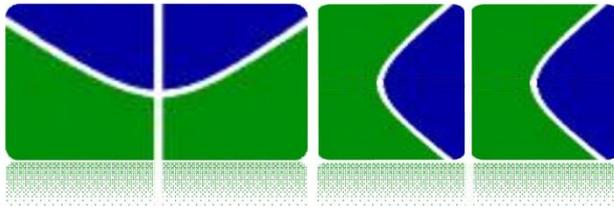


Trabalho de Conclusão de Curso

Licenciatura em Ciências Naturais



**Estudo Semiempírico das Transições de Fase
pH-Dependentes em Coloides Magnéticos
Funcionalizados**

Atailson Oliveira da Silva

Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos

Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Fevereiro 2013

Agradecimentos

Na maioria das vezes não somos capazes de prever os acontecimentos ou realizações que se sucedem a partir de nossas escolhas. Entretanto, somos movidos pelos nossos sentimentos, pelas nossas emoções e pelo nosso lado racional, condição inerente ao ser humano. Quando decidi entrar nessa nova caminhada no 2º/2008 não sabia ao certo o que me aguardava, as incertezas eram maiores do que as convicções. Hoje tenho a certeza de que melhor caminho não haveria para me tornar um ser humano melhor, diante de todas as minhas limitações e expectativas, não tenho dúvida de que fiz as melhores escolhas as quais contribuíram imensamente para minha formação intelectual, cidadã, profissional e espiritual. Neste momento especial em minha vida não posso deixar de agradecer àqueles que diretamente ou indiretamente colaboraram com minha jornada e com a realização deste trabalho.

Agradeço primeiramente a DEUS, o raio luminoso que ilumina os meus dias, principalmente nos momentos mais difíceis. Sua presença em meu coração é mais forte do que qualquer barreira a ser transposta. Ao longo destes quatro anos e meio de graduação a sua presença foi intensa em minha vida me permitindo o equilíbrio para seguir em frente.

Ao meu pai Jamilson e ao meu irmão Alciliano dedico todos esses anos, sem o apoio deles, a compreensão e o amor, nada seria possível em minha vida. Só nós sabemos as dificuldades que passamos e que somente a união e o conforto de quem nos ama são os melhores remédios para nossas dores.

A minha companheira e namorada Leidiane, por entender as minhas ausências, respeitar os meus sonhos e me amar imensamente.

Aos meus colegas de graduação que contribuíram muito para o meu crescimento, aqueles que infelizmente ficaram pelo caminho e aqueles que persistiram até o final. Juntos compartilhamos opiniões, experiências, incentivos, alegrias e as dores que a vida nos reserva em momentos imprevisíveis. Nunca me esquecerei, mesmo daqueles que estiveram mais afastados.

Ao professor Dr. Alex Fabiano Cortez Campos que acreditou na minha capacidade desde o início da graduação. Ao todo foram três projetos de iniciação científica concluídos, quatro publicações em anais de congresso e uma premiação no ano de 2012 na sessão de Química. Obrigado por me apresentar o mundo dos Fluidos Magnéticos o universo científico e sempre transmitir seu entusiasmo com o trabalho científico. Faltam palavras para lhe agradecer todo o conhecimento que adquiri ao longo de todo esse percurso, pela paciência com os meus atrasos e dificuldades e por confiar a mim dados inéditos obtidos no seu pós-doutorado na França. Sem a sua contribuição esse trabalho de conclusão de curso não teria a mesma qualidade, fruto do primeiro projeto de iniciação científica creditou a mim o privilégio de publicar de forma inédita na literatura as curvas de estabilidade coloidal pH- dependentes para fluidos magnéticos funcionalizados com tartarato. Espero que essa parceria continue na pós-graduação e na realização de novos trabalhos. Meu sincero MUITO OBRIGADO!

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”

Albert Einstein

ESTUDO SEMIEMPÍRICO DAS TRANSIÇÕES DE FASE pH-DEPENDENTES EM COLOIDES MAGNÉTICOS FUNCIONALIZADOS

Semiempirical Study of the pH-Dependent Phase Transitions in Functionalized Magnetic Colloids

Atailson Oliveira da Silva¹
Alex Fabiano Cortez Campos²

Resumo: As aplicações dos coloides magnéticos estão fortemente relacionadas às propriedades específicas desses materiais, estas por sua vez dependem do comportamento físico-químico das partículas, das interações entre elas e com o meio de dispersão. A estabilidade termodinâmica que envolve forças atrativas e repulsivas nestes sistemas é fundamental para viabilizar seu emprego. Em alguns casos as partículas são funcionalizadas com ligante-ponte do tipo polieletrólito, de modo a se obter sóis estáveis em determinadas condições de pH e força iônica. Utilizando-se do conhecimento da dupla camada elétrica e da geração de carga no F-MF (Fluidos Magnéticos Funcionalizados) neste trabalho são estudadas transições de fase pH-dependentes em CM aquosos funcionalizados com tartarato, por meio de cálculos de potencial de interação de par, a partir de um potencial DLVO estendido que simula a ação combinada das interações interpartícula no sistema.

Palavras-chave: Coloides Magnéticos. Estabilidade termodinâmica. Funcionalizados. Potencial DLVO. Interação interpartícula.

Abstract: The applications of magnetic colloids are strongly related to specific properties of these materials. The thermodynamic stability in these systems which involves a complex interplay of attractive and repulsive forces is a key issue. For nanobiotechnological and environmental applications the particles must be functionalized with crosslinking agents, in order to obtain stable sols under certain conditions of pH and ionic strength. Using the knowledge of the electrical double layer and the charge generation process in the F-MF (Magnetic Functionalized Fluids), we studied in this work the pH-dependent phase transitions of tartrate functional magnetic colloids, through the calculation of pair potential interaction from an extended DLVO potential which simulates the combined action of interactions interpartícula the system.

Keywords: Magnetic Colloids. Thermodynamic stability. Functionalized. DLVO Potential. Inter particle interaction.

¹ Licenciando em Ciências Naturais. Faculdade UnB de Planaltina (UnB). Planaltina, DF, Brasil. <atailsonduda@gmail.com>

² Doutor em Físico-Química. Grupo de Fluidos Complexos, Universidade de Brasília. Brasília, DF, Brasil. <relex@unb.br>

1. Introdução

Coloides são misturas heterogêneas formadas por pelo menos duas fases. Uma delas, denominada fase dispersa (sólida ou líquida ou gasosa), deve se encontrar finamente dividida e misturada a uma fase contínua, denominada dispersante, que também pode se apresentar em um dos três estados físicos da matéria. A ciência dos coloides está relacionada com o estudo dos sistemas nos quais a fase dispersa apresenta uma dimensão no intervalo de 1 a 10^3 nanômetros (JUNIOR; VARANDA, 1999).

Coloides com dimensão entre 10 e 100 nm são chamados nanocoloides, e quando formados por partículas magnéticas temos os ferrofluidos (FF), comumente denominados de Fluidos Magnéticos (FM) ou *Magnetic Fluids* (MF), que compreendem nanopartículas magnéticas em um líquido carreador. Por associarem o magnetismo a uma matriz líquida, os fluidos magnéticos constituem uma classe de novos materiais com inúmeras aplicações notáveis em diversos setores tecnológicos. Graças à conjunção original de propriedades líquidas e magnéticas, esses materiais respondem a um parâmetro externo extremamente potente, o campo magnético, podendo assim ser confinados, deslocado, deformados e controlados (FERREIRA, 2008).

Dentre as inúmeras áreas de aplicação dos ferrofluidos podem ser destacadas a aeronáutica (pintura anti-radar que torna os aviões invisíveis), a informática (selos magnéticos de discos rígidos de computadores, impressora com tinta magnética), a robótica (inclinômetro para braço de robô), além de aplicação em equipamentos industriais como transformadores, alto-falantes, juntas magnéticas e amortecedores. Há de se destacar também que os fluidos magnéticos têm encontrado enorme potencial de aplicação na biotecnologia e no contexto ambiental devido aos fenômenos de escoamento e resposta ao campo magnético aplicado.

A garantia da estabilidade dos nanocoloides magnéticos (CM) é requisito fundamental para viabilizar seu emprego em diferentes contextos. No caso das aplicações biotecnológicas e ambientais, é necessário funcionalizar as nanopartículas dos CM com ligantes-ponte do tipo polieletrólito, de modo a se obterem sóis estáveis em determinadas condições de pH e força iônica. Inserido neste contexto, o objetivo deste trabalho de conclusão de curso é investigar, do ponto de vista semiempírico, a estabilidade de coloides magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de cobalto funcionalizadas com tartarato (F-MF), no sentido de se aperfeiçoar a interpretação quantitativa do diagrama de fase pH-dependente desses materiais.

2. Fundamentação Teórica

2.1 Preparação de Coloides Magnéticos

O processo de obtenção de um ferrofluido compreende, resumidamente, três fases: obtenção das nanopartículas, tratamento químico da superfície e peptização no meio escolhido. As nanopartículas de ferritas de cobalto, CoFe_2O_4 , precursoras para os F-MF utilizados neste trabalho, foram sintetizadas a partir do método *bottom-up* desenvolvido por Massart (1981) e colaboradores, a partir da policondensação química obtida pela coprecipitação de uma mistura de sais de Co^{+2} e de Fe^{+3} em meio alcalino.

Após a obtenção das nanopartículas na forma de um precipitado em meio fortemente alcalino e carregadas negativamente, é necessário monitorar a carga superficial, por meio do pH do meio, de forma que repulsões eletrostáticas possam permitir a obtenção de soluções estáveis. Esses coloides magnéticos são denominados

electric double layered magnetic fluids (EDL-MF). A alta força iônica presente no seio da dispersão, devida à presença de co-íons e contra-íons dissociados pelos reagentes da síntese, comprimem fortemente a dupla camada elétrica (SHAW, 1975). Para remover o excesso de íons é realizada uma lavagem das partículas com água, reduzindo-se ao máximo a quantidade de sobrenadante. Posteriormente o sistema é acidificado e fica em repouso por um período de tempo para remover alguns produtos secundários oriundos do processo de síntese (FERREIRA, 2008).

Em meio ácido as partículas dissolvem-se facilmente, pois são termodinamicamente instáveis. A prevenção do ataque ácido às nanopartículas é alcançado na etapa de tratamento superficial, onde por meio de um método experimental que consiste em ferver a dispersão coloidal magnética a 100°C em meio a uma solução de nitrato férrico (Fe (NO₃)₃), por aproximadamente 15 minutos (SOUSA *et al.*, 2001) (TOURINHO, 1988). Durante esse processo ocorre a formação de uma camada de recobrimento, rica em ferro, de composição química do tipo γ -Fe₂O₄ que confere alta estabilidade às partículas em meio ácido. O modelo de superfície rica em ferro e o núcleo de CoFeO₄ é conhecido na literatura como *core-shell* ou núcleo-superfície (SOUSA, 2003).

Fluidos magnéticos funcionalizados (F-MF) são preparados como simuladores de B-MF (fluidos magnéticos biocompatíveis), em que ligantes-ponte são fixados na superfície das nanopartículas e servem de elo para moléculas bioativas. Os ligantes utilizados são geralmente moléculas mais simples que anticorpos ou proteínas com o objetivo de facilitar a simulação de um modelo de estabilidade para esses compostos. As moléculas escolhidas devem possuir funções químicas capazes de quimiossorver os metais superficiais das partículas de ferrita, como por exemplo, grupos carboxilato (COO⁻). Ligações covalentes coordenadas são formadas entre os sítios superficiais e os grupos doadores de elétrons do ligante-ponte, que atuam como bases de Lewis.

O ligante tartarato, utilizado neste trabalho para funcionalizar as partículas de ferritas de cobalto, possui dois grupos carboxilatos em suas extremidades sendo que um deles é o grupo associado ao metal da superfície e a outra extremidade fornece a carga necessária para manutenção da estabilidade (AQUINO, 2003) (figura 1):

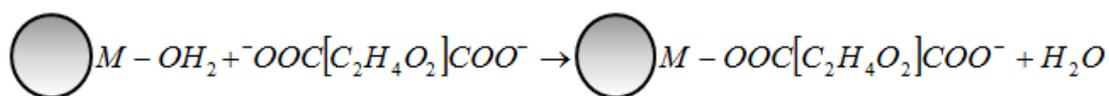


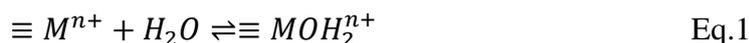
Figura 1. Processo de Funcionalização onde o grupo carboxilato liga-se ao metal da superfície da nanopartícula.

A síntese de F-MF é realizada a partir de precursores de ferrofluidos do tipo EDL-MF. Após a síntese do ferrofluido por intermédio do método *bottom-up* o ligante é introduzido na dispersão e uma porcentagem, dependente da concentração no meio, é adsorvido na superfície da partícula. Para este trabalho a síntese de nanopartículas funcionalizadas com tartarato foi realizada por agitação da amostra nanocoloidal diluída com solução aquosa de ácido tartárico com pH controlado (CAMPOS *et al.*, 2010).

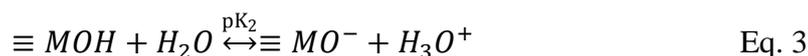
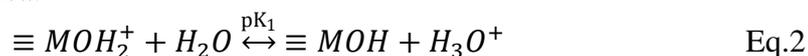
As partículas em solução são caracterizadas por sua carga superficial, que por meio das repulsões eletrostáticas, controlam a estabilidade coloidal dos ferrofluidos, impedindo a aglomeração/coagulação das mesmas. Neste sentido, a estabilidade coloidal de um EDL-MF ou F-MF pode ser controlada pelo balanço energético de forças repulsivas e atrativas. A descrição desta interpretação para a estabilidade coloidal é objeto de estudo deste trabalho e será descrita nos próximos tópicos.

2.2 Origem da Carga Superficial em Coloides Magnéticos

Os sóis estáveis de um EDL-MF podem ser adequadamente obtidos apenas em meios ácido ou básico. Em regiões próximas a neutralidade ou nas imediações do ponto de carga nula² ou do ponto isoelétrico³, a dispersão coloidal transita à fase de coágulo, tornando-se instável. Essas observações empíricas revelam a pH-dependência da densidade superficial de carga (CAMPOS, 2005). Os sítios superficiais das partículas, ocupados por metais de transição *M*, podem sofrer reações de *aquation* (STUMM, 1992) de acordo com o equilíbrio representado:



De acordo com esse processo, o metal da superfície desloca a densidade eletrônica dos átomos de oxigênio das moléculas de água que estão quimiosorvidas na superfície, promovendo a alteração da acidez do sistema. Diferentemente do formalismo de quimiosorção frequentemente aplicado a partículas de óxido em meio aquoso, pode-se assumir as seguintes reações de hidrólise (CAMPOS *et al.*, 2001) na superfície da nanopartícula magnética:



são responsáveis pela geração de carga das nanopartículas na dispersão coloidal. Nesse modelo, referido na literatura como *Two-pK Model* (ZUYI; WENMING, 1998), a superfície comporta-se como um ácido fraco diprótico de *Brønsted*, em que *pK₁* e *pK₂* são as constantes termodinâmicas relativas aos equilíbrios e dependem, fundamentalmente, da natureza da superfície das partículas (*pK* = -log*K*). Nesse sentido, a superfície da partícula é formada por três tipos de sítios, cuja maioria é composta por $\equiv MOH_2^+$ em meio fortemente ácido, um anfotérico $\equiv MOH$ em regiões de neutralidade e outro $\equiv MO^-$ em meio fortemente básico. Dessa forma, a superfície está positivamente carregada em $pH < pH_{PCN}$ e negativamente carregado em $pH > pH_{PCN}$ (CAMPOS, 2005).

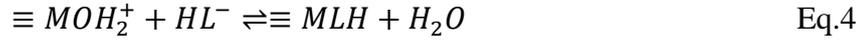
A funcionalização das nanopartículas magnéticas com moléculas orgânicas é um mecanismo para evitar que as partículas de aproximem o suficiente e a atração de *Van der Waals* (LYKLEMA, 2005) prevaleça. Este mecanismo é a repulsão estérica que ocorre devido à presença de moléculas de cadeia longa na superfície da partícula. Os grupos polares das espécies adsorvidas se associam com a superfície da partícula, física ou quimicamente permitindo que a superfície se pareça com parte do fluido (ROSENSWEIG, 1985). Neste sentido, as caudas são escolhidas com propriedades semelhantes às da matriz do fluido circundante ou fluido portador. Intuitivamente, pode ser apreciado que quando duas partículas se aproximam tendem a comprimir as camadas de superfície de forma semelhante a amortecedores elásticos.

Em dispersões coloidais do tipo F-MF a superfície da partícula encontra-se repleta de ligantes-ponte. A escolha dessa molécula que irá funcionalizar a partícula deve ser feita levando-se em consideração o mecanismo de complexação, a afinidade entre o meio disperso e a molécula; e a geração de carga na extremidade livre. No presente trabalho foi utilizado o íon tartarato, espécie com quatro carbonos, duas

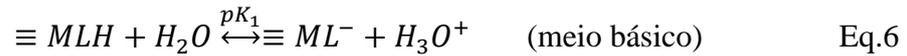
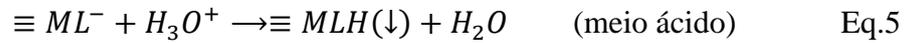
² PCN corresponde ao pH no qual a concentração de sítios superficiais carregados é praticamente nula.

³ PIE está relacionado ao pH no qual a concentração de sítios superficiais positivos e negativos é igual.

hidroxilas e dois grupos carboxilatos nas extremidades, como já descrito anteriormente, que atendem aos requisitos necessários à funcionalização das nanopartículas de ferritas de cobalto. O íon tartarato possui um grupo carboxilato na extremidade livre direcionada para o lado de fora da partícula que se comporta como uma base monofuncional de *Brönsted*. Com base na complexação assume-se que todos os sítios superficiais ocupados por cátions de metais de transição M são quimiossorvidos pelo ligante (CAMPOS *et al.*, 2010):



A partir dos equilíbrios ácido-base envolvidos, infere-se que a superfície das partículas ficará negativamente carregada quando os ligantes forem desprotonados. Em meios ácidos, o grupo carboxilato será protonado e a superfície ficará desprovida de cargas, podendo ocorrer coagulação das nanopartículas na dispersão coloidal (FERREIRA, 2008). Esse fato se deve ao comportamento ácido-base da superfície funcionalizada, que se comporta como um sistema ácido-base monoprótico de *Brönsted*:



Nesse modelo, referido na literatura como *One-pK Model* (ZUYI; WENMING, 1998), pK_1 é a única constante termodinâmica relativa ao equilíbrio e depende da natureza da superfície das partículas ($pK = -\log K$). A superfície então é formada por dois tipos de sítios superficiais. Espera-se que em meio alcalino, a espécie predominante no sistema seja $\equiv ML^-$ que, carregada negativamente, confere densidade de carga às nanopartículas contribuindo para a existência do componente repulsivo do modelo de estabilidade coloidal. Em meio ácido, os ligantes são protonados, gerando a espécie $\equiv MLH$ desprovida de carga, contribuindo para a desestabilização das nanopartículas pela não existência da repulsão eletrostática (MARINHO, 2011).

Em conformidade com o equilíbrio, o modelo One-pK considera que a superfície da nanopartícula se comporta como um sistema ácido-base monoprótico fraco. Assim, a concentração de cada espécie é pH-dependente, de forma semelhante observada nos EDL-MF, e pode ser expressa a partir de suas frações molares individuais (α_1, α_0) e da concentração molar total C_T das espécies:

$$[\equiv MLH] = \alpha_1 C_T, [\equiv ML^-] = \alpha_0 C_T$$

Seguindo os métodos analíticos, o denominador em todas as expressões para os valores de fração molar (α_n) é obtido por (SKOOG *et al.*, 1996):

$$10^{-pH} + 10^{-pK}$$

A constante de equilíbrio, assim como no caso do EDL-MF, pode ser obtida com a equação de *Henderson- Hasselbalch* (ATKINS, 1994) para o caso do equilíbrio geral:

$$pH = pK + \log \frac{[\equiv ML^-]}{[\equiv MLH]} \quad \text{Eq.7}$$

Quando $[\equiv MLH] = [\equiv ML^-]$ o pH torna-se igual ao pK. Uma vez que a superfície pode ser carregada de acordo com o equilíbrio da equação 6, a densidade de carga superficial das nanopartículas de um F-MF (α_0) em termos das concentrações dos sítios superficiais carregados pode ser convenientemente expressa por:

$$\alpha_0 = \frac{F}{A} V(\alpha_0) C_T \quad \text{ou} \quad \sigma_0(pH) = \frac{F}{A} V \left(\frac{10^{-pK}}{10^{-pH} + 10^{-pK}} \right) C_T \quad \text{Eq.8}$$

Entretanto, um ajuste faz-se necessário na equação acima, uma vez que a área das nanopartículas é usualmente calculada por intermédio de seu diâmetro médio deduzido dos difratogramas de raios X obtidos do pó das amostras de coloides magnéticos (EDL) precursoras, não funcionalizadas (MARINHO, 2011). Neste sentido, é proposto neste trabalho um fator de reajuste $r^2 / (r + c)^2$, que leva em conta o raio da partícula não funcionalizada (r) e o comprimento da cadeia carbônica do ligante orgânico (c), utilizado para funcionalizar as nanopartículas. Por conseguinte, podemos reescrever a equação utilizada para o cálculo da densidade superficial de carga de F-MF com a área pondera pela presença do ligante:

$$\sigma_0(pH) = \left[\frac{r^2}{(r+c)^2} \right] \frac{F}{A} V \left(\frac{10^{-pK}}{10^{-pH} + 10^{-pK}} \right) C_T \quad \text{Eq.9}$$

em que, no caso do ligante tartarato utilizado no trabalho em questão, foi considerado $c = 0,9$ nm.

Na expressão, F é a constante de Faraday, V é o volume da dispersão e A é a área total da superfície de todas as nanopartículas em suspensão que é calculada considerando-se a contribuição ponderada de todas elas por causa da polidispersão em tamanho. Considerando-se C_T como a concentração total dos sítios superficiais da nanopartícula e α_0 a fração molar da espécie $\equiv ML^-$. É possível observar, de forma semelhante aos EDL-MF, a pH-dependência da densidade de carga superficial para as nanopartículas funcionalizadas com tartarato. Ferreira (2008) utilizou de forma inédita na literatura as medidas potenciométricas e condutimétricas simultâneas para os F-MF com o objetivo de sua densidade de carga superficial.

2.3 Teoria X-DLVO na Estabilidade Coloidal de F-MF

No caso dos S-MF (Surfact Magnetic Fluids) ou F-MF (Fluidos Magnéticos Funcionalizados), inerentemente às forças repulsivas do tipo eletrostáticas e atrativas de *van der Waals*, as partículas interagem de forma estérica, devido à presença de um ligado na superfície, e magneticamente. Esta abordagem faz uso das interações formalizadas pela teoria DLVO e inclui outros fatores que podem influenciar a estabilidade de um fluido magnético. A esta abordagem denominamos de X-DLVO, a qual expande o potencial de interação de par e inclui a pH-dependência da densidade de carga no cálculo do potencial de interação repulsivo (CAMPOS *et al.*, 2009).

2.3.1 Interação Repulsiva Eletrostática (U_e)

Em F-MF, o componente de interação repulsivo é resultado da superposição das partes difusas das duplas camadas elétricas das nanopartículas. Considerando-se as partículas como sendo esféricas e com raio R , a energia potencial de interação eletrostática U_e em função da distância centro a centro r das partículas, pode ser calculado por (RUSSEL; SAVILLE; SCHOWALTER, 1989):

$$\frac{U_e}{k_B T} = \frac{64k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_r \pi R^2}{e^2} \tanh\left(\frac{e\Psi_0}{4k_B T}\right)^2 \frac{\exp(-D_L^{-1}(r-2R))}{r} \quad \text{Eq.10}$$

em que Ψ_0 é o potencial elétrico da superfície e D_L^{-1} é o inverso do comprimento de *Debye*. Essa aproximação foi obtida pela técnica de aproximação por superposição do potencial elétrico superficial, é válida somente em situações nas quais $D_L^{-1}(r-2R) \gg 1$, ou seja, nos casos em que a distância interpartícula é grande comparada ao comprimento da dupla camada difusa. O princípio dessa aproximação está fundamentado no fato de que quando duas partículas estão relativamente distantes entre si, o potencial elétrico da superfície em um determinado ponto pode ser aproximado pela soma de uma distribuição de potencial devido a duas esferas localizadas próximas a esse ponto, em que cada esfera é tratada como se estivesse isolada, de modo que o potencial de cada uma não é afetado pela presença da outra (CARNIE; CHAN; STANKOVICH, 1993).

O potencial superficial pode ser calculado expandindo-se até o termo cúbico a importante equação de “Poisson-Boltzmann”(PB), que é a equação básica para o cálculo de todos os problemas eletrostáticos da dupla camada definida para o modelo genericamente chamada de teoria de “Gouy-Chapman”(GC) para superfícies planas (Pashley; Karaman, 2004):

$$\Psi_0 = \frac{k_B T}{2\sqrt{Be}} \arcsin h\left(\frac{\sigma_0 e R 2\sqrt{B}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T (1 + D_L^{-1} R)}\right) \quad \text{Eq.11}$$

O parâmetro adimensional B é dependente da taxa de blindagem ($D_L^{-1}R$) envolvida na dupla camada elétrica difusa, reflexo principalmente da força iônica e da temperatura da dispersão (CAMPOS *et al.*, 2009).

No cálculo de Ψ_0 levamos em conta, a dependência da densidade superficial de carga σ_0 com o pH, obtido de acordo com a funcionalização da partícula e levando-se em consideração que a densidade de carga das nanopartículas de um F-MF resulta de um mecanismo de transferência de prótons entre a superfície e o seio da dispersão, segundo equilíbrio do tipo ácido-base de *Brönsted*.

No caso dos fluídos magnéticos elaborados pelo método de surfactação (S-MF), o potencial repulsivo é monitorado, fundamentalmente, pelo número de espécies surfactantes fixado na superfície por unidade de área e pelo tamanho da cadeia carbônica dessas espécies. Dessa forma, uma analogia parece ser bastante interessante: a força iônica e a densidade superficial de carga estão para os EDL-MF assim como o tamanho da cadeia surfactante e o número de moléculas espécies fixadas à superfície estão para os S-MF, no que diz respeito à estabilidade coloidal (CAMPOS *et al.*, 2009).

2.3.2 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. Assim como ocorre nos EDL-MF a repulsão eletrostática em F-MF é balanceada pela atração de *van der Waals*, Scholten (1978) foi quem estimou a atração de *van der Waals* entre partículas de óxido de ferro em meio aquoso, desprezando o efeito de retardação, como se segue:

$$\frac{U_{vdw}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left(\frac{2R^2}{D^2 + 4RD} + \frac{2R^2}{(D+2R)^2} + \ln \frac{D^2 + 4RD}{(D+2R)^2} \right) \quad \text{Eq. 12}$$

A constante de proporcionalidade A é chamada de constante de Hamaker cuja magnitude varia geralmente entre $(0,4 \text{ a } 4,0) \times 10^{-19} \text{J}$, para fases condensadas. Ela reflete, fundamentalmente, a contribuição de natureza química das nanopartículas, depende tanto da polarização das partículas de ferrita quanto da permissividade dielétrica do meio disperso. Neste trabalho a constante de Hamaker foi considerada $A=10^{-19} \text{ J}$ (DUBOIS *et al.*, 1999), D a distância entre as partículas e R o raio da partícula levando em consideração o ajuste proposto anteriormente no cálculo da densidade superficial de carga que destaca o raio da partícula precursora não funcionalizada e o comprimento médio da cadeia carbônica do ligante.

2.3.3 Interação Dipolar magnética (U_{mag})

Independente da estabilização coloidal, pela introdução de forças de caráter repulsivo que se somam à atração de *van de Waals*, 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 convencional.

Nos ferrofluidos, diferentemente das dispersões coloidais convencionais, existem interações dipolares magnéticas, cada partícula pode ser considerada como um pequeno dipolo permanente portando um momento magnético $\mu = m_s V$, em que m_s é a magnetização de saturação da nanopartícula (FERREIRA, 2008). Estas interações dipolares magnéticas apresentam a particularidade de serem de longa distância e dependentes da orientação respectiva dos momentos. A componente de interação magnética é anisotrópica uma vez que depende da orientação relativa dos momentos magnéticos individuais de cada partícula (Figura. 2). 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.

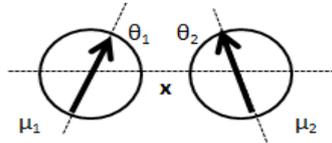


Figura 2. Interação dipolar magnética entre duas partículas.

Considerando-se duas partículas esféricas idênticas, com os dipolos μ_1 e μ_2 separados por uma distância x conforme indica a figura 2, o potencial de interação de dipolar magnético normalizado pela energia de agitação térmica $k_B T$ será dado por (BERKOVSKI, 1993):

$$U_m = -\frac{\gamma}{4\pi} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi) \quad \text{Eq.13}$$

em que λ é o termo de acoplamento magnético ($\lambda = \mu_0 \mu_1 \mu_2 \varphi / x^3$), μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo e φ é o ângulo azimutal entre os momentos magnéticos.

O calculo da média global de interação dipolar em todas as direções no espaço, permite encontrar as seguintes expressões, para os casos limites de acoplamento magnético:

$$\frac{U_{Mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma^2}{48\pi^2} \quad \text{para um acoplamento magnético fraco } \left(\frac{\gamma}{4\pi} \ll 1\right)$$

$$\frac{U_{Mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma}{2\pi} \quad \text{para um acoplamento magnético forte } \left(\frac{\gamma}{4\pi} \gg 1\right)$$

As interações descritas são em média atrativas e fortemente dependentes do tamanho das nanopartículas, caso o parâmetro γ varie com μ_2 , por conseguinte, d^6 .

Da mesma forma como ocorre nos fluidos magnéticos de dupla camada elétrica a introdução da componente magnética no balanço energético altera significativamente a barreira de energia de estabilização de um fluido magnético do tipo F-MF.

2.3.4 Interação Estérica (U_{est})

Em coloides magnéticos surfactados, como já mencionado anteriormente, a superfície das partículas está quimiossorvida com moléculas de cadeias longas e que apresentam um grupo polar. Os grupos polares dessas moléculas ligam-se à superfície, e suas longas cadeias interagem com o seio da solução e com outras extensas cadeias de partículas vizinhas, criam um impedimento espacial à aglomeração. Os agentes surfactantes devem ser escolhidos de tal forma que suas propriedades sejam similares a matriz do fluido ou do líquido carreador.

A primeira abordagem semiquantitativa a respeito do impedimento espacial estérico na estabilização coloidal foi feita por Mackor em 1951 (ROSENSWEIG, 1985). O mecanismo é tratado segundo a termodinâmica estatística de uma haste rígida fixada em uma dobradiça universal. Nesse modelo o grupo polar do surfactante é admitido como diluído na superfície, logo sua cadeia (haste) pode rotacionar segundo orientações de um hemisfério quando influenciada por movimentos térmicos.

A expressão para a energia repulsiva (U_{sr}) obtida por Mackor para uma superfície plana foi:

$$\frac{U_{sr}}{k_B T} = \begin{cases} \rho(1 - x/2\delta), & (x/2\delta) \leq 1 \\ 0 & (x/2\delta) > 1 \end{cases}$$

em que ρ é a concentração de moléculas quimiossorvidas na superfície da partícula, δ o comprimento de suas cadeias e D é a distância entre as superfícies, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e U_{sr} é a energia de repulsão por unidade de área da superfície (ROSENSWEIG, 1985).

A equação acima quando integrada para um par de esferas vizinhas de mesmo diâmetro d assume a forma:

$$\frac{U_{sr}}{k_B T} = \frac{\pi d^2 \rho}{2} \left[2 - \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{1+t}{1+l/2} \right) - \frac{l}{t} \right] \quad \text{Eq.14}$$

em que $l = 2x/d$ e $t = 2\delta/d$.

Em sistemas fortemente associados há uma energia de repulsão máxima, de acordo com a equação anterior, dada por (ROSENSWEIG, 1985):

$$\left(\frac{U_{sr}}{k_B T} \right)_{max} = \frac{1}{2} \pi d^2 \rho$$

Como exemplo, em uma situação onde se assume que cada molécula de surfactante ocupa uma região na superfície de 1nm de extensão por 0,5nm de profundidade, haverá 314 moléculas na totalidade da superfície, ou $(U_{sr}/k_B T)_{Max} = 314$ para uma partícula esférica de 10 nm de diâmetro.

3. Metodologia

Utilizando-se as funções de energia que descrevem as forças interpartícula no sistema dos F-MF, segundo a teoria X-DLVO, (forças repulsivas do tipo eletrostática e estérica; e forças atrativas dipolar magnética e de *van der Waals*) foram calculados os potenciais de interação de par para o sistema com auxílio do *software* Excel[®].

O componente eletrostático do potencial de par foi obtido por meio do formalismo de *Poisson-Boltzmann*, no qual se utilizou a aproximação por superposição do potencial elétrico superficial. No cálculo desse potencial, a dependência da densidade de carga das nanopartículas com o pH foi levada em conta, a partir do modelo de 2-pK's. A densidade superficial de carga das nanopartículas foi determinada experimentalmente, por meio de titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas em amostras de F-MF à base de nanopartículas de ferrita de cobalto funcionalizadas com tartarato.

O componente repulsivo estérico das nanopartículas funcionalizadas foi calculado utilizando-se o formalismo de *Mackor* para simetria esférica. Neste, o mecanismo de funcionalização do ligante à superfície foi tratado segundo a termodinâmica estatística de uma haste rígida fixada em uma dobradiça universal. O grupo polar do ligante é admitido como diluído na superfície, portanto sua cadeia (haste) pode rotacionar segundo orientações de um hemisfério sob influência de movimentos térmicos.

As interações atrativas de *van der Waals* foram contabilizadas desprezando-se efeitos de retardamento e considerando-se as nanopartículas como sendo esferas rígidas e idênticas. No caso, empregou-se um valor tabelado da constante de *Hamaker*, calculado a partir de um sistema de partículas de óxidos de ferro dispersas em meio aquoso (SCHOLTEN, 1978).

O termo de interação magnética foi calculado considerando-se um par de dipolos idênticos em um sistema diluído. Desta forma, a interação dipolar magnética pode ser considerada isotrópica e globalmente atrativa.

O diâmetro das nanopartículas foi obtido pela técnica de difração de raios X, com o auxílio do formalismo de *Scherrer*. Desta forma foi possível se determinar a área média das nanopartícula para se exprimir a densidade de carga. A polidispersão média em tamanho foi obtida pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Os histogramas obtidos por meio das micrografias foram ajustados pela função de distribuição log-normal. Com isso, o cálculo da área das nanopartículas foi ponderado pela distribuição em tamanho.

Os potenciais de interação de par foram calculados em função da distância entre partículas para diversas condições de pH da amostra. Neste sentido, a partir dos perfis de potencial de par, obtidos com o *software* Origin[®], foram determinadas a altura da barreira de energia e a posição do mínimo secundário para cada caso. A partir destes valores, foi possível se estabelecer os intervalos de pH nos quais as amostras apresentam estabilidade em nível coloidal.

4. Resultados e Discussão

A figura 3 mostra as curvas de titulação potenciométrica condutimétrica simultâneas para a amostra de coloide magnético investigado neste trabalho ($\phi = 1,09\%$). Levando-se em consideração as condições experimentais, a curva potenciométrica indica que o sistema se comporta tipicamente como uma mistura de base forte (hidróxido de tetrametilamônio - TMAOH), base fraca bifuncional por

intermédio dos tartaratos livres no seio da solução, provenientes do processo de funcionalização da superfície, e base fraca monoprotónica representada pela superfície das nanopartículas funcionalizadas ($\equiv ML^-$).

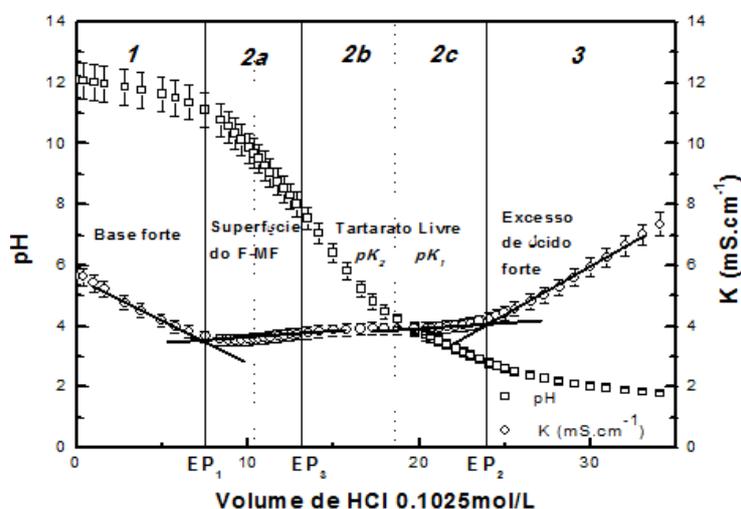


Figura 3. Curvas de Titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas efetuadas à amostra de F-MF alcalinizadas até pH 12,1 pela adição de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH). Foram utilizados 40 ml da dispersão coloidal magnética com $\phi=1,09\%$ e solução de ácido clorídrico $0,1025 \text{ mol. L}^{-1}$ como titulante. Os pontos de equivalência são calculados pela técnica de extrapolação das porções lineares da curva condutimétrica (FERREIRA, 2008).

Como destacado na figura 3, a partir dos pontos de equivalência da titulação potenciométrica-condutimétrica simultânea, podem-se delimitar três regiões distintas. A primeira corresponde à neutralização de íons OH^- livres na dispersão e a terceira região corresponde ao excesso de titulante. A segunda região está associada à superfície das partículas funcionalizadas (F-MF) e aos íons livres de tartarato.

Na região 1, com o aumento do volume de titulante, a condutividade decresce significativamente devido à completa neutralização dos íons OH^- livres (oriundos da base forte adicionada no processo de síntese, TMAOH) de alta condutividade molar específica que são substituídos por íons cloreto (Cl^-) cuja condutividade molar específica é menor. A curva potenciométrica por sua vez apresenta nesse primeiro momento um comportamento mono-log, característico da titulação de uma base forte.

Na região 2 ocorre a titulação da superfície da partícula além de outro sistema fraco composto pelos ânions tartarato livres no seio da solução. Nesta região intermediária a curva condutimétrica não apresenta bruscas variações, conforme já fora previsto para sistemas polifuncionais (FIFIELD; KEALEY, 2000). A contribuição para a condutividade se deve à presença dos íons livres no seio da dispersão: tartarato, Cl^- (adicionado na titulação) e dos íons TMA^+ . Considera-se desprezível a contribuição das nanopartículas na condutividade da dispersão, uma vez que possui grande massa, quando comparado aos íons livres.

Na região 3, a condutividade cresce fortemente em vista da adição de excesso de ácido forte, cujos íons H_3O^+ possuem alta condutividade molar específica.

Por meio da equação 7, podem-se calcular o pK bem como as frações molares dos sítios superficiais em função do pH (Fig.4). Nesse diagrama de especiação é possível observar uma descrição quantitativa da superfície das nanopartículas, ilustrando os domínios de protonação dos sítios superficiais. Na faixa de pH próxima ao valor do pK, evidencia-se a coexistência de sítios carregados negativamente e neutros, $\equiv ML^-$ e $\equiv MLH$. Já na região de neutralidade e pH ácido, a fração molar dos sítios

superficiais carregados desce abruptamente, de forma que a partícula apresenta carga total nula e a presença apenas das espécies $\equiv MLH$.

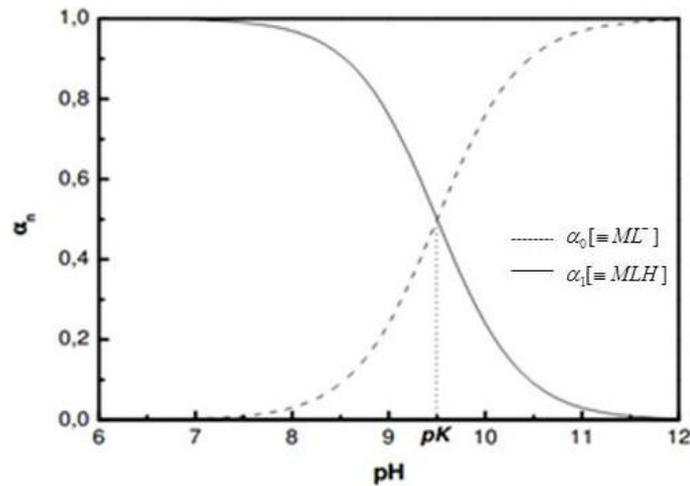


Figura 4. Diagrama de especiação dos sítios superficiais.

Na figura 5 caracterizamos quantitativamente a pH-dependência da densidade superficial de carga para o EDL-MF investigado: plota-se σ_0 em função do pH, por meio da equação 9. Como se pode observar, próximo ao ponto de carga nula PCN, perceptível no diagrama de especiação a densidade de carga tende a zero, enquanto que para $pH \geq 10,8$ é alcançado o valor de saturação (σ_0^{sat}).

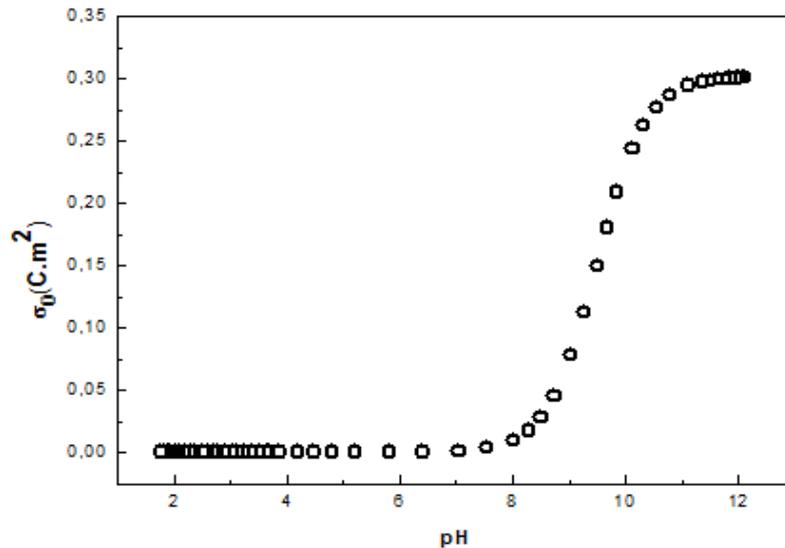


Figura 5. Dependência da densidade superficial de carga (σ_0) em função do pH para a amostra de F-MF.

Como se pode observar, na figura 6, onde estão representados os componentes individuais e total de interação calculado segundo o potencial X-DLVO para $pH=12$, as interações atrativas de *van der Waals* e dipolares magnéticas são de curto alcance e não variam com o pH, conforme relatado anteriormente, assim como as interações repulsiva estérica oriundas do surfactante. Na verdade, elas dependem principalmente da natureza, do tamanho das nanopartículas e da concentração, no caso da magnética. O componente repulsivo eletrostático, por sua vez, é um ajuste fino para estabilidade posto que é sensível à força iônica do meio, à temperatura da dispersão e à densidade superficial de carga das nanopartículas.

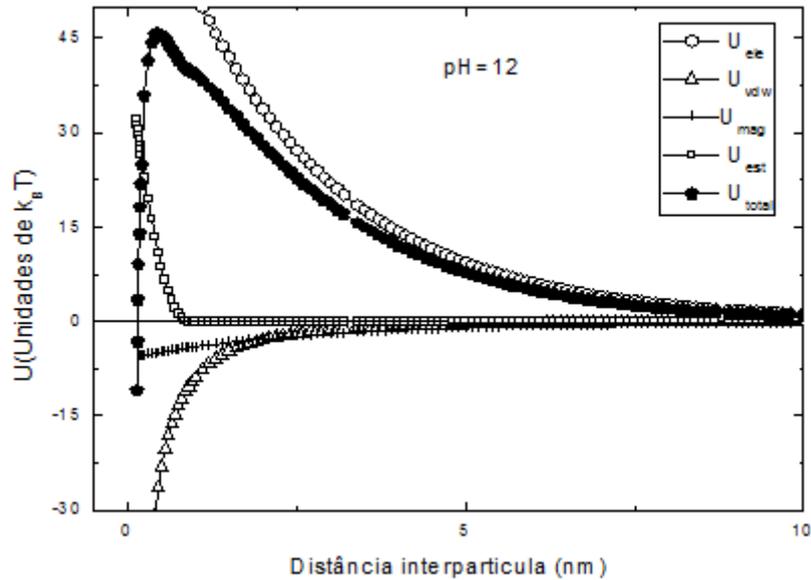


Figura 6. Potencial X-DLVO de ferritas de cobalto funcionalizadas com íons tartarato para pH=12 em função da distância interpartícula.

Na figura 7, plota-se o potencial de interação de par U_T calculado em unidades de $k_B T$ em função da distância entre um par de nanopartículas de ferrita de Cobalto (Co5) funcionalizadas (diâmetro = 14,3 nm e $\phi = 1,09\%$); para alguns valores de pH. Os potenciais de interação de par calculados revelam um mínimo primário a curtas distâncias e uma barreira de energia (U_{max}) em distâncias intermediárias (ISRAELACHVILI, 1992). Dependendo da altura da barreira de energia, o potencial de interação pode exibir forte repulsão de longo alcance ou agregação irreversível no mínimo primário (U_{min}) (coagulação), o que induz uma separação nítida entre fase dispersa e líquido carreador (ISRAELACHVILI, 1992). Ainda é possível identificar a existência de um mínimo secundário (U_{sec}) (floculação), a maiores distâncias interpartícula. Como já abordado anteriormente, dependendo da profundidade desse mínimo, fenômenos reversíveis de agregação podem ocorrer.

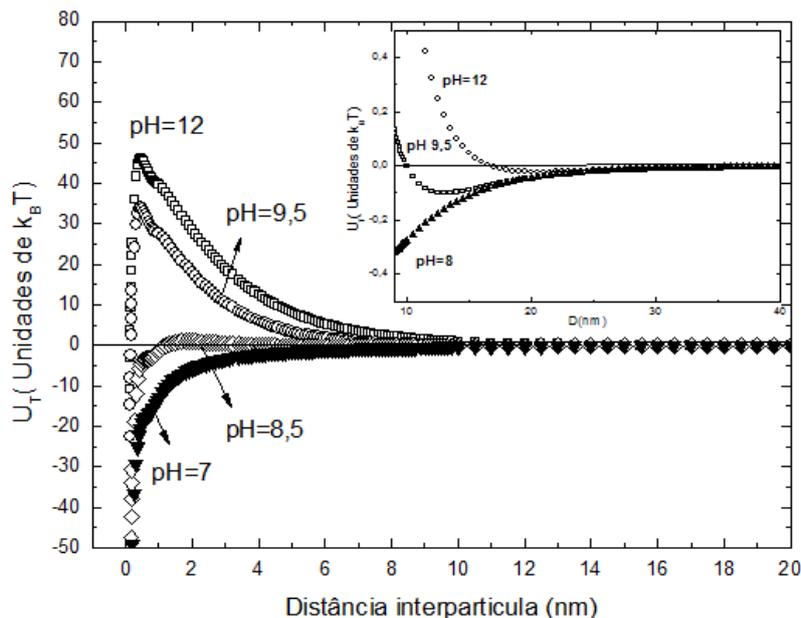


Figura 7. Perfis do potencial de interação de par U_{Total} calculadas, em algumas condições de pH, para as partículas da amostra de ferrita de cobalto funcionalizadas.

Para pH inferior a 8,5 a altura da barreira de energia e a densidade superficial de carga caem drasticamente e, então, ambos os mínimos U_{\min} e U_{\sec} colapsam-se. Consequentemente, de acordo com a literatura (WANG; PUGH; FORSSBERG, 1994), para valores de $U \leq 5k_B T$ as flutuações térmicas já são suficientes para induzir uma rápida aglomeração, com uma separação de fase líquido-sólido macroscopicamente nítida. Nessa transição de fase irreversível, as partículas estão fortemente agregadas por forças de *van der Waals* intensas e não se redispersam, a menos que um condicionamento experimental, que inclui a supressão da fase sobrenadante e o ajuste de pH, seja efetuado.

Os pontos de inflexão do gráfico na barreira de energia total (U_{Total}), de acordo com cada pH correspondente foram utilizados para se verificar a existência de pontos de mínimo primário ou secundário, os quais indicam a variação da estabilidade provocada pela alteração do potencial hidrogeniônica no seio da dispersão e consequente alteração na densidade de carga superficial do F-MF.

Na figura 8 plotamos a altura da barreira em função do pH do meio. Pode-se concluir que a fase sol é mantida entre $9,5 < \text{pH} < 12$ devido a uma alta barreira de energia ($34 k_B T < U_{\max} < 45,5 k_B T$), associada ao importante valor da carga superficial das nanopartículas funcionalizadas. Quando o pH está na faixa de $8,5 < \text{pH} < 9,5$ o ferrofluido apresenta características de um gel (floculação). Para $\text{pH} < 8,5$, os valores da altura da barreira e da densidade superficial de carga caem drasticamente e, as flutuações térmicas já são suficientes para induzir uma rápida coagulação, com separação de fase líquido-sólido macroscopicamente nítida.

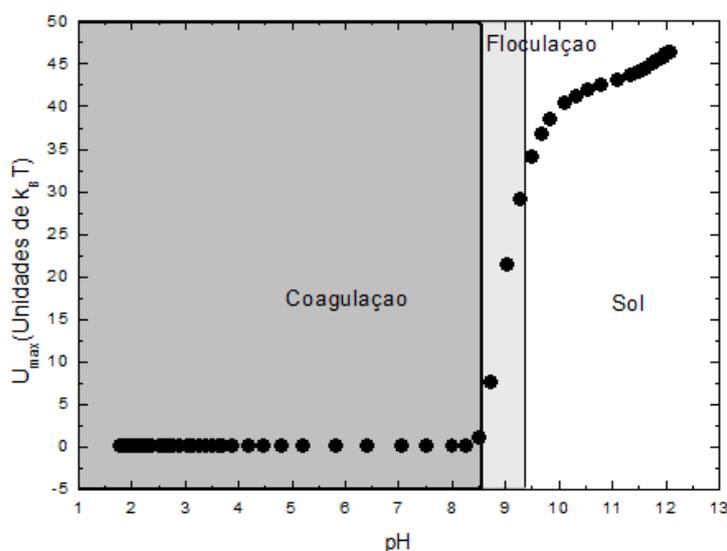


Figura 8. pH-dependência do potencial total (U_T) de acordo com o modelo X-DLVO.

Um estudo realizado por Fauconnier (1996) e colaboradores apresentou diagramas de fase da pH-dependência com a estabilidade coloidal para F-MF funcionalizados com tartarato. Nesse trabalho foi evidenciado que para quantidades acima de 4% de ligantes adicionados à dispersão coloidal é possível se obter sóis termodinamicamente estáveis dos coloides magnéticos funcionalizados, para valores a partir de $\text{pH} = 4$. Sendo este valor próximo ao $\text{p}K_2$ do íon tartarato livre, assume-se que a formação da espécie $\equiv ML^-$ ocorrerá em valores de pH acima de 4 e que a superfície da nanopartícula não afetará a acidez ou basicidade dos ligantes quimissorvidos. Com essa observação empírica, constata-se que os diagramas tanto de densidade superficial de carga quanto de barreira de energia obtidas neste trabalho levando-se em consideração o potencial de interação X-DLVO são insuficientes para explicar fielmente a estabilidade dos fluidos magnéticos funcionalizados na faixa de $4 < \text{pH} < 8,5$.

Diante desses resultados, destacamos outro modelo publicado na literatura denominado Hb-MF (*H-Bonded Magnetic Fluids*) (TOURINHO *et al.*, 1998), baseado na peptização de partículas em meio aquoso na ausência de dupla camada elétrica e até mesmo de surfactantes, para explicar os fenômenos de estabilidade coloidal relacionados aos F-MF explorados neste trabalho. O modelo de condicionamento químico da superfície, para o caso dos Hb-MF, foi explicado bom base na formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila dos ligantes em torno das nanopartículas, tais como os presentes no íons tartarato, de maneira a formar uma estrutura quase rígida, em torno das nanopartículas. Mesmo que os ligantes sejam pequenos pode-se estimar a formação de ligações de hidrogênio entre: as moléculas de água e os grupos hidroxila dos ligantes adsorvidos à superfície; os grupos hidroxila de ligantes vizinhos; e entre íons tartarato livres e os grupos hidroxila dos ligantes adsorvidos.

5. Conclusão

Os resultados estão em excelente acordo com o perfil dos diagramas de fase experimentais e mostram que a densidade de carga superficial em CM funcionalizados com tartarato atua como um parâmetro de ajuste fino do componente repulsivo do potencial de interação (CAMPOS *et al.*, 2009). Ao passo que titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas demonstraram ser uma eficiente ferramenta de determinação do comportamento ácido-base da superfície das nanopartículas (FERREIRA, 2008).

Os resultados apresentados para o F-MF estudado estão em acordo com os resultados experimentais, em termos de estabilidade, para uma faixa de pH superior a 8,5. No modelo proposto por esse trabalho esperava-se que sóis estáveis fossem explicados com base na interação interpartícula proposta pelo potencial X-DLVO onde somente baseando-se na densidade superficial de carga com a variação do pH fosse possível simular a real estabilidade desse fluido. Entretanto, conforme evidenciado por Fauconnier (1996) é possível obter fluidos magnéticos funcionalizados com tartarato estáveis, em regiões que a densidade de carga é praticamente nula.

Em meio a novas perspectivas, podemos concluir que os coloides magnéticos funcionalizados com tartarato demonstram características tanto de Hb-MF quanto de EDL-MF. Consequentemente, a caracterização quantitativa da estabilidade coloidal dos F-MF necessita de um potencial X-DLVO mais abrangente, em que se deve levar em consideração componentes de interação não-DLVO, com o objetivo de se contabilizar as forças de hidratação que surgem na formação do *network* (redes) das ligações de hidrogênio. Futuras investigações, sem dúvida, conduzem a uma promissora extensão deste trabalho, em que se poderá fazer uso de novos procedimentos tais como o emprego da técnica de ressonância nuclear magnética para se estudar a dinâmica molecular da água em fluidos magnéticos para detecção e caracterização de ligações de hidrogênio no processo de estabilização dos F-MF.

Referências

- AQUINO, R.; Tese de doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2003.
ATKINS, P.W; *Physical Chemistry*, 5thed., Oxford University Press: Orford, 1994.
BERKOVSKY, B.M.; MENDVEDEV, V.F.; KRAKOV, M.S.; *Magnetic Fluids-Engineering Applications*, Oxford Press: Oxford, 1993.

CAMPOS, A. F. C.; *Contribuição ao estudo da densidade superficial de carga na estabilidade de coloides magnéticos: uma abordagem eletroquímica*. Tese de doutorado em Química, Universidade de Brasília, Brasil, 2005.

CAMPOS, A.F.C, et al. *Physics Procedia* 9 (2010) 45-48.

CAMPOS, A. F. C. et al. *J.Braz. J Phys.* **39**, 230 (2009).

CAMPOS, A. F. C. et al. *J. Eur. Phys. J E* **6**, 29 (2001).

CARNIE,S. L.; CHAN, D. Y. C.; STANKOVICH, J. J. *Colloid Interface Sci.* **165**, 116 (1993).

DUBOIS, E. et al. *J.Chem. Phys.* 111,7147 (1999).

FAUCONNIER, N.; Thèse de Doctorat, Universidade Paris VI, França, 1996.

FERREIRA, M. A.; *Caracterização eletroquímica de coloides magnéticos visando a aplicações nanotecnológicas nanobiotecnológicas*. Tese de Mestrado em Química, Universidade de Brasília, Brasil, 2008.

FIFIELD, F.W.; KEALEY, D.; *Principles and Praticce of Analytical Chemistry*, 5^a ed. Blackwell Science LTD: Reino Unido, 2000.

ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular & Surface Forces*, 2^a ed. London: Academic Press, 1992.

JUNIOR, M. J.;VARANDA, L. C. *Química Nova na Escola* **9**, 9 (1999).

LYKLEMA, J.; *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Volume IV. 1^a ed. Elsevier Academic Press,2005.

MACKOR, E. L. J. *Colloid Interface Sci.* **6**, 492 (1951).

MARINHO, E.P. *Síntese, caracterização Físico-Química e eletroquímica de dispersões coloidais magnéticas do tipo EDL(Eletric Double Layered) a base de Ferritas Espinélio*. Tese de Doutorado em Química, Universidade de Brasília, 2011.

MASSART, R. *IEEE Trans Magnetics* 17 (1981) 1247

PASHLEY, R.M.;KARAMAN, M.E.; *Applied Colloid and Surface Chemistry*. 1^a ed. Canberra, Australia. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

ROSENSWEIG, R. *Ferrohydrodynamics*, 1^a ed. Cambridge University Press: Cambridge, 1985.

RUSSEL, W.B.; SAVILLE, D.A.; SCHOWALTER, W.R.; *Colloidal Dispersion*, Cambrige University Press, Great Britain, (1989).

SCHOLTEN, P. C.; *Colloid Chemistry of Magnetic Fluids dans Thermomechanics of the Magnetic Fluids*, Hemisphere Publishing Corporation: Bristol, 1978.

SHAW, D.J. *Introdução à química de coloides e de superfícies*. São Paulo: Edgard Blucher/Edusp, 1975.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; *Fundamentals of Analytical Chemistry* . Saunders College Publiching, Orlando,1996.

SOUSA, M.H.; Tese de Doutorado, Universidade Paris VI, França, 2003.

SOUSA, M.H. et al. *J. Phys,Chem.B.* 2001,105,1168.

STUMM, W.; *Chemistry of the Solid-Water Interface*, John Wiley & Sons. New Youk, 1992.

TOURINHO, F.A.; Thèse de Doctorat D'Etat ès Sciences Physiques, Universidade Paris VI, França, 1988.

TOURINHO, F.A.; DEPEYROT, J.; DA SILVA, G.J.; LARA, M.C.F.L.; *Braz. J Phys.* 1998,28,413.

WANG, Y.; PUBH, R.J.; FORSSBERG, E.; *Colloid Surf.A* 90 (1994) 117.

ZUYI, T.;WENMING, D.; *J.Colloid Inter.Sci.*1998, **2**