



HAL
open science

Dispersão de nanopartículas magnéticas em meios complexos biodegradáveis

Cynara Caroline Kern Barreto

► **To cite this version:**

Cynara Caroline Kern Barreto. Dispersão de nanopartículas magnéticas em meios complexos biodegradáveis. Inorganic chemistry. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI; Universidade de Brasília, 2016. Portuguese. NNT: 2016PA066419 . tel-01493667

HAL Id: tel-01493667

<https://theses.hal.science/tel-01493667>

Submitted on 21 Mar 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**DISPERSÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS EM
MEIOS COMPLEXOS BIODEGRADÁVEIS**

Cynara Caroline KERN BARRETO

2016



TESE DE DOUTORADO EM COTUTELA ENTRE A UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
E A UNIVERSIDADE PIERRE ET MARIE CURIE

Área de Concentração:

QUÍMICA ANALÍTICA – PPGQ/UNB: PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA

QUÍMICA FÍSICA – ED388: CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE DE
PARIS CENTRE

apresentada por

Cynara Caroline KERN BARRETO

como requisito parcial para a obtenção do título de

Doutor da Universidade de Brasília e Doutor da Universidade Pierre et Marie Curie

DISPERSÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS EM MEIOS COMPLEXOS BIODEGRADÁVEIS

orientada por : Renata AQUINO e Véronique PEYRE

defesa de tese no dia 27 de outubro de 2016

diante da banca examinadora composta por:

Ivan Helmuth Bechtold
Marie-Alexandra Neouze Gauthey
Otilie Eichler Vercillo
Sophie Cassaignon
Alexandre Luis Parize
Jose Paulo Pinheiro
Renata Aquino da Silva de Souza
Veronique Peyre

Relator
Relatora
Examinadora
Examinadora
Examinador
Examinador
Orientadora
Orientadora



THESE DE DOCTORAT EN COTUTELLE ENTRE L'UNIVERSITE PIERRE ET
MARIE CURIE ET L'UNIVERSIDADE DE BRASILIA

Specialité :

CHIMIE PHYSIQUE – ED388: CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE DE
PARIS CENTRE

CHIMIE ANALYTIQUE – PPGQ/UNB: PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA

présentée par

Cynara Caroline KERN BARRETO

en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie et Docteur de l'Université de Brasília

DISPERSIONS DE NANOPARTICULES MAGNÉTIQUES DANS DES MILIEUX COMPLEXES BIODÉGRADABLES

dirigée par : Renata AQUINO et Véronique PEYRE

Thèse soutenue le 27 octobre 2016

devant le jury composé de:

M. Ivan Helmuth Bechtold
Mme. Marie-Alexandra Neouze Gauthey
Mme. Otilie Eichler Vercillo
Mme. Sophie Cassaignon
M. Alexandre Luis Parize
M. Jose Paulo Pinheiro
Mme. Renata Aquino da Silva de Souza
Mme. Veronique Peyre

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Directrice de thèse
Directrice de thèse

“Foi o tempo que perdeste com a tua rosa que a fez tão importante”

“C’est le temps que tu as perdu pour ta rose qui fait ta rose si importante”

Antoine de Saint-Exupéry
escritor francês (1900-1944)

Dedico

Ao meu sobrinho Heitor,

Pela alegria da lembrança de um sorriso nos dias cinzas parisienses!!!

Agradecimento Especial

Ao professor Francisco Augusto Tourinho, pelo seu legado! Por influenciar o trabalho de gerações de todo um grupo de pesquisa e dar início a colaboração que proporcionou a realização desse doutorado em cotutela entre a UnB e a UPMC.

Muito Obrigada!!!

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos...

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior – CAPES pela concessão da bolsa de estágio no exterior (COFECUB n° 4079/14-0) que proporcionou a realização dessa tese de doutorado em cotutela entre a Universidade de Brasília e a Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) através da colaboração entre o Grupo de Fluidos Complexos (GFC/UnB) e PHysico-chimie des Electrolytes et Nanosystèmes InterfaciauX (PHENIX/UPMC Paris VI).

À Faculdade UnB de Planaltina, na pessoa do diretor Prof. Dr. Luiz Antônio Pasquetti, por todo o apoio para realização desse trabalho sem o qual ele não seria possível.

À minha orientadora Profa. Dra. Renata Aquino, pela confiança depositada em mim, por todos os ensinamentos compartilhados, pelo companheirismo e amizade o meu eterno agradecimento!

À minha orientadora Profa. Dra. Veronique Peyre, por ter me recebido no grupo PHENIX/ UPMC, por sua dedicada orientação e por compartilhar comigo discussões científicas e sobre a cultura francesa. *Je te remercie très sincèrement!*

Aos membros da banca de defesa de Tese, Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold e Dra. Marie-Alexandra Neouze Gauthey por aceitarem a tarefa de julgar a tese e relatar os seus detalhes, Profa. Dra. Otilie Eichler Vercillo e Profa. Dra. Sophie Cassaignon por também acompanharem o desenvolvimento desse trabalho estando presentes nos exames de qualificação e Prof. Dr. Alexandre Luis Parize e Prof. Dr. Jose Paulo Pinheiro, obrigada a todos pela disponibilidade e por compartilhar comigo um pouco de seus conhecimentos.

À toda equipe do Grupo de Fluidos Complexos – GFC em especial ao Prof. Jérôme Depeyrot e Prof. Alex Fabiano Campos, pelas conversas científicas e descontraídas, ao Franciscarlos Gomes e Guilherme Gomide pela contribuição direta nas discussões desse trabalho.

À querida amiga e parceira de doutorado Dra. Priscilla Copolla, por todas as conversas, apoio no trabalho e na vida e por compartilhar suas amostras para essa tese.

À amiga fiel Sumara Teixeira, pela amizade, companheirismo e por todo o café compartilhado...

E aos colegas de laboratório Prof. Michael Ael, Prof. Leonardo Castro, Vanessa Jucá, Tiago Fiuza, Rodolfo Leite, Clauber Alex, Carlos Domingos, Paulo Henrique, Fabia Faccin, Larissa Chaperman e Argleydson Leão, pelas conversas descontraídas e o convívio diário.

À toda equipe do Grupo PHENIX/UPMC em especial à Dra. Emmanuelle Dubois, Profa. Régine Perzynski, Profa. Juliette Sirieix, Profa. Cecile Rizzi, Prof. Jérôme Fresnais por todo o apoio científico e grande aprendizado e à Delphine Talbot, Aude Michel, Amandine Anfry e Gérard Guillard por todo o apoio técnico.

E aos colegas de *bureau* Kristian Torbensen, Clement Guibert, Yasmine Sakhawoth, Nadia Soulmi, Esther Cazares, Blandine Bolteau, Jamoowantee Ballah, Veronica Gavrilov-Isaac, Guillaume Laffite pelo agradável convívio durante minha permanência na UPMC, muitas conversas descontraídas sobre as diversas culturas e aprendizado de francês.

Aos amigos que se tornaram a minha família francesa, Guilherme Dias de Melo, Raphael Aquino, Roberta Miquelanti, Gabriela Mitidieri, Giselle Utida, Mariana Pombo, Fábio Almeida, Fábio Balboa, Sandra Moreira, Diego Ferreira e Diogo Borges, o meu eterno agradecimento por tornarem os meus dias parisienses os melhores possíveis.

À minha família querida meu eterno agradecimento! Aos meus pais Werner e Rozauria por todo amor, confiança e apoio que me ajudaram a tornar esse trabalho possível. Às minhas irmãs Cinhtya e Cybelle, pelo companheirismo, amizade e zelo. Ao meu cunhado Marcos pela presença e apoio constante. Aos meus amados sobrinhos Heitor, Augusto e Elisa, por tornarem cada dia da minha vida mais feliz. E ao Sergio que com apoio, carinho e compreensão tornou a reta final da realização desse trabalho mais leve.

Por fim, gostaria de agradecer a todos que direta e indiretamente contribuíram para que fosse possível a realização dessa tese e que por um lapso de memória não foram mencionados. Muito obrigada!

E a Deus e toda a sua equipe, pois sem esse apoio nada seria possível.

Remerciements

Mes sincères remerciements...

A la *Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior – CAPES* pour la concession de la bourse d'études de stage à l'étranger (COFECUB n° 4079/14-0) nécessaire pour la réalisation de cette thèse de doctorat en cotutelle entre l'*Universidade de Brasília* et l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) à travers de la collaboration entre le *Grupo de Fluidos Complexos (GFC/UnB)* et le PHysico-chimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX/UPMC Paris VI).

A la *Faculdade UnB de Planaltina*, notamment Prof. Dr. Luiz Antônio Pasquetti, pour le soutien pendant la réalisation de ce travail de recherche.

A ma directrice de thèse Prof. Dr. Renata Aquino, ma gratitude éternelle pour sa confiance, pour ses enseignements, pour son amitié.

A ma directrice de thèse Prof. Dr. Veronique Peyre, pour m'avoir chaleureusement reçu parmi le groupe PHENIX/UPMC, pour ses conseils, pour avoir partagé avec moi des nombreuses discussions scientifiques et d'autres concernant la culture française. Je te remercie très sincèrement !

Aux membres du jury de thèse, Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold et Dr. Marie-Alexandra Neouze Gauthey pour avoir accepté la tâche de juger la thèse et de rapporter ses détails ; Prof. Dr. Otilie Eichler Vercillo et Prof. Dr. Sophie Cassaignon pour avoir accompagné le développement de ce travail et pour leur participations dans mi-these; Prof. Dr. Alexandre Luis Parize et Prof. Dr. Jose Paulo Pinheiro, pour leur disponibilité et pour avoir partagé avec moi un peu de ses connaissances.

Aux membres du *Grupo de Fluidos Complexos – GFC*, notamment Prof. Jérôme Depeyrot et Prof. Alex Fabiano Campos, pour les discussions scientifiques décontractées, Franciscarlos Gomes et Guilherme Gomide pour leur contribution directe envers ce travail.

A ma très chère amie et partenaire d'études Dr. Priscilla Copolla, pour les nombreuses discussions, pour son soutien au travail e dans la vie, et pour le partage des échantillons.

A ma fidèle amie Sumara Teixeira, pour l'amitié, la camaraderie, pour les nombreux cafés partagés.

Aux collègues de laboratoire Prof. Michael Ael, Prof. Leonardo Castro, Vanessa Jucá, Tiago Fiuza, Rodolfo Leite, Clauber Alex, Carlos Domingos, Paulo Henrique, Fabia Faccin, Larissa Chaperman et Argleydson Leão, pour les discussions décontractées et le contact quotidien.

Aux membres du Groupe PHENIX/UPMC, notamment Dr. Emmanuelle Dubois, Prof. Régine Perzynski, Prof. Juliette Sirieix, Prof. Cécile Rizzi, Prof. Jérôme Fresnais pour

le soutien scientifique et à Delphine Talbot, Aude Michel, Amandine Anfry et Gérard Guillard pour le soutien technique.

Aux collègues de bureau Kristian Torbensen, Clement Guibert, Yasmine Sakhawoth, Nadia Soulmi, Esther Cazares, Blandine Bolteau, Jamoowantee Ballah, Veronica Gavrilov-Isaac et Guillaume Laffite pour l'agréable interaction pendant mon séjour à l'UPMC, pour les nombreuses conversations concernant les différentes cultures et pour l'apprentissage de la langue française.

Aux amis qui ont devenus ma famille française, Guilherme Dias de Melo, Raphael Aquino, Roberta Miquelanti, Gabriela Mitidieri, Giselle Utida, Mariana Pombo, Fábio Almeida, Fábio Balboa, Sandra Moreira, Diego Ferreira e Diogo Borges, ma gratitude éternelle pour rendre mes journées parisiennes les meilleurs possibles.

A ma chère famille mon remerciement infini. Mes parents Werner et Rozauria pour l'amour, confiance et soutien qui m'ont aidé à réaliser ce travail. A mes sœurs Cinthya et Cybelle, pour la camaraderie, amitié et zèle. A mon beau-frère Marcos pour sa présence et son soutien constants. A mes chers neveux Heitor, Augusto et Elisa pour faire chaque jour de ma vie le plus heureux. Et à Sergio qui avec son soutien, affection et compréhension a rendu plus léger le tronçon final de la réalisation de ce travail.

Enfin, je souhaiterais remercier à tous que de façon directe ou indirecte ont contribué à la réalisation de cette thèse, et que pour un problème de mémoire n'ont pas été ici mentionné. Merci infiniment !

Resumo

Nanopartículas (NP's) magnéticas à base de maguemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), do tipo core/shell com núcleo simples de ferrita de cobalto CoFe_2O_4 e misto de ferrita do tipo $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ recobertas por uma camada superficial de maguemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) são quimicamente sintetizadas pelo método da coprecipitação. Essas NP's são dispersas em um solvente complexo considerado verde, o solvente eutético extremo, o DES. Diferentes tipos e proporções de solventes DES foram testados: à base de cloreto de colina com ureia (ChU) e com etilenoglicol (ChEG). Os solventes foram liofilizados e caracterizados por medidas de densidade, da viscosidade e Karl-Fisher. Os resultados mostram que a quantidade de água influencia consideravelmente nas propriedades de viscosidade para os DES escolhidos. A estrutura, composição química e morfologia das amostras investigadas foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de raios x (SPD), Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Além disso a estrutura local foi investigada através de análises de Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS) e de Espalhamento de Raio x em baixo ângulo (SAXS). Os resultados de DLS mostram que um modelo de viscosidade local é necessária para compreender os resultados obtidos no ChEG. Entretanto isso não ocorre para resultados obtidos no ChU, nesse caso a incerteza no coeficiente de difusão é da mesma ordem que a viscosidade relacionada com o teor de água. O SAXS foi utilizado para verificar a condição das dispersões coloidais das NP's nos líquidos eutéticos extremos. Em alguns casos verificasse a remoção de aglomerados após a separação em tamanho, ou após a transferência para o DES. De forma geral, mesmos com o desenvolvimento de metodologia inédita para dispersar as partículas no DES, não foi possível obter amostras de elevadas concentrações. Por fim, a apresentamos um trabalho preliminar de síntese em meio complexo (solução de laponita) visando obter partículas monodispersas, e funcionalizadas com agentes dispersores como as argilas. Neste caso, obtivemos nanopartículas pouco polidispersas, associadas a plaquetas de laponita, contudo não temos informação da forma de interação plaqueta-partícula ainda. Estas, partículas serão posteriormente testadas para dispersão em DES.

Abstract

Magnetic Nanoparticles (NP's) based on maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), core/shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ or $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ are chemically synthesized by coprecipitation method. These NP's are dispersed in a complex considered green solvent, Deep Eutectic Solvent, DES. Different types of Choline chloride based DES were tested: with urea (ChU) and ethylene glycol (ChEG). The solvents were lyophilised and characterized by density measurements, viscosity and Karl-Fisher titrations. The results show that the amount of water greatly influences the viscosity properties chosen for the DES. The structure, chemical composition and morphology of the investigated samples were characterized by diffraction techniques x-ray (XRD), Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), Transmission Electron Microscopy (TEM). In addition the local structure was investigated by using Dynamic Light Scattering (DLS) and Small Angle X-Ray Scattering (SAXS). The DLS results showed that for nanoparticles dispersed in DES-ChEG a local viscosity model is needed to understand the results. However for NPs on DES-ChU the uncertainty in diffusion coefficient varies analogously with the viscosity when the water amount is increased. The SAXS was utilized to verify the condition of the colloidal dispersions of NP's in the DES. In some cases, we verify the removal of agglomerates after the size separation or after transfer to DES. In general, even with the development of new methodology to disperse the particles in the DES, it was not possible to obtain highly concentrated samples. Finally, we present a synthesis in complex medium (laponita solution) to obtain monodisperse particles, and functionalized with dispersing agents such as clays. In this case, we had decrease the polydispersity of nanoparticles associated with laponita platelets, but have no information about the nature of platelet-particle interaction. These particles will be further tested for dispersion in DES.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Volumes molares da maguemita, das ferritas de zinco e de cobalto. ²⁶	46
Tabela 2: Características estruturais das partículas deduzidas das análises de MET.	50
Tabela 3: Parâmetros característicos do ajuste de Langevin	52
Tabela 4: Propriedades físicas dos componentes formadores dos DES	66
Tabela 5: Propriedades físicas dos DES a partir da literatura e de resultados obtidos nesse trabalho com 0,09w% de água para ChU e com 0,2w% de água para ChEG.	71
Tabela 6: Valores molares calculados e experimentais para dos DESs.....	75
Tabela 7: Comparação entre as constantes termodinâmicas para os DESs estudados nesse trabalho e os solventes etileno glicol e água.	77
Tabela 8: Diâmetro e polidispersão das nanopartículas após a separação em tamanho a partir da MET (d_0 e σ_0) e diâmetro mais provável (d_{mp}) e médio ($\langle d \rangle$) para as demais amostras	83
Tabela 9: Diâmetro e polidispersão determinados a partir do fator de forma	85
Tabela 10: Valores de Viscosidade para os DES-ChEG puros η_{DES} , diâmetro hidrodinâmico aparente d_H determinado com esses valores e viscosidades locais determinadas por DLS para as amostras de FF-DES-ChEG considerando um de $d_H=25,5\text{nm}$ para todas as temperaturas.....	93
Tabela 11: Comparação dos valores termodinâmicos de entalpia ΔH_a e entropia $T\Delta S_a$ de ativação do escoamento para o DES-ChEG	94
Tabela 12: Valores de d_H médio para amostras de partículas dispersas em DES-ChU em diferentes concentrações e partículas em água em diferentes temperaturas.	96
Tabela 13: Porcentagens obtidas a partir das medidas de EDX.....	109
Tabela 14: Parâmetros determinados a partir da análise da micrografia apresentada na figura 49 com uma distribuição log-normal, e a comparação com os resultados de difração de raios-X	114

Lista de Figuras

Figura 1 Competição entre a força gravitacional e a agitação térmica de uma partícula coloidal. Projeção no eixo vertical.	27
Figura 2: Interação dipolar magnética e a representação dos momentos magnéticos associados a partículas distintas.	29
Figura 3: Esquema de dupla camada elétrica de uma partícula coloidal carregada positivamente em suspensão em um eletrólito	30
Figura 4: Potencial de interação de par envolvido em colóides magnéticos, a base de nanopartículas de ferrita com diâmetro médio de 10 nm e pH igual a 2. ³⁸	34
Figura 5: Resultado do ensaio de hipertermia das amostras de zinco/cobalto $Zn_xCo_{x-1}Fe_2O_4 @ \square - Fe_2O_3$. A figura mostra como SLP à frequência e x a fração de Zn na amostra. ²²	38
Figura 6: Ponto de fusão da mistura cloreto de colina/ureia em função da composição. ¹⁸	39
Figura 7: Diagrama esquemático da síntese de um fluido magnético.	43
Figura 8: Modelo núcleo-superfície.	46
Figura 9: Imagens de micrografia obtida por meio da técnica de Microscopia MET, representando as amostras de ZC0 e das ferritas mistas ZC3 e ZC7.	48
Figura 10: Histogramas noramlizados da distribuição em tamanho das nanopartículas deduzidas a partir de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), para as amostras ZC0, ZC3 e ZC7.	49
Figura 11: Curva típica de magnetização ajustada com o formalismo de Langevin para amostra ZC0.	51
Figura 12: Ânion de Citrato e de Tartarato respectivamente.	53
Figura 13: Reação de sorção do tartarato à superfície da partícula.	53
Figura 14: Imagens das dispersões das nanopartículas em DES. a) imagem de dispersão heterogênea, b) imagem de dispersão homegênea.	56
Figura 15: Configuração tradicional de um experimento de SAXS no modo transmissão.	59
Figura 16: Gráficos da intensidade calculada para os fatores de forma calculados para partículas esféricas de diferentes tamanhos inseridas num meio com densidade eletrônica homogênea.	63
Figura 17: Exemplos de fatores de estrutura atrativos e repulsivos.	64
Figura 18: Cátion colina e os componentes formadores de ligação de hidrogênio ..	65
Figura 19: Esquema de preparação do DES.	67
Figura 20: Gráfico de aumento de peso das amostras de solvente eutético com o tempo	68
Figura 21: Gráfico da perda de massa residual com o aumento da temperatura para o DES – ChU (1:2).	69
Figura 22: Gráficos da densidade dos DES-ChEG (a e b) e DES-ChU (c e d) variando a temperatura e o teor de água (em w%).	72
Figura 23: Gráficos da viscosidade dos DES-ChEG (a e b) e DES-ChU (c e d) variando a temperatura e o teor de água (em w%).	73
Figura 24: Volume molar dos DESs hidratados V_{solv} em função da quantidade de água para diferentes temperaturas	74
Figura 25: Plot Eyring para DES-ChEG e DES-ChU para os vários teores de água (w%).	77

Figura 26: Esquema do método de separação em tamanho para as nanopartículas de ferrita de cobalto e ferritas mistas zinco/cobalto. A letra S indica o sobrenadante e a C representa o precipitado.	81
Figura 27: Espectro de espalhamento das amostras de ferrita de cobalto antes e após separação em tamanho e no inset a amostra ZC0 em água.....	83
Figura 28: Espectro de espalhamento das amostras de ferrita de cobalto após separação em tamanho e seus respectivos ajustes.....	84
Figura 29: Espectro de espalhamento das amostras das ferritas mistas Zinco/Cobalto ZC3 ($Zn_{0,3}Co_{0,7}Fe_2O_4@ \gamma Fe_2O_3$) e ZC7 ($Zn_{0,7}Co_{0,3}Fe_2O_4@ \gamma Fe_2O_3$) após separação em tamanho.....	86
Figura 30: Espectro de espalhamento da amostra ZC7 e no inset o fit da amostra citratada.	87
Figura 31: Esquema representativo do 1º método de transferência de partículas para DES.....	88
Figura 32: Esquema representativo do 2º método de transferência de partículas para DES.....	89
Figura 33: Esquema representativo do 3º método de transferência de partículas para DES.....	90
Figura 34: Coeficientes de difusão para medidas de DLS. Pontos: Valores experimentais para DES a várias temperaturas. Linha roxa: D_t calculado usando a medida de viscosidade do DES e Linha vermelha: D_t calculado usando a viscosidade do EG puro.	93
Figura 35: Gráfico da função de correlação G1 em função do tempo para amostras de maguemita em DES com diferentes concentrações e com adição de água e maguemita aquosa em diferentes temperaturas.	95
Figura 36: Gráfico da função de correlação G1 em função do tempo normalizado para amostras de maguemita em DES com diferentes concentrações e com adição de água e maguemita aquosa em diferentes temperaturas.	96
Figura 37: Espectro de espalhamento das amostras de maguemita em água e em DES-ChEG.....	97
Figura 38: Espectro de espalhamento das amostras de maguemita em água em vermelho $\phi = 0,06\%$, em DES-ChEG em roxo $\phi = 2,16\%$ e no inset o Iq^4	98
Figura 39: Espectro de espalhamento das amostras de ferrita de cobalto em água e em DES-ChU.....	99
Figura 40: Espectro de espalhamento das amostras de ferrita de cobalto em água e em DES-ChU separadas em tamanho.....	100
Figura 41: Espectro de espalhamento das amostras de ferrita mista ZC3 em água e em DES-ChU e no inset o fator de estrutura para amostras ZC3S1 e ZC3S2.	101
Figura 42: Plaqueta de laponita e sua distribuição de cargas na superfície.....	102
Figura 43: A estrutura cristalina da argila, com uma dupla camada de sítio tetraédricos e no meio uma camada octaédrica.	103
Figura 44: Diagrama de fase retirado da referência ⁹⁹	104
Figura 45: Esquema da síntese de ferrita de cobalto em dispersão de Laponita. ...	106
Figura 46: Imagens obtidas em microscopia ótica.....	107
Figura 47: Espectro de Energia dispersiva de fluorescência de raios-X, destacando a região de energia referente aos elementos de interesse para este trabalho ...	109
Figura 48: Espectros FT-IR de duas amostras de nanopartículas de Ferrita de Cobalto sendo a) Ferrita de Cobalto pura e b) Ferrita de cobalto associada a Laponita e em c) a Laponita pura e d) Laponita e Ácido Glicérico. Os espectros foram deslocados no eixo y para melhor visualização.	110

Figura 49: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	112
Figura 50: Histograma da variação do diâmetro das partículas.	112
Figura 51: Diagramas de difração de raios-X, para amostra a base de ferrita de cobalto.....	113

Lista de Abreviações

- AAS** – Espectroscopia de Absorção Atômica
AC – Campo magnético
EDL-MF – Electric Double Layerd Magnetic Fluids
DES – Deep Eutetic Solvent
DES-ChEG – Solvente eutético extremo a base de cloreto de colina e etilenoglicol
DES-ChU – Solvente eutético extremo a base de cloreto de colina e ureia
DLS – Espalhamento Dinâmico da Luz
DLVO – Teoria Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek para descrever as interações entre partículas.
EDX – Espectroscopia de raios X de energia dispersiva
F – Floculação
FF – Ferrofluido
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho
GFC – Grupo de fluidos complexos
IG – Gel isotrópico
IL – Líquido isotrópico
LI – Líquidos iônicos
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MFH – Hipertermia fluido magnético
NASA – Agência Espacial Norte Americana
NCCLS – National Committee for Clinical Laboratory Standards
NG – Gel nemático
N&N – Nanociência e a Nanotecnologia
NP – Nanopartícula
NM – Nanocolóides magnéticos
SAXS – Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos
SLP – Specific Loss Power
VSM – Magnetômetro de amostra vibrante

ÍNDICE

Agradecimentos/Remerciements	viii
Resumo.....	xii
Abstract.....	xiii
Lista de Tabelas.....	xiv
Lista de Figuras	xv
Lista de Abreviações	xviii
Introdução Geral.....	21
Capítulo 1 Sistemas coloidais	26
1.1 Dispersões e Estabilidade Coloidal	26
1.2 Energias de Interação entre Partículas	26
1.2.1 Forças Externas	26
1.2.2 Interações Atrativas de van der Waals.....	27
1.2.3. Interações entre Dipolos Magnéticos.....	28
1.2.4. Interações repulsivas.....	29
1.2.5. Teoria x-DLVO para fluidos magnéticos.	33
1.3 Nanocoloides magnéticos, aspectos gerais.....	35
1.4 Os Solventes Eutéticos Extremos (DESS).....	39
1.4.1 DES como meio de dispersão em Sistemas Coloidais: O estado da arte.....	39
Capítulo 2 Materiais e Métodos.....	41
2.1 Materiais.....	41
2.2 Síntese de Ferrofluidos aquosos:.....	42
2.2.1 NPs de Maguemita e NPs de Ferritas Core-shell ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	42
2.2.2 Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (EAA).....	43
2.2.3 Modelo núcleo-superfície de composição química: Cálculo da fração volumétrica	45
2.2.4 Caracterização morfológica e determinação da polidispersão em tamanho das partículas.....	47
2.2.5 Medidas de Magnetometria a temperatura ambiente de Ferrofluidos.....	50
2.3 Funcionalização da Superfície da Nanopartícula.....	52
2.4 Liofilização.....	54
2.5 Titulação por Karl Fischer.....	55
2.6 Microscopia Óptica	56
2.7 Espalhamento Dinâmico da Luz.....	56
2.8 Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo	58
2.8.1 Intensidade Experimental e Intensidade Absoluta.....	61
2.8.2 Fator de Forma e Fator de Estrutura.....	62
Capítulo 3 Solventes Eutéticos Extremos (Deep Eutectic Solvents).....	65
3.1 Preparo de Solventes Eutéticos Extremos (DES).....	66
3.2 Caracterização do DES.....	67
3.2.1 Teste de absorção de água atmosférica.....	67
3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)	69
3.2.4 Determinação da Densidade e da Viscosidade dos DES.....	70
Capítulo 4 Dispersões Coloidais de Nanopartículas Magnéticas em DES.....	80

4.1 Separação em Tamanho das nanopartículas	80
4.1.1 Estudo da distribuição em tamanho das amostras separadas em tamanho.	82
4.2 Transferência das NPs de água para o DES	87
4.3 Caracterização das dispersões de NPs-DES - Estado Coloidal	91
4.3.1 Raio hidrodinâmico e viscosidade local no DES-FF	91
4.3.2 Estudos por espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) do DES-FF.....	97
Capítulo 5 Teste de síntese de nanopartículas com baixa polidispersão em meios complexos	102
5.1 Nanoplaquetas de Laponita	102
5.2 Síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto em solução de laponita	105
5.2.1 Preparo da dispersão de laponita.....	105
5.2.2 Síntese hidrotérmica de nanopartículas de ferrita de cobalto em solução de Laponita	106
5.3 Caracterização química das nanopartículas sintetizadas	106
5.3.1 Dicromatometria	107
5.3.2 Espectroscopia de Raio X de energia dispersiva EDX.....	108
5.3.3 Espectroscopia de Infravermelho - FTIR.....	110
5.4 Caracterização Estrutural e Morfológica	111
5.4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	111
5.4.2 Difractometria de Raio-X.....	113
Considerações Finais e Perspectivas	115
Referências	118
Anexos	122

Introdução Geral

O desenvolvimento de novos materiais como produtos tecnologicamente sofisticados com propriedades magnéticas, elétricas, ópticas para aplicações em diversas áreas de conhecimento requer um controle adequado na manipulação da matéria¹. Desta forma, a escolha da escala é de suma importância neste tipo de estudo, pois muda significativamente as propriedades presentes. Por exemplo, na escala nanométrica, as partículas se comportam diferentemente das que estão na sua forma bulk, ou seja, podem surgir novas propriedades termodinâmicas, magnéticas, elétricas, entre outras, em decorrência da redução do tamanho em nanoescala. Estas propriedades podem ser controladas por agentes externos, como por exemplo, a aplicação de campo magnético e/ou elétrico, o gradiente de temperatura, a força iônica e o pH do meio.

Neste contexto, a Nanociência e a Nanotecnologia (N&N) ocupam um espaço importantíssimo no desenvolvimento e aprimoramento de pesquisas para o desenvolvimento de novos materiais. Isso explica o crescente investimento mundial nas pesquisas relacionadas a este tema. Para se ter uma ideia, o mercado mundial investiu somente no ano de 2015 mais de 2,5 trilhões de dólares americanos. Além disso, o número de pesquisadores nesta área cresceu em dezesseis anos de 60.000, para 2.000.000, o que resultou também em um aumento expressivo no número de publicações relacionadas ao tema.²

Destaca-se neste cenário os nanocolóides magnéticos NM, que são dispersões ultra-estáveis de nanoestruturas magnéticas num líquido carreador específico, podendo ser água, óleo, hidrocarbonetos, dentre outros, dependendo da aplicação desejada³. Graças à conjunção original de propriedades líquidas e magnéticas, estes podem ser confinados, deslocados, deformados e controlados por aplicação de um campo magnético externo, é o que garante uma certa peculiaridade em relação aos fluidos comuns⁴. As aplicações de NM vão desde a aeronáutica na pintura antirradar que torna os aviões invisíveis, a informática como material promissor no desenvolvimento de válvulas de spin para cabeças de leitura de discos rígidos, além de aplicações em equipamentos industriais clássicos como transformadores, alto-falantes, juntas magnéticas e amortecedores.

Produtos resultantes de um trabalho de síntese coloidal de ponta, as nanopartículas magnéticas assim como os nanocoloides magnéticos também têm um futuro promissor em biomedicina enquanto vetores de drogas⁵, para dosagens antígeno-anticorpo em diagnóstico⁶, ou ainda no caso de terapias magneto-térmicas de certos cânceres⁷, desenvolvendo assim uma gama de aplicações biomédicas teranósticas⁸. Por outro lado, do ponto de vista fundamental, a redução do tamanho das partículas na escala nanométrica ressalta efeitos de interface e tamanho finito que se manifestam nas propriedades desses materiais⁹. Nesse aspecto, os NM constituem também sistemas extremamente interessantes para a nanociência e nanotecnologia.

Uma característica importante neste NM é a estabilidade coloidal, que no nosso caso é garantida por meio de um balanço de interações, que serão discutidas em detalhes no próximo capítulo. Além disso, a estabilidade coloidal pode ser estabelecida a partir da funcionalização da superfície por ligantes específicos, inorgânicos ou orgânicos, como por exemplo ligantes do tipo citrato, tartarato, dextran, gelatina, e etc. Essa funcionalização permite a obtenção de nanocolóides biocompatíveis com valores de pH acessíveis, o que torna esses materiais interessantes para aplicações em nanobiotecnologia, na absorção de poluentes orgânicos em óxidos metálicos nanoestruturados, em aplicações biomédicas entre outras.^{10,11}

O conceito de desenvolvimento sustentável e química verde têm adquirido bastante importância nas últimas décadas, sobretudo em pesquisas de engenharia química.¹² O uso de solventes tóxicos e perigosos para aplicações em larga escala, ou caros para serem descartados são totalmente desaconselháveis. Portanto, a minimização do impacto ambiental de solventes usados na produção química tornou-se mais do que uma prioridade, um desafio nos nossos dias.¹³

O uso de biosolventes produzidos por fontes renováveis, a substituição de solventes orgânicos voláteis por dióxido de carbônico supercrítico que pode dissolver ou incorporar a maioria das moléculas orgânicas, uso de água, glicerol, polietilenoglicol e solventes perfluorados são alguns exemplos que podem ser aplicados no sentido de preservar o meio ambiente. Neste contexto, é que surgiram os Solventes Eutéticos Extremos, do inglês Deep Eutetic Solvent (DES).

Os DES são misturas eutéticas entre dois ou mais componentes, formados por misturas de sais de haletos orgânicos, como por exemplo, o cloreto de colina e

compostos orgânicos como ácidos carboxílicos, aminas e etc. Apresentam diversas características, à saber: baixa temperatura de fusão, maior tolerância a humidade, baixo custo e de fácil preparação, baixa condutividade, alta viscosidade, baixa pressão de vapor e alta estabilidade térmica, além de serem não tóxicos e biodegradáveis, por isso, são inclusos na categoria de solventes verdes.¹⁴⁻¹⁷

Esses solventes apresentam uma alternativa a classe de líquidos iônicos, apesar de similares em diversos aspectos, eles se distinguem pelo fato de conter um componente orgânico molecular, tipicamente um doador de ligação de hidrogênio, como a ureia, aminas, ácidos carboxílicos ou poliol frequentemente como constituintes predominantes.

Os primeiros estudos sobre DES datam de 2003, os pioneiros *Abbot et. al.*^{18,19} mostraram que misturando dois sólidos formados por uma mistura de ureia (doador) e cloreto de colina (receptor), apresentavam alto valor de ponto de fusão. Os autores sugerem que as interações da ligação de hidrogênio entre a ureia e o cloreto de colina são a principal causa da diminuição do ponto de fusão e ainda a sua eficiência na remoção da glicerina do biodiesel. A ureia desempenha um papel importante no metabolismo de compostos nitrogenados em mamíferos, além de ser o fertilizante nitrogenado mais utilizado. O sal quaternário de amônio (cloreto de colina) é considerado um nutriente essencial como parte de vitaminas do complexo B e pode ser extraído a partir de biomassa.²⁰

Desde a sua descoberta, inúmeros estudos foram publicados sobre os DES em diversos sistemas.^{15-18,21-32} Todavia, pouquíssimos são trabalhos com DES como dispersantes em ferrofluidos. Em um trabalho recente, nanofluidos foram utilizados para o estudo da estabilidade das dispersões, à partir de valores de potencia zeta e medidas ópticas. Os autores dispersaram nanopartículas de óxido de grafeno em DES encontrando uma boa estabilidade dos nanofluidos a base de DES. Neste contexto, escolhemos para este trabalho, os DES como solventes, em virtude de todas as características apresentadas anteriormente²¹.

Neste contexto, o presente trabalho busca desenvolver nanocolóides magnéticos biodegradáveis à base de nanopartículas (NP) de óxidos de ferro do tipo espinélio obtidas a partir de síntese química. Estas nanopartículas são obtidas em condições hidrotérmicas em meio alcalino e são estabilizadas por efeito de repulsões eletrostáticas em solventes polares, como a água e solvente eutéticos extremos (Deep

Eutectic Solvents - DES). A interface entre NP e o solvente é um ponto importante para as interações entre partículas, organização das nanoestruturas e diversas propriedades como estabilidade e reologia. Neste contexto, serão utilizadas nanopartículas de maguemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e de ferrita do tipo core/shell com núcleo de ferrita simples de cobalto CoFe_2O_4 e mista de fórmula $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e superfície do tipo maguemita.

As ferritas mistas de Zinco/Cobalto foram incluídas neste trabalho em virtude de apresentarem uma magnetização e anisotropia modulares, características do próprio material. Elas apresentam propriedades magnéticas capazes de otimizar as aplicações biotecnológicas desses materiais inteligentes, sobretudo o tratamento de certos tipos de câncer por hipertermia magnética.²²

Além disso, a tese propõe uma metodologia de dispersão de nanopartículas magnéticas em DES, sendo um método reproduzível, para a preparação de FFs nesse solvente biodegradável, e tendo as dispersões em água como referência. As amostras obtidas são baseadas nos sistemas $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{DES}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{DES}$ e $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{DES}$, a partir dos quais avaliamos a influência de alguns elementos na interface NP/solvente. As dispersões obtidas são, portanto, estudadas, Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS) e Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS) com o objetivo de quantificar as interações entre partículas e determinar a organização das nanoestruturas.

O capítulo 1 apresenta inicialmente uma revisão bibliográfica no que diz respeito as ferramentas teóricas necessárias para a compreensão do assunto exposto, sobretudo a concepção da interface carregada de uma NP, bem como os principais aspectos da teoria clássica DLVO. Apresentamos ainda os aspectos gerais sobre os nanocolóides magnéticos e estado da arte sobre os solventes eutéticos extremos DES.

No capítulo 2, detalhamos os procedimentos utilizados para preparar as amostras de FFs precursores em meio aquoso ácido (HNO_3) baseados em NPs de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), e baseados em NPs segundo um modelo core-shell de ferrita de cobalto ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e de ferritas mistas zinco/cobalto ($\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Posteriormente, é apresentada a metodologia de funcionalização da superfície das NPs, além um conjunto de métodos empregados para analisar e

caracterizar as amostras investigadas.

No terceiro capítulo, começamos pela exposição do histórico dos solventes eutéticos extremos e suas distintas propriedades. Em seguida, apresentamos o processo de elaboração desses solventes e as caracterizações aplicadas para utilização neste trabalho como dosagem de água, viscosidade, densidade, índice de refração e análise termogravimétrica.

O capítulo 4, traz o desenvolvimento da metodologia de dispersão das NPs no DES. Além disso, é apresentado o procedimento de separação em tamanho das NPs utilizadas nessas dispersões. Posteriormente, os FFs baseados em $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{DES}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{DES}$ e $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{DES}$ são avaliados a partir de microscopia ótica, magnetização à temperatura ambiente, espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e espalhamento dinâmico da luz (DLS).

No quinto e último capítulo deste trabalho, apresentamos de forma inédita os testes iniciais da síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto CoFe_2O_4 utilizando como meio de síntese solução de laponita. Neste caso, a síntese em meio complexo é utilizada buscando reduzir a dispersão em tamanho, bem como gerar um compósito naturalmente biocompatível.

Capítulo 1 Sistemas coloidais

1.1 Dispersões e Estabilidade Coloidal

As dispersões coloidais (ou colóides) consistem em sistemas macroscopicamente homogêneos, porém, microscopicamente bifásicos, pois são constituídos de uma fase dispersa (componente particulado) em uma fase dispersante (solvente).²³ As dimensões das partículas coloidais são da ordem de 1-1000 nm. Nestas dimensões as propriedades de superfície são mais dominantes. Portanto, a estabilidade coloidal visando evitar a separação macroscópica das diferentes fases, é de suma importância no estudo de dispersões coloidais

Essa estabilidade coloidal é alcançada por meio de um balanço de forças atrativas de van der Waals e repulsivas, eletrostáticas ou estéricas (sendo a última fornecida pela presença de ligantes). Mas particularmente, no caso de colóides magnéticos ou ferrofluidos, objetos de estudo desse trabalho, existem também, interações do tipo dipolar magnética. Outros parâmetros também podem influenciar na estabilidade coloidal desses materiais, como por exemplo, a dimensão, a morfologia, a densidade superficial de carga, a força iônica, o estado físico-químico da superfície e etc. Neste contexto, a seguir serão abordados os elementos fundamentais que governam a estabilidade coloidal dos colóides magnéticos elaborados.

1.2 Energias de Interação entre Partículas

1.2.1 Forças Externas

Em um coloide magnético ou ferrofluido, a fim de evitar a sedimentação natural das partículas em virtude da ação da gravidade, o diâmetro médio das mesmas deve ser suficientemente pequeno, de modo que a energia de agitação Browniana seja superior à energia gravitacional.²⁴

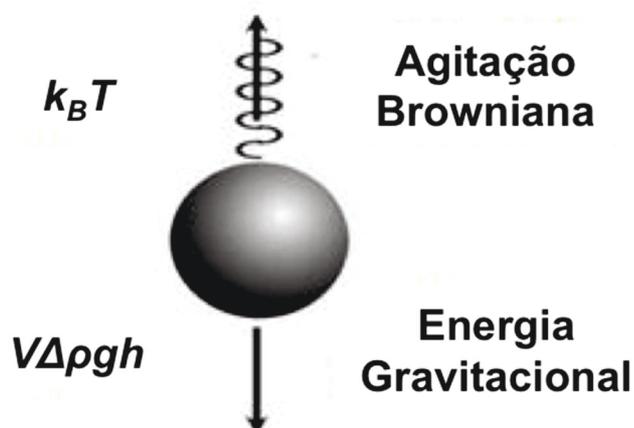


Figura 1: Competição entre a força gravitacional e a agitação térmica de uma partícula coloidal. Projeção no eixo vertical.

O diâmetro máximo que as partículas magnéticas devem ter para não sedimentarem sob a ação de um campo gravitacional para o caso estático é

$$d_{\text{lim}} \leq 2,5 \left(\frac{\eta^2 k_B T}{\rho_s (\Delta\rho)^2 g^2} \right)^{1/7}, \text{ onde } \eta \text{ é a viscosidade do meio, } \Delta\rho \text{ é a diferença de}$$

densidade entre o material magnético e o líquido carreador, ρ_s é a densidade da fase sólida e aceleração gravitacional g . Em meio aquoso e considerando o material como por exemplo, a maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que possui densidade (ρ) de ordem de 5 g/cm^3 , seria necessário um diâmetro entre 10 a 15 nm para equilibrar o efeito gravitacional pela agitação térmica.

1.2.2 Interações Atrativas de van der Waals

Em soluções coloidais, as partículas são submetidas às interações de van der Waals (Forças de Keeson, Debye e London), que tendem a desestabilizar o sistema. Estas forças podem ser repulsivas em determinadas situações, mas no caso dos nanocoloides magnéticos serão sempre atrativas, pois as partículas são de mesma natureza. A energia de interação de van der Waals entre duas partículas esféricas

idênticas de diâmetro d e na qual a distância centro a centro é r , normalizada pela energia de agitação térmica $k_B T$, é dada pela relação:

$$\frac{U_{vw}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left[\frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right] \quad (1)$$

Onde é $\alpha = \frac{2r}{d}$ e a constante de proporcionalidade A , chamada de constante de Hamaker cuja a magnitude varia geralmente entre $(0,4 \text{ e } 4,0) \times 10^{-19}$ J, para fases condensadas^{25,26}, e a energia de interação apresenta magnitude consideravelmente grande a curtas distâncias entre partículas (acima de $k_B T$ mesmo para NPs com 20 nm de raio e distanciadas em 10 nm).²⁷

1.2.3. Interações entre Dipolos Magnéticos

Diferente de dispersões coloidais convencionais, no caso dos ferrofluidos, existem interações dipolares magnéticas, como mencionado anteriormente. Isso ocorre em razão de que cada partícula pode ser considerada como um pequeno dipolo permanente, sendo assim, há um momento magnético $\mu = m_s V$, onde m_s é a magnetização de saturação da nanopartícula e V o volume. Estas interações dipolares magnéticas são dependentes da orientação relativa dos respectivos momentos.

Considerando duas partículas esféricas idênticas, portando com dipolos μ_1 e μ_2 e separadas por uma distância \vec{r} (figura 2), o potencial de interação dipolar magnético normalizado pela energia de agitação térmica $k_B T$ será dado por:²⁸

$$\frac{U_{Mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma}{4\pi} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi) \quad (2)$$

onde θ_1 é o ângulo entre $\vec{\mu}_1$ e \vec{r}_1 , θ_2 o ângulo entre $\vec{\mu}_2$ e \vec{r}_2 , e φ o ângulo azimutal entre os momentos magnéticos. Por fim, $\gamma = \frac{\mu_0}{k_B T} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$ ^{29,30} é o parâmetro que caracteriza o acoplamento magnético, e μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

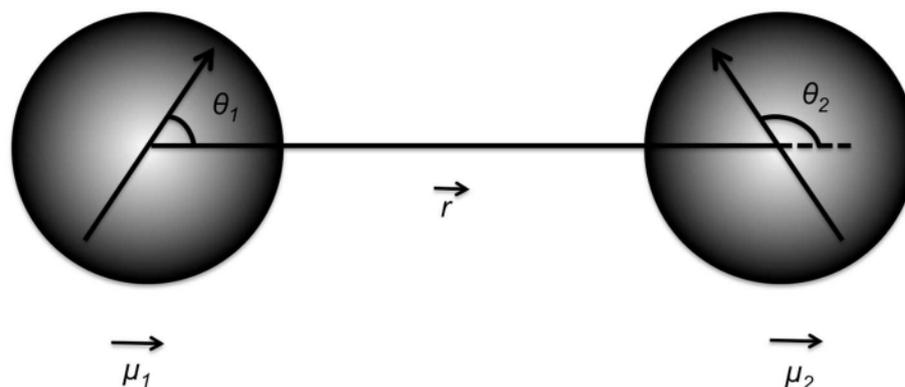


Figura 2: Interação dipolar magnética e a representação dos momentos magnéticos associados a partículas distintas

Calculando-se a média global da interação dipolar em todas as direções no espaço, encontram-se as seguintes expressões, nos casos limites de acoplamento magnético³¹:

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

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

Estes acoplamentos têm uma grande influência do tamanho das partículas em uma razão de $\gamma \propto D^6$ se $D^6 \propto 1/r^3$. No caso de acoplamento fraco, os dipolos giram livremente variando com a distância, da mesma maneira que a interação de van der Waals ($-1/r^6$) apresentando dessa forma uma interação isotrópica. Por outro lado, no caso de acoplamento forte, o alcance da ação aumenta consistentemente ($-1/r^3$) gerando uma interação anisotrópica.³²

1.2.4. Interações repulsivas

Em uma dispersão coloidal é necessário contrabalançar as atrações anteriormente discutidas com componentes de interações repulsivas para que atinja a estabilidade. Quando as nanopartículas estão carregadas na superfície, um potencial de repulsão eletrostática contribui para a estabilidade da suspensão. Dessa forma, a distribuição dos íons no meio não é homogênea, aumentando a concentração dos contra-íons na proximidade da superfície.

Por essa razão, é possível distinguir duas camadas hidrodinâmicas (figura 3): a camada de Stern e a camada Difusa que formam a dupla camada elétrica.

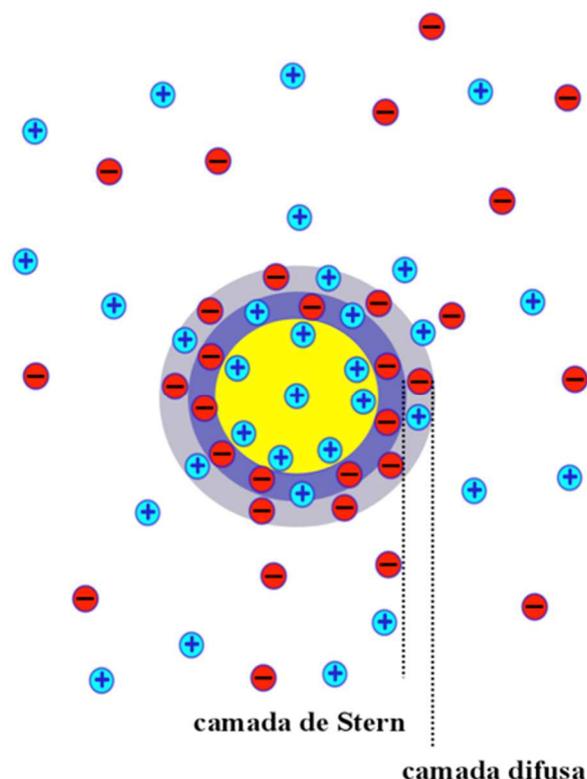


Figura 3: Esquema de dupla camada elétrica de uma partícula coloidal carregada positivamente em suspensão em um eletrólito

A primeira é a camada de Stern ou de Helmholtz, que está subdividida em duas partes: uma parte com alguns contra-íons adsorvidos na interface da partícula compondo o plano interno e uma segunda subcamada de hidratação também contendo contra-íons formando o plano externo de Helmholtz.

Quando outros contra-íons presentes no meio são atraídos para a camada de Stern, é gerado um equilíbrio dinâmico dando origem a uma segunda camada, a Dupla Camada Elétrica Difusa ou camada de Gouy. Nesta camada, a distribuição de contra-íons resulta do equilíbrio entre a atração na direção da superfície carregada e o movimento browniano. A energia resultante da interação entre as duplas camadas elétricas das partículas pode ser determinada solucionando a equação de Poisson-Boltzmann para o caso unidimensional descrita abaixo:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{ez\rho}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \quad (3)$$

onde ψ é o potencial eletrostático, ρ a densidade total de contra-íons e ε_0 é a constante de permissividade do vácuo e ε_r é a permissividade relativa ao meio. Para uma densidade $\rho = \sum_i \rho_i z_i e$, onde z_i é a carga por unidade de volume, podemos reescrever a equação como:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sum_i z_i \rho_{i\infty} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right) \quad (4)$$

Esta equação diferencial de segunda ordem é aplicável somente para poucas condições de contorno (superfície plana), e a partir dela é possível determinar o potencial eletrostático ψ , e por conseguinte, o campo elétrico $\vec{E} = -\nabla\psi$, bem como a densidade de contra-íons ρ na superfície ou na dispersão. Vale ressaltar, que a equação de Poisson-Boltzmann é válida somente em aproximações de campo médio, ou seja, em sistemas caracterizados por superfícies fracamente carregadas, altas temperaturas e valência pequena de contra-íons.³³

Os colóides magnéticos podem, dessa forma, serem estabilizados pela introdução de uma repulsão estérica, com o revestimento dos grãos por um material de grande estrutura que impeça a sua aproximação e por repulsão eletrostática resultante da densidade superficial de carga elétrica presente nas nanopartículas.

Essa atmosfera iônica ao redor da partícula é denominada dupla camada elétrica e sua espessura característica é dada pelo comprimento de Debye (κ^{-1}) representado por:

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{2 N_A e^2 I} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

onde κ^{-1} é o comprimento de Debye que corresponde à distância necessária para o potencial decair em $1/e$ e está relacionado à espessura da dupla camada elétrica difusa. Esse parâmetro pode ser escrito em função da força iônica (I): $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$, onde c_i é o número de íons pontuais i de cargas z_i por unidade de volume, N_a é a

constante de Avogadro, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e ϵ_r é a permissividade relativa ao meio. Vale ressaltar que um aumento na força iônica provoca uma diminuição dessa camada pela blindagem adicional do potencial. Este efeito também ocorre quando se reduz a temperatura promovendo uma diminuição do comprimento devido à concentração da energia térmica.

Além da repulsão eletrostática, temos também a repulsão estérica entre as partículas ou moléculas. Esse tipo de interação surge por causa da superposição das nuvens eletrônicas em distâncias interatômicas. Para descrever essas repulsões utiliza-se funções empíricas de potencial, como por exemplo o potencial de esferas rígidas. Os coloides magnéticos podem, dessa forma, serem estabilizados pela introdução de uma repulsão estérica, como o revestimento dos grãos por um material de grande estrutura que impeça a sua aproximação e por repulsão eletrostática resultante da densidade superficial de carga elétrica presente nas nanopartículas. Essa repulsão estérica não pode ser representada por uma simples função de potencial, mas é descrita pela soma dos termos atrativos e repulsivos representado comumente pelo potencial de Lennard-Jones.

$$\omega(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (6)$$

Onde σ é a distância na qual o potencial torna-se 0, r é a distância intermolecular entre os centros de massa e ϵ é o poço de potencial (mínimo de energia).

No caso de partículas sólidas, este tipo de interação pode ser alcançada adsorvendo na superfície da mesma um agente tensoativo constituído de uma longa cadeia hidrofóbica com uma extremidade hidrofílica ou um polímero funcionalizado. A camada de ligantes impede que as partículas se aproximem muito ao ponto de as distâncias desfavorecerem as interações atrativas que conduzem à aglomeração.

A natureza desses tensoativos é um parâmetro importante para a estabilidade das dispersões coloidais e a adsorção deles na superfície das partículas é regida pelas propriedades ácido-base do sólido e as moléculas³⁴. O fenômeno de adsorção é eletrostático, mas a estabilização da dispersão ocorre pelas cadeias hidrofóbicas dos tensoativos, e esta é estérica. Desse modo, os aspectos estéricos e eletrostáticos ocorrem simultaneamente.

Nos ferrofluidos, as atrações dependem do material constituinte das partículas enquanto a intensidade das repulsões decorrem das condições físico-químicas do colóide como: o pH modifica a carga da superfície influenciando o equilíbrio ácido-base existente entre a superfície e a solução e a força iônica que controla a blindagem da repulsão. O controle destes dois parâmetros permite uma repulsão eficaz, equilibrando as atrações e obtendo uma solução coloidal estável.

1.2.5. Teoria x-DLVO para fluidos magnéticos.

A estabilidade de um sistema coloidal depende diretamente de um complexo balanço das forças atrativas e repulsivas. Em geral, as forças de van der Waals atraem as nanopartículas e favorecem a formação de agregados que desestabilizam a dispersão. Para equilibrar esta força, a interação repulsiva de longo alcance entre partículas coloidais é interposta pelo carregamento de suas superfícies em solventes polares. A interação global entre duas superfícies iguais e carregadas em meio eletrolítico pode ser descrita pela teoria DLVO desenvolvida há mais de 50 anos por Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek.^{35,36,37}

Essa teoria avalia as interações entre partículas por meio de um potencial de par que inclui essas interações repulsiva eletrostática, resultante da superposição das duplas camadas elétricas difusas das partículas e atrativa de van der Waals. Dessa forma, o potencial repulsivo está relacionado ao comprimento de Debye (D_L), que delimita a extensão da parte difusa da dupla camada elétrica.

Entretanto, no caso dos colóides magnéticos é imprescindível considerar também a interação dipola magnética, por essa razão, é necessário adicionar à teoria DLVO um acoplamento magnético fraco obtendo assim um perfil típico de potencial total de interação de par (x-DLVO) calculado e representado na figura 4.

Esse potencial de interação apresenta um mínimo primário, uma barreira de potencial intensa (que confirma a existência de uma repulsão eficaz que impede a agregação das partículas no mínimo primário) e um mínimo secundário bastante profundo.

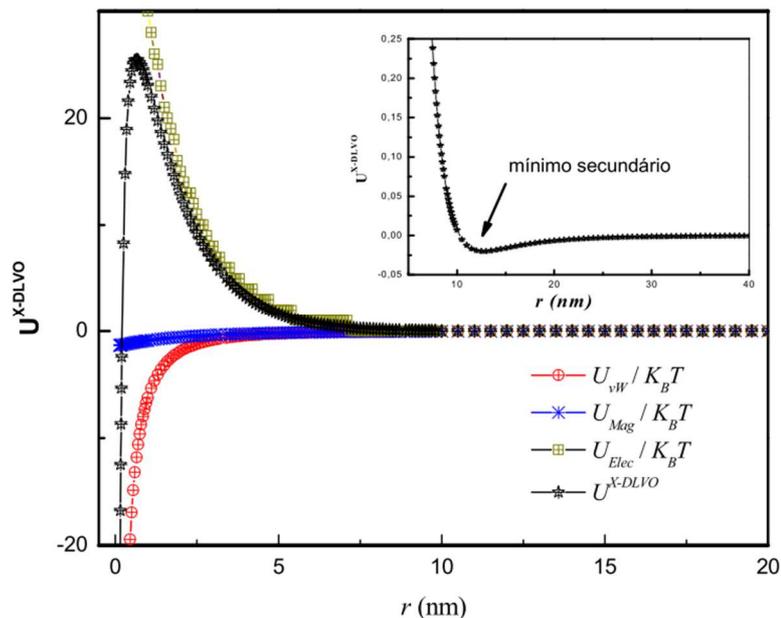


Figura 4: Potencial de interação de par envolvido em colóides magnéticos, a base de nanopartículas de ferrita com diâmetro médio de 10 nm e pH igual a 2.³⁸

Para a obtenção de colóides estáveis é necessário que a barreira de potencial seja suficientemente alta. De fato, desde que a altura da barreira se torne da ordem de alguns $k_B T$, as flutuações térmicas são suficientes para vencer a barreira e desestabilizar o colóide que floclula no mínimo primário. Essa altura depende de vários parâmetros: em relação a interação eletrostática, é o pH que fixa o valor do potencial de superfície e a força iônica que controla a “blindagem” deste potencial, mais ainda é necessário levar em conta as interações atrativas que dependem dentre outros do tamanho e do material.

Nos ferrofluidos usuais, o pH é fixado entre 2 e 2,5, a força iônica é inferior a 10^{-2} mol/L. Essas condições garantem geralmente uma altura de barreira máxima, as superfícies das partículas sendo saturadas em carga e a blindagem suficientemente pequena para garantir uma repulsão eficaz.

Os sistemas coloidais em meios aquosos, de maneira geral, são governados pelo equilíbrio entre as forças atrativas (van der Waals e dipolar magnética) e as forças repulsivas (eletrostático e estérico) e bem descrito por teorias clássicas tais como a DLVO como já discutido nesse capítulo. Entretanto, quando o próprio solvente é composto exclusivamente de íons ou moléculas carregadas como os líquidos iônicos ou os DES, o papel de eletrostática não é fácil avaliar. Teorias clássicas, como a

equação de Poisson-Boltzmann não conseguem explicar o comportamento desses novos solventes, porque até mesmo algumas propriedades físicas como a constante dielétrica ou a força iônica são difíceis de definir.

Dentre os objetivos deste trabalho está o de compreender os parâmetros físico-químicos que podem controlar a estabilidade coloidal nestes meios, e como eles podem ser ajustados dependendo da aplicação final desejada.

1.3 Nanocoloides magnéticos, aspectos gerais.

Líquidos magnéticos ou ferrofluidos são, portanto dispersões coloidais de partículas magnéticas nanométricas. As suas propriedades resultam da combinação das características de um fluido, como por exemplo, o estado macroscópico e a ordem local da dispersão e com as características individuais e/ou interativas dos nanocristais magnéticos.⁴

A primeira tentativa de preparação de um fluido magnético ocorreu utilizando um processo de moagem de blocos sólidos de ferro, as partículas micrométricas que eram dispersas diretamente em água. Entretanto, o colóide obtido a partir desse procedimento não era estável em razão do tamanho das partículas e da oxidação do ferro. Outros estudos realizados já na década de 1930^{39,40}, utilizando o mesmo método de moagem, tentaram preparar a partir de partículas de magnetita (Fe_3O_4) um ferrofluido aquoso, mas esse material também não era estável devido ao tamanho ainda muito grande dos grãos.

A partir da década de 1960, a Agência Espacial Norte Americana (NASA) passou a desenvolver ferrofluidos com o objetivo de aperfeiçoar o controle de fluxos de líquidos no espaço utilizando o método “top down”,⁴ que consistia na moagem de um material magnético maciço, em geral magnetita, em larga escala até a escala nanométrica na presença de surfactantes para em seguida ser solubilizado em um meio apolar. Este método, entretanto, era muito lento e dispendioso, e os fluidos magnéticos não eram estáveis por um longo período. A produção de ferrofluidos estáveis só foi conseguida algumas décadas depois com o aumento da tecnologia dos processos de obtenção das partículas, de tamanhos nanométricos, e a utilização de novos procedimentos de peptização.

Com o avanço das pesquisas sobre os métodos de preparação de NPs magnéticas, na década de 1980 foi introduzido um método químico de condensação de cátions metálicos para elaboração de ferritas magnéticas (método bottom-up)⁴¹, na qual as nanopartículas são quimicamente sintetizadas e dispersas em um meio aquoso. Neste caso, as superfícies das mesmas são ricas em sítios metálicos hidratados capazes de trocar prótons com a dispersão, podendo gerar uma densidade de carga negativa, segundo o pH do meio. Forças de caráter repulsivo entre as partículas são geradas a partir dessas cargas evitando agregação entre elas e permitindo a formação de uma dupla camada elétrica. Esta nova classe de fluidos magnéticos recebe o nome de Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF)⁴² Os fluidos magnéticos elaborados e estudados neste trabalho foram obtidos utilizando-se essa metodologia do tipo “bottom-up”.⁴³

As aplicações utilizando o ferrofluido são inúmeras e em diversas áreas. Entre elas destaca-se a biomédica que vem apresentando grande desenvolvimento em aplicações do tipo teranósticas, como por exemplo, no tratamento de doenças como o câncer, na hibridização de DNS e na separação de células.^{44,45,46,47,48} Além disso, também cabe destaque às aplicações tecnológicas, como por exemplo em transmissores de calor, gravações magnéticas, semicondutores, amortecedores, autofalantes, selos e etc...⁵⁸⁻⁶¹

Devido à sua versatilidade e potencialidade para diversos tipos de aplicações é que escolhemos neste trabalho os ferrofluidos para os estudos que serão abordados na sequência. Primeiramente, as nanopartículas elaboradas neste trabalho foram sintetizadas utilizando a coprecipitação hidrotérmica a 100 °C para as ferritas do tipo core/shell e em temperatura ambiente para a maguemita. Os detalhes da elaboração das nanopartículas magnéticas bem como o modelo químico core/shell serão descritos no próximo capítulo. Por meio do controle dos parâmetros de síntese é possível produzir partículas magnéticas, cristalinas e com diâmetros entre 3 e 20 nm.

Os coloides magnéticos obtidos possuem geralmente pH fortemente ácidos e não são funcionalizados inicialmente, ou seja, com uma camada superficial sem nenhum aditivo. Em virtude de as nanopartículas apresentarem elementos tóxicos em sua composição, para que elas dêem origem a um coloide magnético biocompatível, é necessário que elas sejam recobertas por ligantes específicos, estáveis, orgânicos ou inorgânicos, como por exemplo: poliésteres sintéticos, polietilenoimina,

polietilenoglicol, citratos, tartaratos e etc...⁵³

Um outro método que pode ser aplicado após a funcionalização da partícula é a sua dispersão em diferentes tipos de solventes, dependendo do tipo de aplicação pretendida. Dentre os inúmeros tipos de solventes, podemos destacar os Solventes Eutéticos Extremos, do inglês Deep Eutetic Solventes (DES) conhecidos por líquidos “verdes” devido à sua versatilidade em diversas aplicações, mais notadamente àquelas relacionadas à questões ambientais. Uma descrição detalhada das suas propriedades será abordada posteriormente.

Neste contexto, a escolha das nanopartículas a serem sintetizadas é de suma importância. Destacamos aqui e justificamos a escolha de ferritas mistas para o processo de síntese.

Em comparação com as ferritas simples, as ferritas mistas apresentam propriedades magnéticas diferenciadas e muitas vezes intermediárias ampliando assim as possibilidades de aplicações biomédicas e tecnológicas.⁵⁴ Além disso essas ferritas são fáceis de serem sintetizadas, possuem baixa toxicidade, e são quimicamente e fisicamente estáveis. A substituição de um determinado metal divalente por um outro, em ferritas mistas pode ajudar no controle de propriedades magnéticas. Um exemplo é o feito causado a anisotropia magnética quando se substitui um material magnético “duro” por um “mole”, o que pode aumentar ou diminuir a magnetização de saturação e a Temperatura de Curie^a.⁵⁵

Mais especificamente, dentre as aplicações biomédicas, destaca-se a conversão de energia eletromagnética em calor, efeito magnetocalórico, que tem utilização nos modernos e promissores tratamentos terapêuticos por hipertermia. Essa terapia alternativa no tratamento de câncer é conhecida como terapia de hipertermia fluído magnético (MFH).

Ao serem expostas a um campo magnético AC as nanopartículas alinham seus momentos magnéticos com o campo, promovendo um aumento de energia que é dissipada após a relaxação desses momentos quando o campo é retirado, gerando um aumento de temperatura capaz de destruir as células enfermas. Essa dissipação de calor pode ser devida à rotação da partícula magnética inteira ao redor da

^a Temperatura crítica acima da qual materiais ferromagnéticos tornam-se paramagnéticos, ou seja, perdem suas propriedades magnéticas originais intrínsecas

vizinhança líquida (relaxação Browniana) e/ou à rotação do momento magnético no núcleo magnético (relaxação de Néel), provocando um aumento de temperatura local e gerando danos ou a destruição das células do câncer.

Como resultado, um calor equivalente às perdas magnéticas será dissipado localmente no tecido tratado, que tem eficiência $P/(H_{AC} \cdot f)$, sendo P uma taxa de dissipação de energia específica por unidade de massa de nanopartículas, chamada de índice SLP (sigla do inglês – Specific Loss Power, traduzido livremente como Perdas de Potência Específica), H_{AC} o campo magnético aplicado com a frequência f .⁵⁶

Coppola²², em seu trabalho, investigou propriedades como magnetização e anisotropia das ferritas mistas zinco/cobalto a partir da variação da proporção entre os metais divalente. Além disso, foram determinados os índices de SLP de cada amostra em razão dessa propriedade estar diretamente relacionada com a magnetização do material e esses resultados são apresentados na figura 5.

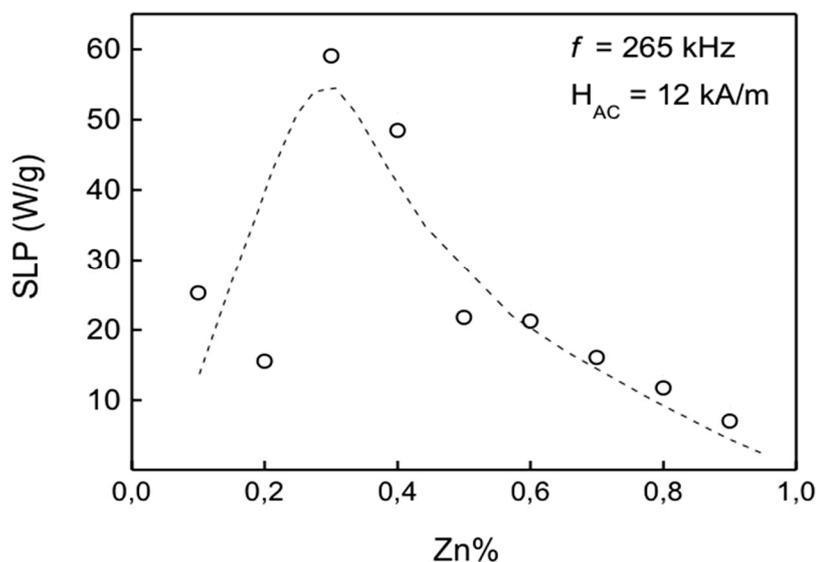


Figura 5: Resultado do ensaio de hipertermia das amostras de zinco/cobalto $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$. A figura mostra como SLP à frequência e x a fração de Zn na amostra.²²

Neste contexto, em razão dessas propriedades modulares e de grande interesse do ponto de vista das aplicações biotecnológicas foram selecionadas duas frações de

ferritas mistas de Zinco/Cobalto para serem dispersadas no DES. A primeira fração escolhida é a que apresenta o maior valor de índice SLP com um fator de 30% de zinco em sua estrutura e nome de ZC3 – $Zn_{0,3}Co_{0,7}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$, e uma segunda fração com um valor mais baixo de SLP com um fator de 70% de Zinco e o nome ZC7 - $Zn_{0,7}Co_{0,3}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$.

1.4 Os Solventes Eutéticos Extremos (DESS)

1.4.1 DES como meio de dispersão em Sistemas Coloidais: O estado da arte

Esse novo solvente chamando de DES é uma mistura eutética entre dois ou mais componentes caracterizada pela temperatura de fusão muito mais baixa do que a dos componentes individuais, como pode ser observado na figura 6.¹⁸

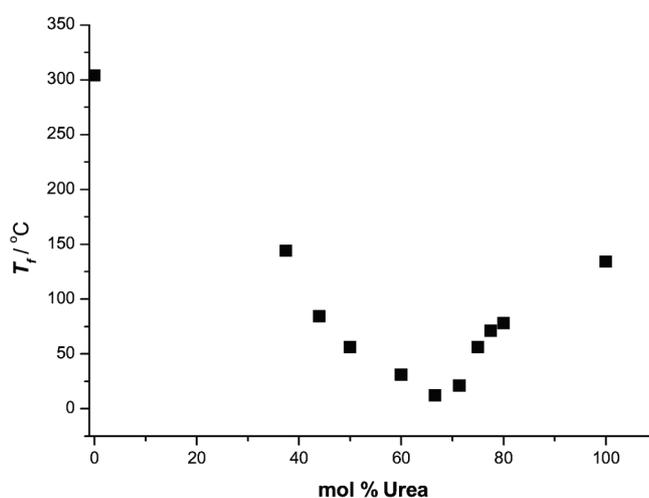


Figura 6: Ponto de fusão da mistura cloreto de colina/ureia em função da composição.¹⁸

Esses solventes são similares aos líquidos iônicos e representam uma alternativa em razão de eles apresentarem numerosas vantagens.⁶⁶

Os líquidos iônicos (LI) são solventes constituídos apenas de íons, mas com fraca interação interiônica, baixa energia de rede e baixos pontos de fusão (próximo da temperatura ambiente). Estes vêm atraindo grande atenção devido a propriedades especiais como baixa pressão de vapor e alta estabilidade térmica, neste contexto,

vêm sendo listados como candidatos a solventes “verdes” na substituição de solventes orgânicos tradicionais. De fato, os esforços no desenvolvimento de líquidos iônicos estão focalizados na combinação de cátions orgânicos (em geral piridínio e imidazólio) com uma variedade de ânions.⁵⁸ Entretanto, a qualidade “verde” destes materiais vem sendo contestada, com ênfase em sua possível toxicidade no meio e a muito baixa biodegradabilidade.⁵⁹ Visando superar estas dificuldades, e aproveitar as vantagens dos LI, solventes eutéticos extremos à base de sais do íon colina (hidroxi-etil-trimetilamonio) e ureia vêm sendo obtidos.

De fato, esses solventes são complexos moleculares formados entre sais de amônio quaternário e moléculas formadoras de ligação de hidrogênio como aminas, amidas, álcoois ou ácidos carboxílicos, ambos com alta temperatura de fusão. Na mistura, essa temperatura é consideravelmente menor em comparação ao ponto de fusão dos componentes individuais, isso ocorre devido à carga deslocalizada resultante da ligação entre o ânion e o fragmento que faz a ligação de hidrogênio.^{60,61}

Um dos compostos mais utilizados para a formação desses DESs é o cloreto de colina (ChCl). O ChCl é um sal de amônio quaternário barato, biodegradável e não tóxico que pode ser extraído de biomassa ou facilmente sintetizado a partir de reservas fósseis.¹⁵

Os DESs derivados de ChCl oferecem grandes vantagens como baixo custo, inercia química em relação a água, fácil preparação, pois são obtidos a partir de uma simples mistura de dois componentes e a maior parte dos DESs são biodegradáveis, biocompatíveis e não tóxicos. As propriedades físico-químicas desses solventes são muito próximas das dos líquidos iônicos comuns, por essa razão, os DESs derivados de ChCl também são chamados de “líquidos iônicos” biocompatíveis em alguns estudos.¹⁵

Além disso, esse solvente considerado verde, apresenta outras propriedades interessantes, alta viscosidade, baixa pressão de vapor e alta estabilidade térmica.⁶² Em razão de numerosas vantagens esse solvente tem sido utilizado em diversos estudos e aplicações, em grande parte visando aplicações ambientais e biomédicas.

Capítulo 2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Nesta seção estão listados os reagentes utilizados para a elaboração dos nanocolóides investigados neste trabalho, sendo ferrofluidos baseados em NPs de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ferritas do tipo core-shell: de cobalto ($\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e mista de zinco/cobalto ($\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4 @ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) estabilizados e em água e em DES. Além disso cabe destacar que os produtos químicos presentes nesse trabalho possuem grau de pureza comercial.

Solventes: Acetona (grau técnico, VWR). Dietil-éter (99,8% puro, AnalR Normapur).

Sais: Citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{Cit}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich). Cloreto férrico ($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec). Nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Vetec). Nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec). Cloreto de zinco ($\text{ZnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, Vetec). Cloreto de Colina ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClNO}$, Sigma-Aldrich) Tartarato de sódio, Ureia, Laponita.

Ácidos: Nítrico (HNO_3 , 65% solução em água, VWR). Clorídrico (HCl , 37% solução em água, AnalR Normapur). Cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$, ACROS).

Bases: Hidróxido de tetrametilamônio ($(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 97%, Sigma-Aldrich e $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})$ 25% solução em água, Vetec). Hidróxido de sódio (NaOH , pastilhas, Prolabo).

A preparação de soluções aquosas foi realizada utilizando-se água do tipo I^b, obtida por sistema de purificação MAXIMA Elga.

Os FF's precursores, baseados em nanopartículas de maguemitas e ferritas de cobalto core-shell dispersas em solução ácida aquosa, foram sintetizados no laboratório PHENIX (UPMC Paris VI), já os FF's baseados em ferritas mistas zinco/cobalto core-shell também em solução ácida aquosa foram elaborados no laboratório GFC/UnB ambas de acordo com os procedimentos descritos na seção 2.2.1. A síntese das nanopartículas de ferrita de cobalto em dispersão de laponita é descrita e discutida no capítulo 5.

^b De acordo com o NCCLS (National Committee for Clinical Laboratory Standards), água do tipo I apresenta condutividade elétrica menor que $0.1 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 25 °C.

2.2 Síntese de Ferrofluidos aquosos:

2.2.1 NPs de Maguemita e NPs de Ferritas Core-shell ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

As nanopartículas de maguemita utilizadas nesse trabalho foram sintetizadas pelo método de coprecipitação de cátions de íons metálicos seguindo duas etapas.^{41,63} Na primeira etapa desse processo, a mistura de soluções acidificadas de FeCl_2 e FeCl_3 é rapidamente adicionada em amônia, sob temperatura ambiente, para a precipitação de magnetita (Fe_3O_4). Após um período de 30 minutos de agitação vigorosa, o precipitado é lavado com água e acidificado com HNO_3 . Na segunda etapa desse método as partículas de magnetita são intencionalmente oxidadas a maguemita com o agente oxidante $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ que é adicionado ao sistema a uma temperatura de 80°C e o aquecimento é mantido durante 15 minutos. Após essa etapa, as partículas de óxido de ferro são lavadas com acetona e éter etílico e, finalmente, dispersas em solução aquosa de HNO_3 em pH aproximadamente 2.

A elaboração das nanopartículas do tipo core-shell também segue duas etapas como o processo anterior. Na etapa de coprecipitação hidrotérmica (solução em ebulição) em meio alcalino, ou etapa 1 (ver **Erro! Fonte de referência não encontrada.**), ocorre a condensação química de misturas de cátions divalentes M^{+2} e de Fe^{+3} em meio alcalino e é possível obter³⁴ nanopartículas de ferrita, MFe_2O_4 , com $\text{M}^{+2} = \text{Mn}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Cu}^{+2}$ e Zn^{+2} . O balanço global da síntese química é:



Ao término da etapa 1, obtém-se nanopartículas em forma de precipitado. Entretanto nesse estágio sua estabilização ainda não é possível por causa da alta força iônica presente no seio da dispersão. Desta forma é preciso remover o excesso de co-íons e contra-íons do meio, o que é feito pela lavagem das partículas com água, reduzindo-se ao máximo o volume de sobrenadante. Após esta etapa, o sistema é acidificado com ácido nítrico (HNO_3) 2 mol/L e deixado em repouso por 12 horas, em média (etapa 2^a)⁶⁴.

Após a etapa 2^a, as partículas são carregadas positivamente, apesar de não poderem ser dispersas em meio ácido, por serem termodinamicamente instáveis, isto

é, degradam-se facilmente com o tempo. A prevenção do ataque ácido às nanopartículas é alcançada na etapa 2b por meio de um método empírico, no qual a dispersão coloidal magnética é fervida a 100° C na presença de uma solução de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), por aproximadamente 15 minutos⁶⁵.

Posteriormente a etapa 2b, nota-se a impossibilidade de se peptizar as partículas devido a uma alta força iônica, assim realiza-se a lavagens com a mistura acetona/água a fim de controlar a força iônica de modo a permitir a dispersão dos nanogrãos dentro de uma solução de pH aproximadamente 2 (etapa 3).

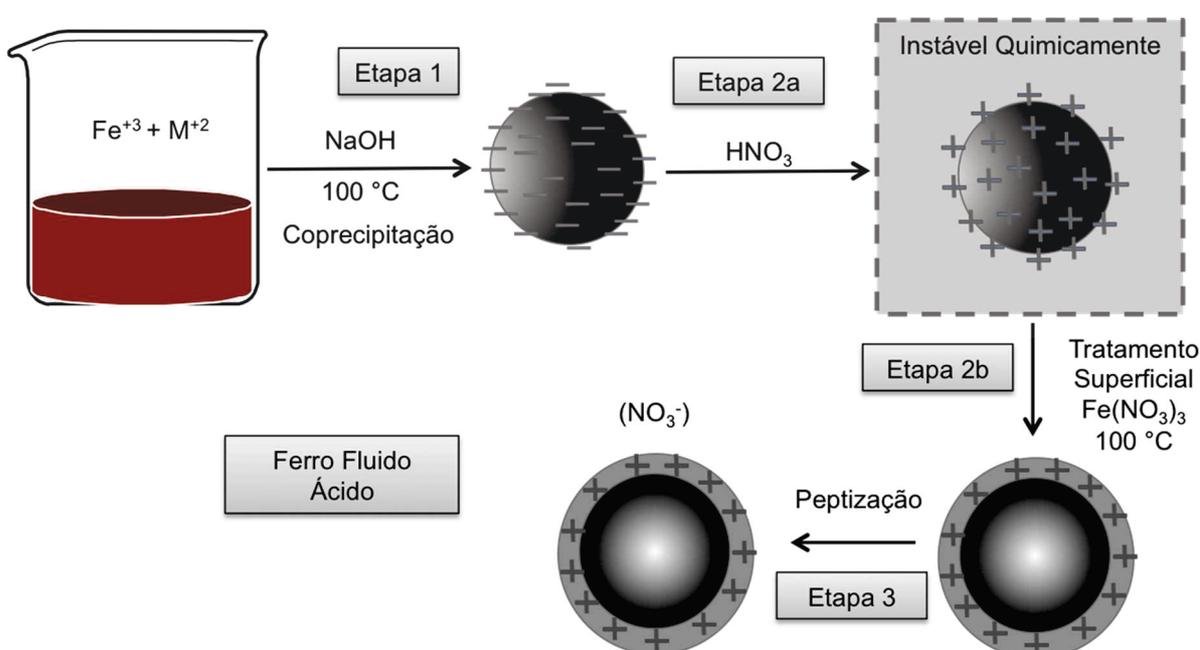


Figura 7: Diagrama esquemático da síntese de um fluido magnético.

2.2.2 Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (EAA)

O método se baseia na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas, não-excitadas, em estado gasoso em um comprimento de onda (λ) específico. Essa técnica analítica é capaz de determinar a concentração de elementos metálicos em baixas concentrações em amostras na forma de solução.

Uma lâmpada, contendo um cátodo oco do mesmo elemento a ser analisado é ligada a uma fonte de energia. Quando a corrente elétrica excita o cátodo, um feixe

de luz é emitido em uma frequência específica. Este feixe de luz passa através de um queimador cuja temperatura é muito alta e necessária para atomizar a solução a ser dosada. Dessa forma, os átomos do mesmo elemento da lâmpada de catodo oco absorvem uma fração da intensidade incidente em certa região da chama, de acordo com a quantidade de amostra vaporizada e atomizada no queimador. A partir de uma curva de calibração, da absorbância em função da concentração, previamente estabelecida com soluções padrões do elemento em questão, pode-se determinar sua concentração até então desconhecida na amostra.⁶⁶

As amostras de ferrofluido deste trabalho foram analisadas por essa técnica para a determinação da concentração das espécies metálicas. Para isso utilizou-se o equipamento *Termo Scientific*[®], modelo *S Series AA Spectrometer*, equipado com lâmpadas próprias para determinar ferro, zinco e cobalto. Foram escolhidas as seguintes raias para evitar efeitos de interferência: para o Ferro 248,3 nm no caso da maguemita, Ferro 372,0 nm, Cobalto 240,7 nm e Zn 213,9 nm no caso das ferritas mistas e ferritas de cobalto. A chama utilizada para a atomização foi obtida pela mistura dos gases ar e acetileno. As amostras foram digeridas com ácido clorídrico concentrado (HCl 37%) e diluídas de forma que as concentrações previamente estimadas estivessem dentro da faixa linear de absorção de cada elemento analisado.

A partir das curvas de calibração, o software do equipamento (*Solaar*) nos fornece as concentrações em ppm (partes por milhão) dos metais que formam as amostras analisadas. Levando em consideração a massa molar de cada elemento, é calculado a concentração total dos metais em solução a ser expressa por sua molaridade. Todavia, em uma dispersão coloidal a concentração é expressa por sua relação com a fração volumétrica (ϕ). No caso das ferritas mistas e de cobalto a fração volumétrica será discutida na seção 2.2.3.

No caso da maguemita, a fração volumétrica é expressa a partir da massa molar ($M_{\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3}$) e da densidade molar ($\rho_{\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3}^M$) e é expressa⁶⁶ como:

$$\phi(\%) = \frac{M_{\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3}}{\rho_{\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3}^M} \times [\text{Fe}] \quad (8)$$

2.2.3 Modelo núcleo-superfície de composição química: Cálculo da fração volumétrica

A concentração dos ferrofluidos é expressa em função de sua fração volumétrica ϕ , que relaciona o volume das nanopartículas e o volume da dispersão:

$$\phi = \frac{\sum V_P}{V_{FF}} \quad (9)$$

sendo V_P , o volume das nanopartículas e V_{FF} , o volume total do colóide. O resultado da razão acima é um número que determina a quantidade de soluto na solução. Para o caso das nanopartículas aqui estudadas, a composição química pode ser determinada por métodos de dosagem química tradicionais, como foi abordado na seção 2.2.2.

Os colóides formados por partículas homogêneas, cuja a composição é bem determinada, como é o caso da maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a fração volumétrica pode ser obtida por meio de dosagens químicas associadas aos valores tabelados de densidade absoluta do material que forma a partícula. Já no caso dos fluidos magnéticos com dupla camada elétrica, como é o caso das ferritas com metais divalente, o processo de peptização exige que as partículas sejam submetidas a um tratamento hidrotérmico de superfície com solução de nitrato férrico ocasionando um enriquecimento em ferro na composição da química da partícula.³⁸ Nesse sentido, a fração volumétrica é calculada considerando a nanopartícula como sendo formada por um núcleo de composição química relativa à estequiometria da ferrita de estrutura espinélio (MFe_2O_4), envolvido por uma camada superficial rica em ferro composta basicamente por óxido de ferro de mesma simetria do núcleo, neste caso, a única estrutura possível é a estrutura da maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).⁶⁵

Nestas circunstâncias, o diâmetro total da nanopartícula do tipo núcleo-superfície é dado pela soma do diâmetro do núcleo (D_c) mais duas vezes a espessura (e) da camada superficial.

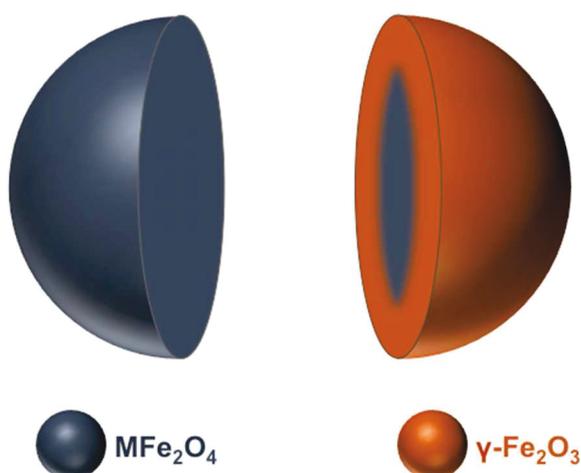


Figura 8: Modelo núcleo-superfície.

Nesse sentido, pode-se exprimir ϕ como uma soma das frações volumétricas, relativas ao núcleo e a camada superficial:

$$\phi = \phi_{\text{núcleo}} + \phi_{\text{superfície}} \quad (10)$$

De acordo com a composição estequiométrica de cada fase que compõe a partícula segundo o modelo, pode ser expresso em função da concentração molar dos íons metálicos ($[M]$ e $[Fe]$) e do volume molar (V_m) do material de cada fase³⁸:

$$\phi = [M]V_m^{\text{núcleo}} + \frac{[Fe] - 2[M]}{2}V_m^{\text{superfície}} \quad (11)$$

Em que $[M]$ e $\frac{[Fe] - 2[M]}{2}$ correspondem estequimetricamente às concentrações do núcleo e da superfície, respectivamente.

As concentrações molares dos íons são determinados por meio de dosagens químicas, no caso deste trabalho por espectroscopia de absorção atômica por chama, e os volumes molares dos materiais que compõem cada fase são encontrados na literatura.

Tabela 1: Volumes molares da maguemita, das ferritas de zinco e de cobalto.²⁶

Material	V_M (cm ³ /mol)
γ -Fe ₂ O ₃	32,00
ZnFe ₂ O ₄	44,73
CoFe ₂ O ₄	43,53

2.2.4 Caracterização morfológica e determinação da polidispersão em tamanho das partículas

As informações a respeito da morfologia, distribuição em tamanho e da estrutura cristalina das partículas foram obtidas a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A principal vantagem da técnica em relação à Microscopia óptica convencional é o fato de se ter acesso à informação em escala nanométrica, com alta resolução, devido ao uso de um feixe eletrônico de alta energia.

Os experimentos de microscopia, para as amostras de ferritas de cobalto e ferritas mistas de zinco-cobalto sintetizadas em meio alcalino (NaOH 2 molar), foram realizados no *Laboratoire de Reactivite de Surface – LRS na Université Pierre et Marie Curie -UPMC (Paris/FR)*, com a utilização de um microscópio JEOL mod. JEM2010[®] operando em 200 keV com λ de 0,025 nm.

Para as amostras estudadas, o preparo foi feito da seguinte forma; uma gota diluída do fluido magnético em pH neutro é depositada e dispersa uma tela recoberta com uma rede de carbono e logo após a água é evaporada. Assim, uma fina camada de nanopartículas é formada sob o substrato, e como a amostra é inserida na linha de vácuo do feixe do equipamento, medidas em líquidos são inviáveis. Em seguida, os resultados obtidos para cada amostra são analisados com ajuda do programa ImageJ[®], que é uma ferramenta de processamento de imagens dedicado a todos os tipos de técnicas de Microscopia.

A partir das imagens é possível obter o diâmetro médio (d_0) e determinar a distribuição de tamanho da amostra. Dessa forma, utilizando o programa ImageJ[®], faz-se a contagem do diâmetro de uma amostragem de 200 a 500 nanopartículas (tomadas em diferentes micrografias da mesma amostra) não aglomeradas ou nanopartículas cujo limite do grão é visível. A partir dessa contagem, um histograma de tamanho das partículas é obtido e uma lei de distribuição pode ser deduzida. Os histogramas resultantes mostram que há um intervalo de diâmetro ao qual se concentra a maior parte das nanopartículas, caracterizando uma larga distribuição de tamanhos.

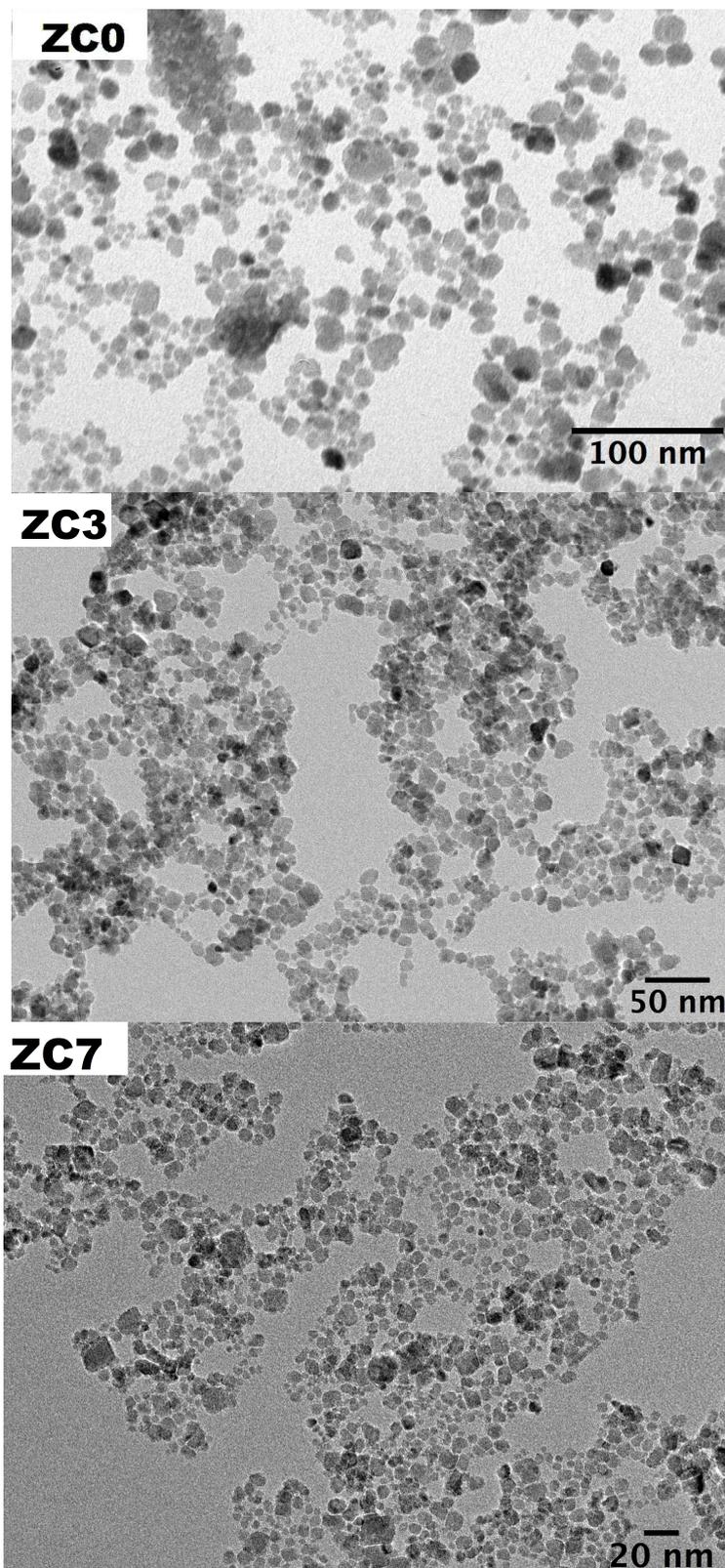


Figura 9: Imagens de micrografia obtida por meio da técnica de Microscopia MET, representando as amostras de ZC0 e das ferritas mistas ZC3 e ZC7^c.

^c As amostras ZC são do tipo ferritas mistas zinco/cobalto ($Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4 @ \gamma-Fe_2O_3$) onde em ZC3 o metal divalente correspondente a 30% de Zn e 70% de Co e em ZC7 30% de Co e 70% de Zn. A amostra ZC0 corresponde a ferrita de cobalto $CoFe_2O_4$ sem a presença de zinco.

Na figura 10 são apresentados os histogramas de tamanho correspondentes às amostras ZC0, ZC3 e ZC7. Esses histogramas foram ajustados por uma função de distribuição do tipo lognormal definida pela expressão:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma d}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \left(\ln \frac{d}{d_0}\right)^2\right] \quad (12)$$

onde d_0 é o diâmetro característico determinado por MET e o σ corresponde a largura característica da distribuição associada à polidispersão.

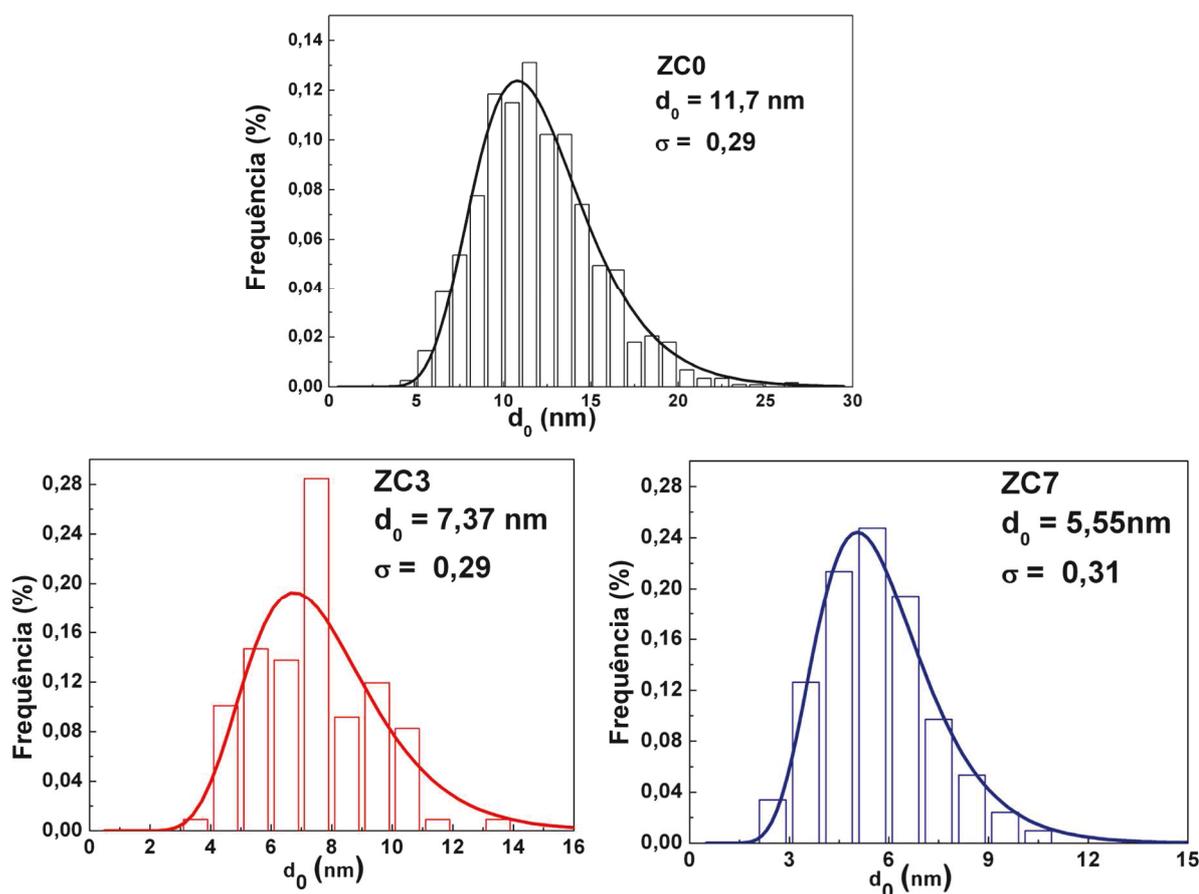


Figura 10: Histogramas normalizados da distribuição em tamanho das nanopartículas deduzidas a partir de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), para as amostras ZC0, ZC3 e ZC7.

Ainda é possível definir um diâmetro mais provável para a distribuição, dado por $d_{mp} = d_0 \exp(-\sigma^2)$ e o diâmetro médio $\langle d \rangle = d_0 \exp\left(-\frac{\sigma^2}{2}\right)$.

A tabela 2 apresenta as características estruturais das nanopartículas deduzidas das análises de microscopia eletrônica.

Tabela 2: Características estruturais das partículas deduzidas das análises de MET.

Material	d_o (nm)	σ	d_{mp} (nm)	$\langle d \rangle$ (nm)
ZC0	11,70	0,29	10,8	11,20
ZC3	7,37	0,29	6,77	7,07
ZC7	5,55	0,31	5,07	5,31

2.2.5 Medidas de Magnetometria a temperatura ambiente de Ferrofluidos

As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). Esse equipamento mede o momento magnético da amostra quando esta é sujeita a uma vibração perpendicular e a um campo de magnetização²⁹. Quando magnetizada, a amostra induz uma voltagem em uma bobina que é proporcional à magnetização M do material. Dessa forma, o instrumento registra uma curva de M em função do campo aplicado H .

Em amostras de ferrofluidos diluídos, em que as interações entre as partículas dispersas podem ser consideradas desprezíveis, o tamanho e a polidispersão das nanopartículas podem ser determinados por meio das medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado.

Para esses sistemas, em que não ocorrem formações de agregados na presença do campo magnético H , o formalismo clássico de Langevin de paramagnetismo pode ser usado para descrever a magnetização H da dispersão⁷⁰ sendo a curva ajustada utilizando a primeira equação de Langevin:

$$L(\xi, d) = \coth(\xi) - \frac{1}{\xi}, \text{ onde } \xi = \mu_0 \mu H / kT :$$

$$M(H) = m_s \phi \frac{\int d^3 L(\xi, d) P(d) Dd}{\int d^3 P(d) Dd} \quad (13)$$

onde m_s é a magnetização de saturação do material bulk (para $H \rightarrow \infty$) e pode ser

deduzida a partir da relação:

$$\frac{M_s}{\phi} = m_s \quad (14)$$

em que a fração volumétrica (ϕ) foi estabelecida a 1% como concentração apropriada para medidas VSM de ferrofluidos.

Enquanto isso, a distribuição em tamanho é caracterizada pela função lognormal $P(d)$ da equação 12 onde $\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$ e σ é o desvio padrão que caracteriza a polidispersão. A esta distribuição em tamanhos, são associados os momentos da distribuição definidos por:

$$\langle d^n \rangle = \int d^n P(d) Dd = d_0^n \exp \frac{n^2 \sigma^2}{2} \quad (15)$$

e o diâmetro mais provável, $d_{mp} = d_0 \exp(-\sigma^2)$.

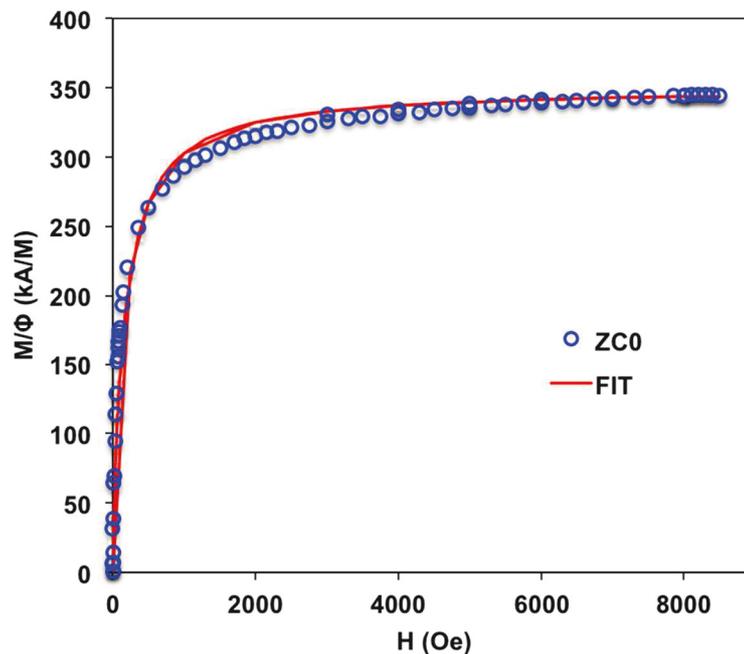


Figura 11: Curva típica de magnetização ajustada com o formalismo de Langevin para amostra ZC0.

A figura 11 apresenta o resultado típico para uma curva de magnetização a temperatura ambiente, obtida para a amostra ZC0 diluída. O traço contínuo representa

o melhor ajuste com a função de Langevin ponderada por uma distribuição log normal (equação 13). Verificamos que para todas amostras de fluidos magnéticos aquosos precursores utilizados neste trabalho, os tamanhos estão em bom acordo com valores determinados por MET, bem como podemos destacar os elevados valores da polidispersão encontrados, também por magnetização para as amostras.

Tabela 3: Parâmetros característicos do ajuste de Langevin

Material	m_s (kA/m)	d_{mag} (nm)	σ_{mag}	ϕ_s / ϕ_p
ZC0	350	9,5	0,35	0,25
ZC3	220	7,5	0,40	0,24
ZC7	170	6,8	0,40	0,38
Fe ₂ O ₃	380	9,7	0,35	-

2.3 Funcionalização da Superfície da Nanopartícula

A funcionalização das partículas de óxido de ferro torna possível obter fluidos magnéticos estáveis em meios neutros. Neste caso, as partículas são recobertas com ligantes que possuem funções químicas capazes de quimiossorver aos metais superficiais das partículas de ferrita, por exemplo a função carboxilato (COO-)⁷¹, via reação ácido-base de Lewis. Os sítios metálicos superficiais tendem a formar ligações covalentes coordenadas com grupos doadores de elétrons do ligante – ponte. Estes agentes comportam-se como bases de Brönsted, que ionizam diversas espécies em meio aquoso, cujas quantidades variam drasticamente com o pH.

A simples adsorção de moléculas às superfícies das partículas não é suficiente para a preparação do fluido. As moléculas adsorvidas devem ser do tipo polieletrólitos, ou seja, devem possuir mais de um grupo funcional, encarregados de fornecer cargas elétricas, através de equilíbrios químicos, na maioria dos casos do tipo ácido-base de Brönsted, a fim de peptizar as partículas em um meio escolhido. O modelo de peptização para polieletrólitos baseia-se principalmente na repulsão eletrostática entre as partículas, proveniente da densidade de cargas elétricas gerada pelo polieletrólito na superfície das partículas.

Neste trabalho serão empregadas moléculas de citrato e tartarato como ligantes (figura 12). O citrato possui três grupos carboxilatos enquanto o tartarato possui dois grupos em suas extremidades. Um desses grupos, referente à primeira constante de dissociação, será o grupo ligante à superfície da partícula e uma outra extremidade fornecerá a carga necessária para manutenção da estabilidade do fluídos.⁷²

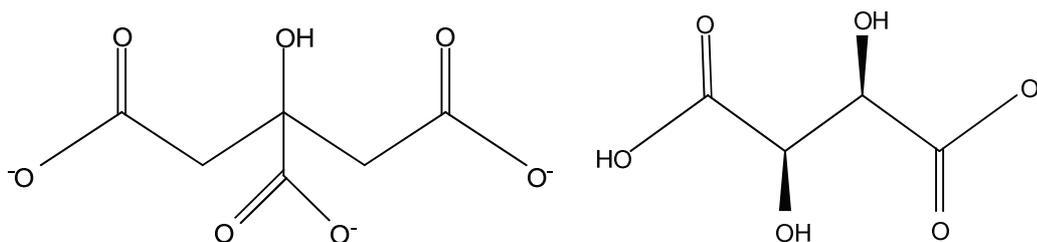


Figura 12: Ânion de Citrato e de Tartarato respectivamente.

A figura 13 pode ser simplificada através do mecanismo representado na equação abaixo, onde o ligante em nosso caso são as moléculas de tartarato demonstradas na figura 13 e as moléculas de citrato.

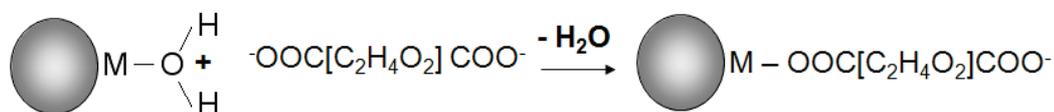


Figura 13: Reação de sorção do tartarato à superfície da partícula.



A superfície da partícula passa a ser carregada, nesse novo modelo, pelas extremidades das moléculas ligantes à superfície. Assim como verificado para os fluidos magnéticos estabilizados em meio ácido, espera-se que o modelo de peptização para as nanopartículas se baseie, principalmente, na repulsão eletrostática entre elas, proveniente da densidade de cargas elétricas gerada pelos eletrólitos dos ligantes na superfície das mesmas.

A complexação das nanopartículas com o ligante citrato ocorre adicionando uma quantidade de ácido cítrico (H_3Cit) a um determinado volume de ferrofluido ácido aquoso (HNO_3) respeitando a proporção^{31,73}:

$$\frac{n_{Cit^{-3}}}{n_{Fe}} = 0,1 \quad (17)$$

Esta relação corresponde ao máximo que a superfície pode ser revestida com citrato seja qual for o tamanho da nanopartícula. Após a adição do ácido cítrico, a mistura é agitada durante 30 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, o precipitado é lavado várias vezes com uma solução aquosa de ácido cítrico 0.02 mol.L^{-1} para garantir a eliminação dos íons nitrato do sistema. Nesse estágio, as partículas já estão adequadamente complexadas pelos íons de citrato mas ainda se encontram fortemente acidificadas. Por essa razão, uma base contendo os contraíons desejados (NaOH) é adicionada ao sistema até que o pH neutro seja atingido e as partículas dispersas, produzindo um ferrofluido estável.⁷⁴

Vale ressaltar que, durante a execução desse procedimento, tanto a vidraria quanto os reagentes foram sistematicamente pesados, com isso é conhecido a quantidade de partículas que foram citratadas, a concentração de citrato livre e a quantidade de íons de sódio adicionados ao sistema. Para tartaratar as nanopartículas foi utilizado o mesmo protocolo da citratação.

2.4 Liofilização

A liofilização é uma técnica utilizada "para a remoção da água". Nesse processo, a amostra é primeiro congelada pela imersão em nitrogênio líquido, e em seguida, ligada a uma bomba de vácuo que diminui a pressão para cerca 10^{-6} bar. Isso permite que a água congelada sublime e o vapor recolhido condense em uma serpentina fria. O DES, a partir de cloridrato de colina e ureia, tem uma baixa pressão de vapor permanecendo líquido a tais baixas pressões. Dessa forma, esta é uma técnica interessante para remover a água desse DES. Essa técnica não pode ser aplicada a todos os DES, pois, como no caso do DES com etilenoglicol, o solvente orgânico também é retirado do sistema.

2.5 Titulação por Karl Fischer

Os solventes eutéticos extremos – DES, entre outras características, podem absorver água quando expostos à atmosfera, sendo relativamente higroscópicos. Nesse sentido a presença de água pode alterar outras características do solvente como a viscosidade.

Nesse estudo, o teor de água dos solventes eutéticos extremos - DES foi determinada por meio de titulação coulométrica Karl Fischer (KF) utilizando uma unidade de titulação Schott TitroLine KF Trace.

Este sistema é constituído por: um catodo de Pt e um anodo imersos em uma célula contendo a solução padrão *hydranal*® (Sigma-Aldrich), que contém íons iodeto, dióxido de enxofre (SO₂) e um composto básico: imidazol ou dietanolamina. A reação no anodo é a oxidação de iodeto para iodo, enquanto no catodo H⁺ é reduzido ao hidrogênio molecular (H₂). Quando uma amostra contendo água é injetada na célula, a seguinte reação ocorre:



onde B é o composto básico. Na primeira reação há o consumo de água, enquanto na segunda, a presença do metanol evita uma reação parasita entre água e BSO₃. Finalmente, outro par de eletrodos detecta a queda abrupta do potencial ΔE quando o ponto de equivalência é alcançado: excesso de I₂ quando toda água é consumida. Esta técnica permite a determinação de quantidades traço de água (entre 1 ppm e 5 10⁴ ppm).

Em uma medida típica utilizando esta célula, 0,1 mL de solvente é injetado utilizando-se uma seringa. A massa da amostra, determinada ao se pesar a seringa antes e depois da injeção, é introduzida ao computador da unidade, que calcula o conteúdo de água e exibe o resultado na unidade desejada (ppm ou %m/m). A medida é repetida ao menos 3 vezes com o objetivo de se obter um valor estatisticamente válido.

2.6 Microscopia Óptica

As medidas de microscopia ótica foram realizadas utilizando um microscópio da marca Olympus BX51 com lente 40x/0.60 e câmera com zoom x5. Para isso, uma gota de material (ferrofluido ou amostra) é depositada em cavidade confeccionada, utilizando uma folha de papel parafilme®, que se encontra entre a lâmina e a lamínula.

A técnica de microscopia ótica foi utilizada no intuito de observar se as dispersões resultantes da transferência das nanopartículas magnéticas da água para o DES eram homogêneas ou heterogêneas nessa escala de observação. As dispersões que apresentaram padrão homogêneo foram analisadas por outras técnicas de caracterização. As imagens típicas obtidas são apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

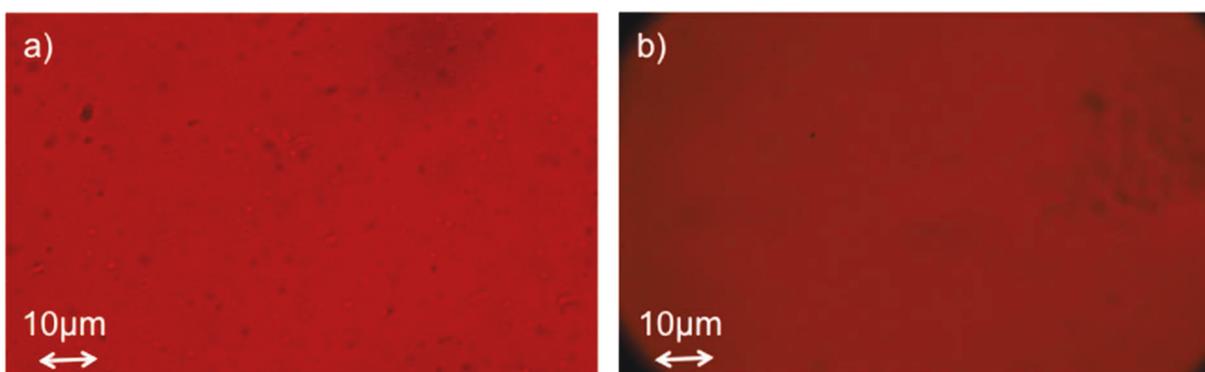


Figura 14: Imagens das dispersões das nanopartículas em DES. a) imagem de dispersão heterogênea, b) imagem de dispersão homogênea.

2.7 Espalhamento Dinâmico da Luz

A técnica de espalhamento dinâmico da luz (Dynamic Light Scattering - DLS), também conhecida como espectroscopia de correlação de fótons (Photon Correlation Spectroscopy - PCS) é habitualmente utilizada para determinar o perfil de distribuição de dimensões de pequenas partículas em uma solução. Essa é uma técnica na qual uma amostra é diretamente irradiada por um laser e a interferência entre as ondas luminosas espalhadas pelos objetos dispersos (caracterizados pelo movimento Browniano) é investigada.

A intensidade I das ondas espalhadas é medida em tempos diferentes, isso permite que se estabeleça uma função de auto-correlação $g_2(\tau)$, na qual se descreve

a variação da posição dos objetos difusores entre os instantes t e $t + \tau$, de acordo com a média de tempo descrita:

$$g_2(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle_t \quad (20)$$

Nesse caso, para τ grande, a correlação entre as posições dos objetos difusores em diferentes momentos não existe, portanto a função possui intensidade média dada por:

$$g_2(\tau \rightarrow \infty) = \langle I(t) \rangle_t^2 \quad (21)$$

Para as situações em que τ é suficientemente pequeno, as posições estão inteiramente correlacionadas:

$$g_2(\tau \rightarrow 0) = \langle I(t)^2 \rangle_t \quad (22)$$

Em caso de sistemas não interativos de partículas isoladas é possível obter o coeficiente de difusão translacional da partícula D_t que pode ser relacionado ao diâmetro hidrodinâmico d_H utilizando-se a equação de Stokes-Einstein:

$$D_t = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_H} \quad (23)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e η é a viscosidade do meio. Para o diâmetro hidrodinâmico d_H , conta-se o diâmetro da partícula associada a contra-íons e camadas de hidratação que difundem junto com a partícula.

O tempo característico τ está relacionado com o coeficiente de difusão de translação através da equação $\frac{1}{\tau} = D_t Q^2$ onde Q é o vetor de espalhamento, que depende do ângulo θ entre as intensidades incidente e de espalhamento, do comprimento de onda do laser λ utilizado e do índice de refração n do solvente podendo ser descrito com a equação $Q = 4\pi n / \lambda \sin(\theta / 2)$.

A partir das medidas da função de auto-correlação da intensidade de luz espalhada $g_2(t)$, para sistemas diluídos, é possível o cálculo da função de auto-correlação temporal do campo elétrico $g_1(t)$ usando a equação:

$$g_1(t) = [g_2(t)]^{1/2} - \text{offset} \quad (24)$$

A função $g_1(t)$ das amostras estudadas pode ser aproximada por uma exponencial expandida

$$g_1(t) = A \times \exp\left[-(t/\tau)^\beta\right] \quad (25)$$

caracterizada por um tempo de decaimento (τ) e onde o expoente β . O tempo médio de decaimento é dado por $\langle \tau \rangle = \tau / \beta \Gamma(1/\beta)$.

Os diâmetros hidrodinâmicos das nanopartículas estudadas nesse trabalho, foram avaliados utilizando-se um equipamento DLS VASCO da *Cordouan Technologies*. Este é um equipamento capaz de determinar o coeficiente de difusão D das partículas dispersas mesmo em amostra altamente concentradas: com um perfil turvo e escuro graças ao design original da célula de medidas. As medidas foram realizadas entre 25 °C e 45 °C, com a fonte de luz operando em $\lambda = 657$ nm e ângulo de análise de $\theta = 135^\circ$. Para cada medida, os parâmetros de aquisição como: potência do laser, número de canais e exposição da amostra foram ajustados com a intensão de obter a melhor curva de correlação. Cada amostra foi analisada ao menos 20 vezes durante 240 segundos e cada correlograma foi ajustado pelo modelo de Kohlrausch-Williams-Wattsw⁷⁵, também conhecido como função exponencial estendida.

2.8 Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo

A difração é um fenômeno físico ondulatório que ocorre quando uma onda se propaga através de um orifício ou sofre espalhamento por um obstáculo, esse fenômeno somente existe quando o comprimento de onda incidente é da ordem de grandeza do objeto espalhador⁷⁶. Nesse trabalho o espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) foi utilizado para obter informações acerca das nanoestruturas e interações dos coloides.

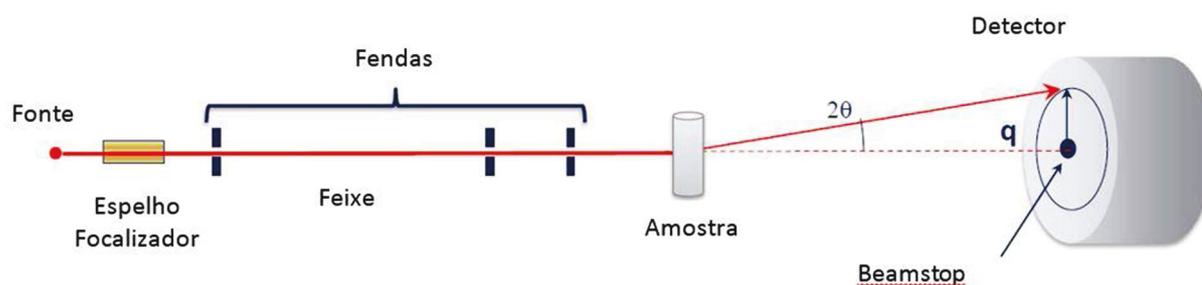


Figura 15: Configuração tradicional de um experimento de SAXS no modo transmissão

Neste experimento, um feixe de raio-x incide sobre uma amostra e através do uso de um detector, coleta a intensidade do espalhamento em função do ângulo (figura 15). É realizado então uma média em anéis com valores constantes do vetor espalhamento q com o objetivo de obter uma curva $I(q)$.

O vetor q é definido como a diferença entre vetor de onda espalhado e o vetor de onda incidente com seu módulo sendo igual a:

$$|q| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (26)$$

Sendo que o ângulo formado entre esses dois vetores é o 2θ .⁷⁷

Quando um feixe de fótons atinge um determinado volume de amostra contendo porções de matéria com diferentes densidades eletrônicas, as ondas espalhadas em diferentes pontos não terão necessariamente a mesma direção, e elas podem interagir de uma maneira construtiva ou destrutiva. A lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (27)$$

com d sendo a distância entre direções das ondas, nos mostra que a amplitude da interferência será máxima para um múltiplo de comprimentos de onda. Esta equação também mostra o ângulo adequado e necessário para que se tenham interferências construtivas em um sistema onde os espalhamentos são separados por uma dada distância d : uma vez que em sistemas coloidais esta distância é grande (entre 10 e 1000 nm) e o comprimento de onda é pequeno, pequenos ângulos de detecção são necessários.

Além disso, quando combinado a equação 26 com a lei de Bragg, obtemos que

$d = 2\pi/q$, essa relação indica que quanto maior o ângulo de espalhamento menor o comprimento investigado e vice-versa.

Os experimentos de SAXS foram realizados em três etapas. A primeira e segunda etapas no laboratório SOLEIL Synchrotron no espectrofotômetro SWING.

Na primeira etapa, a energia utilizada foi de 14,7 keV do feixe aplicado corresponde a $\lambda = 0,84 \text{ \AA}$. Com o objetivo de se obter a faixa de espalhamento Q entre 0,003 e 0,4 \AA^{-1} , variou-se a distância entre a amostra e o detector, sendo de 2,23 m para Q grandes e de 5,53 m para valores de Q pequenos.

As amostras foram analisada entre janelas de mica bem pequenas e finas, com um anel espaçador entre elas cujas espessuras variam (0,1; 0,5 e 1 mm), e são escolhidas de acordo com a concentração das amostras de ferrofluido. Ou seja, quando a amostra é concentrada, o mínimo de quantidade de matéria é utilizada para que o feixe de transmissão seja aceitável visto que o ferro é um elemento pesado que absorve fortemente este tipo de radiação.

A segunda etapa de análises de SAXS também foi realizada no laboratório SOLEIL Synchrotron no espectrofotômetro SWING, mas com outra configuração. A energia utilizada nesse caso foi de 12 keV do feixe aplicado corresponde a $\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$. Com o objetivo de se obter a faixa de espalhamento Q entre $5 \cdot 10^{-4}$ e $6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, variou se a distância entre a amostra e o detector, sendo de 1,626 m para Q grandes e de 6,626 m para valores de Q médio e Q pequenos.

As amostras foram analisada em capilares *Hilgenberg* com 80 mm de comprimento e diâmetro de 1mm. As análise foram realizadas a duas alturas do capilar, baixo e alto.

E por último, a terceira etapa de análises de SAXS foram realizadas no laboratório do Grupo de Fluídos Complexos – GFC, da Universidade de Brasília no equipamento Xeuss 2.0 da XENOCs. A energia utilizada nesse caso foi de $\cong 8 \text{ keV}$ do feixe aplicado corresponde a $\lambda = 1,5411 \text{ \AA}$. Com o objetivo de se obter a faixa de espalhamento Q entre $3 \cdot 10^{-3}$ e $5 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$, variou se a distância entre a amostra e o detector, sendo de 0,543 m para Q grandes e de 2,488 m para valores de Q médio e Q pequenos.

As amostras foram analisada em tubos kapton^d produzidos para fins médicos, mas que atendem nossas necessidades de maneira conveniente por possuírem um coeficiente de transmissão do raio-X da ordem de 90-95%, além disso, eles são resistente as amostras ácidas. Os porta amostras possuem esperssura de 0,7mm e cerca de 20 cm e são seccionados em tamanhos da ordem de 2cm. Após as amostras serem inseridas no tubo eles são vedados de ambos os lados para evitar que a amostra seque ou vazze.

O sinal registrado pelo detector 2D nas medida de SAXS é aproximadamente circular e a intensidade espalhada é corrigida considerando diversos de fatores como: transmissão do feixe de raios X, possível não linearidade do detector e ruído de fundo.

Este sinal é então integrado a partir do centro do detector para se obter uma curva de espalhamento 1D. Tais reduções e primeiras análises são feitas utilizando o programa Foxtrot[®].

2.8.1 Intensidade Experimental e Intensidade Absoluta

Na realização de um experimento de espalhamento a baixo ângulo, frequentemente é medido a intensidade de um solvente puro como referência ou de um composto cuja intensidade absoluta de espalhamento (em cm^{-1}) seja conhecida. A intensidade absoluta é então obtida pela normalização da intensidade medida experimentalmente na amostra (em unidades arbitrárias, u. a.) junto às intensidades do padrão experimental e tabelado como:

$$I_{amostra}(\text{cm}^{-1}) = \frac{\frac{I_{amostra}}{T_{amostra} \cdot \Delta t} - \frac{I_{porta-amostras}}{T_{porta-amostras} \cdot \Delta t}}{e_{amostra}} \cdot \frac{\frac{I_{solvente}}{T_{solvente} \cdot \Delta t} - \frac{I_{porta-amostras}}{T_{porta-amostras} \cdot \Delta t}}{e_{solvente}} \cdot \alpha \cdot \varphi \quad (28)$$

Após a realização das subtrações e normalizações, obtemos uma curva de espalhamento que diz respeito apenas às nanopartículas presentes na amostra.

A técnica de espalhamento de raio-x a baixo ângulo também fornece

^d Kapton é um flime feito a base de poliimida, um polímero formado por monômeros de imida.

informações importantes relacionadas ao balanço global das interações dos sistemas. A partir do fator de estrutura é possível determinar se o sistema é globalmente atrativo ou repulsivo, dados que estão diretamente ligados à estabilidade desses coloides.

2.8.2 Fator de Forma e Fator de Estrutura

A intensidade espalhada absoluta, para objetos como as nanopartículas que apresenta simetria esférica, $I(q)$ é dada por

$$I(q, \phi) = (\Delta\rho)^2 \cdot \phi \cdot V_p \cdot P(q) \cdot S(q, \phi) \quad (29)$$

onde $\Delta\rho$ é a diferença dos comprimentos de densidade de espalhamento entre os objetos espalhadores, ou seja, as partículas e o solvente. A variável $(\Delta\rho)^2$ é frequentemente referida como “contraste”, ϕ é a fração volumétrica das partículas e V_p é o volume de uma partícula. $P(q)$ e $S(q, \phi)$ são duas funções, respectivamente o fator de forma e o fator de estrutura, onde as duas dependem de q .

O espalhamento de uma partícula isolada pode ser descrito pela seguinte equação:

$$I(q) = |F(q)|^2 = P(q) \quad (30)$$

onde $I(q)$ é a intensidade do espalhamento onde $F(q)$ é uma função que descreve o tamanho e a geometria dos objetos espalhadores que também pode ser chamado de $P(q)$. Para o caso de em que haja N partículas idênticas e suficientemente separadas, ou seja, um coloide diluído, a intensidade pode ser descrita como $NP(q)$.

No caso de partículas esféricas monodispersas inseridas num meio com densidade eletrônica homogênea, esta função possui a seguinte forma⁷⁷:

$$P(q) = V\Delta\rho^2 \left[\frac{3(\sin(qR) - qR \cos(qR))}{(qR)^3} \right]^2 \quad (31)$$

Para o caso de partículas polidispersas, deve se considerar a distribuição de tamanhos que pode ser utilizada para ponderar o fator de forma.

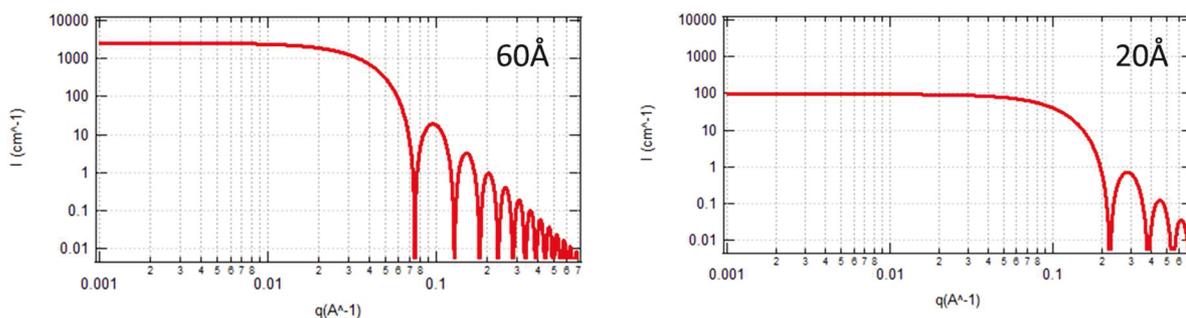


Figura 16: Gráficos da intensidade calculada para os fatores de forma calculados para partículas esféricas de diferentes tamanhos inseridas num meio com densidade eletrônica homogênea.

Em sistemas reais, é preciso levar em consideração a distribuição de tamanhos das partículas. Isso significa que é necessário considerar essa distribuição de tamanhos para modelar a intensidade espalhada em função de q , através da soma das contribuições de cada partícula, ponderada por uma função de distribuição⁷⁸

$$P(q) = \frac{\int_0^{+\infty} P(q)f(d)d^6 \cdot dd}{\int_0^{+\infty} f(d)d^6 \cdot dd} \quad (32)$$

Através dessa equação é possível ajustar a polidispersão e o tamanho dos objetos a partir do fator de forma.

Caso as partículas não estejam suficientemente afastadas, ou seja, quando a distância média entre as elas passa a ser da ordem dos comprimentos das próprias partículas, o padrão de espalhamento passa a apresentar contribuições adicionais das partículas vizinhas. Nesses casos, podemos escrever a intensidade como um produto entre o fator de forma e um fator de estrutura $S(q)$:

$$I(q) = P(q) \cdot S(q) \quad (33)$$

O fator de estrutura, $S(q, \phi)$, descreve as interações entre objetos espalhadores, e é igual a 1 no caso de partículas não interativas (isto é, sistemas muito diluídos ou blindagem da carga). Quando $S(0, \phi)$ é diferente de 1, há uma indicação das interações entre as partículas, cuja tendência geral pode ser repulsiva, com $S(0, \phi) < 1$ ou atrativa, com $S(0, \phi) > 1$.

O fator de estrutura aparece somente em regiões de q pequeno, uma vez que

para valores de q maiores, apenas a vizinhança muito próxima da partícula é investigada pela técnica.

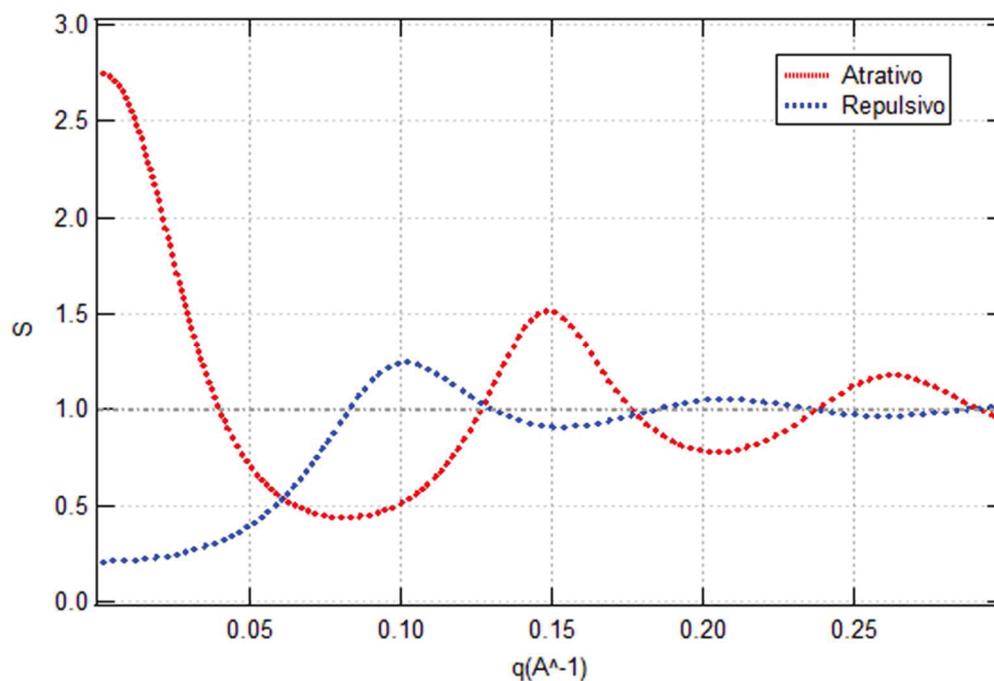


Figura 17: Exemplos de fatores de estrutura atrativos e repulsivos.

Para os caso repulsivos, observa-se um pico no ponto $q_{\max} = 2\pi / d_{\max}$ onde d_{\max} indica a distância média entre primeiros vizinhos, nesse sentido, espera-se uma mudança de q_{\max} com a concentração. Já nos sistemas atrativos, esse aumento de $S(q)$ próximo a $q=0$ (distâncias grandes) está associado a heterogeneidades de larga escala, podendo indicar a formação de agregados⁷⁹.

Capítulo 3 Solventes Eutéticos Extremos (Deep Eutectic Solvents)

Procurando desenvolver uma dispersão magnética em um solvente com baixa toxicidade, biodegradável, em baixa pressão de vapor e estáveis à temperatura de 100°C, os solventes eutéticos extremos – DES foram selecionados como uma alternativa aos líquidos iônicos clássicos como apresentado na seção 1.4.

Como em grande parte dos estudos encontrados sobre DES, o cloreto de colina (ChCl) e a ureia (figura 18) foram utilizados para a preparação desse composto binário. O ChCl que é um componente semelhante à vitamina do complexo B, é um sal não-tóxico e biodegradável. Além disso, esse solvente obtido a partir desses dois componentes, aqui nesse trabalho chamado de ChU, apresenta uma baixa condutividade, alta viscosidade e alta estabilidade térmica.⁶²

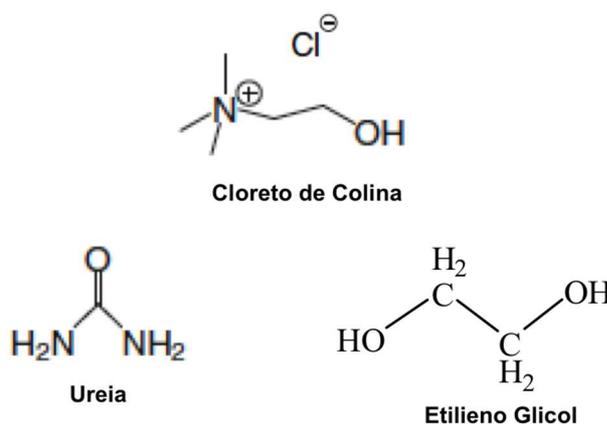


Figura 18: Cátion colina e os componentes formadores de ligação de hidrogênio

Um outro tipo de DES foi elaborado para esse estudo, utilizando o mesmo sal de amônio quaternário, o cloreto de colina, entretanto a ureia foi substituída pelo etilenoglicol. Esse DES foi nomeado, neste trabalho, ChEG, e foi utilizado em razão da busca de um solvente menos viscoso como uma alternativa para o DES-ChU, que apresenta viscosidade elevada (ver tabela 5). Foram testadas diferentes proporções de colina e etilenoglicol, e optou-se por trabalhar com a razão molar ChCl:EG de 1:3 pois apresentou melhor fluidez. No caso das outras frações testadas, a proporção de 1:1 não se apresentou como um líquido, já a mistura de razão 1:2 era líquida à elevada temperatura, mas após o resfriamento, ocorre o surgimento de cristais. Além disso, Abbott *et. al.*⁸⁰ mostra que as misturas de ChEG apresentam uma transição entre um comportamento do tipo “solução de sal em EG” e um comportamento de líquido iônico

estudando a condutividade e a viscosidade dessa mistura. Esta transição ocorre a uma composição molar de Ch:EG (1:4).

A tabela 4 apresenta as propriedades físicas dos componentes formadores dos dois tipos de DES utilizados nesse trabalho como meio de dispersão das nanopartículas magnéticas.

Tabela 4: Propriedades físicas dos componentes formadores dos DES

Propriedades	Etileno glicol⁸¹	Cloreto de Colina⁸¹	Ureia⁸¹
Peso molecular (g/mol)	62,07	139,63	60,06
Ponto de Fusão (°C)	- 13	305 - Decomposição com aquecimento	132,7
Ponto de Ebulição (°C)	198	Decomposição com aquecimento	Decomposição com aquecimento
Densidade a 25 °C (g/cm ³)	1,1088	-	1,323
Viscosidade a 25 °C (cP)	21,10 ⁸²	-	-
Índice de Refração a 20 °C	1,4318	-	-
Volume Molar (cm ³ /mol)	55,74	-	45,39

3.1 Preparo de Solventes Eutéticos Extremos (DES)

Os solventes eutéticos extremos - DES utilizados nesse trabalho foram preparados seguindo o protocolo de síntese descrito por Mjalli *et al.*⁸³ no qual os dois componentes formadores do solvente (o sal de amônio quaternário cloreto de colina e o doador de ligação de hidrogênio ureia/etileno glicol) foram pesados nas proporções molares desejadas e misturados utilizando um agitador magnético à pressão atmosférica.

As misturas foram aquecidas a 60 °C até a obtenção de uma solução homogênea (em torno de duas horas), sob um controle de umidade, em frascos fechados com atmosfera inerte (gás nitrogênio). Essa última medida é necessária, visto que a colina é uma substância higroscópica e a absorção de água atmosférica

pode alterar algumas propriedades físicas do solvente, como a viscosidade.

A proporção escolhida para o DES a base de colina e ureia – ChU foi de 1:2 e de colina e etileno glicol – ChEG de 1:3. A figura 19 ilustra o método de síntese, e após esse procedimento, o DES-ChU passou pelo processo de liofilização para remoção de eventual água absorvida durante o preparo. Como o etileno glicol é suscetível a evaporação no processo de liofilização, o DES-ChEG não foi submetido a esse procedimento.

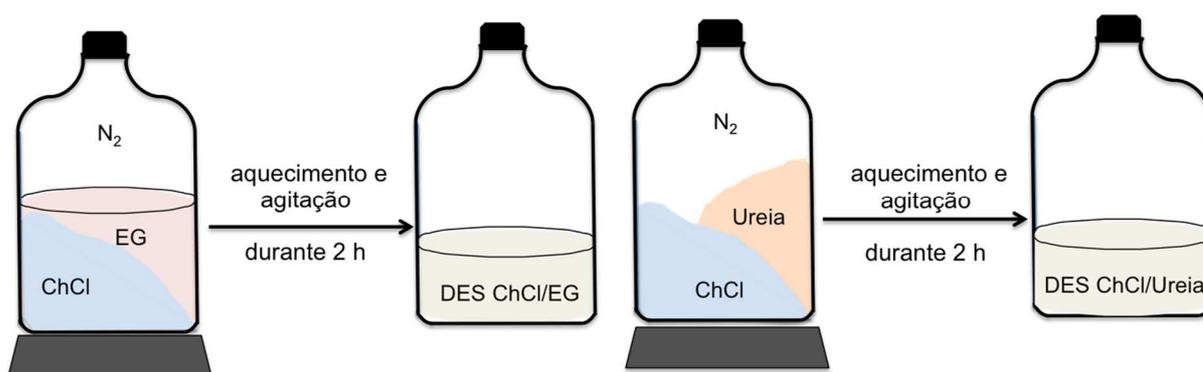


Figura 19: Esquema de preparação do DES

3.2 Caracterização do DES

Nas próximas seções, são apresentadas as caracterizações físico-químicas efetuadas para os solventes eutéticos extremos, que posteriormente foram utilizados na elaboração das dispersões de nanopartículas magnéticas.

3.2.1 Teste de absorção de água atmosférica

O teste de absorção de água atmosférica tem como objetivo registrar a quantidade de água que o solvente é capaz de absorver exposto ao ar atmosférico durante um certo período de tempo. Nesse sentido, amostras dos dois DES elaborados, ChU e ChEG, foram deixados em frascos abertos sobre uma balança analítica e o peso do solvente foi monitorado durante um período de no máximo três semanas.

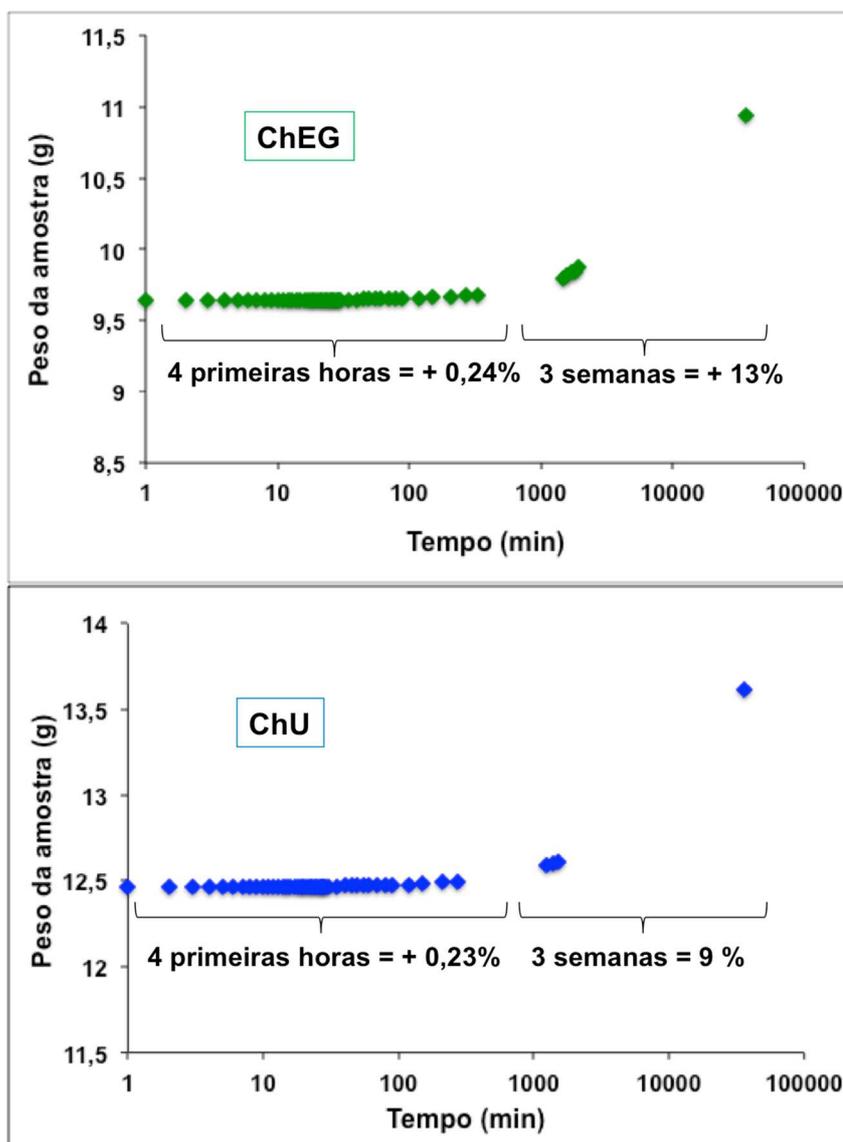


Figura 20: Gráfico de aumento de peso das amostras de solvente eutético com o tempo

A figura 20 traz os gráficos da massa medida dos DESs em função do tempo de exposição ao ar atmosférico, e é possível observar que os solventes não absorvem uma quantidade significativa de água atmosférica nas primeiras quatro horas de exposição. Entretanto, após três semanas eles apresentaram um aumento no teor de água que é considerável, cerca de 13% para ChCl/EG e cerca de 9% para ChCl/U.

A partir desse teste, observa-se que é possível manipular esses solventes por algumas horas sem necessidade de prevenção quanto a tomada de água, entretanto é importante que eles sejam bem armazenados, protegidos da humidade, para que não sejam hidratados ao longo do tempo o que pode interferir nas propriedades dos mesmos.

Os valores de teor de água foram determinados por titulação coulométrica Karl Fisher, técnica apresentada na seção 2.5.

3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

O gráfico da figura 21 apresenta a curva da análise termogravimétrica realizada na amostra do solvente ChU na proporção 1:2, com um teor de água determinado por titulação coulométrica Karl Fisher de 0,27w%.

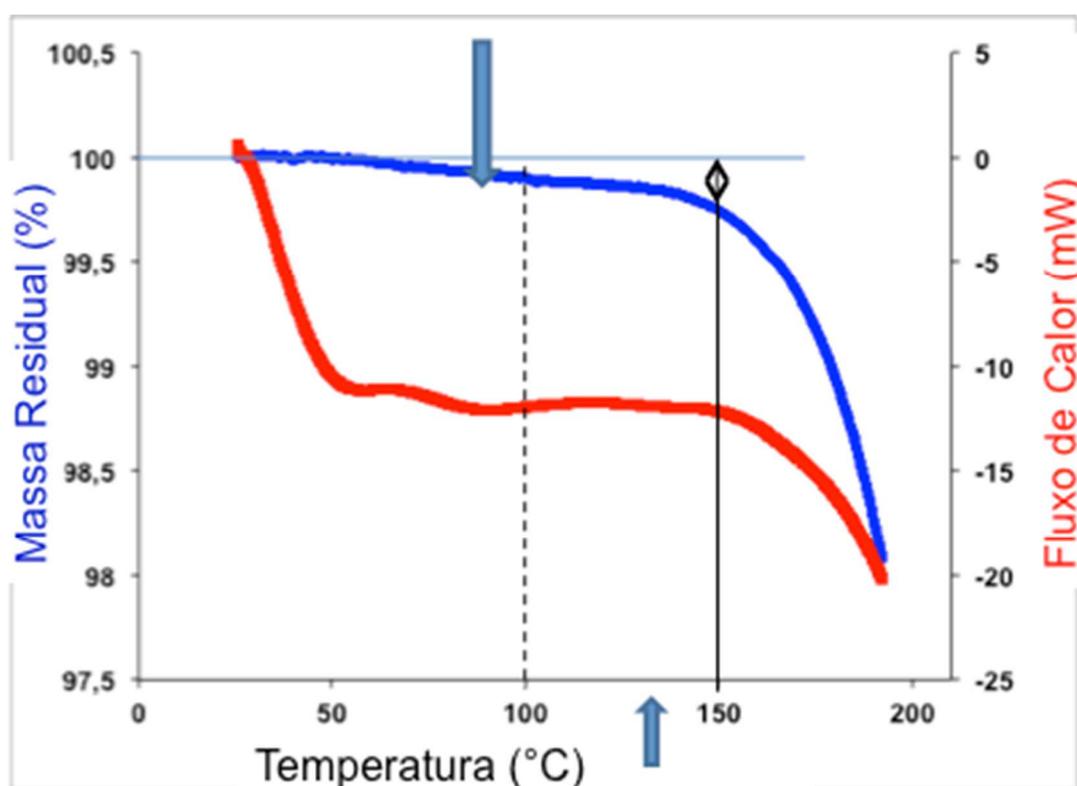


Figura 21: Gráfico da perda de massa residual com o aumento da temperatura para o DES – ChU (1:2).

Sobre essa curva, é possível observar duas zonas, uma onde a temperatura é $T < 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e outra em $T > 150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na primeira parte da curva, a perda de massa é regular e moderada, sendo acelerada a partir da segunda parte. Nota-se que a perda de massa até $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ é de 0,27%, o que corresponderia a perda de água contida na amostra. A partir dessa temperatura temos a segunda parte da curva que está relacionada com a decomposição térmica do DES, ou seja, dos seus dois componentes formadores (cloreto de colina e ureia) que são quimicamente instáveis

a essa gama de temperatura.

Esse teste não foi realizado para o solvente ChEG, mas em estudos realizados por Abbas *et al.*⁸⁴ mostram o início da degradação térmica do ChEG na proporção 1:1 por volta de 130 °C com uma perda de massa de -5,9% na proporção 1:1, e uma segunda degradação em 243°C com perda de -46,6% de massa.

Comparando os resultados encontrados na literatura para o ChEG com os resultados obtidos para ChU, é possível observar que o DES com EG apresenta uma perda mais significativa de massa que com a Ureia. Isto pode ser devido à eliminação da EG, a qual foi observada durante a liofilização. Apesar disso, é observado que ambos os solventes são quimicamente estáveis pelo menos até 100°C. Essa é uma propriedade interessante, pois mostra uma estabilidade térmica maior que outros solventes como água por exemplo.

Além disso, vale ressaltar que essa técnica não é a mais apropriada para determinar a quantidade de água contida na amostra, pois, o fim da perda de água ocorre simultaneamente ao início da degradação química do DES, o que dificulta a determinação precisa dessa grandeza.

3.2.4 Determinação da Densidade e da Viscosidade dos DES

Os DES elaborados para esse estudo foram avaliados quanto à viscosidade e densidade variando a temperatura entre 20°C e 45°C e o teor de água presente nesses solventes. Nessa seção serão apresentados os resultados encontrados para os DES ChU 1:2 e ChEG 1:3.

Os valores de teor de água foram determinados por titulação coulométrica Karl Fisher, que conjuntamente com a viscosidade, densidade e o índice de refração são apresentados na seção 2.5.

As propriedades físicas desses dois tipos de DES encontradas na literatura são apresentadas na tabela 5 com teores de água mores que 0,05w%, bem como os valores obtidos para densidade, viscosidade, índice de refração e volume molar determinados nesse trabalho para os solventes com menor teor de água (ChU=0,09w% e ChEG:0,2w%).

Tabela 5: Propriedades físicas dos DES a partir da literatura e de resultados obtidos nesse trabalho com 0,09w% de água para ChU e com 0,2w% de água para ChEG.

Propriedades	ChU (1:2)	ChEG (1:3)
Massa Molar(g/mol)	86,58	81,46
Ponto de Fusão (°C)	12 ¹⁸	-8 ⁸³
Ponto de Ebulição (°C)	Decomposição	Decomposição
Densidade (g/cm ³)	1,2001 (20°C) ⁵⁷ 1,2400 (25°C) ⁸⁵	1,1181 (20°C) ⁸⁰ 1,1367 (25°C) ⁸³
	1,1998 (20°C) 1,1970 (25°C)	1,1181 (20°C) 1,1152 (25°C)
Viscosidade a 25 °C (mPas)	1371,97 (20°C) ⁵⁷ 632,00 (25°C) ⁸⁵	19 (20°C) ⁸⁰ 26 (25°C) ⁸³
	2292 (20°C) 1370 (25°C)	38,7 (20°C) 31,6 (25°C)
Índice de Refração a 20 °C	1,4105	1,4560

Comparando os resultados encontrados na literatura e os obtidos em laboratório, em ambos os casos as densidades apresentam valores próximos aos encontrados. No entanto, a viscosidade obtida é muito maior em especial para o DES - ChU que tem uma viscosidade característica bastante elevada.

Uma vez que o conteúdo de água pode ser de grande importância para a viscosidade, investigou-se a densidade e a viscosidade dos DESs, no mesmo intervalo de temperatura, para diferentes quantidades de água adicionada. Estes resultados estão representados graficamente nas figuras 22 e 23.

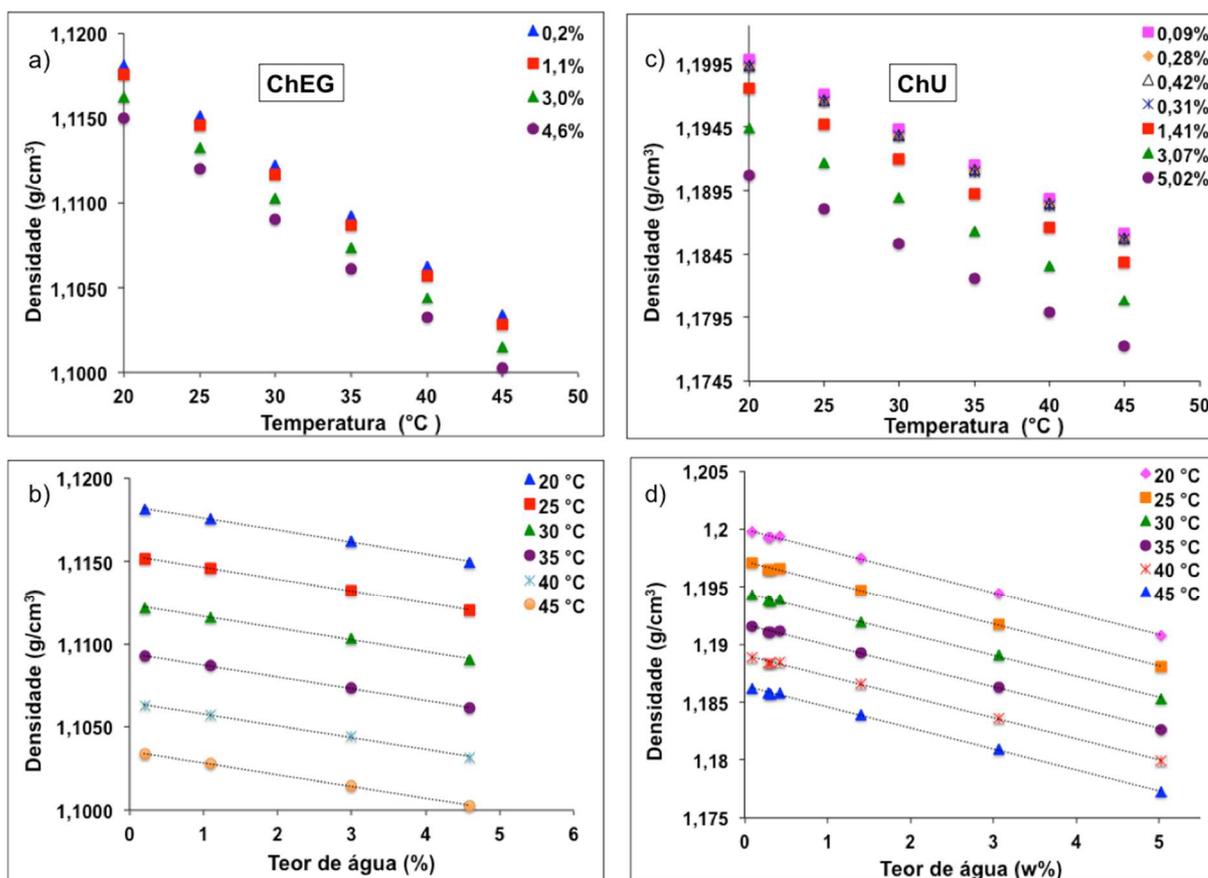


Figura 22: Gráficos da densidade dos DES-ChEG (a e b) e DES-ChU (c e d) variando a temperatura e o teor de água (em w%).

No que diz respeito à densidade do solvente, ela depende da temperatura e diminui com a expansão térmica. Isso é observado em ambos os DESs.

A viscosidade dinâmica de ambos os solventes decai com o aumento da temperatura, como esperado. Esse fenômeno pode ser observado nos gráficos a) e c) da figura 23.

Já nos gráficos b) e d) da mesma figura para o ChEG e ChU respectivamente, observa-se que em uma mistura (DES+H₂O) a uma temperatura fixa, a viscosidade dinâmica diminui com o acréscimo de água, o que torna a evolução da viscosidade com o aumento de teor de água um importante parâmetro a ser controlado.

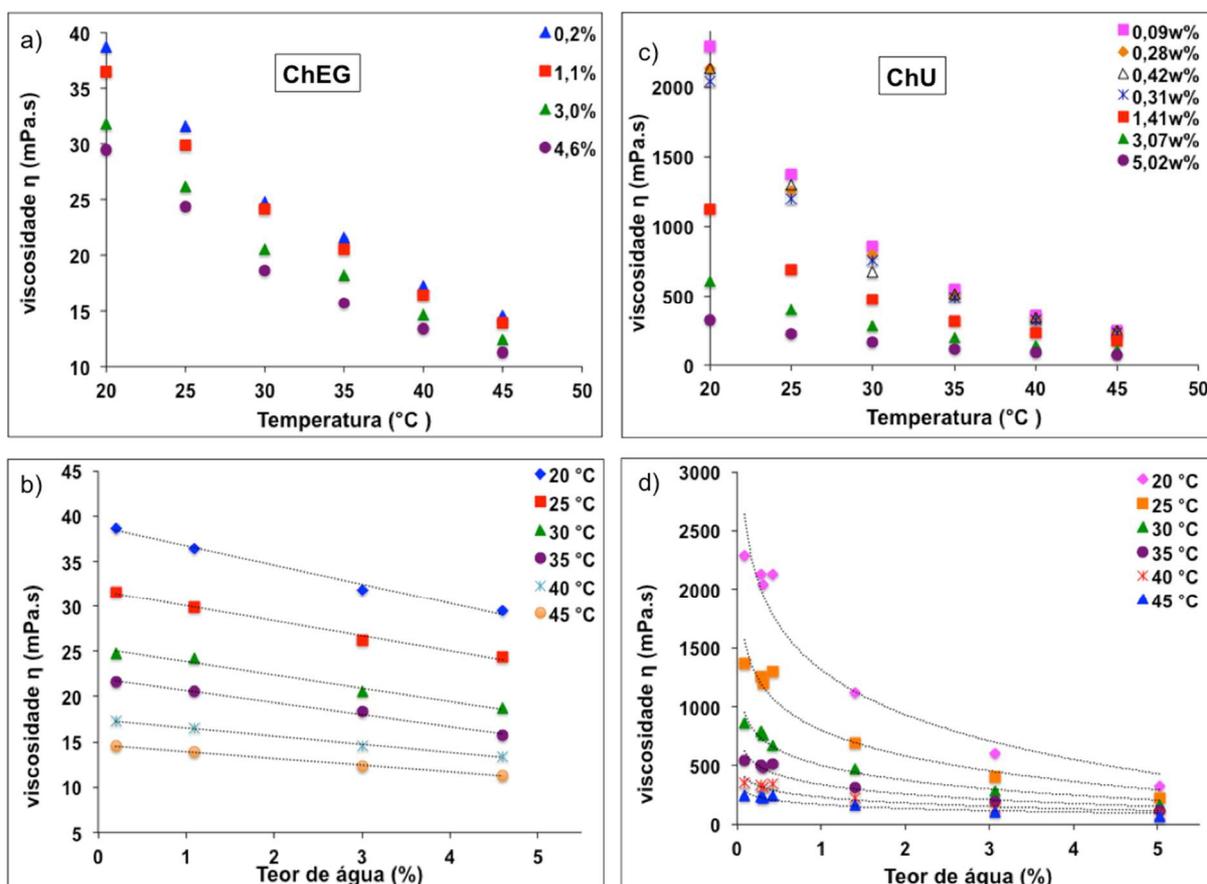


Figura 23: Gráficos da viscosidade dos DES-ChEG (a e b) e DES-ChU (c e d) variando a temperatura e o teor de água (em w%).

Em relação à discrepância observada nos valores de viscosidade obtidos experimentalmente comparados aos encontrados na literatura, a menos que uma enorme quantidade de água esteja presente, esta não pode ser a razão para tais divergências. Outro motivo pode ser uma possível degradação do DES, por parte da literatura, por exemplo, devido a um aquecimento à temperatura elevada, pois esses solventes apresentam uma decomposição térmica acima de 100°C ⁸⁴.

3.2.4.1 Densidade com variação de teor de água em função da temperatura.

Nesta seção utilizamos as medidas de densidade para analisar a dependência da hidratação do solvente com a temperatura. Inicialmente, utilizamos os valores de densidade (ρ) medidos para calcular o volume molar do solvente, ou seja, DES hidratado - V_{solv} , calculado para cada temperatura de acordo com expressão:

$$V_{solv} = M_{solv} / \rho \quad (34)$$

sendo M_{solv} a massa molar do solvente.

A quantidade de água presente no solvente é levada em conta na M_{solv} através a equação:

$$M_{solv} = (1-x)M_{DES} + xM_{H_2O} \quad (35)$$

onde x é a fração molar da água presente no DES determinada por titulação Karl-Fisher, M_{DES} e M_{H_2O} são, respectivamente, a massa molar do DES puro (ver tabela 5) e da água.

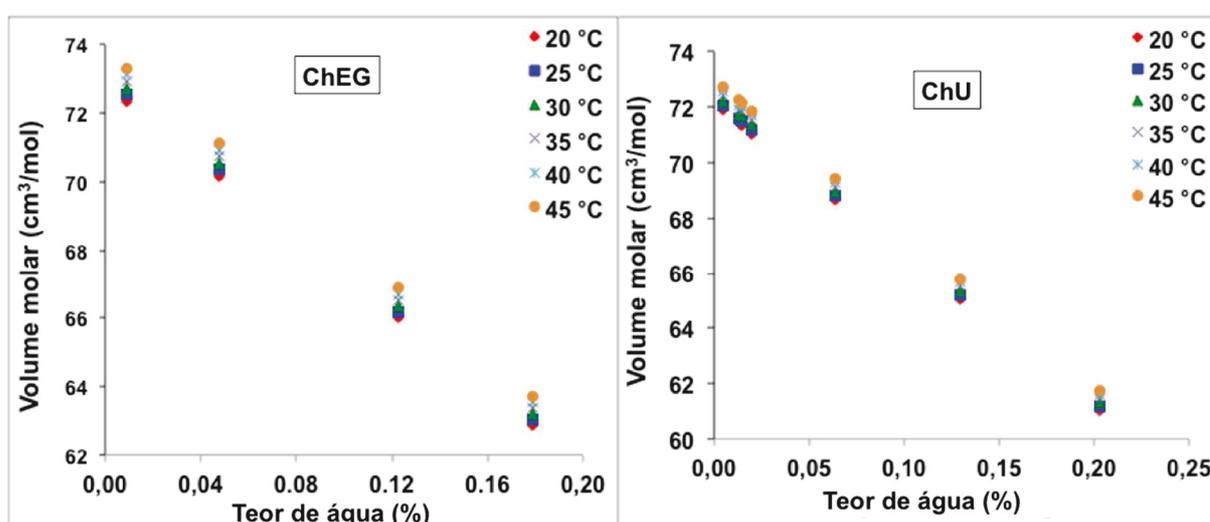


Figura 24: Volume molar dos DESs hidratados V_{solv} em função da quantidade de água para diferentes temperaturas

A figura 24 apresenta os volumes molares calculados em função da quantidade de água x a diferentes temperaturas (20 °C e 45 °C) para os DESs estudados neste trabalho. Utilizando o modelo de solução infinitamente diluída, o volume molar pode ser calculada para cada temperatura utilizando a equação:

$$V_{solv} = V_{DES}^* + x(V_{H_2O}^\infty - V_{DES}^*) \quad (36)$$

onde $V_{H_2O}^\infty$ é o volume molar da água na diluição infinita e V_{DES}^* é o volume molar do DES puro (seco), a uma dada temperatura T .

Os volumes experimentais V_{solv} são efetivamente lineares em função da quantidade de água (figura 24), indicando que o modelo para soluções infinitamente

diluídas é bem adaptado para essa gama de composição. O ponto onde a curva intercepta o eixo y permite determinar o valor de V_{DES}^* , bem como a inclinação da curva da acesso ao valor $V_{H_2O}^\infty$ a cada temperatura. A tabela 6 coleta esses valores a cada temperatura e apresenta o valor calculado para o volume molar da água pura $V_{H_2O}^*$.⁸⁶

Tabela 6: Valores molares calculados e experimentais para dos DESs.

T (°C)		20	25	30	35	40	45
ChEG	V_{DES}^* (cm ³ /mol)	72,84	73,04	73,23	73,43	73,62	73,82
	$V_{H_2O}^\infty$ (cm ³ /mol)	16,99	17,08	17,17	17,27	17,36	17,49
	$V_{H_2O}^*$ (cm ³ /mol)	18,03	18,05	18,08	18,11	18,14	18,18
ChU	V_{DES}^* (cm ³ /mol)	72,15	72,32	72,48	72,65	72,81	72,97
	$V_{H_2O}^\infty$ (cm ³ /mol)	17,15	17,26	17,36	17,47	17,60	17,73
	$V_{H_2O}^*$ (cm ³ /mol)	18,03	18,05	18,08	18,11	18,14	18,18

Os valores obtidos para os V_{DES}^* são da mesma ordem de grandeza que os apresentados na tabela 6, mesmo levando em conta a incerteza desses últimos. Ainda, para ambos os DESs, os valores encontrados para $V_{H_2O}^\infty$ são de 1cm³ menor quando comparados ao $V_{H_2O}^*$. Essa diminuição pode estar relacionada com o enfraquecimento das ligações de hidrogênio em torno das moléculas de água, já que é rodeado por água pura ou DES. Além disso, a diferença $V_{H_2O}^* - V_{H_2O}^\infty$ decresce com o aumento da temperatura indicando uma diminuição das interações atrativas entre água e as moléculas de DES. Esse comportamento já foi observado para a água dissolvida em etilnoglicol⁸⁷, em DES cloreto de colina:glicerol (1:2)⁸⁸ e em DES de cloreto de colina:uréia (1:2)⁵⁷. Esses autores, depois de um estudo sobre uma gama maior de composição DES/H₂O, sugere que a água está intercalada nos interstícios da rede de ligações de hidrogênio do DES. Entretanto, nossos resultados não são

conclusivos a esse ponto.

Para cada quantidade de água, a variação do V_{solv} com a temperatura pode ser quantificada a partir do coeficiente de dilatação térmica isobárica definido como:

$$\alpha_P = \left(\frac{1}{V_{solv}} \right) \left(\frac{\partial V_{solv}}{\partial T} \right)_P \quad (37)$$

Os coeficientes α_P determinados possuem valores entre $5,29 \cdot 10^{-4}$ e $5,36 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ para o ChEG e para ChU valores entre $4,49 \cdot 10^{-4}$ e $4,55 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Esses coeficientes são próximos ao valor encontrado na literatura ⁸⁹ para a mistura ChCl/EG (1:2) ($5,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) e um pouco menor que o coeficiente do etilenoglicol puro ($6,4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) ⁸². No caso da mistura, colina/ureia, não encontramos, na literatura os valores para o coeficiente de dilatação térmica isobárica. O fato de os coeficientes de dilatação térmica dos DESs serem menores do que, por exemplo, o etilenoglicol puro, indica que esses são líquidos ligeiramente mais interativos do que o solvente puro.

3.2.4.2 Dependência da Viscosidade com de teor de água em função da temperatura.

A figura 23 a) e c) apresenta para ChEG e ChU, respectivamente, a dependência em temperatura da viscosidade medida para diversas proporções de água adicionada. Ambas as curvas podem ser descritas usando o modelo de Eyring⁹⁰ para cada quantidade de água:

$$\eta = hN_A / V_{solv} \exp(\Delta G_a / RT) \quad (38)$$

onde, h é a constante de Planck, N_A , é o número de Avogadro e ΔG_a a energia de ativação de Gibbs para o escoamento viscoso. O V_{solv} dos solventes foi determinado na seção acima. Nesse modelo, ΔG_a representa a barreira de energia a ser ultrapassada para que uma molécula saia da sua posição de equilíbrio e mova-se para a cavidade (vazio) mais próxima, cavidade formadas espontaneamente no líquido sob o efeito da agitação térmica. A partir dos dados experimentais V_{solv} e η , a equação (38) permite calcular ΔG_a a cada temperatura e para cada teor de água. Inicialmente analisamos o comportamento do ΔG_a a 25°C em função da fração molar em água.

Essa função é linear e pode ser descrita pela equação $\Delta G_a = -22,9x + 21,5$ (kJ/mol) para ChEG e $\Delta G_a = -100,5x + 30,7$ (kJ/mol) para ChU. Os coeficientes (21,5kJ/mol para ChEG e 30,7kJ/mol para ChU) corresponde ao ΔG_a para o DES puro (seco). Nesse caso, a presença de água diminui a entalpia livre de ativação para o escoamento, ou seja, a barreira de energia a ser superada para que o fluido escoe é menor.

Essa redução do valor de ΔG_a pode ter origem tanto de uma contribuição menor em entalpia (interações intermoleculares no fluido são menores) ou de contribuições entrópicas (mais configurações são acessíveis) durante o processo de escoamento de acordo com a teoria de Eyring para a viscosidade.

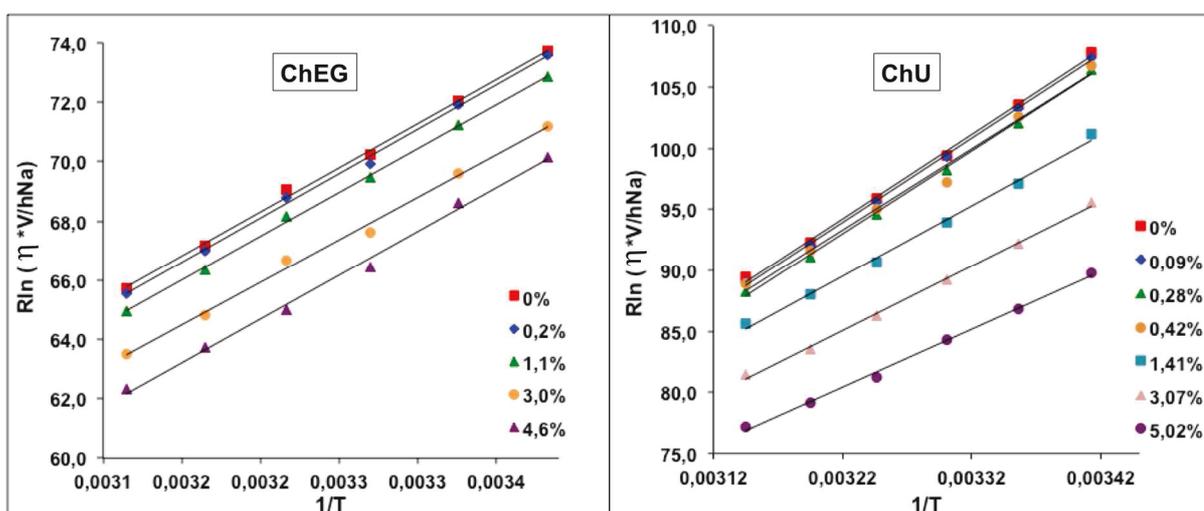


Figura 25: Plot Eyring para DES-ChEG e DES-ChU para os vários teores de água (w%).

Em seguida, passamos a analisar o comportamento de ΔG_a em função da temperatura, o que permite calcular a entalpia e entropia de ativação ($\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a$). De fato, utilizando a equação 38, $R\ln[\eta V_{sol}/hN_A]$ em função de $(1/T)$ chamado aqui de plot de Eyring, apresentado na figura 25, e fazendo o ajuste linear encontramos os valores de ΔH_a e ΔS_a para cada quantidade de água (x). A tabela 7 abaixo apresenta os valores encontrados para dois conteúdos de água e o valor extrapolado para o solvente puro.

Tabela 1: Comparação entre as constantes termodinâmicas para os DESs estudados nesse trabalho e os solventes etileno glicol e água.

Propriedades	DES-ChEG			DES-ChU			EG	H ₂ O
	com 0% de H ₂ O	com 0,2% de H ₂ O	com 4,6% de H ₂ O	com 0% de H ₂ O	com 0,09% de H ₂ O	com 5,02% de H ₂ O		
ΔH_a (kJ/mol)	29,7	29,9	29,6	69,1	68,9	47,5	30,0	15,8
$T\Delta S_a$ (kJ/mol) (298 K)	8,3	8,5	9,2	38,4	38,2	21,6	10,7	6,7
ΔG_a (kJ/mol) (298 K)	21,4	21,4	20,4	31,7	30,7	25,9	19,3	9,1

Em todos os casos, nota-se que a contribuição da entalpia é desfavorável ($\Delta H_a > 0$), pois as moléculas precisam romper a ligação de hidrogênio para mover-se para o sítio vizinho. No entanto, a contribuição entrópica é favorável ($-T\Delta S_a < 0$), pois as moléculas ganham graus de liberdade quando se deslocam. No caso do DES-ChEG os valores de ΔH_a , na região estudada de teor de água x , estão em torno de $29,5 \pm 0,5$ kJ/mol, perto da entalpia de ativação do EG puro (30,0 kJ/mol⁸²). Isso provavelmente está relacionado, com o fato da formação da espécie ativada que permite o escoamento viscoso no DES-ChEG tenha origem no mesmo tipo de interação intermolecular que no EG puro. Nesse caso, a presença de um baixo teor de água não modifica significativamente essa energia de interação. Essa observação é coerente com o modelo de coesão para o DES associado a ligações de hidrogênio entre os três componentes do solvente, a saber: EG, ChCl e água.

Os valores encontrados de ΔS_a estão em torno de $28,5 \pm 1,5$ J mol⁻¹K⁻¹ ($-T\Delta S_a = -8,5 \pm 0,6$ kJ mol⁻¹ a 298K) para DES-ChEG e a contribuição entrópica $-T\Delta S_a$ no ΔG_a é negativa e cerca de um terço da ΔH_a , com aproximadamente o mesmo o valor que aquele encontrado para o EG puro ($-T\Delta S_a = -10,7 \pm 298K$ ⁸²). Nesse caso, a estruturação do DES-ChEG é semelhante a do EG puro. Contudo, uma análise mais detalhada das contribuições do $-T\Delta S_a$ e ΔH_a para ΔG_a em relação a água contida no DES é delicada, pois uma pequena imprecisão experimental na determinação da inclinação (ΔH_a) tem um enorme impacto em ΔS_a . Por outro lado, no caso do DES-ChU, os valores de ΔH_a e de ΔS_a variam com o aumento do teor de água, ΔH_a de 68,9 a 47,5 kJ/mol e $-T\Delta S_a = -38,4$ a $-21,6$ kJ mol⁻¹ a 298K).

A partir dos valores da tabela 7, observa-se que a entalpia livre de ativação do escoamento, ΔG_a , é 1,4 vezes maior para ChU em relação a ChEG seco. Dessa forma, a barreira de energia é mais significativa para ChU. No entanto, essa barreira de energia apresenta contribuições muito diferentes para os dois tipos de DES: a

contribuição entálpica ΔH_a para o ChU é 2,3 vezes maior em relação ao ChEG enquanto a contribuição entrópica $-T\Delta S_a$ é 4,6 vezes maior. Podemos então, decompor a entropia em graus de liberdade de translação e rotação. Se as interações são fortes, a translação é impedida, mas a rotação é possível nos casos de interações isotrópicas. No entanto, se as ligações são altamente direcionais, assim como as ligações de H, a ruptura das interações gera um forte ganho de entropia rotacional e, assim, diminui a entalpia livre ΔG_a .

Dessa forma, podemos supor que as interações são muito mais fortes em mais direcionais para o ChU em relação ao ChEG. Contrariamente ao DES ChEG, a adição de água modifica (diminui) consideravelmente os valores de ΔH_a e de $-T\Delta S_a$ para o ChU. Isso indica que a água tem um papel desestabilizador no solvente.

Capítulo 4 Dispersões Coloidais de Nanopartículas Magnéticas em DES

Buscando desenvolver nanocolóides magnéticos biodegradáveis à base de nanopartículas de óxidos de ferro, o presente capítulo traz o processo de dispersão desenvolvido nos solventes eutéticos extremos apresentados no capítulo anterior, bem como, uma análise das dispersões obtidas.

Para isso, inicialmente foi realizado um processo de separação em tamanho das nanopartículas descrito na seção 4.1. Esse procedimento foi realizado para os ferrofluídos de ferritas de cobalto e ferritas mistas zinco/cobalto, ambas citratadas e em meio aquoso. Isso se fez necessário em virtude de as partículas designadas para esse fim apresentarem uma alta polidispersão, como visto na seção 2.2.4, e estudos anteriores⁷³ mostram que é possível um maior controle dos parâmetros da dispersão quando as partículas são menos polidispersas.

Na seção seguinte são descritas as diferentes metodologias desenvolvidas para o processo de dispersão dessas nanopartículas em DES que foram baseadas em métodos de dispersão já utilizados para líquidos iônicos⁷³. Por fim, essas dispersões foram analisadas por espalhamento dinâmico de luz – DLS e espalhamento de raio x a baixo ângulo – SAXS, com o objetivo de sondar a estabilidade coloidal, a organização do colóide e a dispersão dessas partículas no meio.

4.1 Separação em Tamanho das nanopartículas.

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão (MET) apresentados na tabela 2, os quais foram ajustados por um fit lognormal, apresentam um elevado índice de polidispersão para as amostras aquosas de ferrita cobalto (ZC0 $\sigma = 0,29$) e de ferritas mistas de zinco/cobalto (ZC3 $\sigma=0,29$ e ZC7 $\sigma=0,31$). No sentido de diminuir essa polidispersão, estas partículas foram submetidas a um processo de separação de fase coloidal baseada em metodologia proposta por Massart *et. al.*⁹¹ e os resultados dessa separação em tamanho são apresentados e discutidos nessa seção.

Esse método de redução da polidispersão é baseado nas propriedades coloidais de transição de fase⁹¹, que podem ser induzidas pelo aumento da força

iônica, pela diminuição da temperatura ou pela aplicação de um campo magnético. Esses processos aumentam a relação atração/repulsão entre as interações interpartículas, o que proporciona uma separação do sistema em uma fase diluída e uma fase concentrada, ou seja, uma fase rica em partículas menores e uma fase prioritária em partículas maiores, respectivamente.

Experimentalmente, as separações em tamanho realizadas nesse trabalho são induzidas utilizando dois métodos, o primeiro com aplicação de um campo magnético e o segundo pelo aumento da força iônica.

No primeiro processo de separação, as amostras foram deixadas sobre um ímã durante três dias para que grandes partículas se depositassem no fundo do Becker. Depois desse período, todo o sobrenadante foi transferido para outro recipiente com o auxílio de uma pipeta.

Partindo do sobrenadante obtido na técnica anterior, foi realizado o processo de separação aumentando a força iônica do meio. Para isso, foi utilizado como eletrólito o citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) que é adicionado às nanopartículas que já foram quimicamente modificadas, ou seja, nanopartículas citratadas. A figura 26 apresenta o esquema utilizado para esse procedimento, onde após sucessivas separações, obtemos frações de tamanho médio diferentes e com polidispersão reduzida.

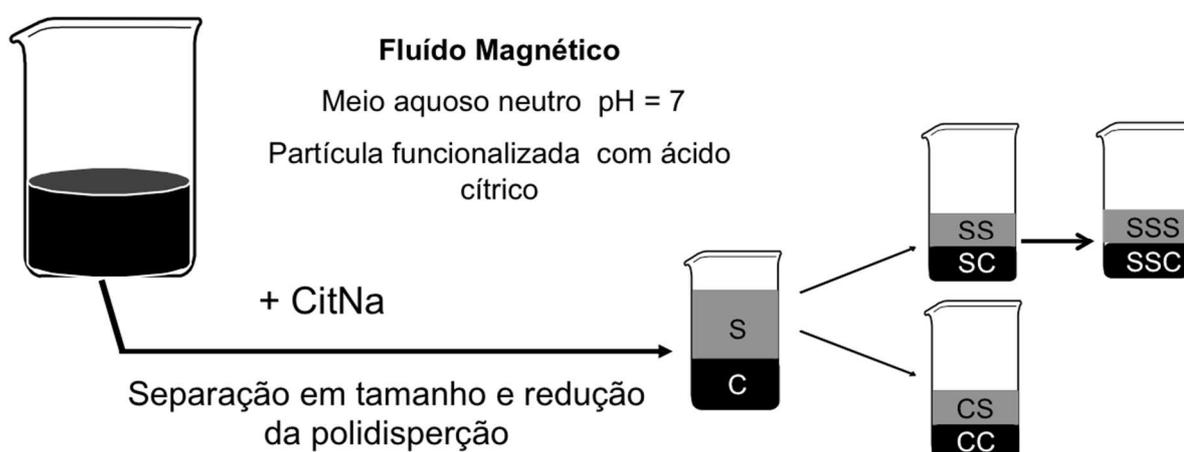


Figura 26: Esquema do método de separação em tamanho para as nanopartículas de ferrita de cobalto e ferritas mistas zinco/cobalto. A letra S indica o sobrenadante e a C representa o precipitado.

Esse procedimento foi aplicado em ferrofluidos à base de ferrita de cobalto citratada, aqui chamada de ZC0 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), em três etapas sucessivas, já para as ferritas mistas zinco/cobalto, aqui chamadas de ZC3 ($\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e ZC7 ($\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ambas citratadas, somente a primeira etapa foi realizada em virtude da baixa quantidade de ferrofluido precursor. Inicialmente, utilizamos 10 mL de ferrofluido com $\phi = 1\%$ ao qual foram feitas adições sucessivas de 0,1 mol/L de citrato de sódio. A separação de fase foi então verificada, utilizando iluminação transversa com lâmpada de led de 120 lumes. Após cada separação as duas fases são isoladas e caracterizadas: os tamanhos médios dos nanogrãos são diferentes nas duas fases, sendo que as partículas menores se encontram no sobrenadante. Para o caso da amostra ZC0, uma segunda e terceira etapas são necessárias para reduzir ainda mais a distribuição em tamanho. O mesmo procedimento é então aplicado sobre cada uma das frações com o objetivo de conduzir a um amostras menos polidispersas.

Como as amostras são muito escuras, foi utilizado uma lanterna de luz branca de alta potencia (120 lumens) para observar a formação do precipitado ao longo do processo de separação em tamanho.

4.1.1 Estudo da distribuição em tamanho das amostras separadas em tamanho.

Com o objetivo de conhecer os diâmetros e a polidispersão de cada fração separada dos nanocóides, foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, como apresentado na seção 2.2.4. Os resultados das medidas de tamanho obtidos a partir dessa análise das amostras estão reunidos na tabela 8 e mostram a eficiência do método para selecionar o tamanho médio das nanopartículas assim como para reduzir a polidispersão. Isso pode ser observado quando comparamos com os valores médios de diâmetro e de polidispersão (obtidos a partir de MET) das amostras antes do processo de separação. Como os resultados são típicos, as micrografias e seus historgramas são apresentados no Anexo 1.

Tabela 8 traz também a fração volumétrica (ϕ ou ϕ) final de cada amostra após a separação em tamanho.

Tabela 8: Diâmetro e polidispersão das nanopartículas após a separação em tamanho a partir da MET (d_0 e σ_0) e diâmetro mais provável (d_{mp}) e médio ($\langle d \rangle$) para as demais amostras

Material	d_0 (nm)	σ_0	d_{mp} (nm)	$\langle d \rangle$ (nm)	ϕ (%)
ZC0	11,70	0,29	10,75	11,22	4,07
ZC0SSS	8,63	0,20	8,29	8,46	0,68
ZC0SSC	11,56	0,16	11,26	11,41	2,82
ZC0SC	9,76	0,21	9,33	9,54	1,49
ZC0CS	11,70	0,22	11,14	11,42	0,55
ZC0CC	15,67	0,23	14,86	15,26	1,00
ZC3	7,37	0,29	6,77	7,07	0,93
ZC3S	5,12	0,21	4,89	5,01	0,35
ZC3C	7,92	0,22	7,54	7,73	0,66
ZC7	5,55	0,31	5,04	5,28	0,90
ZC7S	4,53	0,24	4,27	4,40	0,25
ZC7C	5,78	0,20	5,55	5,66	0,37

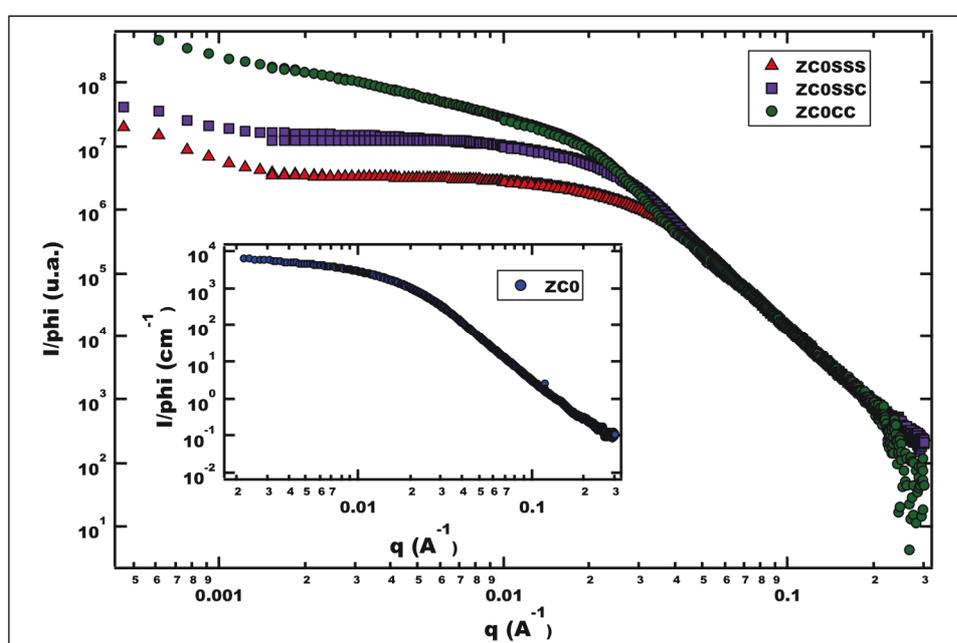


Figura 27: Espectro de espalhamento das amostras de ferrita de cobalto antes e após separação em tamanho e no inset a amostra ZC0 em água.

As amostras uma vez separadas em tamanho, foram também estudadas quanto à distribuição por espalhamento de raios X em baixo ângulo, esta última muito importante pois permite examinar objetos coloidais, sua estrutura e organização. O

inset da figura 27 abaixo apresenta o perfil de espalhamento para amostra ZC0 precursora, enquanto a figura apresenta o mesmo perfil para o caso as três frações separadas ZC0SSS, ZC0SSC e ZC0CC. Esse é um resultado típico para todas as amostras diluídas, e verifica-se um ligeiro aumento da intensidade para o regime de pequenos q 's com o aumento do tamanho da partícula. Nesse caso, a curva em verde da amostra ZC0CC de maior tamanho mostra a intensidade no regime de pequenos q 's dependente de um expoente q^{-1} , característico da presença de bastões que são formados por partículas grandes com interações fortes devido a sua alta magnetização. Outro fator importante, é que as curvas coincidem em altos q 's onde a intensidade no regime de Porod apresenta dependência com o expoente de q^{-4} , dessa forma, os três tipos de partícula apresentam a mesma interface abrupta.

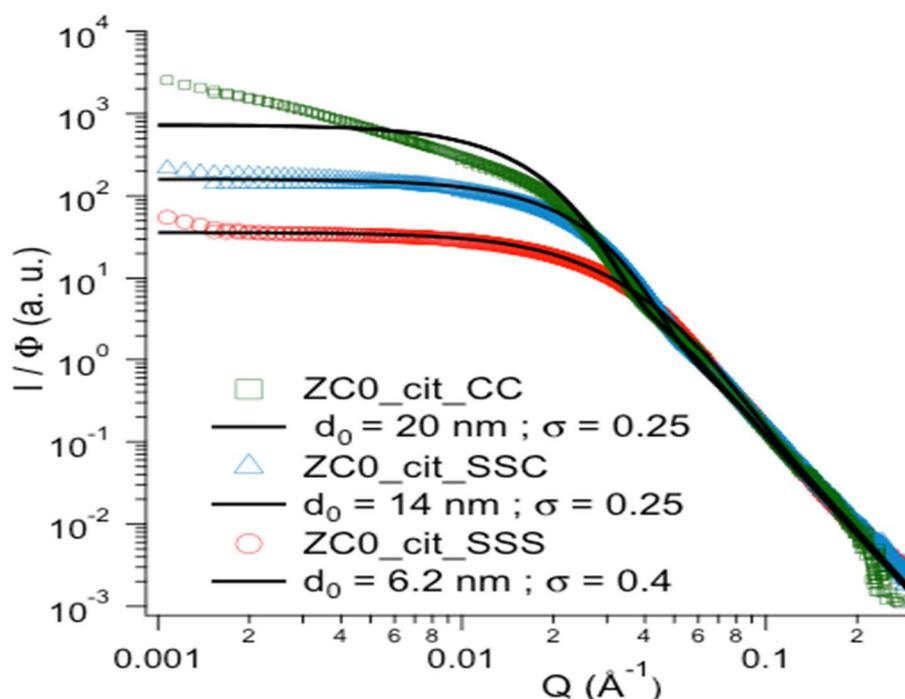


Figura 28: Espectro de espalhamento das amostras de ferrita de cobalto após separação em tamanho e seus respectivos ajustes.

A figura 28 apresenta o perfil de intensidade de espalhamento para as amostras separadas em tamanho, ajustado utilizando um fator de forma esférico ponderado por uma distribuição log-normal. Esse ajuste foi feito com o auxílio do pacote de macros do NIST para o Software Igor Pro⁹². Os valores encontrados de tamanho e polidispersão são apresentados na tabela 9 para todas as amostras que foram separadas em tamanho. Verificamos, que para o caso das amostras ZC0, por termos

realizado mais etapas de separação, é mais evidente a seleção feita em tamanhos. Ainda os valores de polidispersão obtidos são elevados, e pode ser o sinal da presença de alguns aglomerados, uma vez que a medida de SAXS é muito suscetível, em médios e pequenos q 's, a presença destes.

Tabela 9: Diâmetro e polidispersão determinados a partir do fator de forma

Material	d_{SAXS} (nm)	σ_{SAXS}
ZC0	10,0	0,41
ZC0SSS	6,3	0,40
ZC0SSC	14,0	0,25
ZC0CC	20,0	0,25
ZC3S	3,0	0,65
ZC3C	4,0	0,65
ZC7S	2,4	0,65
ZC7C	3,4	0,65

Por outro lado, para as amostras ZC3 e ZC7, que sofreram apenas uma etapa de separação em tamanho o efeito da variação de tamanho é menos pronunciado, como pode ser visto na figura 29. Também neste caso, o perfil de intensidade de espalhamento foi ajustado utilizando um fator de forma esférico ponderado por uma distribuição log-normal. No caso das amostras ZC3 e ZC7 precursoras, a presença de aglomerados não permitiu o ajuste da curva como as demais amostras separadas em tamanho. De fato, no caso das amostras ZC3 e ZC7 o processo de separação apesar de não ter sido efetivo na seleção de tamanhos e redução da polidispersão, como pode ser visto pelos resultados do ajuste coletados na tabela 9, ao menos foi eficaz, na remoção dos aglomerados, permitindo assim a realização do ajuste com a função de forma esférica ponderada.

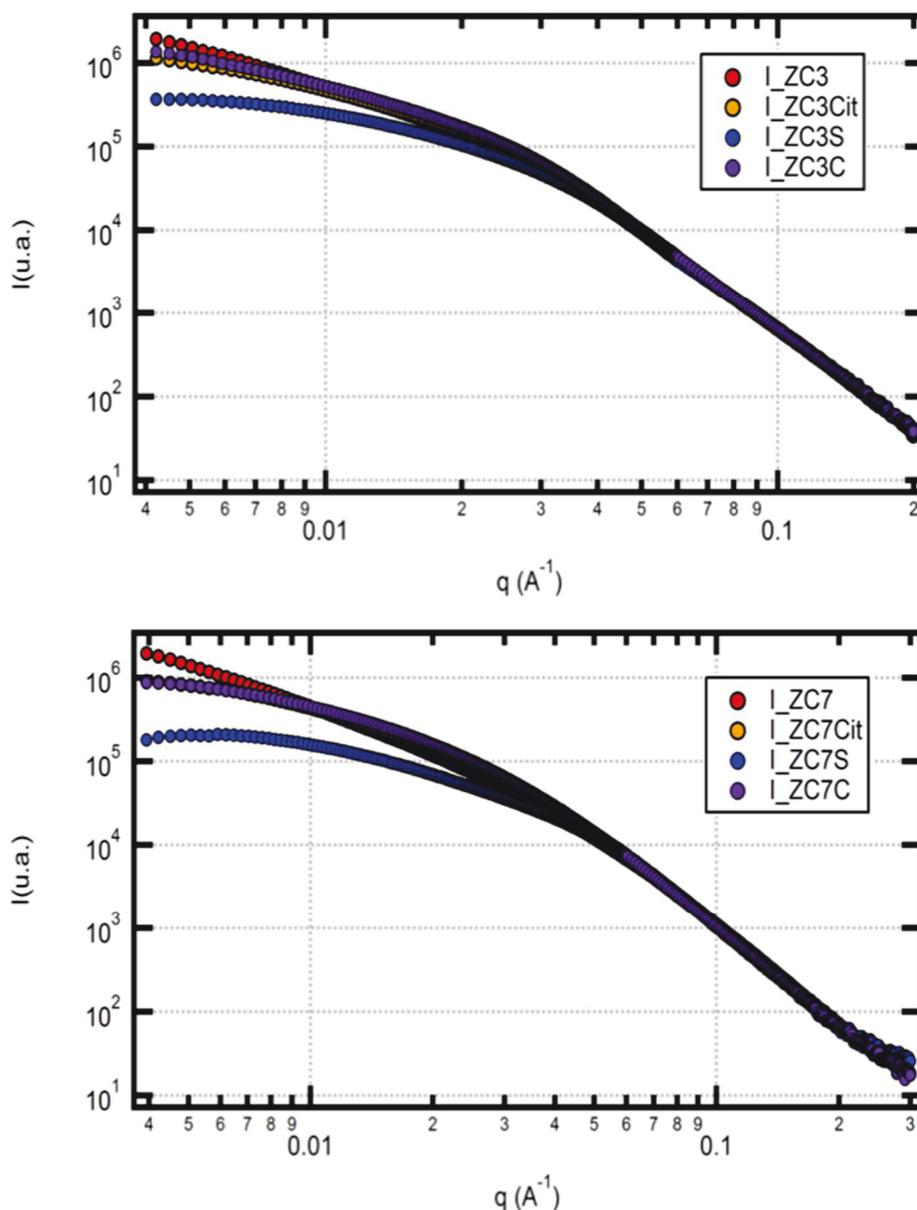


Figura 29: Espectro de espalhamento das amostras das ferritas mistas Zinco/Cobalto ZC3 ($\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) e ZC7 ($\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) após separação em tamanho.

Esse efeito de remoção dos aglomerados, verificado após o processo de separação em tamanho, pode ter duas origens. De fato, o processo hidrotérmico de funcionalização da superfície com moléculas de citrato, pode ser responsável pela quebra dos aglomerados. Visando verificar essa hipótese, obtivemos curvas de SAXS para a amostra ZC7, nas duas etapas, a) precursor aquoso ácido e b) amostra citratada. Podemos destacar do perfil de espalhamento (I/ϕ) (figura 30) que a coincidência das curvas na região de Porod, com inclinação q^{-4} , garante que temos

objetos com o mesmo tipo de interface abrupta. Contudo a diferença observada, na região de pequenos q 's, entre as amostras aquosa ácida e citratada está relacionada de fato da redução no número de aglomerados, uma vez que a intensidade diminui para a amostra citrada. Ainda, o ajuste da curva citratada com o fator de forma esférico ponderado por uma distribuição log-normal (inset da figura 30), leva a um tamanho $d_{SAXS} = 4,0$ nm e polidispersão $\sigma_{SAXS} = 0,55$ em bom acordo com os valores das amostras ZC7S e ZC7C, mostrando que neste caso a separação em tamanho foi menos efetiva do que o processo de citratação no contexto da melhoria da qualidade da dispersão coloidal.

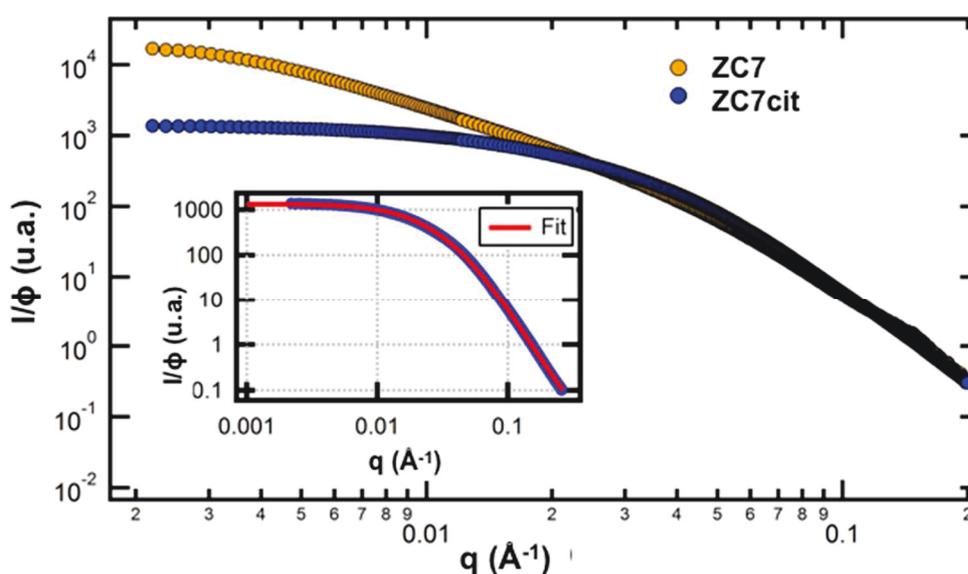


Figura 30: Espectro de espalhamento da amostra ZC7 e no inset o fit da amostra citratada.

4.2 Transferência das NPs de água para o DES

Nessa seção, serão descritos os procedimentos utilizados para a transferência das nanopartículas da água para o DES. As nanopartículas utilizadas nesses procedimentos foram a maguemita (Fe_2O_3), a ferrita de cobalto (ZC0) e as ferritas mistas zinco/cobalto em duas proporções diferentes (ZC3 e ZC7) que foram sintetizadas e funcionalizadas com citrato e tartarato como apresentado no capítulo 2. Além disso, com exceção da maguemita, as ferritas foram submetidas a separação por tamanho,

como visto na seção anterior. Os solventes eutéticos extremos – DES utilizados foram os a base de cloreto de colina com etileno glicol (DES-ChEG) e cloreto de colina com uréia, que foram descritos e caracterizados no capítulo 3.

Nesse contexto, é necessário encontrar as melhores condições para transferir as partículas para o solvente eutético extremo e obter dispersões estáveis nesse meio. Por essa razão, três métodos foram propostos com essa finalidade e os resultados qualitativos serão abordados nessa seção.

A seguir, a figura 31 mostra o primeiro método proposto para a transferência das nanopartículas para DES. Nessa primeira etapa de testes, foram utilizadas nanopartículas de maguemita (Fe_2O_3) e de ferrita de cobalto (ZCO) sem separação em tamanho, que em parte foram citratadas ou tartaratas, nos dois tipos DES propostos.

Nesse teste, uma alíquota de 1 mL de DES puro é adicionado diretamente a dois volumes diferentes de ferrofluido ($50\mu\text{L}$ e $500\mu\text{L}$) com o objetivo de alcançar frações volumétricas de 0,1% e 1% respectivamente. Em seguida as amostras são submetidas ao processo de liofilização durante quinze horas para remoção da água presente no ferrofluido aquoso.

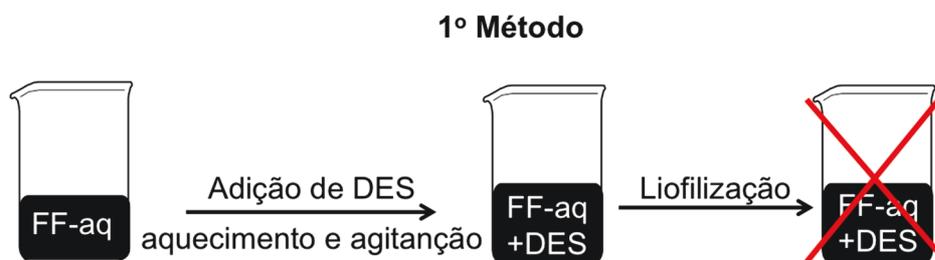


Figura 31: Esquema representativo do 1º método de transferência de partículas para DES.

Em todos os casos, as dispersões apresentaram grande quantidade de precipitado ao fundo e uma mistura não muito bem dispersa após a etapa de liofilização, sugerindo que a água presente no sistema impediu uma transferência efetiva das partículas ao novo solvente. Além disso, o processo de liofilização, no qual a água é removida após congelamento e baixa pressão, não é recomendado para o solvente DES-ChEG, pois parte do EG foi evaporado junto com a água promovendo

a formação de cristais de cloreto de colina em meio as amostras, não resultando uma dispersão homogênea.

Em virtude dos problemas causados pela liofilização e pela água presente no ferrofluido, é proposto o 2º método no qual é incluída uma etapa de lavagem das partículas. Nesse teste foram utilizados os mesmo volumes de DES e ferrofluido do teste anterior. As partículas foram lavadas duas vezes com 5 mL de acetona pura e em seguida uma vez com 5 mL de éter com o objetivo de remover a água presente e somente em seguida é adicionado 1 mL de DES a mistura. Após a adição do DES a mistura foi aquecida a uma temperatura de 60 °C sob agitação durante 20 minutos para evaporação do solvente presente. Nesse caso, a mistura não passa pelo processo de liofilização e a figura 32 apresenta esse novo esquema.

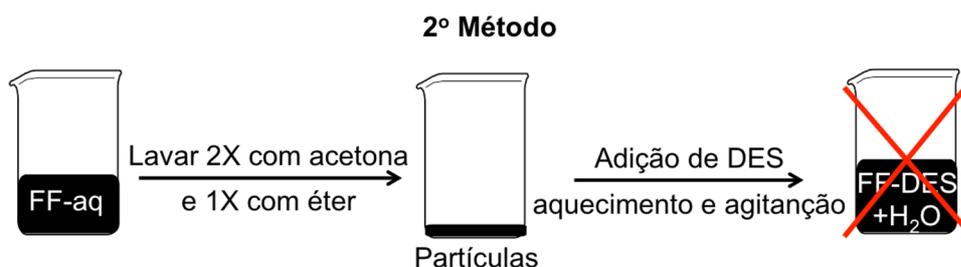


Figura 32: Esquema representativo do 2º método de transferência de partículas para DES.

As misturas obtidas nesse processo apresentaram pouco precipitado ao fundo, e não houve a formação de cristais de cloreto de colina, entretanto foi perceptível a mudança na viscosidade do sistema para ambos os solventes, visto que a viscosidade dos DES é alta, principalmente para o ChU. Nesse caso, observamos a visível influência da presença de água na mistura, como discutido no capítulo 3.

Além disso, os resultados dos testes para as nanopartículas tartaradas foram inconclusivos, por essa razão os ensaios de transferência tiveram continuidade com as nanopartículas citradas. O resumo de todos resultados qualitativos encontra – se no Anexo 2.

Nesse sentido é necessário acrescentar a esse método a etapa de liofilização para a remoção de água remanescente das lavagens com solvente orgânico, propondo assim a terceira metodologia de transferência das partículas para o DES representado na figura 33. Por essa razão, a partir desse momento, avançamos nos

estudos de dispersão com o DES-ChU, pois quando DES-ChEG é submetido a liofilização parte do EG evapora, tornando a dispersão pouco estável. É importante ressaltar que no caso da maguemita, ela se apresentou mais estável em presença de ChEG que a ferrita de cobalto ZC0, sendo essa amostra posteriormente analisada.

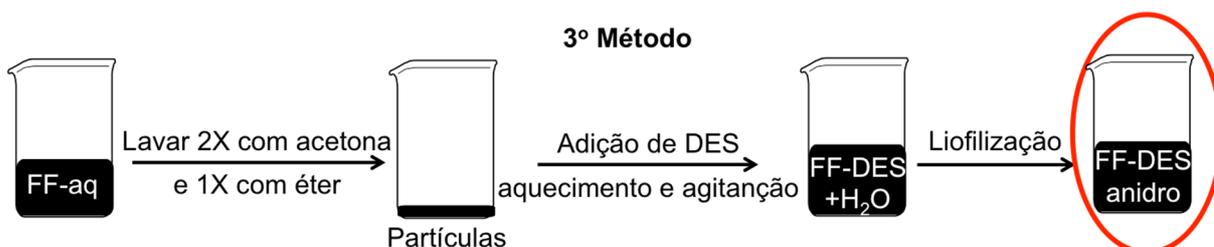


Figura 33: Esquema representativo do 3º método de transferência de partículas para DES

Utilizando esse método, foram dispersadas no DES-ChU as nanopartículas de maguemita (Fe_2O_3), as ferritas de cobalto que passaram pela separação em tamanho na qual foram selecionadas as frações menores e a maior fração a fim de comparar o feito do tamanho da partícula na dispersão (ZC0SSS, ZC0SSC e ZC0CC), e por fim as ferritas mistas zinco/cobalto que também passaram pela separação em tamanho e tiveram suas duas frações dispersas (ZC3S, ZC3C, ZC7S e ZC7C). Vale lembrar que todas essas nanopartículas passaram pelo processo de citratação e encontram-se em pH neutro.

Nesse teste o método de diluição foi um pouco diferente dos testes anteriores. Três alíquotas de 1 mL do ferrofluido aquoso foram lavadas duas vezes com 5 mL de acetona pura e em seguida uma vez com 5 mL de éter. Após o procedimento de lavagem foram adicionados 1 mL, 2 mL e 3 mL de DES a cada alíquota respectivamente, gerando três amostras com diferentes concentrações. Em seguida, as amostras passaram por um período de 20 minutos de aquecimento à 60 °C sob agitação. Por fim, as amostras foram liofilizadas por 15 horas.

Todas as amostras obtidas após a transferência da água para o DES foram observadas a microscópio ótico apresentado na seção 2.6, a fim de constatar a homogeneidade da dispersão. As amostras que se mostraram homogêneas foram analisadas por espalhamento dinâmico de luz – DLS e espalhamento de raio x a baixo ângulo – SAXS, com o objetivo de sondar a estabilidade coloidal, a organização do

colóide e dispersão dessas partículas no meio. Os resultados obtidos serão analisados na próxima seção.

4.3 Caracterização das dispersões de NPs-DES - Estado Coloidal

4.3.1 Raio hidrodinâmico e viscosidade local no DES-FF

No caso das amostras de DES-FF à base de maguemita dispersas em ChEG foram realizadas medidas de DLS em três diferentes temperaturas (25, 35 e 45°C), nas quais a viscosidade macroscópica do DES é conhecida. Realizamos também medidas nas amostras precursoras em meio aquoso na temperatura de 25°C, visando comparar os resultados e conhecer o valor do raio hidrodinâmico. As medidas são realizadas em sistemas diluídos, onde as interações interpartículas podem ser descartadas, neste caso o coeficiente de difusão D_t se relaciona com o diâmetro hidrodinâmico através da equação de Stokes-Einstein (apresentada também no capítulo 2).

$$D_t = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0 d_H} \quad (39)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, T temperatura, η_0 é a viscosidade do solvente.

O coeficiente de difusão D_t aumenta com o aumento da temperatura, de maneira reprodutiva, mesmo após o envelhecimento da amostra por 6 meses, e retorna a seu valor à 25°C após um ciclo de aquecimento.

Sendo D_t uma média, utilizando a equação acima para obter um raio hidrodinâmico, que poderá ser comprado com a distribuição log-normal em tamanhos obtida por SAXS (resultados serão apresentados e discutidos na próxima seção) pela

$$\text{razão } d_H^{calc} = \frac{\langle d^6 \rangle}{\langle d^5 \rangle} \cdot 93$$

No caso dos resultados de DLS para os ferrofluidos aquosos precursores, utilizando a viscosidade da água na equação de Stokes-Einstein, verificamos um

$d_H = 25,0$ nm que está na mesma ordem de grandeza do valor calculado de $d_H^{calc} = 17,0$ nm.

Contudo, no caso das amostras de DES-FF em ChEG, a viscosidade da dispersão não mais se assemelha a viscosidade macroscópica do solvente puro, para fins de aplicação da equação acima. Neste caso, encontramos um diâmetro hidrodinâmico aparente d_H^{app} muito menor que o d_H^{calc} . Um método mais direto de comparação é apresentado na figura 34, neste caso traçamos a dependência térmica do coeficiente de difusão translacional determinado pelo experimento $D_{t,exp}^{DES}$ com o valor calculado usando as amostras em meio aquoso e a 25°C como referência ($D_{t,calc}^{DES} = D_{t,exp}^{H_2O}(T) \times \eta_{macr}^{H_2O}(T) / \eta_{macr}^{DES}(T)$). Do mesmo modo podemos estimar o coeficiente de difusão das partículas no etileno glicol puro ($D_{t,calc}^{EG} = D_{t,exp}^{H_2O}(T) \times \eta_{macr}^{H_2O}(T) / \eta_{macr}^{EG}(T)$). De fato, verificamos que a partir da figura 34 nem o valor macroscópico da viscosidade do DES, nem o valor do EG puro permitem interpretar o resultado experimental.

Essa diferença pode ser analisada de diversas formas, uma destas seria uma polidispersão muito menor no DES-FF ChEG, contudo esse explicação não é consistente com os resultados de SAXS e magnetização que apresentamos na seção seguinte. Ainda as interações interpartículas, poderiam eventualmente, afetar o valor do coeficiente de difusão aparente para as amostras de DES-FF ChEG, contudo o aparente decréscimo deste valor, seria então associado a um situação de forte repulsão, o que também não é confirmado pelos resultados de SAXS.

Um erro na determinação do índice de refração do meio poderia ser a origem dessa diferença, contudo os valores estão entre 1,3 e 1,5 e esta variação não justificaria a grande diferença observada. A viscosidade depende fortemente da composição ou presença de impurezas no solvente. Contudo uma contaminação macroscópica de água, mesmo para um valor de até 20%, ainda não explicaria um decréscimo tão significativo na viscosidade macroscópica do solvente.

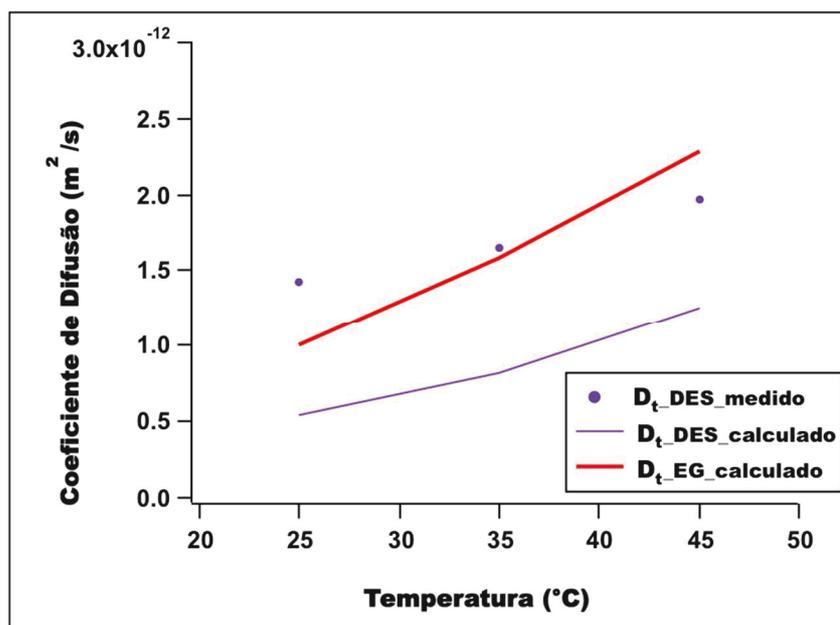


Figura 34: Coeficientes de difusão para medidas de DLS. Pontos: Valores experimentais para DES a várias temperaturas. Linha roxa: D_t calculado usando a medida de viscosidade do DES e Linha vermelha: D_t calculado usando a viscosidade do EG puro.

O resultado obtido na figura acima, só pode ser entendido, se no caso do DES-FF ChEG a nanopartícula experimentalar uma viscosidade local menor, do que a viscosidade macroscópica determinada para a amostra DES-FF ChEG. Esta viscosidade local, pode então ser determinada pelas medidas de DLS utilizando o valor de d_H obtido para amostra de ferrofluido aquoso precursora (ver tabela 10).

Tabela 10: Valores de Viscosidade para os DES-ChEG puros η_{DES} , diâmetro hidrodinâmico aparente d_H determinado com esses valores e viscosidades locais determinadas por DLS para as amostras de FF-DES-ChEG considerando um de $d_H=25,5\text{nm}$ para todas as temperaturas.

Parâmetros	Água	Amostra em DES		
Temperatura (°C)	25	25	35	45
η_{DES} (mPa.s)	0,89	31,6	21,6	14,5
d_H (nm)	25,5	9,6	12,4	16,8
η_{DES} por DLS (mPa.s)	-	12	10,7	9,2

Analisamos a dependência térmica da viscosidade local na amostra DES-FF em ChEG, à base de maguemita, utilizando o modelo de Eyring e considerando que o volume molar do solvente não é afetado pela presença das partículas. Neste caso,

obtemos resultados de entalpia livre (tabela 11) bastante diferentes daqueles obtidos para o DES-ChEG puro. À temperatura de 298 K os valores de entalpia livre ΔG_a para o DES puro e para o DES-FF são próximos (cerca de 19 kJ/mol), sua separação em entalpia ΔH_a e entropia ΔS_a é completamente modificada. De fato, ΔH_a diminui de 30 para 10 kJ/mol enquanto $-T\Delta S_a$ muda de sinal de - 9 para 9 kJ/mol. Isso indica que as partículas modificam profundamente a organização do solvente, tanto do ponto de vista das interações solvente-solvente (o decréscimo de ΔH_a significa que um menor número de interações entre as moléculas do solvente devem ser modificadas de para que o fluido escoe) e do ponto de vista da entropia (maiores valores de ΔS_a indicam que o movimento de uma espécie química implicam na perda de configurações acessíveis).

Tabela 11: Comparação dos valores termodinâmicos de entalpia ΔH_a e entropia $T\Delta S_a$ de ativação do escoamento para o DES-ChEG

Parâmetros	DES-ChEG com 0w% de H ₂ O	DES-ChEG com 0,2w% de H ₂ O	DES-ChEG ⁸²	DES-FF
ΔH_a (kJ/mol)	29,7	29,9	30,0	10,0
$T\Delta S_a$ (kJ/mol) a 298 K	+8,3	+8,5	+10,7	-9,0

Líquidos iônicos são conhecidos por serem fortemente organizados em domínios hidrofílicos e hidrofóbicos⁹⁴, mas pouco se sabe sobre o DES. Assim como nos líquidos iônicos, os DES também apresentam grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, podemos razoavelmente supor que este tipo de organização esta presente e a nanopartícula será preferencialmente dispersa em um destes domínios. Neste caso, a viscosidade observada pelas partículas não é a viscosidade macroscópica do solvente, mas a viscosidade local do fluido ao redor delas. No nosso caso, essa viscosidade local é muito menor que a macroscópica, sugerindo que o fluido menos viscoso, etilenoglicol está diretamente ao redor das partículas. Ainda, pode-se imaginar a existência de uma camada de água ao redor da partícula, uma vez que a quantidade de água restante no solvente seria suficiente para formação dessa camada.

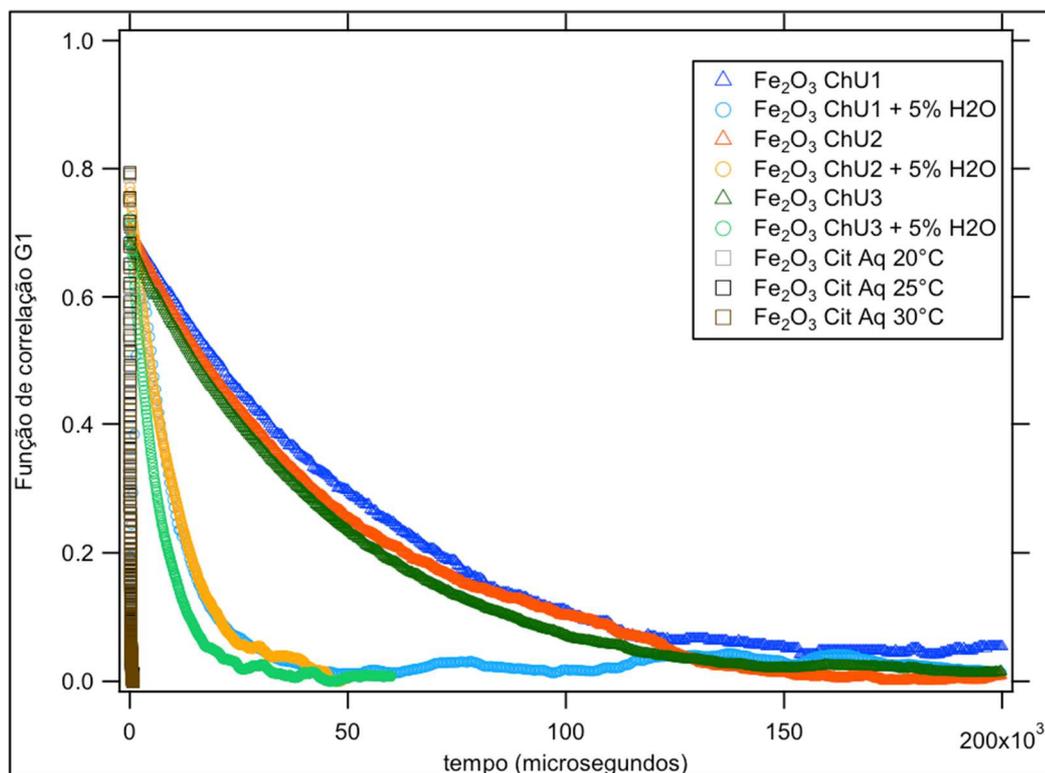


Figura 35: Gráfico da função de correlação G1 em função do tempo para amostras de maguemita em DES com diferentes concentrações e com adição de água e maguemita aquosa em diferentes temperaturas.

Os resultados de DLS para as amostras de DES-FF ChU, também à base de maguemita, foram analisados em função do teor de água e da para diferentes temperaturas (20, 25 e 30 °C). Apresentamos na figura 35 a cima, as funções de correlação experimentais obtidas, para todas as quantidades de água acrescentadas e a diferentes temperaturas, verifica-se nitidamente três diferentes regimes de viscosidade macroscópica, para o DES-FF, para o DES-FF com 5% de água adicionada e para a amostra de ferrofluido precursor aquoso. Neste caso, a análise foi realizada normalizando os tempos característicos de cada amostra pelo índice de refração do meio, pela temperatura e pela viscosidade macroscópica do solvente. A tabela 12 a seguir apresenta os valores de d_H obtidos, para todas as curvas normalizadas apresentadas na figura 36, que mostram que o tamanho médio das partículas dispersas no DES-ChU é análogo ao tamanho obtido para o ferrofluido precursor.

Tabela 12: Valores de d_H médio para amostras de partículas dispersas em DES–ChU em diferentes concentrações e partículas em água em diferentes temperaturas.

Amostra	ϕ	d_H Médio
Fe ₂ O ₃ ChU1	0,0066	22,3
Fe ₂ O ₃ ChU2+ 5% H2O		22,6
Fe ₂ O ₃ ChU2	0,0078	20,5
Fe ₂ O ₃ ChU2+ 5% H2O		25,6
Fe ₂ O ₃ ChU3	0,012	18,9
Fe ₂ O ₃ ChU3+ 5% H2O		17,2
Fe ₂ O ₃ Cit Aq 20°C		22,3
Fe ₂ O ₃ Cit Aq 25°C		25,5
Fe ₂ O ₃ Cit Aq 30°C		27,7

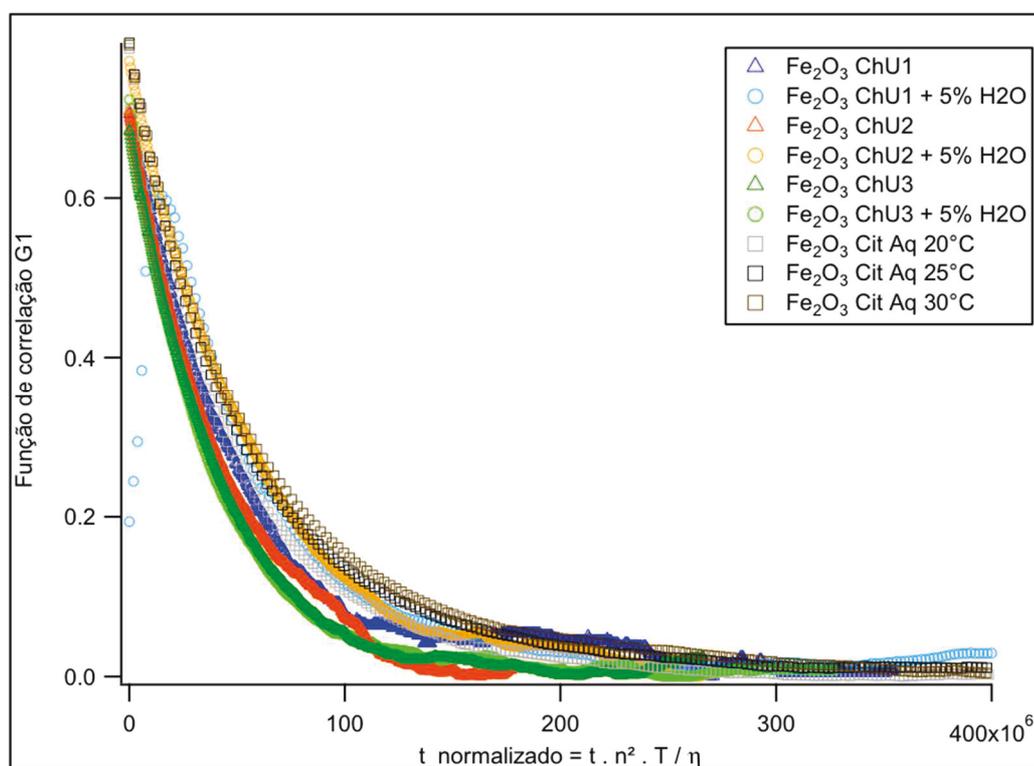


Figura 36: Gráfico da função de correlação G_1 em função do tempo normalizado para amostras de maguemita em DES com diferentes concentrações e com adição de água e maguemita aquosa em diferentes temperaturas.

4.3.2 Estudos por espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) do DES-FF

No contexto da análise do estado coloidal das dispersões em DES, a técnica de espalhamento de raios x a baixo ângulo foi utilizada como ferramenta para sondar as interações entre as partículas dispersas, assim como verificar se há significativa alteração de tamanho durante o processo de dispersão. Inicialmente apresentamos o resultado para as amostras à base de maguemita em meio aquoso e dispersas no DES ChEG, em diferentes concentrações de nanopartículas. A figura 37 ilustra o comportamento das curvas de espalhamento e indica que a dispersão no DES ChEG foi bem sucedida, exceto para o caso da amostra mais diluída (em DES ChEG Fe_2O_3 -ChEG 0,1), onde o aumento da intensidade espalhada para valores de pequenos q 's indica a presença de atratividade, ligada à existência de aglomerados que pode ter sido originados devido a dissorção do citrato. De fato, no método de transferência, o DES é adicionado sobre as partículas citratadas e floculadas sem adição de citrato. Dessas forma, o equilíbrio de complexação da superfície de citrato pode então ser deslocado, especialmente quando a quantidade de DES é grande gerando um ϕ pequeno.

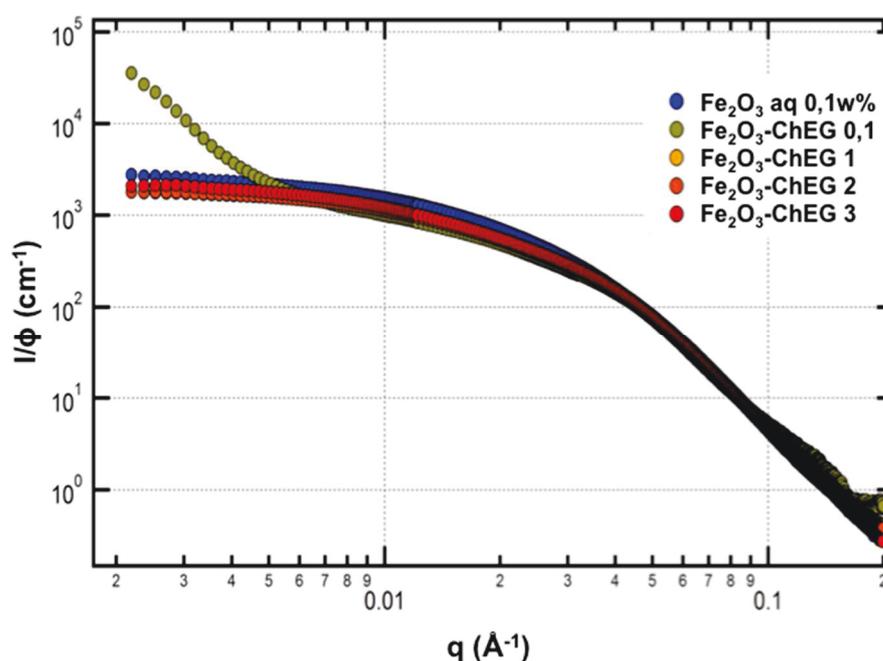


Figura 37: Espectro de espalhamento das amostras de maguemita em água e em DES-ChEG^e

^e Fração volumétrica (ϕ) das amostras $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{aq}$ $\phi=0,1\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ChEG}0,1$ $\phi=0,098\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ChEG}1$ $\phi=0,72\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ChEG}2$ $\phi=0,69\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ChEG}3$ $\phi=0,92\%$

A figura 38 apresenta o perfil de intensidade espalhada em função do vetor espalhamento em unidades absolutas. Em vermelho, nanopartículas de maguemita em meio aquoso (pH = 2) e em roxo apresentamos as mesmas nanopartículas dispersas em ChEG após cobertura com citrato. O inset apresenta o plot de Porod ($I(Q)Q^4$ vs Q) normalizado pela fração volumétrica ϕ e o contraste $\Delta\rho$. O plot de Porod é comumente utilizado em sistemas de partículas pois facilita a verificação da dependência em q^{-4} da região de Porod. O resultado dos ajustes (linhas sólidas) é muito semelhante para os dois sistemas ($d_{SAXS} = 6,0$ nm para ambos com polidispersão de 0,43 na amostra aquosa e 0,40 na amostra em ChEG) confirmando a qualidade das dispersões.

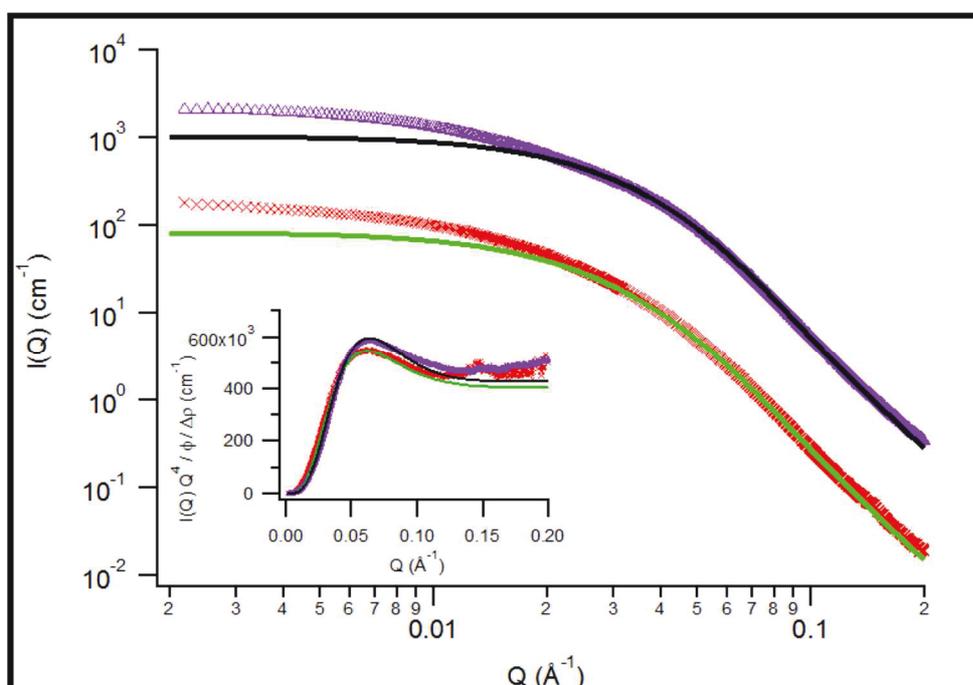


Figura 38: Espectro de espalhamento das amostras de maguemita em água em vermelho $\phi = 0,06\%$, em DES-ChEG em roxo $\phi = 2,16\%$ e no inset o Iq^4 .

O mesmo procedimento foi realizado para as dispersões de nanopartículas de ferrita de cobalto ZC0, mas utilizando como solvente o DES ChU. Neste caso, verificou-se, como vemos na figura 39, que ocorre uma alteração de tamanho entre as partículas dispersas em água e no DES ChU evidenciada pela diferença entre os pontos de início da região de Porod em cada caso. Adicionalmente, ao compararmos as duas dispersões em ChU, vemos novamente (ainda que de forma menos

acentuada) uma atratividade na amostra mais diluída, como no caso das nanopartículas de maguemita em ChEG.

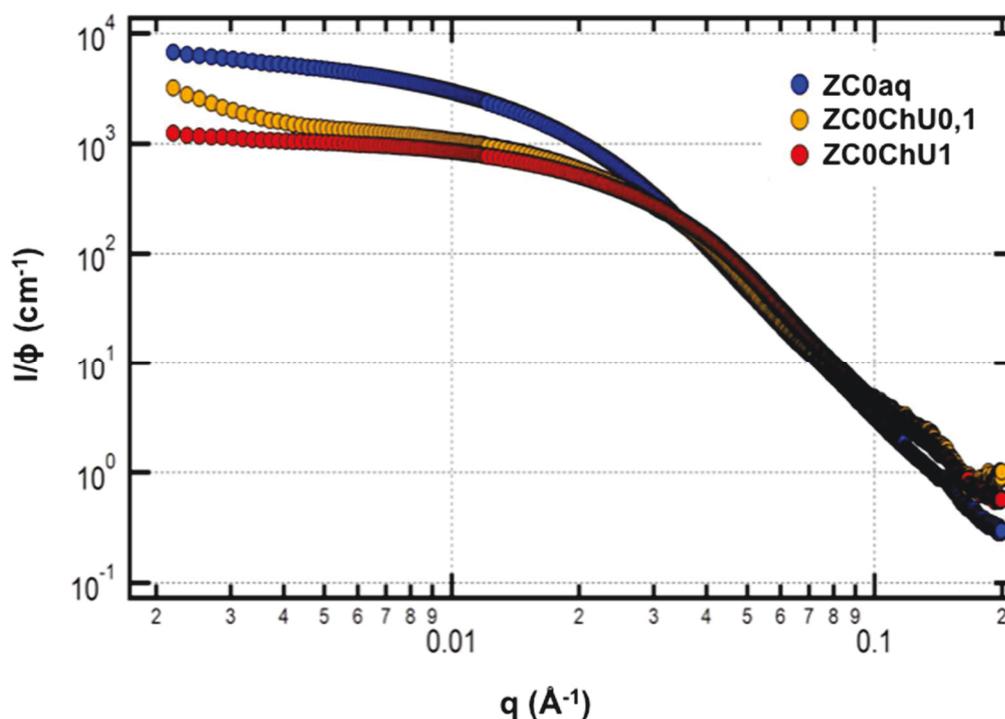


Figura 39: Espectro de espalhamento das amostras de ferrita de cobalto em água e em DES-ChU^f

Como o resultado observado na figura 39 sugere que as partículas que foram efetivamente transferidas do meio aquoso para o DES-ChU são menor tamanho, pois apresentam curvas com o início da região de Porod em q 's maiores, foi realizado o procedimento de separação em tamanho da amostra ZC0 com o intuito de observar o efeito do tamanho nas dispersões.

Dessa forma, o mesmo procedimento foi realizado para as dispersões das frações menores, a ZC0SSS e a ZC0SSC e também para a de maior tamanho a ZC0CC. A figura 40 apresenta o perfil de intensidade de espalhamento para as dispersões separadas em tamanho, aquosa e em DES-ChU, na qual o resultado dos ajustes (linhas sólidas) são referentes as dispersões aquosas utilizando um fator de forma esférico ponderado por uma distribuição log-normal.

^f Fração volumétrica (ϕ) das amostras ZC0aq $\phi = 1\%$, ZC0ChU0,1 $\phi = 0,08\%$ e ZC0ChU1 $\phi = 0,37\%$

Nesse caso, quando comparamos o ajuste das curvas das dispersões aquosas com as curvas das dispersões em DES-ChU para as amostras de menor tamanho, é possível observar que são as mesmas partículas em ambos os solventes, e que no regime de pequenos q 's há um ligeiro aumento da intensidade. Entretanto, no caso das partículas de maior tamanho ZC0CC, o comportamento das curvas é divergente, não sendo possível comparar o ajuste da curva em água com a em DES. Além disso, a intensidade em pequenos q 's apresenta dependência com o expoente $q^{-2.8}$, o que levanta duas hipóteses de agregação das partículas. Uma delas seria a formação de aglomerados extremamente agregados mas com espaços vazios (aerados) e outra possibilidade, seria a formação de pequenas gotas de material concentrado de partículas em meio a uma dispersão diluída.

Esses resultados reforçam as conclusões de que partículas de menor tamanho são melhores dispersa em DES.

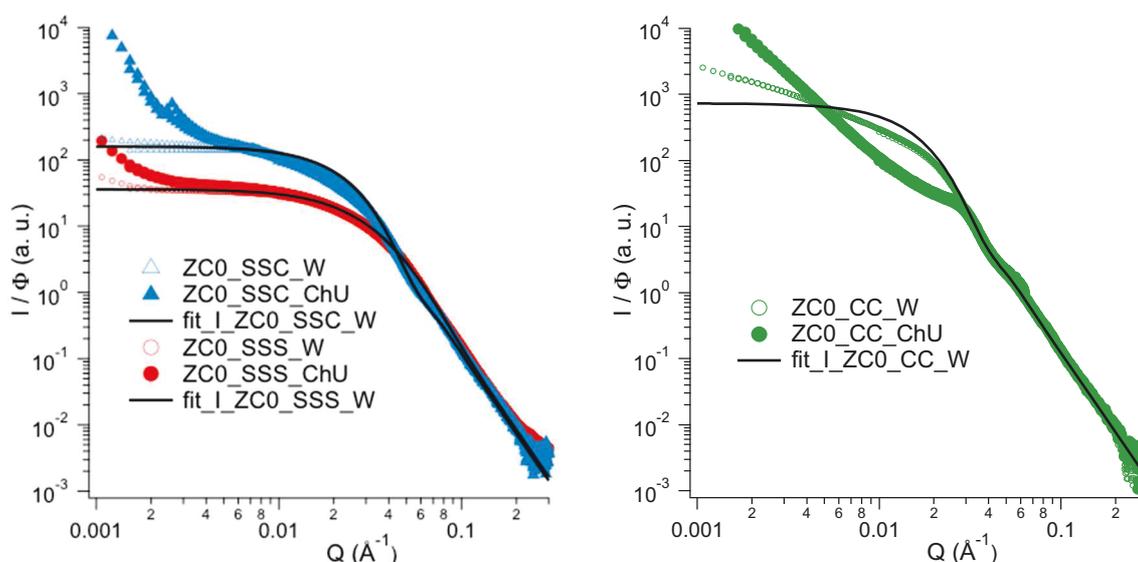


Figura 40: Espectro de espalhamento das amostras de ferrita de cobalto em água e em DES-ChU separadas em tamanho.

Apesar de não serem relativamente concentradas, as amostras em DES apresentam frações volumétricas muito maiores que as das amostras aquosas precursoras. Nesse contexto, optou-se por verificar o regime global de interações nesses sistemas através da análise dos fatores de estrutura. De forma geral, as dispersões não se mostraram suficientemente atrativas ou repulsivas, os fatores de estrutura tendo valores muito próximos a 1, em todos os casos. A figura 40 apresenta um comportamento típico e mostra as curvas de espalhamento normalizadas pelas

frações volumétricas para a amostra ZC3S dispersa em água e em DES-ChU em três diferentes concentrações. Como não podemos garantir que a distribuição em tamanhos é a mesma na amostra aquosa e no DES-ChU, optamos por utilizar a curva de espalhamento da amostra mais diluída (ZC3S3) em DES como fator de forma experimental, e a partir desta determinar o fator de estrutura das duas outras.

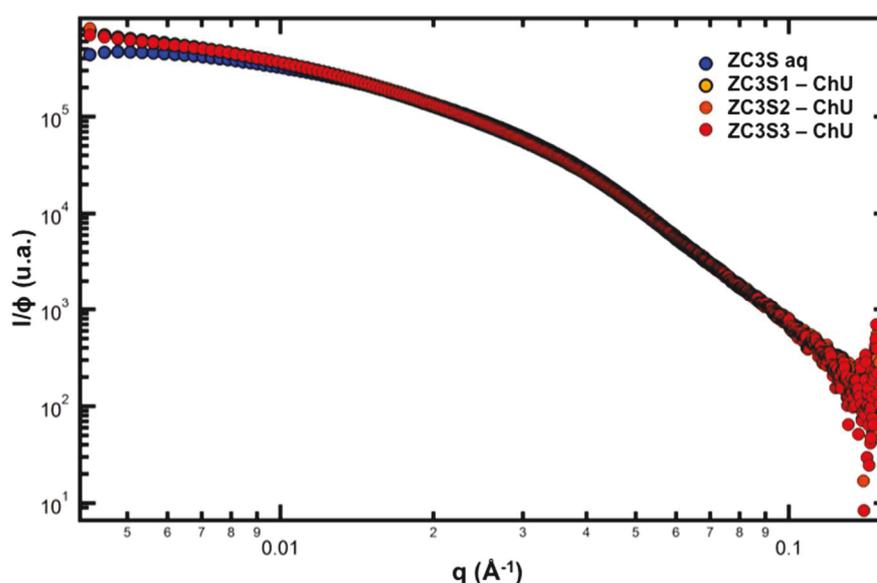


Figura 41: Espectro de espalhamento das amostras de ferrita mista ZC3 em água e em DES-ChU e no inseto o fator de estrutura para amostras ZC3S1 e ZC3S2.⁹

A análise dos fatores de estruturas obtidos, bem como os demais resultados de SAXS, corroboram os resultados das dosagens químicas, que indicam que não foi possível preparar as dispersões em DES em frações volumétricas elevadas. Devido às grandes distâncias médias entre partículas, não observamos, mesmo para valores baixos de q , picos de correlação ou indícios de atratividade. Nesse contexto, novas estratégias para aumentar a concentração de nanopartículas dispersas no DES devem ser elaboradas, particularmente dois processos parecem promissores. Por um lado, obter partículas monodispersas, e funcionalizadas com agentes dispersores mais específicos como ligantes ou argilas. Por outro lado, como já foi realizado para o caso de nanopartículas de maguemita dispersas em líquidos iônicos⁹⁵, temos a perspectiva de aplicar uso de ultracentrifugação para produzir fluidos mais concentrados.

⁹ Fração volumétrica (ϕ) das amostras ZC3S $\phi = 0,59\%$, ZC3S1 $\phi = 0,55\%$, ZC3S2 $\phi = 0,30\%$ e ZC3S3 $\phi = 0,15\%$

Capítulo 5 Teste de síntese de nanopartículas com baixa polidispersão em meios complexos

Nesta última etapa deste trabalho, apresentamos um trabalho preliminar de síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto utilizando como meio de síntese solução de laponita. Neste caso, a síntese em meio complexo é utilizada buscando reduzir a dispersão em tamanho nas nanopartículas, bem como gerar um compósito naturalmente biocompatível. De fato o interesse aqui é obter partículas que possam ser posteriormente melhor dispersadas no DES, devido a associação das partículas com as plaquetas de laponita.

Dessa forma, será apresentado nesse capítulo a metodologia de preparação utilizada, que foi inspirada na síntese de nanocolóides magnéticos, destacando a utilização da solução de Laponita na fase líquida isotrópica como meio de síntese. As amostras então obtidas foram caracterizadas quanto à composição química, estrutura cristalina, morfologia e distribuição em tamanho.

5.1 Nanoplaquetas de Laponita

A laponita além de ser uma argila sintética e suas partículas apresentam uma anisotropia menor do que outras argilas naturais, ainda possui alta pureza química, e aparece aproximadamente monodispersa em tamanho.

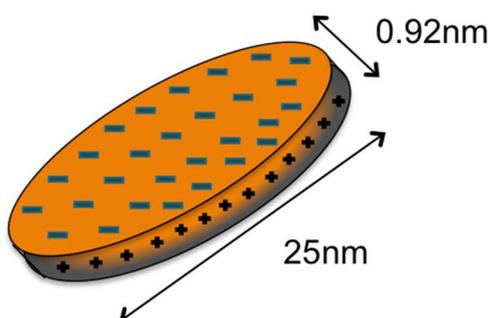


Figura 42: Plaqueta de laponita e sua distribuição de cargas na superfície

A Laponita possui fórmula geral $\text{Si}_8\text{Mg}_{5.45}\text{Li}_{0.4}\text{H}_4\text{O}_{24}\text{Na}_{0.7}$, tem formato de disco (figura 42) cujas dimensões são 25 nm de diâmetro e aproximadamente 1 nm de

espessura. As faces das plaquetas de laponita apresenta uma carga estrutural negativa, enquanto a borda depende do comportamento ácido-base dos grupos anfotéricos Si–OH e Mg–OH, sendo fracamente positiva a pH 10.⁹⁶

Sua estrutura cristalina é constituída de três camadas atômicas, geralmente uma de hidróxido metálico octaédrico em sanduíche entre duas camadas idênticas de óxido de silício tetraédrico⁹⁷ (figura 43)

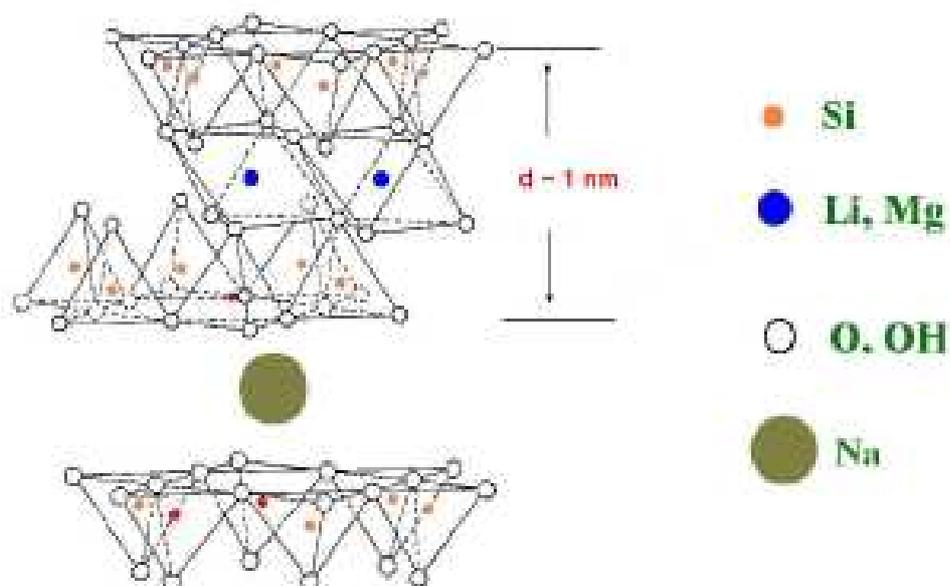


Figura 43: A estrutura cristalina da argila, com uma dupla camada de sítio tetraédricos e no meio uma camada octaédrica.

A laponita pode ser classificada como uma argila do tipo expansiva, pois agrega entre suas plaquetas moléculas de água, ou seja, a dispersão de laponita pode ser constituída por um conjunto de plaquetas carregadas e intercaladas com água num meio rico de contra íons. Além disso, interpreta-se que a atração eletrostática ente as plaquetas conectando as faces e as bordas resultaria numa uma estrutura do tipo “castelo de cartas”, com espaços entre as plaquetas em suspensão.⁹⁸

Para compreender melhor a suspensões de laponita é necessário conhecer o diagrama de fase das suspensão aquosa, principalmente em relação a transição líquido-sólido verificada para uma dada concentração de laponita e em função da força iônica. A figura 44 apresentada o diagrama de fase de suspensões de laponita em água, utilizando como eletrólito o NaCl. Neste, quatro fases distintas são

experimentalmente observadas em função da concentração de laponita e do eletrólito, a saber: líquido isotrópico (IL), gel isotrópico (IG), gel nemático (NG), e floculação (F).

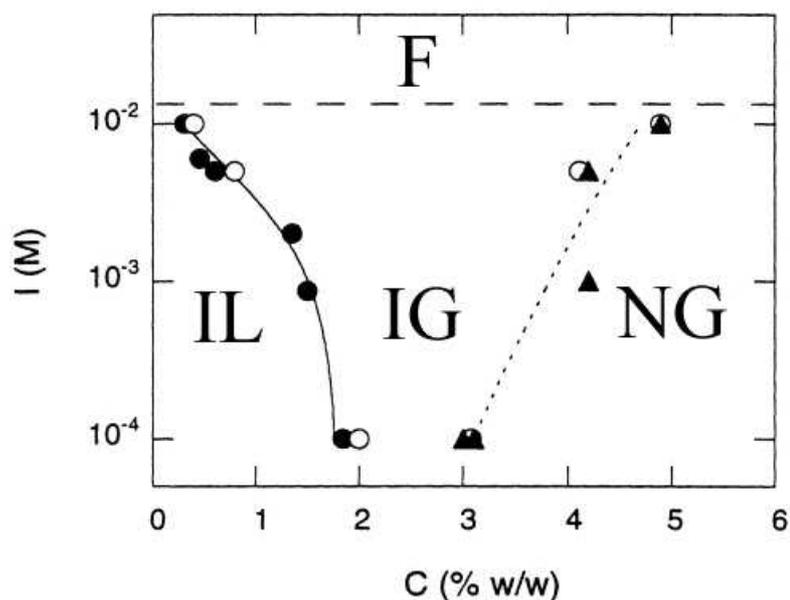


Figura 44: Diagrama de fase retirado da referência⁹⁹

O diagrama de fase da figura 44 pode ser analisado utilizando o modelo DLVO tradicional.¹⁰⁰ Na região de floculação F, onde a concentração do eletrólito está acima de 10^{-2} mol L⁻¹, a suspensão não é estável. Isso ocorre em razão de uma alta força iônica, independente da quantidade de laponita ocorrendo separação de fase água-argila.

Na região Líquido isotópico IL, os agregados formados por várias plaquetas de laponita estão suspensos pelo movimento Browniano, e a interação eletrostática entre eles, via repulsão entre duplas camadas elétricas garante a estabilidade coloidal. Na linha de transição IL-IG a estrutura de agregados gelifica quando a concentração em argila aumenta. Na região de IG observa-se um gel no qual as plaquetas de Laponita possuem orientação randômica do ponto de vista macroscópico, e onde o arranjo detalhado local das plaquetas depende da concentração do eletrólito.

Por fim, é observado na região IG-NG que as plaquetas ou pequenos agregados empilhados de plaquetas são orientados um em relação ao outro em domínios de escala macroscópica. Na fase NG, uma ordem nemática macroscópica das plaquetas foi observada, por exemplo, por birrefringência.

A partir da discussão do digrama de fase aquosa da laponita constata-se que as propriedades físico-químicas destas suspensões são dependentes de parâmetros como pH, concentração de laponita e concentração do eletrólito. Em virtude disso, para suspensão de laponita utilizada nesse trabalho, utilizamos uma concentração e força iônica que garante que a dispersão esta do estado de liquido isotrópico. O preparo da solução de laponita é discutido na seção seguinte.

5.2 Síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto em solução de laponita

5.2.1 Preparo da dispersão de laponita

Na elaboração da dispersão de laponita foi utilizado como meio portador uma solução aquosa de ácido DL glicérico. $Ca [OH - CH_2 - CHOH - COO^-]_2 Ca \cdot xH_2O$ numa concentração igual $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L. Essa dispersão foi preparada, nestas condições, visando obter uma fase líquido isotrópico, a partir do diagrama de fases da laponita apresentado na figura 44, fixando então a concentração de laponita em 0,5% e a força iônica sendo então determinada pelo ácido glicérico.

Solução eletrólito

$$m = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol / L} \times 250,5 \text{ g / mol.L} = 0,313 \text{ g} \quad (40)$$

A água quartex foi previamente borbulhada com N₂ por 10 min, para evitar alteração no pH da solução. Utilizamos NaOH 10^{-4} mol/L para ajustar o pH em 9,8, depois borbulhou-se a solução novamente em N₂.

A concentração escolhida para a Laponita foi de 0,5% em massa, utilizando dessa forma 5,008 g de reagente. A Laponita foi dispersa no eletrólito até um volume em que ainda era possível agitação, sendo o resto do eletrólito guardado para completar o volume do balão. A dispersão permaneceu em agitação homogênea por 48 horas utilizando uma barra bastante estável de 2 cm. Esse período de agitação teve como objetivo o descolamento total das plaquetas.

5.2.2 Síntese hidrotérmica de nanopartículas de ferrita de cobalto em solução de Laponita

O método de obtenção destas ferritas de cobalto foi inspirado na primeira etapa da síntese clássica de nanocolóides descrito anteriormente. Entretanto o processo de coprecipitação foi realizado em dispersão de laponita. Dessa forma, foram utilizados 40 ml de solução de laponita a 0,5% e 20 ml de mistura de 1:2 de Co:Fe (6,67 ml de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e 13,33 ml de FeCl_3 ambas a 0,5M) sendo a mistura de metais adicionada sob agitação constante à dispersão de laponita. Durante o processo o pH foi monitorado, já que o mesmo deve permanecer entre 9 e 11, para isso, foi necessário adicionar o hidróxido de tetrametilamônio gota a gota para manter o pH em 11. A mistura foi levada à ebulição e permaneceu em refluxo por mais 30 minutos. Após esse tempo o béquer foi colocado sobre um ímã para decantar e o sobrenadante ser separado.

O decantado obtido apresentava características de um material compósito líquido, não se assemelhando a um pó de partículas precipitadas. Deste modo, este fluido decantado, foi estudado por microscopia ótica e sua composição química e estrutural estudada por técnicas analíticas. Esse procedimento pode ser observado no esquema da figura 45.

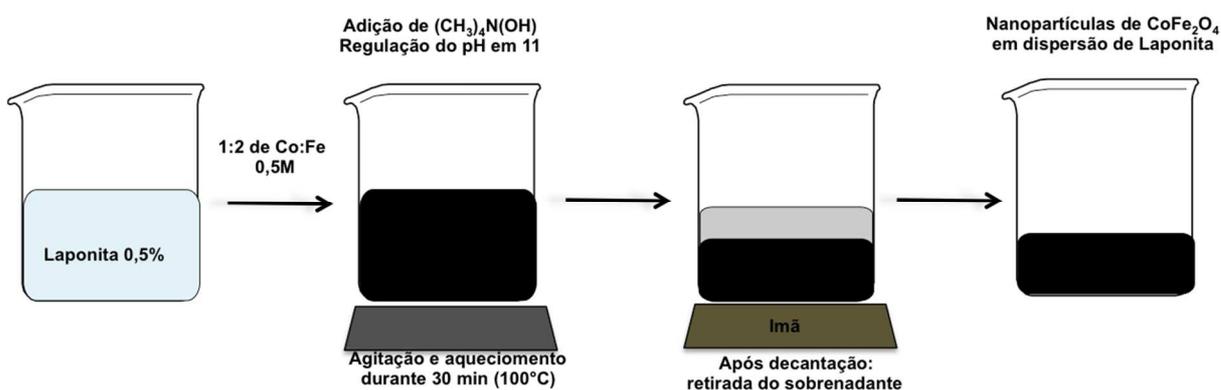


Figura 45: Esquema da síntese de ferrita de cobalto em dispersão de Laponita.

5.3 Caracterização química das nanopartículas sintetizadas

5.3.1 Dicromatometria

A dicromatometria é uma técnica vastamente utilizada na determinação do teor de ferro em determinadas amostras de minérios, em virtude de ser um método que se baseia na titulação do ferro, previamente reduzido pelo cloreto de estanho II a ferro II, com solução padrão de dicromato de potássio. O dicromato é utilizado em meio ácido, pois este é um forte oxidante quando nesse meio, e também por que em meio básico o dicromato se converte em cromato.

A amostra obtida foi submetida a dosagens por dicromatometria para detecção do ferro presente, e a partir dos diferentes volumes encontrados ao se realizar tal procedimento foi possível perceber que se trata de um sistema heterogêneo. O que foi confirmado pelas fotos obtidas com o auxílio do microscópio ótico.

As medidas de microscopia ótica foram realizadas utilizando um microscópio da marca Axiostar plus com lente de aumento de 100x com auxílio do óleo de imersão. Para isso, uma gota de material (ferrofluido ou amostra) é depositada em cavidade confeccionada, utilizando uma folha de papel parafilme®, que se encontra entre a lâmina e a lamínula. As imagens típicas obtidas são apresentadas na figura 46.

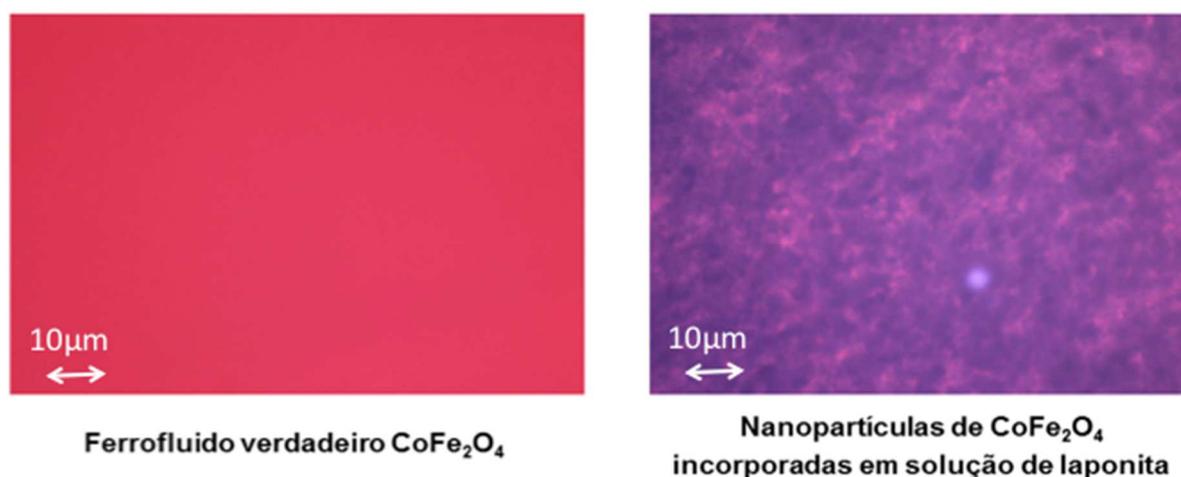


Figura 46: Imagens obtidas em microscopia ótica

De fato, a partir das microscopias óticas acima foi possível avaliar o estado da dispersão obtida e compará-lo com um fluido magnético estável a base de nanopartículas de ferrita de cobalto, evidenciando a heterogeneidade da amostra e

com isso a necessidade de desenvolver uma estratégia de caracterização química diferenciada.

Neste contexto, se fez necessário a realização de três novas sínteses irmãs da primeira. Uma destas sínteses foi totalmente aberta com ácido a fim de detectarmos a estequiometria da amostra, para isso foram utilizadas as técnicas de dicromatometria e EDX.

Fazendo novamente o uso da técnica de dicromatometria obtivemos a dosagem do íon ferro para o decantado obtido. A análise foi realizada em triplicata, com um desvio padrão de 15,4% indicando uma concentração de ferro na amostra de 0,36 mol/L. Este resultado está em bom acordo com o número de mols inicial de ferro e indica um rendimento de 100% para reação de coprecipitação.

5.3.2 Espectroscopia de Raio X de energia dispersiva EDX

A técnica de EDX faz uso do espectro de raios X emitidos por uma amostra sólida bombardeada com um feixe focalizados de elétrons para obter uma análise química localizada. A análise qualitativa envolve a identificação das linhas no espectro e é relativamente simples devido à própria simplicidade do espectro de raios-X. Já a análise quantitativa (determinação das concentrações dos elementos presentes) é feita a partir das intensidades de cada elemento na amostra e para os mesmos elementos em Padrões de calibração de composição conhecida.

Neste trabalho, a técnica de EDX foi utilizada de modo semi-quantitativo, para determinar as razões massivas entre os elementos Fe/Co e Fe/Si. As medidas foram realizadas no pó obtido após a secagem da amostra a 60°C, para remoção de toda água, e posteriormente moído e pastilhado visando garantir a homogeneidade. Para essa análise, utilizou-se um espectrômetro de EDX da Shimadzu, modelo EDX-720, que analisa a faixa de elementos que vai do sódio ($_{11}\text{Na}$) ao urânio ($_{92}\text{U}$). Deste modo foi possível construir o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, possibilitando assim identificar os elementos presentes na amostra, que é apresentado na figura 47.

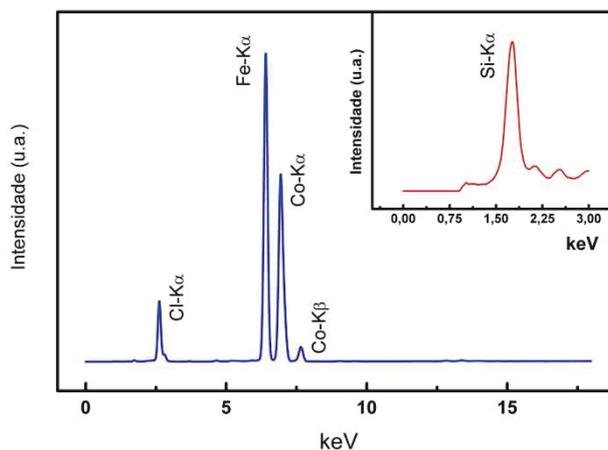


Figura 47: Espectro de Energia dispersiva de fluorescência de raios-X, destacando a região de energia referente aos elementos de interesse para este trabalho

$$\chi_M = \frac{[M^{+2}]}{[M^{+2}] + [Fe^{+3}]} \quad (41)$$

Como resultado qualitativo tem-se a porcentagem de cada elemento de interesse presente na amostra após a síntese:

Tabela 13: Porcentagens obtidas a partir das medidas de EDX

Amostra	%Fe	% Co	χ_M	Fe/Co	%Si	Si/Fe
KLCo	40,16	19,93	0,33	2/1	1,26	1/32

A partir dos dados presentes na tabela 13 e da concentração de ferro obtido através da dicromatometria, foi possível através de cálculos estequiométricas calcular o valor da porcentagem em peso da laponita em relação a ferrita de cobalto sendo igual a 2,5%. Na literatura um trabalho semelhante envolvendo a imobilização de nanopartículas de maguemita em laponita, na forma de um nanocompósito, obteve um sistema coloidal homogêneo, mas para concentrações de laponita superiores¹⁰¹ a 50%. O que corrobora nosso resultado de um sistema compósito não homogêneo envolvendo nanopartículas de ferrita de cobalto e nanoplaquetas de laponita. Neste contexto, este trabalho se apresenta como um resultado preliminar inspirador no design de novas sínteses, envolvendo quantidade crescentes de laponita buscando um sistema homogêneo e estável.

5.3.3 Espectroscopia de Infravermelho - FTIR

Visando melhor compreender a composição da amostra, e ter pistas sobre a forma de interação entre as nanopartículas magnéticas e as nanoplaquetas de laponita, realizamos medidas de Espectroscopia de Infravermelho – FTIR. Os espectros FT-IR foram obtidos para cada amostra em um interferômetro Varian 640-IR que abrange a região de 400 a 4000 cm^{-1} e utilizando um detector DTGS. Cada espectro é o resultado médio de 16 interferogramas com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} .

A figura 48 compara os espectros de FT-IR da nanopartícula de ferrita de cobalto pura e em presença da laponita. Nesta figura também são comparados os espectros de FT-IR da laponita pura e do pó da suspensão de laponita e ácido glicérico na qual a nanopartícula de ferrita de cobalto foi sintetizada.

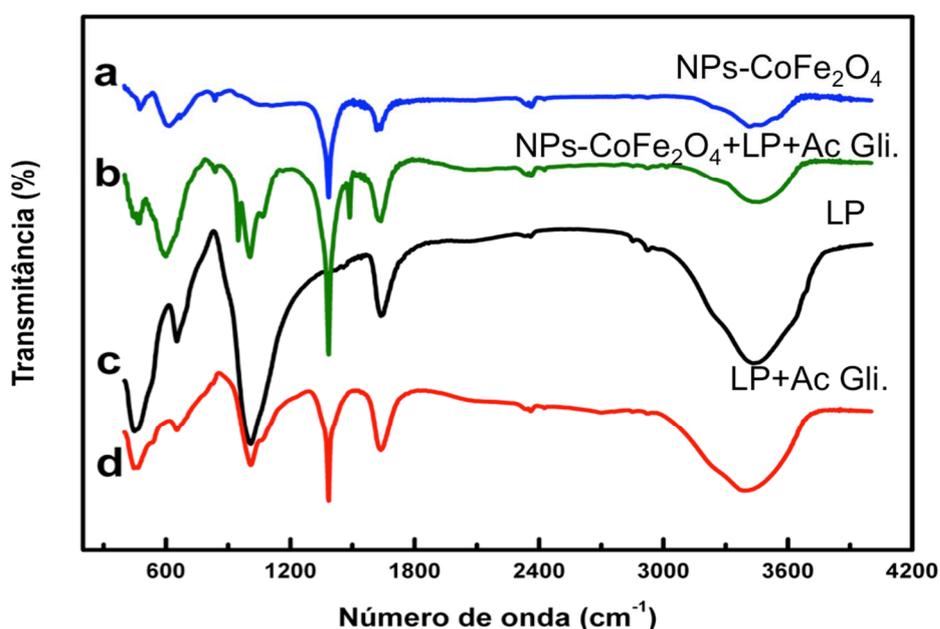


Figura 48: Espectros FT-IR de duas amostras de nanopartículas de Ferrita de Cobalto sendo a) Ferrita de Cobalto pura e b) Ferrita de cobalto associada a Laponita e em c) a Laponita pura e d) Laponita e Ácido Glicérico. Os espectros foram deslocados no eixo y para melhor visualização.

Para todos os espectros é possível observar bandas de absorção nas frequências em torno de 3450 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} que descrevem, respectivamente, modos vibracionais de estiramento e de deformação angular das ligações O–H da água livre ou fisiossorvida e/ou quimiossorvida¹⁰². A banda em torno de 1360 cm^{-1} não é observada no espectro c referente a laponita pura, por se tratar das ligações N–H do íon amônio, NH_4^+ , da solução a qual fora utilizada na regulação do pH tanto das dispersões com as nanopartículas quanto de laponita com ácido glicérico¹⁰³.

Os espectros a e b correspondentes as amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto apresentam modos vibracionais característicos referentes ao preenchimento da estrutura espinélio da partícula. As bandas em torno de 600 cm^{-1} são relativas ao estiramento intrínseco do metal no sítio tetraédrico, já as bandas em torno de 460 cm^{-1} são atribuídas ao sítio octaédrico¹⁰².

Os picos presentes nos espectros b, c e d, em torno de 1010 cm^{-1} são referentes a banda de estiramento da ligação Si–O, presente na laponita. Este resultado é coerente com a ausência deste modo vibracional no espectro do pó da nanopartícula de ferrita de cobalto puro, já que não possui laponita na sua composição¹⁰⁴.

Além deste pico característico da laponita, encontramos outros dois picos muito bem definidos nos espectros c e d. Um deles se encontra em torno de 660 cm^{-1} e é atribuído ao estiramento da ligação Mg–O e o outro em torno de 470 cm^{-1} referente a deformação angular da ligação Si–O. Ambos os modos vibracionais não são observados no espectro b, sugerindo que de alguma forma a nanopartícula de ferrita de cobalto encontra-se associada a de laponita¹⁰⁴.

5.4 Caracterização Estrutural e Morfológica

5.4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão permite o estudo morfológico e a avaliação do tamanho médio das nanopartículas. Neste trabalho as micrografias foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão da

marca JEOL modelo JEM 2100F instalado no laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS). Para realização das medidas de TEM uma gota diluída do decantado, obtido após a síntese, foi depositada e dispersa por ultrassom sobre uma tela recoberta com uma rede de carbono e logo após a água foi evaporada sobre vácuo.

Abaixo, na figura 49 é apresentado uma micrografia típica obtida para as amostras deste trabalho, onde podemos ver que as partículas são aproximadamente esféricas com uma certa distribuição em tamanho. Para deduzir a distribuição em tamanho da amostra, consideramos de 200 a 300 partículas (tomadas em diferentes micrografias) e com auxílio do programa que analisa semi-automaticamente as imagens, o perímetro destas partículas é estimado. Utilizando a escala presente nas micrografias e proporcional ao aumento utilizado, um histograma em tamanho das partículas pode ser obtido e é apresentado na figura 50.

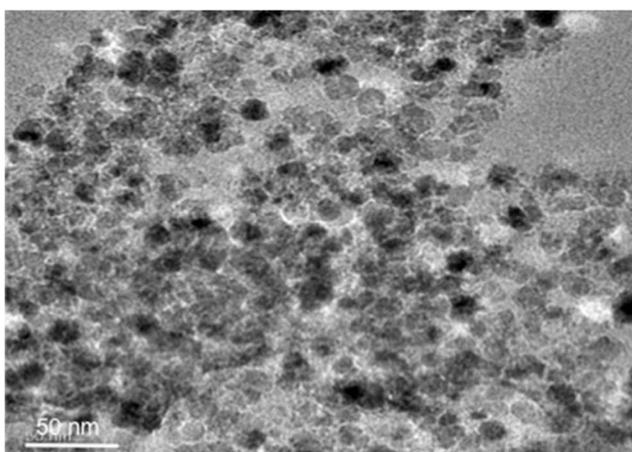


Figura 49: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

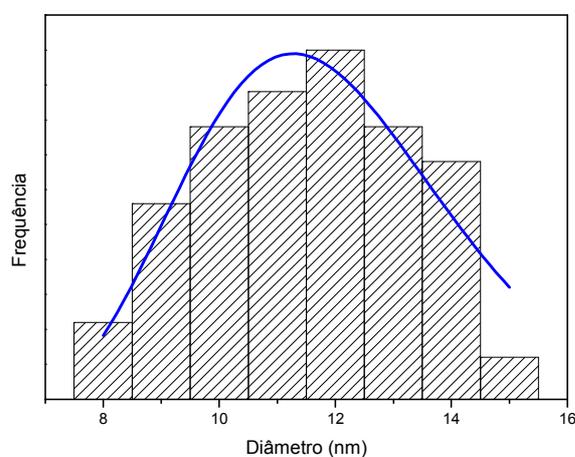


Figura 50: Histograma da variação do diâmetro das partículas.

No caso da amostra sintetizada neste trabalho, os valores obtidos para d_0 , d_{mp} , s , e $\langle d \rangle$ são apresentados na tabela 14, apresentada no final da seção seguinte.

5.4.2 Difratometria de Raio-X

De uma maneira geral, pode-se afirmar que todas as propriedades de um sólido cristalino decorrem da sua estrutura cristalina. A técnica mais comum para a determinação destas estruturas é a difração de raios-X.

Nesse estudo realizamos difratogramas de pó da amostra obtida após lavar o decantado com acetona e secar em atmosfera inerte em estufa a 80°C . O pó obtido tem características higroscópicas e, portanto é mantido em recipiente fechado e atmosfera inerte. O espectro de difração de raios X, obtidos utilizando-se a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), onde a intensidade difratada varia em função do ângulo de difração 2θ são apresentados na figura 51 para partículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4).

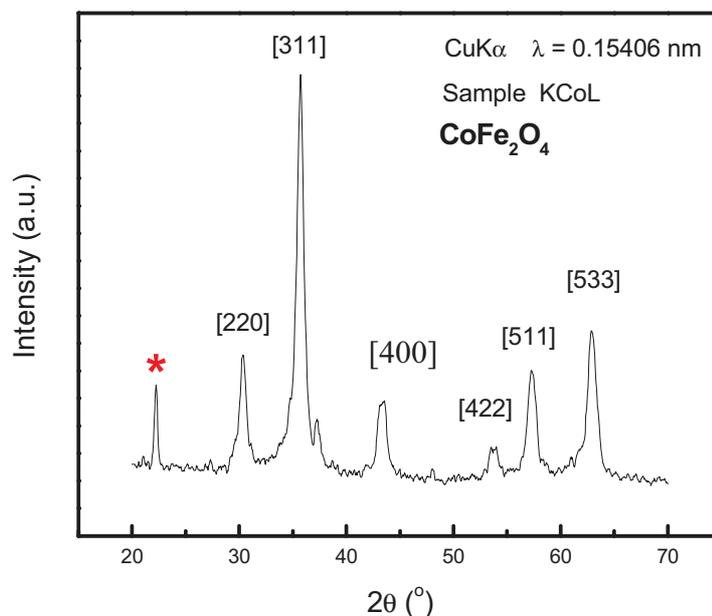


Figura 51: Diagramas de difração de raios-X, para amostra a base de ferrita de cobalto.

As linhas indexadas são características de estrutura cúbica do tipo espinélio, onde as posições dos picos e as intensidades relativas estão em bom acordo com o ASTM card nº 22-1086 para a ferrita de Cobalto. Ainda o pico não indexado ($2\theta=21^\circ$) está relacionado a laponita presente no pó e que confere a este suas características higroscópicas ¹⁰¹.

Por outro lado, o alargamento das linhas de difração é essencialmente devido ao tamanho nanométrico das partículas. Portanto, utilizando a fórmula de Scherrer¹⁰⁵ que relaciona a dimensão de nanocristais com a largura do feixe difratado, é possível calcular o tamanho médio das nanopartículas. Para a amostra da figura 50 o valor de d_{RX} determinado desta maneira é apresentado na tabela 14.

Tabela 14: Parâmetros determinados a partir da análise da micrografia apresentada na figura 49 com uma distribuição log-normal, e a comparação com os resultados de difração de raios-X

Amostra	d_0	σ	d_{mp}	$\langle d \rangle$	d_{RX}
KLCo	13,0 nm	0,22	13,64 nm	12,88 nm	13,9 nm

Em suma, no contexto do presente trabalho, os resultados obtidos a partir da rota de síntese utilizada, mostram que foi possível obter nanopartículas de ferrita de cobalto associadas as nanoplaquetas de laponita. Entretanto, devido ao caráter não homogêneo do material coloidal obtido, não foi possível determinar a natureza da interação nanopartícula/nanoplaqueta. De fato, é possível observar um redução na polidispersão em tamanho das nanopartículas quando comparamos aos valores de polidispersão característicos, obtidos após a coprecipitação em meio alcalino, que conforme a referência ²⁹ em geral são da ordem de $S \cong 0,3$. Ainda, o fato das nanopartículas serem magnética torna o material interessantes do ponto de vista de aplicações biológicas, já que o meio se torna biocompatível com a presença da laponita.

Considerações Finais e Perspectivas

O objetivo central deste trabalho foi o de obter dispersões estáveis de nanopartículas magnéticas em um solvente complexo considerado verde, os solventes eutéticos extremos (DES). Nesse sentido, o estudo foi focado em compreender os mecanismos que conduzem a estabilidade coloidal do sistema de nanopartículas dispersas no DES visto que as teorias clássicas e modelos utilizadas para descrever coloides convencionais, como o caso dos ferrofluidos, não podem ser aplicadas para dispersões NPs-DES e a literatura não traz estudos semelhantes.

A fim de alcançar o objetivo proposto, foram utilizadas nanopartículas de ferritas do tipo espinélio obtidas via síntese química por coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino. As partículas em questão foram de maguemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e de ferrita do tipo core/shell com núcleo de ferrita simples de cobalto CoFe_2O_4 e mista de fórmula $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e superfície do tipo maguemita. Os solventes escolhidos para esse fim foram os DES à base de cloreto de colina com ureia e com etileno glicol, em virtude de suas grandes vantagens como ser biodegradável, biocompatível, baixo custo, fácil preparo, alta viscosidade e alta estabilidade térmica.

Com o interesse de elaborar novos ferrofluidos os DES utilizados no trabalho como dispersantes, foram preparados e caracterizados em termos de densidade e viscosidade e teor de água. Nesse estudo, o importante papel da água foi compreendido, ou seja, é indispensável controlar adequadamente o teor de água para determinar as propriedades. Além disso, este trabalho permitiu estudos sobre a estrutura desses solventes. Os dois solventes estudados, aparentemente são altamente associados, mas suas viscosidades diferentes vem de dois mecanismos: no caso de ChU, as interações são muito mais fortes e também muito mais direcionais.

Neste trabalho foi desenvolvido um protocolo de separação em tamanho de partículas para dispersões muito escuras, como é o caso das ferritas de cobalto. Isso porque, a visualização da separação de fase para esse tipo de dispersão é difícil de ser identificada, diferentemente da separação em tamanho habitualmente realizada para dispersões de nanopartículas de maguemita, em que o precipitado apresenta coloração diferente da dispersão, tornando perceptível a separação de fase. Com o procedimento realizado para as ferritas de cobalto, foi possível, após etapas

sucessivas de separação, alcançar diferentes tamanhos de diâmetro médio e uma redução considerável da polidispersão do coloide, o que foi verificado por medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). No caso das ferritas mistas Zinco/Cobalto, foi realizada somente uma etapa de separação. Neste caso, verificamos a partir das medidas de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS), que o processo foi eficiente na redução da presença de aglomerados melhorando a qualidade do coloide.

A elaboração das dispersões das NPs de maguemita, ferrita de cobalto e ferritas mistas zinco/cobalto em DES-ChU e DES-ChEG passou pelo desenvolvimento de um protocolo de transferência água-DES. Para chegar em um protocolo mais adequado, três metodologias foram utilizadas para os dois tipos de DES, sendo que a última é mais adequada para o DES-ChU do que para o DES-ChEG, pois, a etapa de liofilização na qual é retirada a água remanescente da transferência, leva a evaporação do etileno glicol. Ao final do processo, todas as amostras apresentaram precipitado ao fundo, isso leva à conclusão da presença de um limite de saturação para os solventes, o que torna difícil a produção de uma dispersão NPs-DES concentrada. Entretanto, vale ressaltar que em todas as amostras estudadas, a parte dispersa se mostrou estável como ferrofluidos monofásicos quando observados em microscópio óptico, o que nos leva à conclusão de que foi possível obter com sucesso dispersões de nanopartículas em DES. As dispersões foram em seguida estudadas por SAXS e DLS. As análises de DLS mostram que a utilização de um modelo de viscosidade local é necessário para compreender os resultados obtidos no ChEG, pois nesse caso, o coeficiente de difusão é maior do que esperávamos, utilizando a viscosidade macroscópica. Entretanto isso não ocorre para resultados obtidos no ChU, nesse caso a incerteza no coeficiente de difusão é da mesma ordem que a viscosidade relacionado com o teor de água. A partir das análises de SAXS, verificamos, que as dispersões são estáveis e levemente repulsivas ($S(0) < 1$) no caso das dispersões em DES-ChEG. Enquanto para as amostras em DES-ChU o fator de estrutura é $S(0) \approx 1$, e devido às grandes distâncias médias entre partículas, não observamos, mesmo para valores baixos de q , picos de correlação ou indícios de atratividade. Nesse contexto, a análise dos fatores de estruturas obtidos, bem como os demais resultados de SAXS, corroboram os resultados das dosagens químicas, que indicam que não foi possível preparar as dispersões em DES em frações volumétricas elevadas.

Ainda neste trabalho foram realizados de forma inédita, testes iniciais de síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto utilizando como meio de síntese o meio complexo de solução de laponita. Esses testes foram inspirados na etapa de coprecipitação hidrotérmica, da elaboração de nanocoloides, onde foi realizada a coprecipitação das nanopartículas de ferrita de cobalto em solução de Laponita com intuito de se obter um produto final que exiba um comportamento magnético a partir da integração de dois sistemas constituídos por dispersões coloidais em meio aquoso. As partículas obtidas por esse meio de síntese foram caracterizadas quimicamente e morfologicamente. Dentre essas caracterizações foi observado que as partículas com tamanho médio de 13,9 nm apresentaram um valor de polidispersão reduzida comparado aos da síntese tradicional de nanopartículas usadas na elaboração de ferrofluidos⁶⁵. Ainda, verificamos que as nanopartículas encontram-se associadas às plaquetas de laponita, contudo não temos informação sobre o tipo de interação entre a argila e as partículas. Neste contexto, estes testes se apresentam como um resultado preliminar inspirador, visando a possibilidade de dispersão destas nanopartículas associadas às argilas nos DES estudados neste trabalho, como forma de aumentar a estabilidade coloidal, bem como elevar a concentração em nanopartículas dispersas no DES..

A partir do tema abordado neste trabalho temos a perspectiva de expandir os estudos em algumas direções:

- Avançar no estudo de partículas menos polidispersas para melhor compreender o papel deste parâmetro: tanto afinando o processo de separação em tamanho para a redução da polidispersão quanto utilizando outras rotas sintéticas em meios complexos como o caso da síntese em dispersão de laponita.
- Concentrar as dispersões: Até o momento, não foi possível obter diretamente dispersões em concentrações elevadas. Uma etapa de concentração após a transferência é considerada. Isto foi observado para dispersões de maguemita em nitrato de etilamônio - NEA para o qual a concentração por centrifugação foi eficaz.

Referências

1. Issa, B.; Obaidat, I. M.; Albiss, B. A.; Haik, Y. *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, *14*, 21266.
2. Roco, M. C.; Mirkin, C. A.; Hersam, M. C. *Nanotechnology research directions for societal needs in 2020: retrospective and outlook*; Springer Science & Business Media, **2011**.
3. Berkovski, B. M. *Magnetic Fluids and Applications Handbook*; Begell House: New York, **1996**.
4. Rosensweig, R. E. *Ferrohydrodynamics*; Cambridge University Press: Cambridge, **1985**.
5. Alexiou, C.; Jurgons, R.; Schmid, R. J.; Bergemann, C.; Henke, J. Erhardt, W.; Huenges, E.; Parak, F. ;*J. Drug Target.* **2003**, *11*, 139.
6. Winter, P. M.; Caruthers, S. D.; Kassner, A.; Harris, T. D.; Chinen, L. K.; Allen, J. S.; Lacy, E. K.; Zhang, H.; Robertson, J. D.; Wickline, S. A.; Lanza, G. M. *Cancer Res.* **2003**, *63*, 5838.
7. Hilger, I.; Hiergeist, R.; Hergt, R.; Winnefeld, K.; Schubert, H.; Kaiser, W. A. *Invest. Radiol.* **2002**, *37*, 580.
8. Hayashi, K.; Nakamura, M.; Sakamoto, W.; Yogo, T.; Miki, H.; Ozaki, S.; Abe, M.; Matsumoto, T.; Ishimura, K. *Theranostics* **2013**, *3*, 366.
9. Perzynski, R.; Raikher, Y. L.; Fiorani, D. *Surface effects in magnetic nanoparticles* **2005**.
10. Gupta, A. K.; Gupta, M. *Biomaterials* **2005**, *26*, 3995.
11. Wu, W.; He, Q.; Jiang, C. *Nanoscale Res. Lett.* **2008**, *3*, 397.
12. Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M. *Acc Chem Res* **2002**, *35*, 686.
13. Jessop, P. G. ;*Green Chem* **2011**, *13*, 1391.
14. Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley- VCH: New York, **2003**.
15. Zhang, Q.; Vigier, K. D. O.; Royer, S.; Jerome, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7108.
16. Jessop, P. G.; Jessop, D. A.; Fu, D. B.; Phan, L. *Green Chem* **2012**, *14*, 1245.
17. Francisco, M.; van den Bruinhorst, A.; Kroon, M. C. *Angew Chem* **2013**, *52*, 3074.
18. Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. *Chem. Commun.* **2003**, 70.
19. Abbott, A. P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9142.
20. Yates, A. A.; Schlicker, S. A.; Sutor, C. W. *J. Am. Diet. Assoc.* **1998**, *98*, 699.
21. Fang, Y. K.; Osama, M.; Rashmi, W.; Shahbaz, K.; Khalid, M.; Mjalli, F. S.; Farid, M. M. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 75702.
22. Coppola, P. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília: Brasília, **2016**.
23. Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science*; Oxford University Press: Oxford, **1999**; Vol. 1.
24. SHLIOMIS, M. I. *Magn. Fluids Sov Phys Usp* **1974**, *17*, 153.
25. PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. *Applied Colloid and Surface Chemistry*; John Willey & Sons, **2004**.
26. Ménager, C.; Belloni, L.; Cabuil, V.; Dubois, M.; Gulik-Krzywicki, T.; Zemb, T. *Langmuir* **1996**, *12*, 3516.
27. Sholten, P. C. *Colloid Chemistry of Magnetic Fluids* dans *Thermomechanics of the Magnetic Fluids*; Berkovsky Ed., Hemisphere Publishing Corporation: Bristol, **1978**.

28. Berkovsky, B. M.; Mendvedev, V. F.; Krakov, M. S. *Magnetic Fluids – Engineering Applications*; Oxford Press: Oxford, **1993**.
29. Cousin, F.; Dubois, E.; Cabuil, V. *Phys. Rev. E* **2003**, *68*, 21405.
30. Silva, F. G.; Aquino, R.; Tourinho, F. A.; Stepanov, V. I.; Raikher, Y. L.; Perzynski, R.; Depeyrot, J. *J. Phys. Appl. Phys.* **2013**, *46*, 285003.
31. Dubois, E.; Cabuil, V.; Boué, F.; Perzynski, R. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7147.
32. DERJAGUIN, B.; LANDAU, L. *Acta Physicochim* **1941**, *14*, 633.
33. Naji, A.; Kanduc, M.; Netz, R. R.; Podgornik, R. *ArXiv10080357 Cond-Mat* **2010**.
34. Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Silva, G. J. da; Lara, M. C. F. L.; Depeyrot, J. *Eur. Phys. J. E* **2001**, *6*, 29.
35. Chaikin, P. M.; Pincus, P.; Alexander, S.; Hone, D. *J Colloid Interface Sci* **1982**, *89*, 555.
36. Hone, D.; Alexander, S.; Chaikin, P. M.; Pincus, P. *J Chem Phys* **1983**, *79*, 1474.
37. Robbins, M. O.; Kremer, K.; Grest, G. S. *J Chem Phys* **1988**, *88*, 3286.
38. Campos, A. F. C. Tese de doutorado, Universidade de Brasília: Brasília, **2005**.
39. Bitter, F. *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 507.
40. Elmore, W. C. *Phys. Rev.* **1938**, *54*, 309.
41. Massart, R. *IEEE Trans. Magn.* **1981**, *17*, 1247.
42. Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; Silva, G. J. da; Lara, M. C. L. *Braz. J. Phys.* **1998**, *28*, 413.
43. Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart, R. *J. Mater. Sci.* **1990**, *25*, 3249.
44. Liangruksa, M.; Ganguly, R.; Puri, I. K. *J. Magn. Magn. Mater.* **2011**, *323*, 708.
45. Na, H.B.; Song, I.C.; Hyeon, T. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2133.
46. Mahmoudi, M.; Sant, S.; Wang, B.; Laurent, S.; Sen, T. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2010**, *63*, 24.
47. Lellouche, J. P.; Senthil, G.; Joseph, A.; Buzhansky, L.; Bruce, I.; Bauminger, E. R.; J. Schlessinger *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11998.
48. Battisha, I.; Afify, H.; Ibrahim, M. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *306*, 211.
49. Koelmans, H.; Overbeek, J. T. G. **1954**, *52*.
50. Lyklema, J. **1968**, *2*, 47.
51. Hunter, R. J. *Oxf. Univ. Press N. Y.* **2001**.
52. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *John Wiley Sons INC N. Y.* **2001**.
53. Laurent, S.; Dutz, S.; Häfeli, U. O.; Mahmoudi, M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, *166*, 8.
54. Sileo, E. E.; Rotelo, R.; Jacobo, S. E. *Phys. B Condens. Matter* **2002**, *320*, 257.
55. Coppola, P.; Silva, F. G. da; Gomide, G.; Paula, F. L. O.; Campos, A. F. C.; Perzynski, R.; Kern, C.; Depeyrot, J.; Aquino, R. *J. Nanoparticle Res.* **2016**, *18*, 138.
56. Cabreira, R. G. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília: Brasília, 2014.
57. Yadav, A.; Pandey, S. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 2221.
58. Torimoto, T.; Tsuda, T.; Okazaki, K.; Kuwabata, S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1196.
59. Durand, E.; Lecomte, J.; Villeneuve, P. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2013**, *115*, 379.
60. del Monte, F.; Carriazo, D.; Serrano, M. C.; Gutierrez, M. C.; Luisa Ferrer, M. *Chemsuschem* **2014**, *7*, 999.
61. Maugeri, Z.; María, P. D. de *RSC Adv.* **2011**, *2*, 421.
62. Tang, B.; Row, K. H. *Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon.* **2013**, *144*, 1427.
63. Massart, R.; Cabuil, V. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1987**, *84*, 967.
64. Aquino, R. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília: Brasília, **1998**.

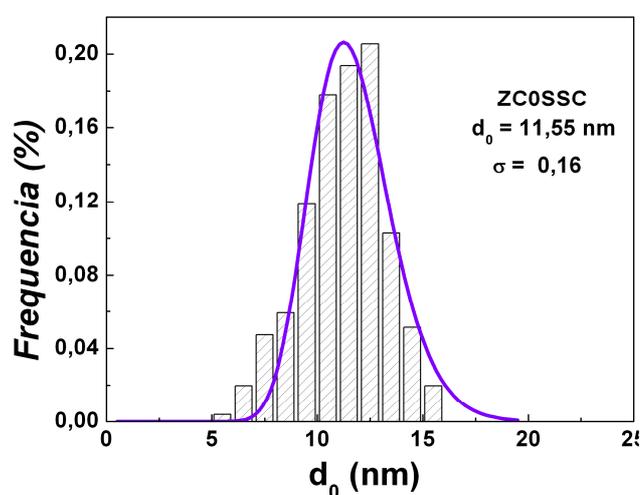
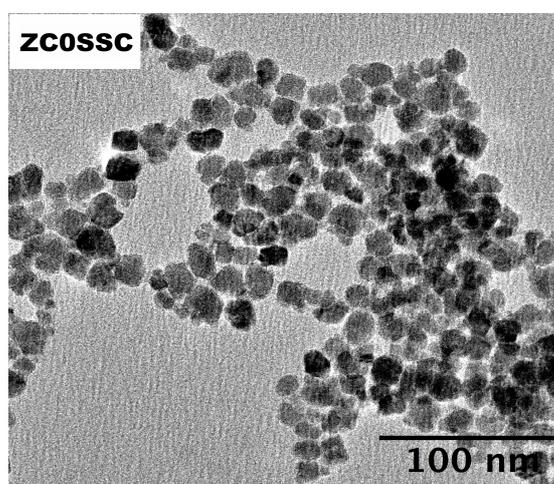
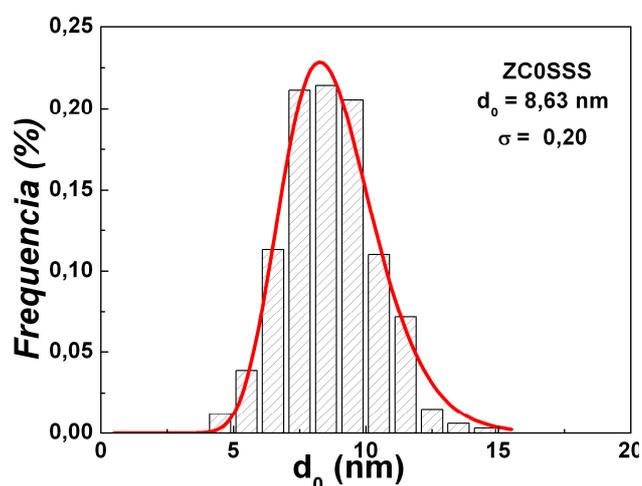
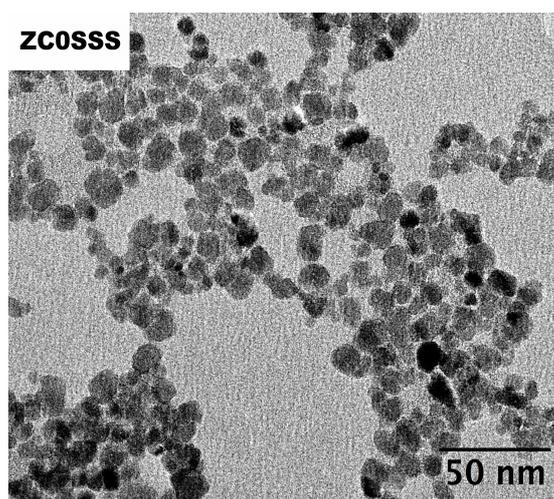
65. Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; da Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1168.
66. Lucas, I. T.; Dubois, E.; Chevalet, J.; Durand-Vidal, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3263.
67. Gomes, J. de A.; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Aquino, R.; da Silva, G. J.; Depeyrot, J.; Dubois, E.; Perzynski, R. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6220.
68. Gomes, J. de A. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília: Brasília, **2007**.
69. Foner, S. *Rev. Sci. Instrum.* **1959**, *30*, 548.
70. Bacri, J.-C.; Perzynski, R.; Salin, D.; Cabuil, V.; Massart, R. *J. Magn. Magn. Mater.* **1986**, *62*, 36.
71. Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Franck, R.; Cabuil, V.; Massart, R. *J Chem Res.* **1987**, *126*, 1209.
72. Blesa, M. A.; Weisz, A. D.; Morando, P. J.; Salfity, J. A.; Magaz, G. E.; Regazzoni, A. E. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 31.
73. Mamusa, M.; Sirieix-Plenet, J.; Cousin, F.; Perzynski, R.; Dubois, E.; Peyre, V. *J. Phys.-Condens. Matter* **2014**, *26*, 284113.
74. Filomeno, C. L. Tese de doutorado, Universidade de Brasília: Brasília, **2015**.
75. Williams, G.; Watts, D. C. ;*Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66*, P001.
76. Nussensveig, M. *Curso de Física Básica*; **1998**; Vol. 4.
77. Glatter, O.; Kratky, O. *Small Angle X-ray Scattering*; Academic Press, **1982**.
78. Paula, F. L. O.; Silva, G. J. da; Aquino, R.; Depeyrot, J.; Fossum, J. O.; Knudsen, K. D.; Helgesen, G.; Tourinho, F. A. *Braz. J. Phys.* **2009**, *39*, 163.
79. Mériguet, G.; Wandersman, E.; Dubois, E.; Ebers, A. C.; De, J.; Gomes, A.; Demouchy, G.; Depeyrot, J.; Robert, A.; Perzynski, R. *ResearchGate* **2012**, *48*, 415.
80. Abbott, A. P.; Harris, R. C.; Ryder, K. S. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4910.
81. *Handbook of physics and Chemistry*; 78th ed. CRC Press: Boca Raton, **1997**.
82. Nain, A. K. *J. Mol. Liq.* **2008**, *140*, 108.
83. Mjalli, F. S.; Naser, J. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2015**, *10*, 273.
84. Abbas, Q.; Binder, L. *ECS Trans.* **2010**, *33*, 49.
85. Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11060.
86. Tanaka, M.; Girard, G.; Davis, R.; Peuto, A.; Bignell, N. *Metrologia* **2001**, *38*, 301.
87. Egorov, G. I.; Makarov, D. M.; Kolker, A. M. *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, *80*, 1577.
88. Yadav, A.; Trivedi, S.; Rai, R.; Pandey, S. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *367*, 135.
89. Ciocirlan, O.; Iulian, O.; Croitoru, O. *Rev. Chim.* **2010**, *61*, 721.
90. Eyring, H. ;*J. Chem. Phys.* **1936**, *4*, 283.
91. Massart, R.; Dubois, E.; Cabuil, V.; Hasmonay, E. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *149*, 1.
92. Kline, S. R. *J Appl Cryst* **2006**, *39*, 895.
93. *Neutron, X-rays and Light. Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*; Zemb, T.; Lindner, P., Eds.; 1 edition.; North Holland: Amsterdam ; Boston, **2002**.
94. Hayes, R.; Imberti, S.; Warr, G. G.; Atkin, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3237.
95. Mamusa, M.; Sirieix-Plénet, J.; Perzynski, R.; Cousin, F.; Dubois, E.; Peyre, V. *Faraday Discuss.* **2015**, *181*, 193.
96. Stumm, W. *Chemistry of the Solid-Liquid interface*; Wiley e Sons: New York, **1992**.

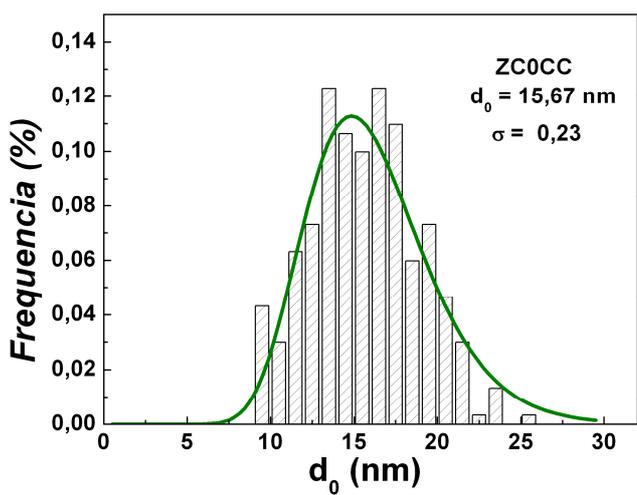
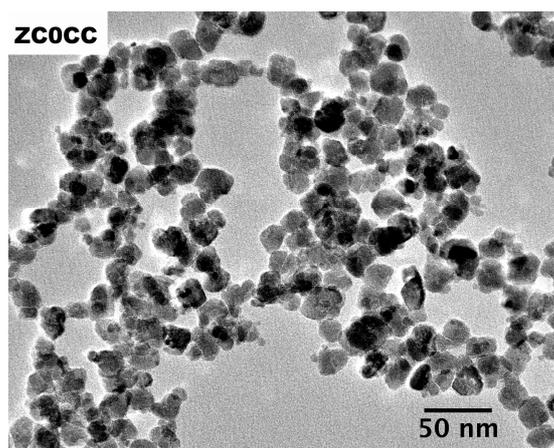
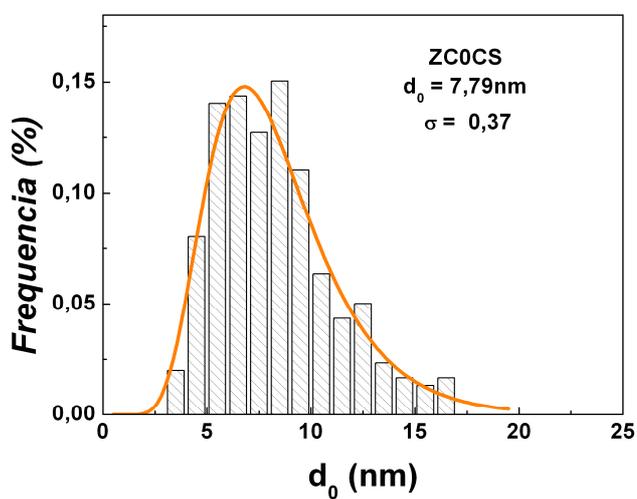
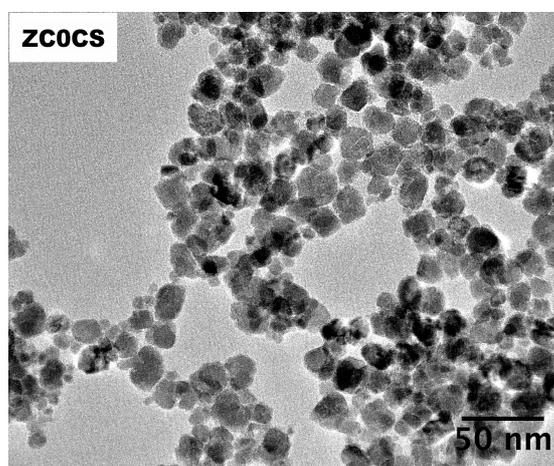
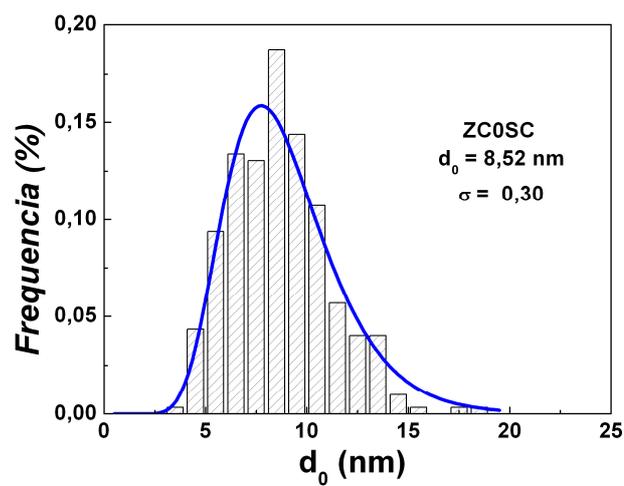
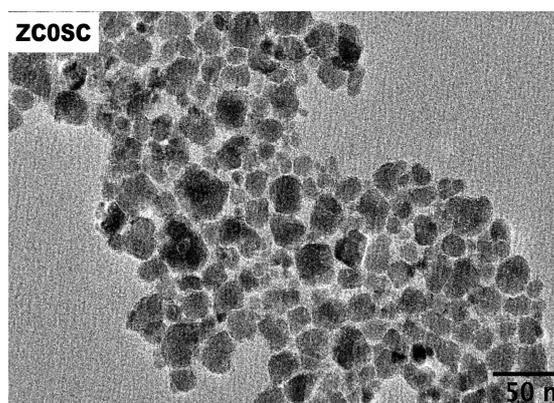
97. Huang, Y.; Wang, L. ;*Environ. Earth Sci.* **2016**, *75*, 497.
98. Solin, S. . ;*Annu Rev Mater Sci* **1997**, *27*, 89.
99. Murchid, A.; Lécolier, E.; Van Damme, H.; Levitz, P. *Langmuir* **1998**, *14*, 4718.
100. Davis, J. A.; James, R. O.; Lackie, J. O. *J Colloid Interf Sci* **1978**, *63*, 481.
101. Tzitzios, V.; Basina, G.; Bakandritsos, A.; Hadjipanayis, C. G.; Mao, H.; Niarchos, D.; Hadjipanayis, G. C.; Tucek, J.; Zboril, R. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5418.
102. Sharifi, I.; Shokrollahi, H. *J. Magn. Magn. Mater.* **2012**, *324*, 2397.
103. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Pricípios de Análise Instrumental*; Bookman: Porto Alegre, **2006**.
104. Fang, F. F.; Kim, J. H.; Choi, H. J.; Kim, C. A. *Colloid Polym. Sci.* **2009**, *287*, 745.
105. Hammond, C. *The basics of crystallography and diffraction*; Oxford University Press: Oxford, **1997**.
106. Tourinho, F. A. Tese de doutorado de estado em ciências físicas, Université Pierre et Marie Curie: Paris, **1998**.

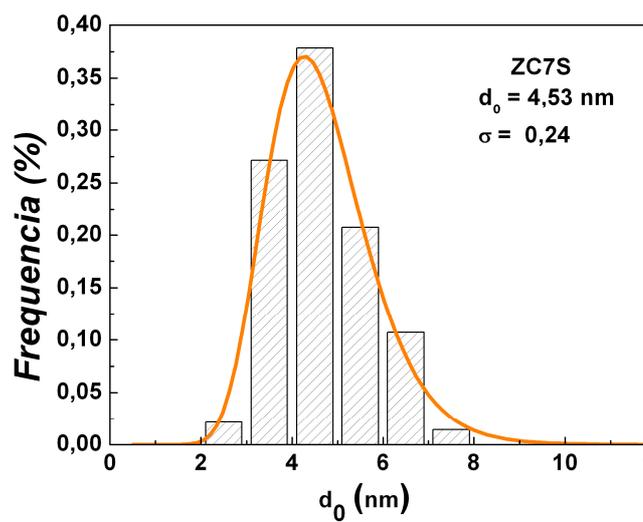
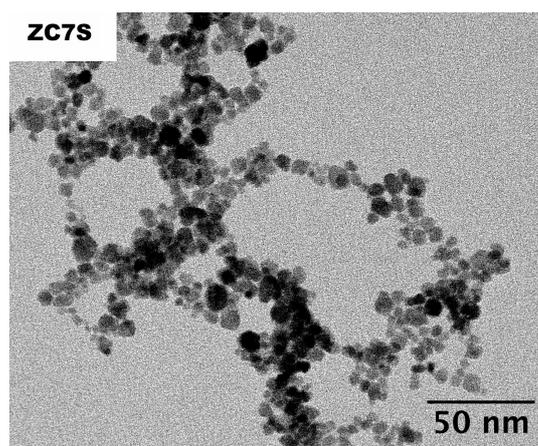
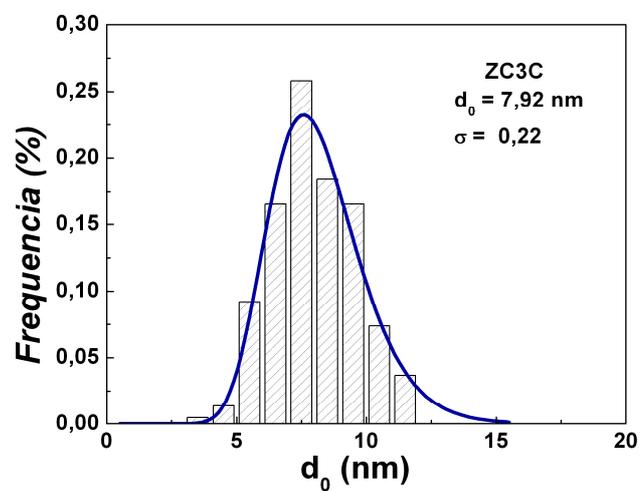
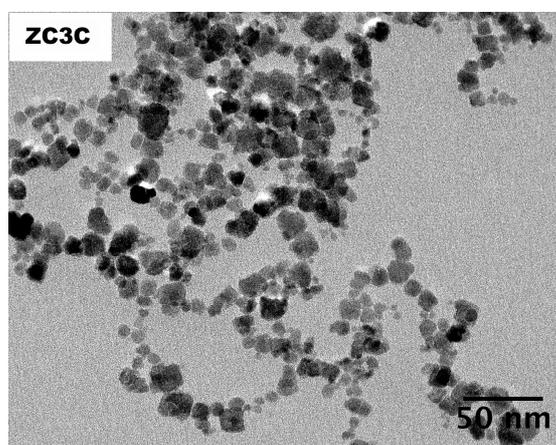
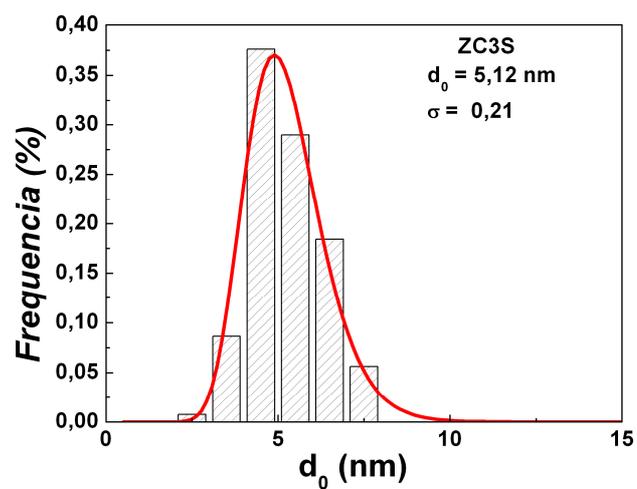
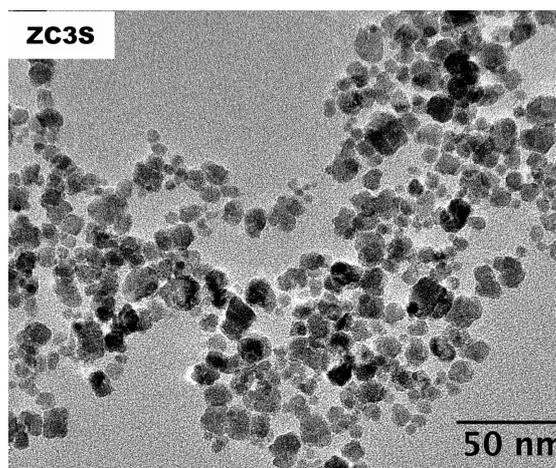
Anexos

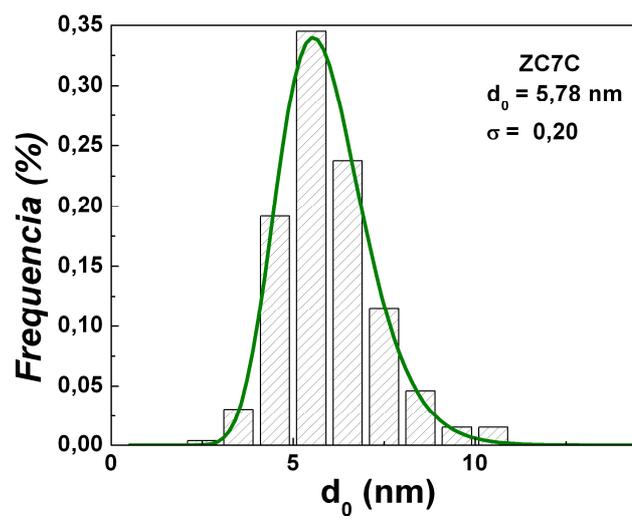
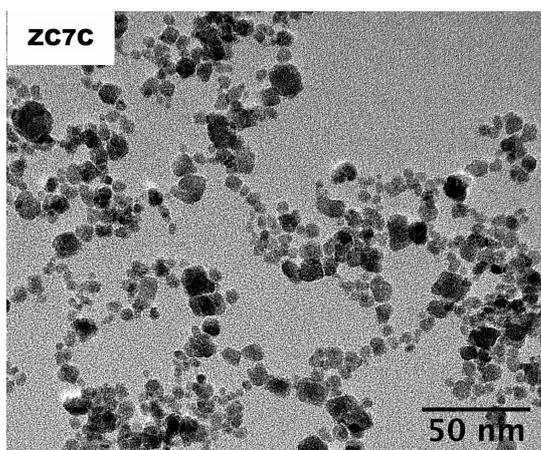
Anexo 1

Neste anexo segue as imagens de microscopia e os histogramas obtidos a partir de MET para as amostras de ferrofluidos à base de ferrita de cobalto citratada, aqui chamada de ZC0 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), e das ferritas mistas zinco/cobalto, aqui chamadas de ZC3 ($\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e ZC7 ($\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a após a separação em tamanho, onde os índices S no nome da amostra significa sobrenadante e C precipitando.









Anexo 2

Esse anexo trás um resumo dos resultados qualitativos dos testes realizados com diferentes partículas e diferentes DES.

Deep Eutectic Solvents (DES)					
Mistura		Temperatura	Observações		
ChCl	Ureia	1:2	60°C	Líquido muito viscoso.	Líquido a 25°C
	EG	1:2		Líquido menos viscoso e com cristais	Sem cristais a 30°C
	EG	1:3		Líquido menos viscoso	Líquido

Método 1 (com liofilização)				
Partícula	Solvente	Concentração estimada	Observações	
γ -Fe ₂ O ₃ Citratado	ChEG 1:3	0,1%	Líquido com precipitado no fundo. Bela cor e parece bem disperso	Centrifugado
		1,0%	Líquido com precipitado no fundo. Bela cor e parece bem disperso	Cristais na parede do frasco e no fundo
	ChU1:2	0,1%	Líquido com precipitado no fundo. Bela cor e parece bem disperso	Muito viscoso
		1,0%	Mesmas características que em 0,1%, mas mais escuro	Muito viscoso
γ -Fe ₂ O ₃ Tartaratado	ChEG 1:3	0,1%	Líquido parece bem disperso mas com precipitado ao fundo	Cetridugado
		1,0%	Líquido parece bem disperso mas com precipitado muito ao fundo e presença de cristais.	a 25°C, mens cristais, precipitado no fundo e parte líquida parece dispersão
	ChU 1:2	0,1%	Líquido escuro e precipitado ao fundo.	a 25°C, muito precipitado no fundo e parte líquida parece dispersão. Muito viscoso
		1,0%	Líquido escuro e precipitado ao fundo.	a 25°C, muito precipitado no fundo e parte líquida parece

				dispersão. Muito viscoso
CoFe ₂ O ₄ @ γ -Fe ₂ O ₃ Citratado	ChEG 1:3	0,1%	Sólido. Não sabemos se é o precipitado no fundo ou se há muitos cristais, ou os dois.	Não funciona no banho maria.
		1,0%	Sólido. Não sabemos se é o precipitado no fundo ou se há muitos cristais, ou os dois.	Não funciona no banho maria
	Ch/U 1:2	0,1%	Líquido semble bien disperse, mais il y a du ppt au fund	Muito viscoso
		1,0%	Líquido parece bem disperso, mas com precipitado no fundo	Muito viscoso
CoFe ₂ O ₄ @ γ -Fe ₂ O ₃ tartratado	ChEG 1:3	0,1%	Sólido. Não sabemos se é o precipitado no fundo ou se há muitos cristais, ou os dois.	Não funciona no banho maria
		1,0%	Sólido. Não sabemos se é o precipitado no fundo ou se há muitos cristais, ou os dois.	Não funciona no banho maria
	Ch/U1:2	0,1%	Líquido parece bem disperso, mas com precipitado no fundo	Muito viscoso
		1,0%	Líquido parece bem disperso, mas com muito precipitado no fundo	Muito viscoso

Observações:

- Os resultados para a maguemita citratada parecem melhores que para a tartarada nos dois solventes.
- Os resultados para a ferrita de cobalto também parecem melhores para a partícula citratada, mas não funciona no DES – ChEG.
- As misturas parecem funcionar em ChU, mas não funciona muito bem em ChEG.
- As amostras com muitos cristais foram aquecidas em banho maria. A maioria dos cristais fundiram, e após isso todas as amostras foram guardadas em estufa para ver se eram estáveis.

Método 2 (sem liofilização)				
Partícula	Solvente	Concentração estimada	Observações	
γ -Fe ₂ O ₃ Citratado	ChEG 1:3	0,1%	Líquido com precipitado no fundo. Bela cor e parece bem disperso	Sem cristais a 30°C. Centrifugado
	ChEG 1:2	0,1%	Líquido com precipitado no fundo. Bela cor e parece bem disperso	Sem cristais a 30°C. Centrifugado
		1,0%	Líquido parece bem disperso, bela cor mas escura que 0,1% e precipitado ao fundo.	Sem cristais a 30°C. Centrifugado
	ChU 1:2	0,1%	Líquido e precipitado ao fundo, bela cor e parece bem disperso	Muito viscoso
		1,0%	Líquido e precipitado ao fundo, bela cor e parece bem disperso	Muito viscoso
	γ -Fe ₂ O ₃ Tartaratado	ChEG 1:2	1,0%	Líquido parece bem disperso, mas com precipitado no fundo
ChU 1:2		1,0%	Líquido parece bem disperso, mas com precipitado no fundo	Centrifugado Com citrato resultado melhor
CoFe ₂ O ₄ @ γ -Fe ₂ O ₃ Citratado	ChEG 1:2	0,1%	Líquido e precipitado no fundo	Sem cristais
	ChU 1:2	0,1%	Líquido parece bem disperso, mas com precipitado no fundo	Parecido com método 1
CoFe ₂ O ₄ @ γ -Fe ₂ O ₃ tartratado	ChEG 1:2	0,1%	Líquido e precipitado no fundo	Sem cristais
	Ch/U 1:2	0,1%	Líquido parece bem disperso, mas com precipitado no fundo	Parecido com método 1

Observações:

- Os resultados para o método 2 (sem) liofilização parecem melhores.
- Para a ferrita de cobalto, muito claro que formou uma dispersão em DES – ChU.
- No DES – ChEG há duas fases, mas sabemos que não se são duas fases de dispersão ou uma de dispersão com precipitado.

Anexo 3

Lista com os nomes das amostras.

ZC0 – Ferrita de Cobalto aquosa, não triada.

ZC0cit – ZC0 citratada, aquosa, não triada.

ZC0ChU0,1 – ZC0 em DES-ChU $\phi = 0,08\%$

ZC0ChU1 – ZC0 em DES-ChU $\phi = 0,37\%$

ZC0SSS – ZC0 citratada, aquosa, triada, fração sobrenadante, sobrenadante, sobrenadante.

ZC0SSS1 – ZC0SSS em DES-ChU $\phi = 0,70$

ZC0SSS2 – ZC0SSS em DES-ChU $\phi = 0,48$

ZC0SSS3 – ZC0SSS em DES-ChU $\phi = 0,59$

ZC0SSC – ZC0 citratada, aquosa, triada, fração sobrenadante, sobrenadante, precipitado.

ZC0SSC1 – ZC0SSC em DES-ChU $\phi = 0,58\%$

ZC0SSC2 – ZC0SSC em DES-ChU $\phi = 0,43\%$

ZC0SSC3 – ZC0SSC em DES-ChU $\phi = 0,08\%$

ZC0SC – ZC0 citratada, aquosa, triada, fração sobrenadante, precipitado.

ZC0CS – ZC0 citratada, aquosa, triada, fração precipitado, sobrenadante.

ZC0CC – ZC0 citratada, aquosa, triada, fração precipitado, precipitado.

ZC0CC1 – ZC0CC em DES-ChU $\phi =$ não determinado

ZC0CC2 – ZC0CC em DES-ChU $\phi =$ não determinado

ZC0CC3 – ZC0CC em DES-ChU $\phi =$ não determinado

ZC3 – Ferrita mista zinco/cobalto aquosa não triada na proporção $Zn_{0,3}Co_{0,7}Fe_2O_4@ \gamma Fe_2O_3$

ZC3cit – ZC3 citratada, aquosa, não triada.

ZC3S – ZC3 citratada, aquosa, triada, fração sobrenadante.

ZC3S1 – ZC3S em DES-ChU $\phi = 0,55\%$

ZC3S2 – ZC3S em DES-ChU $\phi = 0,30\%$

ZC3S3 – ZC3S em DES-ChU $\phi = 0,15\%$

ZC3C – ZC3 citratada, aquosa, triada, fração precipitada.

ZC3C1 – ZC3C em DES-ChU $\phi = 1,09\%$

ZC3C2 – ZC3C em DES-ChU $\phi = 0,50\%$

ZC3C3 – ZC3C em DES-ChU $\phi = 0,26\%$

ZC7 – Ferrita mista zinco/cobalto aquosa não triada na proporção $Zn_{0,7}Co_{0,3}Fe_2O_4@ \gamma Fe_2O_3$

ZC7cit – ZC7 citratada, aquosa, não triada.

ZC7S – ZC7 citratada, aquosa, triada, fração sobrenadante.

ZC7S1 – ZC7S em DES-ChU $\phi = 0,30\%$

ZC7S2 – ZC7S em DES-ChU $\phi = 0,20\%$

ZC7S3 – ZC7S em DES-ChU $\phi = 0,14\%$

ZC7C – ZC7 citratada, aquosa, triada, fração precipitado.

ZC7C1 – ZC7C em DES-ChU $\phi = 0,64\%$

ZC7C2 – ZC7C em DES-ChU $\phi = 0,34\%$

ZC7C3 – ZC7C em DES-ChU $\phi = 0,12\%$