = d_0 \exp(2,5s^2)$ sendo este valor uma estimativa para o valor obtido por meio de medidas de difração de raios X. Para a amostra em questão os valores obtidos foram: $d_0 = 5,51$ nm, $d_{MP} = 7,5$ nm, $\langle d \rangle = 6,6$ nm, $s = 0,22$ e $d_{RX} = 8,38$ nm.

A figura 7 mostra os resultados obtidos nas titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas, na qual se verifica que a mistura é composta de ácido forte e ácido fraco diprótico. Observam-se três regiões distintas determinadas por dois pontos de equivalência (PE_1 e PE_3). No processo de peptização das nanopartículas é adicionado um ácido forte no seio da dispersão, sua titulação está representada na primeira região aparente na figura. A segunda região corresponde à titulação da superfície da partícula que é composta por um ácido fraco diprótico. Observando os equilíbrios (2) e (3), dois pontos de equivalência (PE_1 e PE_2) podem ser determinados através da titulação sucessiva dos sítios superficiais $\equiv MOH_2^+$ e $\equiv MOH$. Até PE_1 , região de titulação dos sítios $\equiv MOH_2^+$, observa-se que a condutividade da dispersão levemente diminuiu. Isso se deve ao aumento da concentração dos íons Na^+ vindos da base titulante. Além disso, devido à massa da partícula, a contribuição dos prótons da superfície é negligenciável. O segundo próton dos sítios superficiais, $\equiv MOH$, é titulado no intervalo entre PE_2 e PE_3 . Na terceira região observa-se um aumento da condutividade que está relacionado ao excesso de base titulante. É possível notar na figura, que os dados da titulação potenciométrica isolada, não deixam claras as inflexões da curva, sendo necessários os dados da titulação condutimétrica para conseguir resultados favoráveis. O valor de saturação encontrado para a densidade de carga superficial da amostra de ferrita mista de zinco e cobalto foi de $0,31C\ m^{-2}$, isso

equivale ao resultado encontrado da faixa de valores publicados na literatura (CAMPOS,2013) a aproximadamente 1100 sítios por partícula, que corresponde à carga estrutural da nanopartículas.

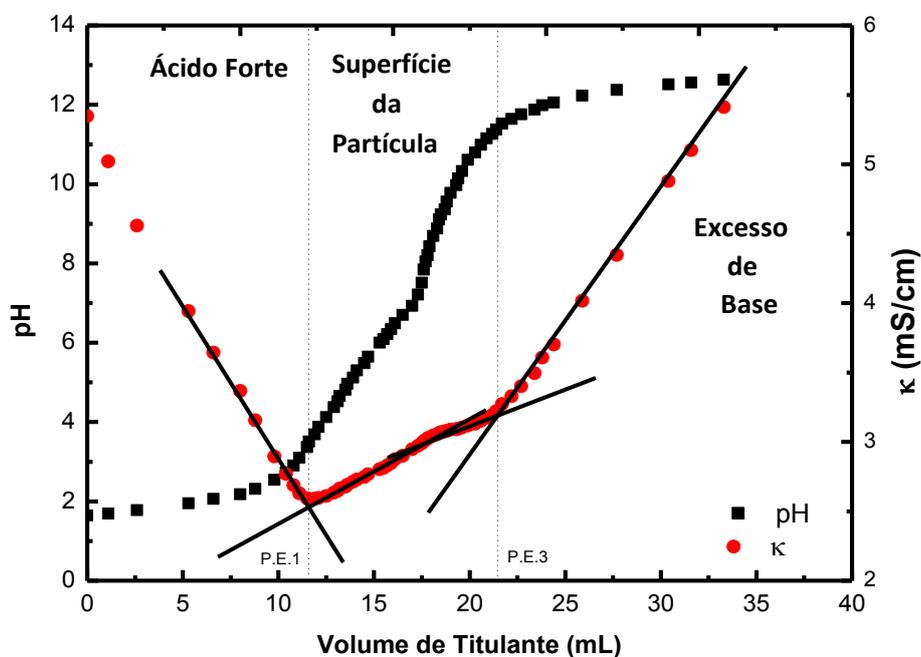


Fig. 7 - Curvas de titulação condutimétrica e potenciométrica realizadas simultaneamente da amostra de ferrita de manganês e zinco ($Zn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$) A solução de hidróxido de sódio $0,0941 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada como titulante.

Em função do pH para as amostras a partir das equações (4),(5) e (8) é possível calcular os pK 's ($pK_1 = 5,2$ e $pK_2 = 9,7$) e as frações molares dos sítios superficiais, os valores encontrados estão de comum acordo com o esperado e encontrado na literatura. Na figura 8 o diagrama de especiação permite observar a descrição quantitativa da superfície das nanopartículas, exaltando os domínios de protonação.

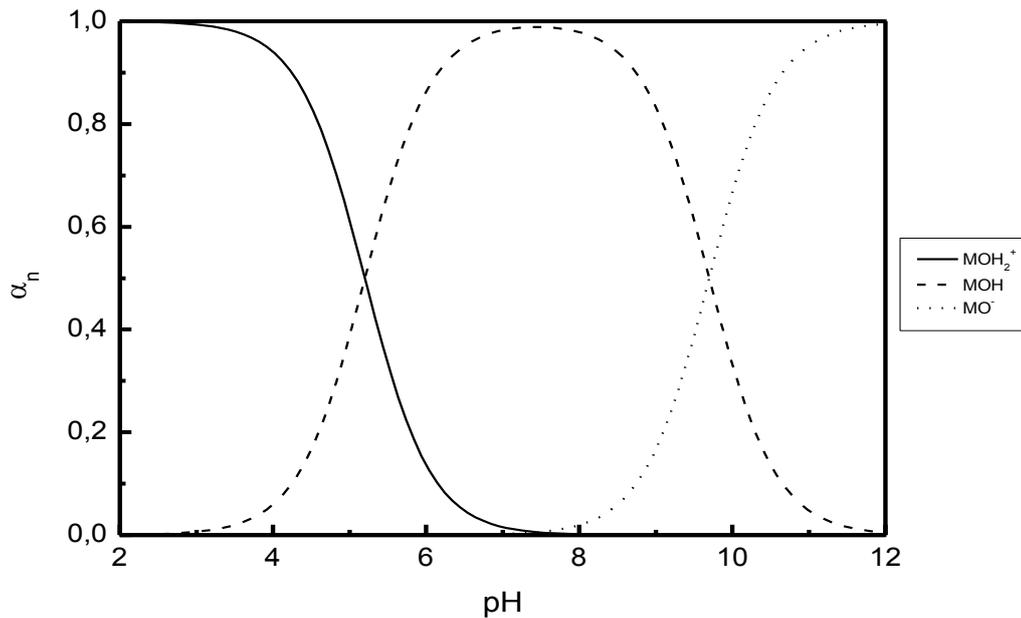


Fig.8 – Diagrama de especiação da superfície das nanopartículas da amostra investigada.

A figura 9 mostra o perfil da variação da densidade superficial de carga com o pH. Em pH's extremos ($\text{pH} \leq 3,0$ e/ou $\text{pH} \geq 11$), o valor de saturação da carga é alcançado (σ_0^{SAT}), enquanto que em pH neutro a densidade de carga tende a zero, onde se encontra o ponto de carga nula (PCN) Sendo assim conclui-se que os ELD-MF são estáveis em pH ácido ou alcalino e em pH neutro eles tendem à coagulação, confirmando observações experimentais.

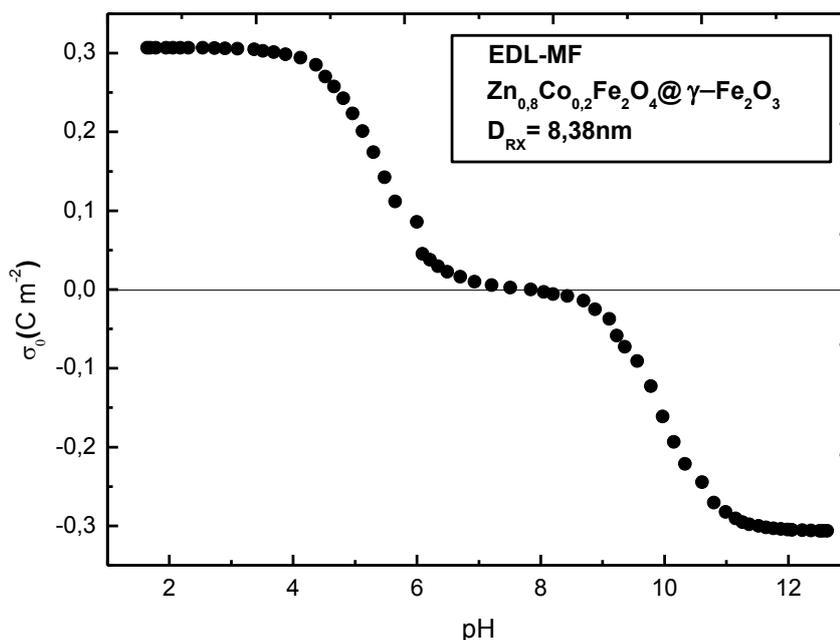


Fig. 9 – Densidade superficial de carga e sua pH-dependência.

5. Conclusões

Os métodos usados na amostra da ferrita mistas de zinco e cobalto para a determinação da densidade superficial de carga de EDL-MF foram as titulações condutimétrica e potenciométrica simultâneas. Foi evidenciado que o fluido magnético com dupla camada elétrica se comporta como uma mistura de ácido fraco diprótico presente na superfície da nanopartícula e um ácido forte que foi adicionado no seio da dispersão. A partir da aplicação de medidas eletroquímicas, foi possível calcular a concentração dos sítios superficiais carregados das nanopartículas de EDL-MF e determinar o valor de saturação da densidade de carga. Com o modelo de dois *pK's* (*Two pK Model*) foi estabelecida a especiação dos sítios superficiais das nanopartículas em função do pH da dispersão o que admite determinar os domínios de estabilidade coloidal do sistema e determinar o pH-dependência da densidade superficial de carga. O valor de saturação da densidade superficial de carga das nanopartículas investigadas neste trabalho encontrado está em bom acordo

com aqueles publicados na literatura para nanopartículas do tipo $MFe_2O_4\gamma$ - Fe_2O_3 de diâmetro similares, mostrando que o processo de carregamento da superfície é independentemente da composição do *core*.

Referencias Bibliográfica

A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. Silva, M. C. F. L. Lara, J. Depeyrot, *Eur. Phys J. E.* **6**, 29 (2001) *Applications*, (Oxford University Press, Oxford, 1993).

A.F.C. Campos; R. Aquino ; F. A Tourinho.; F. L. O. Paula.; J. Depeyrot.; *Influence of the spatial confinement at nanoscale on the structural surface charging in magnetic nanocolloids. The European Physical Journal. E, Soft Matter (Print)*, v. 36, p. 42, 2013

B. M. Bervovsky; V.F. Medvedev; M.S.Krakov; *Magnetic Fluids: Engineering.*

J. Gomes, et al. *Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: chemical and magnetic analysis. J. Phys. Chem. C*, v.112, p.6220, 2008.

J. Yamanaka, H. Yoshida, T. Koga, N. Ise, T. Hashimoto, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 5808. *magnéticas de nanopartículas isoladas (Universidade de Brasília-UnB, Brasília)*

M. S. Sá. *Dissertação de Mestrado estudo de mecanismo de carregamento elétrico da superfície de nanopartículas de EDL-MF:um modelo alternativo; (Universidade de Brasília,2013)*

C.W. Medeiros. *Dissertação de Mestrado na Utilização de parâmetros QuEChERS na comparação de métodos de determinação da densidade superficial de carga estrutural de nanocoloides magnéticos. 2014*

P. COPOLLA. *Síntese e aplicações de nanopartículas de ferritas mistas, Instituto de Química, Universidade de Brasília,*

P. N. Pusey, **Liquids, Freezing and Glass Transition** (North-Holland, Amsterdam, 1991).

P. V. Peixoto. *dissertação de Mestrado; Produção de nanocoloides magnéticos de ferritas mistas de Zn-Mn e propriedades Sileo,2013(Universidade de Brasília)*

W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, **Colloidal Dispersions** (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).

D. A. Skoog; West. D.M.; Holler. F.J.; Crouch. S.R.; *Fundamentals of Analytical Chermistry, 8 th, ed. Thomson: Toronto, 2004, Ch. 21.*

F. A Tourinho; Campos, A. F. C.; Aquino, R.; Lara, M. C. F. L.; Silva, G.

J.; Dpeyrot, J.; Braz. J. Phys.32(2002) 501

C. L. FILOMENO. dissertação de Mestrado; Reatividade e fenômenos eletrocinéticos de nano partículas magnéticas carregadas no seio da dispersão aquosa e na interface eletrodo/dispersão (Universidade de Brasília-UnB, Brasília,2011).