

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Síntese e caracterização de  
nanopartículas de maghemita  
revestidas com ácido oleico para  
obtenção de fluidos magnéticos a base  
de óleos isolantes**

WESLEY RENATO VIALI

ORIENTADORA: PROFA. DRA. PATRÍCIA POMMÉ CONFESSORI  
SARTORATTO

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

GOIÂNIA- 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA.

Síntese e caracterização de nanopartículas  
de maghemita revestidas com ácido oleico  
para obtenção de fluidos magnéticos a base  
de óleos isolantes

Wesley Renato Viali

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química da UFG como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto.

Goiânia  
2009

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(GPT/BC/UFG)**

V611s Viali, Wesley Renato.  
Síntese e caracterização de nanopartículas de maghemita revestidas com ácido oleico para obtenção de fluidos magnéticos a base de óleos isolantes [manuscrito] / Wesley Renato Viali. - 2009.  
XVII, 80 f. :il, figs, tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 2009.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras, abreviaturas, siglas e tabelas.

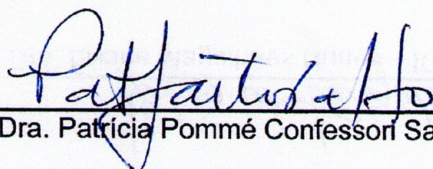
1. Materiais magnéticos – Nanoestrutura 2. Maghemita  
3. Óxido de ferro 4. Fluidos magnéticos. I. Título.

CDU:542

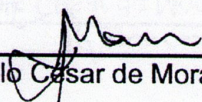
## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado em Química, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em 18/03/2009.

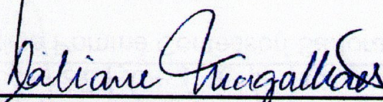
Comissão Julgadora:



Prof. Dra. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto – IQ/UFG



Prof. Dr. Paulo César de Moraes – IF/UnB



Profa. Dra. Liliane Magalhães Nunes – IQ/UFG

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
Antonio e Mônica e meus irmãos, Desirée,  
Kevin e Isis, pela constante demonstração  
de carinho, amor, compreensão e apoio  
durante toda minha vida.*

“O Conhecimento é Poder.”

*Francis Bacon*

“O mistério é a coisa mais nobre de que podemos ter experiência. É a emoção que se encontra no cerne da verdadeira ciência. Aquele que não sente essa emoção e que não pode mais se maravilhar nem se espantar, é como se já estivesse morto. Saber que aquilo que é impenetrável para nós verdadeiramente existe e se manifesta como a mais alta sabedoria e a mais radiosa beleza, que nossas limitadas faculdades só podem aprender em suas formas mais primitivas, esse conhecimento, esse sentimento, está no centro de toda verdadeira devoção. A experiência cósmica é com efeito o mais poderoso e mais nobre pivô da pesquisa científica.”

*Albert Einstein*

“Os lábios da Sabedoria estão fechados,  
exceto aos ouvidos do Entendimento.”

*O Caibalion*

## **AGRADECIMENTOS**

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto, pelo privilégio de sua orientação, pelo seu exemplo, pela ajuda, pela confiança no meu trabalho e por sua valiosa amizade.

Aos meus pais, por todo o esforço e sacrifício que fizeram para minha formação.

Aos meus irmãos, pelo carinho e incentivo durante todos esses anos.

À minha namorada Eloiza, por todo o carinho e paciência, principalmente nesta reta final.

Aos amigos Fernando (Agnando) e Deomar (Pompo), pela amizade e pelos bons momentos de descontração e principalmente “desconcentração”.

Aos amigos do laboratório, pela amizade, paciência e sugestões durante todo desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do Instituto de Química por tudo que me ensinaram e pela amizade adquirida.

À todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram na execução deste trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro indispensável.

## SUMÁRIO

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>IV</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>V</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>X</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>XII</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>XIV</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XVI</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.</b> .....	<b>1</b>
1.1. Nanopartículas magnéticas.....	1
1.2. Fluidos magnéticos.....	2
1.3. Estabilidade de dispersões coloidais. ....	3
1.3.1. Métodos para estabilizar colóides.....	6
1.3.1.1. Estabilização eletrostática.....	6
1.3.1.2. Estabilização estérica.....	8
1.3.1.3. Interações atrativas e repulsivas em dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas. ....	10
1.3.1.4. Desestabilização por depleção.....	12
1.4. Fluidos Magnéticos para transformadores de alta tensão.....	13
1.5. Objetivos. ....	16
<b>2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.</b> .....	<b>17</b>
2.1. Reagentes utilizados.....	17

2.2. Síntese das nanopartículas.....	17
2.2.1. Síntese da magnetita precursora por precipitação com hidróxido de sódio (PS)..	18
2.2.2. Síntese da magnetita precursora por precipitação com hidróxido de amônio (PA). .....	19
2.2.3. Oxidação da magnetita com gás oxigênio – Método (Ox). ....	20
2.2.4. Oxidação da magnetita com nitrato férrico/ácido nítrico – Método (N).....	21
2.3. Revestimento das nanopartículas de maghemita com ácido oleico.....	22
2.4. Preparação dos fluidos magnéticos. ....	26
2.5. Estudo da estabilidade coloidal dos fluidos magnéticos. ....	28
2.6. Métodos físicos e químicos de caracterização.....	37
2.6.1. Difractometria de raios-X (DRX).....	37
2.6.2. Espectroscopia na região do infravermelho FTIR-DRIFTS. ....	38
2.6.3. Análise do teor de ferro e razão molar $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .....	38
2.6.4. Análise termogravimétrica (TG) e Análise térmica diferencial (DTA).....	38
2.6.5. Medidas de espalhamento de luz (DLS).....	39
2.6.6. Teor de água. ....	40
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>41</b>
3.1. Caracterização estrutural dos sólidos sintetizados. ....	41
3.2. Caracterização do grau de revestimento das nanopartículas .....	47
3.2.1. Grau de revestimento em função do método de oxidação das nanopartículas.....	50
3.2.2. Grau de revestimento em função do pH de adsorção. ....	55
3.2.3. Caracterização do grau de revestimento dos sólidos PS03Ox3-AO, PA01Ox7-AO e PS04N1-AO. ....	58
3.3. Estudo da estabilidade coloidal dos fluidos.....	61
3.3.1. Considerações finais sobre o estudo da estabilidade coloidal .....	68
<b>4. CONCLUSÃO.....</b>	<b>72</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>73</b>

## LISTA DE FIGURAS

figura 1.1. Curvas de energia potencial para a interação entre duas partículas coloidais de raio $R_s$ , valores negativos correspondem à atração e positivos à repulsão: a) definição de variáveis; b) repulsão menor que a atração em magnitude e/ou alcance; c) repulsão e atração comparáveis em magnitude e alcance; e d) atração menor que repulsão (HIEMENZ, RAJAGOPALAN 1997) .....	5
figura 1.2. Representação esquemática da concentração de contra-íons ao redor de duas esferas carregadas eletricamente (SHAW, 1992). .....	7
figura 1.3. Mecanismo de estabilização estérica (a) efeito osmótico, moléculas do solvente deslocam-se para a região entre as superfícies separando-as (b) efeito entrópico, cadeias do polímero ou surfactante se aproximam e perdem alguns graus de liberdade (a entropia decresce) e termodinamicamente introduz um segundo termo repulsivo (MYERS, 1999). .....	8
figura 1.4. Representação esquemática da floculação por depleção. ....	13
figura 2.1. Fluxograma do procedimento de obtenção do sólido precursor PS. ....	18
figura 2.2. Fluxograma do procedimento de obtenção do sólido precursor PA. ....	19
figura 2.3. Fluxograma do procedimento de oxidação da magnetita precursora com gás oxigênio. ....	20
figura 2.4. Fluxograma do procedimento de oxidação da magnetita precursora com nitrato férrico/ ácido nítrico. ....	21
figura 2.5. Fluxograma do procedimento de revestimento das nanopartículas com ácido oleico. ....	23
figura 2.6. Fluxograma do procedimento de diluição em óleo naftênico e tratamento térmico dos fluidos do lote MF-02. ....	29

figura 2.7. Fluxograma do procedimento de diluição nos óleos naftênico, parafínico e vegetal e do tratamento térmico dos fluidos do lote MF-03.....	30
figura 2.8. Fluxograma do procedimento de diluição nos óleos naftênico, parafínico e vegetal e do tratamento térmico dos fluidos do lote MF-04.....	31
figura 2.9. Fluxograma do procedimento de preparação dos fluidos do lote MF-05 em função da diluição em óleo parafínico, do teor de água e do aquecimento. ....	32
figura 2.10. Fluxograma do procedimento de preparação dos fluidos do lote MF-05 diluído em óleo parafínico em função da adição de ácido oleico. ....	33
figura 3.1. Arranjo e empacotamento dos átomos em uma célula do tipo espinélio ideal (VERWEY et al., 1946).....	42
figura 3.2. Difrátogramas de raios-X da magnetita precipitada com hidróxido de sódio e dos sólidos oxidados pelos métodos (N) e (Ox).....	43
figura 3.3. Difrátogramas de raios-X dos demais sólidos sintetizados. ....	43
figura 3.4. Espectros de infravermelho dos óxidos sem revestimento em função do método de oxidação.....	47
figura 3.5. Curvas termogravimétrica de TG e DTA dos sólidos a) PS01-AO, b) PS01Ox1-AO, c) PS01Ox3-AO, d) PS01Ox7-AO, e) PS01N1-AO e f) PS01N2-AO, obtidas com fluxo de nitrogênio.....	51
figura 3.6. Espectros de infravermelho dos sólidos PS01 revestidos com ácido oleico.....	54
figura 3.7. Esquema dos possíveis modos de coordenação do oleato aos íons ferro da superfície de nanopartículas de óxido de ferro. ....	54
figura 3.8. Curvas de TG e DTA dos sólidos a) PS02Ox3-AO5, b) PS02Ox3-AO6, c) PS02Ox3-AO7 e d) PS02Ox3-AO8, obtidas com fluxo de nitrogênio. ....	56
figura 3.9. Espectros de infravermelho dos sólidos PS02Ox3-AO obtidos empregando-se diferentes valores de pH para adsorção do ácido oleico. ....	58
figura 3.10. Curvas de TG e DTA dos sólidos a) PS03Ox3-AO, b) PA01Ox7-AO e c) PS04N1-AO, obtidos com fluxo de nitrogênio.....	59
figura 3.11. Espectros de infravermelho dos sólidos PS03Ox3-AO, PA01Ox7-AO e PS04N1-AO. ....	61
figura 3.12. Fluidos magnéticos após serem preparados, da esquerda para a direita: a) MF-03 diluído 10 vezes e 100 vezes e MF-04 diluído 10 vezes e 100 vezes em óleo naftênico;	

b) MF-04 diluído 10 vezes e 100 vezes e MF-03 diluído 10 vezes e 100 vezes em óleo parafínico; C) MF-03 diluído 10 vezes e 100 vezes e MF-04 diluído 10 vezes e 100 vezes em óleo vegetal. .... 64

figura 3.13. Fluidos magnéticos não aquecidos após 6 meses de estocagem, da esquerda para a direita: a) MF-03 diluído 10 vezes e 100 vezes e MF-04 diluído 10 vezes e 100 vezes em óleo naftênico; b) MF-03 diluído 10 vezes e 100 vezes e MF-04 diluído 10 vezes e 100 vezes em óleo parafínico; C) MF-03 diluído 10 vezes e 100 vezes e diluído 10 vezes e 100 vezes MF-04 em óleo vegetal. .... 64

figura 3.14. Variação do diâmetro hidrodinâmico,  $D_h$ , com o tempo para os fluidos diluídos em função do tempo de aquecimento e do tipo de meio dispersante: a) MF-03 e b) MF-04 em óleo naftênico; c) MF-03 e d) MF-04 em óleo parafínico; e) MF-03 e f) MF-04 em óleo vegetal. .... 66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Condições de síntese das nanopartículas de magnetita e maghemita e condições de adsorção do ácido oleico.....	24
Tabela 2.2. Características dos fluidos preparados para o estudo da estabilidade coloidal. ...	27
Tabela 2.3. Características dos fluidos diluídos dos lotes MF-01 e MF-02 preparados para o estudo da estabilidade coloidal. ....	34
Tabela 2.4. Características dos fluidos diluídos dos lotes MF-03 e MF-04 preparados para o estudo da estabilidade coloidal. ....	35
Tabela 2.5. Características dos fluidos diluídos do lote MF-05 preparados para o estudo da estabilidade coloidal em função do tempo de aquecimento, teor de água e teor de ácido oleico. ....	36
Tabela 3.1. Parâmetro de rede (a), diâmetro médio dos domínios cristalinos (D <sub>drx</sub> ) e razão molar Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> dos sólidos obtidos.....	44
Tabela 3.2. Perda de massa para os sólidos do lote PS01 revestidos com ácido oleico.....	52
Tabela 3.3. Coeficiente de revestimento (ξ) para os sólidos do PS01 revestidos com ácido oleico. ....	53
Tabela 3.4. Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho dos sólidos PS01 revestidos com ácido oleico e respectivas atribuições (BELAMY,1975; WALDRON, 1955).....	55
Tabela 3.5. Perda de massa para os sólidos PS02Ox3 revestidos com ácido oleico em função do pH de adsorção .....	56
Tabela 3.6. Coeficiente de revestimento (ξ) para os sólidos PS02Ox3-AO em função do pH de adsorção do ácido oleico.....	57
Tabela 3.7. Perda de massa para os sólidos PS03Ox3-AO, PA01Ox7-AO e PS04N1-AO ...	60

Tabela 3.8. Coeficiente de revestimento ( $\xi$ ) para os sólidos PS03Ox3-AO, PA01Ox7-AO e PS04N1-AO.....	60
Tabela 3.9. Diâmetro hidrodinâmico ( $D_h$ ) e fração volumétrica para os fluidos do lote MF-01 em óleo Nujol logo após preparação. ....	62
Tabela 3.10. Valores iniciais e finais de diâmetro hidrodinâmico ( $D_h$ ) e tempo de estabilidade para os fluidos do lote MF-02 diluídos em óleo naftênico, aquecidos e não aquecidos. 63	
Tabela 3.11. Valores iniciais e finais de diâmetro hidrodinâmico ( $D_h$ ) e tempo de estabilidade para os fluidos dos lotes MF-03 e MF-04 diluídos nos óleos naftênico, parafínico e vegetal, aquecidos e não aquecidos. ....	65
Tabela 3.12. Estabilidade dos fluidos do lote MF-05 em óleo parafínico em função da fração volumétrica de nanopartículas, teor de água e aquecimento.....	67
Tabela 3.13. Estabilidade dos fluidos do lote MF-05 em óleo parafínico em função dos teores de água e ácido oleico.....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a	parâmetro de rede.
A	Constante de Hamake.
AO	ácido oleico.
B	valores de largura à meia altura do pico de raios X
BHT	butil hidroxitoluol.
d	diâmetro de um esfera.
D	coeficiente de difusão translacional.
$D_{drx}$	diâmetro médio de partículas.
Dh	diâmetro hidrodinâmico.
$d_{hkl}$	distância interplanar entre dois planos de Miller.
DLS	espalhamento dinâmico de luz.
DRX	difratometria de raios X.
DRIFTS	refletância difusa usando espectroscopia na região do infravermelho usando transformada de Fourier.
DTA	análise térmica diferencial.
$E_{DD}$	energia de interação dipolar magnética.
$E_{St}$	energia de interação estérica.
$E_{vdW}$	energia de interação Van de Waals.
FTIR	espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier.
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	maghemita.
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	magnetita.
k	Constante de Boltzmann
m	óleo isolante mineral parafínico.
M	Magnetização do material

MF	fluido magnético.
NP	nanopartícula.
N	oxidação com nitrato férrico / ácido nítrico.
n	óleo isolante mineral naftênico.
Ox	oxidação por borbulhamento de gás oxigênio.
PA	magnetita precursora precipitada com hidróxido de amônio.
PCS	espectroscopia de fotocorrelação.
PS	magnetita precursora precipitada com hidróxido de sódio.
T	temperatura.
TG	análise termogravimétrica.
u.a	unidades arbitrárias.
v	óleo isolante vegetal.
$\theta_B$	ângulo de Bragg.
$\lambda$	comprimento de onda.
$\mu_0$	permeabilidade do vácuo.
$\eta$	viscosidade.
$\xi$	coeficiente de revestimento.

## RESUMO

Neste trabalho foram preparadas nanopartículas de maghemita pelo método da coprecipitação de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em meio básico. A magnetita inicialmente obtida foi oxidada utilizando-se gás oxigênio ou solução de nitrato férrico/ácido nítrico. Após a oxidação, as nanopartículas foram revestidas com ácido oleico e a eficiência deste processo foi avaliada em função do método de oxidação e do pH de adsorção. As partículas revestidas foram dispersas em óleos isolantes dos tipos naftênico, parafínico ou vegetal, resultando em fluidos magnéticos cujas estabilidades coloidais foram avaliadas em função dos seguintes parâmetros: diluição, aquecimento, teor de água, natureza do meio dispersante e adição de ácido oleico. As nanopartículas foram caracterizadas por difratometria de raios X, análise termogravimétrica e térmica diferencial e espectroscopia de infravermelho. A razão  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  nos sólidos foi determinada por espectrofotometria no visível. Os fluidos magnéticos foram caracterizados quanto à fração volumétrica de nanopartículas e ao teor de água, e sua estabilidade coloidal foi acompanhada por espalhamento dinâmico de luz e por medidas visuais de turbidez. Os resultados das análises e experimentos indicaram que as nanopartículas de magnetita oxidada (5 a 10 nm) apresentaram estrutura espinélio inverso e razão  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  desde 20 até 70, dependendo do método e condições de oxidação empregadas. O coeficiente de revestimento variou de 2,1 a 4,8, refletindo tanto as condições utilizadas nos procedimentos de adsorção do ácido oleico, como também os tratamentos subseqüentes. Demonstrou-se que através do controle das condições experimentais pode-se obter um revestimento muito próximo ao de uma monocamada de Langmuir, bem como reduzir a quantidade de

espécies moleculares fisissorvidas que contribuem negativamente para a estabilidade coloidal. O estudo da estabilidade coloidal mostrou que a diluição, o aquecimento e o teor de água favorecem a sedimentação dos fluidos magnéticos quando estes são diluídos em óleos isolantes naftênico e parafínico. Verificou-se que os fluidos magnéticos em óleo vegetal quando em frações volumétricas baixas apresentaram alta estabilidade coloidal em experimentos de envelhecimento acelerado.

## ABSTRACT

In this work maghemite nanoparticles were synthesized by co-precipitating  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in alkaline medium. The freshly prepared magnetite was oxidized by two different routes: by bubbling  $\text{O}_2$  through an acid suspension of magnetite nanoparticles or by hydrothermal treatment of magnetite with ferric nitrate/nitric acid solution. After oxidation, the nanoparticles were covered with oleic acid and the grafting coefficient was evaluated according to the oxidation method and pH employed in the adsorption experiments. The covered particles were dispersed in mineral and vegetable insulating oils, resulting in magnetic fluids whose colloidal stability was investigated in regard to the following parameters: dilution, heating, water content, chemical composition of insulating oils and addition of oleic acid. The nanoparticles were characterized by X-ray diffractometry, thermogravimetric and differential thermal analyses and infrared spectroscopy. The  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  molar ratio in the solids was determined by UV-Vis spectrometry. The magnetic fluids were characterized regarding the volume fraction of nanoparticles, the water content, and their colloidal stability was monitored by dynamic light scattering measurements and visual observations. The results obtained from the analyses indicated that the oxidized magnetite nanoparticles (5 to 10 nm) have inverse spinel structure and  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  molar ratio varied from 20 to 70, depending on the oxidation method and employed conditions. The grafting coefficient varied from 2,1 to 4,8, reflecting the oleic acid adsorption conditions, and the further treatments. It was also observed that by controlling the experimental conditions, a grafting coefficient very close to a Langmuir's monolayer can be achieved, together with a decrease in the amount of physisorbed species which contribute negatively to the colloidal stability. The study of colloidal stability showed that dilution, heating and

water content have a great influence in the sedimentation of diluted magnetic fluids, when they are diluted with minerals insulating oils. It was verified that the magnetic fluids diluted with vegetable insulating oil showed very high colloidal stability in the accelerated thermal aging experiment.

## **1. INTRODUÇÃO.**

### **1.1. Nanopartículas magnéticas.**

Nanopartículas magnéticas são de interesse em muitos campos de pesquisa como fluidos magnéticos (ODENBACH, 2003), catálise (CLAESSON et al., 2007), biomedicina (GUPTA, GUPTA, 2005), gravação magnética (HYEON, 2003) e recuperação ambiental (TAKAFUJI et al., 2004).

A utilização de nanopartículas nas áreas anteriormente citadas está intimamente ligada às propriedades decorrentes da composição e tamanho do material magnético como também das características do revestimento de sua superfície, que além de proteger e estabilizar o “caroço” magnético, permite o controle das interações entre as nanopartículas e também pode possibilitar uma futura funcionalização dependendo da aplicação desejada (SCHÜTH et al., 2007).

As diferenças entre as propriedades das nanopartículas em relação aos sólidos em volume estendido são provocadas basicamente por dois tipos de efeito: a extensa área de superfície e o efeito de confinamento quântico (KODAMA, 1999). No primeiro caso, o número de átomos que constitui a superfície é elevado, quando comparado com o volume da partícula, portanto essa alta relação superfície/volume faz com que o nanomaterial apresente alta energia de superfície justificando propriedades, tais como, reatividade da superfície, ópticas e magnéticas. Outra característica importante que contribui para essa elevada energia é a coordenação incompleta dos átomos da superfície. No segundo caso, o número reduzido de átomos que formam o material provoca uma modificação na densidade de estados (DOS), fazendo com que o valor da energia proibida entre bandas dos estados eletrônicos de condução e de

valência (band gap) aumente e que níveis discretos de energia apareçam (ROUDNER, 2006).

Dentre as propriedades oriundas do efeito do confinamento quântico destaca-se o limite de monodomínio e o superparamagnetismo (BATLLE, LABARTA, 2002). Na maioria das aplicações consideradas as nanopartículas atuam melhor quando estas se encontram abaixo de 20 nm. Quando isto ocorre, cada nanopartícula atua como um monodomínio magnético podendo assim apresentar superparamagnetismo.

Mesmo com o desenvolvimento de inúmeros métodos de síntese de nanopartículas magnéticas de composições variadas, a aplicação destas nanopartículas nas áreas acima citadas depende da sua estabilidade sob diversas condições físicas e químicas (SCHÜTH et al., 2007).

A proteção e/ou estabilização das nanopartículas magnéticas é obtida com a modificação de sua superfície, que tem como objetivo promover a sua dispersão em um meio (DECUYPER, JONIAU, 1991; ZINS et al., 1999), passivar a superfície e prevenir a agregação (SHEN et al., 1999; SOUSA et al., 2001), bem como atuar como carreador de moléculas com atividade biológica específica (MCINTOSH et al., 2001). Para atender as inúmeras aplicações de nanopartículas que requerem a sua dispersão em uma fase líquida, como a utilização de fluidos magnéticos, a modificação de sua superfície é crucial.

## **1.2. Fluidos magnéticos.**

Os fluidos magnéticos ou ferrofluidos são dispersões coloidais estáveis constituídas por uma fase dispersa sólida de nanopartículas superparamagnéticas, e outra fase líquida contínua, denominada meio dispersante, que pode ser aquoso ou orgânico (MASSART, 1982). Esses fluidos representam atualmente um campo de elevado interesse científico e tecnológico, o que torna essenciais as pesquisas na área de obtenção de nanopartículas magnéticas (TARTAJ et al., 2003).

Fluidos magnéticos estáveis foram produzidos, primeiramente, no começo da década de 60 por Papell (PAPELL, 1965), para aplicação em

ambientes de baixa gravidade (ROSENSWEIG, 1987). Após esta descoberta, as pesquisas em fluidos magnéticos desenvolveram-se rapidamente na química (preparação de fluidos magnéticos), física (caracterização dos fluidos magnéticos) e na engenharia (aplicação dos fluidos magnéticos) (ODENBACH, 2004). Inicialmente, os fluidos magnéticos foram direcionados para aplicações industriais dentre as quais podem ser citadas: microbombas para fluidos (HATCH et al., 2001), amortecedores para motores (RAJ et al., 1995), selos magnéticos (KAISER, MISKOLCZY, 1970), sensores de pressão e análise de microtrincas e deformação em estruturas metálicas (WILLIAMS, MALSKY, 1980), em alto-falantes (HATHAWAY, 1979), trocadores de calor em refrigeração magnética (BARCLAY, 1982) e como fluidos isolantes em transformadores de alta tensão (SEGAL, 1999a). Recentemente, esses materiais têm sido muito estudados para aplicações biomédicas como o direcionamento de drogas (GOODWIN et al., 1999), tratamento de câncer por magneto hipertermia (HERGT et al., 1998), diagnóstico de imagens (MRI) (ALEXIOU et al., 2005) e separação celular (PANKHURST et al., 2003).

### **1.3. Estabilidade de dispersões coloidais.**

Segundo descrito por Ostwald em *World of Neglected Dimensions*, colóides consistem de uma fase dispersa (ou fase descontínua) distribuída uniformemente em um estado finamente dividido em um meio dispersante (ou fase contínua) (EVERETT, 1988).

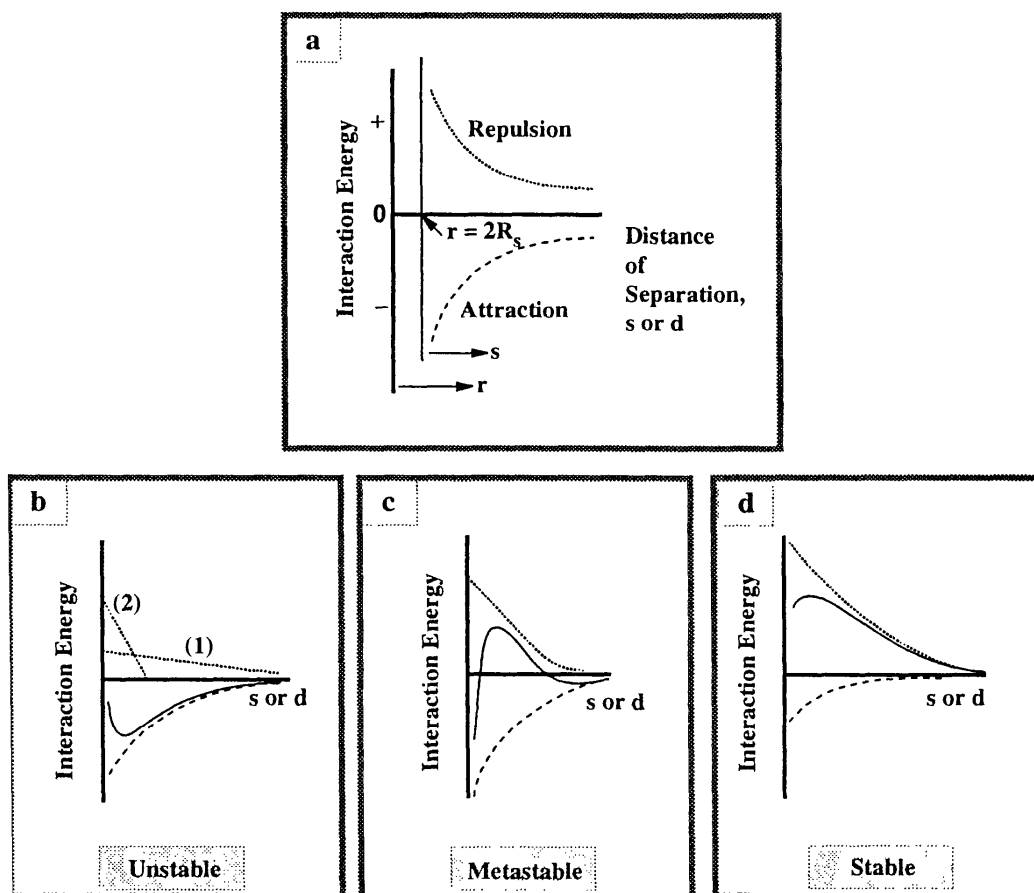
Partículas pequenas, devido a sua enorme razão superfície volume, possuem grande energia livre interfacial, o que as torna instáveis do ponto de vista termodinâmico, favorecendo a aglomeração para reduzir a energia associada à alta área superficial (HUNTER, 1986).

Pelos fatores acima citados é evidente que uma dispersão coloidal representa um estado de maior energia livre que o material em volume, portanto a passagem para um estado de menor energia tende a ocorrer espontaneamente, a menos que exista uma barreira energética que previna a aglomeração das partículas coloidais. Quando essa barreira energética

existe o sistema será metaestável e pode permanecer estável por um longo tempo. Por outro lado, se as condições são ajustadas de modo que a barreira energética torne-se menor, ou desapareça do conjunto todo, então o colóide se torna instável (EVERETT, 1988). Neste caso toda a questão de preparação e estabilidade de sistemas coloidais está intimamente ligada aos fatores que conferem o aumento na barreira de energia para prevenir a desestabilização do sistema coloidal.

No caso de dispersões coloidais a energia necessária para levar o sistema acima da barreira de energia vem do movimento Browniano das partículas o qual é resultado do choque caótico das moléculas do meio dispersante na superfície da partícula, bem como da colisão entre partículas. A estabilidade de colóides é, então, determinada pela interação entre as partículas durante essas colisões (HUNTER, 1986).

Há dois tipos básicos de interações: interações atrativas e interações repulsivas (figura 1.1a). Quando as interações atrativas são dominantes, as partículas tendem a aderir umas às outras levando à aglomeração e posterior sedimentação (colóide instável) (figura 1.1b). Quando as interações repulsivas predominam, a dispersão permanecerá estável (figura 1.1d). Em uma situação intermediária na qual a atração e a repulsão apresentam magnitudes diferentes em função da distância, onde ora predominam interações atrativas ora predominam interações repulsivas (figura 1.1c) a curva de potencial apresenta um pequeno mínimo em distâncias maiores, um máximo em distâncias médias e um mínimo muito profundo em pequenas distâncias.



**figura 1.1.** Curvas de energia potencial para a interação entre duas partículas coloidais de raio  $R_s$ , valores negativos correspondem à atração e positivos à repulsão: a) definição de variáveis; b) repulsão menor que a atração em magnitude e/ou alcance; c) repulsão e atração comparáveis em magnitude e alcance; e d) atração menor que repulsão (HIEMENZ, RAJAGOPALAN 1997) .

Estes mínimos são conhecidos como mínimo secundário e mínimo primário, nesta ordem. As diferenças entre coagulação e floculação são devido a esses mínimos. Quando a dispersão encontra-se na região do mínimo secundário o processo de agregação é chamado de floculação e pode ser um processo reversível. Quando a dispersão encontra-se na região do mínimo primário o processo de agregação é chamado de coagulação e é irreversível (EVERETT, 1988). Pelo fato do sistema ser considerado metaestável, ele apresenta um grau de estabilidade cinética mesmo quando

não é termodinamicamente estável. Para alcançar o mínimo primário responsável pela coagulação o sistema precisa transpor uma barreira energética, enquanto o mínimo secundário é responsável pela flocculação do sistema (HIEMENZ, RAJAGOPALAN 1997).

Interações de *Van der Waals* são a fonte primária de atração entre partículas coloidais. Estas forças estão sempre presentes entre partículas de composição similar. Sendo assim, para preparar dispersões coloidais estáveis se torna necessário que as interações repulsivas entre as partículas sejam pelo menos comparáveis em alcance e magnitude às atrações de *Van der Waals* (HUNTER, 1986).

### **1.3.1. Métodos para estabilizar colóides.**

Uma vez que entre partículas coloidais semelhantes sempre há forças atrativas, é necessário promover forças repulsivas entre as partículas para conferir estabilidade à dispersão coloidal (PASHLEY, KARAMAN 2004). A estabilidade pode ser obtida pelo recobrimento das partículas coloidais: i) com uma dupla camada elétrica (estabilização eletrostática); ii) com uma camada de moléculas de polímeros ou surfactantes adsorvidas ou ligadas quimicamente (estabilização estérica) (HIEMENZ, RAJAGOPALAN 1997):

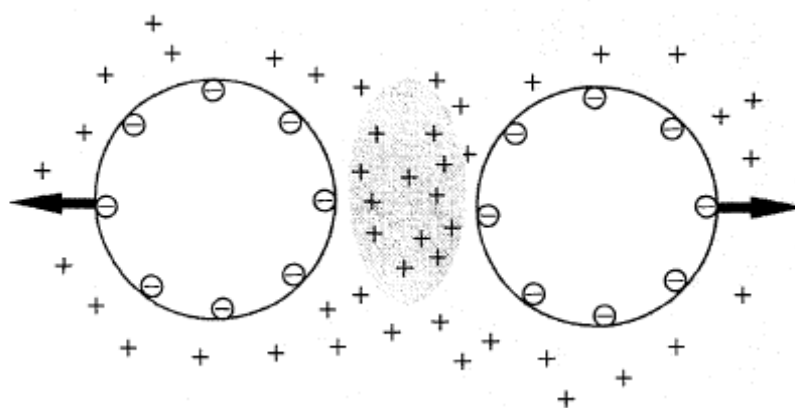
#### **1.3.1.1. Estabilização eletrostática.**

Um meio efetivo para contrabalançar as atrações de *Van der Waals* entre partículas coloidais em líquidos polares é promover a repulsão Coulombiana entre as partículas.

Em uma dispersão coloidal, íons podem ser adsorvidos à superfície das partículas coloidais formando uma camada carregada. O conceito é ilustrado na figura 1.2 para a situação na qual a partícula possui uma distribuição de cargas equilibrada que é balanceada por cargas de sinal oposto, os contra-íons. Neste contexto, a nuvem de carga é chamada de dupla camada elétrica (DCE). Na estabilização eletrostática, a repulsão mútua desta dupla camada que envolve as partículas é que promove a estabilidade coloidal (SHAW, 1992).

Quando duas partículas carregadas se aproximam, as suas duplas camadas elétricas começaram a interagir. Uma vez que as DCE possuem os mesmos sinais, a interação entre elas será repulsiva, levando a um aumento no potencial elétrico entre as partículas. Resumindo, a DCE pode ser vista como uma nuvem de cargas entre as duas partículas que atua como se fosse uma mola. Com a aproximação entre elas, essas nuvens são comprimidas e acabam exercendo uma força para afastar as partículas. A magnitude desta força de repulsão depende da constante de força da nuvem de cargas (DCE). Quanto maior for a constante de força maior será a resistência à aproximação mútua e mais difícil será a adesão que leva à agregação e floculação (MYERS, 1999).

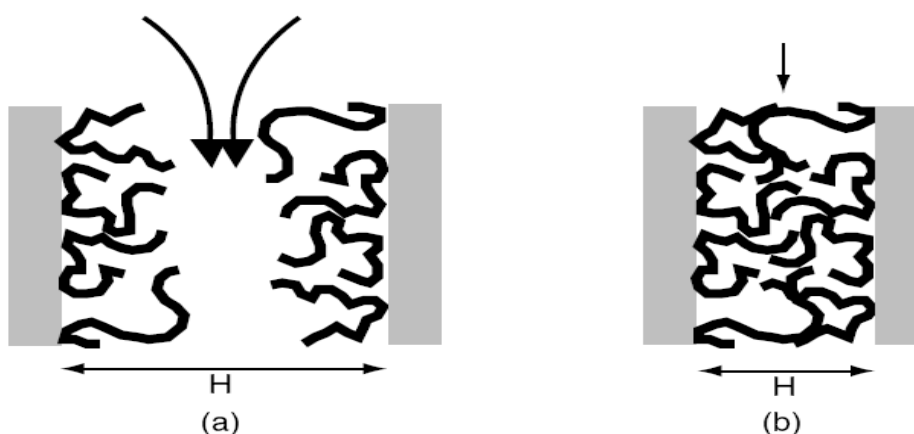
Entretanto, há limitações no uso da estabilização eletrostática: i) requer o uso de solventes polares; ii) as partículas estabilizadas eletrostaticamente são sensíveis à adição de sal, em particular contra íons de alta valência; iii) quando a dispersão é submetida a um ciclo de congelamento-descongelamento ela perde a estabilidade; iv) a estabilidade é dependente da concentração da dispersão coloidal, pH do meio e natureza dos íons envolvidos. De fato as suspensões estabilizadas eletrostaticamente são instáveis do ponto de vista termodinâmico, havendo apenas uma barreira cinética para prevenir a agregação (COSGROVE, 2005).



**figura 1.2.** Representação esquemática da concentração de contra-íons ao redor de duas esferas carregadas eletricamente (SHAW, 1992).

### 1.3.1.2. Estabilização estérica.

Quando duas partículas coloidais que possuem camadas de polímero ou surfactante adsorvido em sua superfície se aproximam uma da outra as camadas começam a se interpenetrar. Sendo assim a interpenetração das cadeias pode gerar dois efeitos: um efeito osmótico, devido ao aumento na concentração local de espécies adsorvidas entre duas partículas; e um efeito entrópico ou de restrição de volume livre porque as espécies dentro da zona de interação começam a perder alguns graus de liberdade devido à aglomeração. Em ambos os casos o sistema irá experimentar uma redução na entropia a qual será desfavorável, dificultando assim a aproximação das partículas entre si., enquanto o efeito osmótico também, pode ser acompanhado por uma diminuição no efeito entálpico causado pela dessolvatação das moléculas do solvente que se encontram mais próximas das moléculas do revestimento. Para recuperar a entropia, as partículas devem exercer uma força repulsiva promovendo o afastamento entre elas e permitindo assim maior liberdade de movimento, enquanto o solvente desloca-se no sentido de “re-solvatar” as partículas. Isto resulta em uma barreira de energia que retarda a aproximação das partículas promovendo assim um mecanismo de estabilização (MYERS, 1999). O processo de estabilização estérica está esquematicamente ilustrado na figura 1.3.



**figura 1.3.** Mecanismo de estabilização estérica (a) efeito osmótico, moléculas do solvente deslocam-se para a região entre as superfícies separando-as (b) efeito entrópico, cadeias do polímero ou surfactante se

aproximam e perdem alguns graus de liberdade (a entropia decresce) e termodinamicamente introduz um segundo termo repulsivo (MYERS, 1999).

O solvente desempenha um papel fundamental na estabilização do sistema coloidal por estabilização estérica. Se a natureza do solvente é alterada de modo que este passe a ser um solvente melhor para as espécies adsorvidas, o revestimento pode ser desorvido mais facilmente possibilitando mecanismos como a floculação por depleção. Se o solvente deixa de ser um “bom solvente” e passa a ser um “solvente ruim” para as cadeias do revestimento, ou seja, a molhagem das cadeias torna-se ineficiente, a espessura da camada de proteção será reduzida e as cadeias de revestimento colapsarão na superfície da partícula resultando em uma redução da estabilidade contra floculação.

A estabilização estérica tem vantagens sobre a estabilização eletrostática por: i) ser “menos sensível” à presença de eletrólitos; ii) promover a estabilização de dispersões em meio aquosos como meios não-aquosos; iii) promover a estabilização em dispersões contendo tanto baixas como altas frações volumétricas da fase dispersa; iv) permitir, usualmente, que a floculação seja revertida (HUNTER, 1986).

Grandes forças repulsivas apenas são obtidas quando se tem um alto revestimento da superfície. Uma forte adsorção é requerida para assegurar um alto revestimento da superfície, e um bom solvente garante uma repulsão efetiva das cadeias do revestimento. A baixa concentração de moléculas livre é também necessária para evitar a atração causada por mecanismos de depleção (COSGROVE, 2005).

Quando um polieletrólito é adsorvido ou ligado quimicamente à superfície de uma partícula coloidal, este confere a estabilização da dispersão pela combinação dos efeitos eletrostático e estérico (HUNTER, 1986). Trata-se de um caso especial de estabilização por polímeros, comumente encontrado em sistemas biológicos, chamado estabilização eletroestérica, que não será discutido neste trabalho.

### 1.3.1.3. Interações atrativas e repulsivas em dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas.

As forças atrativas, que são responsáveis pela agregação e desestabilização dos fluidos magnéticos são: a energia gravitacional (Eq. 1.1), a interação dipolar magnética e as interações de Van der Waals. Em contra partida, as forças repulsivas responsáveis pela estabilização dos fluidos magnéticos em relação à agregação são resultados da energia térmica (Eq. 1.2), e de forças repulsivas como a estabilização estérica para fluidos magnéticos à base de solventes apolares.

- Energia Gravitacional =  $\Delta\rho VgL$  Eq. (1.1)
- Energia Térmica =  $kT$  Eq. (1.2)

Onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $V$  é o volume da esfera de diâmetro  $d$  ( $V = \pi d^3/6m^3$ ),  $\rho$  é a densidade da partícula e  $L$  é a elevação no campo gravitacional (ROSENSWEIG,1985).

A interação dipolar magnética,  $E_{DD}$  (HUKE, LUKE 2004), entre duas partículas com momento de dipolo  $m_1$  e  $m_2$  é dada por:

$$E_{dd} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left( \frac{\vec{m}_1\vec{m}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} \right) (\vec{m}_1\vec{r}) \cdot (\vec{m}_2\vec{r}) \quad \text{Eq. (1.3)}$$

Quando os momentos de dipolo das partículas estão alinhados:

$$m_1.m_2 = m^2, (m_1.r)(m_2.r) = m^2.r^2, e$$

$$m = \mu_0 M \pi d^3/6$$

A energia de dipolo pode ser dada por:

$$E_{dd} = \frac{\pi}{9} \left( \frac{\mu_0 M^2 d^3}{(l+2)^3} \right) \quad \text{Eq. (1.4)}$$

Onde:

$l = 2s/d$ , com  $s$  igual à separação entre a superfície de duas nanopartículas,

$\mu_0$  é a permissividade no vácuo, e

$M$  a magnetização do material

Quando as partículas estão em contato ( $l = 0$ ) a Eq. 1.3 se reduz para:

$$E_{dd} = \frac{1}{12} \mu_0 M^2 V \quad \text{Eq. (1.5)}$$

No caso de um fluido magnético composto de partículas de maghemita inferiores à 10 nm e de fração volumétrica menor que a 23%, a energia térmica  $kT$  é maior do que a energia gravitacional e que a interação dipolar magnética, prevalecendo como forças atrativas as interações de Van der Waals (ODENBACH, 2003).

As interações atrativas de Van der Waals são responsáveis pela agregação e posterior desestabilização dos fluidos magnéticos por serem de maior magnitude que o valor de  $kT$ . As interações de Van der Waals resultam na atração mútua entre partículas neutras devido às interações do tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido ou dipolo induzido – dipolo induzido. As interações atrativas de Van der Waals entre partículas semelhantes,  $E_{vdw}$ , é dada por (ISRAELACHVILLI, 1991):

$$E_{vdw} = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2}{l^2 - 4l} + \frac{2}{(l+2)^2} + \ln \frac{l^2 - 4l}{(l+2)^2} \right] \text{ Eq. (1.6)}$$

Onde:

$l = 2s/d$ , com  $s$  igual à separação entre a superfície de duas nanopartículas e  $A$  é a constante de Hamaker, que depende da natureza da partícula e do meio dispersante.

Como a atração de Van der Waals é a principal responsável pela aglomeração mútua das nanopartículas em um fluido magnético constituído de nanopartículas magnéticas recobertas/revestidas com surfactantes ou polímeros e dispersas em um meio líquido orgânico, é necessário promover forças repulsivas para garantir a estabilidade coloidal do fluido. Em fluidos magnéticos à base de solventes apolares, as interações atrativas são contrabalançadas pela repulsão estérica que pode ser descrita pela seguinte equação (TADMOR et al., 2000):

$$E_{st} = \frac{kT}{a^3} \left( \ln \left( \frac{1}{1-\phi} \right) - \phi - \chi\phi^2 \right) \left( \frac{\pi(2\delta-l)^2}{12} [(3d+\delta) - (2\delta-l)] \right) \text{ Eq. (1.7)}$$

Onde:

$a$  é a dimensão da cadeia molecular que constitui o revestimento,  
 $\chi$  é o parâmetro de interação entre os segmentos da cadeia molecular com o meio dispersante ( $\chi = 0$  em um “bom solvente”),

$l = 2s/d$ , com  $s$  igual à separação entre a superfície de duas nanopartículas,  $\phi$  é fração volumétrica das partículas no meio, e  $\delta$  é a espessura da camada de revestimento.

O primeiro fator da equação 1.7 corresponde à pressão osmótica na solução enquanto o segundo fator refere-se à repulsão entre as cadeias moleculares do revestimento devido à perda de entropia conformacional.

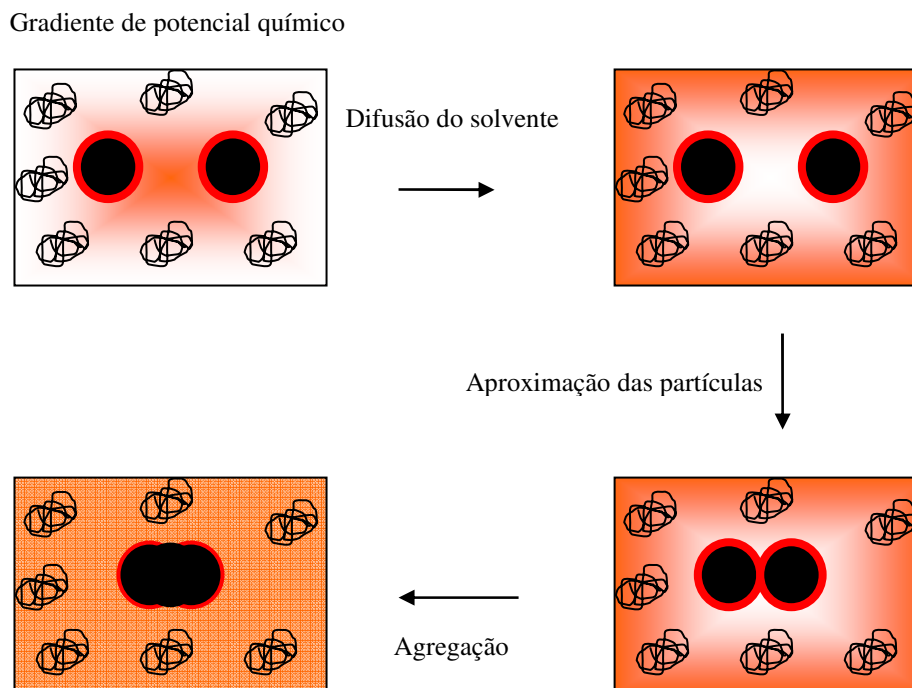
#### **1.3.1.4. Desestabilização por depleção.**

Moléculas de polímero ou surfactante livres no meio dispersante tendem a causar a agregação de dispersões coloidais. As moléculas livres se ordenam ao redor das partículas coloidais formando um gradiente de potencial químico (COSGROVE, 2005). A região entre as partículas coloidais passa a agir como um pequeno reservatório de solvente puro (figura 1.4). A diferença de potencial químico entre esses pequenos reservatórios de solvente puro e a região rica em moléculas livres faz com que, devido à diferença na pressão osmótica, esse solvente seja expelido da região entre partículas, favorecendo assim a aproximação e a agregação das dispersões coloidais (HUNTER, 1986).

Se um polímero ou surfactante está livre ou fracamente ligado nas partículas de uma dispersão coloidal pode ocorrer o fenômeno chamado floculação por depleção. Na floculação por depleção, quando duas partículas se aproximam, as cadeias do revestimento que estão fracamente adsorvidas, ou simplesmente encontram-se entre as partículas, começam a ser comprimidas, no sentido de sair da região entre partículas expondo as superfícies e permitindo a atração entre elas. Como resultado da remoção das cadeias fracamente ligadas, uma nova força atrativa atua favorecendo a aproximação das partículas (MYERS, 1999).

Como as cadeias são expulsas da região de aproximação das partículas, o equilíbrio da pressão osmótica local é deslocado, isto é, a concentração da solução entre as partículas é menor que a concentração ao seu redor. A osmose então força as moléculas do solvente que se encontram entre as partículas a se deslocarem no sentido da solução fazendo com que as partículas se aglutinem, resultando na perda de

estabilidade e floculação. A representação esquemática da floculação por depleção encontra-se na figura 1.4.



**figura 1.4.** Representação esquemática da floculação por depleção.

#### **1.4. Fluidos Magnéticos para transformadores de alta tensão.**

Uma das aplicações em que os fluidos magnéticos despertam grande interesse tecnológico é a sua utilização em transformadores de alta voltagem (SEGAL, 1999a; SEGAL et al., 2000). A preparação de fluidos magnéticos para a utilização em transformadores de alta voltagem requer a dispersão de nanopartículas magnéticas (metálicas e não metálicas) em um meio dispersante adequado, à base de óleo isolante mineral (SEGAL, 1999a) ou vegetal (CANON, WAVERLY 2001) para obtenção de dispersões coloidais estáveis. O uso de fluidos magnéticos em transformadores de alta tensão tem como objetivo uma maior eficiência e confiabilidade nos sistemas de transmissão e distribuição de energia elétrica. Para tal se faz necessário a

utilização de altas densidades de corrente e altas voltagens dentro do transformador.

A utilização de fluidos magnéticos em transformadores de alta voltagem baseia-se em duas funções principais. Primeiro como líquido refrigerante, intensificando as trocas de calor, possibilitando a redução da temperatura de operação do transformador; segundo, como líquido isolante, a presença de nanopartículas magnéticas na fase óleo aumenta a rigidez dielétrica do fluido, tornando possível a operação do transformador em voltagens maiores ou a redução do tamanho do equipamento (SEGAL, 2000).

Como líquido refrigerante, além do aumento na condutividade térmica do óleo gerado pela presença de nanopartículas (KEBLINSKI et al., 2002; NAKATSUKA et al., 2002), a troca de calor entre as partes mais internas e o trocador de calor não fica restrito ao mecanismo padrão de convecção de Arquimedes, já que o gradiente de campo magnético gerado pelas partes internas dos transformador atua sobre as nanopartículas podendo resultar em convecção termomagnética. Neste caso a eficiência das trocas de calor poderia aumentar já que não ficariam restritas apenas ao processo de convecção de Arquimedes (LANGE, 2002).

Em muitos campos da engenharia, como geração de eletricidade, os sistemas de refrigeração trabalham com um meio fluido, óleo mineral, por transferência convencional de calor por correntes de convecção. A transferência de calor pelo processo de convecção depende da condutividade térmica do fluido. Por essa razão, o aumento do desempenho neste tipo de aplicação pode ser alcançado aumentando a condutividade térmica do fluido (JANA et al., 2007). É de conhecimento geral que uma suspensão de partículas sólidas em um fluido pode aumentar a transferência de calor desde que a condutividade térmica do sólido seja maior que a do fluido (EASTMAN et al., 2001).

Um controle térmico eficiente tem sido um dos mais sérios desafios no desenvolvimento de novas tecnologias, devido à constante demanda por maiores velocidades e a continua redução da dimensão dos equipamentos (MA, 2006). A alta condutividade térmica de dispersões coloidais produzidas

pela adição de pequenas quantidades de nanopartículas no fluido qualifica este como um dos mais promissores candidatos a conquistar um resfriamento de ultra-desempenho.

Este trabalho tem como enfoque a produção e o estudo da estabilidade coloidal de fluidos magnéticos com potencialidade para a aplicação em transformadores de alta voltagem. Para preparar fluidos magnéticos para esta finalidade é necessário sintetizar nanopartículas que, depois de revestidas com moléculas orgânicas, possam ser dispersas em óleo isolante, resultando em um sistema coloidal estável com propriedades elétricas adequadas nas condições de trabalho do transformador (SEGAL et al., 1999b).

Neste trabalho foram utilizadas nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  como fase dispersa e ácido oleico para promover a estabilização estérica das nanopartículas. O ácido oleico foi utilizado por promover melhor estabilidade coloidal, quando comparado a outros ácidos carboxílicos (TADMOR et al., 2000; SARTORATTO et al., 2005; WILLIS et al., 2005) e por ser um dos fragmentos principais das cadeias dos ésteres componentes de alguns óleos isolantes vegetais (CANNON, WERVELY, 2001).

Em nosso laboratório foi observado que fluidos magnéticos baseados em nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e óleo isolante contendo baixa fração volumétrica de nanopartículas, na faixa de  $10^{-4}\%$  a  $10^{-3}\%$ , faixa na qual apresentam melhores propriedades elétricas (SARTORATTO et al., 2005) e teor de água de 10 ppm, perdem a estabilidade coloidal em períodos curtos de tempo sob condições ambientes, após meses de estocagem. Já os fluidos com frações volumétricas maiores, de  $10^{-2}\%$  a  $10^{-1}\%$ , permanecem estáveis por longos períodos. Visto que a estabilidade coloidal de fluidos para a aplicação em transformadores deve ser alta por longos períodos de tempo, decidiu-se aprofundar as investigações a respeito dos fatores que podem estar associados à baixa estabilidade coloidal dos fluidos magnéticos, bem como se pretendeu avaliar formas para aperfeiçoar a estabilidade dos mesmos.

### **1.5. Objetivos.**

Os objetivos do trabalho foram:

i) preparar e caracterizar fluidos magnéticos orgânicos à base de nanopartículas de óxido de ferro;

ii) estudar a estabilidade coloidal dos fluidos preparados e relacioná-la com:

- o grau de revestimento orgânico das nanopartículas;
- a fração volumétrica de nanopartículas;
- o tratamento térmico;
- o tempo de estocagem;
- a natureza do meio dispersante;
- o teor de água e adição de ácido oleico.

## **2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.**

### **2.1. Reagentes utilizados.**

Nos procedimentos realizados foram utilizados os seguintes reagentes de grau PA, sem purificação prévia:

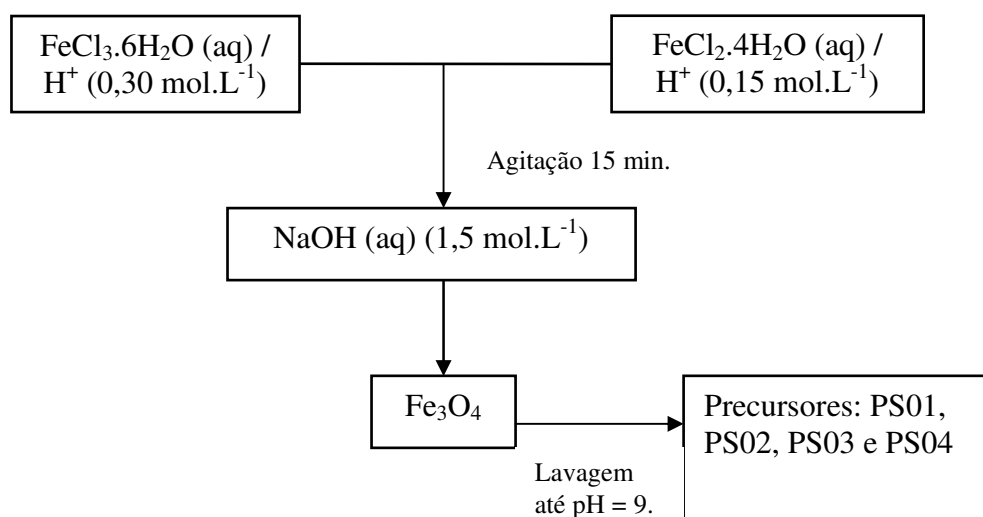
Cloreto de ferro III hexa-hidratado (Acros), nitrato de ferro III hexa-hidratado (Ecibra), cloreto de ferro II tetra-hidratado (Merck), ácido oleico (Nuclear), oleilamina (Acros, 90%), etanol (Synth, 98%), acetona (Carlo Erba), ácido clorídrico (Chemco), ácido nítrico (Vetec), hidróxido de sódio (FMaia), hidróxido de amônio (FMaia), óleo isolante mineral parafínico (Petrobrás), óleo isolante mineral naftênico (Petrobrás), envirotemp<sup>®</sup> FR3<sup>™</sup> (Cooper Power Systems), BHT (Synth), nujol (Schering-Plough), 1-octadeceno (Acros 90%).

### **2.2. Síntese das nanopartículas.**

As nanopartículas de maghemita foram obtidas a partir da oxidação da magnetita por borbulhamento de oxigênio (KANG et al., 1996) ou por oxidação com nitrato férrico / ácido nítrico (EWIJK et al., 1999). As nanopartículas de magnetita foram preparadas pelo método da coprecipitação (KANG et al., 1996. EWIJK. et al., 1999) com algumas modificações quanto à concentração dos íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  (VAYSSIERES, 2005), para controle do tamanho e para possibilitar a obtenção de uma maior quantidade de nanopartículas. A seguir são descritos os procedimentos de obtenção das nanopartículas de magnetita precursora, a sua oxidação a maghemita.

### 2.2.1. Síntese da magnetita precursora por precipitação com hidróxido de sódio (PS).

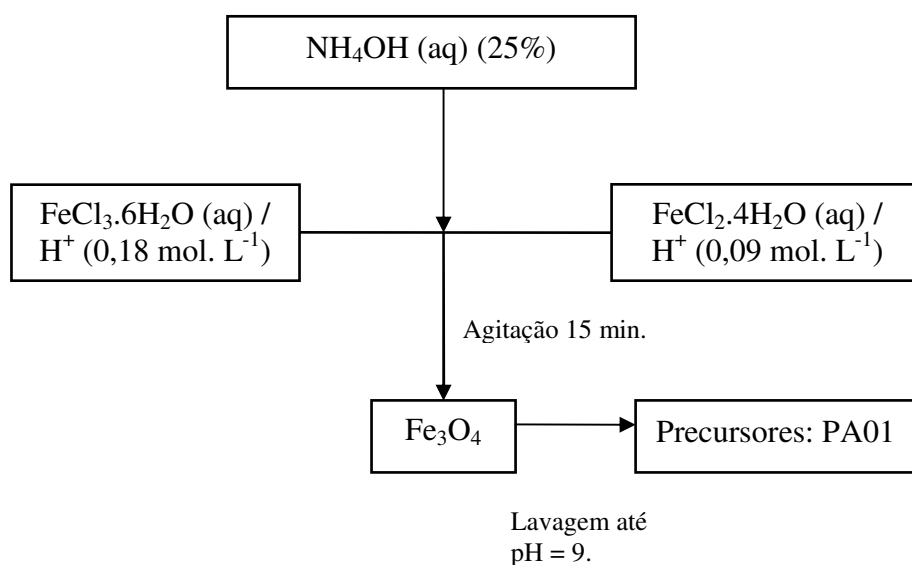
A magnetita foi obtida por coprecipitação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em meio aquoso alcalino (KANG, 1996); 250 mL de uma solução de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $0,15 \text{ molL}^{-1}$  e 250 mL de uma solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $0,3 \text{ molL}^{-1}$  foram misturadas e 10 mL de HCl concentrado foi adicionado para evitar tanto a hidrólise dos íons ferro, como a oxidação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Esta solução foi adicionada lentamente em 500 mL de uma solução de NaOH  $1,5 \text{ molL}^{-1}$ , sob agitação mecânica constante (2000 rpm) e à temperatura ambiente. Após a total adição da solução contendo íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , ocorreu a precipitação de um sólido negro e magnético, o qual foi mantido sob agitação durante 15 minutos. O precipitado negro e magnético (PS) obtido foi isolado por centrifugação e lavado com água destilada até que o pH do sobrenadante fosse igual a 9. Uma alíquota foi retirada para caracterização do sólido precursor, a qual foi seca em estufa, sob vácuo por 24 horas a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na figura 2.1 verifica-se o fluxograma do procedimento da obtenção de magnetita precursora pelo método PS.



**figura 2.1.** Fluxograma do procedimento de obtenção do sólido precursor PS.

### 2.2.2. Síntese da magnetita precursora por precipitação com hidróxido de amônio (PA).

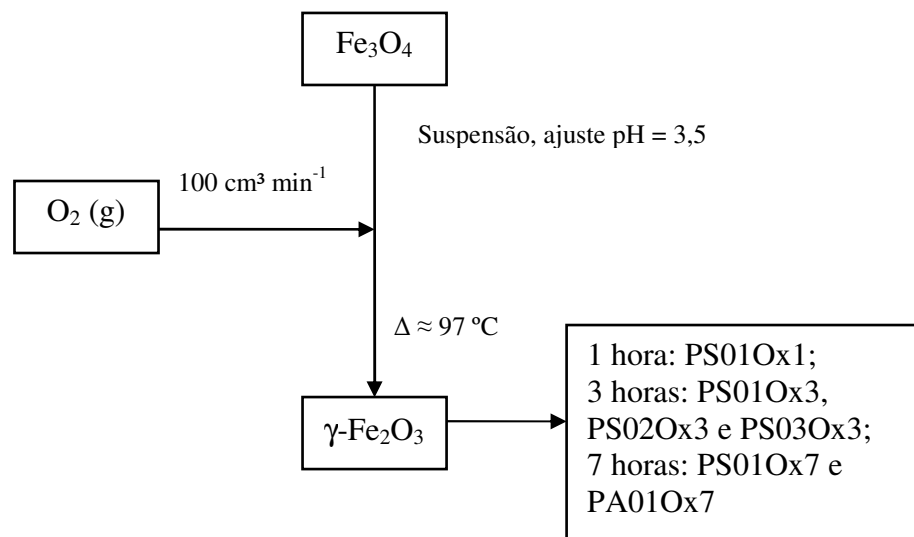
A magnetita foi obtida por coprecipitação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em meio alcalino (EWIJK et al., 1999).; 570 mL de uma solução de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $0,09 \text{ mol L}^{-1}$  e 570 mL de uma solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $0,18 \text{ mol L}^{-1}$  foram misturadas com 10 mL de HCl concentrado. A esta solução de sais de ferro foram adicionados, rapidamente, 60 mL de solução de hidróxido de amônio a 25% sob agitação mecânica (2000 rpm) e à temperatura ambiente. Após a adição da base houve a formação de um precipitado negro e magnético (PA), o qual foi mantido sob agitação por 15 minutos. O precipitado negro e magnético foi isolado por centrifugação e lavado com água destilada até que o pH do sobrenadante fosse igual a 9. Uma alíquota foi retirada para caracterização do sólido precursor, a qual foi seca em estufa sob vácuo por 24 horas a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na figura 2.2 verifica-se o fluxograma do procedimento de obtenção da magnetita precursora pelo método PA.



**figura 2.2.** Fluxograma do procedimento de obtenção do sólido precursor PA.

### 2.2.3. Oxidação da magnetita com gás oxigênio – Método (Ox).

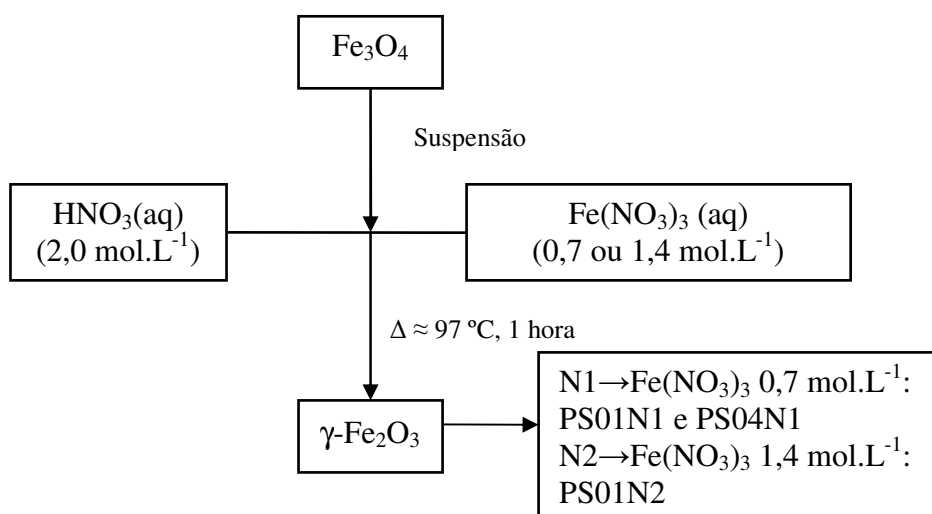
Ao material precursor sólido (magnetita PS ou PA) e ainda úmido, cerca de 12g, foi adicionado 250 mL de água destilada e o pH foi ajustado para 3,5 com uma solução de HCl 1,0 molL<sup>-1</sup>. A suspensão obtida foi submetida a aquecimento a 97 °C e agitação magnética, enquanto que oxigênio foi borbulhado na suspensão com fluxo de cerca de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, Após resfriamento, a suspensão foi centrifugada e o sólido foi lavado com água destilada até que ocorresse a peptização. Após três lavagens, o sólido foi isolado por centrifugação, uma alíquota foi retirada para caracterização do sólido oxidado pelo método Ox, a qual foi seca em estufa sob vácuo por 24 horas a 40 °C. Foram realizados experimentos de oxidação da magnetita com tempos de borbulhamento de oxigênio de 1, 3 e 7 horas. Na figura 2.3 verifica-se o fluxograma do procedimento de oxidação da magnetita precursora pelo método Ox.



**figura 2.3.** Fluxograma do procedimento de oxidação da magnetita precursora com gás oxigênio.

### 2.2.4. Oxidação da magnetita com nitrato férrico/ácido nítrico – Método (N).

Ao material precursor sólido (magnetita PS ou PA) e ainda úmido, cerca de 12g, foi adicionado 40 mL de uma solução de  $\text{HNO}_3$   $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$  e 60 mL de uma solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $0,70 \text{ mol.L}^{-1}$  (método N1) ou 40 mL de uma solução de  $\text{HNO}_3$   $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$  e 60 mL de uma solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $1,40 \text{ mol.L}^{-1}$  (método N2). A mistura foi mantida sob agitação magnética e aquecida a  $97^\circ\text{C}$  durante uma hora. Após resfriamento, a suspensão foi centrifugada e o sólido foi lavado com uma mistura de água destilada e acetona 2:1. Após três lavagens, os sólidos foram isolados por centrifugação, sendo uma alíquota retirada para caracterização do sólido oxidado pelo método N, a qual foi seca em estufa sob vácuo por 24 horas a  $40^\circ\text{C}$ . Na figura 2.4 verifica-se o fluxograma procedimento de oxidação da magnetita precursora pelo método N.



**figura 2.4.** Fluxograma do procedimento de oxidação da magnetita precursora com nitrato férrico/ ácido nítrico.

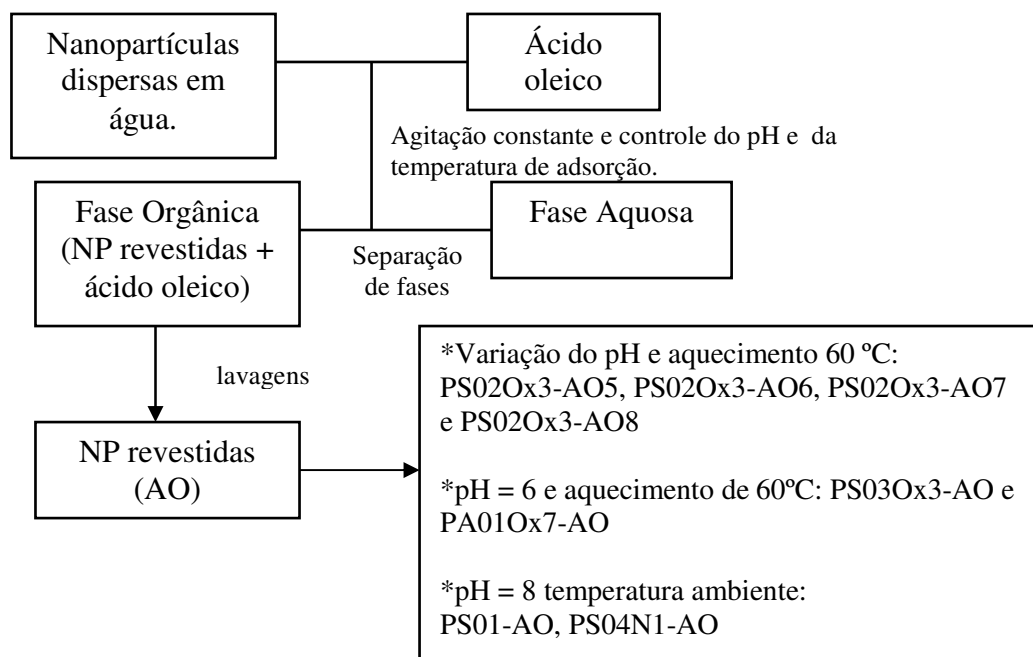
### **2.3. Revestimento das nanopartículas de maghemita com ácido oleico.**

O revestimento das nanopartículas foi realizado como descrito por Ewijk e colaboradores (1999) com algumas modificações como o controle do pH e da temperatura durante a adsorção.

Os sólidos oxidados (maghemita) e ainda úmidos cerca de 10g foram dispersos em 50 mL de água destilada e agitados (ultra-som ou agitação magnética) por 15 min. Em seguida, a suspensão foi deixada sob agitação magnética e foram adicionados 30 mL de ácido oleico (AO) sobre a suspensão resultante, mantendo-se a agitação magnética constante. O pH da suspensão foi ajustado para um valor entre 5 e 8 utilizando-se hidróxido de amônio 2,5%. Após 2 horas de agitação magnética sob temperatura controlada (27°C e 60°C), as nanopartículas magnéticas passaram para a fase orgânica, a qual ficou composta pelas nanopartículas revestidas e excesso de ácido oleico. A fase orgânica foi isolada da fase aquosa em funil de decantação e lavada 5 vezes com etanol ou com um mistura (1:1) de solução etanólica de ácido oleico 0,1 mmolL<sup>-1</sup> e solução etanólica de oleilamina 0,01 mmolL<sup>-1</sup>. Esse procedimento de lavagem foi usado para os sólidos PS02Ox3-AO5, PS02Ox3-AO6, PS02Ox3-AO7, PS02Ox3-AO8, PS02Ox3-AO, PS03Ox3-AO e PA01Ox7-AO para promover a sedimentação das nanopartículas revestidas e facilitar a remoção total do ácido oleico em excesso. Os outros sólidos foram lavados apenas com etanol.

As nanopartículas revestidas foram isoladas por centrifugação, sendo uma alíquota retirada para caracterização do sólido revestido, a qual foi seca em estufa sob vácuo por 24 horas a 40 °C. O restante das nanopartículas foi utilizado para a obtenção dos fluidos magnéticos.

Na figura 2.5 verifica-se o fluxograma do procedimento de obtenção das nanopartículas revestidas com ácido oleico e a tabela 2.1 descreve os códigos dos sólidos preparados de acordo com as condições experimentais utilizadas em sua obtenção.



**figura 2.5.** Fluxograma do procedimento de revestimento das nanopartículas com ácido oleico.

**Tabela 2.1.** Condições de síntese das nanopartículas de magnetita e maghemita e condições de adsorção do ácido oleico.

Amostra	Base utilizada	Método de Oxidação	Tempo de oxidação (h)	Obtenção da suspensão	Revestimento	pH de adsorção	Temperatura de adsorção (°C)
PS01	NaOH	-	-	-	-	-	-
PS01-AO	NaOH	-	-	agitação mag.	AO	8	T.A.
PS01N1	NaOH	N1	1	-	-	-	-
PS01N1-AO	NaOH	N1	1	agitação mag.	AO	8	T.A.
PS01N2	NaOH	N2	1	-	-	-	-
PS01N2-AO	NaOH	N2	1	agitação mag.	AO	8	T.A.
PS01Ox1	NaOH	Ox	1	-	-	-	-
PS01Ox1-AO	NaOH	Ox	1	agitação mag.	AO	8	T.A.
PS01Ox3	NaOH	Ox	3	-	-	-	-
PS01Ox3-AO	NaOH	Ox	3	agitação mag.	AO	8	T.A.
PS01Ox7	NaOH	Ox	7	-	-	-	-
PS01Ox7-AO	NaOH	Ox	7	agitação mag.	AO	8	T.A.
PS02Ox3	NaOH	Ox	3	-	-	-	-
PS02Ox3-AO5	NaOH	Ox	3	ultra-som	AO	5	60
PS02Ox3-AO6	NaOH	Ox	3	ultra-som	AO	6	60
PS02Ox3-AO7	NaOH	Ox	3	ultra-som	AO	7	60
PS02Ox3-AO8	NaOH	Ox	3	ultra-som	AO	8	60
PS03	NaOH	-	-	-	-	-	-
PS03Ox3	NaOH	Ox	3	-	-	-	-
PS03Ox3-AO	NaOH	Ox	3	ultra-som	AO	6	60
PA01	NH <sub>4</sub> OH	-	-	-	-	-	-
PA01Ox7	NH <sub>4</sub> OH	Ox	7	-	-	-	-

<b>Amostra</b>	<b>Base utilizada</b>	<b>Método de Oxidação</b>	<b>Tempo de oxidação (h)</b>	<b>Obtenção da suspensão</b>	<b>Revestimento</b>	<b>pH de adsorção</b>	<b>Temperatura de adsorção (°C)</b>
PA01Ox7-AO	NH <sub>4</sub> OH	Ox	7	ultra-som	AO	6	60
PS04	NaOH	-	-	-	-	-	-
PS04N1	NaOH	N1	1	-	-	-	-
PS04N1-AO	NaOH	N1	1	agitação mag.	AO	8	T.A.

T.A. - temperatura ambiente ~ 27°C , mag. - magnética

## **2.4. Preparação dos fluidos magnéticos.**

As nanopartículas revestidas com ácido oleico foram dispersas em diferentes líquidos orgânicos: óleo mineral Nujol, óleos isolantes (parafínico e naftênico) para a obtenção dos fluidos magnéticos concentrados. Na preparação dos fluidos também foi utilizado BHT (Butil-hidroxitoluol) como aditivo (0,3% em massa) para prevenir a oxidação da cobertura de ácido oleico. Para dispersão das partículas, tomou-se cerca de 12,0g da maghemita revestida com AO e adicionou-se 15 mL de hexano e cerca de 50 mL do líquido dispersante. A suspensão de nanopartículas foi mantida em agitação por tombamento por 48 horas e, após este período, a suspensão foi centrifugada por 30 min a 3000 rpm para a remoção de possíveis agregados. A dispersão resultante foi então aquecida a 90°C sob pressão reduzida por 80 horas para a remoção do hexano e redução do teor de água. Após este tratamento térmico a dispersão foi novamente centrifugada por 30 min a 3000 rpm para remoção de possíveis agregados formados durante o tratamento térmico, produzindo assim os fluidos concentrados utilizados neste trabalho para os estudos de estabilidade coloidal. As características dos fluidos preparados encontram-se na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2.** Características dos fluidos magnéticos preparados para o estudo da estabilidade coloidal.

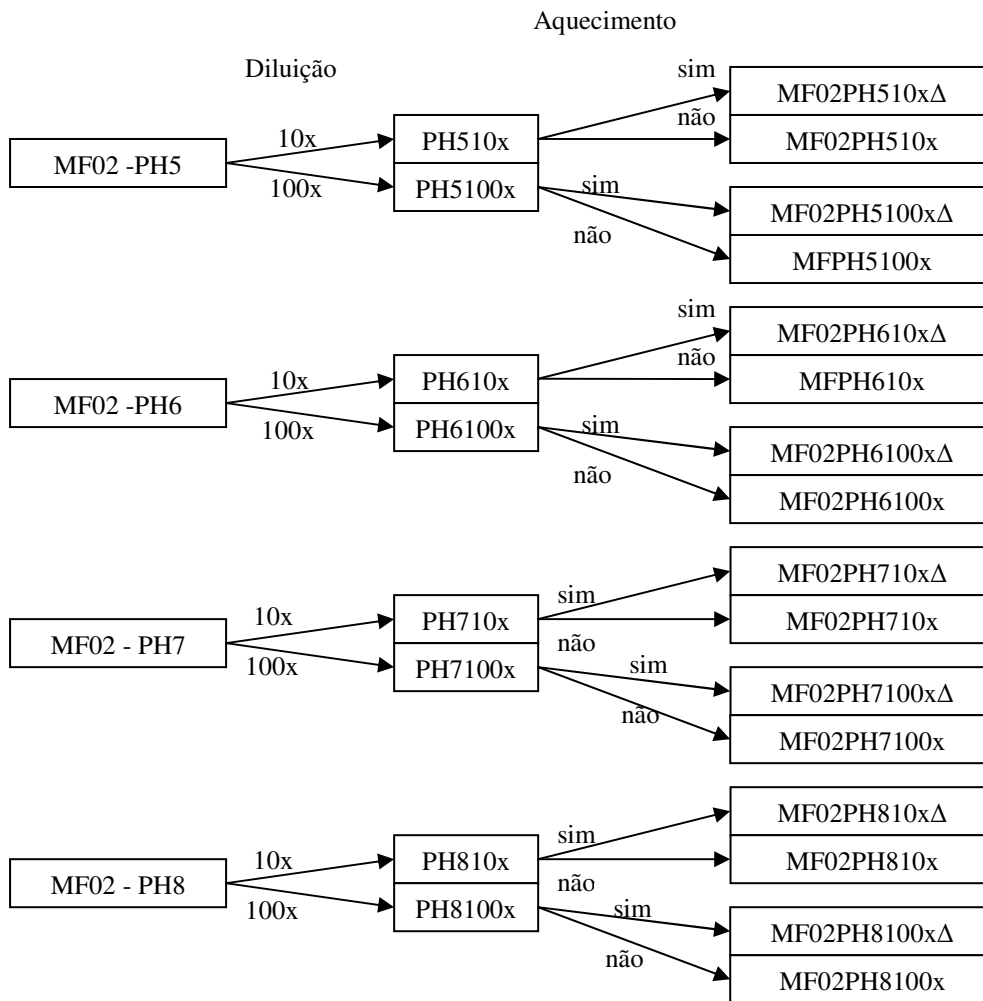
Fluido	Nanopartícula	Dispersante	Concentração ( $10^{15}$ partículas/ mL)	Fração Volumétrica $V_{part}/V_{fluido}$ (%)	Teor de Água ( $mg L^{-1}$ )
MF-01					
MF-01P	PS01-AO	Óleo Mineral Nujol	1,0	0,0079	-
MF-01N1	PS01N1-AO	Óleo Mineral Nujol	1,1	0,0086	-
MF-01N2	PS01N2-AO	Óleo Mineral Nujol	1,0	0,0082	-
MF-01Ox1	PS01Ox1-AO	Óleo Mineral Nujol	1,0	0,0076	-
MF-01Ox3	PS01Ox3-AO	Óleo Mineral Nujol	1,0	0,0079	-
MF-01Ox7	PS01Ox7-AO	Óleo Mineral Nujol	0,9	0,0088	-
MF-02					
MF-02PH5	PS02Ox3-AO5	Óleo Isolante Naftênico	5,2	0,26	27
MF-02PH6	PS02Ox3-AO6	Óleo Isolante Naftênico	5,2	0,27	27
MF-02PH7	PS02Ox3-AO7	Óleo Isolante Naftênico	5,2	0,27	27
MF-02PH8	PS02Ox3-AO8	Óleo Isolante Naftênico	5,2	0,27	27
MF-03					
MF-03	PS03Ox3-AO	Óleo Isolante Naftênico	200,0	0,94	22
MF-04					
MF-04	PA01Ox7-AO	Óleo Isolante Parafínico + 1-octadeceno (2:1)	11,2	0,47	20
MF-05					
MF-05	PS05N1-AO	Óleo Isolante Parafínico	201,8	1,3	21

## **2.5. Estudo da estabilidade coloidal dos fluidos magnéticos.**

A estabilidade coloidal dos fluidos preparados foi analisada pela observação da separação de fase e pelo acompanhamento do diâmetro hidrodinâmico obtido por espalhamento dinâmico de luz (DLS). A estabilidade foi avaliada em função do grau de revestimento das nanopartículas, fração volumétrica, característica química do óleo isolante utilizado nas diluições, temperatura, tempo de envelhecimento e teor de água.

Os fluidos do lote MF-01 foram analisados como preparados, apenas para a avaliação do grau de revestimento em função do grau de oxidação e influência na estabilidade dos fluidos magnéticos.

Os fluidos do lote MF-02 foram diluídos 10 e 100 vezes, em óleo isolante naftênico. Primeiro, uma parte do fluido MF-02 foi diluída em 9 partes de óleo naftênico e agitados em vortex por 2 min, obtendo-se o fluido diluído 10 vezes. Preparou-se o fluido diluído 100 vezes, ao adicionar 9 partes de óleo isolante naftênico em uma parte do fluido diluído 10 vezes, o qual foi agitado em vortex por 2 min. Os fluidos diluídos foram divididos em 2 partes, uma foi submetida a aquecimento de 90 °C por 60 dias e a outra foi mantida a temperatura ambiente. Nas amostras aquecidas, os diâmetros hidrodinâmicos foram medidos a cada 3 dias, enquanto nas amostras mantidas à temperatura ambiente os diâmetros hidrodinâmicos foram medidos a cada 7 dias. A figura 2.6 exemplifica o procedimento de obtenção dos fluidos diluídos a partir dos fluidos MF-02PH8, MF-02PH7, MF-02PH6, e MF-02PH5, os quais foram utilizados no estudo da estabilidade coloidal.



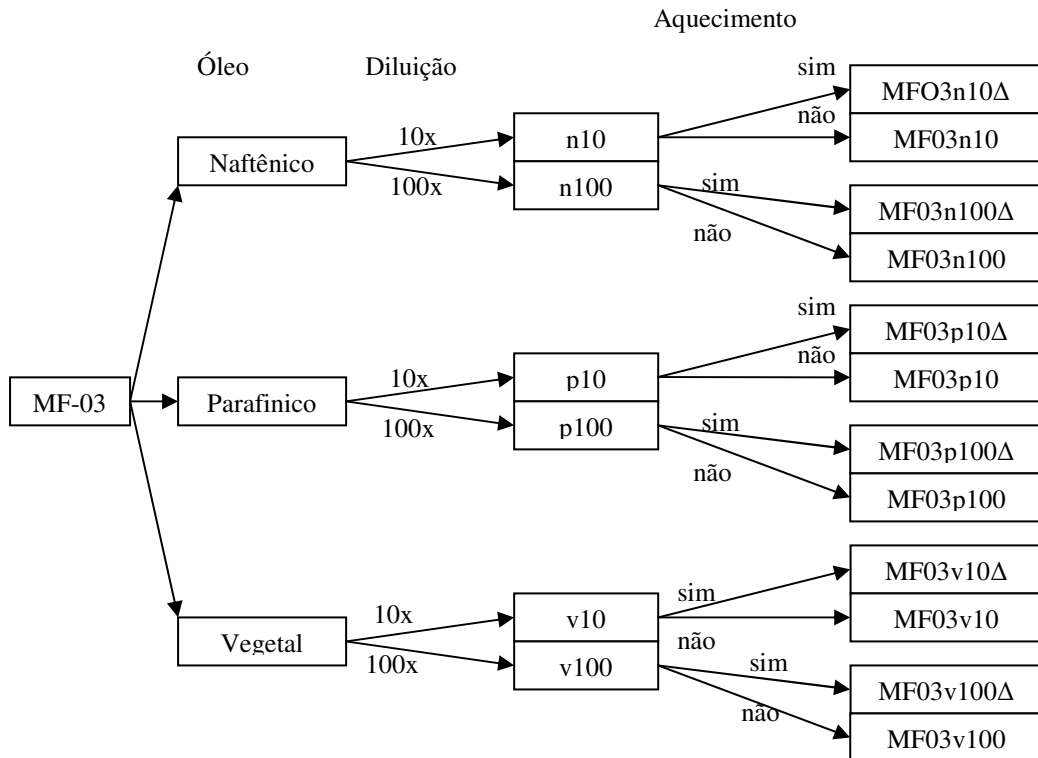
**figura 2.6.** Fluxograma do procedimento de diluição em óleo naftênico e tratamento térmico dos fluidos do lote MF-02.

Os fluidos dos lotes MF-03 e MF-04 foram diluídos 10 e 100 vezes nos seguintes óleos isolantes: mineral naftênico, mineral parafínico e vegetal -Envirotemp<sup>®</sup> FR3<sup>™</sup>.

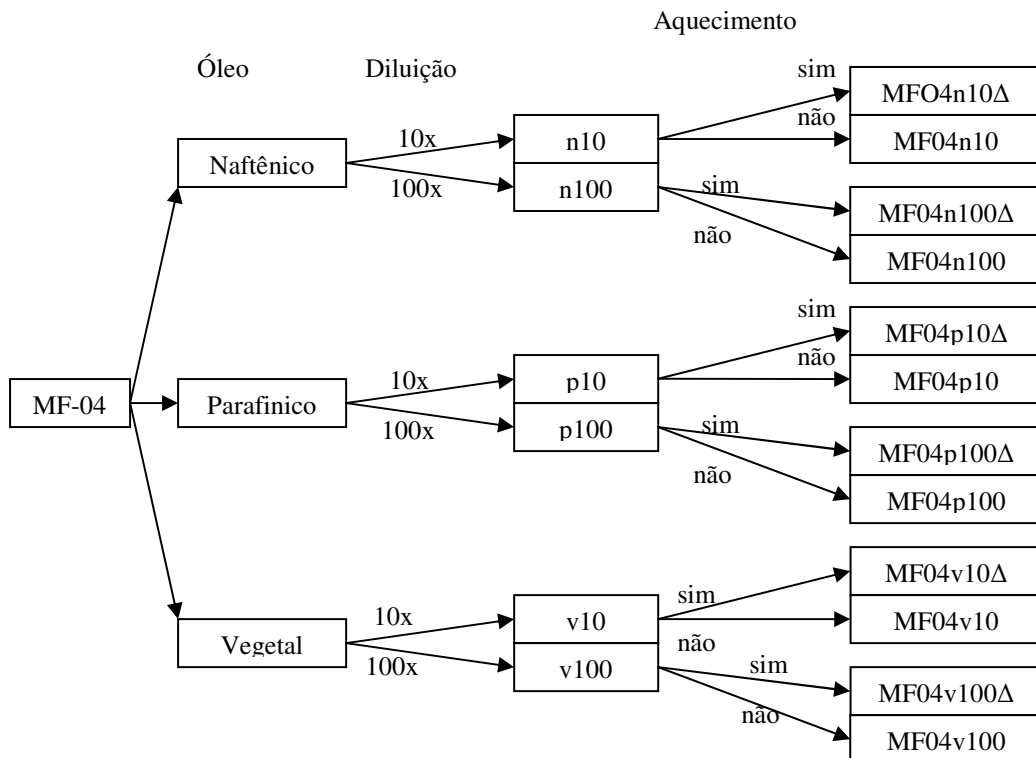
Uma alíquota de 1,1 mL de fluido concentrado foi diluída em 9,9 mL de óleo isolante e agitada em vortex por 2 min, este procedimento foi repetido para os três tipos de óleos utilizados, obtendo assim o fluido diluído 10 vezes. Para a preparação do fluido diluído 100 vezes foi utilizado 1 mL do fluido diluído 10 vezes nos três óleos utilizados o qual foi disperso em 9 mL do respectivo óleo isolante e agitado em vortex por 2 min.

Cada um dos fluidos diluídos foi separado em duas partes: uma parte foi mantida à temperatura ambiente e a outra foi aquecida por 60 dias a

90 °C, por 10 dias a 130 °C e por 10 dias a 185 °C, para simular um envelhecimento de 6 anos e dois meses a 90 °C, (SEGAL et al., 1999b), Os diâmetros hidrodinâmicos foram medidos após em 1, 10, 17, 25, 35, 45 e 60 dias. A figura 2.7 e a figura 2.8 exemplificam os procedimentos de obtenção dos fluidos diluídos a partir dos fluidos dos lotes MF-03 e MF-04, os quais foram utilizados no estudo da estabilidade coloidal.



**figura 2.7.** Fluxograma do procedimento de diluição nos óleos naftênico, parafínico e vegetal e do tratamento térmico dos fluidos do lote MF-03.

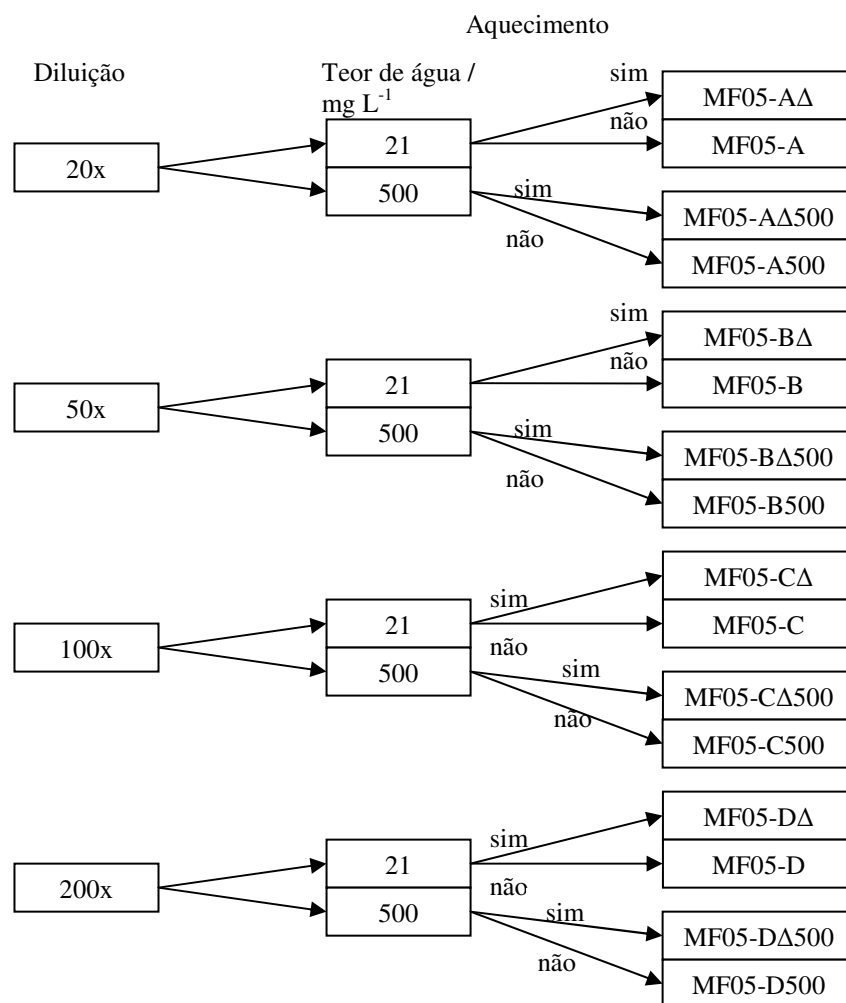


**figura 2.8.** Fluxograma do procedimento de diluição nos óleos naftênico, parafínico e vegetal e do tratamento térmico dos fluidos do lote MF-04.

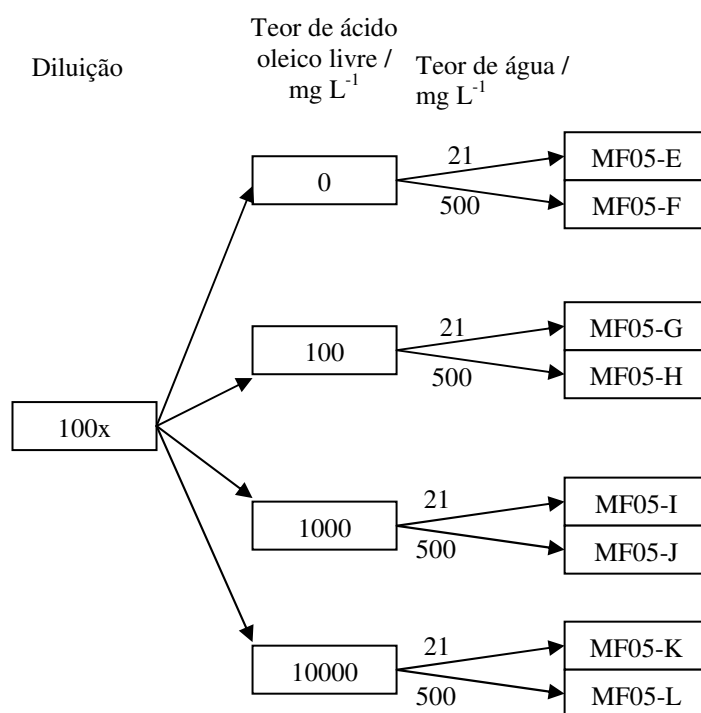
Os fluidos do lote MF-05 foram diluídos, 20, 50, 100 e 200 vezes em óleo isolante parafínico, tomando-se uma alíquota do fluido concentrado e a diluindo até a concentração desejada com óleo isolante parafínico agitando-se a mistura em vortex por 2 min. Os fluidos foram divididos em 4 partes. Duas partes foram utilizadas para o estudo da influência da concentração na estabilidade coloidal, à temperatura ambiente e sobre aquecimento de 30 dias a 90°C. Nas outras duas partes restantes foram adicionados 500 mg L<sup>-1</sup> de água para o acompanhamento da estabilidade em função do teor de água em temperatura ambiente e sob aquecimento que foi de 30 dias a 90°C.

Neste fluido também foi estudada a estabilidade em função da adição de ácido oleico. Neste caso o fluido MF-05 foi diluído 100 vezes em óleo isolante parafínico, variando-se o teor de água (21 e 500 mg L<sup>-1</sup>) e o teor de ácido oleico (0 a 10<sup>4</sup> mg L<sup>-1</sup>). As figuras 2.9 e 2.10 descrevem os fluxogramas dos procedimentos de preparação dos fluidos do lote MF-05,

cuja estabilidade coloidal foi acompanhada somente por observação da turbidez dos fluidos e sedimentação de partículas.



**figura 2.9.** Fluxograma do procedimento de preparação dos fluidos do lote MF-05 em função da diluição em óleo parafínico, do teor de água e do aquecimento.



**figura 2.10.** Fluxograma do procedimento de preparação dos fluidos do lote MF-05 diluído em óleo parafínico em função da adição de ácido oleico.

Os fluidos utilizados no estudo da estabilidade coloidal e suas características estão descritos nas tabelas 2.3, 2.4 e 2.5.

**Tabela 2.3.** Características dos fluidos diluídos dos lotes MF-01 e MF-02 preparados para o estudo da estabilidade coloidal.

Fluido Preparado	Fluido de Origem	Dispersante	Diluição (vezes)	Temperatura de Aquecimento (°C)	Tempo de envelhecimento (dias)
MF-01					
MF-01P	MF-01P	-	-	-	-
MF-01N1	MF-01N1	-	-	-	-
MF-01N2	MF-01N2	-	-	-	-
MF-01Ox1	MF-01Ox1	-	-	-	-
MF-01Ox3	MF-01Ox3	-	-	-	-
MF-01Ox7	MF-01Ox7	-	-	-	-
MF-02					
MF02PH510x	MF-02PH5	Óleo naftênico	10	-	-
MF02PH510xΔ	MF-02PH5	Óleo naftênico	10	90	60
MF02PH5100x	MF-02PH5	Óleo naftênico	100	-	-
MF02PH5100xΔ	MF-02PH5	Óleo naftênico	100	90	60
MF02PH610x	MF-02PH6	Óleo naftênico	10	-	-
MF02PH610xΔ	MF-02PH6	Óleo naftênico	10	90	60
MF02PH6100x	MF-02PH6	Óleo naftênico	100	-	-
MF02PH6100xΔ	MF-02PH6	Óleo naftênico	100	90	60
MF02PH710x	MF-02PH7	Óleo naftênico	10	-	-
MF02PH710xΔ	MF-02PH7	Óleo naftênico	10	90	60
MF02PH7100x	MF-02PH7	Óleo naftênico	100	-	-
MF02PH7100xΔ	MF-02PH7	Óleo naftênico	100	90	60
MF02PH810x	MF-02PH8	Óleo naftênico	10	-	-
MF02PH810xΔ	MF-02PH8	Óleo naftênico	10	90	60
MF02PH8100x	MF-02PH8	Óleo naftênico	100	-	-
MF02PH8100xΔ	MF-02PH8	Óleo naftênico	100	90	60

**Tabela 2.4.** Características dos fluidos diluídos dos lotes MF-03 e MF-04 preparados para o estudo da estabilidade coloidal.

Fluido Preparado	Fluido de Origem	Dispersante	Diluição (vezes)	Temperatura de Aquecimento (°C)	Tempo de envelhecimento simulado (anos)
MF-03					
MF0310	MF-03	Óleo naftênico	10	-	-
MF0 N 3n10Δ	MF-03	Óleo naftênico	10	90 - 185	6,16
MF03n100	MF-03	Óleo naftênico	100	-	-
MF03n100Δ	MF-03	Óleo naftênico	100	90 - 185	6,16
MF03p10	MF-03	Óleo parafínico	10	-	-
MF03p10Δ	MF-03	Óleo parafínico	10	90 - 185	6,16
MF03p100	MF-03	Óleo parafínico	100	-	-
MF03p100Δ	MF-03	Óleo parafínico	100	90 - 185	6,16
MF03v10	MF-03	Óleo vegetal	10	-	-
MF03v10Δ	MF-03	Óleo vegetal	10	90 - 185	6,16
MF03v100	MF-03	Óleo vegetal	100	-	-
MF03v100Δ	MF-03	Óleo vegetal	100	90 - 185	6,16
MF-04					
MF04n10	MF-04	Óleo naftênico	10	-	-
MF04n10Δ	MF-04	Óleo naftênico	10	90 - 185	6,16
MF04n100	MF-04	Óleo naftênico	100	-	-
MF04n100Δ	MF-04	Óleo naftênico	100	90 - 185	6,16
MF04p10	MF-04	Óleo parafínico	10	-	-
MF04p10Δ	MF-04	Óleo parafínico	10	90 - 185	6,16
MF04p100	MF-04	Óleo parafínico	100	-	-
MF04p100Δ	MF-04	Óleo parafínico	100	90 - 185	6,16
MF04v10	MF-04	Óleo vegetal	10	-	-
MF04v10Δ	MF-04	Óleo vegetal	10	90 - 185	6,16
MF04v100	MF-04	Óleo vegetal	100	-	-
MF04v100Δ	MF-04	Óleo vegetal	100	90 - 185	6,16

**Tabela 2.5.** Características dos fluidos diluídos do lote MF-05 preparado para o estudo da estabilidade coloidal em função do tempo de aquecimento, teor de água e teor de ácido oleico.

Fluido Preparado	Fluido de Origem	Dispersante	Diluição (vezes)	Teor de Água (mg L <sup>-1</sup> )	Teor de Ácido Oleico (mg L <sup>-1</sup> )	Tempo de Aquecimento a 90 °C (dias)
Teor de água e Aquecimento						
MF05-A	MF-05	Óleo parafínico	20	21	0	-
MF05-AΔ	MF-05	Óleo parafínico	20	21	0	30
MF05-A500	MF-05	Óleo parafínico	20	500	0	-
MF05-AΔ500	MF-05	Óleo parafínico	20	500	0	30
MF05-B	MF-05	Óleo parafínico	50	21	0	-
MF05-BΔ	MF-05	Óleo parafínico	50	21	0	30
MF05-B500	MF-05	Óleo parafínico	50	500	0	-
MF05-BΔ500	MF-05	Óleo parafínico	50	500	0	30
MF05-C	MF-05	Óleo parafínico	100	21	0	-
MF05-CΔ	MF-05	Óleo parafínico	100	21	0	30
MF05-C500	MF-05	Óleo parafínico	100	500	0	-
MF05-CΔ500	MF-05	Óleo parafínico	100	500	0	30
MF05-D	MF-05	Óleo parafínico	200	21	0	-
MF05-DΔ	MF-05	Óleo parafínico	200	21	0	30
MF05-D500	MF-05	Óleo parafínico	200	500	0	-
MF05-DΔ500	MF-05	Óleo parafínico	200	500	0	30
Teor de água e ácido oleico						
MF05-E	MF-05	Óleo parafínico	100	21	0	30
MF05-F	MF-05	Óleo parafínico	100	500	0	30
MF05-G	MF-05	Óleo parafínico	100	21	100	30
MF05-H	MF-05	Óleo parafínico	100	500	100	30
MF05-I	MF-05	Óleo parafínico	100	21	1000	30
MF05-J	MF-05	Óleo parafínico	100	500	1000	30
MF05-K	MF-05	Óleo parafínico	100	21	10000	30
MF05-L	MF-05	Óleo parafínico	100	500	10000	30

## 2.6. Métodos físicos e químicos de caracterização.

As nanopartículas obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios X, (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-DRIFTS), por espectroscopia na região do visível e por termogravimetria (TG). Os fluidos obtidos foram caracterizados por medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS).

### 2.6.1. Difratometria de raios-X (DRX).

Os difratogramas de raios-X foram obtidos pelo método do pó em um equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando-se radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ), 40 kV e 30mA. As amostras, previamente trituradas em almofariz de ágata e peneiradas em peneira de aço de 100 mesh, foram suportadas em vidro e o ângulo de varredura,  $2\theta$ , variou entre 10 e 80 graus a velocidade de  $2 \text{ graus min}^{-1}$ .

A partir dos difratogramas obtidos foi possível caracterizar a fase de óxido obtida, o tamanho dos domínios cristalinos e o parâmetro de rede.

Utilizando-se a relação de Scherrer, Eq.(2.1) (CULLITY, 1978), mostrada abaixo, foi possível calcular o tamanho médio dos domínios cristalinos das ferritas sintetizadas. Utilizou-se o ângulo de difração e a largura a meia altura do pico referente ao plano de reflexão 311 dos sólidos sintetizados para a obtenção dos tamanho dos domínios cristalinos e como padrão utilizou-se o silício cúbico.

$$D_{drx} = \frac{0,9\lambda}{\Delta \cos \theta_B} \quad \text{Eq. (2.1)}$$

$$\Delta = \sqrt{B_{med}^2 - B_{padr\tilde{a}o}^2} \quad \text{Eq. (2.2)}$$

Onde:

$D_{drx}$  = diâmetro médio dos cristalitos

0,9 = fator de correção

$\theta_B$  = ângulo de difração de Bragg

$B$  = largura a meia altura (FWHM)

Para o cálculo do parâmetro de rede utilizou-se os valores de  $2\theta$  para os picos de reflexão dos planos cristalinos (220), (311), (400), (422), (511) e (440), os quais foram introduzidos no programa UnitCell® (HOLLAND, REDFERN 1997), que gerou o valor do parâmetro de rede através da equação de Bragg, Eq.(2.3), (SMITH, 1998) de todos os planos selecionados:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Eq. (2.3)}$$

Sendo,

$d_{hkl}$  = distância interplanar entre dois planos de índices de Miller  $h$ ,  $k$  e  $l$ , sucessivos

$a$  = parâmetro de rede

$h, k, l$  = índices de Miller dos planos considerados.

### **2.6.2. Espectroscopia na região do infravermelho FTIR-DRIFTS.**

Os espectros infravermelho das nanopartículas foram obtidos em um espectrômetro Bomem, modelo MB100, utilizando-se acessório de refletância difusa e amostras diluídas em KBr. O KBr foi utilizado como radiação de fundo. Foram acumulados 128 varreduras para cada espectro, cuja resolução foi de  $4 \text{ cm}^{-1}$

### **2.6.3. Análise do teor de ferro e razão molar $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .**

O teor de ferro nos fluidos magnéticos e a proporção molar de  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$  nas nanopartículas foi determinada pelo método da ortofenantrolina (JEFFERY et al., 1992) medindo-se as absorbâncias no comprimento de onda de 515 nm em um equipamento HITACHI, modelo U-1100.

### **2.6.4. Análise termogravimétrica (TG) e Análise térmica diferencial (DTA).**

As análises termogravimétricas (TG) e análises termogravimétricas diferenciais (DTA) foram obtidas em um Sistema de Análise Térmica

Diferencial e Termogravimétrica Shimadzu modelo DTG-60H. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 100°C a 10 °Cmin<sup>-1</sup> de 100 °C até 600 °C a 5 °Cmin<sup>-1</sup> e de 600 °C até 1000 °C a 20 °Cmin<sup>-1</sup>, sob fluxo de nitrogênio de 50 mLmin<sup>-1</sup>, em cadinho de platina.

### 2.6.5. Medidas de espalhamento de luz (DLS).

As medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) dos fluidos magnéticos à base de óleos foram obtidas em um Zetasizer Nano-ZS ZEN3600 da Malvern Instruments. Utilizando índice de refração para as partículas de 3,042 e absorção de 0,9, bem como as densidades dos óleo utilizados como meio dispersantes, obtidas em um viscosímetro rotatório Thermo Haake, 22 mPa s para os óleos naftênico e parafínico, 34 mPa s para o óleo vegetal e 63 mPa s para o óleo mineral Nujol®.

O Espalhamento dinâmico de Luz (DLS) também conhecido como espectroscopia de fotocorrelação (PCS), mede o movimento Browniano e o relaciona com o tamanho das partículas. Isto é feito iluminando as partículas com um laser com comprimento de onda de 532 nm e analisando as flutuações de intensidade da luz espalhada. As flutuações da luz espalhada são correlacionadas com o tamanho das partículas através da equação de Stokes-Einstein (MALVERN, 2005)

O tamanho de uma partícula é calculado a partir do coeficiente de difusão translacional usando a equação de Stokes-Einstein;

$$D_h = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad \text{Eq(2.4)}$$

Onde:

$D_h$  = diâmetro hidrodinâmico

$D$  = coeficiente de difusão translacional

$k$  = Constante de Boltzmann

$T$  = temperatura absoluta

$\eta$  = viscosidade

No DLS o diâmetro é medido como um valor referente à difusão da partícula com a camada de solvente associada a esta, por isso é referido como diâmetro hidrodinâmico.

#### **2.6.6. Teor de água.**

O teor de água nos fluidos magnéticos concentrados foi monitorado pelo método Karl Fischer em um titulador volumétrico de Karl Fischer da marca SCHOTT, modelo Titroline KF, seguindo a norma ASTM D1533, que determina os procedimentos padrões internacionais para determinação de água em óleo pelo método Karl Fisher.

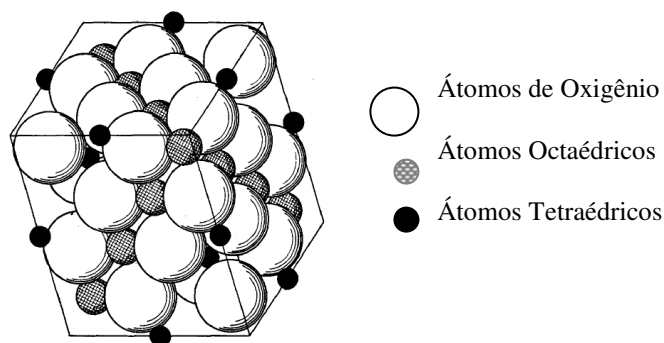
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

#### 3.1. Caracterização estrutural dos sólidos sintetizados.

Os sólidos sintetizados e não revestidos com AO foram caracterizados por difração de raios-X comparando-se com padrões descritos na literatura para magnetita (JCPDF, ficha nº 87-2334) e maghemita (JCPDF, ficha nº 39-1346), uma vez que o sólido cristalino tem seu conjunto de espaçamentos interplanares e, assim, apresenta um conjunto de ângulos de difração de raios-X característico que, como uma impressão digital, pode ser usado para identificar a fase cristalina do material sintetizado (PECHARSKY, ZAVALIJ, 2005).

Assim como a magnetita, a maghemita também apresenta uma estrutura cúbica do tipo espinélio inverso, diferindo da primeira pela presença de vacâncias catiônicas distribuídas nas sub-redes (BELIN, 2002).

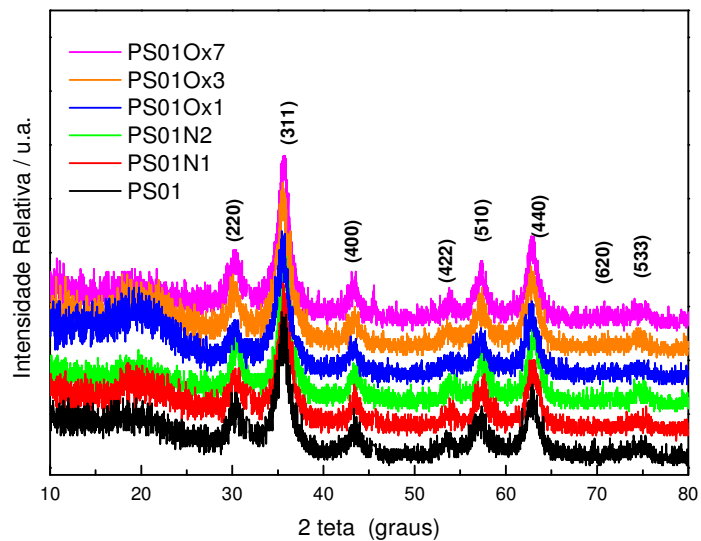
A estrutura espinélio é caracterizada por ter a fórmula mínima  $XY_2O_4$  e por apresentar uma grande célula unitária (figura 3.1) contendo 8 íons metálicos X, 16 íons metálicos Y e 32 íons oxigênio ( $O^{2-}$ ). Os íons maiores, no caso oxigênios, estão agrupados em um arranjo cúbico de face centrada e os íons metálicos menores preenchem os vazios deixados na rede, os quais são denominados interstícios ou buracos tetraédricos e octaédricos. Na estrutura espinélio normal os átomos X ocupam os interstícios tetraédricos e os átomos Y ocupam os octaédricos. Nas estruturas do tipo espinélio inverso, metade dos interstícios octaédricos são ocupadas por átomos X e a outra metade por átomos Y, sendo que os átomos Y restantes ocupam os buracos tetraédricos (VERWEY et al., 1946).



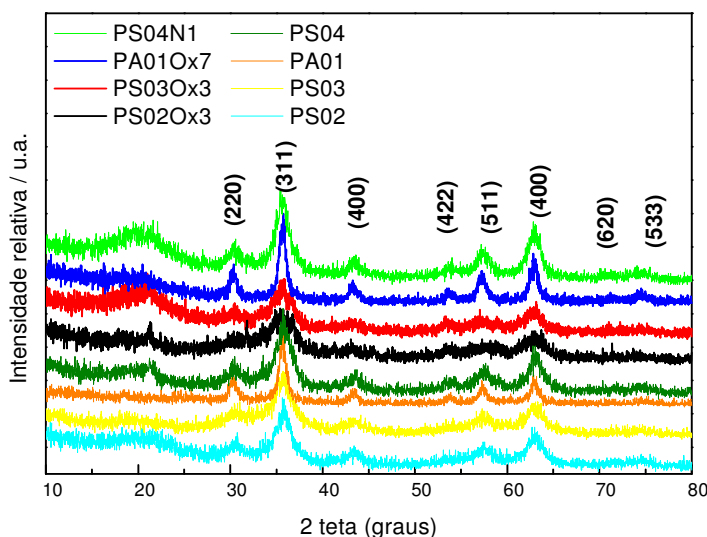
**figura 3.1.** Arranjo e empacotamento dos átomos em uma célula do tipo espinélio ideal (VERWEY et al., 1946).

A magnetita é um típico exemplar de óxido de ferro do tipo espinélio inverso, podendo ser representada pela fórmula molecular  $\text{FeOFe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A célula unitária da magnetita contém 56 íons (32  $\text{O}^{2-}$ , 8  $\text{Fe}^{2+}$ , 16  $\text{Fe}^{3+}$ ). Os íons  $\text{O}^{2-}$  formam uma estrutura cúbica de face-centrada, uma parte dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocupa os buracos tetraédricos e ficam circundados por 4 íons  $\text{O}^{2-}$ , enquanto os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e o restante dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam os buracos octaédricos ficando assim com 6 átomos de  $\text{O}^{2-}$  como primeiros vizinhos. A maghemita também é um óxido de ferro do tipo espinélio inverso no qual a estrutura cristalina apresenta vacâncias. A distribuição dos íons pode ser representada como  $(\text{Fe}^{2+})\text{O}(\text{Fe}^{3+}_{5/3}\square_{1/3})\text{O}_3$ , onde  $\square$  é um centro de vacância (KORELEV et al., 2008).

Os difratogramas de raios-X das amostras de magnetita e de maghemita revelaram um padrão de reflexões característico de estruturas do tipo espinélio com os picos de reflexão (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620), e (533), como pode ser verificado nos difratogramas dos sólidos sintetizados (figuras 3.2 e 3.3).



**figura 3.2.** Difratogramas de raios-X da magnetita precipitada com hidróxido de sódio e dos sólidos oxidados pelos métodos (N) e (Ox).



**figura 3.3.** Difratogramas de raios-X dos demais sólidos sintetizados.

Uma vez que a magnetita e a maghemita apresentam estrutura do tipo espinélio inverso, a diferenciação entre elas é feita a partir do parâmetro de rede e também por análise da razão molar de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  presente no sólido. Um parâmetro de rede de valor intermediário entre o da magnetita e o da maghemita é geralmente observado em amostras de magnetita parcialmente oxidada (TANG et al., 2003). Os valores de parâmetro de rede para os sólidos preparados foram obtidos a partir dos dados dos

difratogramas utilizando-se o programa UnitCell (HOLLAND, REDFERN 1997).

A partir dos difratogramas obtidos foi possível também calcular o tamanho médio dos domínios cristalinos das ferritas sintetizadas, utilizando-se a relação de Scherrer (CULLITY, 1978), os quais foram considerados como estimativas dos diâmetros médios de partícula.

Como se pode observar na Tabela 3.1, os diâmetros médios das nanopartículas de magnetita precursora preparadas com hidróxido de sódio (PS01, PS02, PS03 e PS04) foram bem próximos enquanto o diâmetro das nanopartícula de magnetita precursora precipitada com hidróxido de amônio (PA01) foi um pouco maior. Observa-se também um aumento dos diâmetros médios após o processo de oxidação.

**Tabela 3.1.** Parâmetro de rede (a), diâmetro médio dos domínios cristalinos ( $D_{DRX}$ ) e razão molar  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  dos sólidos obtidos.

Sólido	$D_{DRX}$ (nm)	a (Å)	$Fe^{3+}/Fe^{2+}$
PS01	5,7	8,396	2,3
PS01N1	5,7	8,331	72
PS01N2	6,7	8,329	66
PS01Ox1	5,8	8,387	23
PS01Ox3	5,9	8,366	40
PS01Ox7	6,6	8,357	62
PS02	5,4	8,385	2,1
PS02Ox3	5,6	8,362	42
PS03	4,2	8,387	2,6
PS03Ox3	4,5	8,365	38
PA01	9,3	8,395	2,2
PA01Ox7	9,5	8,355	63
PS04	4,8	8,397	2,2
PS04N1	5,2	8,336	59

Analisando-se os valores de parâmetro de rede obtidos juntamente com a razão molar  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  é possível avaliar a eficiência do processo de oxidação. A discrepância dos valores de parâmetro de rede para as amostras oxidadas pelo método do nitrato férrico/ ácido nítrico pode ser devido a formação de uma camada amorfa de óxido de ferro sobre a superfície das nanopartículas.

Os parâmetros de rede calculados para os sólidos oxidados são valores intermediários entre magnetita (8,397 Å) e maghemita (8,351 Å)

(magnetita (JCPDF, ficha nº 87-2334) e maghemita (JCPDF, ficha nº 39-1346)) quando em volume estendido (bulk). As diferenças apresentadas pelas nanopartículas em relação aos valores de bulk podem ser devido à contração das ligações entre os átomos na superfície das nanopartículas (KODAMA, 1999) e à inserção de vacâncias distribuídas aleatoriamente durante a oxidação (BELIN et al., 2002; JORGENSEN et al., 2007).

As diferenças no tamanho entre as nanopartículas obtidas por coprecipitação com NaOH e com NH<sub>4</sub>OH são devido às diferenças nos processos de nucleação e crescimento do grão durante a síntese da magnetita precursora. O hidróxido de amônio por ser uma base fraca produz um menor número de núcleos de magnetita o que favorece o crescimento do cristal e a maturação de Ostwald, resultando assim em uma menor quantidade de partículas com tamanhos maiores. Quando é utilizado o hidróxido de sódio como base, uma base forte, ocorre a formação de um maior número de núcleos o que desfavorece o seu crescimento (VAYSSIERES, 2005; GNANAPRAKAS et al., 2007a; 2007b).

O processo de oxidação das nanopartículas pode influenciar a estrutura do cristal e a reatividade da superfície das nanopartículas, pois a oxidação dos íons de Fe<sup>2+</sup> a íons Fe<sup>3+</sup> provoca a formação de vacâncias que acarretam na contração da célula unitária (BELIN et al., 2002) e mudanças na reatividade das espécies químicas superficiais, uma vez que os íons Fe<sup>2+</sup> são oxidados a Fe<sup>3+</sup>.

Durante o processo de oxidação pode ocorrer também a maturação de Ostwald devido à dissolução de partículas que possuem tamanhos inferiores ao tamanho crítico. Quando os grãos atingem o tamanho crítico, tornam-se mais estáveis do que os íons em solução. Este tamanho é dependente de vários parâmetros como a concentração do soluto, temperatura, produto de solubilidade e energia livre de superfície (GNANAPRAKAS et al., 2007a). A maturação ocorre após a etapa de formação dos núcleos, quando há o total consumo dos reagentes, provocando um aumento no tamanho crítico do núcleo devido ao decréscimo da supersaturação (razão entre as atividades dos solutos e a constante de solubilidade). Devido a maturação de Ostwald as nanopartículas, que antes

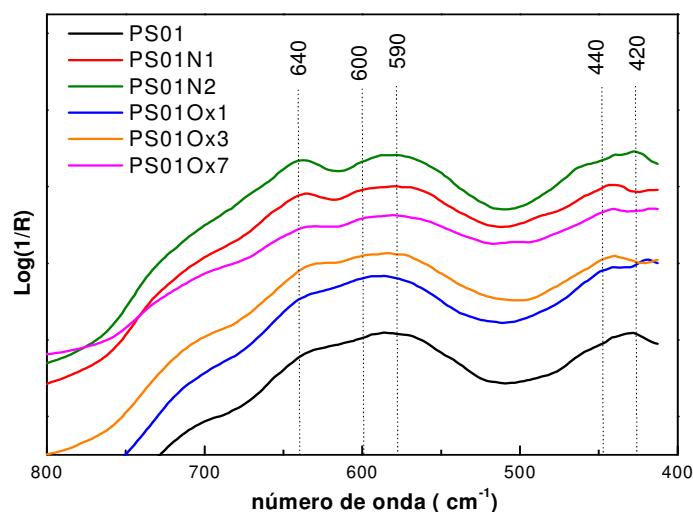
eram estáveis, durante a oxidação passam a apresentar tamanho inferior ao tamanho crítico necessário para a estabilização da nanopartícula, o que ocasiona a sua dissolução.

Os íons ou espécies dissolvidas difundem-se no meio possibilitando o crescimento de partículas. Estes íons utilizam como núcleos de crescimento as partículas com tamanhos superiores ao tamanho crítico. Ocorre a migração de moléculas ou íons dissolvidos para a superfície dos núcleos, iniciando a etapa de crescimento. Este mecanismo favorece a obtenção de partículas maiores resultando em uma modificação do tamanho médio das nanopartículas e a redução na faixa de distribuição de tamanho (LAMER, DINEGAR 1950).

No processo de oxidação por borbulhamento de oxigênio ocorre um favorecimento da dissolução de nanopartículas que estão abaixo do tamanho crítico, uma vez que a ausência de íons  $\text{Fe}^{3+}$  na solução e o meio ácido favorecem o aumento do tamanho crítico das nanopartículas.

No processo de oxidação com nitrato férrico/ácido nítrico a presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  em excesso na solução favorece a incorporação destes sobre as nanopartículas causando o aumento do tamanho. O aumento no tamanho das nanopartículas devido à oxidação com nitrato férrico foi maior na condição de oxidação com maior quantidade de nitrato férrico adicionado. O processo de oxidação pelo método (N) pode provocar também uma passivação da superfície que permite maior estabilidade química (MORAIS et al., 2001).

A oxidação da magnetita também pode ser percebida comparando-se os espectros dos sólidos antes e após terem sido oxidados. A banda em  $600\text{ cm}^{-1}$  observada para o sólido antes da oxidação diminui de intensidade enquanto a intensidade das bandas em  $590\text{ cm}^{-1}$  e  $640\text{ cm}^{-1}$  aumenta. Além disso, observa-se o deslocamento da banda em  $420\text{ cm}^{-1}$  para  $440\text{ cm}^{-1}$ , como se pode observar na figura 3.4.



**figura 3.4.** Espectros de infravermelho dos óxidos sem revestimento em função do método de oxidação.

### 3.2. Caracterização do grau de revestimento das nanopartículas.

O revestimento de nanopartículas magnéticas com surfactantes ou polímeros é usualmente empregado para promover a passivação da superfície, prevenir a aglomeração e possibilitar a dispersão no líquido carreador. O tipo de espécie estabilizante escolhida, o modo como estas moléculas se ligam à superfície das nanopartículas e o grau de revestimento são fatores que determinam a estabilidade coloidal de fluidos magnéticos estabilizados por repulsão estérica (LOPEZ-LOPEZ et al., 2005).

Preferencialmente, deve-se eliminar a presença de espécies fracamente ligadas à superfície, ou seja, de moléculas fisissorvidas, pois essas podem se desorver mais facilmente da superfície do que as espécies fortemente ligadas (quimissorvidas), favorecendo a desestabilização pela diminuição da pressão osmótica e pelo mecanismo de depleção (DUBOIS et al., 1999).

Desta forma, o controle das características do revestimento orgânico das nanopartículas é muito importante para a obtenção de fluidos magnéticos estáveis. No trabalho, avaliou-se comparativamente o grau de revestimento das nanopartículas com ácido oleico, as quantidades de espécies fisissorvidas e quimissorvidas para as diferentes partículas obtidas,

bem como a influência do pH da suspensão de maghemita no experimento de adsorção (revestimento) de ácido oleico. Neste trabalho o termo “espécies fisissorvidas” foi utilizado para indicar genericamente aquelas moléculas que interagem mais fracamente com a superfície do sólido e o termo “espécies quimissorvidas” para indicar as moléculas que interagem mais fortemente.

A estimativa do grau de revestimento orgânico das nanopartículas foi feita com base nos valores de perda de massa obtidos através das curvas de TG e dos diâmetros médios obtidos por DRX. A faixa de perda de massa obtida foi comprovada com o auxílio da primeira derivada da curva TG (DTG) obtida através do software ta60 versão 2.01 da Shimadzu. Com base na faixa de temperatura de perda de massa foi possível estimar o coeficiente de revestimento ou “*grafting*” ( $\xi$ ) de espécies fisissorvidas e quimissorvidas (SHEN et al., 1999).

Quando os sólidos apresentavam duas etapas de perda de massa referente a decomposição de matéria orgânica, com intervalos de temperatura entre elas variando de 20 °C a 50 °C, interpretou-se a presença predominantemente de dois tipos de moléculas ou espécies ligadas à superfície das nanopartículas, um primeiro tipo ligado através de interações físicas em maior quantidade e o segundo ligado por interações químicas em menor quantidade. Quando os sólidos apresentavam apenas uma etapa de perda de massa referente a decomposição de matéria orgânica, foi atribuído o predomínio de moléculas ou espécies ligadas à superfície das nanopartículas por interações químicas. Quando os sólidos apresentavam um perfil contínuo de perda de massa referente à decomposição da matéria orgânica foi atribuído à presença de moléculas ou espécies ligadas com a superfície das nanopartículas por interações físicas em menor quantidade que as moléculas ou espécies ligadas por interações químicas.

Esta estimativa foi feita considerando-se que a porcentagem de perda de massa a partir de uma dada temperatura refere-se à decomposição completa de espécies oleato e que o resíduo é somente óxido de ferro de estequiometria  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A partir dos dados da massa de oleato, calculou-se o número de espécies oleato utilizando-se o valor de massa molar do oleato

(281,4 g mol<sup>-1</sup>) e o número de Avogrado. De forma análoga, estimou-se o número de partículas de maghemita dividindo-se a massa do resíduo pela massa de uma única partícula de maghemita. A massa de uma nanopartícula por sua vez foi estimada utilizando-se o valor do volume médio de uma nanopartícula, o qual foi calculado a partir do diâmetro médio de partícula ( $D_{DRX}$ ) e da densidade da maghemita bulk (5,49 gcm<sup>-3</sup>). Nessa estimativa, considerou-se que as nanopartículas são esferas perfeitas. Ao se dividir o número de espécies oleato pelo número de nanopartículas obtém-se o número de espécies oleato por nanopartícula. Ao se dividir este último valor pela área média da superfície de uma nanopartícula é possível obter o coeficiente de revestimento das nanopartículas em espécies oleatos por nm<sup>2</sup>. A área média da superfície é calculada através do raio médio obtido por DRX. A partir das equações 3.1 e 3.2 é possível estimar, respectivamente, o número de espécies oleato por nanopartícula bem como o coeficiente de revestimento.

$$Oleatos / NP = \frac{P \times m_{NP}}{m_{AO} \times R} \text{ Eq.(3.1),}$$

Onde:

$P$  = perda de massa obtida por TG.

$m_{AO}$  = massa de uma molécula de ácido oleico em gramas.

$m_{NP}$  = massa em gramas de uma nanopartícula obtida com os dados de DRX e densidade.

$R$  = massa do resíduo do TG.

$$\xi = \frac{Oleatos / NP}{A_{média}} \text{ Eq. (3.2)}$$

Onde:

$\xi$  = coeficiente de revestimento em moléculas de ácido oleico por nm<sup>2</sup>

$A_{média}$  = área média de uma nanopartícula em nm<sup>2</sup>, obtida a partir dos dados de DRX.

O coeficiente de revestimento ideal quando se utiliza o ácido oleico como revestimento orgânico de uma monocamada de ácido oléico varia de

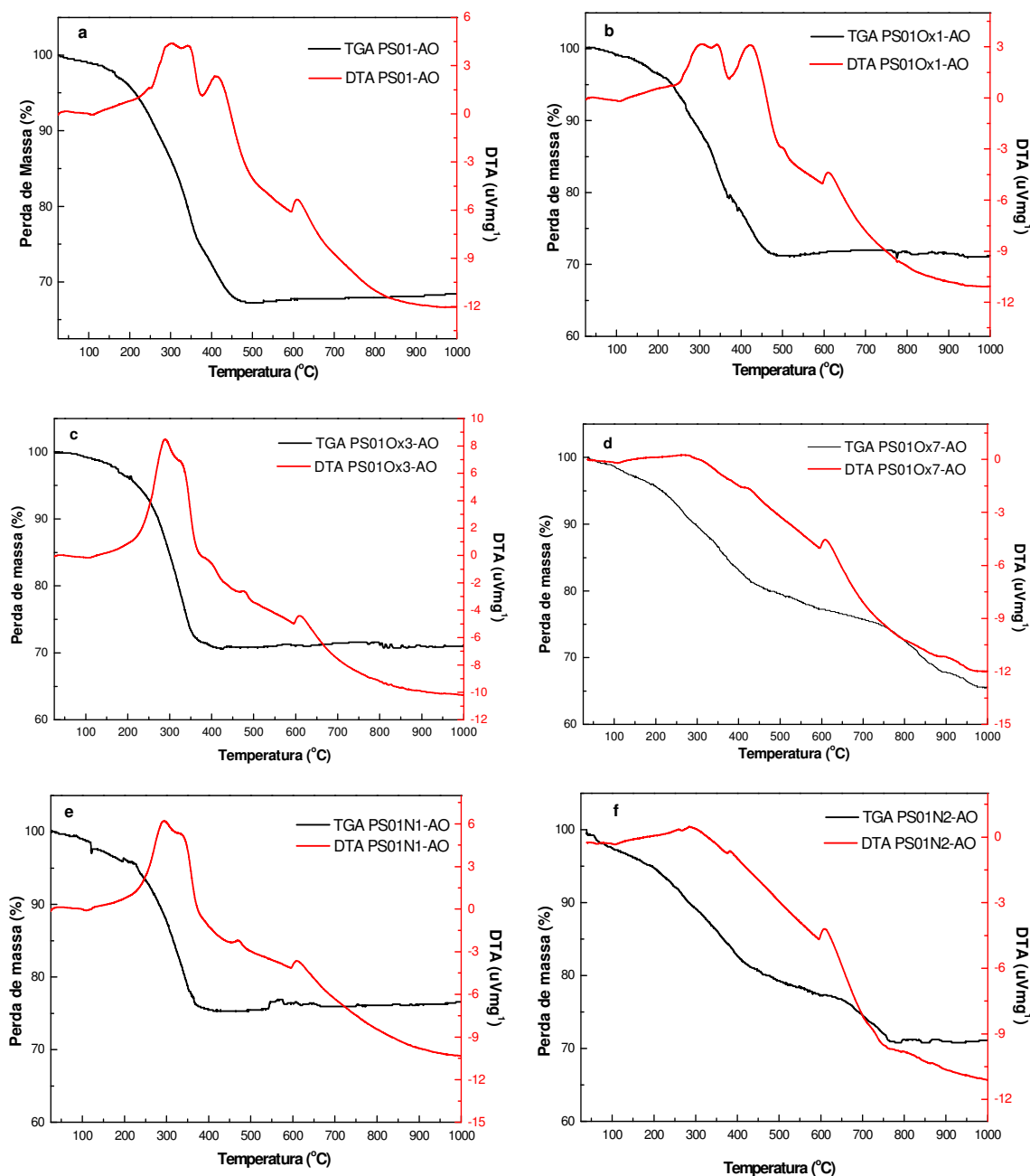
3,2 a 4,5 (WILLIS et al., 2005; KLOKKENBURG et al., 2007; PASHLAY, KARAMAN, 2004).

A presença de espécies moleculares fisissorvidas ou quimissorvidas também pode ser investigada pela análise da curva de DTA, já que quando há apenas um pico exotérmico referente à decomposição do ácido oleico é indício do predomínio de espécies oleato quimicamente ligadas à superfície, mas quando este pico se desdobra em dois, a presença de moléculas de ácido oleico fisicamente adsorvidas deve ser também considerada (ZBORIL et al.; 2008). Ainda, quando se observa uma curva de DTA contínua onde não é possível diferenciar nenhum pico é possível que esteja ocorrendo polimerização do revestimento orgânico (DHOKE et al., 2007). Os itens a seguir mostram detalhadamente os resultados obtidos.

### **3.2.1. Grau de revestimento em função do método de oxidação das nanopartículas.**

A análise das curvas obtidas na análise termogravimétrica e térmica diferencial dos sólidos preparados a partir da oxidação da magnetita PS01 e revestidos com ácido oleico, figura 3.5, permite observar que todos os sólidos apresentaram uma primeira etapa de perda de massa, na faixa de 25°C a 200°C, relacionada à evaporação de moléculas de água adsorvidas e, possivelmente, à decomposição de carboxilato de amônio que permaneceu adsorvido após as lavagens. As demais etapas de perda de massa permitiram separar os sólidos em três grupos: i) sólidos com apenas uma etapa de decomposição, apresentando um pico exotérmico no DTA entre 200°C e 400°C, PS01Ox3-AO e PS01N1-AO; ii) sólidos com duas etapas de decomposição, que apresentaram dois picos exotérmicos no DTA, o primeiro entre 200°C e 350°C e o segundo entre 400°C e 500°C, PS01-AO e PS01Ox1-AO; e iii) sólidos com três etapas de decomposição, apresentando um alargamento no DTA onde não foi possível distinguir adequadamente as etapas de decomposição, PS01Ox7-AO e PS01N2-AO. Este alargamento, pode estar relacionado à polimerização de espécies orgânicas (DHOKE et al., 2007). O pico exotérmico em aproximadamente

620°C observado no DTA dos sólidos do lote PS01 pode ser devido à transição de fase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta temperatura de transição de fase relativamente alta já foi observada por Gnanaprakash e colaboradores (2006) em amostras de maghemita obtidas pela oxidação de magnetita sintetizada utilizando-se hidróxido de sódio como base .



**figura 3.5.** Curvas termogravimétrica de TG e DTA dos sólidos a) PS01-AO, b) PS01Ox1-AO, c) PS01Ox3-AO, d) PS01Ox7-AO, e) PS01N1-AO e f) PS01N2-AO, obtidas com fluxo de nitrogênio.

Estes perfis distintos podem ser atribuídos às diferenças entre a proporção de espécies moleculares quimissorvidas e fisissorvidas. Quando predominam as primeiras há apenas uma etapa de decomposição. Por outro lado, quando a quantidade de espécies fisissorvidas é maior ocorrem duas etapas de perda de massa, uma relacionada à decomposição destas espécies e a outra à decomposição das espécies quimissorvidas. Neste último caso, geralmente, a decomposição ocorre em temperaturas superiores às observadas para os sólidos onde há o predomínio de espécies quimissorvidas. A presença de moléculas fracamente ligadas retarda a decomposição daquelas que estão fortemente ligadas à superfície. Uma outra situação ocorre quando há grande quantidade dos dois tipos de espécies, verificando-se três faixas de perda de massa: a primeira pode ser atribuída à decomposição das moléculas fisissorvidas, a segunda à decomposição das moléculas quimissorvidas e a terceira à decomposição de daquelas fortemente ligadas e que possivelmente polimerizaram na superfície durante o aquecimento. Na tabela 3.2 encontram-se os dados de perda de massa obtidos das curvas termogravimétricas, e na tabela 3.3 os coeficientes de revestimento ( $\xi$ ), ou seja, número de espécies adsorvidas por  $\text{nm}^2$ , que foram estimados a partir da relação entre a quantidade de moléculas de oleato por nanopáticula e a área média da mesma (Eq.3.1 e Eq.3.2).

**Tabela 3.2.** Perda de massa para os sólidos do lote PS01 revestidos com ácido oleico.

Sólido	Perda de massa (%)			
	Evento 1 25 – 200°C	Evento 2 200 – 430°C	Evento 3 340 – 690°C	Evento 4 550 – 1000°C
PS01-AO	3,9	16,1	11,9	-
PS01N1-AO	3,7	20,9	-	-
PS01N2-AO	4,7	11,4	5,5	6,8
PS01Ox1-AO	4,5	12,9	12,4	-
PS01Ox3-AO	3,7	25,7	-	-
PS01Ox7-AO	4,5	14,3	5,1	10,6

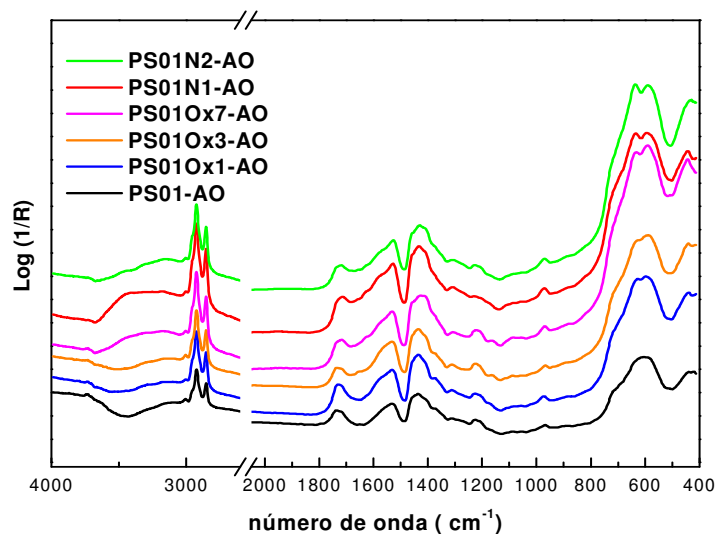
**Tabela 3.3.** Coeficiente de revestimento ( $\xi$ ) para os sólidos do lote PS01 revestidos com ácido oleico.

Sólido	$(\xi)/ \text{AO.nm}^{-2}$		
	$\xi_p$	$\xi_c$	$\xi_t$
PS01-AO	1,6	1,2	2,8
PS01N1-AO	-	2,1	2,1
PS01N2-AO	1,2	1,6	2,8
PS01Ox1-AO	1,3	1,2	2,5
PS01Ox3-AO	-	2,6	2,6
PS01Ox7-AO	1,6	1,8	3,4

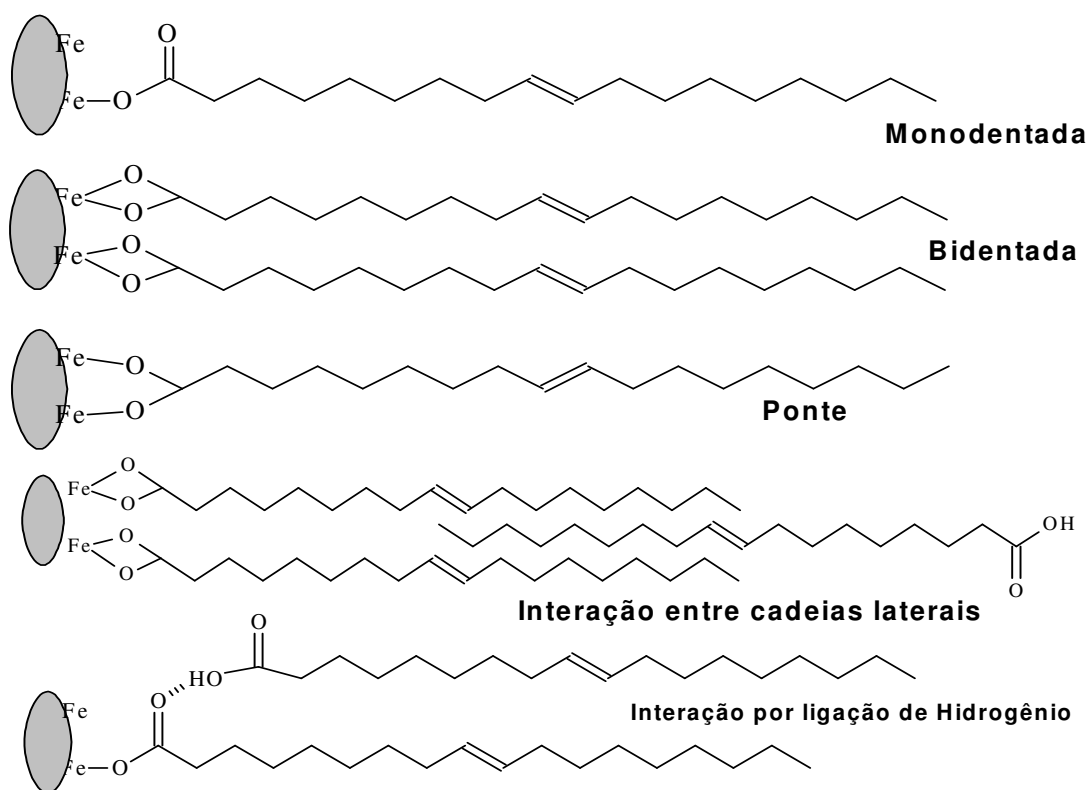
$\xi_p$  e  $\xi_c$  são os coeficientes de revestimento do tipo fisissorvido e quimissorvido, respectivamente;  $\xi_t = \xi_p + \xi_c$

Estes resultados mostram que a amostra oxidada por 3 horas é a mais indicada para a produção dos fluidos magnéticos à base de óleo isolante por apresentar maior quantidade apenas de espécies quimissorvidas. Os coeficientes de revestimento estimados utilizando-se os dados das análises termogravimétricas feitas com fluxo de ar sintético ao invés de fluxo de nitrogênio foram semelhantes.

Ao analisar os espectros de infravermelho, figura 3.6, observa-se a presença nos sólidos obtidos do dímero do ácido oleico, caracterizado pelo estiramento C=O em  $1717 \text{ cm}^{-1}$  (WILLIS et al., 2005). A presença de ácido oleico nas amostras poderia ser entendida considerando-se uma possível interação por interações de hidrogênio do ácido oleico com oleatos ou com grupos aquo ou hidróxidos presentes na superfície das nanopartículas. A presença dos estiramentos  $(\text{COO}^-)_{as}$  e  $(\text{COO}^-)_s$  na região de  $1532 \text{ cm}^{-1}$  e  $1460 \text{ cm}^{-1}$  (BELLAMY, 1975), respectivamente, indicam a presença de carboxilatos ligados aos íons ferro da superfície das nanopartículas. Esses podem fazer ligação na forma monodentada, bidentada ou por ponte (figura 3.7) (NAKAMOTO, 1986). Há também a possibilidade da presença de carboxilato de amônio que pode não ter sido completamente removido durante o processo de lavagem. A Tabela 3.4 mostra as principais bandas no infravermelho e suas atribuições.



**figura 3.6.** Espectros de infravermelho dos sólidos PS01 revestidos com ácido oleico.



**figura 3.7.** Esquema dos possíveis modos de coordenação do oleato aos íons ferro da superfície de nanopartículas de óxido de ferro.

**Tabela 3.4.** Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho dos sólidos PS01 revestidos com ácido oleico e respectivas atribuições (BELAMY, 1975; WALDRON, 1955).

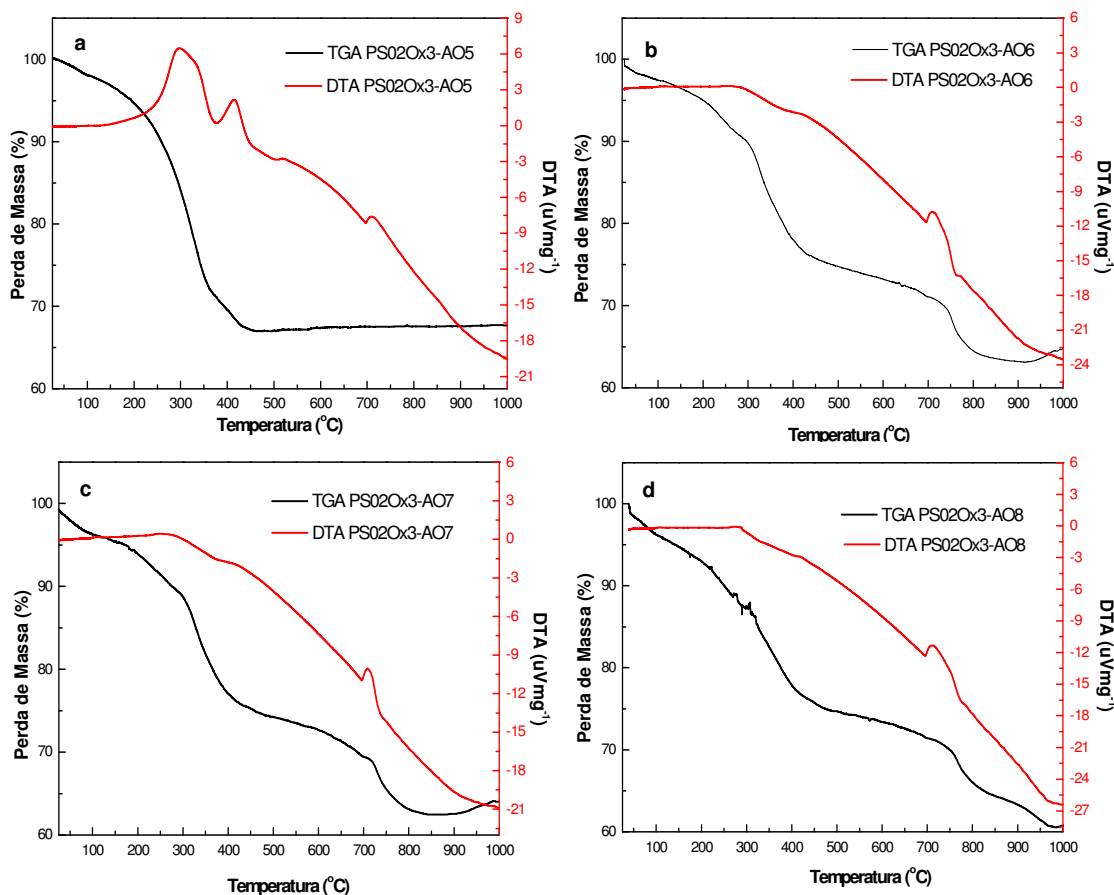
Atribuição	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
v <sub>as</sub> (CH <sub>2</sub> )	2926
v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )	2858
cis v (=C-C)	3012
v (C=O)	1717
v <sub>as</sub> (COO <sup>-</sup> )	1530
v <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )	1452
δ (CH <sub>2</sub> )	1434
v (C-C)	970
ρ <sub>t</sub> (CH <sub>2</sub> )	720
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	443, 595 e 635
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	420 e 600

Pela análise dos espectros de infravermelho é possível concluir que há a presença de oleatos ligados à superfície das nanopartículas, mas não há como excluir a possibilidade da presença de oleato de amônio. Verifica-se também ácido oleico na forma de dímero ainda presente na superfície da nanopartículas. Para a remoção deste ácido oleico remanescente em outras sínteses foi utilizada uma solução etanólica de oleilamina 0,01 mmolL<sup>-1</sup> nas etapas de lavagem do sólido.

### 3.2.2. Grau de revestimento em função do pH de adsorção.

A adsorção de ácido oleico nas nanopartículas em meio aquoso de pH inferior ao valor do pKa do ácido oleico, que é de 9,85 (KANICKY, SHAH 2002), foi estudada para determinar o melhor pH para realização dos experimentos de adsorção. Em pH < pKa, a adsorção é favorecida pela interação coulombiana entre os ânions e a superfície (BIGGS et al., 1995). A temperatura utilizada nestes experimentos de adsorção foi maior, 60 °C, visando favorecer o processo de quimissorção do ácido oleico (ANGOVE et al., 2006).

Ao analisar as curvas de TG e DTA (figura 3.8) verificam-se dois diferentes perfis de decomposição de ácido oleico: o primeiro quando a adsorção é realizada em pH = 5 e o segundo quando a adsorção é realizada em pH 6, 7 e 8.



**figura 3.8.** Curvas de TG e DTA dos sólidos a) PS02Ox3-AO5, b) PS02Ox3-AO6, c) PS02Ox3-AO7 e d) PS02Ox3-AO8, obtidas com fluxo de nitrogênio.

Foram observados até 4 eventos de perda de massa como se verifica na figura 3.8. Os valores de perda de massa nestes eventos encontram-se na tabela 3.5.

**Tabela 3.5.** Perda de massa para os sólidos PS02Ox3 revestidos com ácido oleico em função do pH de adsorção.

Sólido	Perda de massa (%)			
	Evento 1 25 – 200°C	Evento 2 200 – 340°C	Evento 3 430 – 690°C	Evento 4 550 – 1000°C
PS02Ox3-AO5	5,1	16,2	11,8	-
PS02Ox3-AO6	4,8	20,0	6,2	6,9
PS02Ox3-AO7	5,2	20,5	5,4	6,8
PS02Ox3-AO8	5,9	20,0	5,7	7,8

A adsorção de oleato em pH 5 resultou em um sólido que apresentou um perfil de decomposição característico de amostras onde há o predomínio de espécies fisissorvidas, apresentando duas etapas de perda de massa. A

curva de DTA apresentou dois picos exotérmicos referentes à decomposição do revestimento orgânico, o primeiro entre 200°C e 350°C e o segundo entre 400°C e 500°C.

As adsorções realizadas em pH 6, 7 e 8 produziram sólidos cujos perfis de TG apresentaram mais de três etapas de perda de massa na decomposição do revestimento orgânico, indicando a presença de espécies fisissorvidas. Estes sólidos também apresentaram o DTA com alargamento onde não é possível distinguir picos de decomposição, o que sugere uma possível polimerização do revestimento durante a decomposição. O pico exotérmico em 730°C para as amostras do lote PS02 pode ser devido à transição de fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . A maior temperatura de transição de fase para as amostras do lote PS02 comparada àquela constatada para as do lote PS01 pode ser devido ao maior coeficiente de revestimento nas amostras PS02 (WENDLANDT, 1986).

Como os valores de coeficiente de revestimento quimissorvido foram relativamente altos, (Tabela 3.6), sugere-se que há uma monocamada de oleato quimissorvido (monocamada de Langmuir) sobre a qual está adsorvida fisicamente uma segunda camada. As espécies fisissorvidas, neste caso, podem ter sido favorecidas pelo aquecimento durante a adsorção. Verifica-se que a quantidade total adsorvida também aumentou quando comparada ao experimento anterior, o que ajuda a ressaltar a formação de uma camada fisissorvida sobre uma camada quimissorvida.

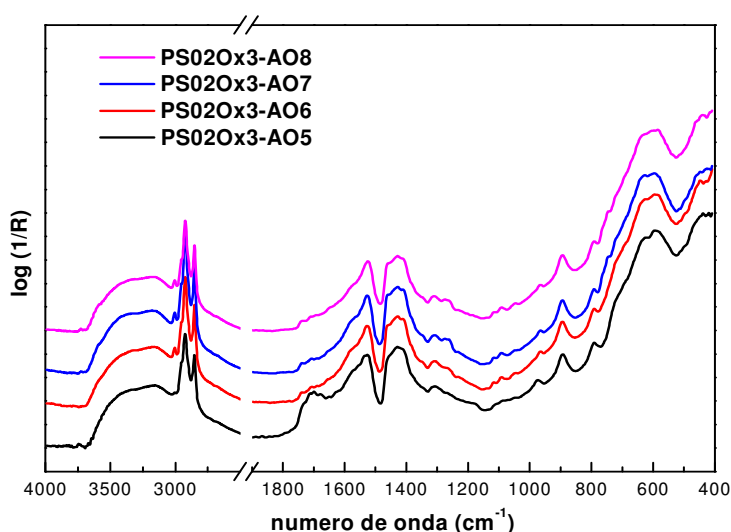
**Tabela 3.6.** Coeficiente de revestimento ( $\xi$ ) para os sólidos PS02Ox3-AO em função do pH de adsorção do ácido oleico.

Sólido	$(\xi)/ \text{AO.nm}^{-2}$		
	$\xi_P$	$\xi_C$	$\xi_T$
PS02Ox3-AO5	2,7	1,7	4,4
PS02Ox3-AO6	1,6	3,1	4,7
PS02Ox3-AO7	1,8	3,0	4,8
PS02Ox3-AO8	2,0	2,8	4,8

$\xi_P$  e  $\xi_C$  são os coeficientes de revestimento do tipo fisissorvido e quimissorvido, respectivamente;  $\xi_T = \xi_P + \xi_C$

Nos espectros de infravermelho (figura 3.9) observa-se que nas amostras onde a adsorção foi feita em pH 6, 7 e 8, a intensidade do

estiramento  $\nu$  (C=O) em  $1717\text{ cm}^{-1}$  é muito baixa, o que pode indicar que as espécies fisissorvidas estão na forma de carboxilatos. Já na amostra onde a adsorção ocorreu em pH 5, a banda de estiramento  $\nu$  (C=O) em  $1717\text{ cm}^{-1}$  característica de ácido carboxílico na forma de dímero é bem mais evidente. Neste caso, o ácido oleico pode estar interagindo por meio de ligação de hidrogênio com um grupo  $-\text{OH}$  superficial ou com um grupo oleato coordenado ao íon ferro da superfície da nanopartícula.

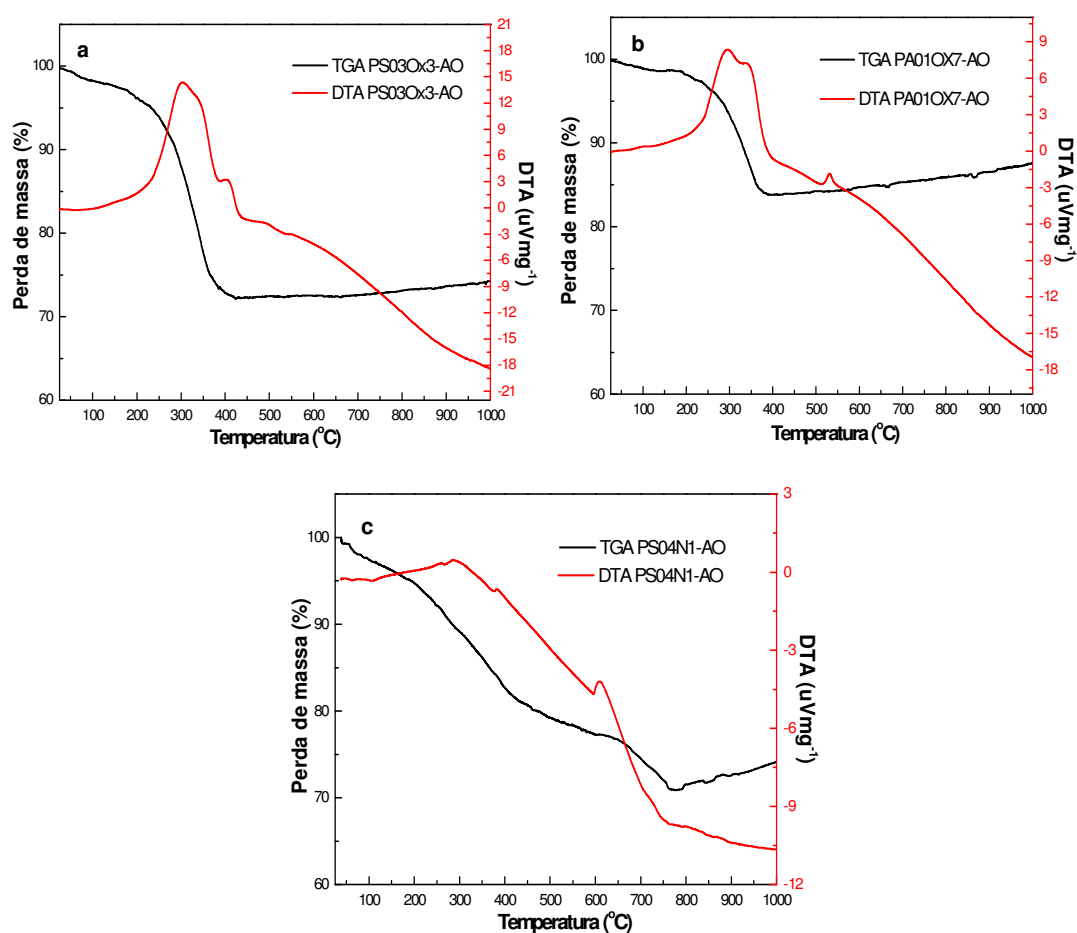


**figura 3.9.** Espectros de infravermelho dos sólidos PS02Ox3-AO obtidos empregando-se diferentes valores de pH para adsorção do ácido oleico.

### 3.2.3. Caracterização do grau de revestimento dos sólidos PS03Ox3-AO, PA01Ox7-AO e PS04N1-AO.

Os sólidos PS03Ox3-AO, PA01Ox7-AO e PS04N1-AO apresentaram dois perfis diferentes para a decomposição do ácido oleico associado ao sólidos (figura 3.10). No caso dos sólidos PS03Ox3-AO e PA01Ox7-AO foram observadas apenas duas etapas de perda de massa; a primeira é pequena e atribuída à água adsorvida e a segunda está associada à decomposição do revestimento orgânico. Já para o sólido PS04N1-AO observou-se quatro etapas de perda de massa, sendo a primeira atribuída à água adsorvida e as demais à decomposição do revestimento orgânico. Essas diferenças estão provavelmente associadas às diferentes condições

utilizadas nos experimentos de adsorção de ácido oleico e nas lavagens dos sólidos. É importante enfatizar que na obtenção dos sólidos PS03Ox3-AO e PA01Ox7-AO utilizou-se o pH 6 e a temperatura de 60°C para adsorção de ácido oleico, sendo que os sólidos foram posteriormente lavados com solução etanólica de oleilamina e ácido oleico para remoção do excesso de ácido oleico livre. Já na obtenção do sólido PS04N1-AO, a adsorção de ácido oleico foi feita em pH=8 e à temperatura ambiente.



**figura 3.10.** Curvas de TG e DTA dos sólidos a) PS03Ox3-AO, b) PA01Ox7-AO e c) PS04N1-AO, obtidos com fluxo de nitrogênio.

Esses perfis de perda de massa associados aos resultados de DTA revelam que:

i) os sólidos PS03Ox3-AO e PA01Ox7-AO apresentaram predomínio de ácido oleico quimissorvido, pois apresentam apenas uma etapa de decomposição do revestimento orgânico e o DTA apresenta apenas um pico exotérmico relacionado à decomposição do AO entre 200°C e 400°C. Na

amostra PS03Ox3-AO, o segundo pico exotérmico entre 340°C e 400°C pode ser consequência de uma mudança na linha de base depois que o AO foi decomposto;

ii) o sólido PS04N1-AO apresentou tanto ácido oleico quimissorvido como fisissorvido, visto que a curva de TG mostrou três etapas de decomposição do revestimento orgânico. A última etapa pode ser característica das espécies quimissorvidas que sofreram polimerização durante a decomposição, o que pode ser confirmado pelo perfil da curva de DTA.

iii) O pico exotérmico em 620°C para os sólidos PS03Ox3-AO e PS04N1-AO e em 560°C para o sólido PA01Ox7-AO podem ser devidos à transição de fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (GNANAPRAKASH et al., 2006), como já discutido anteriormente para os outros sólidos sintetizados.

Os valores dos percentuais de perda de massa obtidos das curvas termogravimétricas encontram-se na tabela 3.7, com os quais calculou-se os coeficientes de revestimento, tabela 3.8. O coeficiente de revestimento estimado para o sólido PA01Ox7-AO indicou que a superfície das partículas está recoberta com aproximadamente uma monocamada de ácido oleico.

**Tabela 3.7.** Perda de massa para os sólidos PS03Ox3-AO, PA01Ox7-AO e PS04N1-AO.

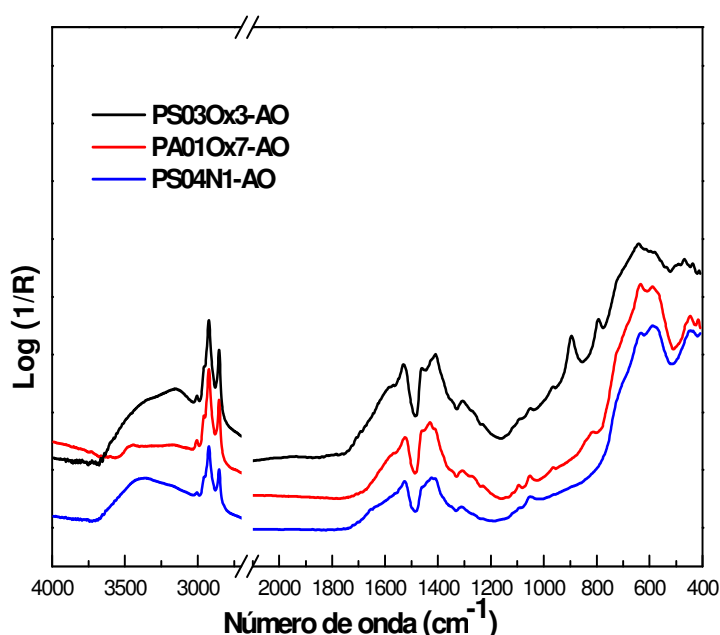
Sólido	Perda de massa (%)			
	Evento 1 25 – 200°C	Evento 2 200 – 430°C	Evento 3 340 – 690°C	Evento 4 550 – 1000°C
PS03Ox3-AO	3,8	23,9	-	-
PA01Ox7-AO	1,5	14,6		
PS04N1-AO	4,7	5,4	10,9	8,4

**Tabela 3.8.** Coeficiente de revestimento ( $\xi$ ) para os sólidos PS03Ox3-AO, PA01Ox7-AO e PS04N1-AO.

Sólido	$(\xi)/ \text{AO.nm}^{-2}$		
	$\xi_p$	$\xi_c$	$\xi_t$
PS03Ox3-AO	-	2,9	2,9
PA01Ox7-AO	-	3,2	3,2
PS04N1-AO	1,2	1,7	2,9

$\xi_p$  e  $\xi_c$  são os coeficientes de revestimento do tipo fisissorvido e quimissorvido, respectivamente;  $\xi_t = \xi_p + \xi_c$

Nos espectros de infravermelho, figura 3.11, observa-se que a intensidade do estiramento  $\nu$  (C=O) em  $1717\text{ cm}^{-1}$  é muito baixa, o que pode indicar que o oleato fisissorvido no sólido PS04N1-AO está na forma de carboxilato de amônio. A presença das bandas de estiramentos  $(\text{COO}^-)_{\text{as}}$  e  $(\text{COO}^-)_{\text{s}}$  na região de  $1532\text{ cm}^{-1}$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, indica que em todos os sólidos há oleato coordenado aos íons ferro da superfície das nanopartículas.



**figura 3.11.** Espectros de infravermelho dos sólidos PS03Ox3-AO, PA01Ox7-AO e PS04N1-AO.

### 3.3. Estudo da estabilidade coloidal dos fluidos.

O estudo da estabilidade coloidal foi feito acompanhando-se a turbidez do fluido ou sedimentação de partículas por inspeção visual e por medidas de diâmetro hidrodinâmico.

Os fluidos MF-01P, MF-01N1, MF-01N2, MF-01Ox1, MF-01Ox3 e MF-01Ox7 tiveram a estabilidade coloidal avaliada por medidas do diâmetro hidrodinâmico ( $D_h$ ) com base nos resultados de espalhamento dinâmico de luz. Verificou-se uma maior estabilidade dos fluidos que apresentaram menor teor de espécies fisissorvidas. Os valores de  $D_h$  (Tabela 3.9) sugerem que durante o procedimento de revestimento com AO do sólido PS01N1

houve a formação de agregados, o que explica o baixo coeficiente de revestimento observado para a amostra PS01N1-AO e o alto valor de  $D_h$  para o fluido MF-01N1. Os demais fluidos apresentaram  $D_h$  pequenos, mas também sedimentaram após cerca de dois meses de estocagem em condições ambiente, exceto o fluido MF-01Ox3 que permanece estável no período de observação de 22 meses.

**Tabela 3.9.** Diâmetro hidrodinâmico ( $D_h$ ) e fração volumétrica para os fluidos do lote MF-01 em óleo Nujol logo após preparação.

<b>Fluido</b>	<b><math>V_{part}/V_{fluido}</math> (%)</b>	<b>Diâmetro Hidrodinâmico (nm)</b>
MF-01P	0,0079	13,2
MF-01N1	0,0086	222,0
MF-01N2	0,0082	23,6
MF-01Ox1	0,0076	19,4
MF-01Ox3	0,0079	16,2
MF-01Ox7	0,0088	23,8

Os fluidos do lote MF-02 tiveram a estabilidade coloidal analisada em função dos diâmetros hidrodinâmicos, os quais foram medidos a cada 3 dias para as amostras aquecidas e a cada 7 dias para as amostras mantidas à temperatura ambiente. As amostras que apresentaram separação de fase visual foram consideradas instáveis e o valor do diâmetro hidrodinâmico deixou de ser acompanhado. Na tabela 3.10 encontram-se o tempo de estabilidade e o diâmetro hidrodinâmico dos fluidos estáveis no período de observação de seis meses.

Nos fluidos do lote MF-02, os altos valores de diâmetro hidrodinâmico para as amostras MF02PH5, são consequência da presença de espécies fisissorvidas em excesso nas nanopartículas revestidas em pH 5. Esse excesso de espécies fisissorvidas, como mostrou o espectro de infravermelho do sólido PS02Ox3-AO5 apresentado e discutido no item 3.2.2, pode ter contribuído para desestabilização do fluido pelo mecanismo de depleção. Os outros fatores que influenciaram na estabilidade dos fluidos serão discutidos no item 3.3.1.

**Tabela 3.10.** Valores iniciais e finais de diâmetro hidrodinâmico ( $D_h$ ) e tempo de estabilidade para os fluidos do lote MF-02 diluídos em óleo naftênico, aquecidos e não aquecidos.

Fluido	$V_{part}/V_{fluido}$ (%)	$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	Diâmetro Hidrodinâmico (nm)		Tempo de estabilidade
			Inicial	Final	
MF-02 (não aquecidos)					
MF02PH510x	0,026	42	1060	-	3 dias
MF02PH610x	0,027	42	44	48	Estável**
MF02PH710x	0,027	42	42	52	Estável**
MF02PH810x	0,027	42	42	72	Estável**
MF02PH5100x	0,0026	42	550	-	1 dia
MF02PH6100x	0,0027	42	46	44	Estável**
MF02PH7100x	0,0027	42	40	42	Estável**
MF02PH8100x	0,0027	42	40	44	Estável**
MF-02 (aquecidos)					
MF02PH510xΔ	0,026	42	200	-	6 dias
MF02PH610xΔ	0,027	42	44	-	45 dias*
MF02PH710xΔ	0,027	42	42	-	45 dias*
MF02PH810xΔ	0,027	42	42	-	45 dias*
MF02PH5100xΔ	0,0026	42	200	-	6 dias
MF02PH6100xΔ	0,0027	42	46	-	11 dias*
MF02PH7100xΔ	0,0027	42	40	-	11 dias*
MF02PH8100xΔ	0,0027	42	40	-	11 dias*

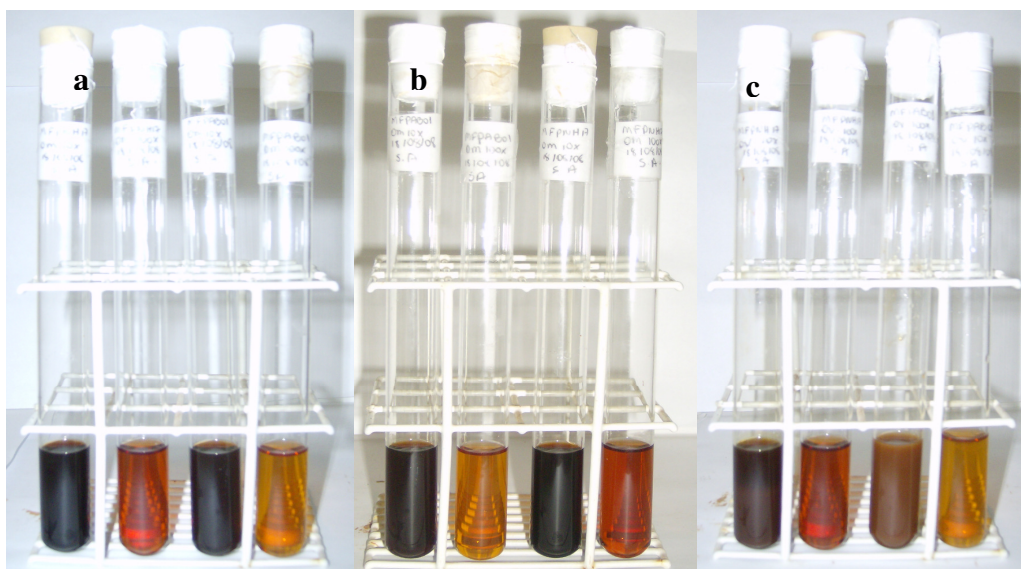
\* - sedimentou após cessar aquecimento

\*\* - estável no período de observação de 6 meses

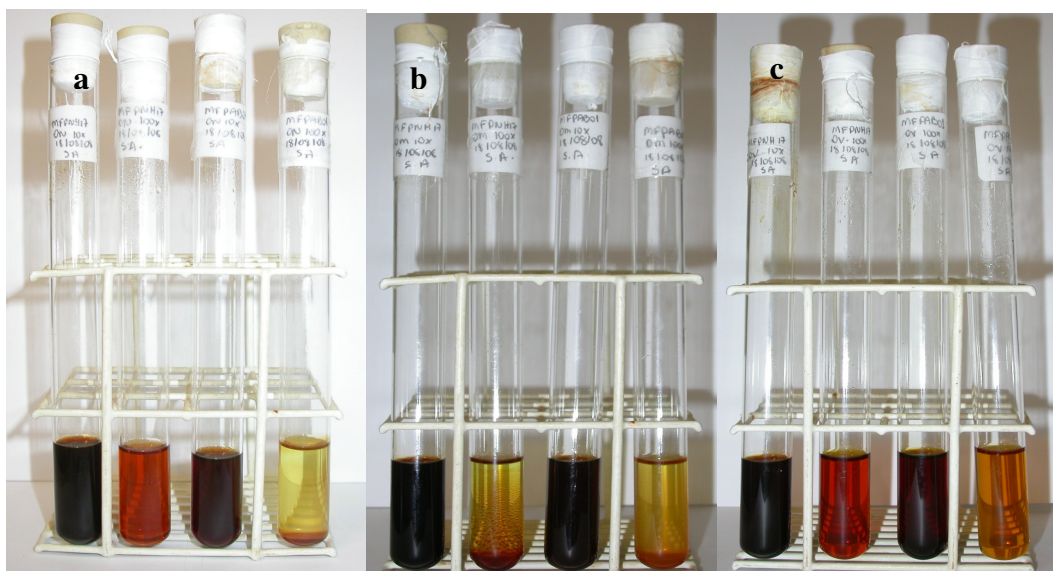
As amostras dos lotes MF-03 e MF-04 tiveram a estabilidade coloidal avaliada em função do diluente (tipo de óleo), do tempo de aquecimento e da diluição. Nestas amostras foi feito um envelhecimento acelerado baseado na relação de Arrhenius que corresponde a um tempo de 6 anos e dois meses a 90 °C (SEGAL et al., 1999b).

As amostras diluídas em óleo isolante naftênico e parafínico foram as primeiras que perderam a estabilidade em função do aquecimento, enquanto que as demais que não sofreram aquecimento (figura 3.12) continuaram estáveis durante o período de observação (6 meses) (figura 3.13), com exceção das amostras MF04n100, MF03p100 e MF04p100. Para as amostras submetidas a aquecimento, a perda de estabilidade seguiu a ordem de diluição: primeiro as mais diluídas e depois as mais concentradas, na seqüência MF03p100Δ, MF04p100Δ, MF03n100Δ, MF04n100Δ, MF03n10Δ, MF04n10Δ MF03p10Δ e MF04p10Δ. Os valores de diâmetro

hidrodinâmico e o tempo de estabilidade dos fluidos dos lotes MF-03 e MF-04, encontram-se na tabela 3.11.



**figura 3.12.** Fluidos magnéticos após serem preparados, da esquerda para a direita, fluidos diluídos 10 vezes e 100 vezes: a) MF-03 e MF-04 em óleo naftênico; b) MF-04 e MF-03 em óleo parafínico; C) MF-03 e MF-04 em óleo vegetal.



**figura 3.13.** Fluidos magnéticos não aquecidos após 6 meses de estocagem, da esquerda para a direita, fluidos diluídos 10 vezes e 100 vezes: a) MF-03 e MF-04 em óleo naftênico; b) MF-03 e MF-04 em óleo parafínico; C) MF-03 e MF-04 em óleo vegetal.

**Tabela 3.11.** Valores iniciais e finais de diâmetro hidrodinâmico ( $D_h$ ) e tempo de estabilidade para os fluidos dos lotes MF-03 e MF-04 diluídos nos óleos naftênico, parafínico e vegetal, aquecidos e não aquecidos.

Fluidos	$V_{part}/V_{fluido}$ (%)	Dispersante	Diâmetro Hidrodinâmico (nm)		Tempo de estabilidade
			Inicial	Final	
MF-03 (não aquecidos)					
MF03n10	0,094	Óleo naftênico	32	36	Estável**
MF03p10	0,094	Óleo parafínico	30	30	Estável**
MF03v10	0,094	Óleo vegetal	328	76	Estável***
MF03n100	0,0094	Óleo naftênico	30	30	Estável**
MF03p100	0,0094	Óleo parafínico	30	28	5 meses**
MF03v100	0,0094	Óleo vegetal	122	60	Estável***
MF-03 (aquecidos)					
MF03n10Δ	0,094	Óleo naftênico	32	-	25 dias
MF03p10Δ	0,094	Óleo parafínico	40	-	25 dias
MF03v10Δ	0,094	Óleo vegetal	144	134	Estável*
MF03n100Δ	0,0094	Óleo naftênico	32	-	17 dias
MF03p100Δ	0,0094	Óleo parafínico	30	-	10 dias
MF03v100Δ	0,0094	Óleo vegetal	150	64	Estável*
MF-04 (não aquecidos)					
MF04n10	0,047	Óleo naftênico	22	20	Estável**
MF04p10	0,047	Óleo parafínico	22	22	Estável**
MF04v10	0,047	Óleo vegetal	536	42	Estável***
MF04n100	0,0047	Óleo naftênico	20	-	60 dias
MF04p100	0,0047	Óleo parafínico	20	20	5 meses**
MF04v100	0,0047	Óleo vegetal	222	44	Estável***
MF-04 (aquecidos)					
MF04n10Δ	0,047	Óleo naftênico	22	-	35 dias
MF04p10Δ	0,047	Óleo parafínico	20	-	25 dias
MF04v10Δ	0,047	Óleo vegetal	278	112	Estável*
MF04n100Δ	0,0047	Óleo naftênico	24	-	25 dias
MF04p100Δ	0,0047	Óleo parafínico	20	-	10 dias
MF04v100Δ	0,0047	Óleo vegetal	126	90	Estável*

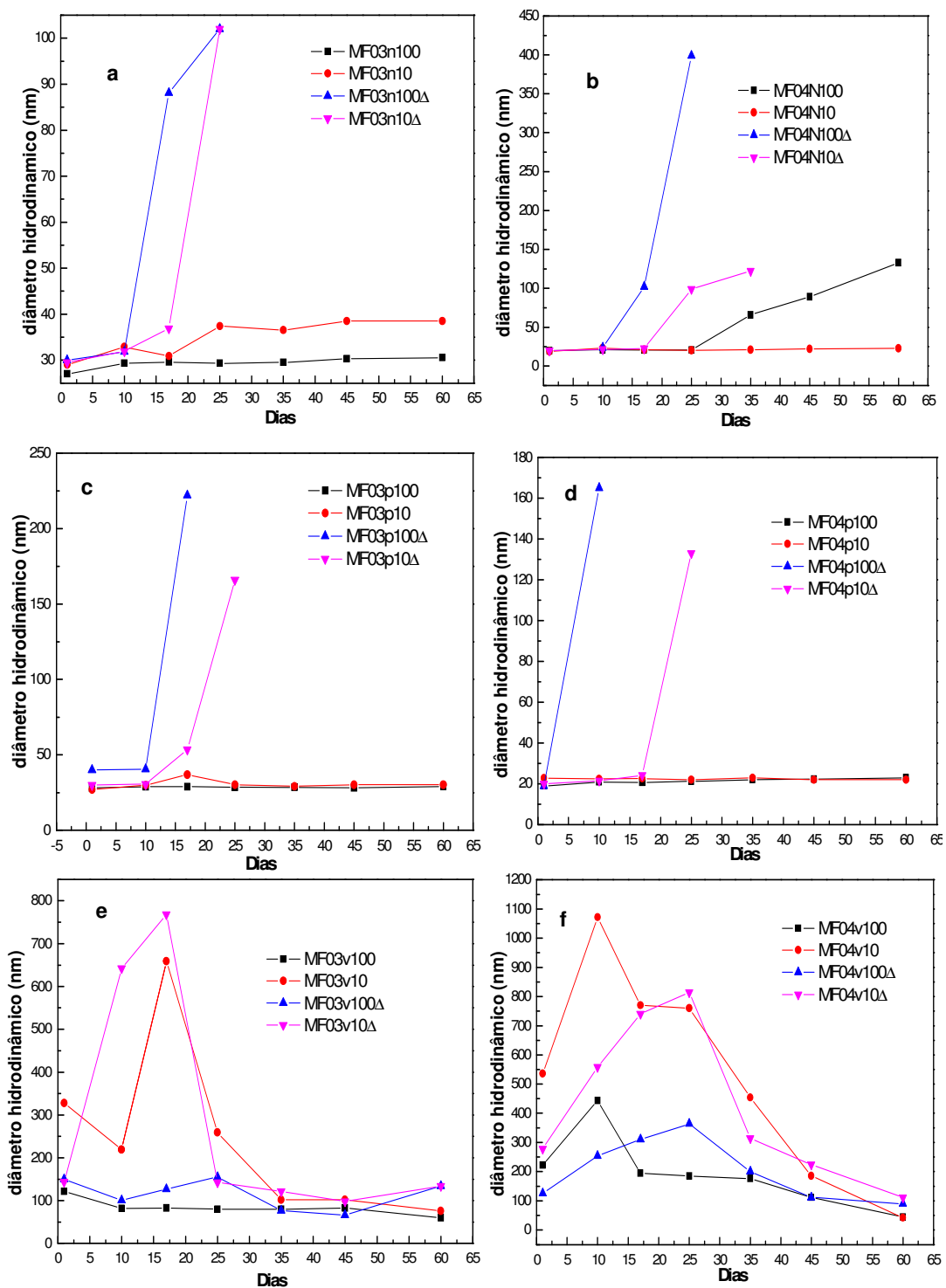
\* - Envelhecimento acelerado pela temperatura, correspondendo a 6 anos e 2 meses.

\*\* - estável no período de observação de 6 meses.

\*\*\* - estável no período de observação de 4 meses, apresentando redução gradativa nos valores de raio hidrodinâmico com o tempo.

As amostras que foram dispersas em óleo vegetal apresentaram um comportamento diferente visto que seu diâmetro hidrodinâmico decresceu em função do tempo (figura 3.14). O decréscimo foi mais rápido para as amostras diluídas e aquecidas, enquanto que as amostras concentradas inicialmente apresentaram sedimentos que desapareceram com o passar do tempo. Após o aquecimento acelerado todas as amostras em óleo naftênico

e parafínico sedimentaram. As amostras em óleo vegetal permaneceram estáveis, mas apresentaram mudança de cor, do alaranjado para o preto.



**figura 3.14.** Variação do diâmetro hidrodinâmico,  $D_h$ , com o tempo para os fluidos diluídos em função do tempo de aquecimento e do tipo de meio dispersante: a) MF-03 e b) MF-04 em óleo naftênico; c) MF-03 e d) MF-04 em óleo parafínico; e) MF-03 e f) MF-04 em óleo vegetal.

Os valores de diâmetro hidrodinâmico dos lotes MF-03 e MF-04 mostram que o comportamento da estabilidade coloidal quando as partículas estão dispersas em óleo mineral, tanto parafínico como naftênico, sofre influência do aquecimento e da diluição.

Os fluidos do lote MF-05 foram avaliados somente pela observação visual da sedimentação. Os resultados de estabilidade coloidal para esses fluidos encontram-se na tabela 3.12 para a avaliação dos efeitos da diluição, do teor de água e do aquecimento e na tabela 3.13 para a avaliação do efeito da adição de ácido oleico.

**Tabela 3.12.** Estabilidade dos fluidos do lote MF-05 em óleo parafínico em função da fração volumétrica de nanopartículas, teor de água e aquecimento.

Fluido	$V_{\text{part}}/V_{\text{fluido}}$ (%)	Teor de água ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Tempo de estabilidade
MF-05 Não aquecidos			
MF05-A	0,065	21	Estável por 3 anos
MF05-A500	0,065	500	Estável 3 por anos
MF05-B	0,026	21	Estável por 3 anos
MF05-B500	0,026	500	Estável por 3 anos
MF05-C	0,013	21	Sedimentou após 2 anos
MF05-C500	0,013	500	Sedimentou após 73 dias
MF05-D	0,0065	21	Sedimentou após 39 dias
MF05-D500	0,0065	500	Sedimentou após 26 dias
MF-05 Aquecidos			
MF05-A $\Delta$	0,065	21	Sedimentou após 180 dias
MF05-A $\Delta$ 500	0,065	500	Sedimentou após 60 dias
MF05-B $\Delta$	0,026	21	Sedimentou após 168
MF05-B $\Delta$ 500	0,026	500	Sedimentou após 13 dias
MF05-C $\Delta$	0,013	21	Sedimentou após 166 dias
MF05-C $\Delta$ 500	0,013	500	Sedimentou após 3 dias
MF05-D $\Delta$	0,0065	21	Sedimentou após 60 dias
MF05-D500 $\Delta$	0,0065	500	Sedimentou após 3 dias

**Tabela 3.13.** Estabilidade dos fluidos do lote MF-05 em óleo parafínico em função dos teores de água e ácido oleico.

Fluido	$V_{part}/V_{fluido}$ (%)	Teor de Água (mg L <sup>-1</sup> )	Teor de Ácido Oleico (mg L <sup>-1</sup> )	Tempo de estabilidade*
MF05-E	0,013	21	0	Estável por 160 dias
MF05-F	0,013	500	0	Sedimentou após 3 dias
MF05-G	0,013	21	100	Sedimentou após 7 dias
MF05-H	0,013	500	100	Sedimentou após 3 dias
MF05-I	0,013	21	1000	Sedimentou após 3 dias
MF05-J	0,013	500	1000	Sedimentou após 3 dias
MF05-K	0,013	21	10000	Sedimentou após 3 dias
MF05-L	0,013	500	10000	Sedimentou após 40 dias

\* - após cessar o aquecimento que foi de 90°C durante 30 dias

Neste estudo verifica-se a influencia da diluição, aquecimento, teor de água e adição de ácido oleico, na estabilidade dos fluidos. Observou-se que a diluição favorece a sedimentação dos fluidos, já que fluidos diluídos sedimentaram em intervalos de tempo menores. Quando se compara fluidos com a mesma fração volumétrica verifica-se que o aquecimento acelera a sedimentação. Os fluidos com maior teor de água também sedimentaram antes que os fluidos que apresentaram menores teores de água. Já a adição de ácido oleico não foi efetiva na estabilização dos fluidos, pelo contrario, o excesso de ácido oleico favoreceu a desestabilização dos fluidos mesmo quando estes apresentaram menor teor de água.

### 3.3.1. Considerações finais sobre o estudo da estabilidade coloidal.

A diluição foi um dos fatores que mais influenciou a estabilidade dos fluidos, pois neste procedimento há uma diminuição da razão entre espécies de ácido oleico ligadas à superfície das partículas e as espécies solubilizadas que se desorvem da superfície. Esta diminuição favorece a desorção das espécies ligadas no sentido de restabelecer o equilíbrio e resulta na desestabilização dos fluidos por diminuição do coeficiente de revestimento (DUBOIS et al., 1999). Além da desestabilização causada pela diminuição no grau de revestimento, as moléculas livres podem induzir a floculação por depleção e favorecer a atração entre partículas devido à remoção do solvente da zona de interação entre elas por mecanismos osmóticos (MYER, 1999).

O aquecimento também influenciou a estabilidade dos fluidos com exceção daqueles diluídos em óleo vegetal. Neste caso, a desestabilização ocorre devido à diminuição das interações entre as moléculas do solvente (meio dispersante) e as cadeias do revestimento orgânico. Quando o fluido é aquecido, as moléculas do solvente aumentam seu volume livre de maneira semelhante ao que acontece com um gás, devido à maior agitação térmica. Por outro lado, as cadeias do revestimento orgânico por estarem ligadas à superfície das nanopartículas tem um aumento no volume livre bem menor (HUNTER, 1986). Em consequência disso a camada de proteção diminui, pois nesta temperatura o solvente passa a interagir menos com as cadeias do revestimento, ou seja, ele passa a ser um “solvente ruim”, levando a um decréscimo na camada de proteção, possibilitando a floculação (MYERS, 1999). Esta diferença no volume livre pode se manifestar com mais ênfase durante o resfriamento até a temperatura ambiente (HUNTER, 1986), portanto fluidos que são resfriados depois de aquecidos apresentam diminuição em sua entropia total, sendo mais suscetíveis à sedimentação.

A influência do teor de água na estabilidade dos fluidos, verificada nos fluidos do lote MF-05 indica que o aumento no teor de água é crucial na estabilidade dos fluidos. McGow e colaboradores (1967) mostrou que a presença de pequenas quantidades de água em líquidos hidrofóbicos altera significativamente as força de atração entre superfícies hidrofóbicas e solventes hidrofóbicos. Isto ocorre devido à adsorção preferencial da água na superfície das nanopartículas que interrompe o ordenamento molecular do solvente nas camadas mais próximas à superfície reduzindo a camada de solvatação e permitindo a aproximação das nanopartículas (ISRAELACHVILI, 1991). Um aumento do teor de água nos fluidos durante a retirada de alíquotas para as análises pode também ser responsável pela perda da estabilidade coloidal nos fluidos aquecidos, visto que estes apresentam maior capacidade de solubilizar água quando aquecidos (DU et al., 2001), o que também pode ter ocorrido com os fluidos MF04n100, MF03p100 e MP04p100, causando a sua sedimentação. Entretanto, o teor de água não foi monitorado nos fluidos diluídos.

A adição de ácido oleico estudada nos fluidos do lote MF-05 evidenciou o efeito da desestabilização por depleção (COSGROVE, 2005). A estabilidade foi inversamente proporcional ao teor de ácido oleico adicionado, nos fluidos de baixo teor de água. O excesso de moléculas de ácido oleico livre pode ter gerado um gradiente de potencial químico que induziu a saída de solvente do espaço entre partículas, favorecendo a agregação. Quando os fluidos apresentaram teor de água elevado, as moléculas de ácido oleico livre aumentaram o tempo de estabilidade dos fluidos, embora não tenham impedido a desestabilização dos mesmos.

As amostras em óleo vegetal apresentaram comportamento diferente. As amostras mais concentradas quando diluídas em óleo vegetal apresentaram separação de fase que desapareceu com o tempo (figura 3.12c e figura 3.13c), como pode ser observado pelo acompanhamento do diâmetro hidrodinâmico (figura 3.14e e 3.14f). Este comportamento sugere que a solvatação das cadeias presentes na superfície das nanopartículas pelo óleo vegetal é mais lenta provavelmente devido à maior viscosidade do óleo vegetal em comparação a dos óleos isolantes minerais, uma vez que a dispersão é acelerada pelo aumento na temperatura (ISRAELACHVILI, 1991). O aquecimento pode estar favorecendo o enfraquecimento das interações entre as cadeias do óleo vegetal e também aumentando o volume livre na camada de revestimento das nanopartículas devido ao acréscimo na agitação térmica do sistema, facilitando a ocorrência de interações entre o óleo vegetal e as cadeias do revestimento. Apesar de mais lenta, a solvatação do revestimento orgânico pelo óleo vegetal aparenta ser mais efetiva quando comparada aos óleos naftênico e parafínico. Outra possibilidade é que esteja ocorrendo a polimerização do óleo vegetal na superfície das nanopartículas catalisada pela presença de ferro (WEXLER, 1964). Esta hipótese é reforçada pela observação de que os fluidos mais concentrados quando aquecidos em temperaturas superiores a 150°C tiveram a viscosidade aumentada até a formação de um gel. Esta possível polimerização do óleo vegetal sobre a superfície das nanopartículas pode ser o motivo da alta estabilidade dos fluidos diluídos em óleo vegetal e

também da dificuldade em se extrair as nanopartículas dispersas em óleo vegetal para caracterização.

A estabilidade dos fluidos quando diluídos em óleo vegetal possibilita a utilização de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de óxido de ferro em transformadores de alta tensão. O ganho de estabilidade dos fluidos quando diluídos em óleo vegetal possibilita a sua utilização como solvente, ou como pré-diluyente. Outra característica importante dos fluidos diluído em óleo vegetal foi a impossibilidade de separar as nanopartículas mecanicamente. Os fluidos diluídos após serem centrifugados por 3 horas a 15000 rpm e a temperatura de 5°C, redispersaram apenas com aumento da temperatura até aproximadamente 25°C . O fluidos diluídos em óleo vegetal também não perderam a estabilidade com a adição de solventes ruins; não tendo sido possível separar as nanopartículas dispersas no óleo vegetal.

#### **4. CONCLUSÃO.**

A variação nas condições de preparação de maghemita, tais como o método empregado para oxidação da magnetita e o tempo de oxidação com oxigênio produziram nanopartículas cujas superfícies apresentaram diferentes afinidades por oleatos e, conseqüentemente, diferentes coeficientes de revestimento. A quantidade relativa de oleatos quimissorvidos e fisissorvidos na superfície das nanopartículas apresentou também uma relação com a estabilidade dos fluidos magnéticos produzidos com estas partículas.

O estudo da adsorção de ácido oleico em nanopartículas de maghemita em função do pH do meio mostrou que a adsorção é satisfatória em pH de 6 a 8, não havendo diferenças significativas nos coeficientes de revestimento.

Os resultados do estudo da estabilidade coloidal mostraram que quando os fluidos magnéticos concentrados são diluídos em óleo mineral Nujol, parafínico e naftênico, fatores como a fração volumétrica, temperatura de aquecimento e teor de água afetam fortemente a estabilidade da dispersão, diminuindo a possibilidade de aplicação dos mesmos, particularmente para baixas frações volumétricas e temperaturas acima da ambiente.

Os fluidos magnéticos diluídos em óleo vegetal apresentaram alta estabilidade em baixas concentrações e não perderam estabilidade no experimento de envelhecimento acelerado. Portanto, dentre os sistemas estudados, o fluido magnético constituído de nanopartículas de maghemita recobertas com ácido oleico e dispersas em óleo vegetal seria o mais promissor para utilização em transformadores de alta voltagem.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

ALEXIOU, C.; JURGONS, R.; SCHMID, R.; HILPERT, A.; BERGEMANN, C.; PARAK, F.; IRO, H. In vitro and in vivo investigation of targeted chemotherapy with magnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, p. 389-393, 2005.

ANGOVE, M. J.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B. The influence of temperature on the adsorption of mellitic acid onto goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 296, p. 30-40, 2006.

BARCLAY, J. A. Use of a ferrofluid as the heat-exchange fluid in a magnetic refrigerator. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 4, p.2887-2894, Apr. 1982.

BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, p. R15-R42, 2002.

BELIN, T.; GUINGUE-MILLOT, N.; CAILLOT, T.; AYMES, D.; NIEPCE, J.C. Influence of grain size, oxygen stoichiometry, and synthesis conditions on the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vacancies ordering and lattice parameters. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 163, p. 459-465, 2002.

BELLAMY, L.J. **The Infrared Spectra of Complex Molecules**, 3<sup>rd</sup> ed. Canada: Chapman and Hall, 1975.

BIGGIS, S. SCALES, P. J.; LEONG, Y. K.; HEALY, T. W. Effects of citrate adsorption on the interactions between zirconia surfaces. **Journal of Chemical Society Faraday Transactions**, v. 91, n. 17, p. 2921-2928, 1995.

CANNON, G. S.; WAVERLY LIGHT AND POWER (USA). **Soybean based transformer oil and transmission line fluid**. US 6245726 B1, 9 Aug. 1999, 12 Jun. 2001.

CLAESSON, E. M.; MEHENDALE, N. C.; GEBBINK, R. J. M. K.; KOTEN, G.; PHILIPSE, A. P. Magnetic silica colloids for catalysis. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 311, p. 41-45, 2007.

COSGROVE, T. **Colloid Science: Principles, Methods and Applications**. 1<sup>st</sup> ed, Bristol: Blackwell Publishing, 2005.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**, 2<sup>nd</sup> ed, Canada: Addison-Wesley 1774, 1978.

DE CUYPER M.; JONIAU M. Mechanistic aspect of the adsorption of phospholipids onto lauric acid stabilized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocolloids. **Langmuir**, v. 7, p. 647-653, 1991.

DHOKE, S. K.; PALRAJ, S.; MARUTHAN, K.; SELVARAJ, M. Preparation and characterization of heat-resistant interpenetrating polymer network (IPN). **Progress in Organic Coatings**, v. 59, p. 21-27, 2007.

DI MARCO, M.; GUILBERT, I.; PROT, M.; ROBIC, C.; COUVREUR, P.; DUBERNET, C. Colloidal stability of ultrasmall superparamagnetic iron oxide (USPIO) particles with different coating. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 331, p. 197-203, 2007.

DU, Y.; MAMISHEC, A. V.; LESIEUTRE, B. C.; ZAHN, M.; KANG, S. H. Moisture Solubility for differently conditioned transformer oils. **IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 8, n. 5, Oct. 2001.

DUBOIS, E.; CABUIL, V.; BOUÉ, F.; PERZYNSKI, R. Structural analogy between aqueous and oil magnetic fluids. **Journal of Chemical Physics**, v. 111, n.15, p. 7147-7160, 15 Oct. 1999.

EASTMAN, J. A.; CHOI, S. U. S.; LI, S.; YU, W.; THOMPSON, L. J. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluidos containing cooper nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 6, p.718-720, Feb. 2001.

EVERET, D. H. **Basic Principles of Colloid Science**, 1<sup>st</sup> ed., Cambridge: Royal Society of Chemistry Paperbacks, 1988.

EWIJK, G. A.; VROEGE, G. J.; PHILIPSE, A. P. Convenient preparation methods for magnetic colloids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 201, p. 31-33, 1999.

GNANAPRASKASH, G.; AYYAPPAN, S.; JAYAKUMAR, T.; PHILIP, J.; RAJ, B. Magnetic nanoparticles with enhanced  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase transition temperature. **Nanotechnology**, v 17, p. 5851-5857, 2006.

GNANAPRASKASH, G.; PHILIP, J.; JAYAKUMAR, T.; RAJ, B. Effect of digestion time and alkali addition rate on physical properties of magnetite nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 7978-7986, 2007a.

GNANAPRASKASH, G.; MAHADEVAN, S.; JAYAKUMAR, T.; KALYANASUNDARAM, P.; PHILIP, J.; RAJ, B. Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formations of magnetite nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v 103, p. 168-175, 2007b.

GOODWIN, S.; PETERSON, C.; HOH, C.; BITTNER, C. Targeting and retention of magnetic targeted carries (MTCs) enhancing intra-arterial chemotherapy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 194, p. 132-139, 1999.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, p. 3995-4201, 2005.

HATCH, A.; KAMHOLZ, A. E.; HOLMAN, G.; YAGER, P.; BÖHRINGER, K. F. A ferrofluidic magnetic micropump. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 10, n. 2, p. 215-221, Jun. 2001.

HATHAWAY, D. B. Use of ferrofluid in moving-coil loudspeakers. **DB-Sound Engineering Magazine**, v. 13, p. 42-44, 1979.

HERGT, R.; ANDRÄ, W.; D'AMBLY, C. G.; HILGER, I.; KAISER, W. A.; RICHTER, U.; SCHMIDT, H. G. Physical limits of hyperthermia using magnetite fine particles. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 34, n. 5, p 3745-3754, Sep. 1998.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry** 3<sup>rd</sup> ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1997.

HOLLAND, T. J. B.; REDFERN, S. A. T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostic. **Mineralogical Magazine**, v. 61, p. 65-77, 1997.

HUKE, B.; LÜKE, M. Magnetic properties of colloidal suspensions of interacting magnetic particles. **Reports on Progress in Physics**, v. 67, p. 1731-1786, 2004.

HUNTER, R. J. **Foundations of colloid science**. Oxford, UK: Clarendon Press, 1986.

HYEON, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. **Chemical Communications**, p. 927-934, 2003.

ISRAELACHVILI, J. **Intermolecular and Surface Forces**. 2<sup>nd</sup> ed, London: Elsevier Academic Press, 1991.

JANA, S.; SALEHI-KHOJIN, A.; ZHONG, W. H. Enhancement of fluid thermal conductivity by addition of single and hybrid nano-additives. **Thermochemica Acta**, v. 462, p.45-55, 2007.

JEFFERY, G.H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R.C. **VOGEL Análise Química Quantitativa**, 5<sup>a</sup> edição, Rio de Janeiro: editora JC, 1992.

JORGENSEN, J. E.; MOSEGAARD, L.; THOMSEN, L. E.; JENSEN, T. R.; HANSON, J. C. Formation of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and vacancy ordering: an in situ X-ray powder diffraction study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 180-185, 2007.

KAISER, R.; MISKOLCZY, G. Some application of ferrofluid magnetic colloids. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. mag-6, n. 3, p. 694-698, Sep. 1970.

KANG, Y. S.; RISBUD, S.; RABOLT, J. F.; STROEVE, P. Synthesis and characterizations of nanometer-size Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 2209-2211, 1996.

KANICKY, J. R.; SHAH, D. O. Effect of degree, type, and position of unsaturation on the pKa of long-chain fatty acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 256, p. 201-207, 2002.

KEBLINSKI, P.; PHILIPOT, S. R.; CHOI, S. U. S.; EASTMAN, J. A. Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids). **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 45, p. 855-863, 2002.

KLOKKENBURG, M.; HILHORST, J.; ERNE, B. H. Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane solutions of oleic acid and oleylamine. **Vibrational Spectroscopy**, v. 43, p. 243-248, 2007.

KODAMA, R. Magnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, p. 359-372, 1999.

KORELEV, V. V.; AREFYEV, I., M.; RAMAZANOVA, A. G. The magnetocaloric effect of superfine magnets. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, i. 3, p. 691-695, 2008.

LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodisperse hydrosols. **Journal of American Chemical Society**, v. 72, n. 11, p. 4847-4854, Nov. 1950.

LANGE, A. Thermomagnetic convection of magnetic fluids in a cylindrical geometry. **Physics of Fluids**, v. 14, p.2059-2064, Jul 2002.

LOPEZ-LOPEZ, M. T.; DURÁN, J. D. G.; DELGADO, A. V.; GONZÁLEZ-CABALLERO, F. Stability and magnetic characterization of oleate-covered magnetite ferrofluids in different nonpolar carriers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, p. 144-151, 2005.

MA, H. B.; WILSON, C.; BORGMEYER, B.; PARK, K.; YU, Q.; CHOI, S. U. S.; TIRUMALA, M. Effect of nanofluid on the heat transport capability in an oscillating heat pipe. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 143116-1-3, 2006.

MALVERN INSTRUMENTS LTD. **Zetasizer nano series user manual**. Malvern Instruments, 2005.

MASSART, R.; AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE (France). **Magnetic fluids and process for obtaining them**. US 4329241, 10 Jul. 1980, 11 May. 1982.

MCGOWN, D. N. L.; PARFIT, G. D. Stability of non-aqueous dispersion. 6. influence of water on dispersion of rutile in aerosol of *o*+*p*-xylene solutions. **Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift für Polymere**, v. 220, p. 56-58, 1967.

MCINTOSH, C. M.; ESPOSITO, E. A.; BOAL, A. K.; SIMARD, J. M.; MARTIN, C. T.; ROTELLO, V. M. Inhibition of DNA transcription using cationic mixed monolayer protected gold clusters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 7626-7629, 2001.

MORAIS, P. C.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; SILVA, L. P.; AZEVEDO, R. B.; SILVA, A. M. L.; LIMA, E. C. D. Synthesis and characterizations of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, p. 37-34, 2001.

MYERS, D. **Surfaces, interfaces, and colloids: Principles and applications**, 2<sup>nd</sup> ed., New York: John Wiley & Sons, 1999.

NAKAMOTO, K.; **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**, 4<sup>th</sup> ed., New York: John Wiley & Sons, 1986.

NAKATSUKA, K.; JAYADEVAN, B.; NEVEU, S.; KOGANEZAWA, H. The magnetic fluid for heat transfer applications. **Journal of magnetism and Magnetic Materials**, v. 252, p. 360-362, 2002.

ODENBACH, S. Ferrofluids - magnetically controlled suspensions. **Colloids and Surfaces A**, v. 217, p. 171-178, 2003.

ODENBACH, S. Recent progress in magnetic fluid research. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. R1135-R1150, 2004.

PANKHURST, Q. A.; CONNOLLY, J.; JONES, S. K.; DOBSON, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, p. R167-R181, 2003.

PAPELL, S. S.; NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION (USA). **Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles**. US 3215572, 9 Oct. 1963, 2 Nov. 1965.

PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. **Applied Colloid and Surface Chemistry**, 1<sup>st</sup>.ed., West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder diffraction and structural characterization of materials**. 1<sup>st</sup> ed., New York: Spring Science + Business Media, Inc, 2005.

RAJ, K.; MOSKOWITZ, B.; CASCIARI, R. Advances in ferrofluid technology. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 149, p. 174-180, 1995.

ROSENSWEIG, R.E. **Ferrohydrodynamics**. 1<sup>st</sup> .ed., New York: Dover, 1985.

ROSENSWEIG, R. E. Magnetic Fluids. **Annual Reviews Fluid Mechanic**, v. 19, p. 437-463, 1987.

ROUDNER, E. Size matters: why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, v. 35, i. 7, p. 583-592, 2006.

SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**, 4<sup>th</sup> ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.

SARTORATTO, P. P. C.; NETO, A. V. S.; LIMA, E. C. D.; RODRIGUES de SÁ, A. L. C.; MORAIS, P. C. Preparation and electrical properties of oil-based magnetic fluids, **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 10q917 1-3, 2005.

SCHÜTH, F.; SALABAS, E. L.; LU, A. H. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie**, v. 46, p. 1222-1244, 2007.

SEGAL, V. ABB POWER T&D COMPANY INC. (USA). **Colloids insulating and cooling fluid**, US 5863455, 14, Jul. 1997, 26 Jan. 1999a.

SEGAL, V.; NATTRASS, D.; RAJ, K.; LEONARD, D. Accelerated thermal aging of petroleum-based ferrofluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 201, p. 70-72, 1999b.

SEGAL, V.; RABINOVICH, A.; NATTRASS, D.; RAJ, K.; NUNES, A. Experimental study of magnetic colloid fluids behavior in power transformers. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 215-216, p. 513-515, 2000.

SHEN, L.; LAIBINIS, P. E.; HATTON, T. A. Bilayer surfactant stabilized magnetic fluids: synthesis and interactions at interfaces. **Langmuir**, v. 15, p. 447-453, 1999.

SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia de materiais**, 1<sup>a</sup> edição , Alfragide, Portugal: McGraw-Hill, 1998

SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; DEPEYROT, J.; da SILVA, G. J.; LARA, M. C. F. L. New electric double-layered magnetic based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 1168-1175, 2001.

TADMOR, R.; ROSENSWEIG, R. E.; FREY, J.; KLEIN, J. Resolving the puzzle of ferrofluid dispersants. **Langmuir**, v. 16, p. 9117-9120, 2000.

TAKAFUJI, M.; IDE, S.; IHARA, H.; XU, Z. Preparation of poly(1-vinylimidazole)-grafted magnetic nanoparticles and application for removal of metal ions. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 1977-1983, 2004.

TANG, J.; MYERS, M.; BOSNICK, K. A.; BRUS, L. E. Magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals: spectroscopic observation of aqueous oxidation kinetics. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 7501-7506, 2003.

TARTAJ, P.; MORALES, M. P.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; GONZÁLEZ-CARREÑO, T.; SERNA, C. J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, p. R182-R197, 2003.

VERWEY, E. J.; HAAYAMAN, P. W.; ROMEIJN, F. C. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. **The Journal of Chemical Physics**, v. 15, n. 4, p.181-187, Apr. 1947.

VAYSSIERES, L. On the thermodynamic stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solution. **International Journal of Nanotechnology**, v. 2, n. 4, p. 441-439, 2005.

WALDRON, R. D. Infrared Spectra of Ferrites. **Physical Review**, v. 99, n. 6, p.1727-1735, sep. 1955.

WENDLANDT, W. W. M. **Thermal Analysis**, 3<sup>rd</sup> ed., New York: John Willey & Sons, 1986.

WEXLER, H. Polymerization of drying oils. **Chemical Reviews**, v. 64, n. 6, p. 591-611, 24 Nov. 1964.

WILLIAMS, R. A.; MALSKY H. Some experience using a ferrofluid against a liquid. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. mag-16, n. 2, p.379-381, Mar. 1980.

WILLIS, A. L.; TURRO, N. J.; O'BRIEN, S. Spectroscopic characterizations of surface of iron oxide nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 5970-5975, 2005.

ZBORIL, R.; BAKANDRITSOS, A.; MASHLAN, M.; TZITZIOS, V.; DALLAS, P.; TRAPALIS, Ch.; PETRIDIS, D. One-step solid state synthesis of capped  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystallites. **Nanotechnology**, v. 19, p. 0956021-0956028, 2008.

ZINS, D.; CABUIL, V.; MASSART, R. New aqueous magnetic fluids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 83, p. 217-232, 1999.