



Universidade de Brasília

FACULDADE UnB PLANALTINA

LICENCIATURA EM CIÊNCIAS NATURAIS

**USO DA FORÇA IÔNICA PARA AJUSTE DO ESTADO
COLOIDAL DE FLUÍDOS MAGNÉTICOS AQUOSOS**

AUTORA: Ruth Pinheiro Muniz

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Cynara Caroline Kern Barreto

Planaltina - DF

Junho 2019



Universidade de Brasília

FACULDADE UnB PLANALTINA

LICENCIATURA EM CIÊNCIAS NATURAIS

**USO DA FORÇA IÔNICA PARA AJUSTE DO ESTADO COLOIDAL DE
FLUÍDOS MAGNÉTICOS AQUOSOS**

AUTORA: Ruth Pinheiro Muniz

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Cynara Caroline Kern Barreto

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca Examinadora, como requisito parcial à obtenção do título de Licenciada em Ciências Naturais, da Faculdade UnB Planaltina.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Cynara Caroline Kern Barreto.

Planaltina - DF

Junho 2019

Dedico este trabalho a todas as mulheres, que antes de mim, lutaram para que eu pudesse ocupar este espaço.

AGRADECIMENTOS

Como já dizia Einstein, o tempo é relativo, depende do observador. Com isso em mente, os últimos três anos dentro do curso, por vezes pareciam uma eternidade, por outras, que não haveria tempo hábil o suficiente para realizar objetivos e metas. Mas hoje aqui me encontro, tão perto e mesmo assim tão longe do tão sonhado e aguardado diploma. Em breve, estarei encerrando o ciclo mais difícil que já enfrentei, com a consciência de que não será o mais difícil. Um ciclo de muita aprendizagem, esforço e gratidão.

Tenho tantas pessoas a agradecer, tantos momentos marcados em minha memória que nem mesmo as palavras conseguem definir o sentimento de tamanha gratidão a tudo isso. Primeiramente, agradeço a enorme paciência e apoio dos meus pais, Maria Rita e Aloisio, sem o apoio e incentivo deles, nada disso seria possível. Espero poder orgulha-los da mesma forma que me orgulho de ser filha de vocês, vocês são o meu maior exemplo de luta e perseverança, amo vocês incondicionalmente, mesmo que muitas vezes não fale isso em voz alta.

Gostaria de agradecer aos meus irmãos, Rafael, Heloisa e Gabriel, que são a minha fonte inesgotável de risadas e conforto, mesmo com todas as brigas normais entre irmãos, a diferença discrepante de personalidade e idade entre nós, vocês com certeza fazem os meus dias mais leves, seja de perto ou de longe. Também a Dangela, minha cunhada, que faz parte e compartilha de toda essa loucura chamada família e o mais novo integrante, Miguel, que sequer nasceu e já representa esperança.

Outra pessoa para agradecer é ao meu companheiro, Jeferson. Quando paro para pensar nos últimos quatro anos eu nem entendo direito o que aconteceu, mudamos totalmente e o sentimento continua o mesmo, amor. Então agradeço por toda a paciência, por me incentivar a continuar seguindo os meus sonhos e objetivos, por compartilhar a vida comigo. Por ouvir pacientemente minhas teorias acerca do mundo, multiversos, viagens do tempo, além de pacientemente me ensinar a mexer com Photoshop/Illustrator.

Gostaria de agradecer a minha querida orientadora, Professora Doutora Cynara. Ainda lembro de ao final de uma das primeiras aulas de laboratório, perguntar por oportunidades para me inserir na área da pesquisa. Logo mais tarde, como aluna de iniciação científica, entrei para o Grupo de Fluídos Complexos – GFC. Estes dois

últimos anos dentro deste projeto me inspiraram na área de pesquisa, assim como proporcionaram um grande amadurecimento, tendo como resultado, este trabalho. Assim, obrigada por toda a paciência, incentivo e principalmente, por acreditar que eu seria capaz de alcançar todos estes objetivos. Por todas as tardes de conversa (por vezes desabafos) e, principalmente, por todo aprendizado. Você me inspira a alcançar os meus sonhos e objetivos, como a pesquisadora, professora e mulher incrível que você é. Obrigada.

Ao Grupo de Fluídos Complexos por ter me acolhido entre professores, doutores/doutorandos, mestres/mestrandos, técnicos e IC's. Cada um com significativas contribuições na área acadêmica ou não, obrigada por todas as ajudas durante o processo de desenvolvimento deste trabalho. Um agradecimento especial para Guilherme Gomide e Thiago Fiuza pelas longas tardes me explicando como funcionava o equipamento de SAXS, preparando amostras, e, nesta reta final, ao Guilherme por pacientemente ter passado e repassado dados, discussões e novas análises comigo.

Tenho de agradecer também aos meus queridos amigos que tiram um pouco do peso tão grande que a universidade e a vida no geral colocam nos nossos ombros. À Isa, que divide comigo os anseios, os vícios em músicas, séries e livros, que sabe mais da minha vida do que eu mesma, que me ouve na alegria e na tristeza, mesmo agora morando a vários kms de distância, o meu eterno obrigado. À Juliana, Bianca, Laryssa, Jessica, Ana Clara, Samantha, Thaiza, Aisha, Letícia, Graziella, Leslie, Nathalia, Milena, Bruna agradeço pela rede de apoio feminino tão incrível que formamos ao longo de todos esses anos, ver a felicidade, conquista e companheirismo entre nós, me energiza e me alegra, o mundo é todinho nosso, estamos juntas nos momentos bons e ruins, amo vocês e obrigada por tudo. Também à Lívia que há três anos também resolveu mudar totalmente de rumo na vida e dividiu ao longo desses anos os sentimentos de insegurança, ansiedade, descrença. À Vanessa, por todas nossas conversas filosóficas acerca do mundo e uma viagem interna em nós mesmas. Só tenho que agradecer pelas vezes que você foi os meus olhos. Compartilhar é viver e nunca terei palavras o suficiente para descrever quão grata sou a você, ao que construímos e espero que isso perdure os nossos anos e vida.

Aos amigos que fiz na FUP, que ainda estão me acompanhando desde o primeiro semestre e principalmente, Gustavo, que por engolir um mosquito enquanto esperávamos uma revisão de nota, selou nossa amizade e companheirismo ao longo

desses anos. Obrigada por ouvir as minhas reclamações, crises de risos e besteiras do dia-a-dia. Obrigada pela paciência. Dominique, obrigada por acreditar mais em mim do que eu mesma, você é incrível, com certeza uma das pessoas mais engraçadas que eu já conheci, junto com a Saty. Vocês vêm a vida de um jeito que eu, tão séria, às vezes perco, mas que tornam o meu dia-a-dia equilibrado, de certa forma.

E por último, mas não menos importante, o meu muito obrigada a todos os professores e funcionários/servidores ao longo do caminho da graduação. A FUP é única e um desses motivos, com certeza, são essas pessoas ali presentes, que encontrei pelo caminho, que fazem essa diferença.

“We all change, when you think about it. We're all different people; all through our lives and that's okay, that's good. You've gotta keep moving, so long as you remember all the people that you used to be. I will not forget one line of this, not one day, I swear.”

The Doctor (Doctor Who)

RESUMO

Nanocolóides magnéticos são dispersões ultra estáveis de nanopartículas magnéticas em um líquido carreador específico. Com a crescente atenção voltada para pesquisa de materiais em escala nanométrica, nanopartículas magnéticas emergem como uma alternativa para diversos tratamentos na área biomédica e ambiental, por exemplo, para métodos de limpeza de águas residuais por meio da adsorção ou enquanto vetores de drogas para tratamentos de diversos tipos de câncer. Mas sua manipulação data desde a antiguidade, para obtenção de diferentes colorações, como alguns estudos em peças de museus indicam, já que de acordo com o tamanho de suas partículas, o efeito de absorção ótica faz com que determinado elemento apresente uma variação de cor, comportamento conhecido pelo ouro. Dessa forma, este trabalho buscou investigar, sintetizar e caracterizar um ferrofluido magnético, com nanopartículas magnéticas que possuem uma dupla camada elétrica (EDL-MF). Pela metodologia de síntese química de co-precipitação hidrotérmica, foram obtidas ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) de estrutura núcleo e superfície (core/shell), onde seu núcleo é recoberto por uma camada superficial de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Estas então foram funcionalizadas com íon citrato, posteriormente dispersas em água e separadas em tamanho, buscando alcançar um melhor ajuste do estado coloidal. Para caracterização, utilizou-se a técnica de difração de Raios X (DRX), com qual é possível determinar o tamanho da partícula e sua estrutura. A análise da suspensão coloidal e geometria foi obtida por meio do Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS); enquanto para verificação morfológica e polidispersão, utilizamos a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Para averiguar a composição e a fração volumétrica das mesmas, utilizou-se da Dicromatometria e a Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS). Esse estudo buscou a coleta de informações para uma futura dispersão em um Solvente Eutético Profundo, um solvente verde – por ser biodegradável, possuindo também um bom custo-benefício, por seu baixo custo e fácil produção.

Palavras-chave: ferrita de cobalto; ferrofluidos magnéticos aquosos; nanopartículas magnéticas; nanocolóide magnético.

ABSTRACT

Magnetic nanocolloids are ultra-stable dispersions of magnetic nanoparticles in a specific carrier fluid. With increasing attention focused on nanometric materials research, magnetic nanoparticles emerge as an alternative to various treatments in the biomedical and environmental area; for example, for methods of cleaning wastewater through adsorption or as vectors of drugs for treatment of different types of cancer. But its manipulation dates from the antiquity, to obtain different colorations, as some studies in museum pieces indicate, since according to the size of its particles, the effect of optical absorption causes that certain element presents/displays a variation of color, behavior know as gold. Thus, this work sought to investigate, synthesize and characterize a magnetic ferrofluid, with magnetic nanoparticles having an electric double layer (EDL-MF). By the methodology of hydrothermal co-precipitation, cobalt ferrites (CoFe_2O_4) was synthesized with core and shell structure, where its core is covered by a superficial layer of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). These were then functionalized with citrate ion, later dispersed in an aqueous medium and separated in size, in order to improve the colloidal state. For characterization, the X-ray diffraction (DRX) technique was used, which it is used to determine the particle size and its structure. The analysis of the colloidal suspension and geometry was obtained through Small Angle X-Ray Scattering (SAXS); while for the morphological verification and polydispersion we used the Electronic Transmission Electron Microscopy (TEM). To determine the composition and the volumetric fraction it was used dichromatometry and the Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). This study aims to collect information for a future dispersion in a Deep Eutectic Solvent, a green solvent – known as biodegradable, also for having a good cost-benefit, low cost and easy production.

.

Keywords: cobalt ferrite nanoparticles; magnetic ferrofluid; magnetic nanoparticles; magnetic nanocolloids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de síntese de um ferrofluido magnético ácido do tipo EDL-MF.	20
Figura 2: Diagrama de difração de raios x, antes e após processo de funcionalização, R ₂ D ₂ (esquerda) e R ₂ D ₂ cit (direita).	22
Figura 3: Modelo de nanopartícula do tipo núcleo-superfície CoFe ₂ O ₄ @γ-Fe ₂ O ₃ .	24
Figura 4: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras R ₂ D ₂ (esquerda) e R ₂ D ₂ cit (direita).	27
Figura 5: Histogramas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), R ₂ D ₂ (esquerda) e R ₂ D ₂ cit (direita).	27
Figura 6: Espectro de Espalhamento das amostras R ₂ D ₂ (esquerda) e R ₂ D ₂ cit (direita).	30
Figura 7: Esquema de separação em tamanho. Amostra funcionalizada, em cima de um agitador magnético.	32
Figura 8: Difratogramas obtidos antes e após a separação em tamanhos, R ₂ D ₂ cit (esquerda) e R ₂ D ₂ A (direita).	33
Figura 9: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras R ₂ D ₂ cit (esquerda) e R ₂ D ₂ A (direita).	34
Figura 10: Histogramas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), R ₂ D ₂ cit (esquerda) e R ₂ D ₂ A (direita).	34
Figura 11: Espectro de Espalhamento das amostras R ₂ D ₂ cit (esquerda) e R ₂ D ₂ A (direita).	35
Figura 12, 13 e 14: Histogramas obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), em ordem, R ₂ D ₂ , R ₂ D ₂ cit e R ₂ D ₂ A.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Volumes molares da maguemita e ferrita de cobalto	25
Tabela 2: Fração Volumétrica, Fração Molar a partir do AAS.....	25
Tabela 3: Características estruturais das partículas obtidas pela MET comparadas com DRX.....	28
Tabela 4: Fração Volumétrica, Fração Molar a partir do AAS.....	33
Tabela 5: Características estruturais das partículas obtidas pela MET comparadas com DRX.....	35
Tabela 6: Conjunto de informações obtidas por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para verificação de convergência dos dados	38

LISTA DE ABREVIACOES

AAS – Espectroscopia de Absorção Atômica.

DES – Deep Eutetic Solvent.

DLVO – Teoria Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek para descrever as interações entre partículas.

DRX – Difro de Raios X.

EDL-MF – Electric Double Layerd Magnetic Fluids.

GFC – Grupo de Fluídos Complexos.

JCPDS/ICPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards/International Centre for Diffraction Data.

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão.

SAXS – Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE ABREVIACÕES	12
1 INTRODUÇÃO	14
2 DESENVOLVIMENTO	17
2.1 SISTEMAS COLOIDAIIS	17
2.2 SÍNTESE	18
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	21
2.3.1 Difração de Raios X (DRX)	21
2.3.2 Dicromatometria	22
2.3.3 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)	23
2.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	26
2.3.5 Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS)	28
2.4 TÉCNICA DE SEPARAÇÃO EM TAMANHO	31
2.4.1 R ₂ D ₂ A	32
2.5 PROPOSTA DE ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	36
3 CONCLUSÃO	39
4 REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

Nanocolóides magnéticos são dispersões ultra estáveis de nanopartículas magnéticas em um líquido carreador específico.¹ Por conta do seu tamanho nanométrico, de escala 10^{-9} , este material possui um nível maior de interação entre suas estruturas, onde algumas propriedades se tornam mais evidentes e se diferenciam quando comparadas com o tamanho macroscópico. Possuem ainda propriedades magnéticas que, quando somadas com suas propriedades líquidas, esta dispersão pode ser confinada, deslocada ou deformada na presença de um campo magnético.

Apesar de ser relacionada como uma área relativamente nova de pesquisa, nanopartículas vêm sendo manipuladas desde a antiguidade. Algumas análises feitas em peças de museus²⁻³ utilizando de técnicas não destrutivas (raios x), conseguiram encontrar nanopartículas de ouro nas fabricações. Pesquisadores colocam que esta técnica era utilizada para obtenção de diferentes colorações, já que de acordo com o tamanho de suas partículas, o efeito de absorção ótica faz com que determinado elemento apresente uma variação de cor, como o ouro. Outro exemplo é o Bronze Preto, encontrado em artefatos do Império Egípcio, que apresenta indícios do uso de nanopartículas de Ouro e Prata, junto ao mineral Cuprita, para sua obtenção.²

Por conta de seu tamanho nanométrico, este material possui características específicas, quando comparadas com o seu tamanho macroscópico. Assim, nanopartículas magnéticas vem sendo cada vez mais utilizadas para o desenvolvimento e aplicação em novas tecnologias. Algumas das áreas nas quais elas estão ganhando destaque são, por exemplo: na elaboração e desenvolvimento de novos dispositivos de armazenamento⁴ como agente de contraste de imagens de ressonância magnética⁵ e ainda como ferramenta para limpeza de água contaminada por rejeitos tóxicos de grandes indústrias.⁶ Possuem aplicação na área biotecnológica e biomédica, no desenvolvimento de biosensores⁷ e também enquanto vetores de drogas para tratamentos de diversos tipos de câncer, seja pelo método de magnetoterapia, dosagens antígeno-anticorpo, dentre outras alternativas.⁸ Além disso, são usados como biomarcadores para diagnóstico de doenças, temos o exemplo da de um biomarcador para detecção de câncer no pâncreas, utilizando-se de filmes finos nanoestruturados e nanopartículas de Ouro, onde este sistema detecta o anticorpo CA19-9, ligado diretamente a detecção do câncer.⁹ A nanotecnologia e nanopartículas

são amplamente utilizados em produtos da indústria de cosmetologia para rejuvenescimento, prevenção e tratamentos de doenças de pele.¹⁰

No caso específico de nanopartículas de ferritas de cobalto, conseguimos encontrar aplicações para limpeza de águas residuais, por exemplo, como remoção de mercúrio de água⁶ ou cromo, contaminada por grandes empresas, onde por meio da adsorção são depois retirados na presença de um campo magnético; por essas nanopartículas possuírem uma afinidade com o íon de mercúrio, é possível obter uma eficiência de até 97% utilizando-se essa técnica e material.

Na área médica e biomédica, ferritas de cobalto estão sendo funcionalizadas com cisteína, para tratamento para tratamentos de câncer¹¹ por meio do método *drug-delivery* e hipertermia. Por sua biocompatibilidade e escala alcançada, é possível evitar efeitos de cito-toxicidade e com seu comportamento magnético, se torna mais fácil rastreá-lo, além de que este método de síntese proporciona uma dispersão que se mantém estável e homogênea. Outras possíveis aplicações de ferritas de cobalto são para o combate de diversos tipos de fungos e bactérias, conhecidos como agentes patógenos para pele, sangue e infecções respiratórias.¹²

Mas para todo o desenvolvimento e aplicação dessa tecnologia, seja na área biomédica ou na natureza, temos um fator limitante para a utilização destas. Há uma correlação de dependência do tamanho das nanopartículas, o tamanho nanométrico alcançado, com a sua toxicidade.¹³ Assim, é necessário todo um estudo para a verificação e validação de suas propriedades, a fim de que essa tecnologia seja replicável para uma aplicação em maior escala. Por meio do controle dos efeitos de superfície e interface, é possível garantir a biocompatibilidade, evitar cito-toxicidade, sem comprometer as funções normais de um corpo ou de um ecossistema.

Dessa forma, este trabalho busca investigar, sintetizar e caracterizar nanocolóides magnéticos biodegradáveis com nanopartículas com uma dupla camada elétrica do tipo EDL-MF¹⁴ a base de ferrita de cobalto com estrutura de núcleo e superfície ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Estas serão obtidas a partir de síntese química por meio de co-precipitação hidrotérmica, funcionalizadas com íon citrato, posteriormente dispersas em água e separadas em tamanho, buscando alcançar um melhor ajuste do estado coloidal. Para caracterização, utilizou-se a técnica de difração de Raios X (DRX), com a qual é possível determinar o tamanho da partícula e sua estrutura.¹⁵ A análise da suspensão coloidal e geometria foi obtida por meio do Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS) e a verificação morfológica pela Microscopia

Eletrônica de Transmissão (MET), ao passo que, para averiguar a composição e a fração volumétrica das mesmas, utilizou-se da Dicromatometria e a Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).

Esse estudo busca também uma futura dispersão em um Solvente Eutético Profundo¹⁵ – considerado um solvente verde – por ser biodegradável. Possuem também um baixo custo e um método de fácil produção. As suas vantagens se somam as perspectivas de uma aplicação *in vivo*, por possuírem biocompatibilidade, estabilidade térmica, propriedades magnéticas e por não serem tóxicos.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 SISTEMAS COLOIDAIS

Uma dispersão coloidal é definida na literatura como um sistema macroscopicamente homogêneo, porém, microscopicamente bifásico, constituído de uma fase dispersa (componente particulado) em uma fase dispersante (solvente).¹⁶ Elas correspondem a ordem de 1-1000 nm, nesta grandeza, as propriedades de superfície são mais dominantes, portanto são necessários estudos para que não ocorra a separação macroscópica das diferentes fases.

A estabilidade coloidal do sistema é alcançada pelo balanço de forças atrativas de van der Waals e repulsivas, eletrostáticas ou estéricas. No caso específico de coloides magnéticos ou ferrofluidos, também há a presença das interações do tipo dipolar magnética. Os parâmetros que podem influenciar na estabilidade deste material são as dimensões, morfologia, densidade superficial de carga, força iônica, entre outros.

O contrabalanceamento de forças atuantes no sistema é a fim de que não ocorra a sedimentação natural das partículas em razão da ação da gravidade, assim é necessário que o diâmetro médio das partículas deve ser suficientemente pequeno, de forma que a energia de agitação browniana seja maior que a energia gravitacional.¹⁷ Também é necessário observar as interações de van der Waals, que tendem a desestabilizar o sistema, podendo ser repulsivas em determinadas situações. Como as partículas do coloide magnético são de mesma natureza, estas forças são sempre atrativas. Por conta do caráter especial das nanopartículas aqui sintetizadas serem magnéticas, há também interações dipolares magnéticas. Assim, cada partícula se comporta como um pequeno dipolo permanente.

As interações repulsivas entram então como tentativa de contrabalancear as atrações do sistema para alcançar a estabilidade. Com sua superfície de nanopartículas carregada, há um potencial de repulsão eletrostático que contribui para o equilíbrio. Aqui as condições físico-químicas do coloide podem modificar o sistema. O pH modifica a carga de superfície e a força iônica controla a blindagem da repulsão, quando há o controle destes parâmetros, há um balanço de forças efetivos e uma sistema estável.¹⁸

A teoria que melhor explica a estabilidade do sistema coloidal, ou seja, o balanço de forças atrativas e repulsivas é a DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek), nomeada com o nome de seus desenvolvedores Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek.¹⁹⁻²⁰⁻²¹ No caso do sistema coloidal com partículas magnéticas é imprescindível também considerar a interação dipolar magnética, adicionando o acoplamento magnético fraco ao sistema, resultando em um perfil típico de potencial total de interação de par (χ -DLVO).¹⁸

Assim, este trabalho sintetizou e caracterizou um ferrofluido magnético com nanopartículas que possuem uma dupla camada elétrica, onde as técnicas de obtenção, caracterização e ajustes do estado coloidal, serão descritos a seguir.

2.2 SÍNTESE

As nanopartículas sintetizadas neste trabalho foram ferritas de Cobalto ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de estrutura núcleo e superfície (core/shell), onde seu núcleo de ferrita de cobalto é recoberta por uma camada superficial de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). O processo de síntese utilizado, foi o de co-precipitação hidrotérmica desenvolvido por Tourinho, Frank e Massart.²² Esta metodologia permite que as partículas finais tenham um certo grau de homogeneidade e possibilita um controle sobre o seu tamanho, de acordo com o tipo de ácido ou base utilizado.

O método utilizado para obtenção das nanopartículas, como brevemente citado acima, foi o de co-precipitação hidrotérmica, que consiste em três etapas (Figura 1), que procuram fornecer meios para uma suspensão coloidal estável. Dessa forma é necessário obter o balanço entre as forças de repulsão e atração, ou seja, um equilíbrio entre a interação dipolar magnética de van der Waals e a repulsão eletrostática entre camadas elétricas.

O balanço global da co-precipitação é:²³



O processo de síntese segue as seguintes etapas:

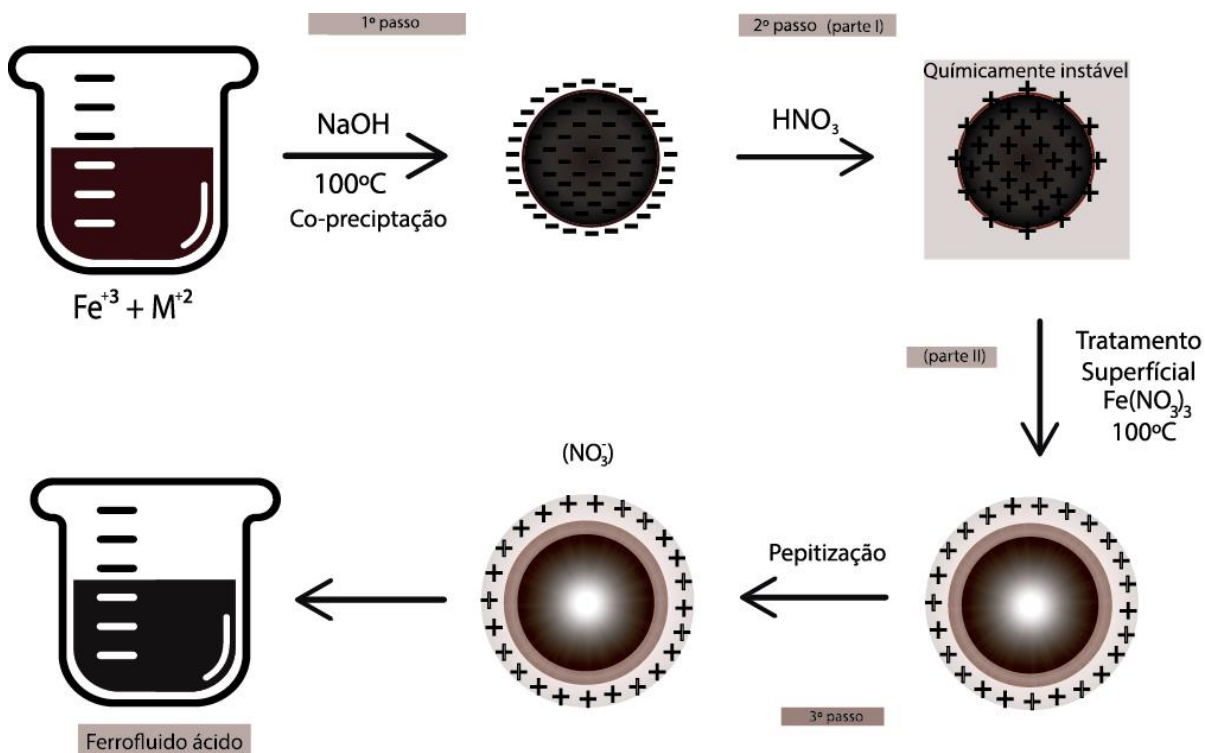
1) Co-precipitação hidrotérmica em meio alcalino, na qual ocorre a condensação, nucleação e crescimento cristalino. Nesta fase, a partir da regulagem do pH, conseguimos controlar o tamanho das partículas. Em um béquer, dois litros de uma

solução de NaOH a 2 molar foi submetida a aquecimento e agitação. Na solução em fervura é adicionado o metal divalente contendo uma mistura de metais com 333ml de cloreto férrico e 167ml de nitrato de cobalto, de forma rápida a evitar o crescimento cristalino e favorecer a nucleação, a 0.5 molar e aguardar 30 minutos;

2) na segunda etapa, as nanopartículas obtidas passam sucessivas lavagens com água para que ocorra a estabilização das mesmas, seguindo então para as etapas intermediárias a seguir: a) há a acidificação do meio com ácido nítrico em repouso sobre o imã por aproximadamente 12 horas para retirar o excesso de base; b) em seguida é realizado o tratamento hidrotérmico empírico das nanopartículas por meio do enriquecimento com Fe^{+3} . Esse processo acontece adicionando a solução de nitrato férrico a dispersão coloidal magnética e a aquecendo $100^{\circ}C$ por 30 minutos. Neste passo, é onde a natureza de superfície e núcleo (core/shell) é adquirida, por meio do enriquecimento de ferro do núcleo.

3) peptização: para a diminuição da força iônica e controle do balanço de forças, é necessário que as nanopartículas sejam submetidas a lavagens com acetona e em seguida, essas partículas são dispersas em um meio aquoso, o que é feito adicionando água pelas paredes do béquer. Para que o procedimento seja bem-sucedido, é necessário, também, leve agitação das nanopartículas até obtermos um coloide estável, livre de acetona. Neste momento, realizamos o primeiro cálculo para obtermos o Φ volumétrico.

Figura 1: Esquema de síntese de um ferrofluido magnético ácido do tipo EDL-MF.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A última parte de síntese é garantir que as nanopartículas sejam estáveis em um meio neutro. Para isso, é necessário funcionalizar as mesmas; isso é feito adicionando ácido cítrico (H₃Cit) a um determinado volume de ferrofluido aquoso, na qual deve ser obedecer a proporção de 0.1, já que esta relação corresponde ao máximo que a superfície pode ser revestida com íon citrato, seja qual for o tamanho da partícula. Com a adição do ácido cítrico, a mistura é agitada durante 30 minutos à temperatura ambiente e em seguida o precipitado é lavado várias vezes com uma solução aquosa de ácido cítrico 0.02 mol.L⁻¹. Com as partículas adequadamente tratadas pelos íons de citrato, adiciona-se uma base contendo os contraíons desejados (NaOH) até que o pH neutro seja alcançado, obtendo-se um ferrofluido estável.

Ao final deste processo, é obtido então duas amostras para estudo e caracterização. Uma após o processo de síntese, chamada de R₂D₂; outra após a funcionalização da nanopartícula, chamada R₂D₂cit.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As amostras obtidas foram submetidas às análises de: Difração de Raios X (DRX) Dicromatometria, Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS).

As técnicas utilizadas serão brevemente descritas nos tópicos que se seguem.

2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Para verificação de sua estrutura cristalina e obtenção de um tamanho médio das nanopartículas, é utilizada a difração de raios-x, que nos permite fazer essas determinações. As dimensões características da estrutura cristalina são comparáveis aos comprimentos de onda da radiação.

Utilizando-se da radiação K_{α} do Cu ($\lambda = 0.15406$ nm), onde a intensidade difratada varia em função do ângulo de difração 2θ , a relação entre o ângulo (θ) e o comprimento de onda da radiação (λ) e a distância (d) entre os planos em um cristal, é dada pela lei de Bragg:²³

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

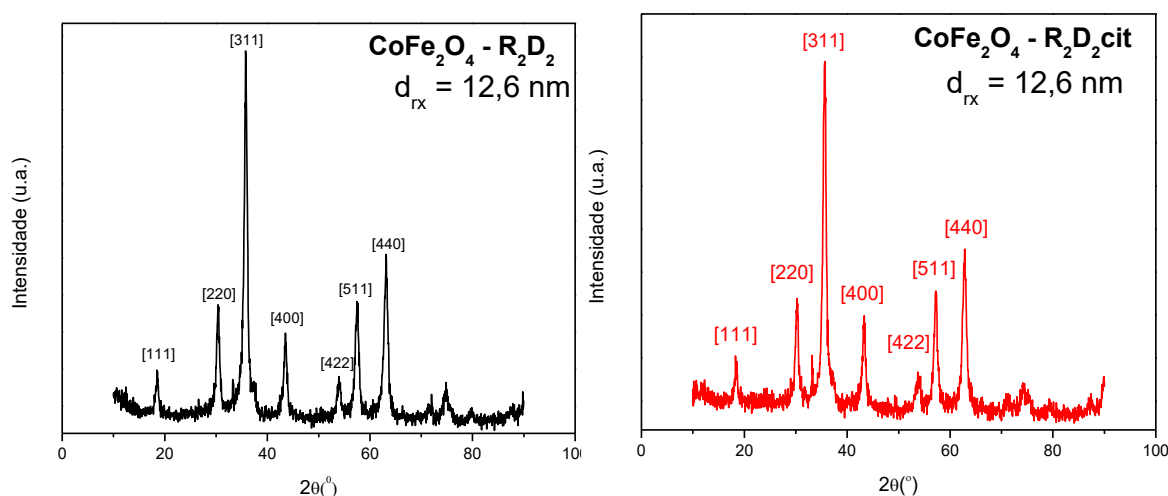
O gráfico obtido nos permite, utilizando a enquadramento de Scherrer (equação 3), relacionar a dimensão dos nanocristais com a largura do feixe difratado para determinar o tamanho das nanopartículas.

$$D_{rx} = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (3)$$

Para o formato aproximadamente esférico da nossa ferrita de cobalto, utilizamos o fator de correção de k de 0.9, enquanto β é largura a meia altura do pico de Bragg – o pico de maior intensidades.

As medidas foram feitas no Instituto de Química da Universidade de Brasília. Os difratogramas foram obtidos por meio do pó das amostras, após secarem em atmosfera inerte de estufa a 80°C.

Figura 2: Diagrama de difração de raios x, antes e após processo de funcionalização, R₂D₂ (esquerda) e R₂D₂cit (direita).



Podemos observar os picos característicos da estrutura cúbica do tipo espinélio da Ferrita de Cobalto, onde as posições dos picos e as intensidades relativas estão em acordo com as encontradas na JCPDS/ICPDS. O tamanho médio encontrado das partículas, obtidos por meio da fórmula de Scherrer (equação 3) com os parâmetros já mencionados anteriormente, k e β , antes e após a citratação, foram de aproximadamente 12.6 nm, em ambas as amostras. Isso indica que a funcionalização, ou seja, o tratamento superficial das nanopartículas com o íon citrato, não altera sua morfologia ou tamanho, mas permite sua dispersão em meio neutro, em função do balanço de forças entre as nanopartículas após a citratação. Para o cálculo, foi utilizado o pico mais intenso para evitar o acúmulo de erros associados, mas, quando comparado com a média entre todos os picos, não houve uma mudança significativa de tamanho.

2.3.2 Dicromatometria

A dicromatometria é uma técnica que se baseia na titulação do Fe⁺³ previamente reduzido pelo Cloreto de Estanho II a Ferro II, com solução padrão de dicromato de potássio. Com o indicador de viragem, conseguimos determinar a estequiometria do elemento desejado.

O processo é feito com 100 µL do ferrofluido, adicionando 10 mL de HCl concentrado até levar à fervura e então colocar 20 mL de água destilada; depois, acrescentar SnCl₂ (cloreto estanoso) gota a gota na solução fervente até o

desaparecimento completo da cor amarela e com duas gotas em excesso. Então esta solução deve ser resfriada rapidamente e adicionar 10 mL de HgCl_2 (cloreto e mercúrio) com agitação constante enquanto se observa a formação do precipitado branco/prateado.

Na sequência, é necessário colocar 5 mL de H_3PO_4 (ácido fosfórico) concentrado, 2 mL de H_2SO_4 concentrado e 8 gotas do indicador de difenilamina sulfonato de sódio que aqui vai funcionar como indicador e então titular com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dicromato de potássio) até a viragem do verde para o violeta. Todo o processo é feito em triplicata.

Esta análise é realizada para conseguirmos prever a faixa de diluição necessária para ser feita a absorção atômica a partir das soluções padrões do equipamento.²⁴

2.3.3 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)

Esta análise parte do princípio de absorção da energia radiante de cada elemento químico. O equipamento consiste em uma lâmpada contendo um catodo oco do mesmo elemento a ser analisado ao qual é ligado uma fonte de energia. Quando a corrente elétrica excita o catodo, um feixe de luz passa por um queimador e, dessa forma, os átomos do mesmo elemento da lâmpada do catodo oco absorvem uma fração de intensidade incidente em certa região de chama, de acordo com a quantidade de amostra vaporizada e atomizada no queimador.²⁵

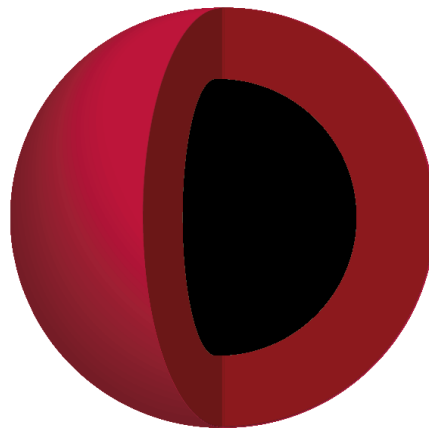
Com uma curva de calibração a absorbância em função da concentração previamente estabelecida com soluções padrões do elemento em questão, pode-se determinar sua concentração até então desconhecida.

Para o processo de análise, o ferrofluido deve ser digerido (liberando os íons de ferro) com ácido clorídrico concentrado (HCl 37%) e diluído de forma que as concentrações estejam dentro da faixa linear de absorção de cada elemento analisado, previamente obtidos pela dicromatometria, descrita na sessão 2.3.2. Aqui, portanto obtém-se os dados necessários para posteriormente serem feitos os cálculos da fração volumétrica, já que esta é correlacionada com a concentração de cada elemento que compõe as nanopartículas.

Deve se atentar e observar a estequiometria das nanopartículas, visto que ela é composta por uma dupla camada elétrica. Assim, a fração volumétrica é obtida

considerando a composição química do núcleo da ferrita de cobalto CoFe_2O_4 recoberta pela camada de maguemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O diâmetro total das nanopartículas se dará pela soma do diâmetro do núcleo mais duas vezes a espessura da camada superficial, como no modelo apresentado a seguir:

Figura 3: Modelo de nanopartícula do tipo núcleo-superfície $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A soma das frações volumétricas relativas a esse modelo de nanopartículas é dada pelas frações volumétricas de cada parte, ou seja, referente ao núcleo e a superfície, dada pela equação a seguir:

$$\Phi = \Phi_{\text{núcleo}} + \Phi_{\text{superfície}} \quad (4)$$

Obedecendo a estequiometria da partícula com base na proporção (1:2), a equação pode ser reescrita em função da concentração molar dos íons metálicos de [Co] e [Fe], e os respectivos volumes molares (V_m):

$$\Phi = [\text{Co}]V_m^{\text{núcleo}} + \frac{[\text{Fe}] - 2[\text{Co}]}{2}V_m^{\text{superfície}} \quad (5)$$

Enquanto as concentrações foram obtidas por meio da absorção atômica de chama, os volumes molares do Cobalto e do Ferro, são tabelados e encontrados na literatura.²⁶

Tabela 1: Volumes molares da maguemita e ferrita de cobalto

Material	V_m (cm ³ /mol)
γ -Fe ₂ O ₃	32.00
CoFe ₂ O ₄	43.53

Ainda com esse resultado da fração volumétrica é possível obter uma inferência da porcentagem de cada elemento da amostra após a síntese, a fração molar (χ_m), com os valores encontrados de concentração do [Co] e [Fe], que devem obedecer a mesma proporção antes e após a funcionalização pela equação a seguir:

$$\chi_m = \frac{[Co^{+2}]}{[Co^{+2}] + [Fe^{+3}]} \quad (6)$$

As medidas foram realizadas no Laboratório do Grupo de Fluidos Complexos – GFC, da Universidade de Brasília, por meio de um espectrômetro de absorção atômica, fabricado pela *Termo Scientific®*, modelo *S Series AA Spectrometer*, com lâmpadas próprias para determinação de ferro e cobalto. Com as curvas de calibração e o software *Solaar*, o equipamento fornece as concentrações, em ppm (partes por milhão) dos metais a serem analisados.

Com a análise dos dados coletados, foi montada a tabela a seguir, com as informações em porcentagem (%), das frações volumétricas (Φ), frações relativas da superfície ($\Phi_{\text{superfície}}/\Phi$) e do núcleo ($\Phi_{\text{núcleo}}/\Phi$), junto com a fração molar (χ_m) das nanopartículas:

Tabela 2: Fração Volumétrica, Fração Molar a partir do AAS

Amostra	Φ (%)	$\Phi_{\text{superfície}}/\Phi$ (%)	$\Phi_{\text{núcleo}}/\Phi$ (%)	χ_m (%)
R ₂ D ₂	4.6	53.4	46.6	18.5
R ₂ D ₂ cit	2.4	56.4	43.6	19.5

Como já observado pelos difratogramas, que nos mostraram que os tamanhos das nanopartículas não se alteravam após o processo de funcionalização, aqui

notamos também que, quando consideramos os erros associados das medidas, a proporção dos elementos de [Fe] e [Co] se mantém aproximadamente os mesmos. Com isso, podemos validar o modelo núcleo-superfície (figura 3) teorizado no processo de síntese.

Entretanto verificamos que os valores de fração molar (χ_m) obtidos, tendo na literatura como um valor ideal de 33.3%, estes, não obedecem a este número.²⁷ Isso pode acontecer por conta do tratamento hidrotérmico de superfície ainda no processo de síntese, visto que as nanopartículas aqui sintetizadas não são homogêneas, e sim enriquecidas pelos íons de Fe⁺³, fazendo com que o valor de χ_m seja sempre inferior ao valor ideal.

2.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Partindo da premissa de que qualquer que seja o método de síntese de um nanocoloide magnético sempre resultará em um sistema polidisperso, é necessário então fazer a análise desse sistema em quesito de tamanhos relativos das amostras.²⁸

Assim, utilizamos as medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), onde esta técnica obtém informações na escala nanométrica sobre a distribuição de tamanho das nanopartículas, estrutura cristalina e morfológica. Diferentemente de uma microscopia ótica, aqui obtemos informações na própria escala de estudo, com o uso de um feixe eletrônico de alta energia, resultando em fotos de alta resolução.

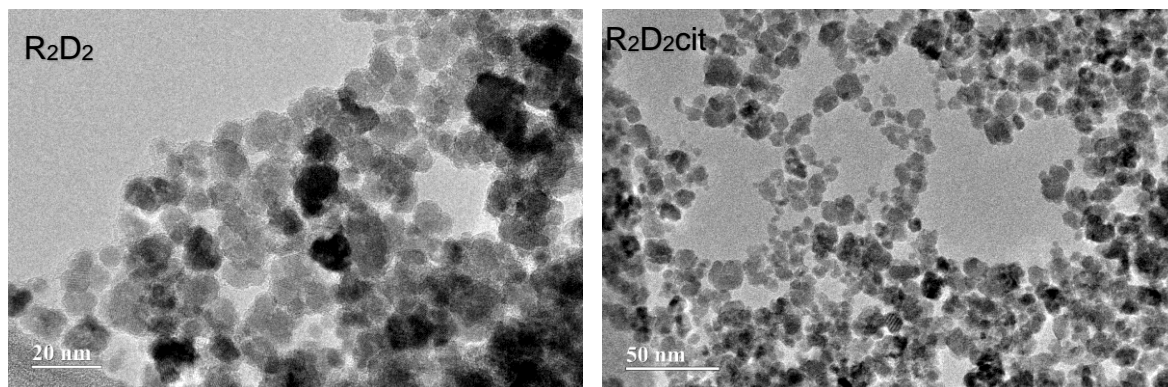
Com as imagens em alta resolução é possível obter o diâmetro médio (d_0) e determinar a distribuição de partículas da amostra. Utilizando o programa *ImageJ*, fazemos a contagem do diâmetro de uma amostra de 200 a 500 partículas não aglomeradas. A partir desta, é obtido então um histograma de tamanho de partículas em função da frequência, onde é possível verificar o intervalo de diâmetro ao qual se concentram a maior parte das nanopartículas.

O ajuste foi realizado por uma função de distribuição do tipo LogNormal, definida pela expressão (6), onde d_0 é o diâmetro obtido por MET e o σ corresponde a largura característica da distribuição associada a polidispersão:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \exp \left[-\frac{1}{(2\sigma^2) \left(\frac{\ln d}{d_0}\right)^2} \right] \quad (7)$$

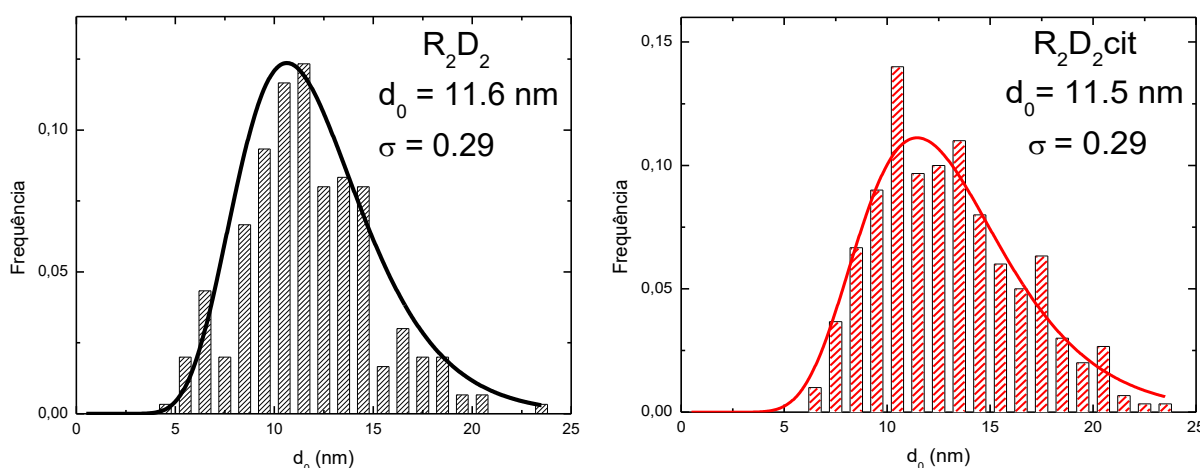
As imagens foram obtidas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás (UFG) com um microscópio do tipo JEOL, modelo JEM 2100.

Figura 4: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras R₂D₂ (esquerda) e R₂D₂cit (direita).



Realizando o procedimento de contagem por meio da metodologia citada acima foram obtidos os histogramas para encontrarmos o diâmetro das nanopartículas e a polidispersão do sistema, apresentados a seguir:

Figura 5: Histogramas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), R₂D₂ (esquerda) e R₂D₂cit (direita).



Com as análises dos resultados de MET é possível observar novamente que o tamanho das nanopartículas, antes e após a funcionalização não se alterou como

mostra a tabela 3. Por meio dessa medida, também foi possível determinar a polidispersão, representado pelo σ das amostras.

Tabela 3: Características estruturais das partículas obtidas pela MET comparadas com DRX

Amostra	d_0 (nm)	σ	d_{rx} (nm)
R ₂ D ₂	11.6	0.29	12.6
R ₂ D ₂ cit	11.5	0.29	12.6

Os valores, por serem provenientes de diferentes técnicas de obtenção, com erros característicos destas, não apresentam discrepância entre si, visto que, enquanto o MET nos diz o diâmetro característico, frequência com que as nanopartículas aparecem, o DRX nos informa qual é o diâmetro médio, com seu erro intrínseco da medida sendo de 10% do valor encontrado).

2.3.5 Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS)

Utilizando-se do fenômeno físico ondulatório, a difração, o Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS) é utilizado para obter informações sobre as nanoestruturas e interações dos nanocolóides. Um feixe de raios x incide sobre uma amostra e através de um detector é coletada a intensidade do espalhamento em função do ângulo¹⁸. Com uma média em anéis com valores constantes do vetor de espalhamento q , é obtida uma curva $I(q)$.

Como o espelhamento é elástico, o módulo dos vetores de onda incidente e espelhados devem ser iguais, tendo um ângulo 2θ entre eles:²⁹

$$|q| = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (8)$$

Quando a amostra é atingida por um feixe de fótons, a matéria com diferentes densidades eletrônicas, faz com que as ondas se espalhem em diferentes pontos, podendo interagir de maneira construtiva ou destrutiva. Rearranjada com a Lei de Bragg (equação 2), com a equação 8 acima, temos:

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (9)$$

Aqui, obtemos uma relação que nos indica que quanto maior o ângulo de espalhamento, menor o comprimento investigado, onde o inverso também é válido: o espalhamento de uma partícula isolada se escreve de acordo com a equação a seguir, onde $I(q)$ é a intensidade e $F(q)$, o fator de forma.

$$I(q) = |F(q)|^2 = P(q) \quad (10)$$

Em sistemas reais, é preciso levar em consideração a polidispersão do coloíde, onde a intensidade espalhada em função de q é obtida através da soma das contribuições de cada partícula.³⁰ Assim, com estes dados, obtemos informações acerca da geometria e posição das nanopartículas em relação as outras, o que nos ajuda a verificar as interações entre as partículas do nanocoloíde estudado, ou seja, o balanço global das interações dos sistemas.

As medidas de SAXS foram realizadas no laboratório do Grupo de Fluidos Complexos – GFC, da Universidade de Brasília, no equipamento *Xeuss 2.0* da XENOCs. As amostras foram diluídas para uma concentração de 1%, onde foram colocadas em tubos de kapton produzidos para fins médicos, mas que por possuírem um coeficiente de transmissão de raios x entre 90-95%, se tornam pertinentes para este fim. Eles possuem 0.7mm de espessura e cerca de 20cm, que são seccionados na ordem de 2cm. Após a inserção das amostras no tubo, são vedados ambos os lados para evitar que a amostra seque ou vazze. Como o nanocoloíde estudado foi disperso em água, é necessário também realizar o procedimento de medição com o meio para que seja feita a subtração e normalização dos dados. É obtido então a intensidade absoluta pela normalização da intensidade medida experimentalmente na amostra (em unidades arbitrárias, u. a.) junto as intensidades do padrão experimental e tabelado, a partir da equação 11 a seguir:

$$I_{amostra}(cm^{-1}) = \frac{\frac{I_{amostra}}{T_{amostra} \cdot \Delta t} \frac{I_{porta amostra}}{T_{porta amostra} \cdot \Delta t} - \frac{I_{solvente}}{T_{solvente} \cdot \Delta t} \frac{I_{porta amostra}}{T_{porta amostra} \cdot \Delta t}}{\frac{e_{amostra}}{\alpha \cdot \varphi} \frac{e_{solvente}}{\alpha \cdot \varphi}} \quad (11)$$

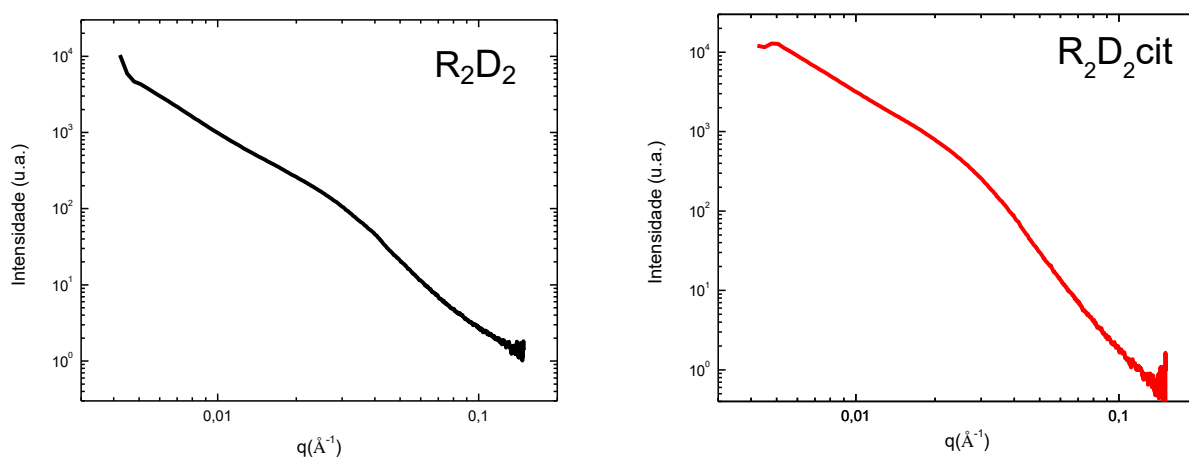
Com a técnica de SAXS, a partir das informações do balanço global das interações do sistema, é determinado se o sistema é globalmente atrativo ou repulsivo, por meio da verificação da polidispersão e as curvas do equipamento. Assim, podemos verificar a qual regime o nanocoloíde está sujeito, definidos na

literatura como regime de Porod ou Guinier, sendo que estes interferem diretamente na estabilidade dos coloides.³¹

$$I(q) = P(q) \cdot S(q) \quad (12)$$

Através da equação 12 acima, podemos escrever que a intensidade é um produto entre o fator de forma e sua estrutura, enquanto o fator de estrutura aparece em regiões de q pequeno. Em sistemas atrativos, há um aumento do fator de estrutura $S(q)$, que está relacionado com heterogeneidades de larga escala e possíveis formações de aglomerados.³²

Figura 6: Espectro de Espalhamento das amostras R_2D_2 (esquerda) e R_2D_2 cit (direita).



No gráfico acima, conseguimos observar que o regime das nanopartículas sintetizadas, após a normalização e subtração da equação (11), obtém uma predominância do sistema de (q^{-4}) , na região de Porod típicas de partículas esféricas, mas também apresenta um sistema obedecendo ao regime de Guinier, ou seja, um fator de estrutura associado (q^{-2}) . Visto que o sistema se apresenta com partículas altamente atrativas, levantou-se então uma hipótese de que durante o processo de síntese também ocorreu formação de aglomerados/clusters, alterando diretamente a estabilidade coloidal.

Em ferrofluidos do tipo EDL-MF, diversos parâmetros governam as interações, como o pH e a força iônica. Dessa forma, buscou-se alcançar uma maior estabilidade do ferrofluido sintetizado, adicionando mais uma etapa durante este estudo, submetendo a amostra R_2D_2 cit à técnica de separação em tamanho, que se baseia no aumento de força iônica.

2.4 TÉCNICA DE SEPARAÇÃO EM TAMANHO

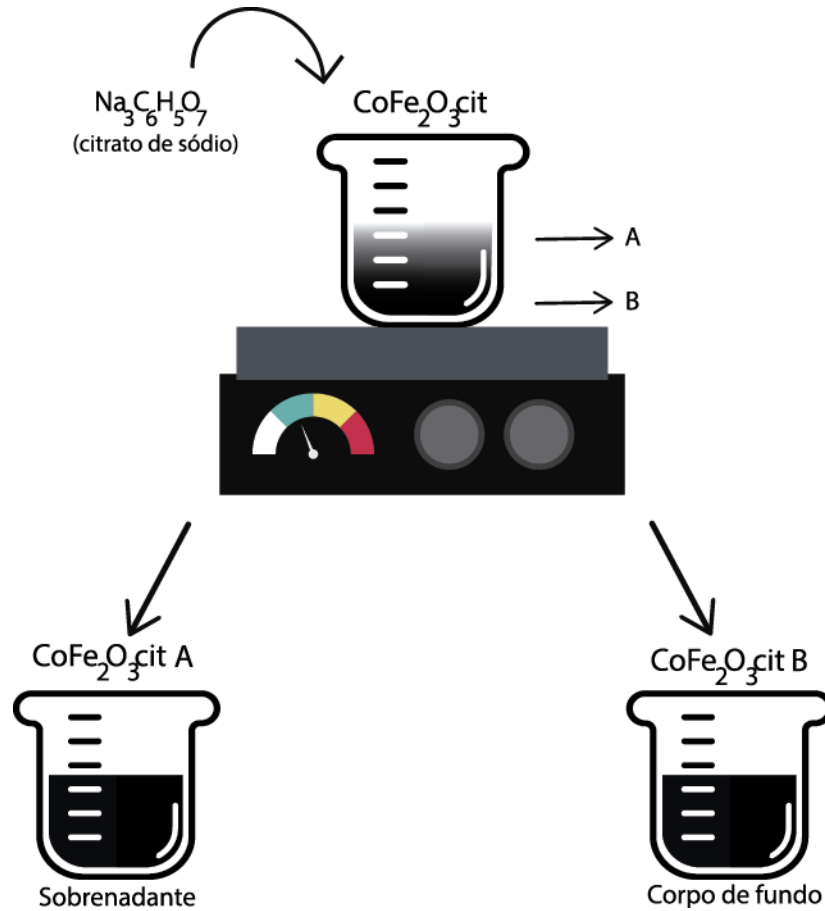
Por meio de um processo de separação de fase coloidal baseado pela indução do aumento da força iônica, com diminuição da temperatura ou aplicação de um campo magnético, é possível aumentar a atração/repulsão entre as interações inter-partículas, separando o sistema em uma fase diluída e uma fase concentrada.³³

Assim, a separação em tamanhos seguiu o seguinte procedimento: utilizando um agitador magnético para dispersar as partículas, adiciona-se o citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) para que o aumento da força iônica faça com que as partículas maiores sejam depositadas no fundo do recipiente. Essa adição de citrato de sódio varia em torno de aplicar 9 vezes com aproximadamente 0.15 a 0.20 gramas em cada adição.

O depósito das partículas maiores precipitadas é observada na presença de uma lanterna de luz branca de alta potência (120 lumens) em razão do coloide de ferrita de cobalto ser muito escuro, assim essas partículas que viriam a compor o corpo de fundo apresentam uma cor levemente dourada, podendo ser observada a separação. As partículas pertencentes ao sobrenadante foram então retiradas com auxílio de uma pipeta, onde obteve-se duas amostras com tamanhos de nanopartículas diferentes, separadas em sobrenadante e corpo de fundo.

As duas amostras obtidas, sobrenadantes e corpo de fundo, foram lavadas duas vezes com acetona para eliminação do excesso de íons de citrato e novamente dispersas em água, onde o processo foi repetido. O esquema da técnica adotada pode ser observado na figura a seguir.

Figura 7: Esquema de separação em tamanho. Amostra funcionalizada, em cima de um agitador magnético.



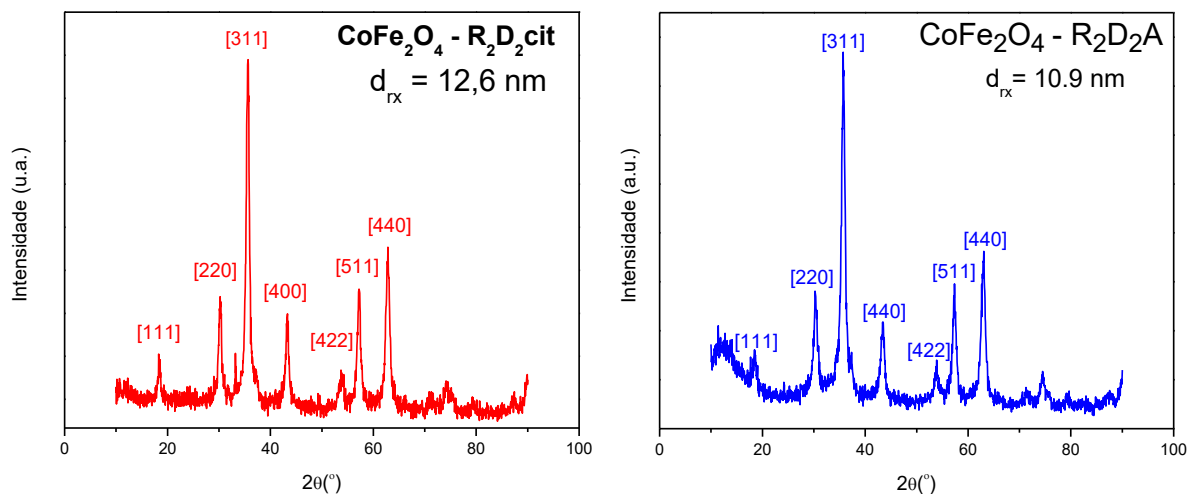
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A partir de então trabalharemos com a amostra CoFe₂O₃citA, nomeada R₂D₂A, relativa ao sobrenadante, onde supõe-se que as partículas menores ficaram. Espera-se que os aglomerados/clusters tenham precipitado e formado o corpo de fundo, parte B da figura, que não será abordada neste estudo. A amostra R₂D₂A passará pelos mesmos processos de caracterização e análise para verificação e comparação com os resultados obtidos a partir da amostra funcionalizada, R₂D₂cit.

2.4.1 R₂D₂A

A difração de raios X (DRX) foi a primeira análise ao qual a amostra foi submetida. Com os mesmos equipamentos e parâmetros discutidos no tópico 2.3.1, foram obtidos os difratogramas que se seguem:

Figura 8: Difratogramas obtidos antes e após a separação em tamanhos, R₂D₂cit (esquerda) e R₂D₂A (direita).



Como podemos observar, os picos continuam característicos da estrutura cúbica do tipo espinélio da Ferrita de Cobalto, onde as posições dos picos e as intensidades relativas estão em acordo com as encontradas na ASTM. O tamanho médio encontrado das partículas, obtidos por meio da fórmula de Scherrer (equação 3), após o processo de separação em tamanho, agora é de 10.9 nm, sendo considerada a primeira evidência de que ocorreu uma alteração entre os diâmetros médios das nanopartículas, como a hipótese sugeria.

A próxima análise feita foi a de Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), para verificar a estequiometria da nanopartícula. Com os dados obtidos, foi construída a seguinte tabela, com os valores em porcentagem (%):

Tabela 4: Fração Volumétrica, Fração Molar a partir do AAS

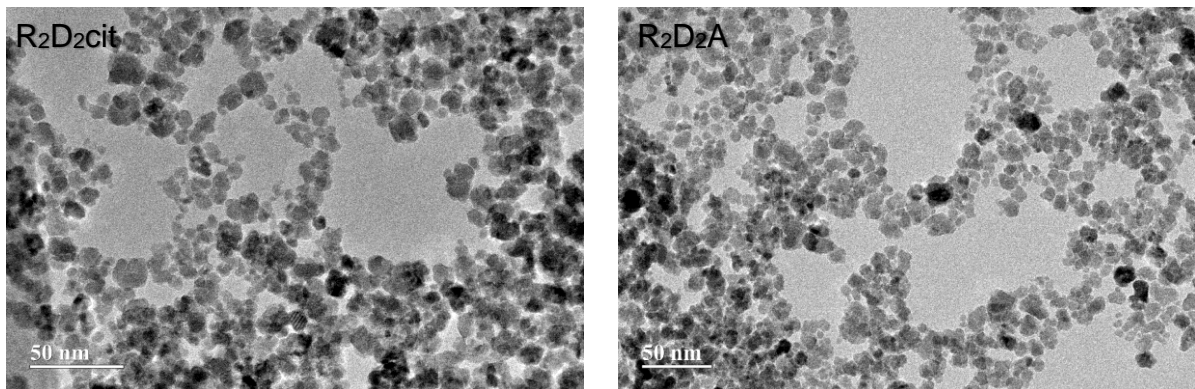
Amostra	Φ (%)	$\Phi_{\text{superfície}} / \Phi$ (%)	$\Phi_{\text{núcleo}} / \Phi$ (%)	χ_m (%)
R ₂ D ₂ cit	2.4	56.4	43.6	19.5
R ₂ D ₂ A	3.4	76.6	23.4	25.9

Aqui, observamos que proporcionalmente os valores estequiométricos relativos entre a superfície e o núcleo se alteram após o processo de separação em tamanhos,

o que se faz coerente, visto que em partículas menores, há um maior enriquecimento de Ferro.²⁷

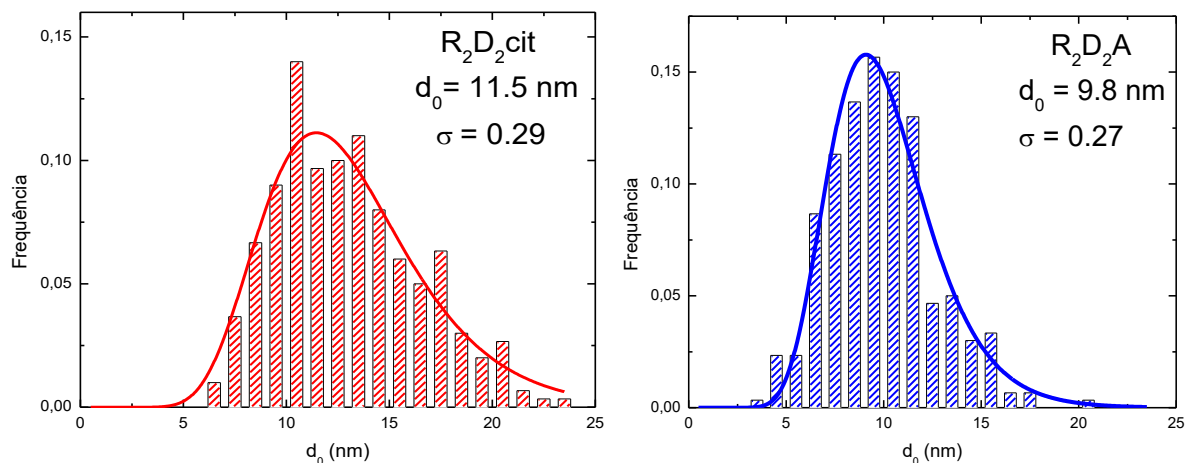
Também verificamos que o valor da fração molar (χ_m) aumenta, mas, pelas razões discutidas no tópico 2.3.3, ainda há uma fuga ao valor da literatura de 33.3%. Assim, o volume da superfície, rica em ferro, será maior quando comparada com ao metal divalente das nanopartículas, neste caso, o cobalto. Foi realizada então a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) afim da verificação de polidispersão e de distribuição em tamanhos.

Figura 9: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras R₂D₂cit (esquerda) e R₂D₂A (direita).



Realizando o procedimento de contagem foram obtidos os histogramas e encontramos o diâmetro das nanopartículas e a polidispersão do sistema.

Figura 10: Histogramas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), R₂D₂cit (esquerda) e R₂D₂A (direita).



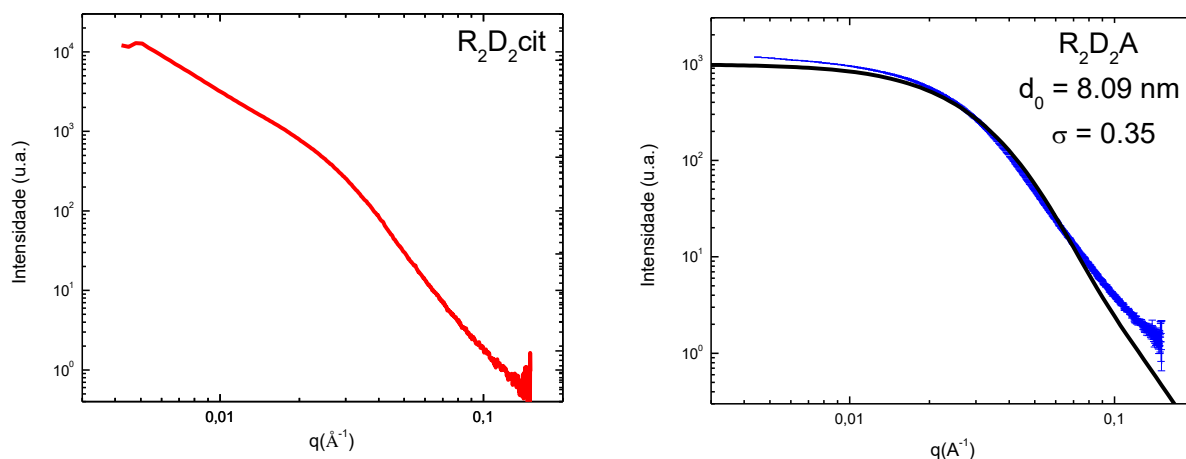
Utilizando outra técnica de análise, conseguimos novamente observar que o diâmetro médio (d_0) da amostra diminuiu. Quando comparado com os difratogramas, obtemos os dados a seguir:

Tabela 5: Características estruturais das partículas obtidas pela MET comparadas com DRX

Amostra	d_0 (nm)	σ	d_{rx} (nm)
R ₂ D ₂ cit	11.5	0.29	12.6
R ₂ D ₂ A	9.8	0.27	10.9

A última verificação a ser feita para validação da hipótese é o Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS). Pelo mesmo processo de aquisição dos dados, obtemos os gráficos a seguir:

Figura 11: Espectro de Espalhamento das amostras R₂D₂cit (esquerda) e R₂D₂A (direita).



Os dados de SAXS da R₂D₂A mostram um comportamento diferente quando comparada com a amostra R₂D₂cit. É possível observar na região de Guinier, de q s pequenos no gráfico plotado da amostra R₂D₂A, um padrão de curva esperada para objetos esféricos e bem menos atrativo que a amostra antes da separação em tamanho (gráfico à esquerda). O fit da curva (gráfico à direita, em preto), representa um resultado teórico e em azul os resultados obtidos da amostra real. Assim, esses dados levam a crer que os grandes aglomerados/clusters presentes na amostra R₂D₂cit foram reduzidos de tal forma a não interferirem mais no sistema de forma global; além de apresentarem um comportamento muito próximo do teórico, como

podemos observar na curva do fit em preto, quando são fixadas as variáveis do diâmetro característico e polidispersão da amostra.

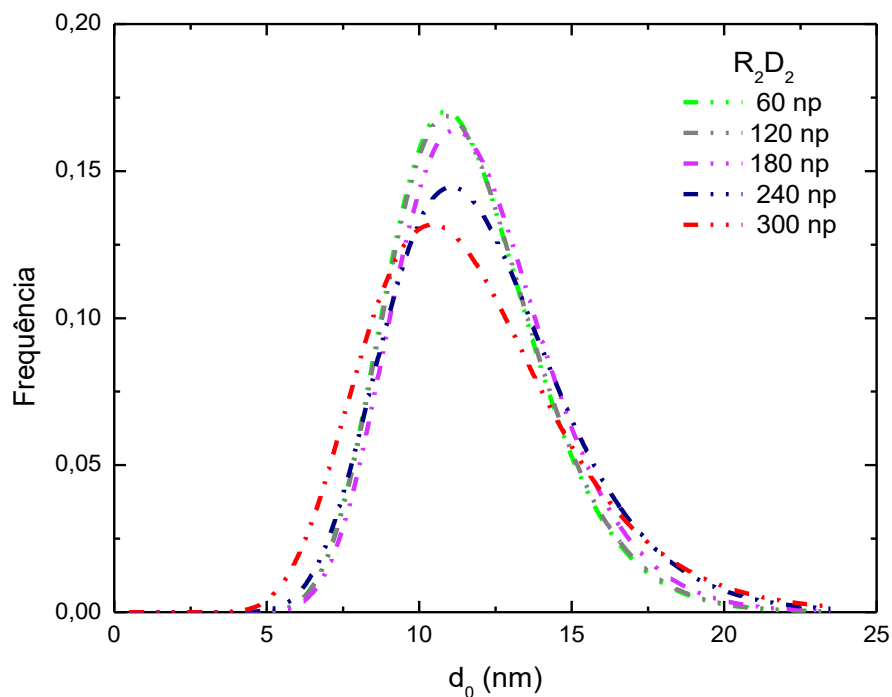
Por essa razão, a partir dos dados analisados, podemos inferir que houve um ajuste do estado da suspensão do ferrofluido por meio do processo de separação em tamanhos baseado no aumento da força iônica do sistema, onde os grandes aglomerados que tornavam o sistema atrativo, foram retirados.

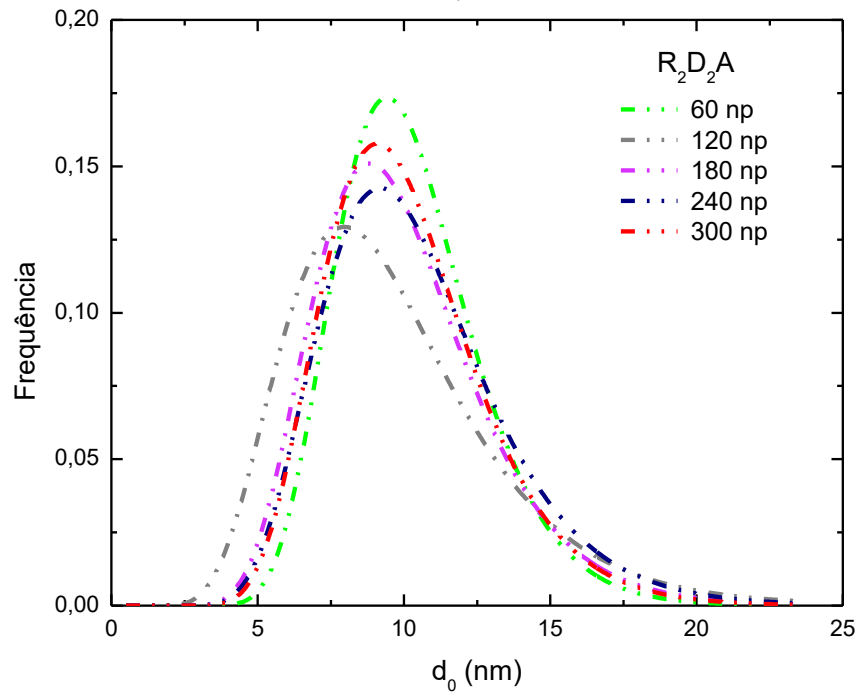
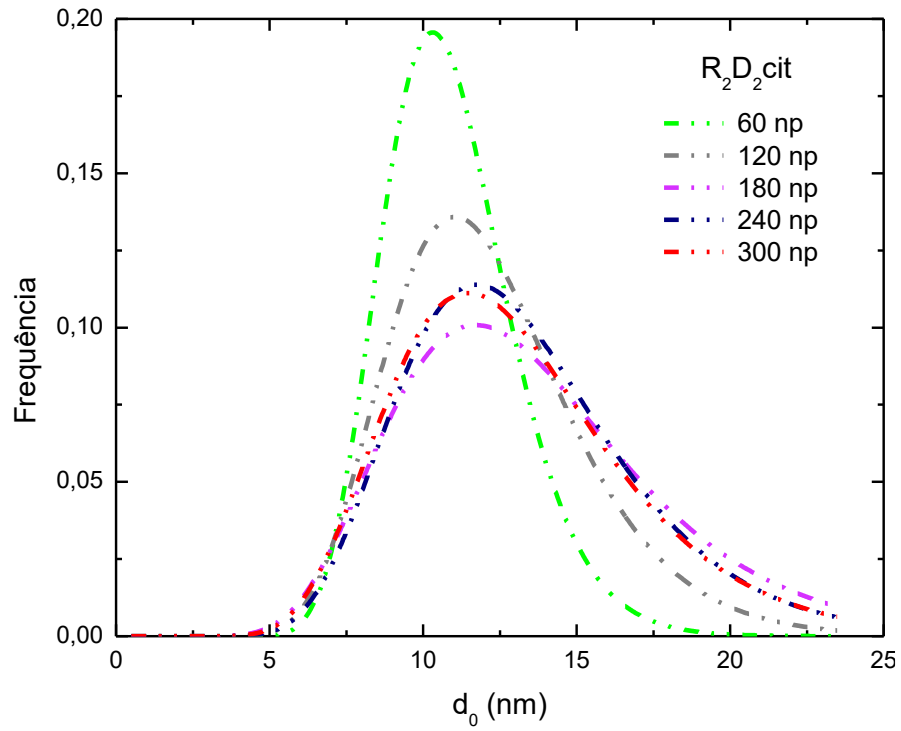
2.5 PROPOSTA DE ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Durante o processo de análise das imagens obtidas pela Microscopia Eletrônica de Transmissão, foi colocada a questão de quantas nanopartículas seriam necessárias e/ou consideradas com uma amostra representativa do sistema coloidal.

Foi então realizado o acompanhamento da curva LogNormal ao longo de toda a contagem, resultando nos gráficos abaixo, onde a cada 60 partículas contadas, era traçado um ajuste do fit para obtenção do diâmetro característico e polidispersão do sistema.

Figura 12, 13 e 14: Histogramas obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), em ordem, R₂D₂, R₂D₂cit e R₂D₂A.





Os valores foram obtidos e reunidos na tabela a seguir:

Tabela 6: Conjunto de informações obtidas por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para verificação de convergência dos dados

	nº de nanopartículas	d₀ (nm)	σ
R₂D₂	60	11.36	0.21
	120	11.41	0.21
	180	11.68	0.25
	240	11.73	0.29
	300	11.27	0.29
R₂D₂cit	60	12.97	0.19
	120	12.73	0.32
	180	12.53	0.26
	240	11.68	0.29
	300	11.79	0.29
R₂D₂A	60	9.96	0.24
	120	9.07	0.36
	180	9.58	0.29
	240	10.00	0.27
	300	9.76	0.27

A tabela 6 nos mostra que a partir de 240 nanopartículas, é possível observar que os dados obtidos pelo MET, tanto para o diâmetro característico quanto para a polidispersão, começam a se aproximar, como esperado. Assim, é possível verificar a convergência dos resultados, até que ocorra a saturação da contagem, onde estes números se tornem constantes e representativos para as amostras a serem estudadas e analisadas.

3 CONCLUSÃO

O objetivo de sintetizar, funcionalizar e caracterizar o ferrofluido magnético do tipo EDL-MF com estrutura de espinélio (característica da ferrita de cobalto) com superfície de maguemita, foi alcançado por conta da presença de grandes aglomerados presente nas amostras originais. Também foi realizada uma tentativa de alcançar o melhoramento do estado de coloide por meio da técnica de separação em tamanhos.

Com esta técnica, foi possível alcançar um sistema coloidal sem influência dos fatores de estrutura, ou seja, os grandes aglomerados que provavelmente se formaram no momento de síntese foram removidos. Assim, mesmo que ainda com nanopartículas levemente atrativas, conseguimos obter um ferrofluido estável, e por meio da análise dos dados experimentais, conseguimos inferir um comportamento de partículas esféricas quando comparadas com a amostra apenas funcionalizada.

Foi possível ainda elaborar um método de análise de dados obtidos por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão, a fim de verificar a convergência dos dados de acordo com o número de partículas medidas. Sendo que para isto se faz necessário mais testes a serem realizados futuramente.

Como perspectivas futuras, pretende-se realizar novas medidas para verificação de outras propriedades, como magnetização e verificação da amostra B obtida após a separação em tamanho, além da viabilidade de dispersão destas nanopartículas sintetizadas em um Solvente Eutético Profundo.

4 REFERÊNCIAS

1. BERKOVSKY, B. M. (Org.). **Magnetic Fluids and Applications Handbook**. Paris: UNESCO – Series of Learning Materials, 1996. Disponível em: <<http://www.begellhouse.com/books/magnetic-fluids-and-applications-handbook.html>>. Acesso em: 30 jul. 2018.
2. AUCOUTURIER, M.; MATHIS, F.; ROBCIS, D.; CASTAING, J.; SALOMON, J.; PICHON, L.; DELANGE, E.; DESCAMPS, S. Intentional patina of metal archaeological artefacts: non-destructive investigation of Egyptian and Roman museum treasures. **The International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control**. vol. 45, p. 314-321, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1179/147842210X12710800383567>>. Acesso em: 17 ago. 2018.
3. ALBÉRIC, M.; MULLER, K.; PICHON, L.; LEMASSON, Q.; MOIGNARD, B.; PACHECO, C.; FONTAN, E.; REICHE, I. Non-invasive quantitative micro-PIXE-RBS/EBS/EBS imaging reveals the lost polychromy and gilding of the Neo-Assyrian ivories from the Louvre collection. **Talanta**. vol.135, p. 100-108, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.01.029>>. Acesso em: 17 ago. 2018.
4. COSTA, J. C.; GOOSSENS, M.; HOEKSTRA, J.; VERHOEVEN, C.J.M.; ROERMUND van A.H.M. Considerations about Nanoelectronic GSI Processors. **Kluwer Academic Publishers Norwell**. vol. 24, p.59-71, 2000. Disponível em: <<https://dl.acm.org/citation.cfm?id=359571>>. Acesso em: 27 mar. 2018.
5. HUANG, J.; XIE, J.; CHEN, K.; BU, L.; LEE, S.; CHENG, Z.; LI, X.; CHEN, X. HSA Coated MnO Nanoparticles with Prominent MRI Contrast for Tumor Imaging. **Chemical Communications**. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c0cc01041c>>. Acesso em: 30 mar. 2018.
6. VIKRANT, K.; KIM, K. H. Nanomaterials for the Adsorptive Treatment of Hg(II) Ions from Water. **Chemical Engineering Journal**. vol. 358, p. 264–282, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.022>>. Acesso em: 13 abr. 2018.
7. PITA, M.; ABAD, J. M.; VAZ-DOMINGUEZ, C.; BRIONES, C.; MATEO-MARTÍ, E.; Martín-Gago, J. A.; PUERTO MORALES, M del.; FERNÁNDEZ, V. M. Synthesis of Cobalt Ferrite Core/Metallic Shell Nanoparticles for the Development of a Specific PNA/DNA Biosensor. **Journal of Colloid and Interface Science**. vol. 321, p. 484-492, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.02.010>>. Acesso em: 17 abr. 2018.
8. PERÁN, M.; GARCÍA, M.; LOPEZ-RUIZ, E.; JIMÉNEZ, G.; MARCHAL, J. How Can Nanotechnology Help to Repair the Body? Advances in Cardiac, Skin, Bone, Cartilage and Nerve Tissue Regeneration. **Materials**. vol. 6, p. 1333-1359, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ma6041333>>. Acesso em: 20 jan. 2018.
9. SOARES, A.C.; SOARES, J. C.; SHIMIZU, F. M.; RODRIGUES, V. C.; AWAN, I. T.; MELENDEZ, M. E.; PIAZZETTA, M. H. O.; GOBBI, A. L.; REIS, R. M.;

- FREGNANI, J. H. T. G.; et al. A Simple Architecture with Self-Assembled Monolayers to Build Immunosensors for Detecting the Pancreatic Cancer Biomarker CA19-9. **The Analyst**. vol. 143, p. 3302-3308, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C8AN00430G>>. Acesso em: 30 mar. 2018.
10. NISKA, K.; ZIELINSKA, E.; RADOMSKI, M.W.; INKIELEWICZ-STEPNIAK, I. Metal Nanoparticles in Dermatology and Cosmetology: Interactions with Human Skin Cells. **Chemico-Biological Interactions**. vol. 295, p. 38-51, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cbi.2017.06.018>>. Acesso em: 01 abr. 2018.
 11. WANG, G.; ZHOU, F.; LI, X.; LI, J.; MA, Y.; MU, J.; ZHANG, Z.; CHE, H.; ZHANG, X. Controlled Synthesis of L -Cysteine Coated Cobalt Ferrite Nanoparticles for Drug Delivery. **Ceramics International**. vol. 44, p. 13588-13594, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.193>>. Acesso em: 01 abr. 2018.
 12. ŽALNERAVCIUS, R.; PASKEVICIUS, A.; MAZEIKA, K.; JAGMINAS, A. Fe(II)-Substituted Cobalt Ferrite Nanoparticles against Multidrug Resistant Microorganisms. **Applied Surface Science**. vol. 435, p. 141-148, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.028>>. Acesso em: 07 mai. 2018.
 13. SUKHANOVA, A.; BOZROVA, S.; SOKOLOV, P.; BERESTOVOY, M.; KARAULOV, A.; NABIEV, I. Dependence of Nanoparticle Toxicity on Their Physical and Chemical Properties. **Nanoscale Research Letters**. vol. 13, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s11671-018-2457-x>>. Acesso em: 13 fev. 2018.
 14. TOURINHO, F. A.; DEPEYROT, J.; SILVA, G. J.; LARA, M. C. L. Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF) Based on Spinel Ferrite Nanostructures [(M1-X+2Fex+3)]A [(Fe2-X+3 Mx+2)]BO4-2. **Brazilian Journal of Physics**. vol. 28, 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0103-97331998000400016>>. Acesso em: 05 ago. 2017.
 15. WASSERSCHIED, P.; WELTON, T. (Org.). **Ionic Liquids in Synthesis**. Weinheim: Editora Wiley-VCH, 2002.
 16. HUNTER, R. J. **Foundations of Colloid Science**. 2. ed. Oxford: Oup Oxford, 2000.
 17. SHLIOMIS, M. I. Magnetic Fluids. **Soviet Physics Uspekhi**. vol 17, p. 153-169, 1974. Disponível em: <<https://doi.org/10.1070/pu1974v017n02abeh004332>>. Acesso em: 07 mar. 2019.
 18. BARRETO, C. C. K. **Dispersão de Nanopartículas Magnéticas em Meios Complexos Biodegradáveis**. Tese de Doutorado em Química em Co-tutela entre a Universidade de Brasília e a Université Paris IV. Paris, 2016.
 19. HONE, D.; ALEXANDER, S.; CHAIKIN, P. M.; PINCUS, P. The Phase Diagram of Charged Colloidal Suspensions. **The Journal of Chemical Physics**. vol. 99, p.

- 1474-1479, 1983. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.445937>>. Acesso em: 20 mai. 2019.
20. ROBBINS, M. O.; KREMER, K.; GREY, G. S. Phase Diagram and Dynamics of Yukawa Systems. **The Journal of Chemical Physics**. vol 88, p. 3286-3312, 1988. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.453924>>. Acesso em: 20 mai. 2019.
21. CHAIKIN, P. M.; PINCUS, P.; ALEXANDER, S.; HONE, D. BCC-FCC, Melting and Reentrant Transitions in Colloidal Crystals. **Journal of Colloid and Interface Science**. vol 89, p. 555-562, 1982. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90207-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90207-7)>. Acesso em: 20 mai. 2019.
22. TOURINHO, F. A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous Ferrofluids Based on Manganese and Cobalt Ferrites. **Journal of Materials Science**. vol. 25, p. 3249-3254, 1990. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF00587682>>. Acesso em: 05 ago. 2017.
23. GOMES, J. D. A. **Estudo das Propriedades Estruturais Locais de Fluidos Magnéticos**: da nanopartícula à dispersão. Tese de Doutorado em Física em Co-tutela entre a Universidade de Brasília e a Université Paris IV. Paris, 2007.
24. SOARES, S. C.; ALCOVER NETO, A. Determinação de ferro total em amostras de minérios concentrados por dicromatometria. In: **Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM**, 4. Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2015. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1816/1/14%20-%20Sharon_JPCI_2015%20impresso.pdf>. Acesso em: 13 out. 2017.
25. WITTE, K.; MULLER, K.; GRUTTNER, C.; WESTPHAL, F.; JOHANSSON, C. Particle Size- and Concentration-Dependent Separation of Magnetic Nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. vol. 427, p. 320-324, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.11.006>>. Acesso em: 29 set. 2018.
26. CAMPOS, A. F. C. **Contribuição ao Estudo da Densidade Superficial de Carga na Estabilidade de Colóides Magnéticos**: uma abordagem eletroquímica. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2005.
27. RODRIGUES, P. C. de S. **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**. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2017.
28. HE, Y.; CHENG, Z.; QIN, Y.; XU, B.; NING, L.; ZHOU, L. Facile Synthesis and Functionalization of Hyperbranched Polyglycerol Capped Magnetic Fe_3O_4 Nanoparticles for Efficient Dye Removal. **Materials Letters**. vol. 151, p.100-103, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.044>>. Acesso em: 25 ago. 2018.

29. KRATKY, O.; GLATTER, O. **Small Angle X-Ray Scattering**. Nova Iorque: Academic Press, 1982.
30. PAULA, F. L. O.; SILVA, G. J. da; AQUINO, R.; DEPEYROT, J.; FOSSUM, J. O.; KNUDSEN, K. D.; HELGESEN, G.; TOURINHO, F. A. Gravitational and Magnetic Separation in Self-Assembled Clay-Ferrofluid Nanocomposites. **Brazilian Journal of Physics**. vol. 39, p. 163-170, 2009.
31. HAMMOUDA, B. A new Guinier–Porod model. *Journal of Applied Crystallography*, v. 43, n. 4, p. 716–719, ago. 2010. Disponível:< <https://doi:10.1107/S0021889810015773>>. Acesso em: 10 jan. 2019.
32. MÉRIGUET, G.; WANDERSMAN, E.; DUBOIS, E.; CEBERS, A.; De, J.; Gomes, J.; DEMOUCHY, G.; DEPEYROT, J.; ROBERT, A.; PERZYNSKI, R. **Magnetic Fluids with Tunable Interparticle Interaction: Monitoring the under-Field local Structure**. vol. 48, p. 415-426, 2012.
32. BEE, A.; MASSART, R.; NEVEU, S. **Synthesis of Very Fine Maghemite Particles**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. vol. 149, p. 6-9, 1995. Disponível: <[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00317-7](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00317-7)>. Acesso em: 19 nov. 2018.