

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**INTERAÇÕES DE SISTEMAS NANOESTRUTURADOS DE
ZIRCÔNIA/ÁCIDO OLEICO EM DIFERENTES SOLVENTES
ORGÂNICOS**

WILLIAM ALBERTO LEONEL FERREIRA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite

*** bolsista CNPQ**

São Carlos

2017



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato William Alberto Leonel Ferreira, realizada em 27/10/2017:

Prof. Dr. Edson Roberto Leite
UFSCar

Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo
UFSCar

Prof. Dr. Jefferson Bettini
CNPEM

DEDICATÓRIA

*Dedico essa dissertação às três mulheres mais importantes de minha vida,
Eliana, Lourdes e Zilda.*

*Elas me ensinaram sobre humildade, paciência e dedicação, valores que me
permitem vislumbrar um futuro cada dia melhor, construído inicialmente em meu
interior e refletido em meu trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, pelo constante apoio durante todas as etapas de minha vida.

Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite, pela oportunidade, as discussões e todos os ensinamentos provenientes em sua presença.

Ao Dr. Bruno R. Lima, pelos diálogos e reflexões diárias que fizeram parte de minha formação pessoal e profissional.

Aos co-fundadores da nChemi Engenharia de Materiais, Dr. Bruno R. Lima, Dr. Tiago de Góes Conti e Lucas Leite, pelas conversas, os desafios profissionais propostos, a companhia e a confiança.

Ao programa de pós-graduação em química (PPGQ) da UFSCar e às agências de fomento FAPESP, CAPES e CNPq.

Aos amigos do grupo do Prof. Edson R. Leite, do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, do Departamento de Química e de toda a Universidade Federal de São Carlos pelo ambiente criativo e amigável ao qual sempre convivi.

A todos os amigos que dividiram um pouco de sua vida comigo. A longa trajetória até essa escrita torna inviável, e até mesmo arriscado a omitir, todos os nomes aos quais tenho profunda gratidão.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Principais técnicas de caracterização do núcleo e do raio hidrodinâmico de um nanocristal funcionalizado.....	2
Figura 1.2 – Representação da diminuição do gradiente de velocidade de um líquido a partir da dispersão de energia por uma partícula não rotacional (Partícula A) e uma partícula rotacional (Partícula B).....	4
Figura 3.1.1 – Diagrama representando os cinco estágios do processo de nucleação e crescimento de um nanocristal em função de seu raio e da energia livre de Gibbs da reação.....	12
Figura 3.2.1 – Mistura de dois gramas de NC _f em um grama de tolueno e a formação de uma solução coloidal. A olho nu não é possível observar a turbidez característica da formação de aglomerados e precipitados.....	14
Figura 3.2.2 – Representação do estado coloidal a partir da observação visual. O frasco 1 apresenta um estado coloidal de baixa floculação. Os frascos 2 e 4 mostram um estado coloidal disperso. O frasco 3 evidencia um estado de alta floculação.....	16
Figura 3.4.1 – Representação de uma fatia de um líquido que sofre uma tensão de cisalhamento τ e conseqüentemente uma taxa de deformação $\dot{\gamma}$	19
Figura 3.4.2 – Comportamento de fluídos Newtonianos e formas de comportamento não-Newtoniano (pseudoplástico e dilatante).....	20
Figura 4.1 – Microscopia eletrônica de transmissão de nanocristais de ZrO ₂ funcionalizados com ácido oleico e sua distância intercristalina (d) dependente do solvente ao qual foi depositado. a) deposição em clorofórmio, d = 7,6 nm. b) deposição em tolueno, d = 8,2 nm. c) deposição em hexano, d = 8,7 nm.....	27
Figura 4.2 – <i>Cross section</i> do par nanocristalino e a influência das moléculas de solvente na desestabilização de agregados. a) em clorofórmio, onde as moléculas de solvente são mostradas em amarelo. b) no vácuo.....	28
Figura 4.3 – Descrição da dinâmica da capa orgânica de nanocristais funcionalizados em relação a forma do nanocristal, taxa de secagem, temperatura e a solubilidade do ligante.....	29

Figura 6.1 – Esquema das caracterizações utilizadas no trabalho e os parâmetros a serem observados com cada técnica.....	35
Figura 6.1.1 – Difratoograma da fase monoclinica do nanocristal de ZrO ₂	36
Figura 6.1.2 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do nanocristal de ZrO ₂ funcionalizado com ácido oleico. a) Observação da homogeneidade e não formação de agregados. b) e c) Nanocristais com razão de aspecto aproximada a um esferoide prolato, representado pela figura d.....	37
Figura 6.1.3 – Histogramas da contagem do tamanho dos nanocristais de ZrO ₂ a partir de seu raio menor (a) $1,9 \pm 0,6$ nm e seu raio maior (c) $2,5 \pm 1,1$ nm.....	38
Figura 6.1.4 – Análise termogravimétrica do nanocristal de ZrO ₂ funcionalizado com ácido oleico.....	39
Figura 6.1.5 – Espectroscopia na região do infravermelho do nanocristal de ZrO ₂ funcionalizado com ácido oleico (NCf).....	41
Figura 6.2.1 – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível das misturas de NC _f e AO puro nos solventes hexano e tolueno.....	43
Figura 6.2.2 – Proximidade das cadeias orgânicas na superfície do nanocristal (representada em amarelo), tornando possível a ressonância das ligações π do AO e a maior absorção na região UV-Vis.....	45
Figura 6.2.3 – Densidade relativa (ρ_r) em função da concentração de NC _f nos solventes hexano, clorofórmio e tolueno.....	46
Figura 6.2.4 – Densidade relativa (ρ_r) em função da concentração de NC _f e de ácido oleico (AO) nos solventes hexano e tolueno.....	47
Figura 6.2.5 – Viscosidade relativa (η_r) pela concentração de NC _f nos solventes hexano, tolueno e clorofórmio.....	48
Figura 6.2.6 – Viscosidade relativa (η_r) em função da concentração de NC _f e de AO nos solventes hexano e tolueno.....	48
Figura 6.2.7 – Medidas de densidade e cálculos de densidade teórica para a mistura do solvente com o núcleo de ZrO ₂ , com o ácido oleico e com o NCf.....	53

- Figura 6.2.8 – Viscosidade relativa em relação a fração volumétrica das misturas de NC_f e AO nos solventes hexano, tolueno e clorofórmio, junto à linha que representa o comportamento de partículas em solução que seguem o modelo de Einstein.....54
- Figura 6.2.9 – Padrão 2D do espalhamento de raios X em baixo ângulo nos solventes hexano e tolueno.....55
- Figura 6.2.8 – Função do logaritmo da densidade de contagens pelo ângulo 2θ das soluções de NC_f em hexano e tolueno.....56
- Figura 6.2.9 – Histograma da função $p(r)$ em função do raio do NC_f nos solventes hexano e tolueno.....57
- Figura 6.2.10 – Histograma dos valores do raio hidrodinâmico do NC_f nos solventes hexano, tolueno e clorofórmio.....59
- Figura 6.2.11 – Visão geral do NC_f em relação ao seu volume nos solventes hexano, tolueno e clorofórmio. 61

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.2.1 – Fases de um sistema coloidal e sua nomenclatura descritiva.....	15
Tabela 3.4.1 – Os tipos de viscosidade em relação aos parâmetros utilizados para o cálculo.....	22
Tabela 6.2.1 – Valores de viscosidade intrínseca $[\eta]$ obtidos a partir do <i>fit</i> polinomial dos valores de viscosidade relativa em função da concentração de NC _f	49
Tabela 6.2.2 – Valores da fração volumétrica (Φ) de NC _f em função de sua concentração nos solventes hexano, tolueno e clorofórmio.....	50
Tabela 6.2.3 – Valores de R_h para o NC _f nos solventes hexano, tolueno e clorofórmio.....	51
Tabela 6.2.4 – Valores de R_h para o ácido oleico puro nos solventes tolueno e hexano.....	52
Tabela 6.2.5 – Valores médios do raio de giro (R_g) e raio hidrodinâmico (R_h) obtidos pelo espalhamento de raios X em baixo ângulo e tratados a partir do software GNOM.....	57
Tabela 6.1.10 – Valores do raio hidrodinâmico obtidos pela caracterização utilizando o espalhamento dinâmico de luz.....	59
Tabela 6.2.7 – Resumo dos valores de R_h obtidos pela caracterização do NC _f com as técnicas de viscosidade, SAXS e DLS.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AO – Ácido oleico.

DLS – Espalhamento dinâmico de luz.

FT-IR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

K_h – Coeficiente de Huggins.

MM – Massa molar.

NC – Nanocristal (núcleo do NC_f).

NC_f – Nanocristal funcionalizado.

NP – Nanopartícula (se referindo à qualquer partícula na escala nanométrica, sendo cristalina ou não).

R_a – Raio menor do núcleo do nanocristal de ZrO₂.

R_c – Raio maior do núcleo do nanocristal de ZrO₂.

R_g – Raio de giro.

R_h – Raio hidrodinâmico.

SAXS – Espalhamento de raios X em baixo ângulo.

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão.

TGA – Análise termogravimétrica.

V_i – Volume de um dos constituintes de uma mistura.

V_t – Soma do volume de todos os constituintes de uma mistura.

V_h – Volume hidrodinâmico.

Φ – Fração volumétrica.

ρ – Densidade

η – Viscosidade dinâmica.

η_r – Viscosidade relativa.

η_{sp} – Viscosidade específica.

$[\eta]$ – Viscosidade intrínseca.

RESUMO

INTERAÇÕES DE SISTEMAS NANOESTRUTURADOS DE ZIRCÔNIA/ÁCIDO OLEICO EM DIFERENTES SOLVENTES ORGÂNICOS: As novas tecnologias em desenvolvimento demandam materiais com propriedades especiais, os nanocristais funcionalizados representam os blocos de construção para essas tecnologias. Esse projeto visa o estudo de nanocristais de ZrO_2 funcionalizados com ácido oleico (AO) chamados de NC_f em dispersões nos solventes hexano, tolueno e clorofórmio. Em estudos anteriores, foi observado a mudança da conformação das moléculas na superfície (chamada de capa orgânica) com o solvente, a afinidade da capa orgânica permite que ela inche, caso tenha alta afinidade ou contraia, caso seja baixa. Esses estudos foram realizados com imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). O estudo em soluções é desafiador devido à dificuldade da caracterização em relação ao tamanho nanométrico e ao caráter híbrido do nanomaterial. Buscando contornar essas dificuldades, foram utilizadas medidas de densidade e viscosidade das dispersões de NC_f nas concentrações 1×10^{-3} , 5×10^{-3} , 1×10^{-2} , 5×10^{-2} e 10^{-1} g.ml⁻¹ em triplicata. O núcleo do NC_f foi caracterizado por TEM como um esferoide de raio maior $2,5 \pm 1,1$ nm e raio menor $1,9 \pm 0,6$ nm, difração de raios X com fase monoclinica e carga orgânica de 35% em massa identificada por análise termogravimétrica. A partir das medidas viscosimétricas foi obtido a viscosidade intrínseca do NC_f nos solventes citados utilizando a equação empírica de potências. Foi então possível aproximar o NC_f a uma molécula utilizando o modelo molecular de viscosidade de Einstein e encontrar o raio hidrodinâmico (R_h) com valores de $4,2 \pm 0,1$ nm para o hexano, $4,1 \pm 0,2$ nm para o tolueno e $4,0 \pm 0,2$ nm para o clorofórmio. Esses valores de R_h foram comparados às técnicas de caracterização, espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) e espalhamento dinâmico de luz (DLS). Os valores de R_h pelo SAXS foram de $4,2 \pm 0,1$ nm para o NC_f em hexano e $4,0 \pm 0,1$ nm em tolueno, não possuindo contagens em clorofórmio devido a alta absorção de raios X pelo solvente. No DLS os valores encontrados foram $7,0 \pm 0,1$ nm para a dispersão em hexano, $4,9 \pm 1,5$ nm para o tolueno e $3,5 \pm 0,3$ nm para o clorofórmio. Houve uma concordância dos dados, mostrando o sucesso da aproximação do nanocristal a uma molécula e da caracterização viscosimétrica. Foi observado a importância da capa orgânica no comportamento do NC_f , essa que

representa mais de 85% do volume e é responsável pela alta dispersividade dos nanocristais mesmo em elevadas frações em massa (misturas de 80% em massa de NC_f) denotando um comportamento de solução coloidal. A síntese em uma etapa em ácido oleico se mostrou reproduzível, o que permitiu a elaboração desse projeto que utilizou mais de 20 g de NC_f , quantidade considerada como ultra-alta escala para esse tipo de nanomaterial. As propriedades únicas desse NC_f juntos ao entendimento de seu comportamento e a síntese em alta escala descrevem um nanomaterial com potencial para aplicações industriais.

Palavras-chave: Nanocristal funcionalizado. Nanopartícula. Zircônia. Ácido oleico. Fração volumétrica. Viscosidade. Viscosidade intrínseca. Modelo de Einstein.

Abstract

INTERACTIONS OF NANOSTRUCTURED ZIRCÔNIA/OLEIC ACID SYSTEMS IN DIFFERENT ORGANIC SOLVENTS: The promising technologies to modify the future, demands materials with special properties. The functionalized nanocrystals represents the building blocks that can leverage these technologies. This project aims at the study of ZrO_2 nanocrystals of oleic acid functionalized (AO) called NC_f in dispersions in three different solvents, hexane, toluene and chloroform. In previous studies, it has been observed that the organic layer can modify the conformation of the molecules on the surface (the organic layer) depending on the solvent, the affinity allows it to swell, if it has high affinity or contracts, if the affinity is low. These studies were performed with transmission electron microscopy (TEM). However, the direct study in solutions is challenging due to the difficulty of the characterization of this system in relation to the nanometric size and the hybrid character of the nanomaterial. In order to overcome these difficulties, density and viscosity measurements of the NC_f dispersions were used at concentrations. 1×10^{-3} , 5×10^{-3} , 1×10^{-2} , 5×10^{-2} and 1×10^{-1} g.ml⁻¹ in triplicate. The nucleus of the NC_f was characterized by TEM as a spheroid of larger radius $2.5 \pm 1,1$ nm and a smaller radius of $1.9 \pm 0,6$ nm, X-ray diffraction with monoclinic phase and organic load of 35% identified by thermogravimetric analysis. From the viscosimetric measurements, the intrinsic viscosity of the NC_f was obtained in the solvents cited using the empirical power equation. With the intrinsic viscosity it was possible to approximate the NC_f to a molecule using the Einstein molecular viscosity model and find the hydrodynamic radius (R_h) with values of 4.2 ± 0.1 nm for hexane, 4.1 ± 0.2 nm for toluene and 4.0 ± 0.2 nm for chloroform. These R_h values were compared to nanostructure characterization techniques, low angle X-ray scattering (SAXS) and dynamic light scattering (DLS). The SAXS values were 4.2 ± 0.1 nm for the NC_f in hexane and 4.0 ± 0.1 nm in toluene, not having counts in chloroform due to high X-ray absorption by the solvent. With DLS the values found were 7.0 ± 0.1 nm for the hexane dispersion, 4.9 ± 1.5 nm for the toluene and 3.5 ± 0.3 nm for the chloroform. There was excellent agreement of the data showing the success of the approach of the nanocrystal to a molecule and the viscosimetric characterization. It was observed the importance of the organic layer in the NC_f behavior, which represents more than 85% of the volume

and is responsible for the high dispersivity of nanocrystals even in high mass fractions (mixture of 80% by mass of NC_f in dispersions using toluene). The one-step synthesis in oleic acid showed excellent reproducibility, which allowed the elaboration of this project that used more than 20 g of NC_f , an amount considered as ultra-high scale for this type of nanomaterial. The unique properties of this NC_f together with the detailed understanding of its behavior in solutions and high-scale synthesis denote a nanomaterial with potential for various industrial applications.

Keywords: Functionalized nanocrystal. Nanoparticle. Zirconia. Oleic Acid. Volume fraction. Viscosity. Intrinsic viscosity. Einstein model.

Sumário

1 Introdução.....	1
2 Objetivos e originalidade.....	6
3 Conceitos Fundamentais.....	8
3.1 Nanopartículas, nanocristais e nanocristais funcionalizados.....	8
3.2 Sistema coloidal.....	13
3.3 Ligantes de superfície.....	17
3.4 Viscosidade.....	19
4 Revisão bibliográfica.....	24
5 Procedimentos experimentais.....	31
5.1 Síntese de Nanocristais de ZrO ₂	31
5.2 Caracterizações.....	31
5.2.1 Difração de Raios X.....	31
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	32
5.2.3 Análise Termogravimétrica.....	32
5.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	32
5.2.5 Ensaio de densidade e viscosidade.....	32
5.2.6 Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo.....	33
5.2.7 Espalhamento Dinâmico de Luz.....	34
5.2.8 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível.....	34
6 Resultados e Discussões.....	35
6.1 Nanocristais de ZrO ₂	35
6.2 Dispersões.....	42
7 Considerações Finais.....	62
8 Referências bibliográficas.....	63
Apêndice – Medidas de densidade e viscosidade.....	67

1 Introdução

A palestra de Richard Feynman "*There's a Plenty of Room at the Bottom*"¹ combinava previsões sobre o futuro da ciência e uma lista de desejos sobre acontecimentos que seriam importantes para o desenvolvimento tecnológico², a eloquência deste pesquisador desafiou cientistas a buscarem soluções no mundo microscópico. Ao realizarem as previsões de Feynman, sua resposta aos realizadores consistia em mais um estímulo, "você certamente realizaram as minhas ideias, no entanto, podemos ir além?"³ Atualmente a ciência se encontra muito além, desde as técnicas de caracterização a nível atômico, tais como as microscopias de tunelamento, transmissão e força atômica, ao processamento de nanomateriais com propriedades únicas, tais como as estruturas automontadas⁴, células solares⁵, sensores⁶ e nanoestruturas com aplicações biológicas⁷, constituindo uma nova categoria de materiais, chamada de materiais funcionais⁸. Os materiais funcionais possuem propriedades particulares, buscando cumprir funções tais como superparamagnetismo, semicondutores, ferroeletricidade e etc, além das propriedades, o interesse em relação a facilidade de aplicação e processamento é requisitado para o amplo uso. Uma classe intrigante de materiais funcionais são os chamados nanocristais funcionalizados (NC_f), onde o núcleo é constituído de nanocristais (NC) inorgânicos revestidos de uma capa orgânica, esse ancoramento de moléculas orgânicas na superfície gera blocos de construção híbridos e com múltiplas funcionalidades^{9,10}. Devido à heterogeneidade do NC_f e suas dimensões nanométricas, o estudo experimental da superfície desses materiais é complexo, atualmente não existe uma técnica que possa reconstruir a capa orgânica a nível atômico, ao invés disso, o procedimento utilizado é o de reunir informações sobre a ligação NC-ligante, interações entre a superfície do ligante e o ambiente em torno¹¹, utilizando uma sucessão de técnicas tais como as especificadas no item 4.2.

Ao entrarmos no campo dos sistemas coloidais dos NC_f , os desafios são ampliados pois, dependendo do solvente, pH, temperatura e outros parâmetros físico-químicos, a capa orgânica varia sua conformação, podendo contrair ou inchar. A compreensão destas conformações pode contribuir com a consolidação da nanotecnologia na atuação como blocos de construção para superestruturas e novos

materiais funcionais¹². Devido à variação da conformação do NC_f depender do meio, o parâmetro chave utilizado para a caracterização é o chamado raio hidrodinâmico (R_h). Portanto, a caracterização do R_h é fundamental para aplicações de NC_f em soluções e para o estudo do comportamento da capa orgânica. As principais técnicas utilizadas para a caracterização do R_h são ilustradas na FIGURA 1.1.

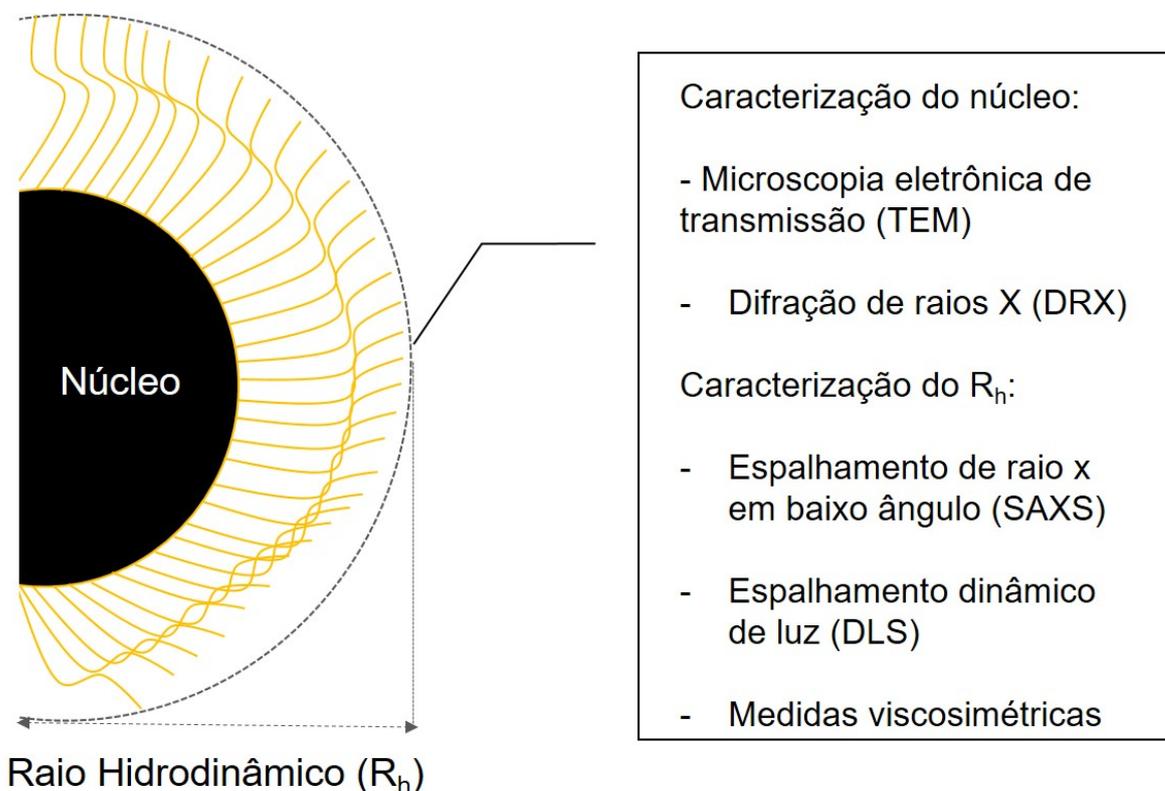


FIGURA 1.1 – Principais técnicas de caracterização do núcleo e do raio hidrodinâmico de um nanocristal funcionalizado.

Para um estudo mais aprofundado sobre a interação do NC_f com o meio em torno, dois parâmetros são necessários, a densidade da dispersão coloidal e a sua fração volumétrica. A densidade (ρ) da dispersão coloidal representa a razão entre a massa e o volume total de solução¹³, a densidade varia com a concentração de NC_f e, a partir das densidades teóricas da capa orgânica e do núcleo do nanocristal (Equação 1), é possível estudar qual é o componente dominante no comportamento da solução. Em relação a interação do NC_f com o solvente, a

variação da conformação em relação ao inchamento e a contração dos ligantes de superfície podem ser analisados em função da fração volumétrica (Φ), definida segundo a IUPAC¹⁴ como o volume de um constituinte de uma mistura (V_i) dividido pela soma dos volumes de todos os constituintes antes da mistura (V_t) (Equação 2). Em tese, a fração volumétrica indica a diferença entre o volume do NC_f seco e em solução.

$$\rho_{teórico} = \rho_A \cdot \phi_A + \rho_B \cdot \phi_B \quad (\text{Equação 1})$$

Onde ρ_A é a densidade do componente A (núcleo de ZrO₂ ou o ácido oleico que é componente da capa orgânica), ρ_b a densidade do solvente, ϕ_A a fração volumétrica do componente A e ϕ_b a fração volumétrica do solvente B ($\phi_b = 1 - \phi_a$).

$$\phi_i = \frac{V_i}{\sum_t V_t} \quad (\text{Equação 2})$$

Os parâmetros fundamentais aos estudos dos nanocristais híbridos (densidade e fração volumétrica) possuem caráter reológico, todavia, as técnicas de caracterização utilizadas para a obtenção do R_h (FIGURA 1.1) são originadas do espalhamento de radiação eletromagnética. Esses contrapontos geram uma pergunta instigante: como estudar o sistema coloidal e os nanocristais funcionalizados em solução, de modo a obter diretamente a densidade e fração volumétrica dos constituintes? A resposta a essa questão é encontrada em uma teoria conhecida, todavia cunhada utilizando um sistema distinto, a teoria foi proposta por Albert Einstein em 1911.

A primeira teoria molecular de viscosidade para dispersões foi publicada por Einstein em 1906 e corrigida pelo mesmo em 1911¹⁵, se baseia no fato de que uma partícula aumenta a viscosidade do líquido puro pelo efeito no padrão de fluxo, como representado na FIGURA 1.2. Nessa figura, as setas representam o gradiente de velocidade do fluxo de um fluido Newtoniano (explanado no item 3.4). Esse fluxo é mais lento próximo à parede do recipiente, devido ao atrito, e aumenta gradualmente até chegar a um máximo. Ao adicionar uma partícula, os dois efeitos mais simples que ocorrem são^{16,17}: Uma partícula não rotacional interrompe várias camadas do líquido em movimento (Partícula A), desde que a partícula por hipótese não rotacione, isto deve deixar o fluido mais lento, então as camadas atrás da

partícula devem ter a mesma velocidade da partícula em si e o gradiente geral de velocidade é reduzido. De outro modo, pode-se considerar que a partícula é induzida à rotação (Partícula B), neste caso uma parte da energia que mantém o líquido fluindo é dispersada na partícula, causando a rotação. Em ambos os casos a presença da partícula aumenta a viscosidade do fluido.

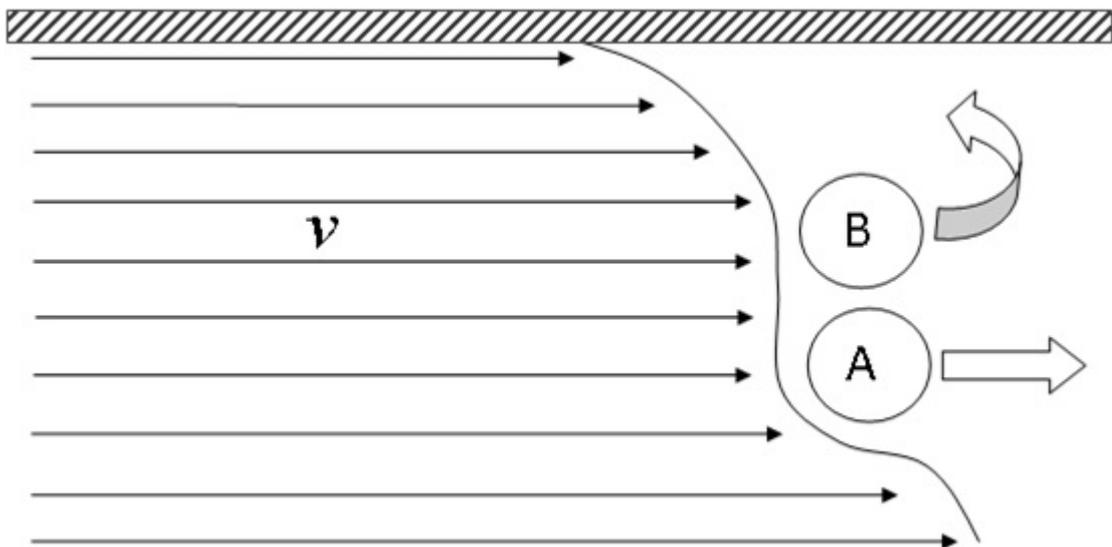


FIGURA 1.2 – Representação da diminuição do gradiente de velocidade de um líquido a partir da dispersão de energia por uma partícula não rotacional (Partícula A) e uma partícula rotacional (Partícula B).

A partir da consideração sobre o aumento da viscosidade com a adição de partículas, espera-se que este efeito seja acentuado com o aumento da concentração (c), este fator pode ser descrito em termos de uma equação de potências¹⁶:

$$\eta = A + Bc + Cc^2 + \dots \quad (\text{Equação 3})$$

Onde η representa a viscosidade dinâmica do fluido (explicitado na seção 3.4) e os termos A, B e C são constantes com valores a serem determinados. A medida que a concentração diminui até zero, a viscosidade tende à do líquido puro, portanto $A = \eta_0$. As constantes B e C tendem a variar em relação ao tamanho, forma e interação dos dispersantes com o solvente. Desta forma, é possível calcular o tamanho de partículas e moléculas em um fluido com uma técnica de natureza reológica.

O foco desse trabalho compreende o estudo do NC_f aproximando-o a uma partícula única, com o intuito de calcular a fração volumétrica e consequentemente o R_h nos solventes hexano, tolueno e clorofórmio utilizando a técnica viscosimétrica, os solventes foram escolhidos devido a boa dispersibilidade dos NC_f, a variação da polaridade e do ambiente químico, sendo possível observar a variação da conformação e a dinâmica da capa orgânica. Essa caracterização parte do pressuposto e de estudos iniciais sobre a variação do tamanho do NC_f em diferentes solventes e as possíveis aplicações do dinamismo da capa orgânica, *vide* item 4. Para validação do método utilizado, o R_h calculado é comparado com as técnicas usuais de caracterização que são o espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) e espalhamento dinâmico de luz (DLS).

2 Objetivos e originalidade

A originalidade desse trabalho pode ser dividida em dois campos. O primeiro é relativo à caracterização dos NC_f . O modelo viscosimétrico é amplamente utilizado para o cálculo de R_h de moléculas de poliméricas, todavia a consideração do nanocristal sendo aproximado a uma molécula e a abordagem viscosimétrica para esse sistema é nova e, até o nosso conhecimento, sendo analisada pela primeira vez nesse trabalho. Essa abordagem é possibilitada pois a síntese utilizada para a produção dos NC_f é reprodutível, com capacidade de produção de altas quantidades de nanocristais com homogeneidade de tamanho e forma. Outro aspecto que assegura a aproximação é a alta estabilidade do NC_f em solventes orgânicos, existem soluções preparadas em 2014 com esse NC_f em tolueno que continuam estáveis, sem indício de precipitação, mesmo com a evaporação do solvente o produto é um sólido transparente, em nenhum dos casos há a formação de precipitado. O segundo campo de originalidade reside no estudo do comportamento do sistema híbrido de NC_f em solvente orgânico a partir da fração volumétrica e da densidade (fatores possibilitados pelo tipo de caracterização utilizada), estes dados podem auxiliar a elucidação desses novos sistemas que possuem grandes perspectivas tecnológicas.

Os principais objetivos deste trabalho são descritos abaixo:

- Sintetizar nanocristais de ZrO_2 a partir do método de decomposição térmica em ácido oleico (AO), com a obtenção de nanocristais de ZrO_2 funcionalizados com ácido oleico (NC_f) para a dispersão estável em solventes orgânicos.

- Realizar ensaios de densidade e viscosidade dos NC_f em hexano, tolueno e clorofórmio em triplicata. Obter a viscosidade intrínseca e calcular o R_h do NC_f e sua fração volumétrica.

- Compreender o comportamento do NC_f nos solventes orgânicos em função das medidas de densidade e viscosidade e do parâmetro calculado da fração volumétrica.

3 Conceitos Fundamentais

3.1 Nanopartículas, nanocristais e nanocristais funcionalizados

Existe um desafio inerente em estudar os sistemas nanométricos devido a nossa intuição sobre a física predominante nos sistemas macroscópicos. Muitos efeitos físicos que são desprezíveis na macroescala começam a dominar nas escalas micro e nano. Isso ocorre pois, na escala macro, o volume de um objeto é grande comparado e as propriedades relacionadas ao volume dominam o comportamento, como por exemplo a massa e a inércia. À medida que a escala é diminuída, os efeitos de superfície tendem a dominar, como exemplo a velocidade de dissipação de energia, que é proporcional à área superficial e fica mais acentuada em relação à capacidade de reservar energia dentro de si (dentro de seu volume). A partir disso, as forças superficiais se tornam importantes à medida que a quantidade de superfície exposta por unidade de volume se torna grande. Similarmente, os efeitos brownianos se tornam mais proeminentes pois a velocidade de colisões de um objeto (propriedade atribuída à superfície) se tornam maiores do que a inércia (propriedade atribuída ao volume)¹⁸.

Muitos materiais podem ser reduzidos à escala nanométrica e dentre as nanopartículas (NP_s) que são os materiais com propriedades distintas do material *bulk*, existem materiais não cristalinos (ex: polímeros amorfos e vidros) e cristalinos (ex: óxidos inorgânicos e metais), esses materiais de estrutura cristalina são chamados de nanocristais (NC). Muitos livros e referências tratam nanopartículas e nanocristais como sinônimos, no entanto, para este trabalho o termo nanocristal é diferenciado para enfatizar a rede cristalina organizada pelos átomos em estruturas tão pequenas.

Como consequência das peculiares propriedades dos materiais nanométricos, a síntese de nanopartículas está em constante desenvolvimento para permitir o controle da matéria no nível nano. Este estágio é alcançado a partir do conhecimento dos mecanismos de formação e estabilidade das nanopartículas em sistemas microheterogêneos com íons inorgânicos e ligantes orgânicos ou surfactantes. Devido à importância da compreensão de mecanismos, é importante

salientar os aspectos termodinâmicos e cinéticos relacionados à síntese de nanopartículas^{9,19}.

– Considerações termodinâmicas: A força motriz para a cristalização pode ser avaliada em função da variação do potencial químico $\Delta\mu$, onde uma substância A depende da diferença ($\Delta\mu$) entre o potencial químico (μ_A) de A nas fases em solução e na fase sólida.

$$\Delta\mu = \mu_{A,sólido} - \mu_{A,solução} = RT \ln \frac{a_{A,soluçãosat}}{a_{A,solução}}$$

(Equação 4)

Um valor de $\Delta\mu > 0$ significa que a atividade das moléculas de A na solução saturada em equilíbrio com a fase A puro é maior do que na solução dispersa, isto significa que a solução manterá estado disperso. Se $\Delta\mu < 0$, uma parte de A formará uma fase sólida se movendo pela solução até que $\Delta\mu = 0$ e as condições de equilíbrio dinâmico entre as fases de A líquido e sólido sejam realizadas. Levando em conta a explicação acima, a equação que relaciona a atividade, concentração (C), e coeficiente de atividade (γ) é escrita abaixo:

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{C_{A,soluçãosat} \gamma_{A,soluçãosat}}{C_{A,solução} \gamma_{A,solução}} = -RT \ln \frac{S \gamma_{A,solução}}{\gamma_{A,soluçãosat}} \quad (\text{Equação 5})$$

É possível enfatizar os termos energéticos (ΔH) e entrópicos, nesse caso estruturais (S), tais como os fatores que controlam o processo de cristalização, a partir da Equação 6:

$$\Delta\mu = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{Equação 6})$$

A dependência de $\Delta\mu$ com a pressão e temperatura e as relações entre solubilidade dos solutos iônicos e não iônicos sob o olhar dos coeficientes de atividade da fase sólida e líquida podem ser avaliados por outras equações termodinâmicas. Essas equações e suas explicações detalhadas não serão especificadas aqui, todavia são especificadas em livros de cristalização e crescimento de nanocristais, tais como o livro de LEITE e RIBEIRO⁹.

- Considerações cinéticas¹⁹: Após o limite de solubilidade uma molécula começa a nuclear e crescer, após a formação de um núcleo a etapa de cristalização

ocorre rapidamente devido à presença de uma fase sólida que fornece sítios de ligação para outras moléculas crescerem. Considerando este caso, existem três fatores que controlam a velocidade do processo:

- I. Chegada de espécies à superfície da fase sólida (e vice-versa) por difusão térmica, correntes de convecção ou agitação mecânica.
- II. A área ou a natureza da fase sólida exposta na solução.
- III. A velocidade de incorporação dos precursores à rede cristalina.

A nível molecular, a principal força motriz desses processos é a difusão Browniana de espécies que permite os choques entre as moléculas. Devido a isso, a propriedade termodinâmica a ser considerada é a energia livre de formação de um núcleo constituído por N moléculas (ΔG_f), dado por:

$$\Delta G_f = N \Delta \mu + \Delta G_s \quad (\text{Equação 7})$$

O termo $N \Delta \mu$ leva em conta a força motriz para a formação de um agregado, outro termo, ΔG_s , considera a formação da interface entre o agregado e o meio. Este termo é dado por:

$$\Delta G_s = A_N \gamma_s \quad (\text{Equação 8})$$

Onde A_N é a superfície do agregado e γ_s é a energia interfacial por unidade de superfície.

O termo ΔG_s deve ser positivo, ou seja, o estado energético das espécies da superfície deve ser maior do que o *bulk*, de outro modo a superfície cresceria indefinidamente, até chegar ao estado máximo de superfície, uma dispersão molecular.

Ao final dos processos de nucleação e crescimento (FIGURA 3) e das fases de precipitação, o crescimento das nanopartículas se torna um processo espontâneo e os fatores a serem controlados para o controle do tamanho são:

- Carga dos nanocristais.
- Passivação da superfície do nanocristal por adsorção de espécies adequadas.

- Compartimentalização dos nanocristais em regiões espaciais distintas.

Dentre os processos citados, muitos processos secundários podem ocorrer (crescimento competitivo, recristalização, maturação e etc), esses processos podem causar mudanças no tamanho, forma, estrutura e defeitos nos cristais.

É importante ressaltar que a exposição acima reflete o processo de síntese de nanocristais a partir do controle molecular, também chamado de abordagem *bottom-up*. Os principais métodos de síntese *bottom-up* em meio líquido seguem como o hidrotermal, solvotermal, sol-gel, micro-ondas, sonoquímico e ultrassom, métodos explicados e exemplificados no item 4.

A partir da FIGURA 3.1.1, podemos ter um resumo cinético-termodinâmico do processo de síntese de nanocristais. Essa figura compreende cinco estágios para facilitar o entendimento do processo geral, sendo eles²⁰:

- I) O primeiro estágio é representado pelos reagentes os quais formarão o produto desejado.
- II) O segundo estágio é o caminho para atingir a condição termodinamicamente favorável à reação, tais como a temperatura e pressão, variação da atividade iônica ou do pH. Ao atingir a condição necessária, formam-se os *clusters*, o processo de formação da fase sólida e redispersão em fase aquosa de íons é reversível até que o raio crítico seja alcançado (ponto de máxima energia), ao chegar no raio crítico, inicia-se o terceiro estágio.
- III) O processo de nucleação se torna irreversível e o crescimento ocorre pela agregação de átomos pela superfície.
- IV) Nessa etapa são adicionados estabilizantes/surfactantes que atuam na superfície do nanocristal e podem alterar sua forma e tamanho.
- V) Essa é a etapa de amadurecimento dos nanocristais que começam a interagir para formar estruturas maiores, o limite da razão entre a energia de Gibbs e o raio (dG/dr) tende a zero. Nesse estágio pode ocorrer a formação de aglomerados em uma dispersão, ou o crescimento orientado, esse último que pode gerar superestruturas ordenadas e finalmente um mesocristal.

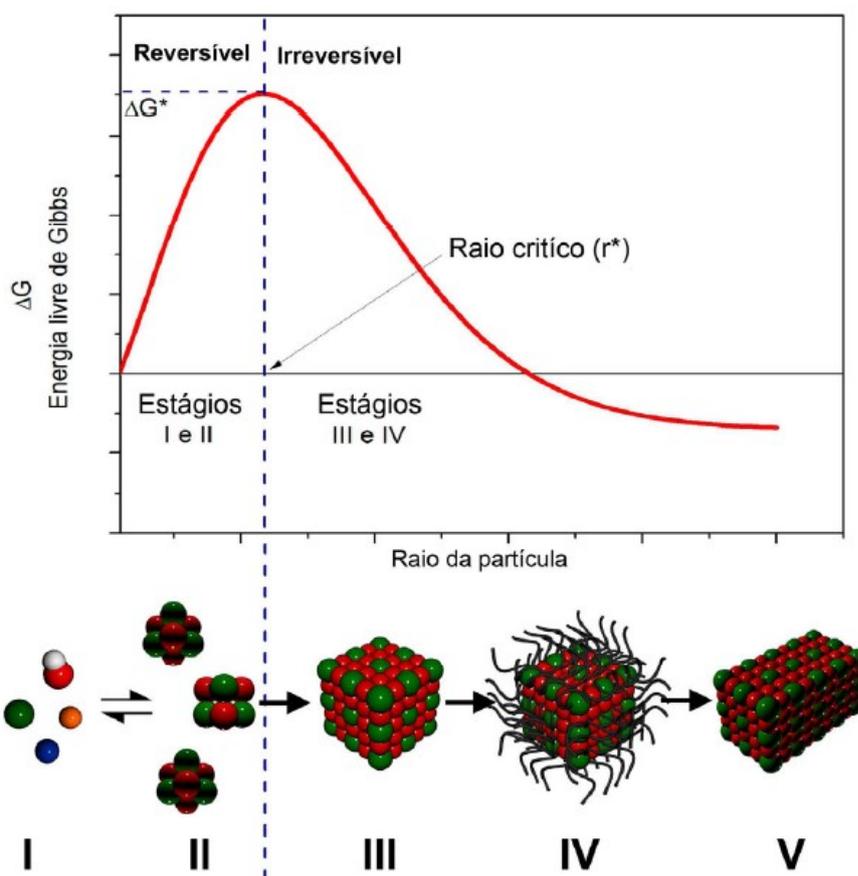


FIGURA 3.1.1 – Diagrama representando os cinco estágios do processo de nucleação e crescimento de um nanocristal em função de seu raio e da energia livre de Gibbs da reação. Fonte: DALMASCHIO.²⁰

3.2 Sistema coloidal

A ciência dos coloides refere-se a qualquer partícula com uma das dimensões entre nanômetros (10^{-9} m) e micrômetros (10^{-6} m)¹⁶. Uma descrição apropriada seria a de um sistema “microheterogêneo”, é importante ressaltar que não há uma distinção exata entre sistemas coloidais e não coloidais²¹. Um sistema coloidal pode ser classificado em dois termos, o primeiro como uma dispersão coloidal, que é termodinamicamente instável devido à alta energia superficial, o que acarreta uma irreversibilidade do sistema, no sentido de que ele é dificilmente reconstituído após a separação. O segundo termo de classificação é o de solução coloidal, que é um sistema termodinamicamente estável, em relação à facilidade de reconstituição após a separação do soluto e do solvente²¹. Após uma explicação inicial sobre coloides, uma visão mais complexa pode ser discutida em relação à estabilidade da solução. A questão agora será confrontada com os aspectos físico-químicos cinéticos e termodinâmicos¹⁶.

– Estabilidade cinética: quando uma dispersão é considerada termodinamicamente instável, o processo que ocorre é o de coalescência ou a formação de agregados. Esses dois processos são distintos, no primeiro, ocorre a fusão de duas partículas formando uma partícula maior, a área superficial é diminuída. Na formação de agregados, as partículas se mantêm juntas, mas não há a redução da área superficial. O coloide considerado estável é o que não sofre o processo de agregação, processo este também chamado de coagulação. Portanto a estabilidade coloidal representa a estabilidade cinética, ou seja, o quanto as partículas se mantêm uniformemente distribuídas por uma amostra. Um sistema relativamente estável cineticamente em relação a formação de agregados, pode ser instável em relação à coalescência e vice-versa. A necessidade de um sistema estável ou instável cineticamente depende da aplicação, em alguns casos é necessário que o sistema precipite facilmente. Por exemplo, para aplicação em catálise, é desejável que o sistema seja parcialmente instável, ou seja, se disperse por um período de tempo, mas que seja passível de separação. Para uma aplicação biológica (corrente sanguínea), o interesse é que não haja a precipitação do composto, de modo que ele permaneça estável no fluido sanguíneo.

– Estabilidade termodinâmica: Um sistema coloidal se mantém estável termodinamicamente se ele possuir energia de Gibbs menor do que em seu estado dividido, ou seja, a energia superficial do sistema coloidal deve ser menor do que no estado de total separação de fases. Alguns exemplos são os sistemas lipofílicos que são favorecidos termodinamicamente pela redução da energia livre quando em água. Isso se aplica também partículas carregadas eletricamente.

Alguns conceitos são bem estabelecidos, no entanto, a estabilidade de um sistema depende do contexto. O NC_f de ZrO_2 com a capa orgânica de AO é considerado uma solução coloidal estável nos solventes trabalhados (hexano, tolueno e clorofórmio) pois forma a solução espontaneamente, sem a necessidade de aquecimento e uso de ultrassom. Foi observado também a formação de soluções altamente concentradas (FIGURA 3.2.1) com aproximadamente 60% de massa de NC_f que não precipita com o tempo, nem mesmo com a evaporação do solvente, ocorrendo a formação de um mesocristal. Ainda não é conhecido se a estabilidade desse sistema coloidal é cinética ou termodinâmica, sendo um novo campo de pesquisa a ser investigado.

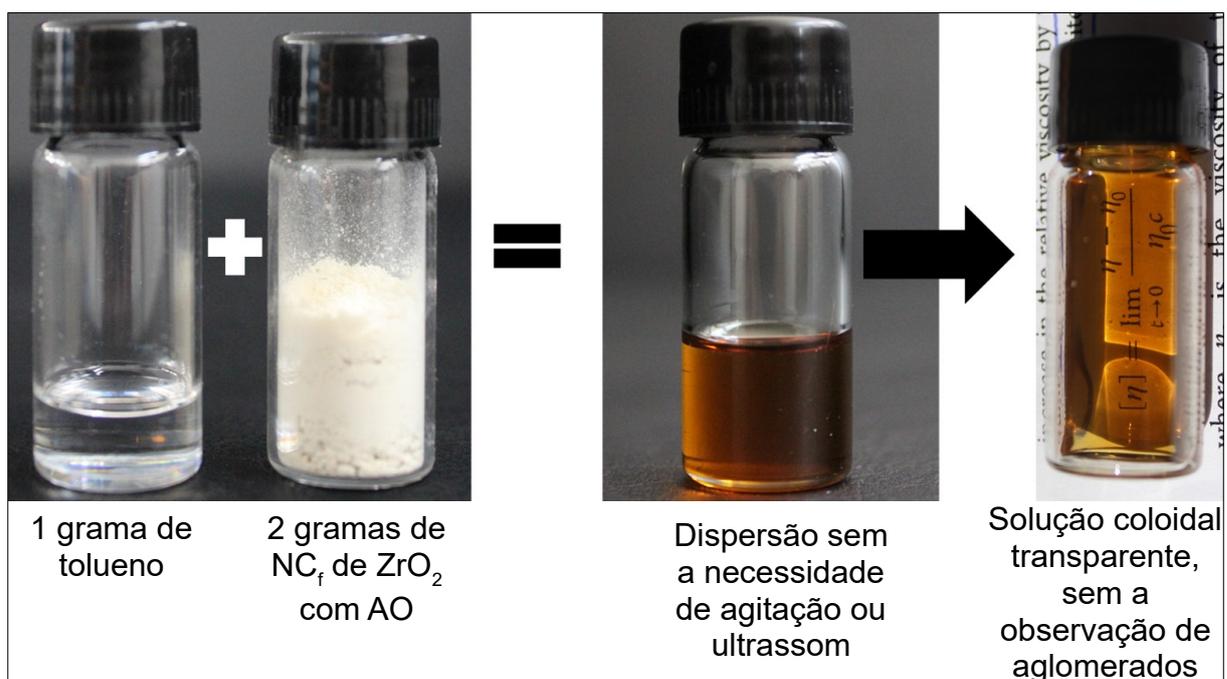


FIGURA 3.2.1 – Mistura de dois gramas do NC_f em um grama de tolueno e a formação de uma solução coloidal. A olho nu não é possível observar a turbidez característica da formação de aglomerados e precipitados.

Em relação à nomenclatura, a TABELA 3.2.1 resume alguns nomes descritivos utilizados para denominar um sistema coloidal de duas fases.

TABELA 3.2.1 – Fases de um sistema coloidal e sua nomenclatura descritiva.

Fase contínua	Fase dispersa	Descrição
Gás	Líquido	Névoa, vapor, aerosol
Gás	Sólido	Fumaça, aerosol
Líquido	Gás	Bolhas
Líquido	Líquido	Emulsão
Líquido	Sólido	Sol, solução coloidal, suspensão, gel
Sólido	Gás	Espumas
Sólido	Líquido	Gel, emulsão sólida
Sólido	Sólido	Liga

Fonte: Adaptado de HIEMENZ¹⁶.

Três definições bem ilustradas de estados coloidais são conhecidos em um estudo sobre o crescimento de nanocristais e o estado coloidal²². No estado disperso, as partículas em suspensão se repelem e a energia potencial dominante entre as partículas é a interação repulsiva (aparência transparente da solução). Nos estados de baixa ou alta floculação, a energia potencial dominante é a interação atrativa, a diferença entre esses estados é a fração volumétrica (formação de precipitado ao fundo do frasco). No estado de baixa floculação, as partículas se aglomeram em clusters de fração volumétrica (Φ) abaixo do ponto de formação de gel (aparência de solução turva, esbranquiçada). É possível definir um equilíbrio entre a distância de aglomerados e partículas. No estado altamente floculado, Φ é maior que o ponto gel, o que resulta em uma rede de partículas em contato uma com a outra, como consequência, é possível observar uma sedimentação e separação de fases (As três definições são representadas na FIGURA 3.2.2).

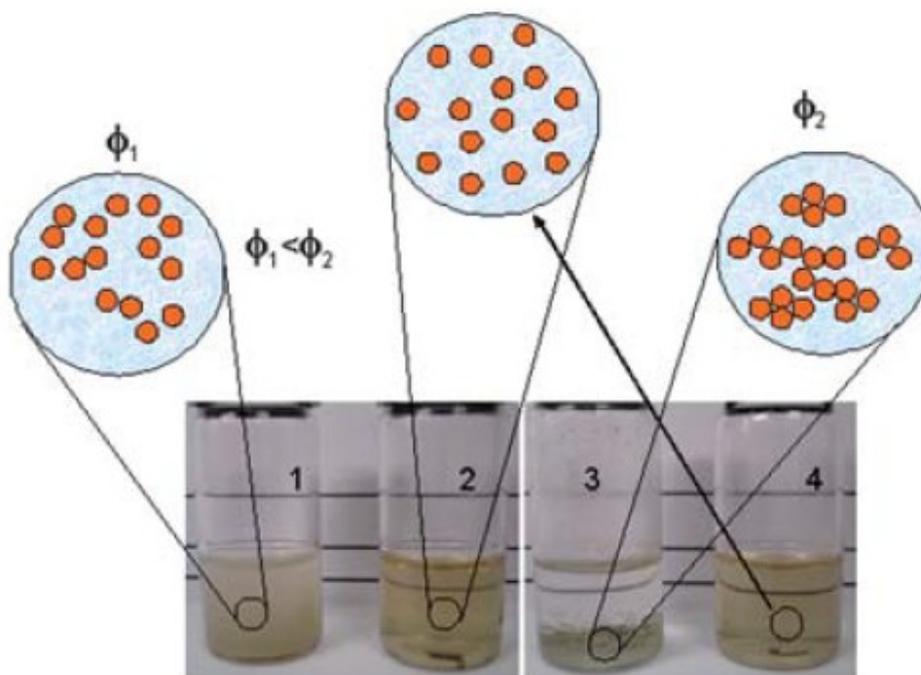


FIGURA 3.2.2 – Representação do estado coloidal a partir da observação visual. O frasco 1 apresenta um estado coloidal de baixa floculação. Os frascos 2 e 4 mostram um estado coloidal disperso. O frasco 3 evidencia um estado de alta floculação. Fonte: DALMASCHIO et al.²²

Considerando a energia potencial total interpartículas (V_t), a estabilidade coloidal pode ser descrita como:

$$V_t = V_{vdW} + V_e + V_{esterico} + V_{estrutural} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde V_{vdW} é a energia potencial atrativa decorrente das interações de Van der Waals entre partículas de longa distância, V_e é a energia potencial repulsiva resultante entre a interação eletrostática entre partículas carregadas, $V_{esterico}$ é a energia potencial repulsiva resultante da interação estérica entre partículas com a superfície revestida com partículas macromoleculares adsorvidas, por fim, $V_{estrutural}$ é a energia potencial relacionada às espécies não adsorvidas em solução e que podem modificar a estabilidade da suspensão.

3.3 Ligantes de superfície

As moléculas ligadas à superfície do NC formam uma capa orgânica que preenche as ligações insatisfeitas, compatibiliza o NC no ambiente desejado e controla a cinética de nucleação e crescimento durante a síntese. Os ligantes também mudam as propriedades óticas e eletrônicas e promovem a estabilização estérica ou eletrostática para a manutenção do estado coloidal. A ligação química entre os átomos da superfície do NC e a molécula surfactante é similar a ligação entre um cátion e seu ligante em um complexo com ligação coordenada, isso permite uma analogia entre NCs e compostos moleculares¹¹. O termo ligantes de superfície foi utilizado por Talapin e co-autores¹¹ para enfatizar a dualidade surfactante-ligante. O mesmo autor introduz três classificações para distinguir as interações superfície-ligante baseado no número de elétrons envolvidos e a característica do grupo orgânico entre doador ou acceptor de elétrons. A classificação é conveniente para expressar a química da superfície dos NCs. Os três tipos de ligantes identificados são:

- Ligantes tipo-L: São ligantes neutros com um par de elétrons livres que coordena com a superfície contendo cátions. Exemplos: aminas (RNH_2), fosfinas (R_3P), óxidos de fosfinas (R_3PO), piridina e etc. Onde R é um radical de grupo orgânico, no geral alquilas.
- Ligantes tipo-X: Em uma forma neutra, esses ligantes possuem um número ímpar de elétrons na camada de valência, necessitando de um elétron da superfície do NC para formar uma ligação covalente com compartilhamento de elétrons. Moléculas dessa classe são geralmente íons monovalentes que se ligam a cargas opostas da superfície do NC, por exemplo carboxilato (RCOO^-), tiolatos (RS^-), fosfonatos ($\text{RPO}(\text{OH})\text{O}^-$) e íons inorgânicos (Cl^- , InCl_4^- , AsS_3^{3-}). Os ligantes tipo L e X são nucleófilos (ricos em elétrons) e se ligam a átomos deficientes eletronicamente, tais como os íons metálicos na superfície.

- Ligantes tipo-Z: São ligantes aceitadores de elétrons e, em um nanocristal de óxido metálico, tende a interagir com o oxigênio da superfície. Exemplos: $\text{Pb}(\text{OOCR})_2$ e CdCl_2 .

A ligação de moléculas à superfície do nanocristal, também chamada de funcionalização, pode ocorrer de duas maneiras, a funcionalização direta, ou funcionalização indireta²³. Na funcionalização direta, ligantes geralmente do tipo L e X interagem com a superfície do nanocristal com os grupos doadores e compatibilizam o NC em meio orgânico ou aquoso com a cadeia orgânica remanescente, trazendo uma nova funcionalidade ao NC. A funcionalização indireta ocorre em duas etapas, onde na primeira, uma molécula bifuncional se liga à superfície do NC, deixando um grupo reativo disponível (ex: NH_2), a segunda etapa consiste na inserção de uma segunda molécula que reage com esse grupo. A técnica de separação magnética de compostos biomoleculares^{7,24,25} ocorre por meio da funcionalização indireta pois um composto amínico é adicionado à superfície do NC de magnetita, posteriormente é preparada uma solução com um aldeído, que é reativo com grupos amina, e o composto biomolecular de interesse (que também possui grupos amina disponíveis). Ao final o composto biomolecular é imobilizado no NC de magnetita e pode ser utilizado em diversos ensaios, sendo reciclado com o auxílio de um ímã.

A interação do ligante com a superfície do nanocristal pode alterar a cinética de nucleação e crescimento devido a alteração do estado energético da superfície. No entanto, a energia superficial por unidade de área de um cristal varia com o plano cristalográfico (hkl)⁹. Portanto o crescimento de um cristal em uma forma específica é dependente da interação do ligante com as facetas desse cristal. A escolha do ligante é importante para sintetizar uma forma específica de cristal, caso o ligante não seja compatível com o meio de trabalho (ex: meio biológico), se utiliza a troca de ligantes. Na síntese com troca de ligantes, a síntese é realizada com um ligante que conduz a uma determinada forma do NC, após a formação do NC ocorre uma segunda etapa com um ligante substituinte compatível com o meio de trabalho. O ligante inicial geralmente é do tipo L, pois possui uma interação mais fraca com a superfície e o ligante final é do tipo X, que possui uma ligação de caráter covalente, com maior favorecimento energético.

3.4 Viscosidade

A viscosidade é uma característica do fluxo de um material e consiste em uma parte do estudo de fluxo e deformação de materiais conhecido como reologia¹⁶. Essa propriedade pode ser exemplificada a partir da FIGURA 3.4.1, que representa uma fatia de um líquido. Se na parte superior desse líquido for aplicada uma força perpendicular à área da superfície, surgirá uma tensão de cisalhamento, definida como ($\tau = F/A$). Esse líquido possui uma determinada taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) que indica o quanto ele consegue se deformar até se mover em uma unidade de tempo. Quando a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação for proporcional, o líquido é chamado de fluido Newtoniano e a constante de proporcionalidade é a viscosidade. Portanto, a viscosidade de um líquido é a razão entre a taxa de cisalhamento aplicada com a taxa de deformação gerada, ou de modo análogo, a razão entre a taxa de cisalhamento necessária para mover a solução em uma determinada taxa de deformação^{16,21}.

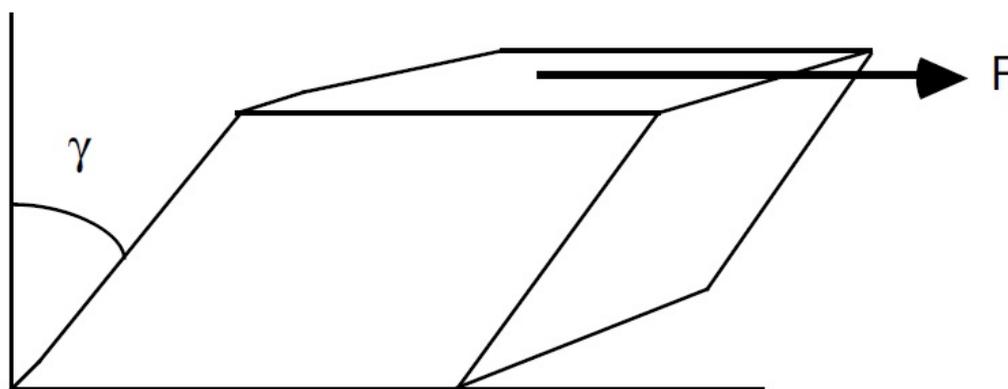


FIGURA 3.4.1 – Representação de uma fatia de um líquido que sofre uma tensão de cisalhamento τ e conseqüentemente uma taxa de deformação $\dot{\gamma}$.

Podemos imaginar a parte superior e a parte inferior do cubo da FIGURA 3.4.1 como duas camadas de fluidos separadas por dy , a qual a velocidade muda por uma quantidade dv , o gradiente de velocidade é definido por dv/dy . A lei de Newton apresenta a tensão de cisalhamento como, $\tau = F/A$, que é proporcional a dv/dy . Essa proporcionalidade é evidenciada com um fator de proporcionalidade η ,

que é a viscosidade, também conhecida como viscosidade absoluta ou viscosidade dinâmica¹⁶.

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dy} = \eta \gamma \quad (\text{Equação 10})$$

Esta equação toma como hipótese que a tensão de cisalhamento é linearmente proporcional à taxa de deformação, um gráfico da tensão de cisalhamento pela taxa de deformação deve ter um coeficiente η . Essa forma linear é a evidência de um fluido Newtoniano, como ilustrado na FIGURA 3.4.2, nesse tipo de fluido toda a energia se dissipa no deslizamento entre as moléculas^{16,21}.

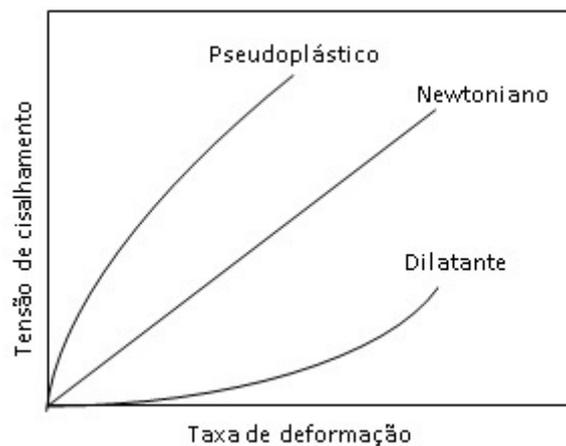


FIGURA 3.4.2 - Comportamento de fluidos Newtonianos e formas de comportamento não-Newtoniano (pseudoplástico e dilatante). Fonte: Adaptado de HIEMENZ¹⁶.

Os instrumentos mais utilizados para a medida da viscosidade são os viscosímetros de tubos capilares, de rolamento de bola, rotacional de cilindros concêntricos e viscosímetros de cone e prato^{16,21,26}. Visualizando de modo simples, começando pelo viscosímetro de tubo capilar, seu funcionamento se dá através da adição de um fluido que escoar por ação da gravidade, pressão gasosa ou vácuo parcial ao final do tubo. O tempo de fluxo é contado entre duas marcas que denotam um volume conhecido, este tempo é diretamente proporcional à viscosidade cinemática. A viscosidade cinemática (ν) é definida como a razão entre a viscosidade dinâmica (η) e a densidade do fluido (ρ) (Equação 11), no viscosímetro de capilar, o tempo de fluxo (t) é multiplicado pelo fator capilar (k) (Equação 12)²⁷. O

viscosímetro de rolamento de bola utiliza a gravidade como força motriz, assim como o aparato citado anteriormente, esta força pode ser variada com o ângulo do capilar. Um capilar fechado é preenchido com o fluido a ser caracterizado, o tempo de rolamento da bola (t_r) pelo capilar com o fluido é contado, as forças que influenciam no rolamento da bola são, a força da gravidade e as forças contrárias que são duas, a força viscosa e a componente flutuabilidade. A influência gravitacional depende da densidade da bola (ρ_b), a flutuabilidade depende somente da densidade do líquido (ρ_l). Por esses motivos a densidade do líquido e da bola devem ser conhecidas para obter a viscosidade através da Equação 13, onde a constante K é dependente do aparelho e do capilar utilizado^{16,27}.

$$v = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{Equação 11})$$

$$\eta = k \rho t \quad (\text{Equação 12})$$

$$\eta = K(\rho_b - \rho_s)t_r \quad (\text{Equação 13})$$

Os viscosímetros com princípio rotacional são utilizados para fluidos altamente viscosos pois, a utilização da gravidade como força motriz nesses sistemas é um processo muito vagaroso. Os viscosímetros rotacionais utilizam um motor rotacional, se imaginarmos um êmbolo fixo dentro de um copo rotacionando, o viscosímetro segue o princípio de Couette, este tipo de equipamento evita problemas com o fluxo turbulento. Se o êmbolo rotaciona e o copo se mantém fixo, a viscosidade é proporcional ao torque do motor necessário para girar o êmbolo contra as forças viscosas, este é o chamado princípio de Searle²⁷.

Além da viscosidade dinâmica e cinemática citadas anteriormente, serão utilizadas neste trabalho outros tipos de viscosidade, resumidas na TABELA 3.4.1 Quando temos uma mistura de moléculas do solvente com o soluto a viscosidade do solvente da mistura muda, a viscosidade relativa (η_r) é uma normalização dessa variação em relação ao solvente puro, a viscosidade específica (η_{sp}) expressa o incremento da viscosidade na presença do soluto (que pode ser uma macromolécula, partícula, ou o material utilizado para esse trabalho, o nanocristal funcionalizado); normalizando η_{sp} pela concentração (c), temos uma medida da capacidade do soluto em aumentar a viscosidade da solução, portanto se extrapolarmos η_{sp}/c para uma concentração com limite a zero, temos uma medida

única que relaciona a forma, o tamanho, a solvatação e o peso molecular do soluto, esta medida é a viscosidade intrínseca ($[\eta]$), que pode ser considerada com uma “foto” da molécula do soluto em determinado solvente. A viscosidade inerente (η_i) expressa o incremento da viscosidade na presença do soluto assim como a viscosidade específica, normalizando $\ln \eta_r/c$ e extrapolando a concentração a zero, temos um segundo parâmetro para o cálculo da viscosidade intrínseca, reproduzida matematicamente a partir da Equação 14^{16,21}.

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{C} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{n_{sp}}{C} = [\eta] \quad (\text{Equação 14})$$

TABELA 3.4.1 – Os tipos de viscosidade em relação aos parâmetros utilizados para o cálculo.

Nome usual	Símbolo	Fórmula
Viscosidade dinâmica	η	-
Viscosidade relativa	η_r	η/η_0
Viscosidade específica	η_{sp}	$\eta/\eta_0 - 1$
Viscosidade reduzida	η_{red}	$(\eta/\eta_0 - 1)/c$ ou η_{sp}/c
Viscosidade inerente	η_{inh}	$\ln [(\eta/\eta_0)/c]$ ou $\ln [(\eta_r)/c]$
Viscosidade intrínseca	$[\eta]$	$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{n_{rrd}}{C}$ ou $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{n_{inh}}{C}$

Com base na explanação acima, voltamos à teoria molecular de viscosidades de Einstein mencionado no Item 1. Einstein foi capaz de resolver a equação de movimento de fluidos de Navier-Stokes para o caso de uma esfera simples em relação a taxa de energia dissipada pelo volume dessa esfera, após esta consideração, pode-se incrementar a dissipação de energia por um número N de esferas, ou por unidade de volume de uma dispersão de esferas (ou fração volumétrica Φ). Considerando que as partículas estão distantes uma da outra e Φ é pequeno o suficiente para satisfazer este requisito de largas distâncias entre esferas, encontrou-se a equação¹⁶:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\phi + \dots \quad (\text{Equação 15})$$

Essa equação serve como modelo para muitas derivações atualmente. Lembrando que as equações de Navier-Stokes ainda se encontram como um dos *Millenial Problems* do *Clay Mathematics Institute* (CMI), com prêmio de um milhão de dólares para quem resolvê-las²⁸.

No entanto, quais as consequências ao aumentar para concentrações mais elevadas? Neste caso, a equação 15 deve ser expandida reescrevendo a equação de potências (Equação 3 no Item 1), considerando que $A = \eta_0$, pode-se reescrever como¹⁶:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + B'c + C'c^2 + \dots \quad (\text{Equação 16})$$

Onde $B' = (B/\eta_0)$, $C' = (C/\eta_0)$ e etc. A viscosidade intrínseca é o coeficiente de primeira ordem, de outra forma, a equação de viscosidade em relação à concentração pode ser entendida como:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + [\eta]c + k_h[\eta]^2c^2 + \dots \quad (\text{Equação 17})$$

Onde o termo k_h é o coeficiente de Huggins, um parâmetro de complexo entendimento e pouco explorado na literatura, este termo é relacionado ao volume excluído de uma esfera (solvatação, inchamento, interações intermoleculares e etc)²⁹. As equações 15 e 17 referem-se a um mesmo valor de η_r , todavia a equação 15 é teórica e a equação 17 majoritariamente experimental. Portanto, com um gráfico de viscosidade relativa x concentração, é possível encontrar a viscosidade intrínseca do nanocristal e, aproximando o primeiro termo das duas equações (15 e 17), é possível encontrar a fração volumétrica de um nanocristal em determinado solvente. Esta aproximação é especificada no Item 6.

4 Revisão bibliográfica

Os nanocristais surgiram com a perspectiva de utilização como blocos de construção tecnológicos devido às suas propriedades poderem ser alteradas com a composição do cristal, o tamanho e a forma³⁰. As primeiras relações sobre o tamanho de partícula e a propriedade de uma solução surgiram em 1857 com Michael Faraday, ele identificou a variação da coloração de soluções coloidais com a mudança dos tamanhos das partículas³¹.

A primeira preparação e caracterização de um nanocristal com uma capa orgânica em torno foi reportado por Nuzzo *et al.* em 1987³², com nanopartículas de ouro funcionalizadas com compostos organossulfurados. A descrição da formação de monocamadas automontadas a partir desse sistema foi o ponto inicial para um novo olhar sobre a interface orgânico-inorgânico e os ligantes de superfície. Junto aos estudos de automontagem, a adesão das moléculas orgânicas na superfície dos nanocristais também causou curiosidade em relação aos surfactantes, a solvatação e a etapa de crescimento na síntese³³. Esse conceito foi amplamente utilizado para a produção de nanopartículas de alta qualidade em relação à distribuição estreita de tamanhos, da forma e homogeneidade em solução.

Como consequência da tecnologia em potencial que poderia ser gerada, houve uma demanda em relação à compreensão do controle do tamanho e forma dos nanocristais, além de rotas de sínteses reprodutíveis e escalonáveis^{9,34}. Ao longo das últimas duas décadas houve um grande progresso na síntese de nanocristais coloidais, com foco nos nanomateriais de óxidos metálicos, as principais estruturas estudadas são as de TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 , Fe_3O_4 e Al_2O_3 devido à estabilidade, baixo custo, propriedades proeminentes e não agressivos ao meio ambiente³⁵. Atualmente, os principais métodos *bottom-up* estudados para a obtenção de nanocristais de óxidos metálicos são:

- Método sol-gel^{7,36}: O método sol-gel se inicia com precursores moleculares e uma rede de óxidos é obtida via reações de polimerização. A dispersão de óxidos metálicos em solução é seguida de um processo de secagem ou gelificação via remoção do solvente, o que pode ocorrer também via reações

químicas. Este método tipicamente abrange quatro passos, a hidrólise, a condensação, secagem e tratamento térmico. Este método possui vantagens em relação a obtenção de sistemas multicomponentes que podem ser facilmente obtidos via soluções moleculares de precursor. A temperatura necessária para o processamento dos materiais é baixa em relação às temperaturas usuais utilizadas para cerâmicos e por fim, as propriedades reológicas do produto permitem a formação de fibras, filmes ou compósitos por técnicas como o *dip-coating*.

- Método hidrotérmico e solvotérmico^{7,35}: o parâmetro determinante nesses métodos é a solubilidade dos precursores no meio reacional aquecido sob alta pressão. Este método necessita de uma autoclave ou uma bomba Parr devido as condições de alta temperatura e pressão necessárias. Esse método possui ótima performance em relação à composição, forma e tamanhos controlados. O controle geralmente é determinado em relação ao tempo de reação, tipo de precursores e, no caso solvotermal, o tipo de solvente orgânico, que fornece o oxigênio para a formação do óxido metálico e sua cadeia orgânica estabiliza as facetas do nanocristal formado. É um método simples e efetivo em relação aos custos.
- Decomposição térmica: na síntese através da decomposição térmica, um precursor organometálico sofre pirólise em um em alta temperatura e com o auxílio de surfactante (que pode ser o próprio solvente). Nesse caso, o solvente pode atuar como surfactante estabilizando a superfície e fornecendo o oxigênio necessário para a formação do óxido metálico. Esse método de síntese foi demonstrado como o mais efetivo para alcançar NCs de alta qualidade, monodispersividade e reprodutibilidade.
- Método sonoquímico^{7,37}: nesse método, a precipitação ocorre com a assistência de ondas ultrassônicas que geram a cavitação acústica, isto é, um ponto de calor transiente, com alta temperatura e pressão por um tempo de nanossegundos. Nessas condições a nucleação ocorre favorecendo a formação de fases amorfas e monodispersas devido o efeito de quebra de aglomerados. A vantagem deste método é que ele pode ser utilizado em qualquer síntese via úmida e a síntese pode variar com o tempo de

sonicação, a frequência e a potência do ultrassom, pois esses fatores são cruciais para alterar a morfologia e o tamanho dos produtos finais.

- Síntese eletroquímica³⁸: o crescimento de uma nanoestrutura em um contato elétrico de modo simples, com baixo custo e sem a utilização de surfactantes ou *templates* pode ocorrer através desse tipo de síntese. A deposição das nanoestruturas pode ser controlada através da densidade de corrente, aditivos, a concentração do sal ou potenciais de deposição.
- Síntese facilitada por micro-ondas³⁹: a utilização de fornos micro-ondas para sínteses de NCs se tornou interessante devido a aplicação industrial pois, neste sistema, não ocorre os efeitos de crescimento devido ao gradiente térmico. Além desse fator, o uso de micro-ondas aumenta a velocidade das reações aumentando a temperatura microscópica da reação. A metodologia de sínteses por micro-ondas e a metodologia solvotérmica/termodecomposição, se tornaram interessantes devido ao fácil escalonamento do processo, este é um fator determinante para a efetiva utilização de NCs na indústria.
- Biosíntese⁴⁰: também conhecido como biomineralização, esse método de síntese é intrinsecamente verde pois não utiliza solventes tóxicos, ocorre em meio reacional moderado (baixa temperatura e sem a necessidade de agentes oxidantes ou redutores) que já fornece uma bioestabilidade e biocompatibilidade sem a necessidade de troca de capa orgânica ou encapsulamento. Esse método é bastante promissor, pois com o advento da engenharia genética, micro-organismos podem ser modificados geneticamente para a produção de NC com diferentes tamanhos e formas.

A partir de sínteses bem estabelecidas e a confirmação das propriedades únicas dos NCs em diversas áreas, foi possível estudar o desempenho dos NCs e o comportamento da capa orgânica nos NC_f em condições distintas. DALMASCHIO et al⁴¹ estudou o comportamento de superestruturas de NC_f de ZrO₂ funcionalizados com ácido oleico (AO) e como a interação da capa orgânica com o solvente altera a formação dessas superestruturas. Em seu trabalho, a síntese dos NC_f foi realizada por duas abordagens distintas, uma síntese em com troca de ligantes, em duas etapas, e uma síntese direta. A primeira síntese, chamada de “rota

do álcool benzílico”, foi descrita inicialmente por Garnweitner *et al.*⁴², esta rota ocorre por meio da termodecomposição do butóxido de zircônio em álcool benzílico, formando NCs de ZrO_2 , o produto é redisperso em ácido oleico onde ocorre a troca do ligante benzoato para o ligante oleato. A síntese em uma etapa ocorreu com a termodecomposição do butóxido de zircônio diretamente em ácido oleico. Esta segunda síntese, mesmo sendo fácil e reprodutível não foi utilizada no estudo devido a sua razão de aspecto de esferoide, em vez de uma esfera, como o obtido pela rota com o álcool benzílico. Utilizando a capa orgânica de oleato, o NC_f pôde ser disperso em solventes orgânicos apolares. Os solventes foram variados em relação a diferença de polaridade do hexano, clorofórmio e tolueno. Foi observado através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) que a distância intercristais varia com o solvente; em hexano a distância foi de 8,7 nm, em tolueno 8,2 nm e em clorofórmio 7,6 nm. Esse estudo demonstra o comportamento dinâmico da capa orgânica em relação ao solvente, onde em um solvente de maior interação, no caso o hexano, as moléculas orgânicas se distendem e ficam maiores e no solvente de menor interação, o clorofórmio, as moléculas se contraem (FIGURA 4.1).

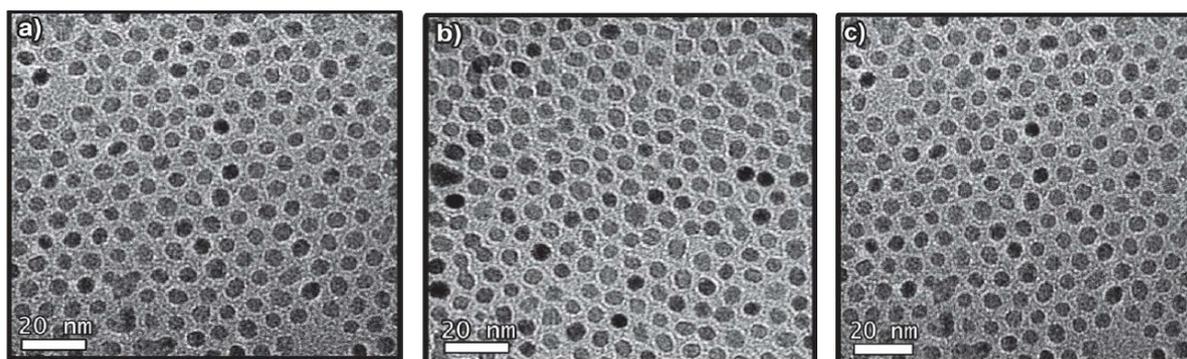


FIGURA 4.1 – Microscopia eletrônica de transmissão de nanocristais de ZrO_2 funcionalizados com ácido oleico e sua distância intercristalina (d) dependente do solvente ao qual foi depositado. a) deposição em clorofórmio, $d = 7,6$ nm. b) deposição em tolueno, $d = 8,2$ nm. c) deposição em hexano, $d = 8,7$ nm. Fonte: Adaptado de DALMASCHIO *et al.*⁴¹.

Aproveitando a reprodutibilidade da síntese de NC_f de ZrO_2 e os *insights* iniciais sobre o dinamismo do revestimento orgânico em soluções coloidais, MOURA *et al.*⁴³ investigaram a termodinâmica da capa orgânica desses NC_f usando simulações de dinâmica molecular desde a estabilização coloidal até a formação das superestruturas em clorofórmio e comparando com dados de TEM. Em resumo, a

energia potencial superficial tem uma ação muito curta para ser responsável pelo padrão de agregação que pode ocorrer, em realidade, por um processo de dinâmica Browniana onde as colisões entre NC_f formam dímeros, que colidem e formam agregados maiores e mais complexos e a medida que a agregação vai ocorrendo, as interações $NC_f - NC_f$ se tornam mais atrativas. Um cenário geral sobre o processo de automontagem mostra que cada NC_f libera $-2100 \text{ kJ mol}^{-1}$ devido a energia de estabilização que provém do aumento da área de contato entre os NC_f e a energia de desestabilização que provém da pequena exposição desses com o solvente ao redor é de 2900 kJ mol^{-1} . As moléculas de solvente que estão incorporadas ao NC_f , ao sair para o meio contribuem com uma energia de estabilização de $-1400 \text{ kJ mol}^{-1}$, o processo geral de estabilização resulta em um valor de -600 kJ mol^{-1} por NC_f . A densidade do solvente é importante nesse caso, pois o estudo computacional de Patel e Egorov⁴⁴ evidencia o efeito de desestabilização de agregados com o aumento da densidade de um bom solvente, o que reforça a ideia de que as capas orgânicas inchadas com as moléculas do solvente diminuem a estabilidade do estado agregado e ressaltam a estabilidade termodinâmica dos NC_f em solução (FIGURA 4.2).

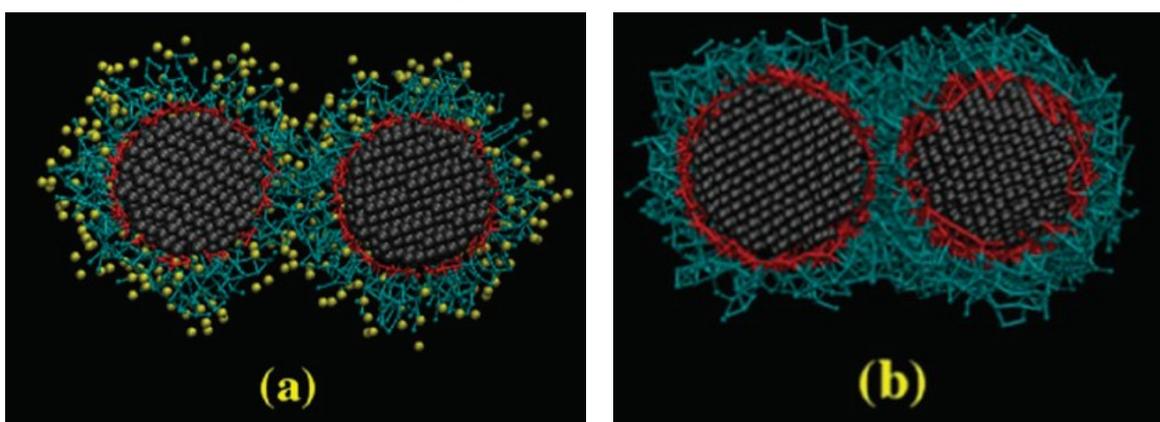


FIGURA 4.2 – *Cross section* do par nanocristalino e a influência das moléculas de solvente na desestabilização de agregados. a) em clorofórmio, onde as moléculas de solvente são mostradas em amarelo. b) no vácuo. Fonte: MOURA, et. al.⁴³

Ainda em relação a dinâmica da capa orgânica e a formação hierárquica de superestruturas pelos NC_f . CORDEIRO et. al.¹² destacam a formação de estruturas ordenadas controladas a partir do comportamento da capa orgânica em diferentes temperaturas, taxa de secagem, forma do nanocristal e solubilidade do ligante (como representado na FIGURA 4.3). A partir de uma análise da variação

da energia potencial do sistema, que é a soma de todas as contribuições das forças interpartículas, foi demonstrado que o comportamento da solubilidade do ligante e o tamanho efetivo do NC_f podem sustentar a formação de fases específicas (no caso as fases observadas foram a cúbica de face centrada, cfc, e hexagonal compacta, hc), essas fases são o resultado dos efeitos da temperatura e da acomodação do ligante (oleato) no arranjo. Outra constatação interessante é relacionada aos modelos de energia potencial utilizados, pois esses não consideram a variação na conformação do ligante (considerado como um polímero de alto peso molecular), dessa maneira, o autor salienta que o tamanho da molécula de ligante não pode ser apropriadamente aproximada devido a ação de diversos mecanismos possíveis na modificação da molécula no processo de automontagem.

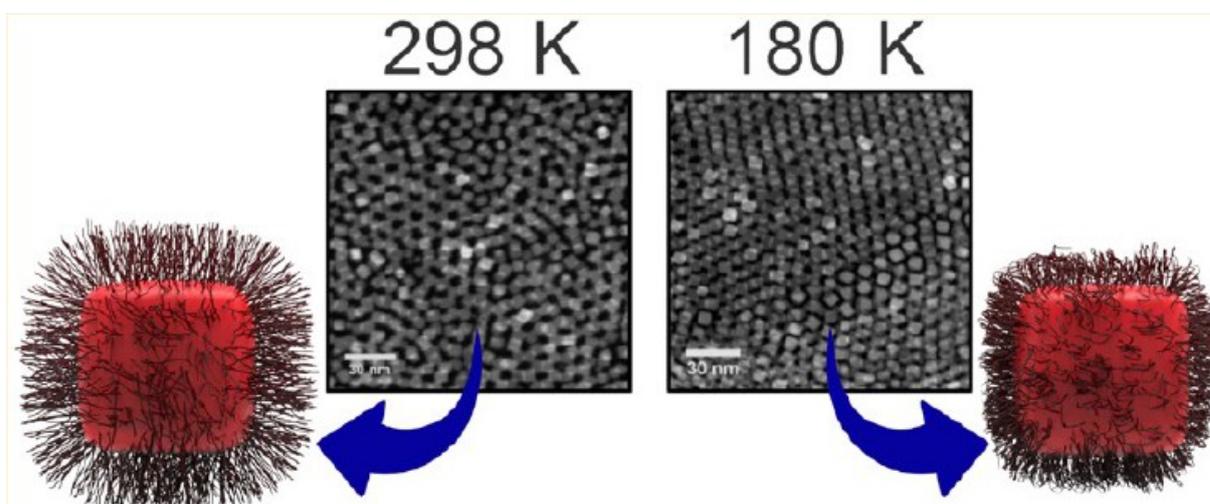


FIGURA 4.3 – Descrição da dinâmica da capa orgânica de nanocristais funcionalizados em relação a forma do nanocristal, taxa de secagem, temperatura e a solubilidade do ligante. Fonte: CORDEIRO et. al.¹²

Os trabalhos experimentais sobre os NC_f e o estudo da dinâmica da capa orgânica foram realizados por meio da distância interpartículas com imagens de TEM após a secagem da solução coloidal. Existe portanto um *gap* em relação ao estudo da dinâmica dos NC_f diretamente em solução, isso decorre da dificuldade na caracterização em ambientes líquidos, sendo uma área com poucos estudos experimentais e teóricos. Para contornar essa dificuldade e acrescentar o conhecimento sobre esses novos blocos de construção, esse trabalho utiliza a técnica de viscosimetria (item 3.4) e a caracterização da fração volumétrica do NC_f para acompanhar o raio hidrodinâmico e conseqüentemente a variação da camada

orgânica em diferentes solventes. Como essa abordagem é nova na literatura para esse tipo de sistema de NC_r , o valor de φ obtido é comparado com as técnicas já estabelecidas, SAXS e DLS (item 5.2.6 e 5.2.7).

5 Procedimentos experimentais

5.1 Síntese de Nanocristais de ZrO₂

A síntese dos nanocristais de ZrO₂ foi realizada diretamente em ácido oleico com o procedimento descrito por DALMASCHIO et al⁴¹ onde 10 mL de uma solução de isopropóxido de zircônio (99,9%) foi adicionada em 40 mL de ácido oleico (90%) em um vaso reacional de vidro. A solução foi homogeneizada a 50 °C utilizando agitação magnética em uma caixa seca com atmosfera controlada. O vaso reacional foi colocado em um reator de aço Paar, fechado e aquecido a 250 °C durante 48 h. Após o tempo reacional, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente. A suspensão foi separada através de precipitação com acetona e centrifugação, o pó branco coletado foi lavado duas vezes com acetona para a remoção de excesso de ácido oleico e subprodutos. A síntese possui uma ótima reprodutibilidade, sendo realizada diversas vezes para possibilitar os resultados desse trabalho. Os reagentes isopropóxido de zircônio e ácido oleico foram fornecidos pela Sigma-Aldrich, os solventes hexano, tolueno, clorofórmio e acetona foram obtidos pela Tedia, todos em grau ACS.

5.2 Caracterizações

5.2.1 Difração de raios X

A fase cristalina dos nanocristais foi determinada a partir do padrão de difração, obtido com o difratômetro de raios X Rigaku modelo DMax 2500PC, usando radiação K α de Cu (1,54Å), passo angular de 0,1°/segundo com varredura entre 2 θ de 5 a 90°. Para a obtenção de um padrão com maior resolução, as amostras foram precipitadas com acetona após a síntese, sendo analisadas na forma de pó.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi utilizada na análise da distribuição de tamanho e morfologia. Para tanto, foi utilizado um equipamento FEI modelo Tecnai G2 F20, operando a 200 kV com filamento de emissão por campo (FEG).

Para a preparação das amostras, foi utilizada uma tela ultrafina de carbono amorfo em telas de cobre, a deposição foi realizada através da imersão dessas telas em dispersões coloidais com baixa concentração de nanocristais, com manuseio vertical.

5.2.3 Análise Termogravimétrica

Utilizada para a determinação do percentual orgânico, a análise termogravimétrica foi realizada no equipamento Netzch modelo Iris 209 F1, em atmosfera de ar sintético (80% N₂ : 20% O₂) com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os nanocristais foram precipitados e secos em estufa a vácuo a 100 °C durante 8 horas para a eliminação de solventes.

5.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A interação da capa orgânica na superfície do nanocristal foi caracterizada pela espectroscopia na região do infravermelho. O equipamento utilizado foi um infravermelho com transformada de Fourier Bruker Vertex 70 com acessório de reflectância difusa, com detector MCT (telureto de cádmio e mercúrio) resfriado com nitrogênio líquido. Os nanocristais precipitados foram homogeneizados com cloreto de potássio para a saturação do sinal. Essa técnica é importante para verificar as diferentes frequências de vibrações das ligações e grupos orgânicos ligados à superfície do nanocristal.

5.2.5 Ensaio de densidade e viscosidade

Os ensaios de densidade foram realizados através da picnometria, utilizando um picnômetro de vidro de 5 mL. As medidas de densidade, parâmetro obrigatório antes das medidas de viscosidade, são um desafio experimental pois

necessitam de uma quantidade grande de material para o preenchimento do picnômetro. Outra variável importante a ser levada em conta é a temperatura, mantida a 20 °C, devido à volatilidade do solvente, a medida deve ser rápida e precisa, para isto, toda a sala foi ambientada à temperatura de 20 °C, deste modo os solventes e vidrarias se mantêm na temperatura adequada e o tempo de ambientação da temperatura do picnômetro é diminuído, assim como o tempo de pesagem.

A viscosidade foi determinada com um viscosímetro de rolamento de bola Anton-Paar AMVn, as amostras foram adicionadas a um capilar de 1,6 mm de diâmetro interno contendo uma bola de aço de 1,5 mm de diâmetro e densidade de $1,4125 \text{ g.cm}^{-3}$. Todos os ensaios de densidade e viscosidade foram realizados em triplicata, com dispersões de ácido oleico (AO) e nanocristais de ZrO_2 , as concentrações utilizadas foram de 0; $1,0 \times 10^{-3} \text{ g.ml}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-3} \text{ g.ml}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-2} \text{ g.ml}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-2} \text{ g.ml}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-1} \text{ g.ml}^{-1}$. A temperatura foi estabelecida em 20°C e acompanhada com um termômetro G-Tech com sensor de infravermelho no caso da densidade e com um controlador Peltier de temperatura no viscosímetro.

Todos os ensaios de densidade e viscosidade foram realizados em triplicata, com variação estatística do maior erro associado à medida.

5.2.6 Espalhamento de raios X em Baixo Ângulo

O espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) foi utilizado junto ao espalhamento dinâmico de luz para a determinação do raio hidrodinâmico dos nanocristais de ZrO_2 nos solventes hexano e tolueno a uma concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ g.ml}^{-1}$. No solvente clorofórmio o número de contagens não foi satisfatório devido a alta absorção de raios X pelo solvente. Solventes com átomos pesados, tais como o clorofórmio e seus átomos de cloro, possuem alta densidade e absorvem muita radiação⁴⁵. Cada amostra ficou sob incidência do feixe por um período de seis horas para obter uma contagem satisfatória a uma temperatura de 20 °C.

5.2.7 Espalhamento Dinâmico de Luz

O espalhamento dinâmico de luz para a determinação do raio hidrodinâmico dos nanocristais de ZrO_2 foi realizado nos solventes hexano, clorofórmio e tolueno com um equipamento automático Brookhaven Modelo Zeta Plus com laser vermelho de 640 nm. As dispersões foram analisadas em uma cubeta de quartzo polido de 1,0 cm de caminho ótico, o valor do raio hidrodinâmico representa a média de 5 medidas de 1 minuto cada e uma taxa de contagem em torno de 3,5 mil contagens por segundo para o tolueno, 17,5 mil contagens para o clorofórmio e 16,4 mil contagens por segundo para o hexano. As dispersões foram preparadas na concentração de $3,5 \times 10^{16}$ NC_r.mL⁻¹ e inseridas na cubeta com uma seringa acoplada a um filtro de 0.45 µm para evitar o contato da amostra com partículas contaminantes.

5.2.8 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível foi realizada para observar se ocorre uma turbidez das dispersões não visíveis a olho nu, além de observar as regiões de absorção dos NC_r. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro SHIMADZU MultiSpec-1501 equipado com duas fontes de luz, uma de lâmpada de deutério para a região do ultravioleta e uma lâmpada de tungstênio para a região do visível as medidas foram realizadas com a combinação das duas, abrangendo a faixa de 200 a 800 nm. As dispersões foram analisadas em uma cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico, o solvente puro foi tomado como referência.

6 Resultados e Discussões

Os resultados e discussões são divididos em dois subcapítulos. O primeiro é referente aos resultados da caracterização do nanocrystal de ZrO_2 e sua capa orgânica, o segundo é atribuído às dispersões do ácido oleico puro e do nanocrystal nos solventes hexano, tolueno e clorofórmio e o estudo do raio hidrodinâmico desses componentes. Um esquema das caracterizações utilizadas nesse trabalho é exposto na FIGURA 6.

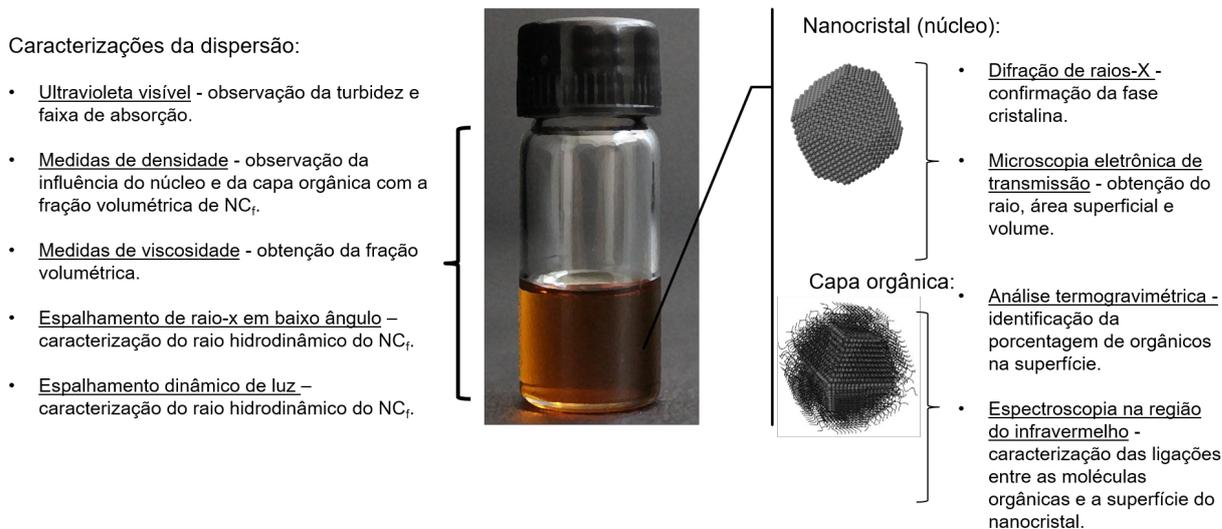


FIGURA 6 – Esquema das caracterizações utilizadas no trabalho e os parâmetros a serem observados com cada técnica.

6.1 Nanocristais de ZrO_2

A síntese em uma etapa é simples e reprodutiva. O pó resultante foi analisado por meio da difração de raios X (DRX) para a confirmação da fase cristalina. A partir do difratograma da FIGURA 6.1.1, foi possível observar a fase monoclinica da zircônia, a forma do NC é observada a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), FIGURA 6.1.2. Para a contagem das partículas, o NC foi considerado como um esferoide prolato, representado pela FIGURA 6.1.2d, e partir de uma contagem de 200 unidades utilizando o software

ImageJ, se obteve a análise estatística das distribuições do raio menor (R_a) de $1,9 + 0,6$ nm, e do raio maior (R_c) com o valor de $2,5 + 1,1$ nm, o histograma com a distribuição gráfica de tamanhos é exibido na FIGURA 6.1.3.

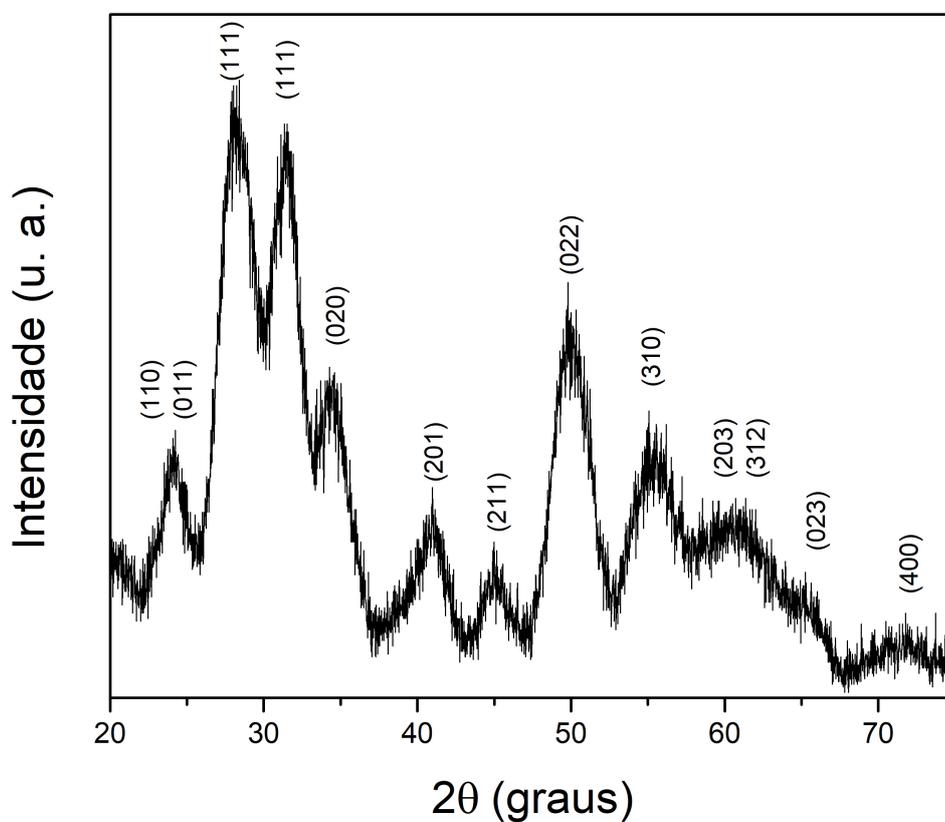
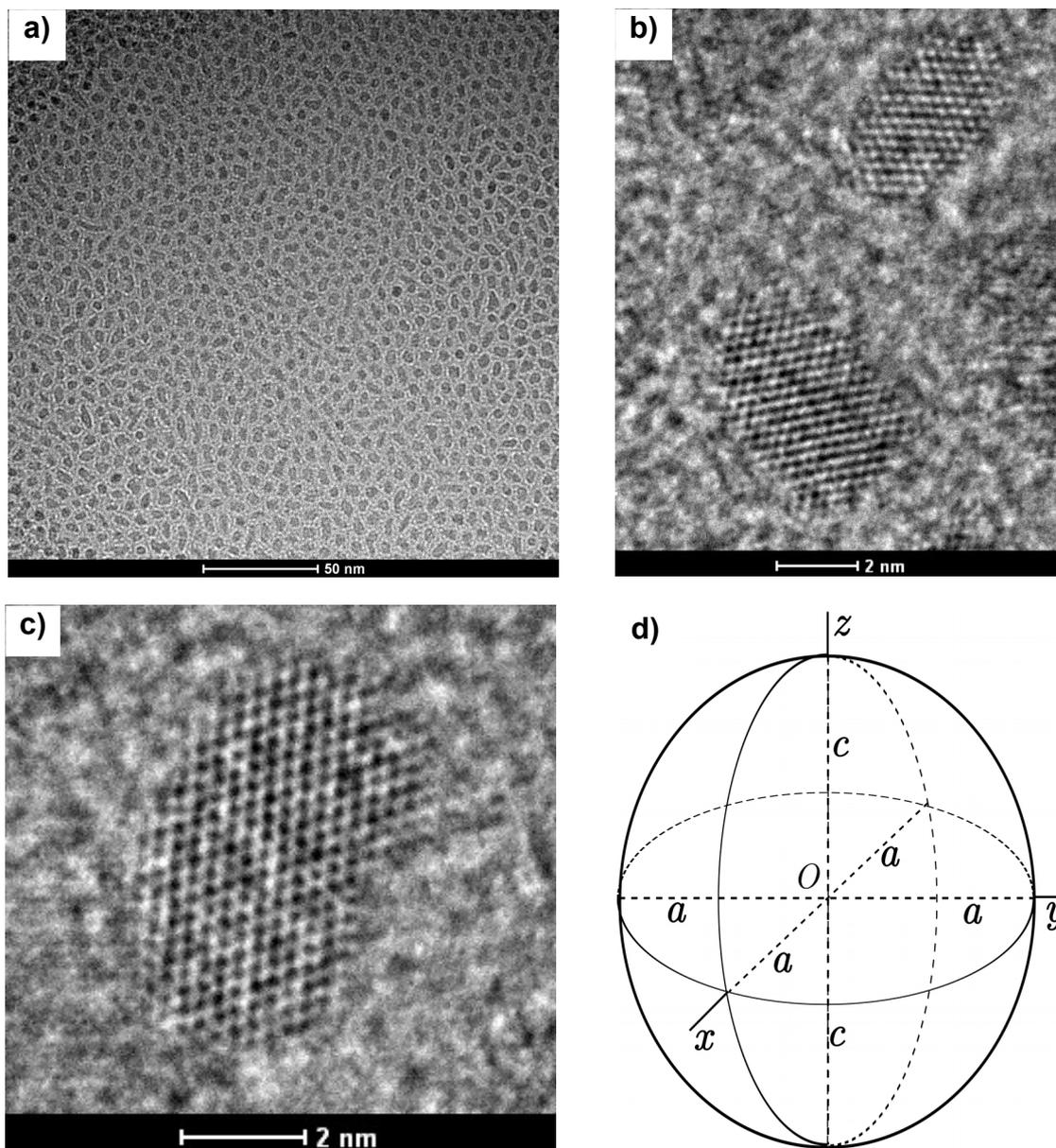


FIGURA 6.1.1 – Difratoograma da fase monoclinica do nanocristal de ZrO₂.

FIGURA 6.1.2 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do nanocristal de ZrO_2 funcionalizado com ácido oleico. a) Observação da homogeneidade e não formação de agregados. b) e c) Nanocristais com razão de aspecto aproximada a um esferoide prolato, representado na figura d.



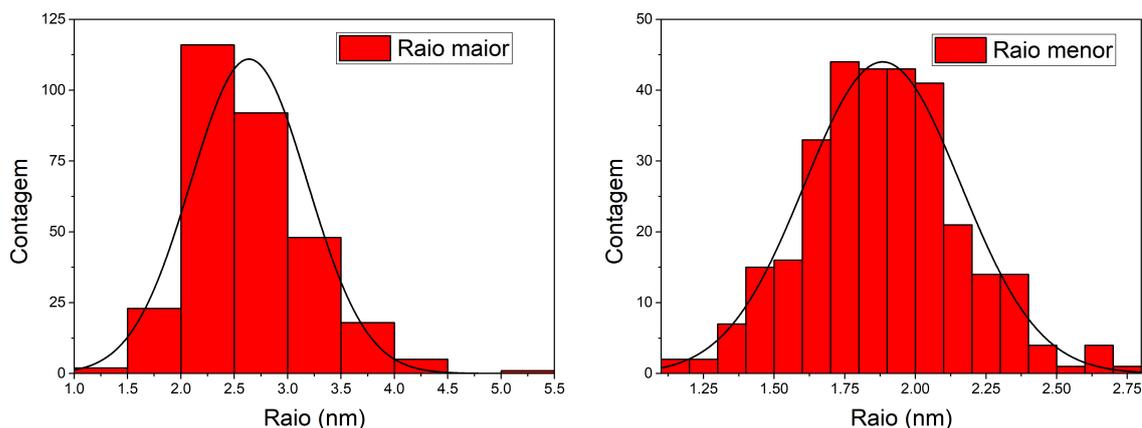


FIGURA 6.1.3 – Histogramas da contagem do tamanho dos nanocristais de ZrO_2 a partir de seu raio menor (a) $1,9 \pm 0,6$ nm e seu raio maior (c) $2,5 \pm 1,1$ nm.

A partir da aproximação da forma do NC como a de um esferoide prolato e da obtenção do raio maior (c) e menor (a), foi possível calcular o volume e a área superficial através das Equações 18 e 19, respectivamente.

$$V = \frac{4\pi}{3} a^2 c \quad (\text{Equação 18})$$

$$A = 2\pi a^2 \left(1 + \frac{c}{ae} \operatorname{sen}^{-1} e\right) \text{ onde } e^2 = 1 - \frac{a^2}{c^2} \quad (\text{Equação 19})$$

Dispondo da caracterização de TEM, com os valores do raio maior e menor, e das fórmulas 18 e 19, o volume foi calculado com o valor de 39 nm^3 e 51 nm^2 de área superficial. Estes dados são importantes para os ensaios de densidade das dispersões (item 5.2), pois o nanocristal é constituído de seu núcleo de ZrO_2 e sua capa orgânica de AO, a variação de densidade de uma dispersão pode ser atribuída diretamente ao núcleo, que é o componente que pode ser precisamente medido a partir das imagens de TEM.

Sínteses de nanopartículas em uma etapa possuem uma alta carga de orgânicos^{42,46}. A principal técnica para a identificação da quantidade de orgânicos é a análise TGA, FIGURA 6.1.4, onde 14,64 mg de material perdeu 35% de sua massa, o que configura a carga de inorgânicos de ZrO_2 com 65% da massa total do NC_f.

Utilizando a densidade teórica do ZrO_2 na fase monoclinica⁴⁷ $5,83 \text{ g.cm}^{-3}$, e o volume do núcleo de 39 nm^3 , é possível calcular a massa molar do NC_f , que possui um valor correspondente a $208 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$, o cálculo é intuitivo, mas foi colocado na forma de equação para facilitar o entendimento, representado nas equações 20 e 21. Não é usual calcular a massa molar de nanocristais funcionalizados, no entanto esse cálculo é crucial para o estudo do NC_f em fluidos, pois, como discutido no item 5.2, a principal suposição para este estudo é a aproximação do NC_f a uma molécula de um polímero dissolvido em solução para a caracterização a partir da viscosimetria.

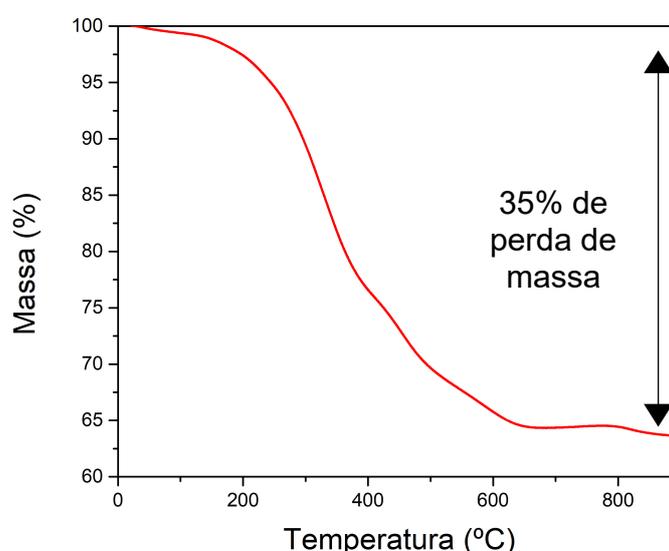


FIGURA 6.1.4 – Análise termogravimétrica do nanocristal de ZrO_2 funcionalizado com ácido oleico.

$$MM_{NCf} = MM_{NCnúcleo} + (\text{Razão de moléculas de AO por NC} \times M_{AO}) \quad (\text{Equação 20})$$

Onde $M_{NCnúcleo}$ é a massa molar de um núcleo de nanocristal ZrO_2 . M_{AO} é a massa molar do ácido oleico e a razão de moléculas de AO por núcleo de ZrO_2 (NC) é dada por:

$$M_{NCnúcleo} = \rho_{zro2} \times V_{NC, TEM} \times N_A$$

$$\text{Razão de moléculas de AO por NC} = \frac{\left(\frac{m_{tga} \times \%TGA_{org}}{M_{AO}} \times N_A \right)}{\left(\frac{m_{tga} \times \%TGA_{inorg}}{\rho_{zro2} \times V_{NC, TEM}} \right)} \quad (\text{Equação 21})$$

Onde m_{tga} é a massa de NC_f colocado para a análise termogravimétrica, $\%TGA_{org}$ é a porcentagem analisada de orgânicos (35%), M_{AO} é a massa molar do ácido oleico ($282,46 \text{ g.mol}^{-1}$), NA o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), $\%TGA_{inorg}$ é a porcentagem analisada de inorgânicos (65%), ρ_{zro2} é a densidade teórica da zircônia (5.83 g.cm^{-3}) e $V_{NC,TEM}$ o volume do nanocristal encontrado a partir da análise de TEM (39 nm^3).

Olhando para a superfície do NC, a densidade de moléculas orgânicas ligadas à superfície foi calculada a partir dos dados de TGA e da área superficial obtida a partir dos dados de TEM (51 nm^2), novamente colocado na forma de equação (Equação 22). Cada nanômetro quadrado do NC possui 5 moléculas de AO. Um estudo teórico⁴¹ de simulação molecular com NC de zircônia em fase cúbica com 2 nm de raio e área superficial de 50 nm^2 indicou que se todos os sítios ativos da superfície estivessem ligados ao AO, o valor estimado seria de 4,9 moléculas de AO por nanômetro quadrado. Portanto, é possível identificar que o NC_f sintetizado para esse trabalho possui uma alta quantidade de orgânicos na superfície, isso auxilia o entendimento do comportamento do NC_f , identificado como próximo ao de uma solução em solventes orgânicos. Algumas soluções de NC_f preparadas em tolueno se encontraram estáveis por todo o período que esse trabalho foi realizado, sem nenhum indício de turbidez.

$$\text{Moléculas de AO por nm}^2 = \frac{\text{Razão de moléculas de AO por NC}}{\text{Área superficial do NC}} \quad (\text{Equação 22})$$

Para esclarecer sobre a ligação do grupo oleato na superfície do NC_f , foi utilizada a espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), além de ser possível observar possíveis impurezas orgânicas. A partir do espectro na FIGURA 6.1.5, observa-se na região de 1706 cm^{-1} uma pequena banda de absorção, correspondente ao estiramento C-C e a $2925 - 2850 \text{ cm}^{-1}$ a absorção $C_{sp^3}\text{-H}$, devido à banda ter um perfil estreito. O comprimento de onda $1540 - 1463 \text{ cm}^{-1}$ é relacionado à ligação do oleato quelado à superfície do núcleo⁴⁸, o que entra em acordo com a ausência das bandas de absorção dos grupos O-H e C=O. Um fator interessante a ser observado é que a ligação quelada entra em conflito com a alta carga de orgânicos encontrada pela razão entre a massa de AO e a área superficial

(5 moléculas de AO por nm^2). Uma explicação para este caso pode ser a presença de moléculas de AO enxertadas ou interagindo fortemente umas com as outras, sem a ligação direta com o núcleo, com os sinais de estiramento O=C-O (simétrico/assimétrico) sobrepostos pelo sinal de ligação quelada entre o carboxilato e a superfície do NC.

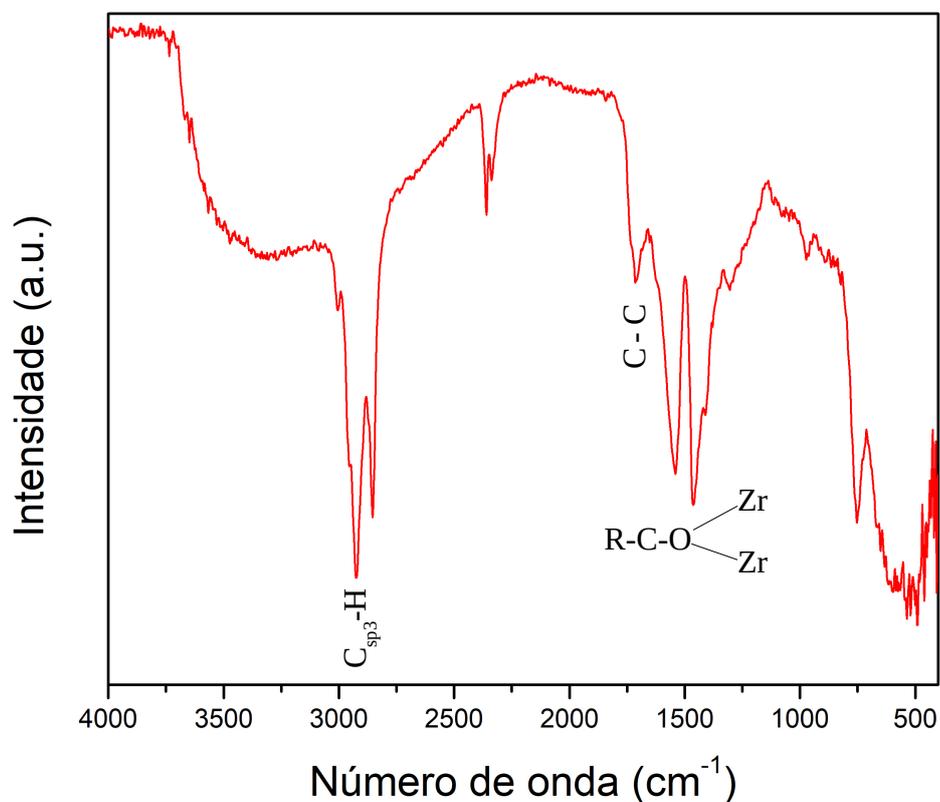
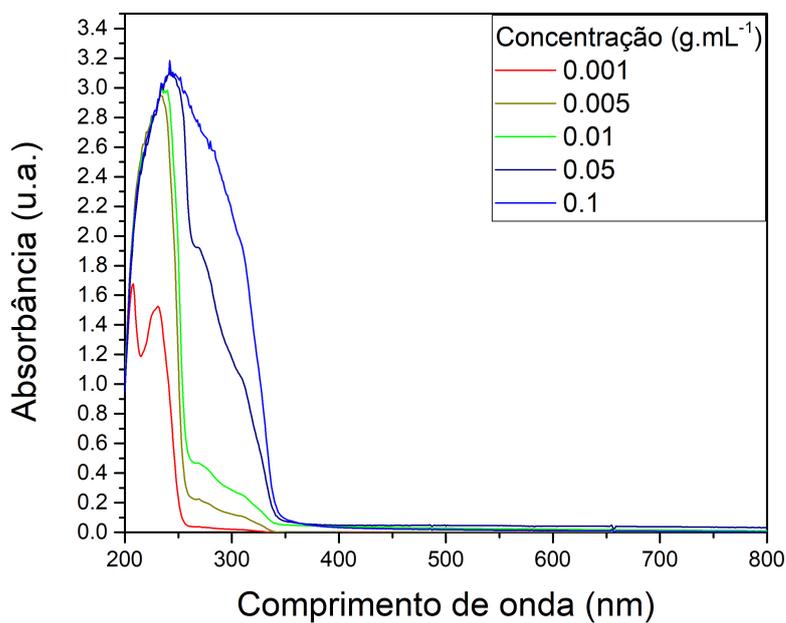
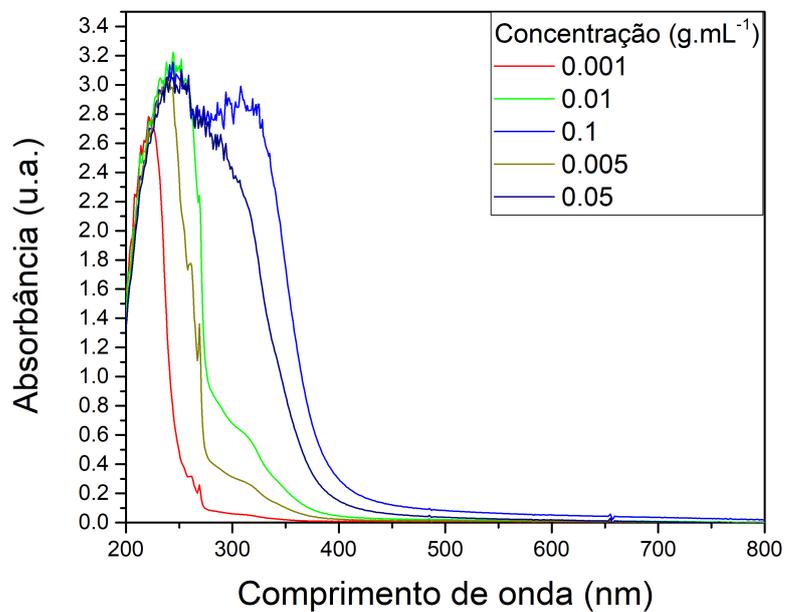


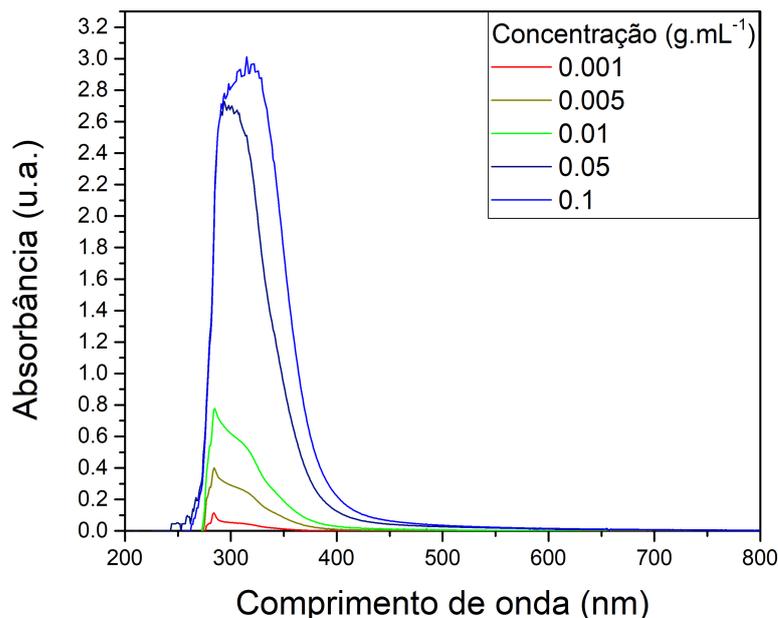
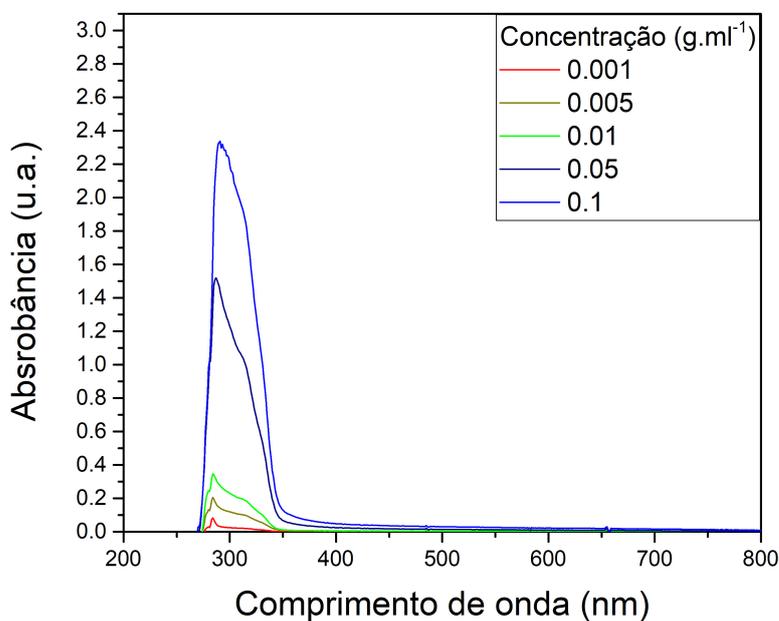
FIGURA 6.1.5 – Espectroscopia na região do infravermelho do nanocristal de ZrO_2 funcionalizado com ácido oleico (NC_f).

6.2 Dispersões

Sobre as dispersões, a primeira curiosidade foi em relação à turbidez. Como representado na FIGURA 3.2.1 (pg. 14), a mistura de NC_f e solventes orgânicos (tolueno no caso) é bastante estável, com concentrações acima de 80% em massa de NC_f formando uma solução coloidal transparente a olho nu. Todavia, uma forma simples de se observar se há uma turbidez é em relação à caracterização da espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis). Além de observar a faixa de absorção do NC_f, ainda é possível atentar à turbidez em relação a linha de base do espectro de absorção. A medida que os nanocristais interagem e formam uma conformação mais empacotada, o perfil de absorção muda^{49,50}, a linha de base não retorna ao estado inicial devido a luz que não chega ao detector pois ocorre o espalhamento decorrente do efeito Tyndall. Também foi realizado a espectroscopia UV-Vis no ácido oleico puro, para observar as mudanças de absorção em relação às concentrações nos solventes tolueno e hexano.

FIGURA 6.2.1 – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível das misturas de NC_f e AO puro nos solventes hexano e tolueno.



Mistura NC_f em tolueno

Mistura AO em tolueno

As faixas de absorção são próximas em relação à mistura de NC_f e AO, sendo uma banda na faixa de 230 nm e formação de um ombro na região de 311 nm em hexano e uma banda na região de 284 nm e ombro na região de 315 nm em tolueno. Como as regiões são próximas, pode-se atribuir a absorção do NC_f à ligação π do ácido oleico atribuída à região de 230 nm⁵¹. O aumento na intensidade pode ser explicado pela ressonância entre as ligações π o que promove também um alargamento da banda de absorção ao aumentar a concentração na mistura com o AO puro, no NC_f essa ressonância pode ocorrer de modo mais acentuado devido à

proximidade das cadeias orgânicas na superfície do nanocrystal, como ilustrado na FIGURA 6.2.2 E mesmo em altas concentrações o espectro manteve a sua linha de base, indicando a boa dispersividade de modo ao NC_f não interagir o suficiente para atingir tamanhos que espalhem a luz e produzam o efeito Tyndall.

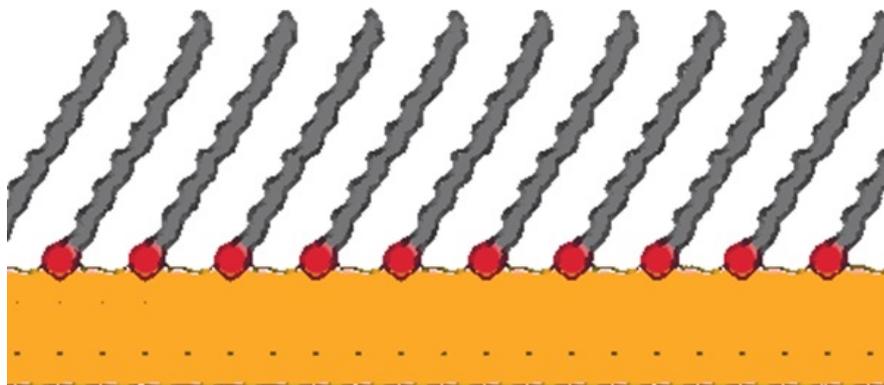


FIGURA 6.2.2 – Proximidade das cadeias orgânicas na superfície do nanocrystal (representada em amarelo), tornando possível a ressonância das ligações π do AO e a maior absorção na região UV-Vis.

Sobre o NC_f e sua conformação, já existe um conhecimento detalhado de sua forma sólida decorrente das caracterizações do pó no item 6.1. Portanto é possível avançar para o estudo das dispersões em solventes com diferentes polaridades e interações, no caso, o hexano, tolueno e clorofórmio. O Apêndice A e B contém todos dados de densidade e de viscosidade dinâmica e relativa que serão citados nesse item, lembrando que todos foram realizados em triplicata. Outros parâmetros são calculados com as suas respectivas fórmulas, citadas na TABELA 3.4.1 (pg. 22) do item 3.4.

Os ensaios de densidade são pré-requisitos para as medidas de viscosidade. A FIGURA 6.2.3 ilustra os resultados de densidade relativa (densidade da mistura dividido pela densidade do solvente puro) em função da concentração. É possível observar que a mesma quantidade de NC_f incrementa a densidade de maneira distinta, o incremento é maior no hexano, solvente menos denso ($\rho = 0,670 \text{ g.cm}^{-3}$ medido a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) e menor no clorofórmio, solvente mais denso ($\rho = 1,48 \text{ g.cm}^{-3}$ medido a $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Mesmo abrangendo uma massa de 35% do NC_f , a capa orgânica não é predominante em relação à densidade, o incremento da densidade pode ser

atribuído, quase em sua totalidade, ao núcleo do NC_f , como observado na FIGURA 6.2.4, quando comparamos a variação da densidade com o NC_f e somente com o ácido oleico (componente da capa orgânica do NC_f).

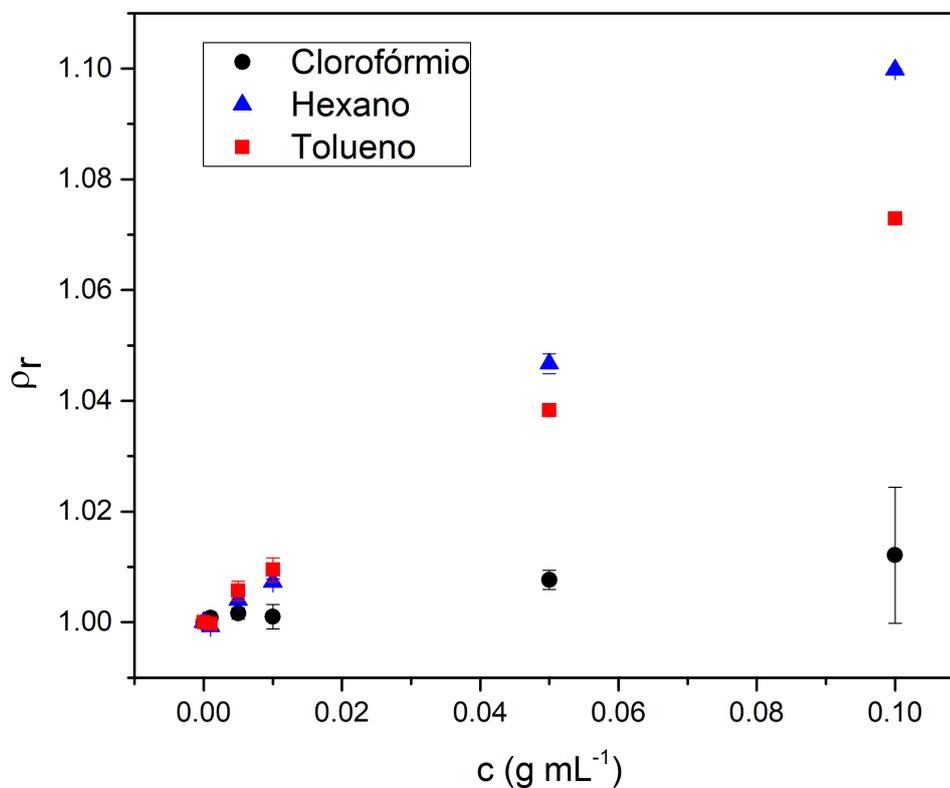


FIGURA 6.2.3 – Densidade relativa (ρ_r) em função da concentração de NC_f nos solventes hexano, clorofórmio e tolueno.

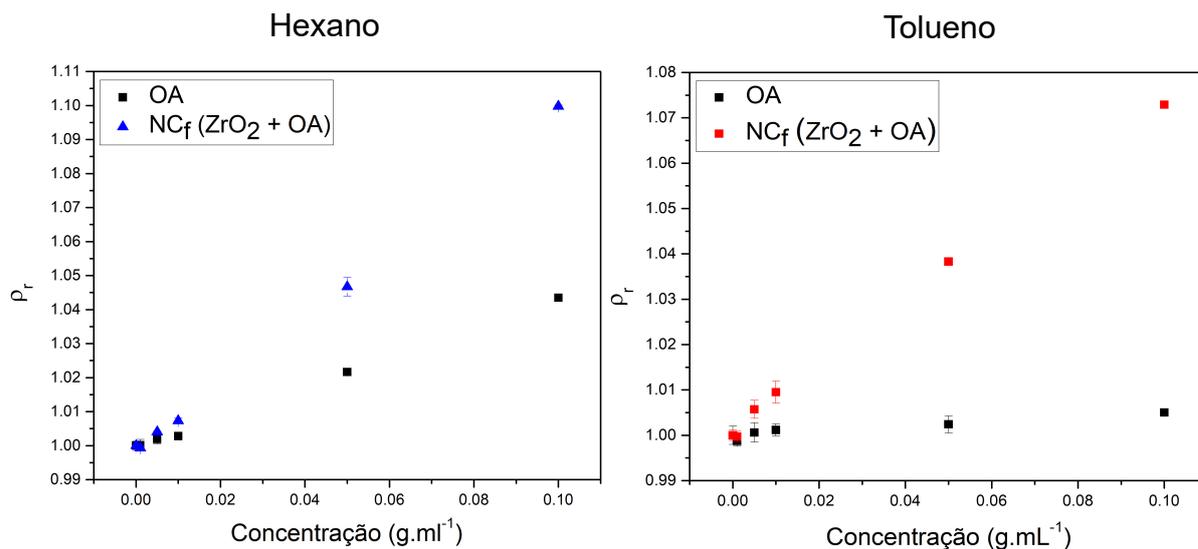


FIGURA 6.2.4 – Densidade relativa (ρ_r) em função da concentração de NC_f e de ácido oleico (AO) nos solventes hexano e tolueno.

Mesmo não tendo um papel majoritário na variação da densidade, a capa orgânica de AO muda todo o comportamento do NC_f nos solventes orgânicos, o que conseqüentemente altera o comportamento do fluxo, outra alteração pode ocorrer devido à possibilidade da capa orgânica capturar moléculas de solvente em seu interior¹⁷. Dessa maneira as moléculas orgânicas da superfície são cruciais na variação da viscosidade. É possível observar a partir da FIGURA 6.2.5 que o incremento da viscosidade (viscosidade relativa η_r) pela concentração de NC_f é muito próximo nos três solventes. Todavia, na FIGURA 6.2.6 tem-se os resultados da caracterização viscosimétrica do ácido oleico puro, é possível observar que o incremento da viscosidade é maior no hexano do que no tolueno, uma explicação para isso pode ser em relação à conformação da cadeia, devido a maior interação do AO com as cadeias do hexano, sua conformação fica mais alongada, o que confere um maior raio hidrodinâmico e conseqüentemente maior interferência no cisalhamento do solvente.

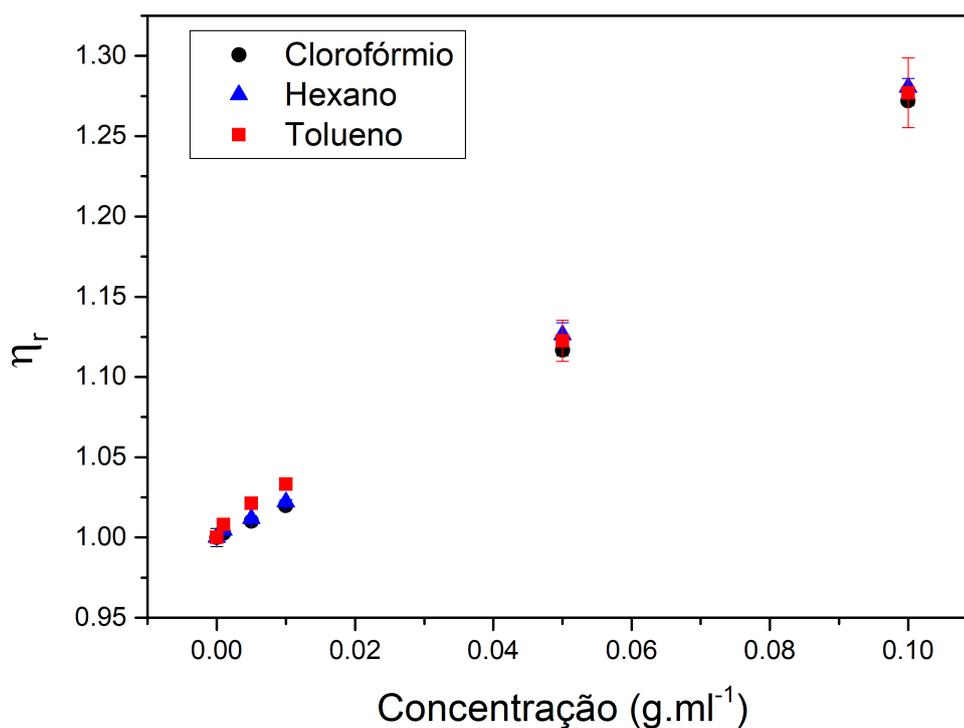


FIGURA 6.2.5 – Viscosidade relativa (η_r) pela concentração de NC_f nos solventes hexano, tolueno e clorofórmio.

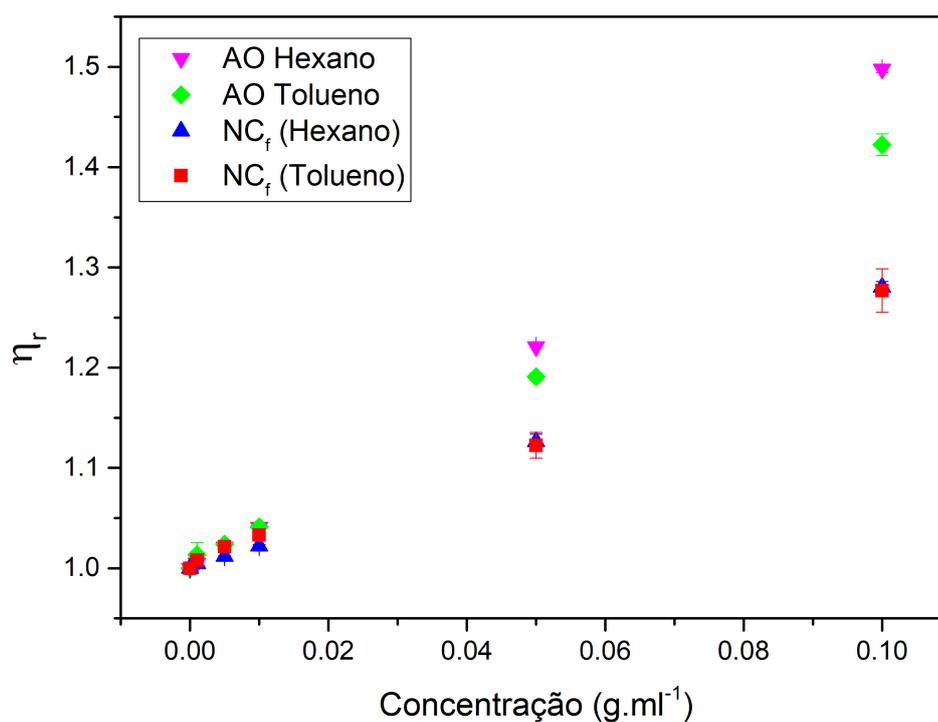


FIGURA 6.2.6 – Viscosidade relativa (η_r) em função da concentração de NC_f e de AO nos solventes hexano e tolueno.

A partir dos dados da viscosidade relativa em função da concentração de NC_r, realiza-se o cálculo do ajuste polinomial para se obter a viscosidade intrínseca $[\eta]$. Os valores desse ajuste seguem a Equação 17, onde o primeiro termo multiplicando a concentração é $[\eta]$ e o segundo termo é o coeficiente de Huggins multiplicado pelo valor de $[\eta]^2$. Como já mencionado no Item 3.4, o coeficiente de Huggins é um valor de complexo entendimento físico, portanto para entender o comportamento do NC_f nos distintos solventes, o foco será na viscosidade intrínseca, com os valores obtidos reportados na TABELA 6.2.1.

TABELA 6.2.1 – Valores de viscosidade intrínseca $[\eta]$ obtidos a partir do *fit* polinomial dos valores de viscosidade relativa em função da concentração de NC_r.

$[\eta]$ Hexano	$2,2 \pm 0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
$[\eta]$ Tolueno	$2,0 \pm 0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
$[\eta]$ Clorofórmio	$1,9 \pm 0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

A metodologia utilizada para o cálculo de $[\eta]$ provém da equação de potências puramente experimental e da interpretação física dos valores obtidos do *fit* polinomial. Na literatura existem outras maneiras para o cálculo de $[\eta]$, como a clássica extrapolação da viscosidade reduzida (η_{red}) e da inerente (η_{inh}) até a concentração zero^{52,53}; tal método não foi possível utilizar pois nas concentrações utilizadas não ocorre um comportamento linear de η_{red} e η_{inh} e portanto a extrapolação não é coerente. Outros autores apresentam fórmulas⁵⁴ e modelos mais sofisticados baseados em dispersão de energia¹⁷, todos esses modelos são focados em moléculas poliméricas. Devido esse estudo com nanocristais funcionalizados ser totalmente novo, a ênfase no modelo experimental mais simples decorre do fato de que se esse modelo for correto, a própria elucidação do termo material avançado é reforçada, pois foi possível caracterizar um sistema cerâmico híbrido com uma técnica majoritariamente utilizada para materiais poliméricos. Em outras palavras, é possível dizer que foi possível alcançar a estrutura de um material avançado em sua totalidade pois temos uma cerâmica em solução com todos os parâmetros indicando o comportamento de uma molécula polimérica, naturalmente partindo da definição de material avançado como uma estrutura que contém as vantagens de dois

materiais distintos (ex: a facilidade de processamento de um polímero com a dureza característica das cerâmicas).

O próximo parâmetro chave para prosseguir com o entendimento do NC_f nas diferentes soluções é a fração volumétrica (Φ). Esse parâmetro é importante pois é a partir dele que a observação da dinâmica da capa orgânica é evidenciada (conformação encolhida ou estirada). Outro ponto importante sobre Φ reside na comparação dos dados, um estudo em relação à concentração é dependente da massa e da densidade de um composto, no entanto um estudo em relação à fração volumétrica não varia, esse parâmetro pode ser o normalizador. Para calcular Φ , igualou-se o valor de η_r das equações 15 e 17, chegando a uma equação para calcular Φ (Equação 18), essa equação inclui a concentração (c) e a viscosidade intrínseca, o passo a passo é ilustrado abaixo.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\phi + \dots \quad (\text{Equação 15})$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + [\eta]c + k_h[\eta]^2c^2 + \dots \quad (\text{Equação 17})$$

$$\phi = \frac{[\eta]c}{2,5} \quad (\text{Equação 18})$$

Portanto, com o valor de $[\eta]$ é possível observar a conformação volumétrica de cada NC_f . Os valores de Φ para cada concentração são mencionados na TABELA 6.2.2.

TABELA 6.2.2 – Valores da fração volumétrica (Φ) de NC_f em função de sua concentração nos solventes hexano, tolueno e clorofórmio.

Concentração (g.ml ⁻¹)	Φ Hexano	Φ Tolueno	Φ Clorofórmio
0.001	0.0008	0.0008	0.0009
0.005	0.0040	0.0038	0.0044
0.01	0.0080	0.0076	0.0088
0.05	0.0400	0.0380	0.0440
0.1	0.0800	0.0760	0.0880

A fração volumétrica possui uma relação direta com o volume hidrodinâmico (v_h) pela relação entre o número de Avogadro (N_a) e a massa molar (M) do NC_f , como representado na Equação 19.

$$\phi = \frac{V_h \times N_a}{M} \quad (\text{Equação 19})$$

E finalmente, aproximando ao volume de uma esfera, o raio hidrodinâmico (R_h) de um nanocristal pode ser calculado pela Equação 20.

$$v_h = \frac{4}{3} \pi R_h^3 \quad (\text{Equação 20})$$

Os valores de R_h obtidos para os NC_f em diferentes solventes são reportados na TABELA 6.2.3.

TABELA 6.2.3 – Valores de R_h para o NC_f nos solventes hexano, tolueno e clorofórmio.

Hexano	$R_h = 4,2 \pm 0,1 \text{ nm}$
Tolueno	$R_h = 4,1 \pm 0,2 \text{ nm}$
Clorofórmio	$R_h = 4,0 \pm 0,1 \text{ nm}$

Os valores encontrados são compatíveis com o raio do núcleo nanocristalino de ZrO_2 (raio de 2,5 e 1,9 nm) somado ao tamanho da molécula de ácido oleico próximo a 2,2 nm (raio de 1,1 nm)⁴¹. Os valores de R_h também seguem a tendência encontrada por DALMASCHIO⁴¹, que encontrou as distâncias intercristais de NC_f de ZrO_2 funcionalizados com AO por TEM, a menor distância intercristais foi com a deposição em clorofórmio, a maior em hexano, e tolueno com uma distância intermediária. Outra questão importante é que mesmo com o núcleo de ZrO_2 tendo um formato de esferoide, a capa orgânica e a solvatação agem corrigindo o aspecto, sendo possível a aproximação do NC_f a uma esfera quando em solução.

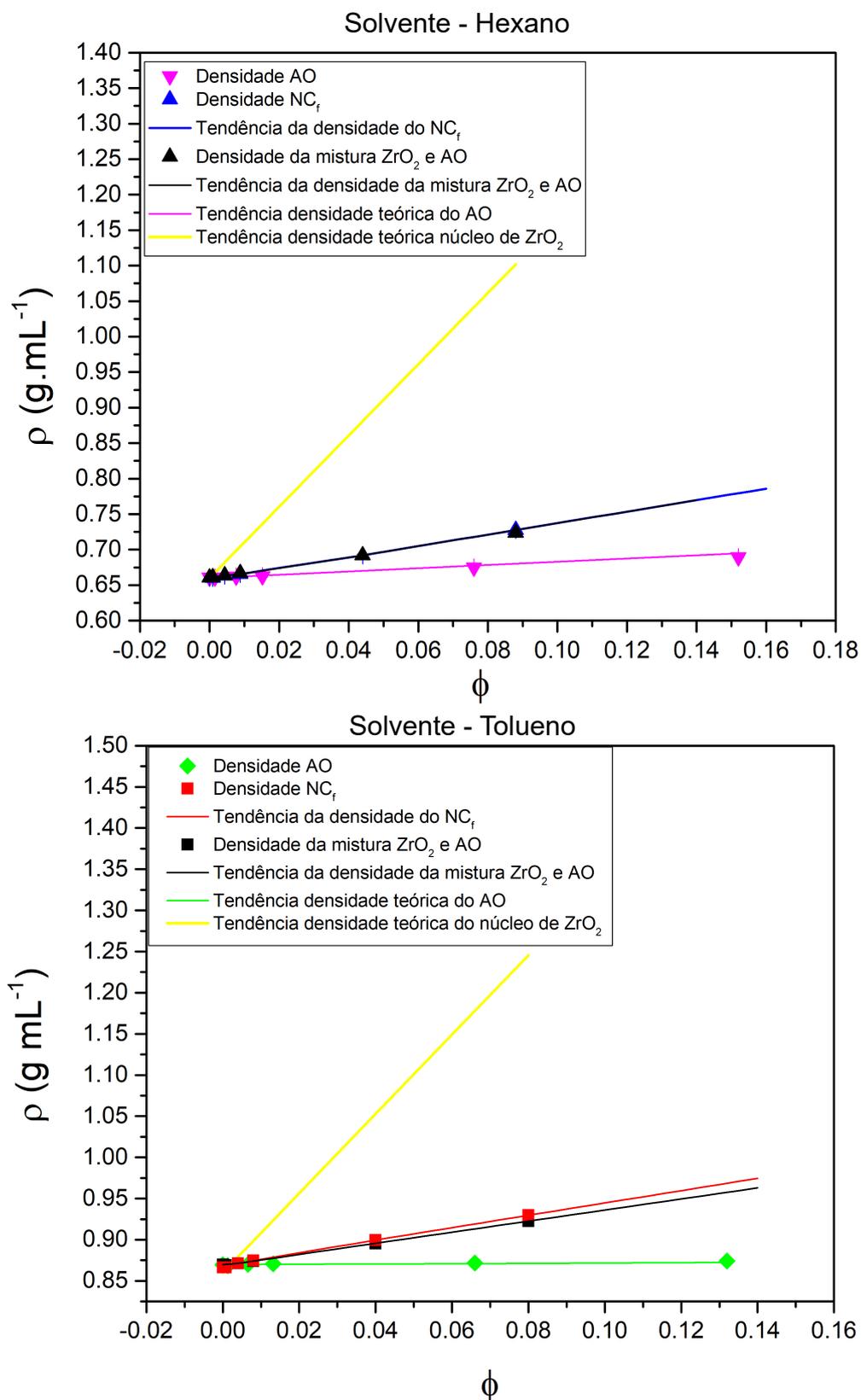
Os mesmos cálculos para determinar o raio hidrodinâmico (viscosidade intrínseca + fração volumétrica) foram realizados com o AO puro nos solventes tolueno e hexano. Os valores encontrados são condizentes com o tamanho da cadeia de AO e são demonstrados na TABELA 6.2.4.

TABELA 6.2.4 – Valores de R_h para o ácido oleico puro nos solventes tolueno e hexano.

Hexano	$R_h = 1,2 \pm 0,1 \text{ nm}$
Tolueno	$R_h = 1,1 \pm 0,3 \text{ nm}$

Encontrados os valores de R_h , é possível entender a mistura do NC_f de modo mais aprofundado ao retornarmos à fração volumétrica para observar os dados de densidade e viscosidade normalizados por esse parâmetro. No caso da densidade, a Equação 1 (pg. 13) sobre a densidade teórica traz uma ferramenta para observar (através da FIGURA 6.2.7) qual a tendência da densidade caso o sistema seja preenchido somente por nanocristais de ZrO_2 (linha amarela), somente por moléculas de ácido oleico (linha rosa quando em hexano e verde quando em tolueno), a mistura de ZrO_2 e AO em suas devidas porcentagens, no entanto, sem estarem ligados um ao outro (quadrado preto para o tolueno e triângulo preto para o hexano) e a tendência da densidade com o NC_f (linha tracejada azul quando em hexano e tracejada vermelha quando em tolueno) na mistura com os solventes. No hexano, é possível observar que não há diferença entre a mistura com o NC_f e a mistura de ZrO_2 e AO (essa última mistura se refere ao preenchimento da mesma fração volumétrica preenchida por ZrO_2 e AO ao considerar o volume do núcleo de ZrO_2 e a quantidade de moléculas orgânicas sem estarem ligados quimicamente como no nanocristal funcionalizado, em outras palavras, seria como pegar um pó de ZrO_2 nanométrico e o líquido de AO e fizesse uma mistura com a mesma fração volumétrica que o NC_f ocupa). Já em tolueno é possível observar uma pequena diferença entre a mistura de NC_f e a teórica de ZrO_2 e AO (8% de diferença no último ponto, $\Phi = 0,008$). É interessante notar que o NC_f mantém o caráter híbrido da densidade, podendo acentuar as diferenças com a conformação da capa orgânica dependendo do solvente, no caso do tolueno, é provável que esse solvente promova um maior dinamismo e movimentação da capa orgânica, tal efeito não ocorre de modo tão acentuado quando o AO está livre em solução. Tal olhar sobre a conformação da capa orgânica em relação a densidade da mistura de NC_f e de seus correspondentes livres dependentes do solvente não foi encontrada pelo autor na literatura, até o presente momento.

FIGURA 6.2.7 – Medidas de densidade e cálculos de densidade teórica para a mistura do solvente com o núcleo de ZrO_2 , com o ácido oleico e com o NC_f .



O mesmo olhar pode ser elaborado agora com a viscosidade. Utilizando o eixo da abcissa como a fração volumétrica, é possível colocar os dados de viscosidade relativa na mistura com os solventes orgânicos junto ao modelo de Einstein sobre a teoria molecular da viscosidade. Na FIGURA 6.2.8 a linha representa o modelo de Einstein (com uma inclinação de 2,5) e os pontos representam as medidas de viscosidade da mistura de NC_f normalizadas pela viscosidade do solvente puro (viscosidade relativa).

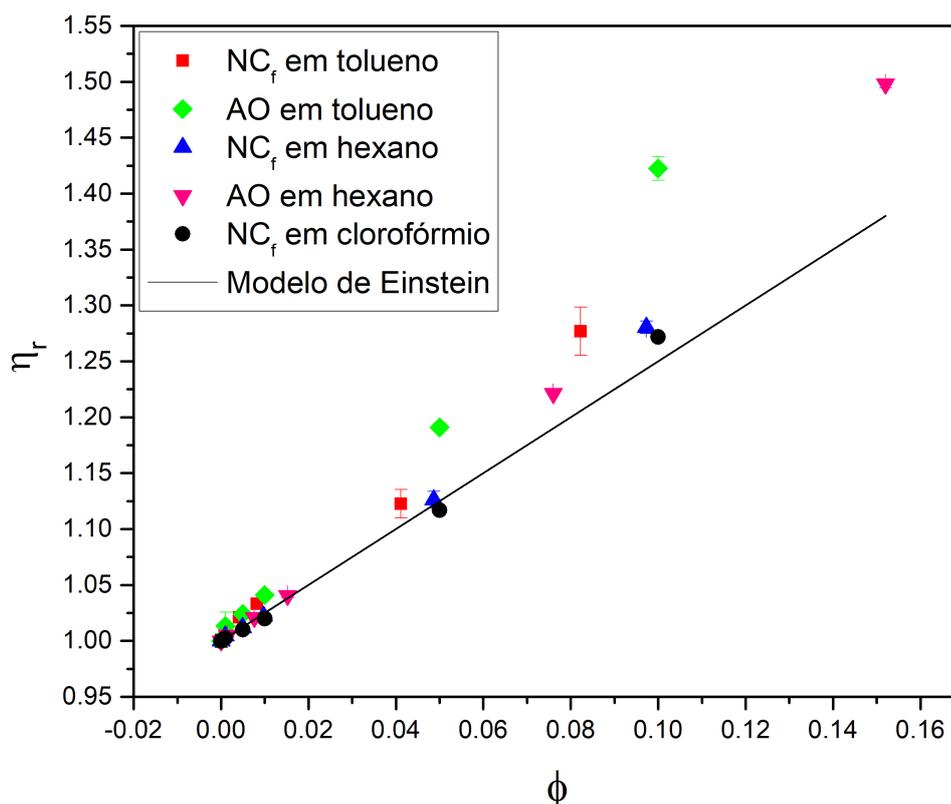


FIGURA 6.2.8 – Viscosidade relativa em relação a fração volumétrica das misturas de NC_f e AO nos solventes hexano, tolueno e clorofórmio, junto à linha que representa o comportamento de partículas em solução que seguem o modelo de Einstein.

A partir da figura acima, o comportamento do NC_f é comparado ao modelo de Einstein, onde as partículas são esféricas e não interagem com o solvente. O NC_f em hexano e clorofórmio se aproximam do modelo mesmo em altas frações volumétricas ($\Phi=0,1$), encontra-se na literatura que a maioria das misturas se comporta com esse modelo em frações volumétricas baixas ($\Phi<0,02$). O NC_f em tolueno inicia um desvio mais acentuado a partir de $\Phi=0,08$ e o AO puro foge do

modelo nas frações volumétricas acima de 0,02, uma explicação para esse comportamento é a interação entre os grupos carboxilatos⁵⁵, gerando síntons supramoleculares, também chamados corriqueiramente de “dímeros”.

Os valores de R_h e Φ são colocados à prova a partir da caracterização do NC_f com SAXS e DLS. O espalhamento de raios X em baixo ângulo, foi realizado nas soluções de NC_f em tolueno e hexano, não foi realizado em clorofórmio devido o número de contagens do espalhamento não ter sido satisfatório (conforme explicitado no item 5.2.6). O padrão 2D das imagens de SAXS (FIGURA 6.2.9) aparece com maior intensidade utilizando o hexano como solvente, com um período de tempo igual de medida entre as misturas.

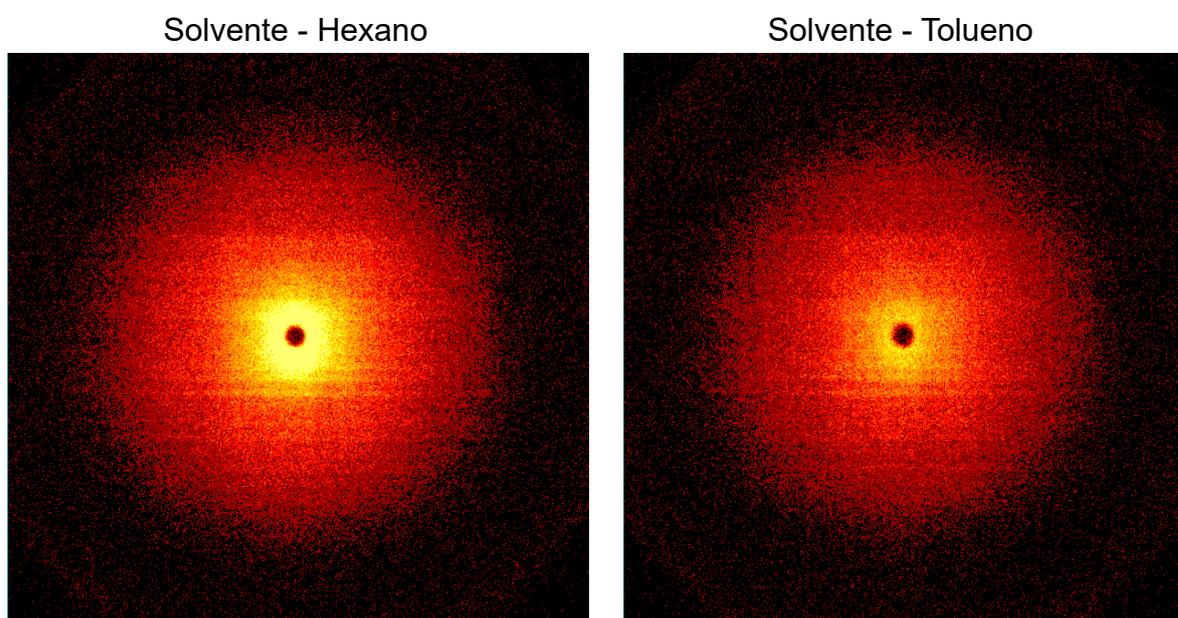


FIGURA 6.2.9 – Padrão 2D do espalhamento de raios X em baixo ângulo nos solventes hexano e tolueno.

A partir do padrão de espalhamento, é possível integrar a intensidade da contagem em função do ângulo de espalhamento, para que o padrão não dependa do comprimento de onda, o parâmetro q (q)⁴⁵ é bastante utilizado (Equação 21).

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (\text{Equação 21})$$

O programa utilizado para o cálculo do raio de giro (R_g) e da função de distribuição de tamanhos $p(r)$ foi o software livre GNOM⁵⁶. O software estima o raio

de giro usando a aproximação de Guinier e a função $p(r)$ é descrita como um histograma de distâncias entre os possíveis pares entre as partículas⁵⁷. A FIGURA 6.2.8 mostra o *fit* do programa com os dados obtidos para as soluções de NC_f em hexano e tolueno.

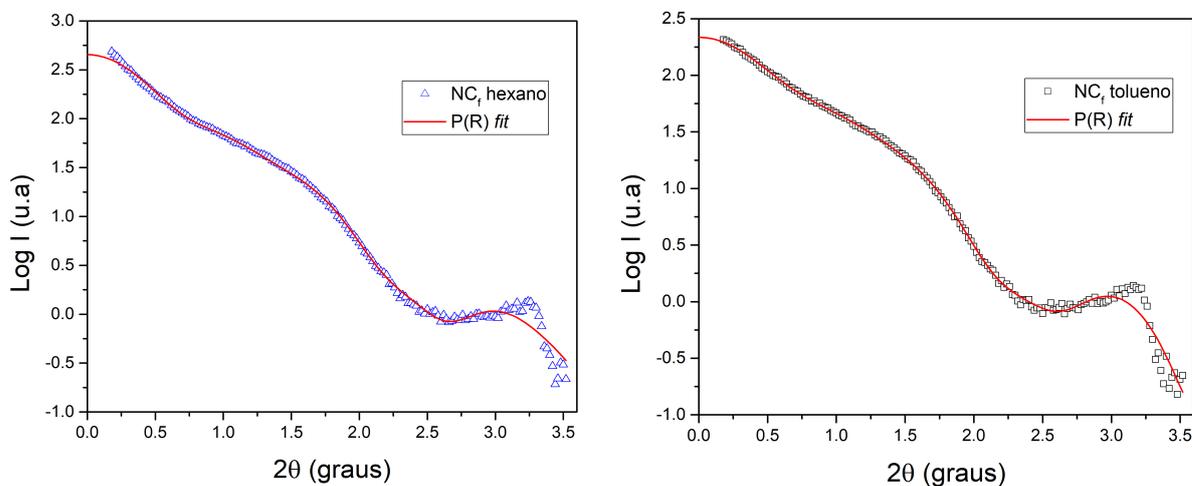


FIGURA 6.2.8 – Função do logaritmo da densidade de contagens pelo ângulo 2θ das soluções de NC_f em hexano e tolueno.

O padrão de SAXS acima é associado a uma dispersão coloidal estável pois nas regiões de baixo ângulo o comportamento observado é próximo à lei de Guinier, indicando a não agregação e a baixa polidispersividade. O *fit* teve uma boa correlação com os dados com um pequeno desvio na região de maior ângulo (entre 3 a 3,5 graus), essa região corresponde à região de Porod com informações sobre a superfície da partícula em relação ao volume^{45,58}. Os cálculos específicos de Porod não serão utilizados nesse estudo. Portanto, com os dados de espalhamento pode-se obter os resultados de distribuição de tamanhos pela função $p(r)$, FIGURA 6.2.9 e os valores médios do raio de giro (R_g) e o raio hidrodinâmico (R_h), demonstrados na TABELA 6.2.5.

TABELA 6.2.5 – Valores médios do raio de giro (R_g) e raio hidrodinâmico (R_h) obtidos pelo espalhamento de raios X em baixo ângulo e tratados a partir do software GNOM.

NC _f em hexano	NC _f em tolueno
$R_g = 3,4 \pm 0,1$ nm	$R_g = 2,8 \pm 0,1$ nm
$R_h = 4,2 \pm 0,1$ nm	$R_h = 4,0 \pm 0,1$ nm

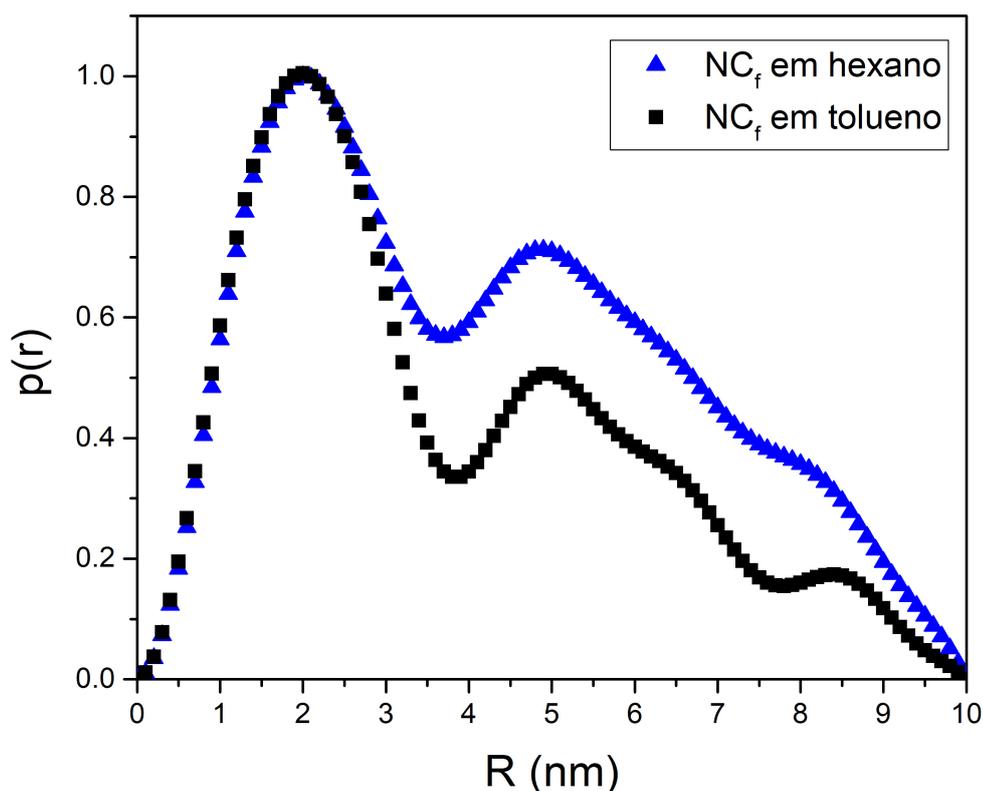


FIGURA 6.2.9 – Histograma da função $p(r)$ em função do raio do NC_f nos solventes hexano e tolueno.

A presença de mais de um pico na FIGURA 6.2.9 pode representar a interação do feixe com o núcleo nanocristalino de ZrO_2 e com todo o nanocristal funcionalizado, contando a capa orgânica. Além de possíveis interações entre nanocristais, contabilizando um espalhamento de “dímeros” com menor intensidade devido as frações desproporcionais dessas espécies que ocorrem na maior parte por choques provenientes do movimento browniano. Outra observação é em relação ao perfil mais alongado do histograma em hexano, esse perfil é descrito como o de

partículas mais estendidas ou inchadas em solução^{57,59}, em concordância com os dados da TABELA 6.2.5.

A última técnica para a caracterização do R_h do NC_f é o espalhamento dinâmico de luz (DLS). Essa técnica possui forte influência do solvente, o cálculo do raio hidrodinâmico é realizado em função do coeficiente de difusão da partícula, nesse cálculo o soluto é correlacionado a uma esfera de determinado tamanho que difunde com a mesma velocidade⁶⁰, com a equação chamada de Stokes-Einstein, representada pela Equação 22. Os resultados são dados em função do número de contagens pelo raio hidrodinâmico (FIGURA 6.2.10), a linha se refere ao *fit* de Gauss para os dados obtidos, o raio hidrodinâmico é resumido na TABELA 6.2.6 para os três solventes.

$$R_h = \frac{K_b T q^2}{6 \pi \eta} \tau \quad (\text{Equação 22})$$

Onde K_b é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, q é o vetor de espalhamento, η a viscosidade do solvente e τ o tempo médio de relaxação relacionado à difusão do NC_f .

FIGURA 6.2.10 – Histograma dos valores do raio hidrodinâmico do NC_f nos solventes hexano, tolueno e clorofórmio.

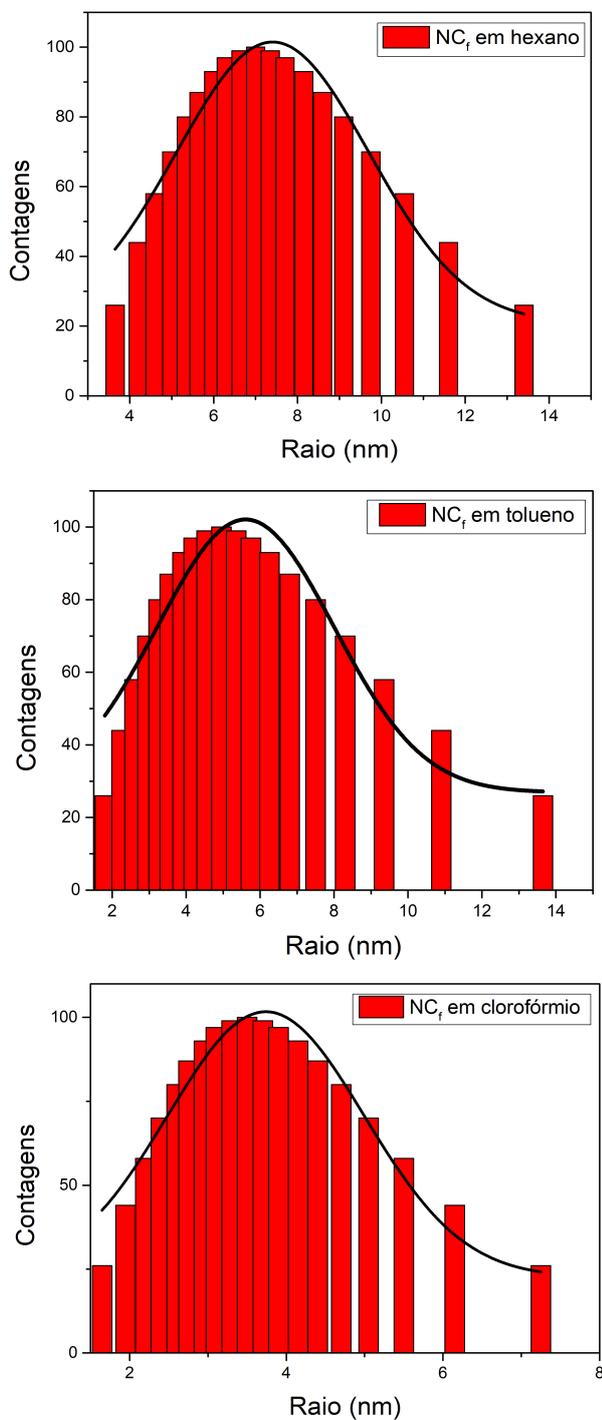


TABELA 6.2.6 – Valores do raio hidrodinâmico obtidos pela caracterização utilizando o espalhamento dinâmico de luz.

Hexano	$R_h = 7,0 \pm 0,1 \text{ nm}$
Tolueno	$R_h = 4,9 \pm 1,5 \text{ nm}$
Clorofórmio	$R_h = 3,5 \pm 0,3 \text{ nm}$

Observa-se um raio de valor alto para a mistura em hexano, o que significa uma alta interação desse solvente com o NC_f, gerando uma camada de solvatação espessa. O contrário ocorre com o clorofórmio. Um aspecto interessante ao ser notado são os erros nas medidas. Na medida viscosimétrica o maior erro é no solvente tolueno, o menor sinal no SAXS é em tolueno e o mesmo ocorre na caracterização pelo DLS. Empiricamente a dissolução do NC_f em tolueno é muito rápida e estável, o indicativo é de que as moléculas de tolueno interagem com o AO de modo dinâmico, de maneira que as cadeias de AO possuem maior mobilidade nesse solvente.

Um resumo dos dados de R_h obtidos pelas três técnicas é apresentado na TABELA 6.2.7, com uma ótima concordância entre os resultados calculados pela nova abordagem viscosimétrica para o NC_f, com as técnicas já estabelecidas para esse tipo de caracterização. O erro apresentado é o desvio padrão entre as medidas de triplicata no caso da viscosidade, e para o SAXS e DLS são os erros apresentados pelo software de cálculo do R_h .

TABELA 6.2.7 – Resumo dos valores de R_h obtidos pela caracterização do NC_f com as técnicas de viscosidade, SAXS e DLS.

	Hexano	Tolueno	Clorofórmio
Viscosidade	$R_h = 4,2 \pm 0,1 \text{ nm}$	$R_h = 4,1 \pm 0,2 \text{ nm}$	$R_h = 4,0 \pm 0,2 \text{ nm}$
SAXS	$R_h = 4,2 \pm 0,1 \text{ nm}$	$R_h = 4,0 \pm 0,1 \text{ nm}$	$R_h = \text{-----}$
DLS	$R_h = 7,0 \pm 0,1 \text{ nm}$	$R_h = 4,9 \pm 1,5 \text{ nm}$	$R_h = 3,5 \pm 0,3 \text{ nm}$

Utilizando os dados viscosimétricos, é possível ter uma visão geral do NC_f em solução e da contribuição da capa orgânica para o comportamento desse

material avançado nos solventes estudados, essa visão geral é representada na FIGURA 6.2.11.

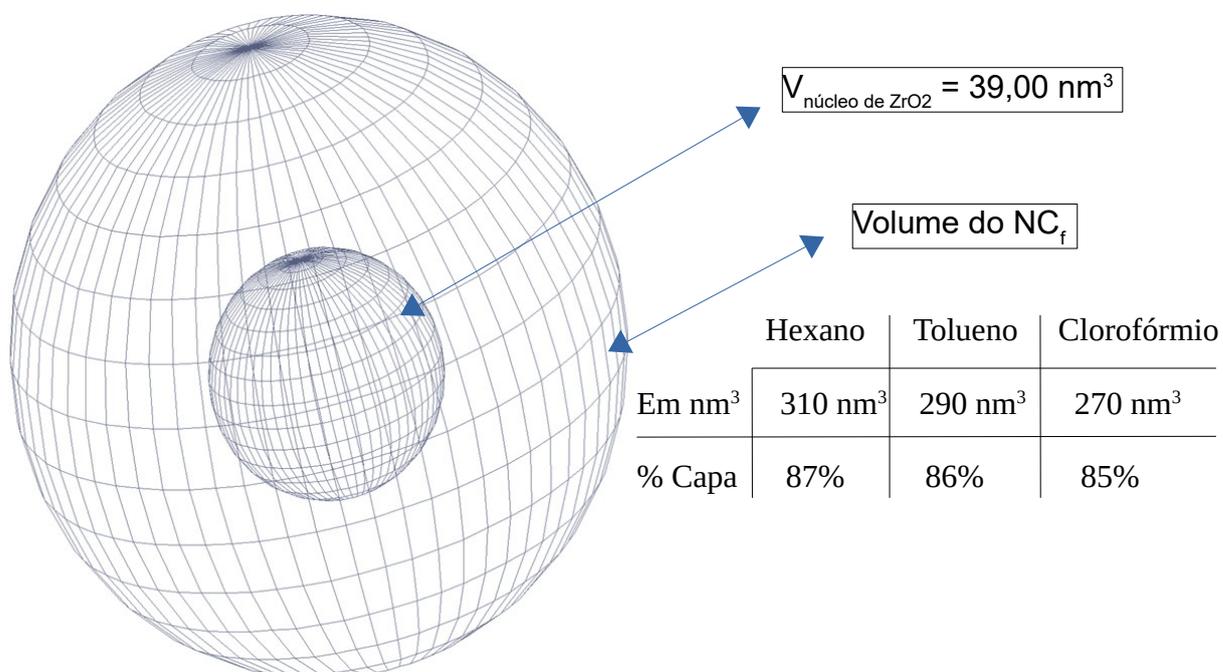


FIGURA 6.2.11 – Visão geral do NC_f em relação ao seu volume nos solventes hexano, tolueno e clorofórmio.

A FIGURA 6.2.11 ilustra a importância da capa orgânica, que chega a preencher perto de 90% do volume do NC_f, isso também demonstra o comportamento do NC_f em soluções, se comportando como uma molécula solúvel já que seu volume, quase em totalidade, pertence a moléculas solúveis de ácido oleico. Outro ponto se refere à literatura dos nanocristais e nanomateriais funcionalizados, que ainda é bastante específica em relação ao núcleo e suas técnicas de caracterização (ex: nanocristais de ZrO₂, TiO₂ e técnicas como TEM e SEM) e muitas vezes a literatura não se refere à capa orgânica ou realiza um estudo mais aprofundado em relação à dinâmica da funcionalização que, dependendo do sistema, representa a maior parte da informação e da explicação do comportamento do nanomaterial.

7 Considerações Finais

A caracterização do R_h nanocristais funcionalizados foi realizada com sucesso a partir da abordagem viscosimétrica e da aproximação do NC_f ao modelo viscosimétrico de Einstein com uma boa concordância entre os valores obtidos por essa aproximação e as técnicas consolidadas para a obtenção de R_h , SAXS e DLS. A síntese do NC_f de ZrO_2 com AO possui ótima reprodutibilidade e dispersibilidade, sendo observadas soluções coloidais com 85% em massa de NC_f em tolueno, a caracterização viscosimétrica também permitiu aproximar o NC_f a uma molécula, demonstrando a partir da densidade que o comportamento desse sistema é totalmente diferente dos componentes somente do núcleo e somente da capa orgânica separados ou misturados em solução sem estarem ligados na mesma conformação do NC_f . Outra constatação é que, em relação ao volume, a capa orgânica preenche a maior parte do NC_f (>85%), portanto o estudo e entendimento do revestimento do nanocristal é tão importante quanto a síntese de seu núcleo para o entendimento de todo o sistema e das propriedades geradas. Esse tipo de sistema de nanocristal ligado a uma capa orgânica abre fronteiras para um novo meio de aplicação e processamento de cerâmicas, onde o processamento pode ser realizado por via líquida e com baixa alteração das propriedades do fluido dispersante, ou uma mistura de fluido pode ter as propriedades atuantes de uma cerâmica com baixa alteração na viscosidade e densidade da matriz.

8 Referências bibliográficas

1. FEYNMAN, R. P. "There's plenty of room at the bottom". *Eng. Sci.*, **23** : 22, 1960.
2. TOUMEY, C. "Plenty of room, plenty of history". *Nat. Nanotechnol.*, **4** : 783, 2009.
3. FEYNMAN, R. P. "Perfectly reasonable deviations from the beaten track: the letters of Richard P. Feynman"; Basic Books, 2006.
4. BOLES, M. A.; ENGEL, M.; TALAPIN, D. V. "Self-Assembly of Colloidal Nanocrystals: From Intricate Structures to Functional Materials". *Chem. Rev.*, **116** : 11220, 2016.
5. ZHANG, X.; ZHANG, J.; LIU, J.; JOHANSSON, E. M. J. "Solution processed flexible and bending durable heterojunction colloidal quantum dot solar cell". *Nanoscale*, **7** : 11520, 2015.
6. NASILOWSKI, M.; MAHLER, B.; LHUILLIER, E.; ITHURRIA, S.; DUBERTRET, B. "Two-Dimensional Colloidal Nanocrystals". *Chem. Rev.*, **116** : 10934, 2016.
7. WU, W.; JIANG, C. Z.; ROY, V. A. L. "Designed synthesis and surface engineering strategies of magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications". *Nanoscale.*, **8** : 19421, 2016.
8. THOMAS, A. "Functional Materials: From Hard to Soft Porous Frameworks". *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** : 8328, 2010.
9. LEITE, E. R.; RIBEIRO, C. *Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*. 2012 ed. New York, Springer, 2011.
10. YI, C.; ZHANG, S.; WEBB, K. T.; NIE, Z. "Anisotropic Self-Assembly of Hairy Inorganic Nanoparticles". *Acc. Chem. Res.*, **50**,1 : 12, 2017.
11. BOLES, M. A.; LING, D.; HYEON, T.; TALAPIN, D. V. "The surface science of nanocrystals". *Nat. Mater.*, **15** : 141, 2016.
12. CORDEIRO, M. A. L.; LEITE, E. R.; STACH, E. A. "Controlling the Formation and Structure of Nanoparticle Superlattices through Surface Ligand Behavior". *Langmuir*, **32** : 11606, 2016.
13. ATKINS, P. *Princípios de Química*. 5ªed. Porto Alegre, Bookman, 2011.
14. NIČ, M.; JIRÁT, J.; KOŠATA, B.; JENKINS, A.; MCNAUGHT, A. "IUPAC Compendium of Chemical Terminology: Gold Book". Eds.; 2.1.0. New York, IUPAC: Research Triangle Park, 2009.
15. EINSTEIN, A. "Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen". *Ann. Phys.*, **339** : 591, 1911.
16. HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. "Principles of Colloid and Surface Chemistry", 3. ed. New York, CRC Press, 1997.
17. LU, Y.; AN, L.; WANG, Z.-G. "Intrinsic Viscosity of Polymers: General Theory Based on a Partially Permeable Sphere Model". *Macromolecules*, **46** : 5731, 2013.
18. SENGUPTA, S.; IBELE, M. E.; SEN, A. "Fantastic voyage: designing self-powered nanorobots". *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** : 8434, 2012.
19. LIVERI, V. T. *Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems*. Springer Science & Business Media, 2006.
20. DALMASCHIO, C. J. *Estudo do Crescimento e Automontagem de Nanocristais Coloidais*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2012. Tese de doutorado.

21. SHAW, D. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. 4 ed. Boston, Butterworth-Heinemann: Oxford, 1992.
22. DALMASCHIO, C. J.; RIBEIRO, C.; LEITE, E. R. "Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism". *Nanoscale*, **2** : 2336, 2010.
23. LIMA, B. H. R. Nanopartículas de Fe₃O₄ Funcionalizadas e Nanocompósitos de Base Epóxi. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 2015. Tese de doutorado.
24. de ALMEIDA, F. G.; VANZOLINI, K. L.; CASS, Q. B. "Angiotensin converting enzyme immobilized on magnetic beads as a tool for ligand fishing". *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **132** : 159, 2017.
25. BOHARA, R. A.; THORAT, N. D.; PAWAR, S. H. "Role of functionalization: strategies to explore potential nano-bio applications of magnetic nanoparticles". *RSC Adv*, **6** : 43989, 2016.
26. THOMAS G. MEZGER. P. The Rheology Handbook. 3. ed, Vincentz Network GmbH & Co KG, 2011.
27. VISWANATH, D. S.; GHOSH, T. K.; PRASAD, D. H. L.; DUTT, N. V. K.; RANI, K. Y. Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data; 2007 edition.; Springer: Dordrecht, 2006.
28. HUNTER, R. Foundations of Colloid Science. 2. Vol. England, Oxford University Press, 1990.
29. MUTHUKUMAR, M.; FREED, K. F. "Huggins Coefficient for Polymer Solutions with Excluded Volume". *Macromolecules*, **10** : 899, 1977.
30. YIN, Y.; ALIVISATOS, A. P. "Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface". *Nature*, **437** : 664, 2005.
31. FARADAY, M. "The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light". *R. Soc. Lond*, **147** : 145, 1857.
32. NUZZO, R. G.; ZEGARSKI, B. R.; DUBOIS, L. H. "Fundamental studies of the chemisorption of organosulfur compounds on gold(111). Implications for molecular self-assembly on gold surfaces". *J. Am. Chem. Soc*, **109** : 733, 1987.
33. MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites". *J. Am. Chem. Soc*, **115** : 8706, 1993.
34. de OLIVEIRA, C. R. Estudos em Crescimento Orientado de Nanocristais em Colóides. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2005. Tese de doutorado.
35. PADOVINI, D. S. S.; PONTES, D. S. L.; DALMASCHIO, C. J.; PONTES, F. M.; LONGO, E. "Facile synthesis and characterization of ZrO₂ nanoparticles prepared by the AOP/hydrothermal route". *RSC Adv*, **4** : 38484, 2014.
36. LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem*, **18** : 259, 1988.
37. HYEONG, E.-H.; BAE, S.-M.; PARK, C.-R.; PARK, J.-S.; YOO, Y.-S.; YANG, H.-S.; HWANG, J.-H. "Sonochemical synthesis of highly sinterable/nanocrystalline CeO₂-based electrolyte powders for intermediate temperature solid oxide fuel cells". *J. Ceram. Process. Res*, **13** : 349, 2012.
38. LI, G.-R.; XU, H.; LU, X.-F.; FENG, J.-X.; TONG, Y.-X.; SU, C.-Y. "Electrochemical synthesis of nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage". *Nanoscale*, **5** : 4056, 2013.

39. GERBEC, J. A.; MAGANA, D.; WASHINGTON, A.; STROUSE, G. F. "Microwave-enhanced reaction rates for nanoparticle synthesis". *J. Am. Chem. Soc.*, **127** : 15791, 2005.
40. ZHOU, J.; YANG, Y.; ZHANG, C. "Toward Biocompatible Semiconductor Quantum Dots: From Biosynthesis and Bioconjugation to Biomedical Application". *Chem. Rev.*, **115** : 11669, 2015.
41. DALMASCHIO, C. J.; FIRMIANO, E. G. DA S.; PINHEIRO, A. N.; SOBRINHO, D. G.; MOURA, A. F. DE; LEITE, E. R. "Nanocrystals self-assembled in superlattices directed by the solvent-organic capping interaction". *Nanoscale*, **5** : 5602, 2013.
42. GARNWEITNER, G.; GOLDENBERG, L. M.; SAKHNO, O. V.; ANTONIETTI, M.; NIEDERBERGER, M.; STUMPE, J. "Large-scale synthesis of organophilic zirconia nanoparticles and their application in organic-inorganic nanocomposites for efficient volume holography". *Small*, **3** : 1626, 2017.
43. MOURA, A. F. DE; BERNARDINO, K.; DALMASCHIO, C. J.; LEITE, E. R.; KOTOV, N. A. "Thermodynamic insights into the self-assembly of capped nanoparticles using molecular dynamic simulations". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** : 3820, 2015.
44. PATEL, N.; EGOROV, S. A. "Interactions between sterically stabilized nanoparticles in supercritical fluids: a simulation study". *J. Chem. Phys.*, **126** : 054706, 2007.
45. SCHNABLEGGER, H.; SINGH, Y. *The SAXS Guide*; 2 ed. Austria. Anton Paar, 2011.
46. KWON, S. G.; HYEON, T. "Colloidal Chemical Synthesis and Formation Kinetics of Uniformly Sized Nanocrystals of Metals, Oxides, and Chalcogenides". *Acc. Chem. Res.*, **41** : 1696, 2008.
47. W. M. HAYNES. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Florida. 95 ed. CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2014.
48. SLOSTOWSKI, C.; MARRE, S.; BABOT, O.; TOUPANCE, T.; AYMONTIER, C. "Near- and supercritical alcohols as solvents and surface modifiers for the continuous synthesis of cerium oxide nanoparticles". *Langmuir*, **28** : 16656, 2012.
49. EERDENBRUGH, B. V.; ALONZO, D. E.; TAYLOR, L. S. "Influence of particle size on the ultraviolet spectrum of particulate-containing solutions: implications for in-situ concentration monitoring using UV/Vis fiber-optic probes". *Pharm. Res.*, **28** : 1643, 2011.
50. BATISTA, C.; ALBUQUERQUE, L.; RIBEIRO, C.; DE CASTRO, C.; MIRANDA, E.; NANTES, I.; ALBUQUERQUE, B.; CARDOSO, M.; GIACOMELLI, F. "Nano-Sized Silver Colloids Produced and Stabilized by Amino-Functionalized Polymers: Polymer Structure-Nanoparticle Features and Polymer Structure-Growth Kinetics Relationships". *J. Braz. Chem. Soc.* **28** (9) : 1585, 2017.
51. ARUDI, R. L.; SUTHERLAND, M. W.; BIELSKI, B. H. "Purification of oleic acid and linoleic acid". *J. Lipid Res.*, **24** : 485, 1983.
52. JR, F. W. B. *Textbook of Polymer Science*; 3 ed. New York. John Wiley & Sons, 1984.
53. SPERLING, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*; 4 ed. New Jersey, Wiley-Interscience: Hoboken, 2005.
54. FEDORS, R. F. "An equation suitable for describing the viscosity of dilute to moderately concentrated polymer solutions". *Polymer*, **20** : 225, 1979.

55. PARKS, J. S.; CISTOLA, D. P.; SMALL, D. M.; HAMILTON, J. A. "Interactions of the carboxyl group of oleic acid with bovine serum albumin: a ^{13}C NMR study". *J. Biol. Chem.*, **258** : 9262, 1983.
56. PETOUKHOV, M. V.; FRANKE, D.; SHKUMATOV, A. V.; TRIA, G.; KIKHNEY, A. G.; GAJDA, M.; GORBA, C.; MERTENS, H. D. T.; KONAREV, P. V.; SVERGUN, D. I. "New developments in the ATSAS program package for small-angle scattering data analysis". *J. Appl. Crystallogr.*, **45** : 342, 2012.
57. KIKHNEY, A. G.; SVERGUN, D. I. "A practical guide to small angle X-ray scattering (SAXS) of flexible and intrinsically disordered proteins". *FEBS Lett.*, **589** : 2570, 2015.
58. RAAP, M. B. F. VAN; ZÉLIS, P. M.; CORAL, D. F.; TORRES, T. E.; MARQUINA, C.; GOYA, G. F.; SÁNCHEZ, F. H. "Self organization in oleic acid-coated CoFe_2O_4 colloids: a SAXS study". *J. Nanoparticle Res.*, **14** : 1072, 2012.
59. MATTOUSSI, H.; CUMMING, A. W.; MURRAY, C. B.; BAWENDI, M. G.; OBER, R. "Properties of CdSe nanocrystal dispersions in the dilute regime: Structure and interparticle interactions". *Phys. Rev. B*, **58** : 7850, 1998.
60. BERNE, B. J.; PECORA, R. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. Courier Corporation, 2000.

APÊNDICE

Medidas de densidade para a mistura NC_r– solvente

Coluna verde = média dos dados, SD = desvio padrão da média

Tolueno								
pesagem (1) [g]	pesagem (2) [g]	pesagem (3) [g]	SD	d (1) [g.ml ⁻¹]	d (2) [g.ml ⁻¹]	d (3) [g.ml ⁻¹]	d média [g.ml ⁻¹]	SD
4.33790	4.32890	4.33010	0.00489	0.86758	0.86578	0.86602	0.86646	0.00098
4.33200	4.32580	4.33550	0.00491	0.86640	0.86516	0.86710	0.86622	0.00098
4.36570	4.35700	4.34840	0.00865	0.87314	0.87140	0.86968	0.87141	0.00173
4.36150	4.38150	4.37740	0.01056	0.87230	0.87630	0.87548	0.87469	0.00211
4.49650	4.49800	4.50010	0.00181	0.89930	0.89960	0.90002	0.89964	0.00036
4.64820	4.65100	4.64530	0.00285	0.92964	0.93020	0.92906	0.92963	0.00057
Clorofórmio								
pesagem (1) [g]	pesagem (2) [g]	pesagem (3) [g]	SD	d (1) [g.ml ⁻¹]	d (2) [g.ml ⁻¹]	d (3) [g.ml ⁻¹]	d média [g.ml ⁻¹]	SD
7.41750	7.42050	7.42150	0.00208	1.48350	1.48410	1.48430	1.48397	0.00042
7.42400	7.42740	7.42610	0.00172	1.48480	1.48548	1.48522	1.48517	0.00034
7.43700	7.43120	7.42700	0.00502	1.48740	1.48624	1.48540	1.48635	0.00100
7.42510	7.41780	7.43930	0.01093	1.48502	1.48356	1.48786	1.48548	0.00219
7.46700	7.48020	7.48300	0.00854	1.49340	1.49604	1.49660	1.49535	0.00171
7.43900	7.54320	7.54740	0.06141	1.48780	1.50864	1.50948	1.50197	0.01228
Hexano								
pesagem (1) [g]	pesagem (2) [g]	pesagem (3) [g]	SD	d (1) [g.ml ⁻¹]	d (2) [g.ml ⁻¹]	d (3) [g.ml ⁻¹]	d média [g.ml ⁻¹]	SD
3.35550	3.35690	3.34830	0.00461	0.67110	0.67138	0.66966	0.67071	0.00092
3.35220	3.34860	3.35300	0.00234	0.67044	0.66972	0.67060	0.67025	0.00047
3.36630	3.36740	3.36760	0.00070	0.67326	0.67348	0.67352	0.67342	0.00014
3.38060	3.37820	3.37550	0.00255	0.67612	0.67564	0.67510	0.67562	0.00051
3.52060	3.50500	3.50490	0.00904	0.70412	0.70100	0.70098	0.70203	0.00181
3.68830	3.68920	3.68700	0.00111	0.73766	0.73784	0.73740	0.73763	0.00022

Medidas de densidade para a mistura AO – solvente

Tolueno							
pesagem (2) [g]	pesagem (3) [g]	SD	d (1) [g.ml ⁻¹]	d (2) [g.ml ⁻¹]	d (3) [g.ml ⁻¹]	d média [g.ml ⁻¹]	SD
4.35670	4.33740	0.01006	0.87040	0.87134	0.86748	0.86974	0.00201
4.34810	4.34490	0.00588	0.86734	0.86962	0.86898	0.86865	0.00118
4.36360	4.34540	0.01063	0.86900	0.87272	0.86908	0.87027	0.00213
4.35160	4.36120	0.00662	0.86970	0.87032	0.87224	0.87075	0.00132
4.36900	4.35050	0.00930	0.87162	0.87380	0.87010	0.87184	0.00186
4.37150	4.37250	0.00253	0.87354	0.87430	0.87450	0.87411	0.00051
Hexano							
pesagem (2) [g]	pesagem (3) [g]	SD	d (1) [g.ml ⁻¹]	d (2) [g.ml ⁻¹]	d (3) [g.ml ⁻¹]	d média [g.ml ⁻¹]	SD
3.30040	3.30720	0.00340	0.66076	0.66008	0.66144	0.66076	0.00068
3.30530	3.29810	0.00559	0.66182	0.66106	0.65962	0.66083	0.00112
3.31040	3.30540	0.00461	0.66292	0.66208	0.66108	0.66203	0.00092
3.31670	3.30960	0.00356	0.66254	0.66334	0.66192	0.66260	0.00071
3.37540	3.37580	0.00056	0.67494	0.67508	0.67516	0.67506	0.00011
3.44770	3.45050	0.00316	0.68884	0.68954	0.69010	0.68949	0.00063

Medidas de viscosidade dinâmica e cálculo de viscosidade relativa (coluna preta) para a mistura NC_r – solvente.

Tolueno										
Concentração (g.mL ⁻¹)	η (1) [mPa.s]	η relativa (1)	η (2) [mPa.s]	η relativa (2)	η (3) [mPa.s]	η relativa (3)	η média [mPa.s]	η relativ média [mPa.s]	SD	SD relativ
0.0000	0.58738	0.97959	0.58676	0.97856	0.58729	0.97943	0.58714	0.97919	0.00033	0.00055
0.00100	0.59045	0.98470	0.59284	0.98868	0.59221	0.98763	0.59183	0.98701	0.00124	0.00207
0.00500	0.59863	0.99834	0.60022	1.00100	0.60002	1.00066	0.59962	1.00000	0.00087	0.00145
0.01000	0.60597	1.01059	0.60834	1.01454	0.60546	1.00973	0.60659	1.01162	0.00154	0.00257
0.05000	0.65073	1.08523	0.66524	1.10943	0.66124	1.10276	0.65907	1.09914	0.00750	0.01250
0.10000	0.73509	1.22592	0.75567	1.26024	0.75841	1.26481	0.74972	1.25032	0.01275	0.02126
Clorofórmio										
Concentração (g.mL ⁻¹)	η (1) [mPa.s]	η relativa (1)	η (2) [mPa.s]	η relativa (2)	η (3) [mPa.s]	η relativa (3)	η média [mPa.s]	η relativa média [mPa.s]	SD	SD relativ
0.0000	0.56682	0.99088	0.57303	1.00175	0.57163	0.99930	0.57049	0.99731	0.00326	0.00570
0.00100	0.57275	1.00126	0.57157	0.99919	0.57177	0.99955	0.57203	1.00000	0.00063	0.00110
0.00500	0.57603	1.00700	0.57631	1.00747	0.57644	1.00771	0.57626	1.00739	0.00021	0.00037
0.01000	0.58103	1.01572	0.58164	1.01679	0.58293	1.01904	0.58186	1.01719	0.00097	0.00169
0.05000	0.63483	1.10978	0.63791	1.11516	0.63869	1.11652	0.63714	1.11382	0.00204	0.00357
0.10000	0.72736	1.27153	0.72465	1.26681	0.72480	1.26707	0.72560	1.28847	0.00152	0.00265
Hexano										
Concentração (g.mL ⁻¹)	η (1) [mPa.s]	η relativa (1)	η (2) [mPa.s]	η relativa (2)	η (3) [mPa.s]	η relativa (3)	η média [mPa.s]	η relativa média [mPa.s]	SD	SD relativ
0.00000	0.33192	0.99997	0.33243	1.00151	0.33144	0.99852	0.33193	1.00000	0.00050	0.00149
0.00100	0.33424	1.00696	0.33341	1.00445	0.33267	1.00223	0.33344	1.00455	0.00078	0.00236
0.00500	0.33601	1.01230	0.33602	1.01232	0.33559	1.01103	0.33587	1.01188	0.00025	0.00074
0.01000	0.33890	1.02101	0.33940	1.02251	0.33964	1.02323	0.33931	1.02225	0.00038	0.00113
0.05000	0.37095	1.11756	0.37534	1.13077	0.37518	1.13031	0.37382	1.12622	0.00249	0.00750
0.10000	0.42401	1.27742	0.42390	1.27709	0.42712	1.28678	0.42501	1.28043	0.00183	0.00550

Medidas de viscosidade dinâmica e cálculo de viscosidade relativa (coluna preta) para a mistura AO – solvente.

Tolueno									
Concentração (g.mL ⁻¹)	η (1) [mPa.s]	η relativa (1)	η (2) [mPa.s]	η relativa (2) η (3) [mPa.s]	η relativa (3)	η média [mPa.s]	η relativa média [mPa.s]	SD	SD relativ
0.00000	0.58526	0.83531	0.59238	0.84547	0.58729	0.83820	0.83966	0.00367	0.00523
0.00100	0.59091	0.84337	0.59329	0.84677	0.60433	0.86252	0.85089	0.00716	0.01022
0.00500	0.60380	0.86177	0.60257	0.86001	0.60090	0.85763	0.85980	0.00146	0.00208
0.01000	0.61162	0.87293	0.61293	0.87481	0.61304	0.87496	0.87423	0.00079	0.00113
0.05000	0.69977	0.99875	0.69891	0.99752	0.70327	1.00374	1.00000	0.00231	0.00329
0.10000	0.83143	1.18665	0.84369	1.20416	0.83544	1.19237	1.19440	0.00625	0.00893
Hexano									
Concentração (g.mL ⁻¹)	η (1) [mPa.s]	η relativa (1)	η (2) [mPa.s]	η relativa (2) η (3) [mPa.s]	η relativa (3)	η média [mPa.s]	η relativa média [mPa.s]	SD	SD relativ
0.00000	0.31687	0.99753	0.31743	0.99932	0.31865	1.00316	1.00000	0.00091	0.00288
0.00100	0.31980	1.00678	0.31886	1.00381	0.31914	1.00468	1.00509	0.00048	0.00152
0.00500	0.32436	1.02113	0.32419	1.02057	0.32443	1.02135	1.02102	0.00013	0.00040
0.01000	0.33120	1.04264	0.33073	1.04117	0.32978	1.03819	1.04067	0.00072	0.00227
0.05000	0.38768	1.22045	0.38817	1.22199	0.38792	1.22121	1.22122	0.00024	0.00077
0.10000	0.47449	1.49376	0.47639	1.49974	0.47657	1.50029	1.49793	0.00115	0.00362