

DETERMINAÇÃO DA CARGA EFETIVA DE NANOPARTÍCULAS DE COLOIDES MAGNÉTICOS AQUOSOS POR MEDIDAS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO

AUTOR(A): Camila Barbosa da Silva ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos

> Planaltina - DF Dezembro 2013



DETERMINAÇÃO DA CARGA EFETIVA DE NANOPARTÍCULAS DE COLOIDES MAGNÉTICOS AQUOSOS POR MEDIDAS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO

AUTOR(A): Camila Barbosa da Silva ORIENTADOR(A): 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(a). Dr. Alex Fabiano Cortez Campos.

Planaltina - DF Dezembro 2013

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho especialmente a minha filha, que sempre disse "mamãe você vai conseguir", ao meu esposo que sempre me apoiou, e nunca mediu esforços para me ajudar, aos meus professores que me ensinaram que por mais que achamos que o nosso conhecimento já está bem profundo, estamos enganados, pois o conhecimento é algo que está sempre se renovando.

AGRADECIMENTOS

• A Deus, primeiramente, pois o que seria de mim sem a fé que tenho Nele.

• A minha filha Lara, que sempre falava " mamãe você consegui, vou te esperar voltar". Muitas vezes pensei em desistir para ficar com você, minha querida, mas mamãe percebeu que seria melhor para nós duas se continuasse. Obrigada filha, por confiar na mamãe, te amo.

• Ao meu esposo André, por esses anos todos sempre esteve do meu lado, me apoiando, pela sua paciência e compreensão e por não me deixar desistir.

• Aos meus pais Veriana e Edson, que mesmo distantes me apoiaram. A minha irmã Kariny, que sempre me ajudou nas horas mais difíceis.

• Ao meu orientador professor Alex Fabiano Cortez Campos. Agradeço muito por ter aceitado ser meu orientador e pelas oportunidades. Obrigada pela paciência, obrigada por não deixar desistir no último momento, por me passar confiança, pois só Deus sabe o quanto chorei de medo, de não consegui realizar esse trabalho. Peço-lhe desculpas pelas minhas falhas. Que Deus te conserve assim uma pessoa simpática, humilde, inteligente, compreensiva, todas essas qualidades boas que você tem.

• As minhas amigas Marlúcia e Dayane, que me ensinaram muito, sempre estiveram do meu lado, me provaram que amigas de verdade sempre estão apoiando umas as outras mesmo nas horas mais difíceis, sei que foram momentos inesquecíveis, choros de alegria e de tristeza, no entanto os momentos felizes prevaleceram , mesmo em dias difíceis vocês estavam lá comigo, obrigada! Que Deus continue abençoando vocês sempre.

• Aos demais amigos da faculdade que sempre me apoiaram, incentivaram, ensinaram a viver em um mundo acadêmico. Obrigada.

"Deem graças em todas as circunstâncias, pois esta é a vontade de Deus para vocês em Cristo Jesus."

1 Tessalonicenses 1:12

Determinação da Carga Efetiva de Nanopartículas de Coloides Magnéticos Aquosos por Medidas de Espalhamento de Raio X a baixo Ângulo

Camila Barbosa da Silva¹ Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos²

RESUMO

Neste trabalho foi utilizada a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) para medições em dispersões coloidais magnéticas diluídas à base de ferrita de manganês, a fim de determinar a carga efetiva das nanopartículas. A partir do cálculo do segundo coeficiente virial, utilizou-se um potencial estendido (X-DLVO) para descrever as interações atrativas e repulsivas entre as nanopartículas do sistema, onde a interação eletrostática foi descrita por um potencial do tipo Yukawa. A carga efetiva foi utilizada como um parâmetro de ajuste do fator de estrutura obtido das medidas de SAXS. Os resultados permitiram também se estimar o número de contra-íons na dupla camada elétrica, por meio do balanço de cargas, ou seja, a quantidade de contra-íons "condensados" até o plano de cisalhamento na dupla camada elétrica.

Palavras-chave: Nanoparticulas, Coloides magnéticos, Carga efetiva, Raio x.

1. INTRODUÇÃO

Dispersões coloidais são misturas heterogêneas onde o componente que aparece em menor quantidade é denominado disperso e o componente que aparece em maior quantidade é denominado dispergente (FONSECA, 1993). Líquidos coloidais têm um amplo espectro de aplicações práticas. Muitos produtos industriais, tais como tintas, colas, lubrificantes, alimentos e produtos farmacêuticos, são coloides. Além disto, muitos fluidos biológicos têm também uma natureza coloidal.

Estes materiais industriais e biológicos são complexos sistemas de muitos corpos, em que a estabilidade coloidal revela-se um requisito fundamental para se determinar as aplicações a que se destinam. Devido a isto, há um crescente interesse em explicar o comportamento macroscópico de fluidos coloidais em termos de seus constituintes e das interações fundamentais entre as partículas que os compõem. Inerente às possibilidades de aplicação, é necessário que coloide seja fisico-quimicamente estável nas condições do meio em que será empregado. Segundo CAMPOS, *et al.* (2009), esta estabilidade é controlada pelo potencial de interação interpartículas.

No caso dos nanocoloides magnéticos aquosos o potencial interpartícula envolve principalmente o balanço complexo de interações atrativas de curto alcance (van der Waals e dipolar magnética) e repulsivas de longo alcance (superposição das duplas camadas elétricas difusas das partículas). Dependendo do sistema coloidal, ainda devem ser consideradas forças

¹ Curso de Ciências Naturais - Faculdade UnB de Planaltina

² Curso de Ciências Naturais - Faculdade UnB de Planaltina

de depleção (TEHVER, *et al.* 1999), geralmente atrativas, e de hidratação, que podem ter caráter atrativo, ou repulsivo (ISRAELACHVILI, 1992). Finalmente, em coloides magnéticos ainda se deve considerar a interação dipolar magnética, que é anisotrópica (MENAGER, *et al.* 1996).

O parâmetro de ajuste fino da estabilidade em coloides liofóbicos carregados é a densidade superficial de carga das partículas. De acordo com a natureza das partículas que compõem o coloide, pode-se controlar o sinal e a magnitude da carga superficial variando-se o pH e/ou a força iônica do meio de dispersão. Portanto, o controle desses parâmetros permite a indução de transições de fase do tipo gás-líquido e fluido-sólido (SHAW,1992).

Na maioria dos coloides liofóbicos carregados, a carga das partículas resulta da dissociação de grupos na superfície. Em região de baixa força iônica, esses materiais podem exibir certa ordem em distâncias maiores do que o diâmetro das partículas devido às forças de Coulomb resultantes da carga das partículas. No equilíbrio, essa ordem pode ser descrita por meio da função de distribuição radial e do fator de estrutura. Neste contexto, técnicas como o espalhamento estático de luz (SLS), espalhamento dinâmico de luz (DLS), (CALLEJAS-FERNÁNDEZ, HIDALGO-ÁLVAREZ e QUESADA-PÉREZ, 2000), espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (SANS) (DUBOIS,1999) e espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) (PAULA, 2009), têm sido amplamente utilizados para medir essa propriedade estrutural.

Dadas as interações interpartícula entre os componentes do sistema coloidal, o ordenamento espacial pode ser caracterizado por uma abordagem teórica, na qual se envolve potencial de interação de par efetivo. A comparação entre os dados experimentais e as funções obtidas a partir do potencial, permite sondar as forças eletrostáticas entre partículas carregadas. Neste sentido, a carga é geralmente tratada como um parâmetro ajustável. É importante destacar, no entanto, que o valor da carga das partículas necessária para ajustar a estrutura observada (carga efetiva) é consistentemente menor (em valor absoluto) do que a carga medida diretamente (carga estrutural), por exemplo, por titulação ácido-base (CAMPOS, *et al.*,2001). Assim, a carga efetiva é que, de fato, caracteriza as interações repulsivas entre as partículas do sistema coloidal e, portanto, está relacionada à estabilidade do material.

No caso dos nanocoloides magnéticos aquosos (CAMPOS, *et al*,2009), materiais de interesse neste trabalho, o potencial interpartícula envolve principalmente o balanço complexo de interações atrativas de curto alcance (van der Waals e dipolar magnética) e repulsivas de longo alcance (superposição das duplas camadas elétricas difusas das partículas).

Medições diretas das interações entre duas partículas individuais são difícil, especialmente para partículas coloidais da ordem de 100 nm ou menos, onde as flutuações térmicas são importantes e a manipulação de partícula única é difícil. No entanto, pode-se ter uma ideia do perfil de interação de partículas ou por meio da medição da interação entre superfícies macroscópicas ou medindo algumas propriedades *bulk* das dispersões coloidais a partir do qual o potencial interpartícula pode ser calculado. Dentre as possíveis técnicas de medida empregadas destacam-se atualmente as de espalhamento, sobretudo as de baixo ângulo por nêutrons (SANS) e baixo ângulo por raios X (SAXS). Para Mcdonald e Hanse , (1986) nestes métodos, a correlação entre partículas coloidais é refletida por um fator de estrutura, S(q), que pode ser ajustado por um potencial de interação de par efetivo.

Nesse contexto, os métodos de espalhamento constituem-se em ferramentas valiosas para a determinação de parâmetros importantes como regime de interação do sistema coloidal, raio efetivo das partículas, carga efetiva das partículas etc. Sendo assim, O objetivo principal deste trabalho é empregar medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo em dispersões coloidais magnéticas diluídas à base de ferrita de manganês visando à determinação da carga efetiva das nanopartículas. A partir do cálculo do segundo coeficiente virial, empregaremos funções de base para descrever as interações atrativas e repulsivas no sistema de acordo com um potencial DLVO estendido (CAMPOS, 2009). Contudo, a interação eletrostática repulsiva será descrita com um potencial do tipo Yukawa (YANG-ZHENG LIN, YI-GUI e JI-DING, 2006) em que a carga efetiva será empregada como parâmetro de ajuste.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Potencial DLVO Estendido

Os coloides liofóbicos, como os coloides magnéticos aquosos, são sistemas de partículas insolúveis dispersas em um meio onde as partículas não apresentam afinidade pelo solvente. Nestes materiais, as partículas precisam passar por processos de condicionamento de superfície para que possam ser dispersas no meio, adquirindo, assim, uma estabilidade cinética. O estudo da estabilidade em coloides liofóbicos comumente ocorre com o auxílio da teoria DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek), que considera as interações interpartículas como decorrente de forças atrativas (van der Waals) quanto repulsivas (eletrostáticas). No caso dos coloides magnéticos, introduz-se, ainda, o termo de interação magnética. Esse potencial ficou conhecido, portanto, como DLVO estendido, ou, do inglês, Extended DLVO Potential (X-DLVO).

• Interação Repulsiva Eletrostática (Ue)

O componente repulsivo do potencial X-DLVO é oriundo das interações decorrentes da densidade superficial de carga das partículas. Por sua vez, a densidade de carga resulta de um complexo balanço das cargas da partícula com as cargas dos íons componentes da dupla camada elétrica. A formação da dupla camada elétrica é condicionada pela existência da densidade de carga estrutural. Entretanto, a carga estrutural não é a carga responsável pelas interações eletrostáticas entre as partículas. As repulsões eletrostáticas são devidas à existência de uma densidade de carga efetiva. Portanto, faz-se necessária uma clara distinção:

a) A densidade de carga estrutural (σ_0) é a densidade de carga real da superfície. Seus principais mecanismos de criação, em coloides convencionais, decorrem dos processos de ionização/dissociação de grupos superficiais e/ou adsorção de íons à superfície da partícula (ISRAELACHVILI, 1992). Para determiná-la geralmente utilizam-se medidas potenciométricas ou condutimétricas, que indicam a quantidade de espécies dissociadas e/ou adsorvidas à superfície das partículas.

b) A densidade de carga efetiva (σ_e), por sua vez, tem origem no balanço entre a carga estrutural e a carga dos íons distribuídos nas diferentes regiões da dupla camada elétrica. Sua determinação geralmente é feita por um processo de *fitting*, baseado na teoria de

Poisson-Boltzmann. Neste processo, os dados utilizados são obtidos por experimentos que medem as interações eletrostáticas entre as partículas (espalhamento de radiação) ou as propriedades de transporte (condutividade ou mobilidade eletroforética) (QUESADA-PÉREZ, CALLEJAS-FERNÁNDEZ E HIDALGO-ÁLVAREZ, 2001).

Por questões de praticidade, a literatura se refere às densidades de carga estrutural e efetiva como simplesmente carga estrutural e carga efetiva. Estas últimas consideram apenas o valor da carga da partícula em coulombs (número de cargas elementares/partícula).Vale ressaltar que a carga efetiva geralmente apresenta valor menor que a carga estrutural. Essa diminuição se deve ao efeito de blindagem que ocorre quando os íons próximos à superfície da partícula mascaram sua carga real. Desta forma, parte dos sítios carregados é neutralizada, favorecendo a sobreposição das duplas camadas elétricas difusas e, consequentemente, o ordenamento espacial das partículas.

No contexto da Teoria DLVO, Yukawa propôs um potencial eletrostático da forma:

$$U_{e}(r) = \frac{Z_{ef}^{2} L_{B}}{\left(1 + \kappa R\right)^{2}} \cdot \frac{e^{-\kappa(r-2R)}}{r}, \qquad (1)$$

em que Z_{ef} é a carga efetiva, L_B é o comprimento de Bjerrum, κ é o inverso do comprimento de Debye, R é o raio da partícula e r é a distância centro-centro das partículas interagentes.

• Interações Atrativas de Van der Waals (U_{vdw})

As interações entre átomos no vácuo, formalizada por London norteiam praticamente toda a teoria envolvendo interações entre partículas em fase condensada. As interações entre partículas dependem fundamentalmente dos seus tamanhos, da distância entre si e da natureza do material que as compõem. Segundo Campos *et al.* (2009), nos coloides magnéticos aquosos, o componente atrativo de van der Waals pode ser calculada seguinte expressão:

$$\frac{U_{vdw}}{k_BT} = -\frac{A}{6k_BT} \left(\frac{2R^2}{D^2 + 4RD} + \frac{2R^2}{(D + 2R)^2} + \ln\frac{D^2 + 4RD}{(D + 2R)^2} \right)$$
(2)

em que constante A é chamada de constante de Hamaker cuja magnitude varia geralmente entre (0,4 a 4,0) x 10^{-19} J, para fases condensadas. Ela reflete, fundamentalmente, a polarizabilidade dos átomos que o compõem. Neste trabalho a constante de Hamaker foi considerada A= 10^{-19} J, sendo R o raio da partícula e D a distância entre as partículas (superfície-superfície).

• Interação Dipolar Magnética (U_{mag})

Nos fluidos magnéticos deve-se considerar também a componente de interação magnética, inerente aos grãos suspensos de ferrita e que distingue o coloide magnético do coloide convencional. A componente de interação magnéticos individuais de cada partícula depende da orientação relativa dos momentos magnéticos individuais de cada partícula (Fig.1). Entretanto, as partículas encontram-se livres, por estarem suspensas em fase líquida, seus momentos magnéticos tem uma tendência a se alinhar, minimizando a energia potencial magnética. Neste sentido, pode-se assumir que a componente de interação magnética é, essencialmente, atrativa.



Figura. 1 - Interação dipolar magnética entre duas partículas.

A energia potencial de interação entre duas partículas magnéticas de momentos magnéticos μ_1 e μ_2 cujos centros distam x entre si, é dada por:

$$U_{mag} = \frac{\mu_0}{4\pi x^3} \Big[\vec{\mu}_2 \cdot \vec{\mu}_2 - 3 \big(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{n} \big) \big(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{n} \big) \Big]$$
(3)

em que $\vec{n} = \vec{r} / \|\vec{r}\|$ e μ_0 é a permeabilidade magnética.

Considerando-se duas partículas magnéticas esféricas de diâmetro d, o potencial de interação magnética torna-se:

$$U_m = -\frac{\gamma}{4\pi} (2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi)$$
(4)

em que γ é o termo de acoplamento magnético e ϕ é o ângulo azimutal entre os momentos magnéticos.

A introdução da componente magnética no balanço energético altera significativamente a barreira de energia de estabilização de um fluido magnético com dupla camada elétrica, o gráfico a seguir demonstra o potencial total com a inclusão da interação magnética:



Figura 2 – Energia potencial de interação partícula-partícula em função da distância levando-se em consideração a atração magnética.

2.2 Técnicas de Espalhamento

Como as dispersões coloidais podem apresentar uma estrutura ordenada, tanto em longo alcance quanto em curto, o espalhamento de radiação é uma ferramenta muito útil para analisar os objetos coloidais, sua estrutura, organização e dinâmica. A técnica de espalhamento de raios X em baixo ângulo permite o acesso a informações sobre a geometria das partículas e a sobre a estrutura da dispersão a curta distância entre 10 e 100 nm. Como mencionado, essa estrutura é quantificada pelo fator de estrutura (S_q) e está diretamente relacionada com as interações interpartículas.

Fundamentalmente baseada no princípio da difração (capacidade que a onda tem em contornar obstáculos), a técnica consiste na emissão de feixes de raios X em uma amostra e na posterior medição do espalhamento espacial da radiação produzido por ela. O feixe incidente interage com a nuvem eletrônica dos átomos que os espalha de forma coerente (mantendo-se relação de fase) e/ou incoerente (sem relação de fase). As informações sobre as interações são descritas pelos espalhamentos coerentes. Contrariamente, espalhamento incoerente caracteriza um ruído que dificulta a análise dos dados.



Figura 3 - Desenho esquemático do procedimento para efetuar o espalhamento de raio-x em baixo ângulo. Onde $\overrightarrow{K_0}$ é o vetor que determina o feixe incidente, de forma que

 $\left|\vec{K_0}\right| = 2\pi/\lambda$, e λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, e \vec{q} é o vetor espalhamento. O feixe difratado obedece à lei de Bragg.

Se no momento da interação, não houver transferência de energia entre o feixe e a matéria (espalhamento elástico), o vetor \vec{K} tem mesmo módulo que $\vec{K_0}$. Assim, o vetor espalhamento \vec{q} , referente ao ângulo de espalhamento (θ), é determinado por $|\vec{q}| = (\vec{K} - \vec{K_0}) = \frac{4\pi}{\lambda} sen(\theta)$. Um interessante fenômeno ocorre quando aproximamos a pequenos valores de 2θ . Neste limite, os feixes espalhados produzem um halo que contém as informações sobre as heterogeneidades presentes no sistema coloidal.

Supondo que um feixe monocromático $(A_0 \exp(iK_0 r))$ incida nos pontos O e P com uma diferença de fase φ entre a onda incidente $\vec{K_0}$ e a onda espalhada \vec{K} , $\varphi = \vec{(K_0 - \vec{K})}$. $\vec{r} = \vec{q} \cdot \vec{r}$ temos:



Figura 4 - Desenho esquemático da interação e das relações matemáticas que ocorrem no espalhamento coerente.

Assim, para um sistema de dois elétrons a amplitude espalhada é obtida por $F(\vec{q}) = -r_0(1 + e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}})$, onde $r_0 = \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2}\right) = 2,82 \times 10^{-5}$ Å. Na expressão, o sinal negativo indica que o feixe espalhado sofre um deslocamento de fase de π em relação ao feixe incidente. Analogamente, na resolução do problema para sistemas com mais de dois elétrons, no caso de cristais, é necessário introduzir o conceito de densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ (número de elétrons por unidade de volume). Portanto:

$$\rho_i = \frac{r_0 N_A}{M} \sum_i n_i Z_i \tag{5}$$

em que M é a massa molecular, n_i é o número de átomos do tipo i, N_A é o número de Avogadro e Z_i é o número atômico para o elemento i.

Neste sentido, como em um volume dV, numa posição \vec{r} contém $\rho(\vec{r})dV$ a soma pode ser substituída por uma integral, sobre todo o volume V irradiado pelo feixe:

$$F(\vec{q}) = \iiint \rho(\vec{r}) e^{(-i\vec{q},\vec{r})dV}$$
(6)

Matematicamente a amplitude do feixe espalhado corresponde à transformada de Fourrier da distribuição da densidade eletrônica. E a intensidade espalhadora é proporcional ao quadrado do módulo da amplitude de espalhamento:

$$I(q) = F(\vec{q}) \cdot F(\vec{q})^* = \int_{V_1} dV_1 \int_{V_0} dV_0 \rho(\vec{r_1}) \rho(\vec{r_0}) e^{-i\vec{q}(\vec{r_1} - \vec{r_0})}$$
(7)

Esta integral de Fourrier envolve somente as distâncias relativas $\vec{r_1} - \vec{r_0}$ para cada par de pontos. Para espalhamento a baixo ângulo, o fato de o sistema ser estaticamente isotrópico e não existir correlação de longo alcance, que são duas restrições importantes. Desta forma a distribuição da função de Patterson, usualmente utilizada para resolver a integral $\iiint \rho(\vec{r_1})\rho(\vec{r_2}) dV_1$, depende somente do módulo da distância e o fator de fase $e^{(-i\vec{q}.\vec{r})}$ deve ser substituído pela fórmula fundamental de Debye $\langle e^{(-i\vec{q}.\vec{r})} \rangle = \frac{sen(qr)}{qr}$.

Nestas condições a intensidade é descrita como:

$$I(q) = \int 4\pi r^2 dV. \rho^{-2}(r) \frac{sen(qr)}{qr}$$
(8)

Nas situações em que se aplicam a expressão de Debye e considerando valores de q próximos de zero, é possível expandir a função seno numa série de potências. Associado ao parâmetro geométrico R_g (raio de giração, raiz quadrada da média dos quadros das distâncias de cada elétron ao seu centro de massa eletrônico; $R_g^2 = \frac{\sum_i A_i r_i^2}{\sum_i A_i}$) e ao parâmetro $R_N(R_N^4 = \frac{\sum_i A_i r_i^4}{\sum_i A_i})$ resulta que a expansão para intensidade espalhada será:

$$I(q) = I(0) \left[1 - \frac{q^2}{3} R_g^2 + \frac{q^4}{60} \left(R_N^4 + 3R_g^2 \right) - \cdots \right]$$
(9)

Para ângulos menores é possível considerar somente os dois primeiros termos da expansão. Esta relação é conhecida como lei de Guinier, e demonstra que a intensidade espalhada na vizinhança do feixe direto está relacionada ao raio de giração:

$$I(q) = I(0)e^{\frac{-q^2}{3}R_g^2}$$
(10)

Na região da curva de espalhamento, onde os valores que q são muito maiores que o tamanho médio das partículas espalhadoras utiliza-se do limite de Porod. Desta forma, o limite de Porod permite a análise das informações sobre as características da interface e pode ser descrito como:

$$I(q \to \infty) = \Delta \rho^2 \Phi \frac{2\pi}{q^4} \frac{3}{R_p}$$
(11)

em que R_p é o raio de Porod.

Para partículas esféricas, homogêneas e monodispersas a intensidade espalhada pode ser descrita da seguinte forma:

$$I(q) = (\Delta \rho)^2 \phi V_p P(\vec{q}) S(\vec{q})$$
(12)

em que $P(\vec{q})$ é o fator de forma e corresponde à estrutura interna da partícula, $S(\vec{q})$ é o fator de estrutura e corresponde às interações interparticulas. Um gráfico da intensidade espalhada

decomposto no fator de estrutura $S(\vec{q})$ e no fator de forma $P(\vec{q})$ é mostrado na Figura 5. Nela é possível perceber que os dois termos ($S(\vec{q}) \in P(\vec{q})$) não influenciam, em mesma escala, a função $I(\vec{q})$.



Figura 5 – Intensidade espalhada I(\vec{q}) decomposta nos fatores de forma P(\vec{q}) e de estrutura S(\vec{q}). O fator de forma foi multiplicado por $\Delta \rho^2 \Phi$ para possibilitar a sua comparação com I(\vec{q}) (HAYTER, 1988).

A análise do gráfico revela que a grandes distâncias interpartículas o fator de estrutura $S(\vec{q})$ impõem a forma da curva intensidade espalhada $I(\vec{q})$, pois para grandes valores de q o fator de estrutura tende a I.

Neste sentido, o fator de estrutura $S(\vec{q})$ é experimentalmente determinado pela razão entre a curva espalhamento de uma partícula de amostra mais concentrada pela mais diluída:

$$S(\vec{q}) = \frac{I(q,\phi_2)/\phi_2}{I(q,\phi_1)/\phi_1}$$
(13)

onde ϕ é a fração volumétrica.

O estudo de $S(\vec{q})$ possibilita conhecer a natureza do sistema coloidal. Para sistemas de interação atrativa/repulsiva é possível analisar S(0), em função do segundo coeficiente de virial, da seguinte forma:

- $S(0) = 1 \Longrightarrow A_2 = 0$, caracteriza sistemas sem interação aparente.
- $S(0) > 1 \Longrightarrow A_2 < 0$, caracteriza sistemas atrativos;
- $S(0) < 1 \Rightarrow A_2 > 0$, caracteriza sistemas repulsivos;

A determinação do segundo virial pode ocorrer pelo estudo dos valores do fator de estrutura $S(q)_{q\to 0}$ ou pelo estudo do limite $\left(\frac{\phi}{I}\right)_{q\to 0}$. Para tanto, sabe-se que frações volumétricas suficientemente fracas permitem o desenvolvimento do segundo coeficiente de virial, da pressão osmótica ou da compressibilidade. Então a pequenos ângulos, fração volumétrica variável é possível determinar o coeficiente de virial e, portanto, quantificar as interações interpartículas.

Da mesma forma, em regimes diluídos o fator de estrutura é dado pela expressão:

$$S(q) \cong 1 + 4\pi \frac{N}{V} \int_{0}^{\infty} \left[\exp\left(\frac{-U_{X-DLVO}(r)}{k_{B}T}\right) - 1 \right] \cdot \left[1 - \frac{\left(qr\right)^{2}}{6} \right] r^{2} dr, \qquad (14)$$

em que N é o número de partículas interagentes e $U_{X-DLVO}(r)$ é o potencial de interação resultante da soma das contribuições atrativa e repulsiva ($U_{X-DLVO} = U_e + U_{mag} + U_{vdw}$).

3.SEÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação da Amostra

O procedimento de preparação da amostra de EDL-MF estudada foi realizado em três etapas (TOURINHO, 2001): primeiramente a síntese das nanopartículas de ferrita, depois o tratamento químico de superfície e, finalmente, a peptização das nanopartículas em meio aquoso. As nanopartículas de ferrita de manganês foram preparadas por meio da coprecipitação hidrotérmica de uma mistura soluções aquosas de $Mn(NO_3)_2$ -FeCl₃ em meio alcalino (TOURINHO, FRANCK e MASSART, 1990). Após a coprecipitação, o precipitado foi lavado com solução de HNO₃ 2 mol·L⁻¹ objetivando a supressão da alta força iônica do meio. Em seguida, foi efetuado um tratamento empírico em que as partículas são tratadas com solução de Fe(NO₃)₃ 0,5 mol·L⁻¹ a 100 °C para se obter a estabilidade termodinâmica do sistema. Então, as nanopartículas são peptizadas em meio ácido por ajuste da força iônica, resultando em um sol estável de alta qualidade.

3.2 Determinação da Fração Volumétrica

A superfície das nanopartículas, após o tratamento com nitrato férrico, tem sua composição modificada. Ocorre a formação de uma camada superficial de recobrimento que previne a dissolução das nanopartículas em meio ácido. Dessa forma, do ponto de vista de sua composição química, a nanopartícula não é homogênea. Assim, aplica-se um modelo coreshell (GOMES, 2008), no qual a nanopartícula é composta por um núcleo e uma superfície. O núcleo possui composição igual à estequiometria da ferrita $MnFe_2O_4$ e a camada superfícial por um material enriquecido em ferro e possui composição igual à maguemita γ -Fe₂O₃. A fração volumétrica ϕ das amostras é resultado da contribuição da fração volumétrica do núcleo e da superfície, que, por sua vez, dependem das concentrações de íons manganês e ferro (determinadas por espectroscopia de absorção atômica).

3.3 Caracterização Estrutural

A técnica de difração de raios X foi empregada para caracterizar a estrutura cristalina das nanopartículas. A partir do formalismo de Scherrer, foi possível estimar o diâmetro médio.

3.4 Medidas de Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

As medidas de SAXS foram realizadas em pH = 2,0 e com ϕ = 1%, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP. Os dados foram obtidos usando o feixe da linha D11A-SAXS, no comprimento de onda de 1.756 Å, com a distância entre amostra e detector foi de 2,250 m, resultando numa faixa de vetor de espalhamento de aproximadamente 0,005 Å⁻¹ a 0.2 Å⁻¹. As amostras foram colocadas em capilares de 1 mm. Os dados foram tratados com o *software* FIT2D (ESRF), de onde se obtêm as intensidades de espalhamento corrigidas pela subtração do espalhamento do eletrólito do capilar de quartzo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 6 mostra o difratograma de raios X obtido da amostra investigada neste trabalho.



Figura 6 – Difratograma de raios X obtido para a amostra investigada.

A partir da indexação dos picos de difração possível determinar o parâmetro de malha cúbico que, comparado com o valor de referência das fichas ASTM, confirmou a estrutura do tipo espinélio. O diâmetro médio encontrado foi de 12,4 nm.



Figura 7 – Curva da Intensidade de espalhamento de SAXS para a amostra investigada.



Figura 8 – Fator de estrutura em função do vetor de espalhamento para amostra investigada.

A Figura 7 apresenta a curva de espalhamento de raios X a baixo ângulo, obtida para a amostra investigada neste trabalho. Para pequenos valores de vetor de espalhamento, tipicamente q < 0.01 Å⁻¹, o gráfico log-log da intensidade espalhada mostra um platô, indicando ausência de grandes agregados.

Para valores maiores de q, a intensidade espalhada é proporcional a q^4 , como no caso de esferas independentes. Então, os resultados foram bem ajustados (linha sólida) empregando-se um fator de forma calculado pela superposição das contribuições de partículas esféricas ponderadas pela polidispersão em tamanho.

A Figura 8 mostra o fator de estrutura S(q) extraído do ajuste efetuado. Como se pode notar S(0) é levemente maior do que 1, o que caracteriza o sistema como sendo globalmente atrativo. Esse resultado está de acordo com a natureza coloidal dos fluidos magnéticos, uma vez que apresentam estabilidade do ponto de vista cinético.

A partir do valor de S(0) determinamos o potencial de interação de par U_{X-DLVO}. Então, com as expressões das energias potenciais de interação, de acordo com o modelo X-DLVO, estimamos o valor da carga efetiva das nanopartículas (Z_e), como parâmetro de ajuste no potencial de interação repulsivo U_e. O valor encontrado foi de $Z_e = 82$ e pode ser comparado ao valor da carga estrutural das nanopartículas investigadas, que foi determinado por CAMPOS, *et al* (2013), Z = 935. Com esses valores foi possível estimar o número de contra-íons na dupla camada elétrica, por meio do balanço de cargas 935 – 82 = 853. Esse valor representa a quantidade de contra-íons "condensados" até o plano de cisalhamento na dupla camada elétrica.

Medidas de potencial zeta (LUCAS, *et al.* 2007) para dispersões coloidais de nanopartículas de mesma natureza e condições físico-químicas estudadas neste trabalho (pH = $2,0 e \phi = 1\%$) revelam um valor de $|\zeta| = 40$ mV. Como o potencial zeta se refere ao potencial elétrico no plano de cisalhamento, foi possível estimar o comprimento da camada de íons condensados a partir da equação 1, calculando-se a distância na qual o potencial elétrico dada pelo formalismo de Yukawa equivale ao potencial zeta. Foi encontrado o valor de 8 nm, do centro da nanopartícula, que corresponde a uma camada de condensação de íons de aproximadamente $8 - 6,2 \approx 2$ nm.

5.CONCLUSÕES

A estabilidade em sistemas coloidais magnéticos carregados é determinante para suas aplicações tecnológicas. Neste sentido, a Teoria X-DLVO permite se investigar, por meio de um potencial de interação de par, os parâmetros que governam as transições de fases nesses materiais. A carga efetiva torna-se um parâmetro fundamental, pois permite monitorar o componente repulsivo do potencial X-DLVO. Como esta carga caracteriza as interações repulsivas do tipo eletrostáticas entre as partículas, discutimos neste trabalho sua determinação por meio de técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo. No caso de nanoesferas de EDL-MF, o ajuste do fator de estrutura permitiu, considerando-se um potencial repulsivo do tipo Yukawa, o cálculo da carga efetiva das partículas. Por um lado, a partir do valor da carga efetiva foi possível determinar a fração de contra-íons "condensados" na dupla camada elétrica e, por outro lado, a partir de medidas de potencial zeta estimou-se a distância da superfície até o plano de cisalhamento. Finalmente, os resultados mostram a grande relevância da técnica de SAXS na sondagem da ordem local em coloides carregados visando à caracterização da estabilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAMPOS, A. F. C., AQUINO, R., PAULA, F. L. O., J. Depeyrot, J. Eur. Phys. J. E. 36, 42, 2013.

CAMPOS A. F. C., MARINHO, E. P., FERREIRA, M. DE A., TOURINHO, F. A., PAULA, F. L. DE O., J. Depeyrot, *Braz. J. Phys.* **39**, 230, 2009.

CAMPOS A. F. C, TOURINHO, F. A., SILVA, G. J., LARA, M. C. F. L., J. Depeyrot, *Eur. Phys J. E.* 6, 29, 2001.

DUBOIS, E., CABUIL, V., BOUÉ, F., , PERZYNSKI, R. , J. Chem. Phys. 111, 7147, 1999.

FONSECA, M. R. M. da., Química Integral, São Paulo: FTD, 1993.GOMES, J. A., SOUSA,

M. H., TOURINHO F. A., AQUINO, R., SILVA, G. J., J. Depeyrot, E. Dubois, R. Perzynski. J. *Phys Chem.* C. **112**, 6220, 2008.

HANSEN, J. P. e MCDONALD, I. R., *Theory of Simple Liquids*, 2nd ed.; Academic Press: London, 1986.

HAYTER, J. B., J. Appl. Cryst. 21, 737-743, 1988.

ISRAELACHVILI, J., Intermolecular & Surface Forces, Academic Press, London, 1992.

LUCAS, I.T., DURAND-VIDAL, S., DUBOIS, E., CHEVALET, J., P. Turq, *J. Phys. Chem. C* **111**, 18568, 2007.

MENAGER, C., BELLONI, L., CABUIL, V., DUBOIS, M., GULIK-KRZYWICKI, T., Th. Zemb, *Langmuir* **12**, 3516, 1996

PAULA F. L. de O., *Investigação da ordem local de nanocoloides magnéticos por espalhamento em baixo ângulo*, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2009.

QUESADA-PÉREZ, M., CALLEJAS-FERNÁNDEZ, J., HIDALGO-ÁLVAREZ, R., J. Colloid Interface Sci. 233, 280, 2001.

QUESADA-PÉREZ, M., CALLEJAS-FERNÁNDEZ, J., HIDALGO-ÁLVAREZ, R., *Phys. Rev. E* **61**, 574, 2000.

SHAW, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann, London 1992.

SOUSA M. H., TOURINHO F. A., SILVA G. J., LARA, M. C. F. L., J. Depeyrot, J. Phys. Chem. B 105, 1168, 2001.

TEHVER, R., MARITAN A., KOPLIK, J., BANAVAR, J. R., Phys. Rev. E 59, R1339, 1999.

TOURINHO, F. A., FRANCK, R., MASSART, R., *J. Mater. Sci.* **25** 3249, 1990 YANG-ZHENG LIN, YI-GUI LI, JI-DING LI , *J. Mol. Liquids* **125**, 29, 2006.