



Universidade de Brasília

FACULDADE UnB PLANALTINA

CIÊNCIAS NATURAIS

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE
FLUIDOS MAGNÉTICOS EM ELEVADAS
CONCENTRAÇÕES, OBTIDOS A PARTIR DE
NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DE COBALTO
(CoFe_2O_4) VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS E
TECNOLÓGICAS**

Wellington Pinto de Almeida Júnior

Prof^a. Dr^a. Priscilla Coppola de Souza Rodrigues

Planaltina - DF

Novembro 2018



Universidade de Brasília

FACULDADE UnB PLANALTINA

CIÊNCIAS NATURAIS

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE
FLUIDOS MAGNÉTICOS EM ELEVADAS
CONCENTRAÇÕES, OBTIDOS A PARTIR DE
NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DE COBALTO
(CoFe_2O_4) VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS E
TECNOLÓGICAS**

Wellington Pinto de Almeida Júnior

Prof^ª. Dr^ª. Priscilla Coppola de Souza Rodrigues

*Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Banca Examinadora, como
exigência parcial para a obtenção de título
de Licenciado do Curso de Ciências
Naturais, da Faculdade UnB Planaltina, sob
a orientação da Profa. Dra. Priscilla
Coppola de Souza Rodrigues.*

Planaltina - DF

Novembro 2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, com todo carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por toda misericórdia derramada sobre a minha vida e por todas as bênçãos que tem me proporcionado. Agradeço por mais esta realização: ingressar num curso de educação superior na Universidade de Brasília e poder concluí-lo com grande êxito. Somente o senhor tem ciência do que enfrentei e passei durante todo esse processo, somente o senhor conhecia todos os meus medos e ansiedades, e abençoou-me colocando pessoas maravilhosas em meu caminho no tempo certo.

Ao meu pai, Sr. Wellington Pinto que descansa em paz, queria agradecer por me proporcionar gosto por querer sempre aprender, foi o meu primeiro professor. Prometo que continuarei a cuidar da nossa família enquanto eu respirar, acredito que teria orgulho de seu filho. Para sempre lhe amarei!

À minha querida mãe, Sra. Eliana Moreira por me apoiar em minhas decisões e meus sonhos. O que eu sou hoje foi graças ao seu amor, cuidado e carinho. Obrigado por ser esse símbolo de luta e força na minha vida. Sempre dedicou todos seus esforços e tempo para cuidar sozinha de sete crianças com poucos recursos e sem ter apoios, sem dúvida não foi algo fácil. Ainda me lembro daquele dia em que por um instante, se deixou abater pela dificuldade e finalmente presenciei lágrimas escoarem em seus olhos; e a reação daquele garotinho assustado ao ver a cena foi apenas lhe abraçar e dizer que tudo ficaria bem, mesmo diante de tudo que estávamos passando. Foi naquele instante, foi por você que eu realmente quis me formar um dia, para poder ajudá-la com as contas e com o sustento dos meus irmãozinhos. Te amo incondicionalmente meu amor e estarei contigo em qualquer batalha!

Aos meus irmãos Charles, Márcio e Wesley; e minhas irmãs Liliana, Valeska, Lorena, por toda compreensão durante a realização do curso. Perdão pela minha ausência e distância durante esse grande período, sofri muito por não estar presente em momentos que eu amava estar com vocês, mas se eu consegui vencer essa etapa foi por motivação de vocês! Amo todos vocês! Agradeço as minhas irmãs que finalmente conheci e passei a ter maior contato, durante essa jornada: Klara, Júlia e Marisa. Muito obrigado por adoçar meus dias com suas graciosas presenças e por compartilhar mais proximamente parte de suas vidas com o maninho. Amo vocês!

A minha irmã de coração Margarete Lisboa, obrigada por me inspirar a cada dia, por me orientar durante todo esse percurso, se eu consegui estar aqui hoje foi porque tive você, essa grande mulher, como mentora por trás das câmeras. Foi você quem planejou toda a minha trajetória aqui, desde a minha chegada até saída; foi você quem me ofereceu abrigo

quando eu não tinha onde ficar; foi você quem me motivou quando tudo parecia ruim; foi minha verdadeira família aqui em Brasília. Agradeço também a Norma, a Domingas e a sua mãe Odenice por me apoiarem nessa jornada. Obrigada Maga por ser quem você é para mim, fonte de amor, motivação, superação, eu te amo mulher!

Às minhas amigas de ouro Larissa Batista, Cleia Carvalho e Gabrielle Emerenciano que estiveram comigo em vários momentos hilários nesse trajeto: Nos momentos de aflição antes das provas, nos momentos de estudo, nos momentos engraçados que presenciamos nessa grande fábrica de momentos icônicos que é a FUP, nos momentos ruins e tristes em que compartilhávamos palavras de consolo, e até mesmo nos momentos em que brigávamos por trabalhos grupais em que sempre havia uma reconciliação e a reafirmação da nossa amizade. Meninas, meu muito obrigado! Amo vocês! Desejo muito sucesso a vocês minhas flores.

À professora Dra. Priscilla Coppola, que esteve comigo desde o início do meu trajeto na graduação, para ser mais preciso. Desde quando a conheci, ainda no primeiro semestre, percebi que sempre esteve muito disposta a ajudar pessoas, em quaisquer ocasiões e sobre qualquer assunto; prova disso foram suas várias ajudas em diferentes semestres sobre física, química inorgânica, química orgânica, calculo etc, nos corredores da FUP; sou muito grato por isso. Nessa etapa final dividimos o mesmo ambiente de trabalho novamente, e eu simplesmente amei tudo isso, é ótimo trabalhar com quem se admira muito. Tenho muito orgulho de tê-la como minha orientadora, essa pessoa que ao mesmo tempo é graciosa, meiga, dispõe sempre de um sorriso no rosto e ao mesmo tempo é guerreira, de personalidade forte, muito trabalhadora. Muito obrigado por acreditar em mim! Mais que uma orientadora, se tornou uma amiga para a vida, meu muito obrigado!

E por fim, queria agradecer a todos os meus professores que encontrei em todos os meus anos de estudo, vocês de certa forma colaboraram com a pessoa que sou hoje e com o meu trajeto até aqui. Agradeço a Universidade de Brasília como um todo, a faculdade UnB Planaltina, e ao corpo docente pelos momentos de aprendizado. A todos que torceram por mim, muito obrigado!

“O mundo às vezes pode parecer um lugar hostil e sinistro, mas acreditem: existe muito mais bondade no mundo do que maldade, só precisam procurar com vontade. E o que podem parecer desventuras em série na verdade pode ser o primeiro passo de uma jornada.”

Desventuras em Série.

ÍNDICE GERAL

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
<i>2.1 BREVE HISTÓRICO E APLICAÇÕES DOS FERROFLUIDOS.....</i>	<i>13</i>
3 OBJETIVOS.....	15
<i>3.1 OBJETIVO GERAL.....</i>	<i>15</i>
<i>3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</i>	<i>15</i>
4 METODOLOGIA.....	16
<i>4.1 OBTENÇÃO DE UM FERROFLUIDO CONCENTRADO.....</i>	<i>19</i>
<i>4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....</i>	<i>21</i>
<i>4.3 CÁLCULOS DE FRAÇÃO VOLUMÉTRICA.....</i>	<i>25</i>
<i>4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE FERROFLUIDOS CONCENTRADOS.....</i>	<i>26</i>
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	32
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	33

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de elaboração de ferrofluido pelo método de coprecipitação hidrotérmica...	16
Figura 2: Modelo <i>core-shell</i> de partícula, composta por núcleo de ferrita de cobalto homogênea do tipo CoFe_2O_4 recoberta por uma camada de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).....	19
Figura 3: Representação do princípio de compressão osmótica.....	20
Figura 4: Foto da amostra PLWCO1 sob o processo de compressão osmótica.....	21
Figura 5: Densímetro digital DMA 38 ANTON PAAR do laboratório de fluídos complexos da UnB.....	24
Figura 6: Representação da balança de Arquimedes.....	27
Figura 7: Difração de raios X para a amostra PLWCO1.....	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –Resultados da Análise de EDX	29
Tabela 2 –Resultados calculados com base no modelo núcleo-superfície	30
Tabela 3 –Resultado da densidade das amostras de ferrofluidos	31

LISTA DE ABREVIACOES, SÍMBOLOS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de absorção atômica
DRX	Difracção de raios X
D_{rx}	Diâmetro de raio X
e	Espessura da camada de ferro
EDL-MF	Electric Double Layered Magnetic Fluids
EDX/EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FM	Fluido Magnético
JCPDS/ICDD	Joint Committee on Powder Diffraction Standards/International Centre of Diffraction Data
NASA	National Aeronautics and Space Administration
pH	Potencial hidrogeniônico
PEG	Polietileno glicol
RMN	Espectroscopia por ressonância magnética nuclear
X_m	Fracção molar em metal divalente
ϕ_p	Fracção volumétrica das partículas
ϕ_c	Fracção volumétrica do núcleo da partícula
ϕ_s	Fracção volumétrica da superfície da partícula

ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE FLUIDOS MAGNÉTICOS EM ELEVADAS CONCENTRAÇÕES, OBTIDOS A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DE COBALTO (CoFe₂O₄) VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS E TECNOLÓGICAS

Wellington Pinto De Almeida Júnior

RESUMO

Fluidos Magnéticos (FM) são coloides de ferritas metálicas em dimensões nanométricas que apresentam propriedades magnéticas típicas de materiais sólidos metálicos, por esse motivo, o seu comportamento e forma podem ser moldados pela presença de um campo magnético externo, promovendo diversas aplicações nas áreas da biomedicina e da tecnologia. Por meio desse trabalho realizou-se um estudo das nanopartículas de ferritas de cobalto (CoFe₂O₄) elaboradas pelo método da coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino. Para a realização da caracterização das nanopartículas em termos da estrutura cristalina e tamanho médio foi usada a técnica de difração de raios X e para o estudo das concentrações em ferro e cobalto das amostras de ferrofluido usou-se as técnicas de dicromatometria, análise de absorção atômica e espectrometria por fluorescência de raios X. Também foi realizado um estudo da densidade das amostras de ferrofluido obtidas após a compressão osmótica. Os resultados obtidos indicaram a elaboração de ferritas de cobalto do tipo núcleo/superfície, com um núcleo composto por uma ferrita de cobalto (CoFe₂O₄), recoberto por uma camada de maghemita (γ -Fe₂O₃). Além disso, pode-se inferir a partir da técnica de difração de raios X, que as partículas possuem estrutura cristalina do tipo espinélio e um diâmetro médio de 12,8 nm. A amostra de ferrofluido passou por um processo de compressão osmótica, com auxílio de um polímero compressor, polietilenoglicol, PEG 35000, à uma concentração de 6%. Foram realizadas medidas de densidade utilizando um densímetro digital para as amostras líquidas, e para as amostras que apresentavam alta viscosidade foi utilizada uma montagem baseada no Princípio de Arquimedes. Foi observado um rápido aumento da densidade do ferrofluido logo nos dois primeiros dias do processo de compressão osmótica, o que corresponde ao período de diálise. Os efeitos para a estabilidade coloidal e para as propriedades magnéticas do ferrofluido devem ser averiguados em estudos posteriores.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas, Ferritas de Cobalto; Fluidos Magnéticos Concentrados.

1 INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da humanidade até os dias atuais, a crescente demanda da sociedade por inovações tecnológicas e por melhoras na qualidade de vida, tem exigido cada vez mais, o desenvolvimento de pesquisas avançadas na manipulação da matéria. Nesse contexto, um fator extremamente importante para a manipulação, controle da matéria e aperfeiçoamento de materiais é sua escala de tamanho. ^{I, II, III}

Hoje trabalha-se com materiais em escala nanométrica, com o surgimento de uma nova área que contemplou o estudo desses materiais: a Nanociência e Nanotecnologia. Neste sentido, uma nova categoria de nanomateriais, os Fluidos Magnéticos (FM), surgiram. Fluidos magnéticos, ferrofluidos ou coloides magnéticos, são diferentes denominações para dispersões estáveis de nanoestruturas magnéticas num líquido carreador específico.

A relação entre propriedades líquidas e propriedades magnéticas típicas de um sólido magnético, possibilitam que os fluidos magnéticos possam ser confinados, deslocados, deformados e controlados por aplicação de um campo magnético externo e esta é a grande peculiaridade dos FM em relação aos fluidos comuns, com inúmeras possibilidades de aplicações no ramo da informática, medicina, entre outras. ^{II, III, IV, V}

Os FM podem ser descritos como um sistema composto por partículas aproximadamente esféricas e sólidas, suspensas em um meio contínuo líquido. Esse líquido, o solvente, pode variar com a aplicação destinada ao ferrofluido, podendo ser água ou um solvente orgânico. ^{II, III} No entanto, para qualquer aplicação dos FM com desempenho satisfatório, é necessária a garantia de sua estabilidade coloidal. Para que ocorra esta estabilidade coloidal é imprescindível que haja estabilização dessas nanopartículas no meio, obtendo partículas com dimensões suficientemente reduzidas para que possam permanecer suspensas e combinar parâmetros físico-químicos que contrabalancem as interações atrativas e repulsivas entre partículas, objetivando-se o alcance da estabilidade coloidal. Para vencer a aglomeração de partículas decorrente das forças de interações atrativas, às forças de van der Waals, é necessário impor ao meio repulsões interpartícula, que contrabalancem estas atrações. ^{I, II, III}

As suspensões coloidais não são mais novidades no mercado, são numerosos os produtos de uso cotidianos, tais como: tintas, colas, aerossóis etc. E os estudos para compreensão dos seus mecanismos de funcionamento e regulação de sua estabilidade mecânica, ótica; dentre outros, são numerosos. Sabe-se que a estabilidade e suas

propriedades dependem essencialmente da forma e do tamanho das partículas, assim como da sua forma e do alcance do potencial de interação entre as partículas. ^{IV}

Por intermédio desta pesquisa procura-se um aprofundamento teórico-prático na elaboração e caracterização dos ferrofluidos concentrados, como base para possíveis trabalhos futuros visando aplicações tecnológicas e biomédicas.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral dessa pesquisa é realizar a síntese e o estudo de ferrofluidos de ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) em elevadas concentrações. Para alcançar tal objetivo, deve-se obter nanopartículas a base de ferritas de cobalto utilizando o método de coprecipitação hidrotérmica. Em seguida caracterizar as nanopartículas obtidas em termos de estrutura cristalina e tamanho médio por meio da técnica de difração de raios X. E finalmente, analisar a composição química das amostras obtidas após a compressão osmótica que concentrará o ferrofluido.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 BREVE HISTÓRICO E APLICAÇÕES DOS FERROFLUIDOS

Os coloides magnéticos, ferrofluidos ou fluidos magnéticos são diferentes denominações para dispersões ultraestáveis de ferritas de metais em escala nanométrica numa solução ácida ou básica. ^I

Os coloides em geral, são sistemas heterogêneos compostos de duas ou mais fases, constituídos por uma fase dispersa (sólida, líquida ou gasosa) e um meio de dispersão (sólido, líquido ou gasoso). ^{III} Um colóide é caracterizado por conter elementos dispersos numa solução, maiores que 1 nm e menores que 100 nm, dessa forma, com o auxílio de um microscópio é possível observar que se trata de um sistema heterogêneo.

Um ferrofluido que consiste em um líquido com propriedades magnéticas típicas de materiais metálicos sólidos, não poderia ser elaborado pela simples fusão do sólido magnético porque este perderia suas propriedades a partir da temperatura de Curie, propiciando desarranjos nos elétrons do material devido à temperatura elevada. ^I Logo, foram necessárias a criação e o aperfeiçoamento de outros métodos para a sua obtenção.

Os primeiros ferrofluidos, obtidos ainda no século passado, eram instáveis com o passar do tempo devido à irregularidade no tamanho das suas partículas, conferindo baixa estabilidade coloidal, e em outros casos a estabilidade se dava por oxidação das ferritas com baixa estabilidade química, visto que eram dispersas em meio aquoso. Para se obter as ferritas eram utilizados supermoinhos que trituravam os materiais maciços de magnetita (Fe_3O_4) até a escala nanométrica e pelo método “top down” desenvolvido pela NASA, a moagem era realizada com aplicação de tensoativos, melhorando a estabilidade do sistema coloidal quando dispostos em meio apolar, no entanto ainda não era suficiente para garantir a estabilidade do coloide a longo prazo. ^{I, II} Um tensoativo ou surfactante é um composto de parte polar e outra apolar. No sistema de colóides magnéticos, os tensoativos conferem uma alteração das propriedades superficiais e interfaciais dos compostos do sistema, com a parte polar do surfactante se ligando as ferritas e as longas cadeias apolares interagem entre si tendendo ao isolamento das ferritas, balanceando atrações entre as ferritas com finalidade de evitar que se aglomerem. Para as ferritas elaboradas por este método os surfactantes adicionados são selecionados com propriedades similares às da matriz do líquido carreador, que pode ser apolar ou com baixíssima polaridade como no caso de ácidos oleicos, graxa e etc. ^I

Os ferrofluidos magnéticos devido as suas peculiaridades, podem apresentar diversas aplicações na indústria em geral, com grande potencial para aplicações tecnológicas. A NASA, por exemplo, utilizou ferrofluidos como selos magnéticos para eixos rotatórios em satélites, uma tecnologia que ainda é empregada ultimamente em centrífugas e em discos rígidos de computadores. ^{I, VII} Os fluidos magnéticos já foram empregados para separação de metais em minérios por meio da mudança de densidade que o fluido adquire sob aplicação de um campo magnético externo. Os FM também estão inseridos na tecnologia de tintas magnéticas para criação de aviões anti radar e para a impressão em cédulas e cheques bancários. ^{I, V, VII}

As aplicações biomédicas dos FM tem se mostrado promissoras. Estas aplicações podem ser do tipo “in vitro” ou “in vivo”, possibilitada pelo desenvolvimento de fluidos magnéticos biocompatíveis cujas suas partículas magnéticas têm sua superfície funcionalizada por biomoléculas, tais como proteínas. Para isso as biomoléculas devem ser elaboradas segundo critérios de afinidade química com rigoroso controle de parâmetros físico-químicos (pH, força iônica) para que as nanopartículas possam ser reconhecidas

pelas células-alvo. A toxicidade que pode ser apresentada aos organismos vivos é outro ponto que deve ser minuciosamente analisado.^{1, VII}

A hipertermia é um procedimento terapêutico usado para aumentar a temperatura de uma região do corpo afetado por um tumor maligno visando efeitos positivos ao matar células malignas a temperaturas acima de 41– 42 °C. A vantagem da hipertermia magnética é que permite o aquecimento restrito à área do tumor e o aumento de temperatura necessário para a hipertermia pode ser alcançado utilizando-se nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, que por se tratar de um material magnético, pode ser aquecido pela ação de um campo magnético externo.^{VII} Para Tartaj^{VII} o potencial de aquecimento é fortemente dependente do tamanho e da forma das nanopartículas, por isso a importância de se produzir partículas uniformes para um rigoroso controle de temperatura.

Drug Delivery é outro processo in vivo caracterizado pela potencialização da penetração de ativos em regiões específicas no corpo sem muitos efeitos em outras regiões não-alvo. O processo é facilitado pelo uso de ferrofluidos em que as nanopartículas de ferro são transportadas através do sistema vascular e concentradas em um ponto particular do corpo (órgãos ou tecidos alterados por doenças).^{VII}

Um exemplo de aplicação de diagnóstico in vivo são as imagens de RMN (Resonância Magnética Nuclear). Trata-se de um método de imagem que aproveita as propriedades de carga elétrica dos átomos existentes no corpo humano para criar uma imagem de diagnóstico sem a utilização de radiação ionizante, tal qual os raios X.^{VII} As nanopartículas em um fluido magnético ou incorporadas em lipossomos podem ser guiadas ou localizadas em um alvo específico por campo magnético externo, potencializando o efeito de ativos direcionados. Mas, além de funcionar como carreadores de drogas e marcadores para células-alvo na terapêutica do câncer por magnetohipertermia, as nanopartículas magnéticas representam uma classe de agentes de contraste para RMN com vantagens do ponto de vista físico, pois destacam ainda mais o comportamento dos prótons de diferentes tecidos.^{VIII}

4 METODOLOGIA

Para a obtenção dos ferrofluidos, existem diferentes possibilidades de técnicas já consolidadas na literatura. Inicialmente as ferritas eram preparadas pelo método de moagem do material magnético até dimensões nanométricas, chamado de método da dispersão ou “top down”.^{1, II} Já o procedimento mais recente e químico de preparação das

partículas, é chamado de método “bottom up”, que é uma possibilidade de obtenção de ferritas de maneira mais rápida e barata. ^{I, II, IV} Dentro dessa metodologia, a técnica de síntese escolhida corresponde ao tipo de coprecipitação hidrotérmica, e este tipo de síntese compreende três etapas principais ^{IX, X}, conforme a figura abaixo:

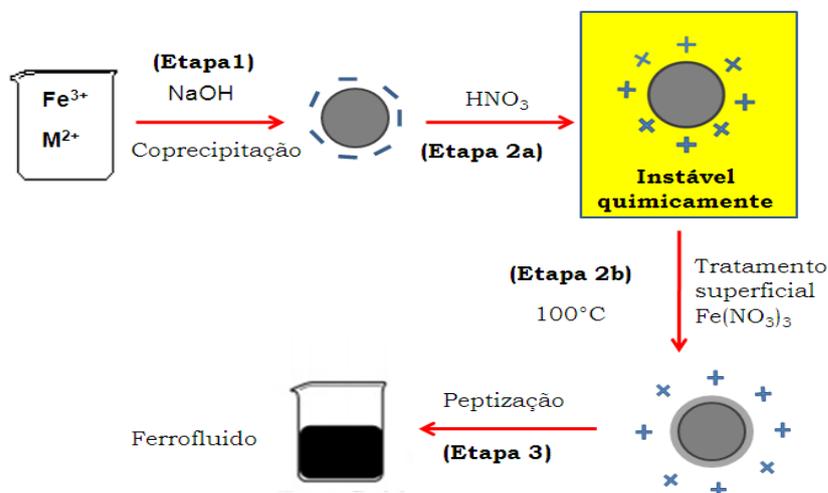
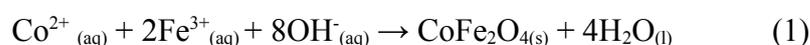


Figura 1: Esquema de elaboração de ferrofluido pelo método de coprecipitação hidrotérmica. ^{III}

ETAPA 1: OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

O método de coprecipitação hidrotérmica para a síntese de nanopartículas de ferritas de cobalto ($CoFe_2O_4$) é de caráter puramente químico envolvendo uma condensação de íons Co^{2+} e Fe^{3+} em meio alcalino. ^{I, II} Neste caso, os compostos de ferro e cobalto combinados, formam precipitados que tendem a uma aglomeração favorecendo o crescimento das ferritas num hábito cristalino, e esse crescimento pode ser controlado pelas condições do meio de síntese. A reação de policondensação para a obtenção das nanopartículas de ferritas de Cobalto, pode ser expressa pela seguinte equação global ^{III, IV}:



Essa equação não revela as etapas intermediárias de policondensação inorgânica e polimerização que ocorrem antes da precipitação das partículas. Durante essas etapas,

pode-se controlar o tamanho e a morfologia das partículas de acordo com condições físico-químicas da síntese, como por exemplo: pH, temperatura e concentração da base. ^{IV},
xi

Por se tratar da formação de nanopartículas de ferritas de minerais com estrutura cristalina, os fatores como pH, concentração de reagentes e temperatura influenciam nos processos de nucleação e crescimento cristalino. Dependendo da concentração da base utilizada, tem-se efeitos no tamanho da partícula em decorrência do pH da síntese. Quando há um pH mais elevado o crescimento cristalino é favorecido, com obtenção de partículas maiores e quando o pH é mais baixo, a nucleação é favorecida e ocorre a formação de maior quantidade de partículas de tamanhos menores. Um outro fator importante é a velocidade de adição dos reagentes durante a etapa 1 da síntese, pois se ela ocorre de maneira rápida ou instantânea, ocorrerá a formação de vários núcleos ao mesmo tempo e com isso há a formação de partículas pequenas. Em contrapartida, se a velocidade de adição dos reagentes for lenta, tem-se a formação de núcleos iniciais que apresentam crescimento cristalino com as posteriores adições de reagentes sobre os primeiros núcleos formados, formando assim partículas grandes. ^{IV}

ETAPA 2A: ACIDIFICAÇÃO

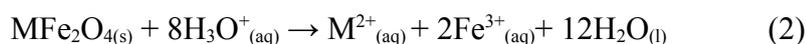
Após a obtenção das nanopartículas (etapa 1), estas não poderiam ser dispersas em meio aquoso em decorrência do meio de preparação altamente básico, que confere cargas negativas às partículas em meio à alta força iônica da dispersão resultante dos co-íons e contra-íons dissociados pelos reagentes da síntese, impossibilitando a estabilidade do coloide. Para a retirada dos co-íons e contra-íons do meio, são feitas várias lavagens das nanopartículas com água e retirando-se sempre o sobrenadante. E em seguida, ocorre a adição de ácido nítrico (etapa 2a) para a dissolução de eventuais formações com composições estequiométricas diferentes das ferritas e o sistema é deixado em repouso por cerca de 12h. ^{II, IV}

Em meio ácido, as nanopartículas apresentam-se positivamente carregadas, visto que, devido a sua natureza rica em sítios metálicos hidratados capazes de trocar prótons com a dispersão, pode-se gerar uma densidade de carga positiva ou negativa, segundo o pH do meio. Quando o pH é ácido a camada superficial é carregada positivamente e quando o pH é básico, a carga superficial é negativa. São exatamente as cargas geradas com o meio que introduzem forças de caráter repulsivo entre as partículas evitando a sua agregação, e

conferindo a estes a denominação Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF).^{I, IV}

ETAPA 2B: TRATAMENTO QUÍMICO DE SUPERFÍCIE

Uma observação de extrema importância quanto a acidificação do sistema, é a instabilidade que as nanopartículas adquirem após o processo. Diferentemente da elaboração em meio básico, em meio ácido apresentam degradação espontânea na presença do íon hidrônio, impossibilitando a peptização e constituição final do ferrofluido ácido nesse momento. Esta degradação evolutiva ocorre por dissolução das nanopartículas favorecidas em pH's baixos, que pode ser representado genericamente pela seguinte equação.^{I, XII}



A prevenção do ataque ácido às nanopartículas é alcançada por meio de um método hidrotérmico empírico, no qual a dispersão coloidal magnética é aquecida na presença de uma solução de nitrato férrico ($Fe(NO_3)_3$), por aproximadamente 20 minutos, para um enriquecimento em ferro da camada superficial das nanopartículas que auxilia na estabilidade das mesmas, frente a ataques ácidos.^{II, IV} Esse processo de enriquecimento em ferro, com composição do tipo ($\gamma-Fe_2O_3$) na camada superficial das nanopartículas, introduz uma quebra de homogeneidade na sua composição química. A nanopartícula, então, é estável frente a ataques ácidos e, juntamente ao núcleo de cobalto ($CoFe_2O_4$), constitui a base para o modelo *core-shell* de composição química.^V

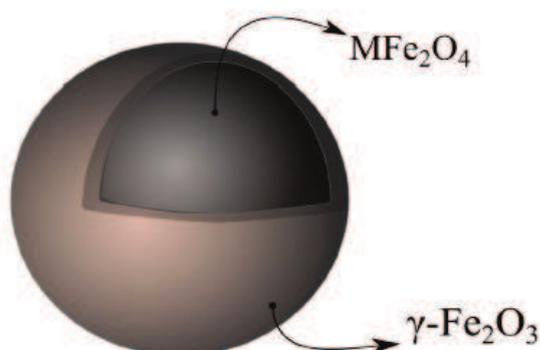


Figura 2: Modelo *core-shell* de partícula, composta por um núcleo de ferrita de cobalto homogênea do tipo $CoFe_2O_4$, recoberta por uma camada de maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$).^{IV}

ETAPA 3: PEPTIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

A etapa final para a obtenção do ferrofluido ácido consiste na realização de sucessivas lavagens do precipitado com uma mistura de solventes: acetona e água, retirando-se o sobrenadante para remoção do excesso da força iônica da solução, que impede a peptização do sistema. Após a lavagem, as partículas podem ser dispersas em uma solução de pH 2,0. ^{IV} Em termos gerais, a peptização é a passagem do sistema de solução para um coloide, deixamos de ter o precipitado de partículas em solução para ter uma solução coloidal com partículas dispersas no meio.

4.1 OBTENÇÃO DE UM FERROFLUIDO CONCENTRADO

A elaboração dos ferrofluidos concentrados é realizada após a obtenção das amostras de ferrofluidos conforme a síntese ilustrada na figura 1. A técnica utilizada é a da compressão osmótica que permite impor uma pressão osmótica à uma dispersão coloidal por meio de polímeros compressores. A dispersão coloidal é colocada dentro de uma membrana de celulose, chamada também de saco de diálise, fechado nas extremidades. O saco de diálise permite a passagem de pequenos íons e de solvente, mas não permite a passagem de macromoléculas por seus poros, e por se tratar da adição de um coloide à membrana, as partículas de tamanhos nanométricos não conseguem ultrapassar os pequenos poros. ^{II}

A técnica de compressão osmótica foi proposta por Parsegian. ^{XIII, XIV, XV} Após a dispersão coloidal ser colocada dentro do saco de diálise, ele é inserido em um reservatório considerado infinito, contendo a força iônica desejada, e é adicionado ao reservatório um polímero compressor neutro, cuja pressão osmótica Π é independente do pH e da força iônica do meio. Este polímero fixará a pressão osmótica da solução. Logo, tem-se no equilíbrio que $\Pi_{\text{polímero}} = \Pi_{\text{coloide}}$, dessa maneira, os íons e o solvente passam pelos poros da membrana igualando as concentrações do ferrofluido e da solução utilizada. ^{XV, XVI}

Para concentrar o ferrofluido ao final da diálise, o polímero compressor escolhido foi o polietileno glicol (PEG) de massa molar de 35000g/mol, preparado em solução à uma concentração de 6%. A pressão osmótica Π imposta pelo polietileno glicol segue a lei de variação da pressão osmótica em função da fração em massa em solução aquosa conhecida e não depende da força iônica da solução. ^{II, III, IV}

$$\log \Pi = 3,326 + 1,198 \omega^{0,343} \quad (3)$$

Onde Π é a pressão osmótica em dinas/cm² (10 dinas/cm² = 1Pa) e ω é a fração em massa de polímero em % em solução. ^{IV}

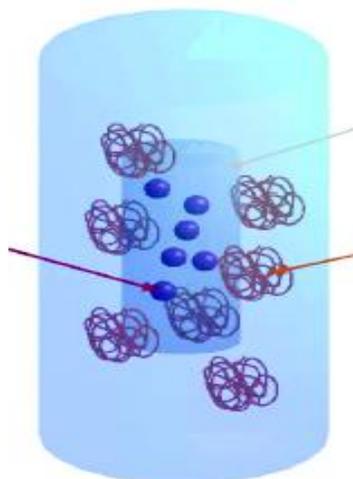


Figura 3: Representação do princípio de compressão osmótica. ^{II}



Figura 4: Foto da amostra PLWCO1 sob o processo de compressão osmótica.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 DICROMATOMETRIA

A dicromatometria é uma técnica clássica de titulação. A solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) é utilizada como agente oxidante para a determinação da concentração do cátion Fe^{2+} total da amostra de ferrofluido. ^V

Para o início do processo, deve-se abrir a amostra do ferrofluido por meio da sua dissolução em ácido clorídrico (HCl), o meio ácido potencializa a titulação, pois o

dicromato de potássio é um forte oxidante nesse meio. Então, obtém-se uma solução que contém o ferro na forma do cátion Fe^{3+} . Na etapa seguinte o cátion é reduzido a Fe (II) na presença de cloreto de estanho (II). Após essa nova redução do ferro, uma solução de cloreto de mercúrio (II) deve ser adicionada ao sistema para eliminar o excesso de cloreto de estanho (II), que continuaria a consumir o dicromato por ser um forte agente redutor, a situação acarretaria erros na determinação da concentração de ferro da amostra. ^{xvii}

O Fe^{2+} pode ser oxidado facilmente em contato com o ar influenciando na determinação de sua concentração. Por isso é adicionado ácido fosfórico à solução formando assim, o complexo $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ que protege o ferro impedindo sua oxidação prematura. O ácido sulfúrico no final deve ser adicionado com a finalidade de favorecer a formação de Fe^{3+} no momento da titulação com a solução de dicromato. ^{xvii} Enquanto os íons Fe^{2+} se oxida, o dicromato reduz em meio ácido.

O dicromato de potássio quando reduzido numa solução ácida à temperatura ambiente, apresenta coloração verde característica do sal cromo (III). Entretanto, a coloração verde formada pelo cromo (III) não possibilita a percepção do ponto final da titulação pelo dicromato e por este motivo é necessário o uso de um indicador ácido/base para proporcionar uma mudança de cor mais evidente, para maior segurança na análise do ponto de viragem da solução, tal indicador é a difenilamina. ^{v, xvii}

O processo de titulação se dá com a adição gota a gota de dicromato de potássio até o aparecimento o ponto de viragem da solução, com alteração da cor rosada para a cor violeta.

4.2.2 DOSAGEM QUÍMICA POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS) permite o estudo da composição química das nanopartículas magnéticas, por meio das medidas de intensidade da radiação eletromagnética proveniente de uma fonte de radiação primária com comprimento de onda conhecido, e outra emitida por átomos gasosos no estado fundamental. Por intermédio deste método pode-se obter a concentração de ferro e também a concentração dos metais divalentes das amostras de ferrofluido. ^v

A lâmpada de emissão é composta por elementos químicos específicos e por meio de sinais elétricos e térmicos emite fótons de comprimento de onda característico do material conhecido. O feixe que emerge da fonte é modulado por um disco recortador

contendo um espelho semi-refletor e apenas uma parte da radiação eletromagnética emitida passa por um atomizador de alta temperatura, enquanto a outra parte é utilizada como feixe de referência. As duas fontes de emissão combinam-se nesse processo, produzindo um padrão de interferência: uma pertencente à lâmpada e a segunda pertencente aos analitos aquecidos. Dessa forma, quando os feixes se recompõem, geram um padrão de interferência que é analisado através de uma função $\log(P_0/P)$, relacionada à razão entre ambas as fontes de radiação eletromagnética.^v

A interferência produzida por esse método é direcionada a um detector que gera duas correntes: uma contínua, originada pela chama e; outra alternada, proveniente do feixe original modulado. Um processador separa os dois sinais enviando, assim, somente os dados da corrente alternada para um computador que mostra a absorvância. Com essa técnica, utilizando lâmpadas específicas, é possível detectar mais de 70 elementos químicos e mais de 22 metais.^v

Para esse procedimento, devem ser preparadas as amostras para a análise antecipadamente. Para isso, deve-se elaborar uma triplicata de 100 µl de ferrofluido para cada amostra e assim são feitas diluições baseadas nos resultados obtidos na dicromatometria. Todo o processo garante a diluição da amostra numa faixa razoável de concentração, dentro dos padrões de concentração conhecidos impostos ao espectrofotômetro de absorção atômica.

4.2.3 ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

O método usado para averiguar a porcentagem de ferro e de cobalto nas amostras (alíquotas), após as etapas 1, 2a e 3 de síntese, é a análise por EDX ou EDS, uma variante da espectrometria de Fluorescência de Raios X.ⁱⁱⁱ Nesta pesquisa, essa análise busca complementar a caracterização química das amostras junto à absorção atômica.

A técnica estuda as interações eletromagnéticas entre a radiação e a matéria, assim a caracterização ocorre devido ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma única estrutura atômica e por consequência, possuem um espectro de emissão único, a identidade do elemento químico. A análise ocorre da seguinte forma: em repouso os elétrons estão dentro da amostra em seu estado fundamental. Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados mudando de nível energético, passam para um nível de energia mais alto. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia absorvida a qual é emitida em

comprimento de onda no espectro de raios X. Como os elétrons de cada átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos que estão presentes na amostra analisada. ^{IV}

4.2.4 DENSÍMETRO DIGITAL

Para realizar as medidas de densidade das alíquotas líquidas da amostra de ferrofluido foi usado o densímetro digital DMA 38 ANTON PAAR, aparelho que permite medidas diretas e precisas da densidade dos líquidos. Em seu uso, é necessário injetar a amostra na célula de medição de densidade (um tubo em forma de U), com auxílio de uma seringa. A célula de densidade junto a um termômetro de platina, oferece extrema precisão nas medidas de temperatura e densidade. Após o registro da densidade, a amostra pode ser removida puxando o embolo da própria seringa ou utilizando a opção *pump* do próprio densímetro. ^{III}

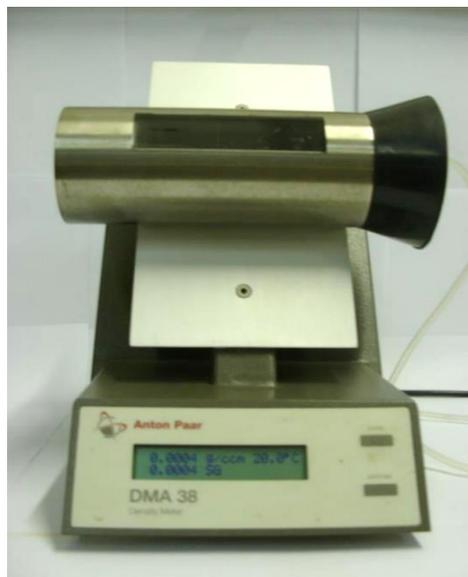


Figura 5: Densímetro digital DMA 38 ANTON PAAR do laboratório de fluidos complexos da UnB. ^{III}

4.2.5 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Quando um feixe de raios X incide sobre um material cristalino ocorre o fenômeno da difração. Visualizando o processo em escala atômica, a incidência do feixe sobre os elétrons do átomo proporcionam um efeito de ressonância a partir da absorção da onda incidida pelo átomo. Para o caso, a onda incidida pelo feixe, deve possuir sua

frequência igual à natural do átomo, e dessa maneira, os elétrons ficarão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente, ou seja, emitirão raios X em variadas direções, visto que podemos considerar o átomo como uma fonte de transmissão esférica. Considerando os vários átomos do material vibrando em mesma frequência e emitindo os raios X, poderá ocorrer interferências construtivas quando as ondas estão em fase ou destrutivas quando as ondas estão fora de fase. ^{xviii}

O comprimento de onda da radiação incidente deve ser da mesma ordem de grandeza do tamanho da partícula a ser analisada e conhecendo a natureza das ferritas, conforme os valores tabelados pré selecionam-se comprimentos de ondas monocromáticas do feixe para incidir sobre as amostras em análise. ^{v, xviii}

Todo esse princípio é usado para determinar a estrutura das ferritas, ou seja, como os átomos se empacotam juntos em um estado cristalino, sua distância interatômica, seu ângulo, tamanho e a forma de uma unidade de célula para um determinado composto. ^{v, xv}

4.3 CÁLCULOS DE FRAÇÃO VOLUMÉTRICA

Algumas propriedades dos fluidos magnéticos dependem da sua concentração, ou seja, a quantidade de nanopartículas por unidade de volume. A fração volumétrica (ϕ) é dada pelo somatório de todos os volumes ocupados pelas nanopartículas e o volume total do fluido magnético, determina a quantidade de soluto na solução.

$$\phi = \frac{\sum V_{NPs}}{V_{FM}} \quad (4)$$

No caso de ferritas de modelo *core-shell* de partícula, a fração volumétrica da partícula (ϕ_p) depende da fração volumétrica do núcleo (ϕ_c) que é proporcional ao teor de metal divalente [M^{2+}], e a fração volumétrica da camada superficial (ϕ_s) que é proporcional ao teor de ferro da superfície. ⁱⁱ

$$\phi_p = \phi_s + \phi_c \quad (5)$$

$$\phi_c = [M^{+2}] \cdot V_M^C \quad (6)$$

$$\phi_s = 0.5 \left([Fe^{+3}] - 2[M^{+2}] \right) V_M^S \quad (7)$$

Ainda é possível calcular o valor da espessura da camada superficial rica em ferro (e), utilizando-se da seguinte relação II:

$$\phi_s/\phi_p = 1 - \frac{(r-e)^3}{r^3} \quad (8)$$

Onde (r) é o raio da partícula. A relação (ϕ_s / ϕ_p) define a proporção relativa da camada superficial de óxido de ferro das nanopartículas. Já a relação (ϕ_c / ϕ_p) define a proporção do núcleo de ferrita de cobalto das nanopartículas sintetizadas.

Após as etapas 1 e 2a, que consistem nos processos de síntese das nanopartículas e lavagem das ferritas em meio ácido, tem-se no sistema, apenas ferritas estequiometricamente ideais. IV A relação estequiométrica pode ser averiguada pela fração molar que exprime que para cada malha elementar existe um terço de metal divalente em sua composição, dada por:

$$X_m = \frac{[M^{+2}]}{[Fe^{+3}] + [M^{+2}]} = 0,33 \quad (9)$$

Após a etapa 2b de síntese, a fração molar em metal divalente tende a diminuir, pois o tratamento hidrotérmico com nitrato férrico (etapa 2b) diminui o valor de X_m pela incorporação de íons Fe^{+3} da solução na superfície das nanopartículas. IV

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE FERROFLUIDOS CONCENTRADOS

4.4.1 BALANÇA DE ARQUIMEDES

Devido à elevada concentração das amostras de ferrofluido após a sua passagem pelo processo de compressão osmótica por certo tempo, há uma impossibilidade de pipetá-las devido à sua alta viscosidade, impossibilitando o uso do densímetro digital como instrumento de medidas de densidade.

Para solucionar tal problema, optou-se por analisar a densidade dessas amostras pela balança de Arquimedes. O método segue o princípio de que: “Todo corpo completo

ou parcialmente mergulhado em um fluido experimenta uma força de flutuação ($E = \text{empuxo}$) para cima, cujo valor é igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo".^{III}

O Princípio de Arquimedes possibilita a determinação indireta do volume de uma amostra suspensa em um líquido de densidade conhecida. Tal líquido é o dodecano, e este possui uma densidade de $0,75\text{g/cm}^3$, inferior à da amostra, de modo que a amostra sólida tenha sua imersão no líquido e não flutue, uma flutuação impossibilitaria a medida de massa da amostra. Além disso, o dodecano possui baixa volatilidade e taxa de evaporação.

Para a montagem da balança de Arquimedes utiliza-se dois pequenos béqueres, balança analítica, dodecano, fio de tração, amostra analisada e anteparo. No processo são realizadas 4 medidas:

- A primeira medida refere-se a pesagem do recipiente externo com dodecano mais o recipiente interno, fornecendo, portanto, a massa (M1).
- A próxima medida é a pesagem do recipiente externo com dodecano com o recipiente interno suspenso, fornecendo uma massa (M2).
- Na terceira medida, pesa-se o sistema anterior (M2) com a amostra dentro do recipiente interno (M3).
- Na quarta medida, pesa-se o recipiente interno com a amostra tocando o fundo do recipiente externo obtendo a massa (M4).

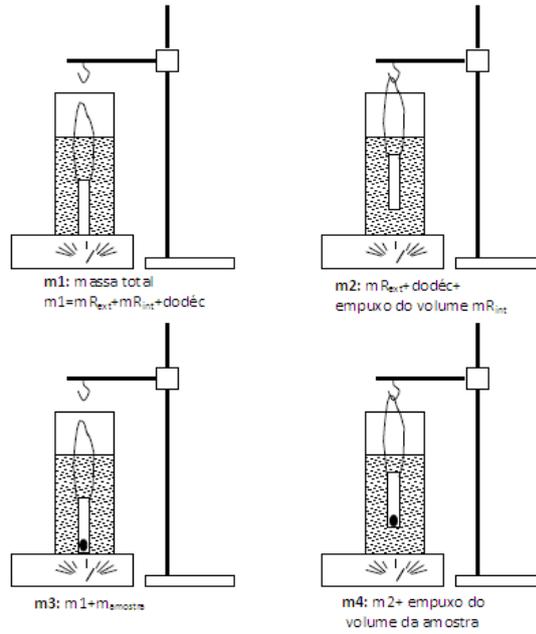


Figura 6: Representação da balança de Arquimedes. ^{II}

A determinação da densidade do ferrofluido sólido (ρ_s), então pode ser obtida segundo a equação:

$$\rho_s = \rho_l \frac{m_s}{m_l} \quad (10)$$

Onde, (ρ_l) = densidade do líquido(dodecano); (m_s) = massa do sólido ($M_4 - M_1$); e (m_l) = massa do líquido ($M_3 - M_2$). ^{III}

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E QUÍMICA DO FERROFLUIDO LÍQUIDO

As medidas de difração de raios X e de espectrometria de fluorescência de raios X foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de Brasília, com objetivo de analisar a estrutura das nanopartículas; e a porcentagem de ferro e cobalto das amostras analisadas, respectivamente.

Através da técnica de difração de raios X pode-se fazer a identificação da estrutura cristalina e também a determinação do diâmetro cristalino das nanopartículas.

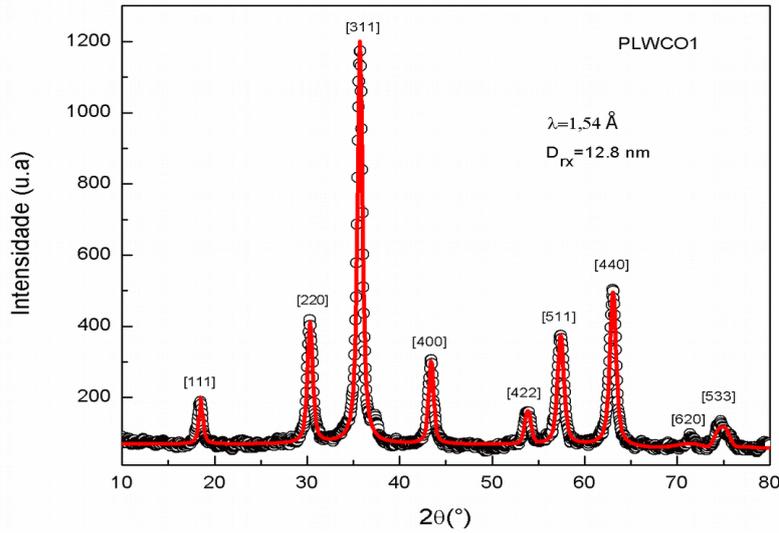


Figura 7: Difração de raios X para a amostra PLWCO1.

A análise por difração de raios X permite determinar a natureza do sólido precipitado. A partir do difratograma obtido, pode-se inferir os valores do tamanho cristalino e o parâmetro de rede das ferritas. O tamanho cristalino das ferritas está relacionado com a largura a meia altura do pico de difração mais intenso pela fórmula de Scherrer.^{II}

$$D_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (11)$$

Onde K é o fator de correção que depende da forma da partícula, no caso de nanopartículas aproximadamente esféricas, o valor usado da constante é 0,9. β é a largura a meia altura do pico de Bragg.^{II} Para a amostra estudada no presente trabalho o diâmetro obtido foi de 12,8nm.

Conhecendo o ângulo de difração e o comprimento de onda do raio X utilizado no processo, pode-se calcular as distâncias interplanares por meio da lei de Bragg e avaliar a intensidade relativa dos picos de difração e comparar seus valores de referências das fichas JCPDS/ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards/International Centre of Diffraction Data*).^{II,IV}

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (12)$$

Com os valores de distância interplanar d_{hkl} , e por intermédio da equação dos “índices de Miller” para estruturas de simetria cúbica, pode-se inferir os valores de distância inter-reticular $\langle a \rangle$ das ferritas elaboradas e comparar seus valores aos da tabela JCPDS/ICDD visto que possuem simetria cúbica de ferritas do tipo espinélio.

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

A distância inter-reticular $\langle a \rangle$ ou parâmetro de rede da amostra possui valor de 8,33 Å . Valor próximo aos valores do bulk para as ferritas simples, obtidos nas fichas JCPDS, que são iguais a 8,392 Å para CoFe_2O_4 .^{II,IV}

Os resultados da espectrometria de fluorescência de raios X apresentados na Tabela 1, mostram em porcentagem, a relação 2:1 entre o ferro e o metal divalente na estequiometria das ferritas do tipo EDL-MF obtidas após a primeira etapa de síntese do ferrofluido, estas mesmas ferritas depois da lavagem em meio ácido e por último, a estequiometria das ferritas depois do tratamento hidrotérmico com nitrato férrico que gera partículas do tipo *core-shell*.

Tabela 1: Resultados da Análise de EDX

Etapas de Síntese	% Fe	%Co	X_m
Etapa 1	64,822	32,968	0,33
Etapa 2A	67,000	32,378	0,32
Etapa 3	71,981	27,676	0,27

A fração molar (X_m) das ferritas obtidas ao final da síntese apresenta valores em bom acordo com a literatura, visto que teoricamente, devido a proporção 2:1 entre o ferro e o metal divalente (cobalto) na síntese das nanopartículas, o X_m ideal deve apresentar valor de 0,33. Este valor foi obtido após a etapa 1 da síntese com a formação das ferritas, e um valor próximo a este: 0,32 foi obtido após a acidificação do sistema, visto que a etapa 2a dissolve compostos estequiometricamente diferentes das ferritas homogêneas. Esse mesmo processo de diluição pode acarretar a dissolução das próprias ferritas, ainda instáveis em

meio ácido. Após a etapa 3 observa-se uma diminuição da fração molar em metal divalente, o que é ocasionado pelo enriquecimento em ferro na camada superficial da ferrita, desbalanceando a proporção 2:1. Desse modo, pode-se inferir quanto a eficácia do método empírico de tratamento hidrotérmico com nitrato férrico.

A análise de absorção atômica foi realizada no próprio laboratório de fluidos complexos da UnB onde ocorreu a preparação do ferrofluido. O processo utilizado com finalidade de se obter as concentrações de ferro e de cobalto do ferrofluido elaborado, também indica a estequiometria das partículas. A partir da análise de absorção atômica do ferrofluido final, composto de nanopartículas do tipo *core-shell* de partícula, pode-se extrair valores da: fração molar em metal divalente (X_m), assim como nos processos de EDX, que consegue quantificar o enriquecimento férrico nas ferritas ocasionado pelo tratamento hidrotérmico com nitrato férrico; fração volumétrica (ϕ_p) das partículas na amostra por intermédio da obtenção das frações volumétricas do núcleo da partícula (ϕ_c) e da superfície (ϕ_s) de cada nanopartícula; e a estimativa da espessura da camada rica em ferro na superfície da partícula (e).

Tabela 2: Resultados calculados com base no modelo *Core-Shell*. Onde “ X_m ” é a fração molar em metal divalente e “ e ” é a espessura da camada rica em ferro para as amostras de ferrita de cobalto.

Amostra	Drx (nm)	X_m	ϕ_p (%)	ϕ_c/ϕ_p	ϕ_s/ϕ_p	e (nm)
PLWCO1	12,8	0,27	4,79	0,80	0,20	0,54

5.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DOS FERROFLUIDO LÍQUIDO E CONCENTRADO

Para expressar a concentração em nanopartículas de um fluido magnético, é usual utilizar a fração volumétrica em nanopartícula. Pode-se também, determinar a densidade dos nanocoloides magnéticos, quando as amostras se apresentam com elevado nível de

concentração após processos de compressão osmótica, visto que são impossibilitadas de serem pipetadas, podendo ser sólidas ou líquidas com viscosidade elevada. ¹¹

Após a elaboração das amostras de ferrofluido com diferentes concentrações, por intermédio do processo de compressão osmótica de Parsegian com concentração do polímero em 6%, realizou-se os procedimentos para averiguar a eficácia do processo ao longo do tempo. Para isso realizou-se medidas de densidade do ferrofluido líquido com auxílio de um densímetro digital e quando o ferrofluido possuía alta viscosidade, foi usada a balança de Arquimedes para obtenção dos dados apresentados na tabela abaixo:

Tabela 3: Resultado da densidade das amostras de ferrofluidos em diferentes concentrações.

Alíquotas	Período de compressão osmótica (Dias)	Densidade (g/cm³)	Fração Volumétrica ϕ_p (%)	Fase da Alíquota
PLWCO 1	0	1,25	4,79	Líquida
A	2	1,82	5,07	Líquida
B	4	1,86	7,91	Sólida
C	6	1,91	10,74	Sólida
D	8	1,95	11,53	Sólida
E	10	2,01	12,65	Sólida

O quadro apresenta a variação da fração volumétrica e da densidade do ferrofluido em função do tempo em dias. Observou-se um rápido aumento da densidade do ferrofluido logo nos dois primeiros dias, processo que corresponde ao período de diálise, em que há a passagem das substâncias menores que 1nm, sua duração depende da concentração do polímero. A partir do quarto dia de análise, a amostra já apresenta alta viscosidade no banho com polímero à 6%.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho objetivou-se investigar o processo de síntese e a caracterização química e estrutural de nanocoloides magnéticos concentrados à base de nanopartículas de ferritas de cobalto. Nesse sentido, foi necessário elaborar nanopartículas utilizando o método da coprecipitação hidrotérmica. Os ferrofluidos de ferritas de cobalto sintetizados, apresentam nanopartículas do tipo núcleo/superfície, com um núcleo composto por uma ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), recoberto por uma camada de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Tal partícula é composta majoritariamente por ferro, fato que se deve a proporção 2:1 entre ferro e o metal divalente no momento da síntese. O tratamento hidrotérmico com nitrato férrico desbalanceia a proporção pela incorporação de ferro no enriquecimento superficial da partícula durante a etapa 2b de síntese. Somente após esse tratamento, pode-se dispersar as nanopartículas em meio ácido.

Propôs-se ainda, por intermédio da técnica de difração de raios X, caracterizar as nanopartículas obtidas em termos de estrutura cristalina e tamanho médio. Desse modo, foi possível inferir que as partículas possuem estrutura cristalina do tipo espinélio e um diâmetro médio de 12,8 nm. Além disso, o parâmetro de rede das ferritas obtidas ou distância inter-reticular possui cerca de 8,33 Å, apresentando valor próximo aos tabelados pela JCPDS/ICDD para ferritas de cobalto que é de 8,392 Å, levando-se em consideração o erro intrínseco à técnica que é de 10%.

Ao final foi proposto analisar a composição química das amostras de ferrofluido obtidas após os processos de compressão osmótica. As metodologias utilizadas permitiram averiguar que elaboração de uma amostra concentrada tende a aumentar a viscosidade do ferrofluido, o qual pode ter a determinação da sua densidade por meio de um arranjo experimental baseado no princípio de Arquimedes. As análises evidenciaram que a permanência do coloide dentro da solução de polímero, apresenta uma etapa inicial de diálise. Tal etapa, anterior ao processo de compressão, tem seu tempo de ocorrência determinado pela concentração do polímero compressor. Com solução de polietileno glicol à 6%, a diálise foi observada logo nos dois primeiros dias do processo de compressão.

Os efeitos da alta densidade e da alta fração volumétrica, conseqüentemente, para a estabilidade coloidal e para as propriedades magnéticas do ferrofluido concentrado, além das possíveis aplicações se constituem como perspectivas futuras para este trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

I A. F. C. Campos. Contribuição ao estudo da densidade superficial de carga na estabilidade de colóides magnéticos: uma abordagem eletroquímica. 2005. 211 f. Tese (Doutorado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

II P. C. S. Rodrigues. Elaboração e caracterização de nanocoloides magnéticos em elevadas frações volumétricas. 2010. xiv, 90 f., il. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

III D. C. ARAUJO, Líquidos magnéticos funcionalizados concentrados: Compressão osmótica e estrutural local do coloide. 2015. 62 f., il. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais)–Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

IV P. C. S. Rodrigues. Elaboração de nanopartículas de ferritas do tipo $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@y-Fe_2O_3$, visando à elaboração de novos fluidos magnéticos para aplicações em hipertermia. 2016. xvi, 136 f., il. Tese (Doutorado em Química)—Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

V G. B. Pinheiro, Avaliação das Metodologias de Determinação da Densidade Para Coloides Magnéticos. Dissertação de Mestrado em Ciências Materiais, Brasília (2015).

VI M. J. Junior, L. C. Varanda, O mundo dos Colóides. Química Nova na Escola N° 9, Maio (1999).

VII P. Tartaj, M. del P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, C. J. Serna. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) R182–R197.

VIII L. F. G. Contreras, Imagens por Ressonância Magnética Nuclear: Princípios e Aplicações em Medicina. Departamento de Física – Universidade Estadual de Londrina.

IX M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures J. Phys. Chem. B 105, 1168 (2001).

- X** J. A. Gomes, M. H. Sousa, R. Aquino, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, R. Perzynski, Synthesis of core– shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: chemical and magnetic analysis. *J. Depeyrot, E. Dubois, J. Phys. Chem. C* 112, 6220 (2008).
- XI** R. Aquino, F. A. Tourinho, R. Itri, M. C. F. L. Lara, J. Depeyrot, Size control of $MnFe_2O_4$ nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. *J. Magn. Mater.* 252, 23 (2002).
- XII** F. E. P. dos Santos, F. C. Montenegro. Propriedades magnéticas de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica à base de ferrita de cobalto. 2005. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.
- XIII** D. M. LeNeveu, R. P. Rand, V. A. Parsegian, Measurement of forces between lecithin bilayers. *Nature* 259, 601 (1976).
- XIV** D. M. LeNeveu, R. P. Rand, V. A. Parsegian, D. Gingell, Measurement and modification of forces between lecithin bilayers. *Biophys. J.* 18, 209 (1977).
- XV** V. A. Parsegian, N. Fuller, R. P. Rand, Measured work of deformation and repulsion of lecithin bilayers. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 76(6), 2750 (1979).
- XVI** M. Dubois, T. Zemb, L. Belloni, A. Delville, P. Levitz, R. Setton, Osmotic pressure and salt exclusion in electrostatically swollen lamella phases. *J. Chem. Phys.* 96(3), 2278 (1992).
- XVII** S. C. Soares, Determinação de Ferro Total em Amostras de Minérios Concentrados por Dicromatometria. IV Jornada do Programa de Capacitação Interna – CETEM (2015).
- XVIII** R. O. FREITAS, Difração Bragg-Superfície no Ponto de Estudo de Sistemas Epitaxiais Baseados em Pontos Quânticos de InAs/ GaAs. Tese de Doutorado em Ciências, São Paulo (2011).