



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS DE ÓXIDOS MISTOS DE MnFe_2O_4 RECOBERTAS
COM QUITOSANA. ESTUDOS DA INFLUÊNCIA DA DOPAGEM
COM Gd^{3+} NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS.**

THATIANA GONÇALVES DIEGUES RIBEIRO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciência na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

Orientadora:

Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto

São Paulo
2008

INSTITUTO DE PESQUISA ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS DE ÓXIDOS MISTOS DE MnFe_2O_4 RECOBERTAS
COM QUITOSANA. ESTUDOS DA INFLUÊNCIA DA DOPAGEM
COM Gd^{3+} NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS.**

THATIANA GONÇALVES DIEGUES RIBEIRO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciência na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

Orientadora:

Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto

São Paulo
2008

Dedicatória

Aos meus queridos pais, José e Vitória, que me deram a vida, cheia de carinho, dedicação, apoio e amor.

Ao meu amado marido, Roberto, pelo amor, pelo companheirismo, pela paciência e por trazer mais felicidade a minha vida.

Aos meus queridos irmãos, Thiago e Júnior, pelo carinho, amor e amizade.

Aos meus avós paternos, Alberto e Adelaide, in memoriam, pelos ensinamentos e amor passados ao meu pai, tornando-o um homem maravilhoso.

Aos meus avós maternos, Benedito (in memoriam) e Conceição, pelo carinho e por ter me dado uma mãe tão especial.

Aos meus amados familiares e amigos.

Dedico este trabalho com amor.

Obrigada!

AGRADECIMENTOS

À Profª Drª Maria Cláudia França da Cunha Felinto, pela ajuda, pela confiança no meu trabalho, pela compreensão e pela sua amizade.

Ao IPEN pela oportunidade de aprendizado profissional.

Ao CQMA pela disponibilidade das instalações.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (IPEN) pelas microscopias.

Ao Laboratório de Polímeros, pelas análises térmicas.

Ao IQ-USP pelo apoio e pelas análises de infravermelho e raios X.

Ao Prof. Dr. Landgraf do IPT e ao Prof. Dr. Luis Carlos Sampaio Lima do CBPF, pelas análises de magnetometria.

Aos orientadores, técnicos e bolsistas do CQMA pelo apoio e amizade.

À MSc Paula P. Paganini e a MSc Cláudia S. Tomiyama pelo apoio, pela ajuda e principalmente pela amizade.

E a DEUS, pelo que sou e tenho.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE ÓXIDOS MISTOS DE $MnFe_2O_4$ RECOBERTAS COM QUITOSANA. ESTUDOS DA INFLUÊNCIA DA DOPAGEM COM Gd^{3+} NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS.

Thatiana Gonçalves Diegues Ribeiro

RESUMO

Neste trabalho sintetizou-se e caracterizou-se nanopartículas magnéticas de ferritas de manganês, utilizando-se algumas variáveis, como: pH de precipitação (11, 12 e 13), tipo de base (NH_4OH , KOH , $LiOH$ e $NaOH$), concentração molar da base $NaOH$ (1, 5 e 10 mol.L^{-1}), tempo de aquecimento (0, 1 e 2 horas), a adição do surfactante Tween 80, a dopagem com európio (1% molar) e a dopagem com gadolínio (1, 3, 5, 7 e 10% molar) para aplicação em biotecnologia. As nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês, ferrita de manganês dopadas foram sintetizadas pelo método de co-precipitação partindo-se de soluções de cloreto dos metais (ferro (III), manganês (II), európio (III) e gadolínio (III)), utilizando-se como agente de precipitação hidróxidos. As nanopartículas magnéticas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho, difratograma de raios-X, curvas de magnetização e análise térmica. A maioria das partículas de ferrita de manganês obtidas apresentaram comportamento superparamagnético. Após as caracterizações verificou-se que a amostra de ferrita de manganês não dopada sintetizada em condições de pH de precipitação 12, com a base $NaOH$ (5 mol.L^{-1}), com o tempo de aquecimento de 1 hora, sem adição de surfactante é a que apresenta maior resposta e magnetização induzida por um campo externo enquanto que, dentre as amostras dopadas a 7% molar de gadolínio é a melhor. Por isso essas duas amostras foram encapsuladas por uma camada polimérica de quitosana (pelo método de microemulsão), resultando na partícula magnética. Foram utilizadas varias técnicas para caracterização destes materiais tais como difração de raios X, espectro na região do infravermelho, curvas de magnetização e análise térmica. As resinas magnéticas foram sintetizadas objetivando-se futuras aplicações na separação de materiais biológicos.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC NANOPARTICLES OF MIXING OXIDES OF $MnFe_2O_4$ RECOVERED WITH CHITOSAN. STUDIES OF THE DOPAGE INFLUENCE WITH Gd^{3+} IN PROPERTIES STRUCTURAL AND MAGNETIC.

Thatiana Gonçalves Diegues Ribeiro

ABSTRACT

In this work it was synthesized and characterized magnetic nanoparticles of manganese ferrites, using some variable, as: pH of precipitation (11, 12 and 13), type of alkaline solution (NH_4OH , KOH , $LiOH$ and $NaOH$), molar concentration of the solution $NaOH$ (1, 5 and 10 mol. L^{-1}), warm up time (0, 1 and 2 hours), the addition of 1 ml of surfactant Tween 80 in the solution of metals, the material doped 1% mol of europium and material doped with gadolinium (1, 3, 5, 7 and 10% molar) for application in biotechnology. Magnetic nanoparticles of manganese ferrite were synthesized by the co-precipitation method through of chloride solutions of metals (iron (III), manganese (II), europium (III) and gadolinium (III)) and with addition of a hydroxide, as precipitant agent. Magnetic nanoparticles were characterized by sweepings electronic microscopy, infrared spectroscopy, Ray-X difratogram, curves of magnetization and thermogravimetric analyzer. The majority of manganese ferrite particles are superparamagnetic. After of the characterizations was verified that the sample manganese ferrite synthesized with pH of precipitation 12, with the solution alkaline of $NaOH$ ($5mol.L^{-1}$), with the warm up time of 1 hour, without addition of surfactant and without doped, it is the better sample. Among the doped samples, 7% molar of gadolinium is best. Therefore these two samples were encapsulated by a polymeric layer of chitosan (by microemulsion method), resulting in the magnetic particle encapsulated. Such samples were characterized as, ray-X diffraction, infrared spectroscopy, curves of magnetization and thermogravimetric analyzer. The magnetic resins had been syntheicized with intention for separation of biological materials.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
SUMÁRIO	iii
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	ix
1 INTRODUÇÃO	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	5
2 OBJETIVOS	8
3 REVISÃO DA LITERATURA	9
3.1 Magnetismo.....	9
3.1.1 Tipos de comportamento dos materiais magnéticos.....	10
3.1.2 Curvas de Magnetização.....	12
3.1.3 Anisotropia magnética.....	14
3.1.4 Superparamagnetismo.....	14
3.1.5 Aplicações dos materiais magnéticos em biotecnologia.....	16
3.1.5.1 Ressonância Magnética.....	17
3.1.5.2 Hipertermia Magnética.....	19
3.1.5.3 Entrega de Fármacos	20
3.1.5.4 Separação Magnética.....	21
3.2 Ferritas.....	22
3.3 Métodos de síntese das nanopartículas magnéticas.....	24
3.3.1 Método Cerâmico Convencional.....	25
3.3.2 Reação por combustão.....	26
3.3.3 Microemulsão.....	27
3.3.4 Método Sol-gel.....	27
3.3.5 Método de Coprecipitação.....	28
3.4 Gadolínio.....	29
3.5 Quitosana.....	30
3.5.1 Aplicações.....	32

3.5.1.1 Absorção de gorduras que auxilia na perda de peso.....	32
3.5.1.2 Tratamento de água e efluentes.....	32
3.5.1.3 Membranas artificiais.....	33
3.5.1.4 Tratamentos de lesões na pele.....	34
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1 Reagentes.....	40
4.2 Soluções.....	40
4.3 Síntese das nanopartículas magnéticas.....	41
4.4 Recobrimento das nanopartículas magnéticas.....	44
4.5 Técnicas utilizadas para caracterização.....	45
4.5.1 Difração de raios-X pelo método do pó.....	45
4.5.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.....	46
4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	46
4.5.4 Análises termogravimétricas (TGA e DTGA).....	46
4.5.5 Curvas de magnetização.....	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1 Síntese das partículas magnéticas de ferrita de manganês.....	49
5.1.1 Influência do pH de precipitação.....	50
5.1.2 Influência do tipo de base.....	56
5.1.3 Influência da concentração molar da base NaOH na síntese de MnFe ₂ O ₄	61
5.1.4 Influência do tempo de aquecimento do precipitado na formação da ferrita de manganês.....	66
5.1.5 Influência da adição do surfactante Tween 80.....	71
5.1.6 Influência da dopagem do európio na morfologia e propriedades magnéticas da MnFe ₂ O ₄	75
5.1.7 Influência da dopagem com gadolínio.....	79
5.2 Recobrimento das nanopartículas magnéticas com quitosana.....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90
6 CONCLUSÃO.....	91
PROPOSTAS FUTURAS.....	92

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Comparação da escala nanométrica.	1
FIGURA 3.1 - Movimento do elétron que gera o momento magnético.	9
FIGURA 3.2 – Orientação dos spins magnéticos.	11
FIGURA 3.3 - Ilustração de uma curva de histerese.	12
FIGURA 3.4 - Variação da coercividade com o diâmetro das partículas.	13
FIGURA 3.5 – Esquema para barreira de energia da magnetização reversa.	15
FIGURA 3.6 - Grande área de aplicação de Imagem por ressonância magnética (MRI).	18
FIGURA 3.7 - Sistema carreador de fármacos em escala nanométrica.	20
FIGURA 3.8 – Separação magneticamente assistido.	22
FIGURA 3.9 - Ligação tetraédrica e octaédrica, onde estão indicados os íons metálicos e os ânions oxigênio O^{2-} (por círculos maiores). As setas indicam as orientações magnéticas de cada íon (para a esquerda representam os íons Fe^{3+} e para a direita Fe^{2+}) dos sítios A e B.	23
FIGURA 3.10 – Os três tipos de microemulsões: (1)O/A, (2)bicontínua e (3)A/O.	27
FIGURA 3.11 - Estrutura molecular da quitosana.	30
FIGURA 3.12 - Fluxograma simplificado do processo de obtenção da quitosana.	31
FIGURA 4.1 - Esquema da síntese das nanopartículas magnéticas sem dopagem.	42
FIGURA 4.2 – Esquema da síntese das nanopartículas magnéticas dopadas.	42
FIGURA 4.3 – Esquema do processo para recobrimento das nanopartículas magnéticas.	45
FIGURA 5.1 - Exemplo de partículas de ferrita de manganês sintetizadas nesse trabalho, respondendo ao campo externo aplicado	49
FIGURA 5.2- Fotos ilustrativas da variação da cor, volume e susceptibilidade magnética dos precipitados obtidos nos pH 11, 12 e 13.	50

FIGURA 5.3. - Micrografias de ferrita de manganês variando o pH de precipitação	51
FIGURA 5.4 - Difractogramas de raios X da ferrita de manganês variando o pH de precipitação.	52
FIGURA 5.5 - Espectros de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de ferrita de manganês obtidas variando-se o pH.	54
FIGURA 5.6 – Curvas de TGA e DTGA para pH diferentes na solução final de precipitação.	55
FIGURA 5.7 - Curva de magnetização para pHs diferentes.	55
FIGURA 5.8 - Micrografias de ferrita de manganês variando a base.	57
FIGURA 5.9 - Espectros de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de ferrita de manganês variando o cátion da base.	58
FIGURA 5.10 - Difractogramas de raio X das ferritas de manganês variando a base.	58
FIGURA 5.11 – Curvas de TGA e DTGA para diferentes bases.	59
FIGURA 5.12 - Curvas de magnetização para bases diferentes cátions da base (A) e com aumento para visualização de NH_4OH (B)	60
FIGURA 5.13 - Foto do precipitado formado com diferentes concentrações de NaOH .	61
FIGURA 5.14 - Micrografias de ferrita de manganês variando a concentração molar da base.	62
FIGURA 5.15 - Espectros de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de ferrita de manganês variando a concentração molar da base.	63
FIGURA 5.16 - Difractogramas de raio X das ferritas de manganês variando a concentração da base NaOH .	64
FIGURA 5.17 – Curvas de TGA e DTGA para concentrações molares diferentes de NaOH .	65
FIGURA 5.18 - Curvas de magnetização para concentrações molares diferentes de NaOH .	66

FIGURA 5.19 - Micrografias de ferrita de manganês variando o tempo de aquecimento no processo de digestão.	67
FIGURA 5.20 - Espectros de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de ferrita de manganês variando o tempo de digestão.	68
FIGURA 5.21 - Difrátogramas de raio X das ferritas de manganês variando o tempo de digestão.	69
FIGURA 5.22 – Curvas de TGA e DTGA para diferentes tempos de digestão.	70
FIGURA 5.23 - Curvas de magnetização para variação do tempo de aquecimento (A) e com aumento para melhor visualização dos tempos 0 e 2h (B).	71
FIGURA 5.24 - Espectros de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de ferrita de manganês com e sem adição do Tween-80.	72
FIGURA 5.25 - Difrátogramas de raio X das ferritas de manganês com e sem adição de Tween 80.	73
FIGURA 5.26 – Curvas de TGA e DTGA para com e sem adição de Tween-80.	73
FIGURA 5.27 - Curvas de magnetização com e sem Tween 80 (A) e com aumento para melhor visualização (B)	74
FIGURA 5.28 - Micrografias dos compostos com e sem dopagem do európio.	75
FIGURA 5.29 - Espectros de infravermelho do composto $MnFe_2O_4$ e $MnFe_2O_4:Eu^{3+}$.	76
FIGURA 5.30 - Difrátogramas de raios-X dos compostos com e sem dopagem de európio.	77
FIGURA 5.31 – Curvas de TGA e DTGA para para dopagem com Eu^{3+} .	78
FIGURA 5.32 - Curvas de magnetização das partículas $MnFe_2O_4$ dopadas e não dopadas com Eu^{3+} .	78
FIGURA 5.33 - Micrografias de ferrita de manganês dopadas com Gadolínio	80

FIGURA 5.34 - Espectros de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de ferrita de manganês dopada com gadolínio.	81
FIGURA 5.35 - Difrátogramas de raio-X da ferrita de manganês e das ferritas dopadas com Gd^{3+} .	82
FIGURA 5.36 – Curvas de TGA e DTGA para as partículas magnéticas dopadas com gadolínio.	84
FIGURA 5.37 - Curvas de Magnetização para as partículas magnéticas variando-se a % de Gadolínio	85
FIGURA 5.38 - Espectros de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de ferrita de manganês recobertas.	86
FIGURA 5.39 - Difrátogramas de raio-X da ferrita de manganês 0 e 7% dopagem com Gd^{3+} , recobertas com quitosana.	87
FIGURA 5.40 – Curvas de TGA e DTGA para as amostras recobertas com quitosana.	88
FIGURA 5.41 - Curvas de Magnetização para amostras recobertas com quitosana.	88

LISTA DE TABELA

TABELA 1.1 – Exemplos de aplicações da nanotecnologia em áreas do conhecimento.	2
TABELA 3.1 – Classificação das ferritas quanto ao arranjo cristalino.	24
TABELA 4.1 – Reagentes utilizados nos experimentos e suas procedências.	40
TABELA 4.2 – Condições das variáveis.	43
TABELA 4.3 - Composição da microemulsão utilizada para recobrir as ferritas.	44
TABELA 5.1 - Valores de 2θ dos picos mais significativos dos padrões JCPDS das fases identificadas nas amostras estudadas.	53
TABELA 5.2 – Valores de magnetização para pHs diferentes.	56
TABELA 5.3 – Valores de magnetização para bases diferentes.	61
TABELA 5.4 – Valores de magnetização para variação da concentração de NaOH.	65
TABELA 5.5 – Valores de magnetização em função do tempo de aquecimento.	70
TABELA 5.6 – Valores de magnetização com e sem Tween-80.	74
TABELA 5.7 – Valores de magnetização das partículas $MnFe_2O_4$ com e sem Eu^{3+} .	79
TABELA 5.8 - Valores de 2θ dos picos mais significativos dos padrões JCPDS das fases identificadas nas amostras estudadas.	83
TABELA 5.9 - Diâmetros médios para as nanopartículas de ferrita de manganês dopadas com Gd^{3+} obtidos pela equação de Scherrer.	83
TABELA 5.10 - Dados de magnetização variando a % de Gadolínio.	85
TABELA 5.11 – Dados de magnetização para amostras recobertas de quitosana	89

1 INTRODUÇÃO

Nanotecnologia é uma tecnologia emergente, extremamente poderosa que espera-se que tenha um impacto significativo no futuro, em todas as áreas do conhecimento. [1]

Nano é um prefixo usado para designar uma parte em um bilhão; portanto um nanômetro (1 nm) corresponde a um bilionésimo do metro. Como comparação tem-se que, o diâmetro médio de um átomo equivale aproximadamente a 0,2 nm, (FIG. 1.1) um vírus tem um tamanho variável entre 10 e 100 nm, uma bactéria mede em torno de um milionésimo do metro, ou seja, 1000 nm e o diâmetro de um fio de cabelo humano corresponde à cerca de 50 mil nm.

As partículas em escala nanométrica, mais conhecida como nanopartículas, têm despertado grande interesse nos últimos anos, devido à suas propriedades químicas e físicas únicas, bem como por seu grande potencial em aplicações tecnológicas industriais, biológicas e médicas [2-3].

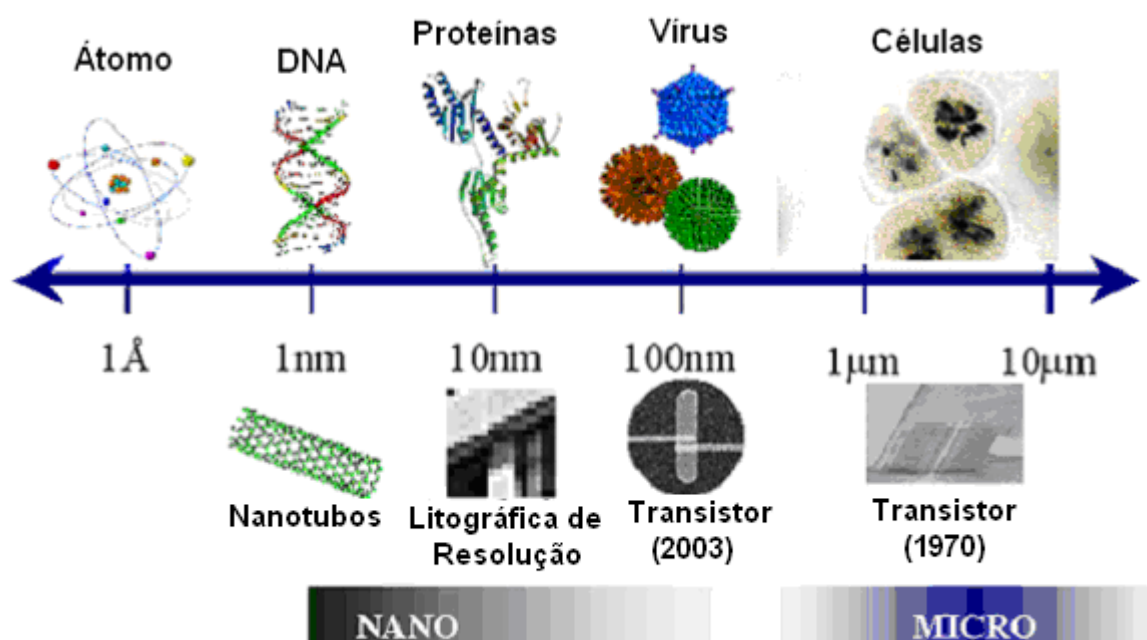


FIGURA 1.1 – Comparação da escala nanométrica [4].

A Nanociência e a Nanotecnologia (N&N) é uma área relativamente recente. Basicamente, nanociência é o estudo de fenômenos e propriedades de materiais na escala nanométrica, enquanto que a nanotecnologia aplica o conhecimento resultante desta ciência básica para criar materiais modernos, inteligentes e estruturalmente funcionais. O conhecimento em nanociência e nanotecnologia está aumentando mundialmente, conduzindo a grandes avanços científicos. Conseqüentemente, é esperado que este fato acarrete mudanças fundamentais do modo como materiais, dispositivos, e sistemas sejam compreendidos e criados. A Nanociência e a Nanotecnologia (N&N) englobam varias áreas do conhecimento tais como física, química, biologia, entre outras (TAB. 1.1) ^[5].

TABELA 1.1 – Exemplos de aplicações da nanotecnologia em áreas do conhecimento.

ÁREA	APLICAÇÃO
Indústria Automobilística e Aeronáutica	Materiais mais leves, pneus mais duráveis, plásticos não inflamáveis etc.
Indústria eletrônica	Armazenamento de dados, telas planas, aumento na velocidade de processamento etc.
Indústria química e de materiais	Catalisadores mais eficientes, ferramentas de corte mais dura, fluidos magnéticos inteligentes etc.
Setor de fabricação	Novos microscópios e instrumentos de medida, ferramentas para manipular a matéria a nível atômico, bioestruturas etc.
Setor energético	Novos tipos de bateria, fotossíntese artificial, economia de energia ao utilizar materiais mais leves e circuitos menores etc.
Meio-ambiente	Membranas seletivas para remover contaminantes ou sal da água, novas possibilidades de reciclagem etc.
Defesa	Detectores de agentes químicos e orgânicos, circuitos eletrônicos mais eficientes, sistemas miniaturizados de observação, tecidos mais leves etc.
Indústria farmacêutica, biotecnológica e biomédica.	Novos medicamentos, conjunto para autodiagnóstico, materiais para regeneração de ossos e tecidos etc.

Na área de desenvolvimento de materiais pode-se produzir materiais com alto desempenho e propriedades sem igual. Dentro deste contexto as nanopartículas e os pontos quânticos (“quantum dots”), são o que há de mais moderno como marcadores biológicos, onde pode-se destacar as nanopartículas magnéticas, das quais fazem parte as ferritas que sob condições controladas de tamanho apresentam comportamento superparamagnético e formam fluidos onde o líquido se movimenta juntamente com as partículas e podem se locomover dentro do corpo humano.

As nanopartículas magnéticas que tem aplicação no meio ambiente, em biologia e medicina são compostos com propriedades magnéticas, incorporadas ou não em um material polimérico, contendo sítios ativos e seletivos para íons ou moléculas (trocadores iônicos orgânicos) ^[6-11] ou ainda pode ser um material polimérico, funcionalizado de acordo com as necessidades do seu processo ^[12-13].

A maioria das nanopartículas magnéticas desenvolvidas com tamanho menor que 50 nm são superparamagnéticas, isto é, exibem propriedades magnéticas na presença de um campo magnético externo e quando retirado este campo não apresentam coersividade ou magnetização remanescente. Assim, em um processo de separação, elas são facilmente removidas de uma suspensão com aplicação de um campo magnético, eliminando a etapa de centrifugação ou filtração. A remoção das nanopartículas carregadas do meio em que estão por separação magnética é relativamente rápida e de fácil operação requerendo equipamentos simples. Como não há remanência magnética, as nanopartículas não são atraídas umas pelas outras e, portanto, elas podem ser facilmente resuspensas no líquido na ausência de um campo magnético externo ^[14], podendo ser regeneradas e reutilizadas.

A propriedade de superparamagnetismo está diretamente ligada ao tamanho das nanopartículas magnéticas ^[15]. O comportamento físico e químico das nanopartículas e a sua possibilidade de aplicação tecnológica são determinados pela dimensão, a forma e a uniformidade das partículas. Quanto mais próxima da forma esférica e maior uniformidade entre as formas, maior será a eficiência e aplicabilidade das nanopartículas, seja como ferrofluido, como alvos para separação de células ou removedor de poluentes, transportadores de fármacos etc. Sabe-se que, o tamanho e a homogeneidade de tamanhos das

nanopartículas estão ligados ao tipo de processo de obtenção utilizado para síntese das mesmas ^[16].

Em nanobiotecnologia ^[17], um campo em destaque é o transporte de fármacos ou princípios ativos por estas nanopartículas e que superam os já existentes por apresentarem seletividade aos alvos no sistema biológico devido sua funcionalização com antígenos. Como outras aplicações destas nanopartículas nesta área pode-se citar no diagnóstico, na biologia molecular para separação de ácidos nucleicos e oligonucleotídeos ^[18], na biologia celular para separação de células alvo e organelas celulares ^[19], em microbiologia para a concentração de microorganismos patogênicos ^[20-21], em bioquímica para isolar várias enzimas, lecitinas e anticorpos ^[22], em química analítica para pré-concentração de alvos analíticos ^[23] e associados aos “quantum dots” para mapear sistemas biológicos em vivo associados à terapia.^[24]

Para aplicações biomédicas prefere-se o uso de nanopartículas que apresentam comportamento superparamagnético a temperatura ambiente (menores do que 20nm e nenhum comportamento magnético remanescente quando o campo é tirado) ^[25-27]. Além disso, aplicações em biologia, diagnóstico médico e terapia exigem que estas partículas sejam estáveis em água a pH neutro e salinidade fisiológica. A estabilidade coloidal destes fluidos dependerá primeiramente, das dimensões das partículas que devem ser suficientemente pequenas para que a precipitação devido a forças gravitacionais possa ser evitada, e das propriedades química de superfície que dão origem a ambos, impedimento estérico e repulsões coulombicas ^[28].

As nanopartículas magnéticas apresentam cinética de reação superior reagindo rapidamente com os íons metálicos no tratamento de efluentes ou com moléculas de enzimas, células, hormônios e proteínas em aplicações biotecnológicas. Outra vantagem apresentada é que as reações com nanopartículas coloidais, tais como os ferrofluidos, não dependem de agitação sendo que uma simples difusão e movimento Browniano mantêm o soluto magnético uniformemente distribuído no meio líquido ^[29].

No IPEN, o grupo de materiais nanoestruturados funcionais - nanomateriais magnéticos vêm desenvolvendo um trabalho de preparação desses materiais magnéticos para utilizá-los na área biotecnológica e ambiental. Por esse motivo resolveu-se estudar o processo de obtenção de ferritas de manganês e

ferrita de manganês dopadas com gadolínio para aplicação em separações biológicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 LEISING, F. et al. **Process for the preparation of magnetizable microspheres based on polysiloxane and their biological application.** US Patent 5.034.145, 1991.
- 2 KURODA, C.S. et al. Preparation of nano-sized Bi-YIG particles for micro optics applications. **Electrochimica Acta**, v.44, p. 3921-3925, 1999.
- 3 KONDO, A.; FUKUDA, H. Colloids and Surfaces. **Physicochemical and Engineering Aspects A**, v.153, p. 435-438, 1999.
- 4 Fonte: www.ica.ele.puc-rio.br/nanotec_introducao.asp. Acesso em: 16/10/2007.
- 5 NATIONAL SCIENCE AND TECHNOLOGY COUNCIL (NSTC). **Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report**, Washington: NSTC, 1999.
- 6 OWEN, C.S. et al. **Magnetic-polymer particles.** US Patent 4.795.698, 1989.
- 7 SUTOR, J.J. **Process for preparing magnetically responsive microparticles.** US Patent 5.648.124, 1997.
- 8 BRADBURY, D.; TUCKER, P.M.; ELDER, G.R. **Purification of solutions.** U.S. Patent 5.397.476. Bristol, UK, 1995.
- 9 SOUSA, M.H. et al. Biocompatible magnetic fluid precursors based on aspartic and glutamic acid modified maghemite nanostructures. **Journal Magnetism and Magnetic Materials**, v.225, p. 67-72, 2001.
- 10 RAMOS, J.; MILLÁN, A.; PALACIO, F. Production of magnetic nanoparticles in a polyvinylpyridine matrix. **Journal Polymer**, v.41, p. 8461-8464, 2000.
- 11 BAHAR, T.; CELEBI, S.S. Characterization of glucoamylase immobilized on magnetic poly(styrene) particles. **Enzyme Microb. Technologic**, v.23, p. 301-304, 1998.
- 12 KAMINSKI, M.D.; NUÑEZ, L. Extractant-coated magnetic particles for cobalt and nickel recovery from acidic solution. **Journal Magnetism and Magnetic Materials**, v.194, p. 31-36, 1999.
- 13 KAMINSKI, M.D.; NUÑEZ, L.; Transuranic separation using organophosphorus extractants adsorbed onto superparamagnetic carriers. **Journal Magnetism and Magnetic Materials**, v.194, p. 102-107, 1999.
- 14 SAFARIK, I.; SAFARIKOVÁ, M. Use of magnetic techniques for the isolation of cells. **Journal of Chromatography B**, v.722, p. 33-53, 1999.

- 15 WHITEHEAD, R.A. et al. **Magnetic particles for use in separations**. US Patent 4.695.392, 1987.
- 16 HÄFELI, U.O.; PAUER, G.J. In vitro and in vivo toxicity of magnetic microspheres. **Journal Magnetism and Magnetic Materials**, v.194, p. 76-82, 1999.
- 17 WOOD, J. Biomolecular machine provides alternative to PCR: Nanobiotechnology. **Nano Today**, v. 1 (2), p. 10-10, 2006.
- 18 LANDFESTER, K.; RAMIREZ, L.P. Encapsulated magnetite particles for biomedical application **Journal of Physics - Condensed Matter**, v.15, p. S1345-S1361, 2003.
- 19 TARTAJ, P. et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Physics D - Applied Physics**, v.36, p. R182-R197, 2003.
- 20 PANKHURST, Q.A. et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D- Applied Physics**, v.36, p. R167-R181, 2003.
- 21 SAIYED, Z.M. et al. Application of magnetic techniques in the field of drug discovery and biomedicine. **BioMagnetic Research and Technology**, v.1, p. 2-8, 2003.
- 22 SHINKAI, M. Functional magnetic particles for medical application. **Journal Biosci. Bioengineering**, v.94, p. 606-613, 2002.
- 23 SAFARIK, I., SAFARIKOVA M., FORSYTHE S.J., The application of magnetic separations in applied microbiology. **Journal of Applied Bacteriology**, v.78, p. 575-585, 1995.
- 24 GANGOPADHYAY, P., et al. Novel superparamagnetic core(shell) nanoparticles for magnetic targeted drug delivered and hyperthermia treatment. **IEEE Transactions on magnetics**, v. 41 (10), p. 4194-4196, 2005.
- 25 BANGS, L.B. New developments in particle-based immunoassays: Introduction. **Pure and Applied Chemistry**, v.68, p. 1873-1879, 1996.
- 26 JOUBERT, J.C. Magnetic microcomposites as vectors for bioactive agents: The state of art . **Anales de Quimica**, v.93, p. S70-S76, 1997.
- 27 RYE, P.D. Carbohydrate coated magnetic beads. **Bio - Technology**, v.14, p. 155-157, 1996.
- 28 LANGER, R. New methods of drug delivery. **Science** v.249, p. 1527-1533, 1990.

- 29 FAUCONNIER, N.; et al, Synthesis of aqueous magnetic liquids by surface complexation of maghemite nanoparticles. *Journal Molecular Liquids*, v.83, p. 233-242, 1999.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar nanopartículas de ferrita de manganês e ferrita de manganês dopadas com Gd^{3+} e estudar a influência do processo de síntese em suas propriedades magnéticas.

Como objetivos específicos foram estudados vários parâmetros para controle da morfologia e conseqüentemente das propriedades magnéticas dos materiais obtidos, que pode-se citar: a influência da concentração da base; influência do cátion da base, a influência do pH de precipitação, a influência do tempo de aquecimento, a influência do cátion de terra rara dopante e a influência da concentração do cátion dopante, no processo de síntese das nanopartículas magnéticas. O recobrimento do núcleo magnético com a quitosana e sua caracterização para atuação na separação de proteínas, também foram objetivos deste trabalho.

Este estudo visa dar continuidade aos trabalhos que vem sendo desenvolvidos pelo grupo de materiais nanoestruturados funcionais - nanomateriais magnéticos, do IPEN, destacando a sua utilização na área biológica.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Magnetismo

Cada átomo no seu estado neutro possui assim um número característico de elétrons orbitando ao redor do núcleo. Estes elétrons são os responsáveis pelas propriedades magnéticas de cada elemento químico.

Cada elétron pode ser visualizado como uma partícula carregada que gira sobre o seu próprio eixo, de forma similar a um pião. Este movimento rotacional de 'pião' produz uma propriedade característica dos elétrons, o momento magnético (FIG 3.1).

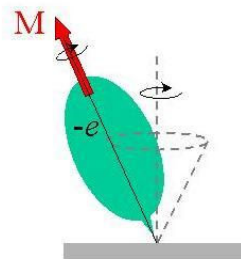


FIGURA 3.1 - Movimento do elétron que gera o momento magnético.

O momento magnético, quando observado em escala macroscópica, é o que produz a força de atração, por exemplo, entre dois ímãs. Ele está diretamente ligado a magnetização do material, pois a magnetização é igual ao momento magnético por unidade de volume do material.

Assim a susceptibilidade magnética (χ) a qual é uma característica intrínseca de cada material e sua identidade está relacionada com a estrutura atômica e molecular, e é definida como a razão entre magnetização (M) do material e o campo magnético aplicado (H).

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.1)$$

Quando um material é colocado em um campo magnético de intensidade H , os momentos atômicos individuais no material contribuem para a sua resposta ao campo magnético ^[1], a indução magnética (B):

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (3.2)$$

Onde μ_0 é a permeabilidade no vácuo.

Domínios magnéticos são regiões da estrutura do material onde todos os átomos cooperam magneticamente, ou seja, são zonas de magnetização espontânea (<0,05mm).

Quando um campo magnético é aplicado, os domínios magnéticos tendem a se alinhar com o campo e, então, o material exibe propriedades magnéticas intrínsecas. Outra propriedade importante é a temperatura de Curie, que é a temperatura na qual os domínios magnéticos são destruídos.

3.1.1 Tipos de comportamento dos materiais magnéticos

Os átomos têm momentos de dipolo magnético em virtude do movimento orbital dos respectivos elétrons. Além disso, cada elétron tem um momento de dipolo magnético intrínseco associado ao seu spin. O momento magnético de um átomo depende da disposição dos elétrons no seu interior. Um material pode produzir um campo magnético tanto porque está magnetizado, quanto devido a condução de uma corrente de transporte de portadores de carga. Quando um material está na presença de um campo magnético, este é modificado por causa da magnetização resultante (M) do momento de dipolo molecular. Esta magnetização pode ser puramente devido à interação do campo aplicado com a matéria, conforme ocorre com os materiais diamagnéticos e paramagnéticos ou pode já existir mesmo na ausência do campo externo, conforme ocorre com os materiais ferromagnéticos.

O diamagnetismo exibe um momento de dipolo magnético induzido e antiparalelo ao campo magnético aplicado em virtude da deformação da distribuição da corrente eletrônica, portanto é repelido. A sua magnetização tende a enfraquecer o campo externo. Esses materiais diamagnéticos têm uma

susceptibilidade pequena e negativa, em módulo no intervalo de aproximadamente de $-10^{-6} < \chi < -10^{-5}$.

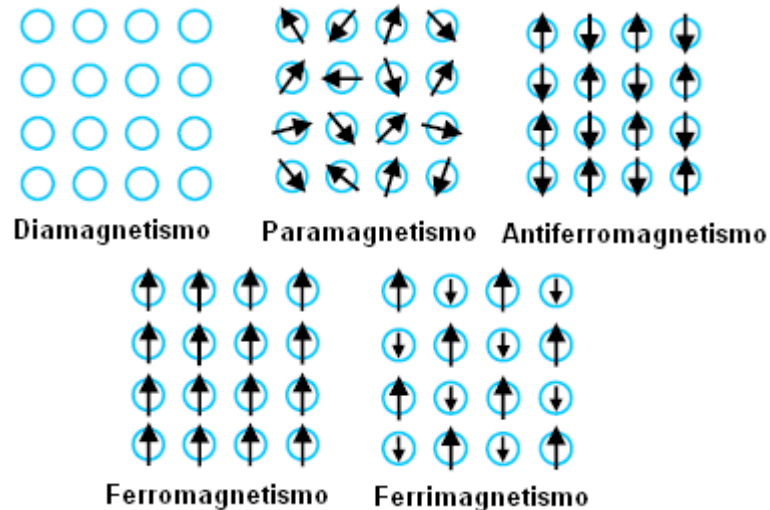


FIGURA 3.2 – Orientação dos dipolos magnéticos.

O paramagnetismo resulta da tendência dos momentos magnéticos moleculares alinharem-se com o campo magnético aplicado, pois sem o campo magnético os momentos magnéticos ficam ao acaso, são pouco susceptíveis ao campo. Esses materiais paramagnéticos têm uma susceptibilidade pequena e positiva, em módulo de aproximadamente $10^{-5} < \chi < 10^{-3}$.

Os materiais ferromagnéticos por definição, são aquelas que têm momento de dipolos permanentes que interagem entre si causando alinhamento paralelo, que só desaparece na temperatura de Curie, porém, quando na presença de um campo magnético externo se alinham na direção e no sentido do campo aplicado, apresentando valores altos e positivos de susceptibilidade magnética $10^{-2} < \chi < 10^6$.

Já os antiferromagnéticos os átomos possuem momentos de dipolo permanentes, isto é, os momentos de dipolo adjacentes interagem entre si causando alinhamento antiparalelo, que só desaparece na temperatura de Néel, porém, na presença de um campo externo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado, apresentando valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética $0 < \chi < 10^{-2}$.

E o ferrimagnético é os átomos possuem momentos de dipolo permanentes que interagem entre si, causando alinhamento antiparalelo e

desigual, e na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e sentido do campo aplicado, apresentando valores altos e positivos de susceptibilidade magnética $10^{-2} < \chi < 10^6$.

3.1.2 Curvas de Magnetização

A FIG. 3.3 representa uma curva de histerese ^[3] típica de um material ferromagnético. Quando o material é submetido a um campo magnético ocorre um rearranjo dos domínios, que pode acontecer de duas maneiras: o movimento das paredes que separam os domínios e a rotação dos momentos. O primeiro atua aumentando as regiões com as direções de magnetização mais alinhadas possível ocorre então, a rotação dos momentos magnéticos que tendem ao alinhamento com o campo magnético externo. Este processo é dissipado, resultando na curva de histerese magnética.

A área interna do ciclo de histerese representa a energia dissipada para realizar um ciclo. Esse é um dos métodos para determinar o valor de perda magnética.

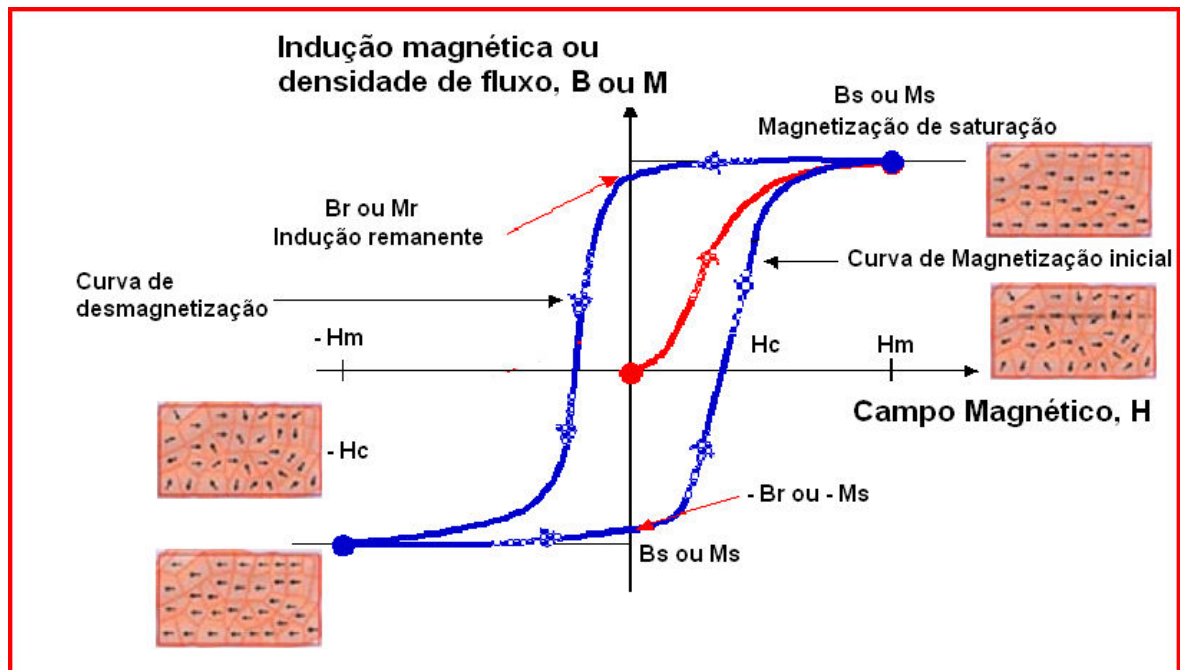


FIGURA 3.3 - Ilustração de uma curva de histerese. ^[4]

Na ilustração de uma curva de histerese, FIG 3.3, pode-se conservar a indução residual (B_r), que é a indução magnética que se conserva no corpo magnetizado, depois de anulada a intensidade do campo, e é dada em Gauss. O campo coercivo (H_c) que é a intensidade de campo que tem de ser aplicado para desmagnetizar o material e é dado em Oersted. Um material com elevado campo coercivo consome energia para alinhar os domínios magnéticos, de uma direção a outra. A quantidade de energia necessária para magnetizar é proporcional a área do ciclo de histerese. A permeabilidade Magnética (μ) é a intensidade de magnetização, a qual varia em função da intensidade do campo, sendo uma característica do material, e é dada em Gauss/Oersted.

Quando a curva de histerese se apresenta "larga", indica que esse material é um material difícil de magnetizar, ou seja, é um material com baixa permeabilidade, alta força coercitiva e alto magnetismo residual. Mas quando essa curva se apresentar "estreita", indica que esse material é um material com alta permeabilidade, baixa coercividade e baixo magnetismo residual.

Essa curva é usada para indicar a magnetização e desmagnetização do material. Cada tipo de material tem uma permeabilidade, essa permeabilidade pode ser determinada pelo aumento da força de magnetização até o material alcançar o seu ponto de "saturação". O ponto de saturação é o ponto onde o aumento da força de magnetização não exerce mais nenhuma influência sobre o material.

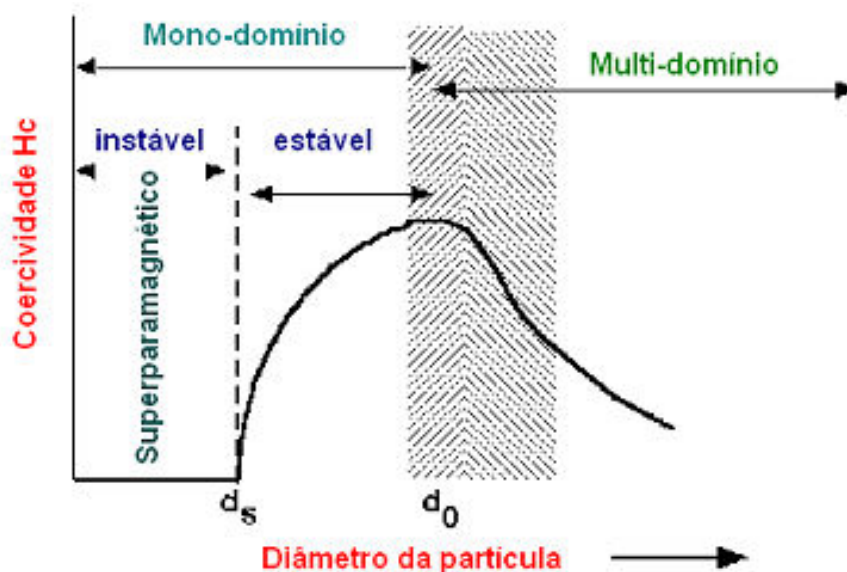


FIGURA 3.4 - Variação da coercividade com o diâmetro das partículas. [5]

A coercividade também conhecida como campo coercivo variam em função do tamanho das partículas magnéticas. Esta dependência está mostrada de forma esquemática na FIG. 3.4.

Três regiões podem ser identificadas no gráfico da FIG. 3.4: 1) para diâmetros muito pequenos, o momento magnético não é estável e, portanto $H_c = 0$ (tipicamente abaixo de $\phi \approx 3\text{nm}$); 2) para um diâmetro intermediário (tipicamente para $3\text{ nm} < \phi < 10\text{ nm}$), o momento é estável e a coercividade cresce com ϕ , e finalmente, 3) para diâmetros maiores, (tipicamente acima de vários μm), o regime é de multidomínio e a coercividade cai com o aumento de ϕ .

3.1.3 Anisotropia magnética

A anisotropia magnética, uma das características mais importantes dos materiais magnéticos, é o fenômeno de orientação preferencial da magnetização espontânea (M_s) ao longo de certas direções características de cada material. Esta orientação se deve à variação da energia interna quando a magnetização aponta em diferentes direções. A energia de anisotropia magnética é aquela associada à orientação da magnetização ao longo de um eixo cristalográfico (eixo de fácil magnetização) do material magnético.

As formas de anisotropia magnéticas que influenciam no comportamento das partículas superparamagnéticas são: anisotropia de forma e anisotropia cristalina ^[6].

Anisotropia de forma ou de configuração está relacionada às condições geométricas, ela surge do efeito magnetostático que é previsto para produzir maiores forças coercivas e podem afetar a energia de desmagnetização. Por exemplo, a energia aumenta 4 vezes quando uma forma esférica é desviada na taxa de 0,4 em partículas de monodomínio.

Já a anisotropia cristalina é propriedade intrínseca do material, está relacionada com o acoplamento spin-orbita e determina a orientação magnética do material ^[7].

3.1.4 Superparamagnetismo

A soma dos momentos magnéticos dá origem a um supermomento, formando-se assim um sólido através dos grãos nanométricos e nanocristalinos (com tamanho da ordem de algumas dezenas de nanômetros) apresentando uma série de propriedades, uma delas o superparamagnetismo.

Em uma partícula nanométrica, cada átomo faz parte de um arranjo magneticamente ordenado, com os momentos magnéticos alinhados em uma única direção espacial.

São nanopartículas com um domínio único uniaxial, saturado espontaneamente mesmo sem um campo magnético externo. Onde qualquer flutuação da energia pode superar as forças anisotrópicas e reverter espontaneamente à magnetização de uma partícula de uma direção de fácil magnetização para outra, mesmo na ausência de um campo magnético.

Se as partículas monodomínio tiverem um volume menor do que um dado volume crítico ($V_{crit.}$) a energia térmica (kT) será maior do que energia de ativação potencial E_A ou de barreira E_B (que é igual a KV ,onde K é a constante de anisotropia efetiva e V é o volume da partícula). Neste caso as partículas irão se comportar como superparamagnéticas ou seja, a orientação dos seus momentos magnéticos não será estável.

Estes são os princípios de uma das teorias mais conhecidas que descreve o conjunto das nanopartículas magnéticas de monodomínio com anisotropia, que é a Teoria de Stoner-Wohlfarth e de Néel:

$$E_B = K_b V \text{sen}^2\theta \quad (3.3)$$

Onde θ é o ângulo entre o eixo e o momento da nanopartícula. Esquemáticamente pode-se ver a superação de E_B para cada poço de potencial mínimo existente correspondendo a diferentes direções cristalográficas (FIG. 3.5).

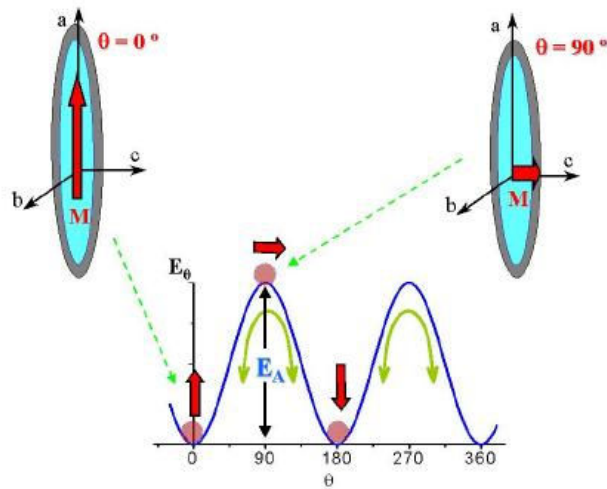


FIGURA 3.5 – Esquema para barreira de energia da magnetização reversa.

A teoria de Néel propunha que em um conjunto de partículas magnetizadas e com $H = 0$ para $t = 0$, a magnetização evolui, na medida em que as transições são ativadas termicamente. O tempo de relaxação τ é usualmente tomado como igual a 10^{-9} s. O tempo de relaxação é dado pela equação:

$$\tau = \tau_0 \exp(K_b V / k_B T) \quad (3.4)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, V é o volume da partícula, T é a temperatura, K_b é a constante de anisotropia magnética e τ_0 é a frequência de magnetização de flutuação.

O comportamento magnético observado de uma partícula magnética depende da escala de tempo da medida. Para técnicas espectroscópicas o tempo de medida é tomado como $t_m = 100$ s. Se o tempo de relaxação τ for mais curto do que t_m a magnetização medida é zero, e diz-se que a partícula está no regime superparamagnético. Se o oposto acontece (isto é, $\tau > t_m$) a partícula está num regime bloqueado, e uma magnetização “não-nula” é observada.

3.1.5 Aplicações dos materiais magnéticos em biotecnologia

Atualmente, a nanomedicina e a nanobiotecnologia, nas quais os médicos e bioengenheiros constroem nanopartículas combinando materiais

inorgânicos e orgânicos, está assumindo a fronteira deste campo científico o qual floresce em velocidade assustadora. A nanotecnologia biomédica produzirá avanços importantes no diagnóstico, tratamento, biologia molecular e bioengenharia. Se por um lado ainda está longe a viabilidade de construção de grande parte dos nanodispositivos imaginados, hoje é bastante plausível o uso de nanossistemas para a veiculação de drogas e tratamento de inúmeras doenças, como os que se baseiam em lipossomas e nanopartículas. Estes sistemas ficam especialmente interessantes se forem construídos a partir de nanopartículas magnéticas.

As nanopartículas magnéticas têm um potencial enorme para aplicações em diversas vertentes tecnológicas. Elas podem ser utilizadas para fabricar nanocompósitos magnéticos, preparar fluidos magnéticos e magnetolipossomas, estes na forma de colóides ultra-estáveis. Para emprego na área biomédica, as nanopartículas magnéticas devem atravessar a barreira endotelial e se acumular especificamente nas células-alvo, sem dano às células normais. Estas características podem ser atingidas por meio do recobrimento das partículas com um material biologicamente ativo, do controle de seus parâmetros físicos, tais como o tamanho da partícula, a susceptibilidade magnética da solução e o conhecimento do seu comportamento no organismo.

Além de conferir biocompatibilidade aos fluidos magnéticos, o revestimento ou a funcionalização das nanopartículas magnéticas com íons específicos, nucleotídeos, oligonucleotídeos, peptídeos, vitaminas, antibióticos, substratos análogos ou anticorpos possibilita numerosas aplicações biomédicas.

[8] Por outro lado, em vez de estarem na forma de um fluido magnético, as nanopartículas magnéticas podem estar encapsuladas^[9-11], na forma de vesículas as quais são similares a estruturas celulares, apresentando características adequadas para aplicações biomédicas.

De forma geral, as nanopartículas magnéticas contidas em um fluido magnético e/ou funcionalizadas têm recebido atenção especial porque podem ser guiadas ou transportadas para um alvo específico por campos magnéticos externos^[11-14]. Este transporte em um sítio preferencial por gradientes de campos magnéticos sugeriu que magnetolipossomas e fluidos magnéticos, entre outros sistemas magnéticos, se tornassem carreadores de fármacos efetivos com especificidade de sítio para a liberação controlada de agentes quimioterápicos.

Mas as aplicações biomédicas potenciais dos sistemas magnéticos superam a atividade de carreadores de drogas, sendo usados também como agentes de contraste em imagens de ressonância magnética nuclear, na separação magnética de células ou moléculas biológicas variadas [15], em marcadores para células alvo [16-17], e no tratamento do câncer por magnetohipertermia [18-20].

Algumas das possíveis aplicações biomédicas, das nanopartículas magnéticas, que são mais relevantes, estão consideradas a seguir.

3.1.5.1 Ressonância Magnética

A ressonância magnética nuclear tem assumido grande importância em relação a outras técnicas de obtenção de imagem (FIG. 3.6).

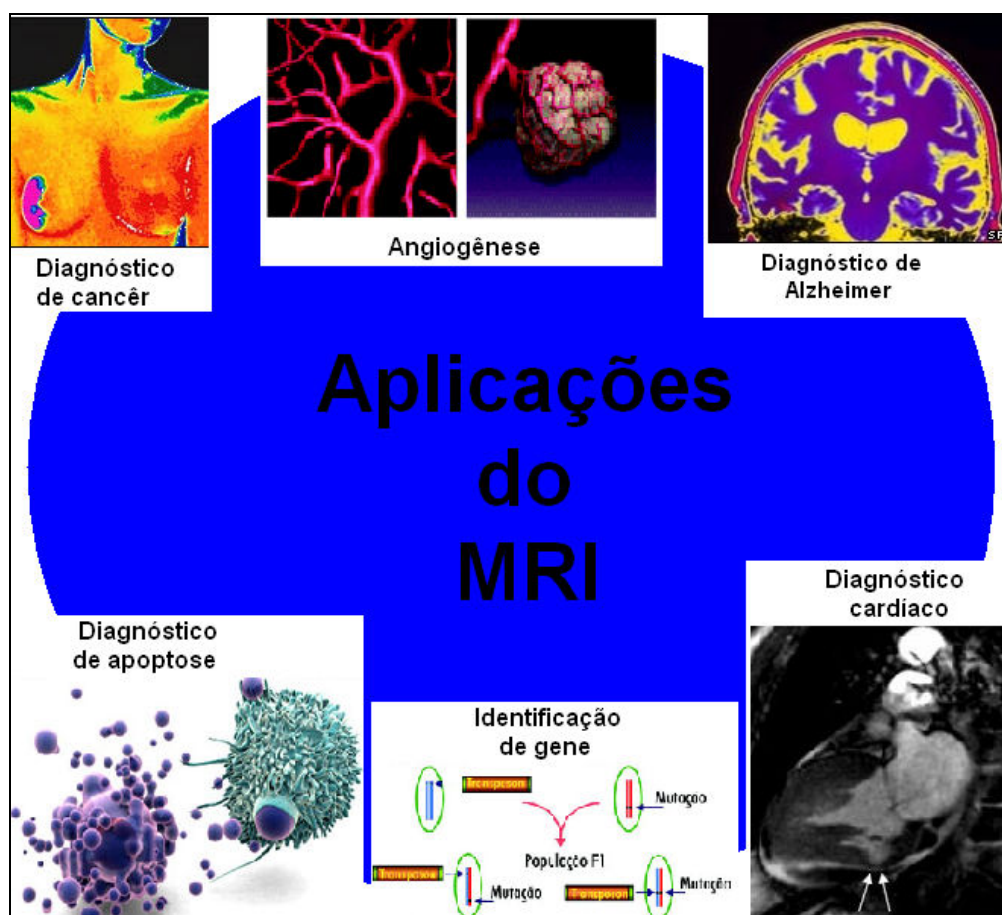


FIGURA 3.6 - Grande área de aplicação de Imagem por ressonância magnética (MRI).

Baseada no comportamento diferente dos prótons de diferentes tecidos, a técnica fornece uma imagem das estruturas anatômicas as quais podem ser mais bem destacadas pelo uso de agentes de contraste. As nanopartículas magnéticas, especialmente as menores que 10 nm ^[21], representam uma classe alternativa de agentes de contraste para ressonância magnética nuclear com vantagens do ponto de vista físico, pois destacam ainda mais o comportamento dos prótons de diferentes tecidos ^[22]. Existem aproximadamente $6,6 \times 10^{19}$ prótons em um cm^3 de H_2O e na ausência de um campo magnético os momentos magnéticos ficam ao acaso. Mas com um campo magnético forte aplicado, os momentos tentarão se alinhar e assim terão que superar o fator térmico que facilita a orientação aleatória. Embora o número de momentos alinhados com o campo seja um pouco maior do que aqueles no sentido oposto há um desequilíbrio de aproximadamente $2,21 \times 10^{14}$ prótons por mm^3 de água. Esse desequilíbrio é detectado e registrado como uma imagem.

A qualidade da imagem da ressonância magnética pode ser aumentada por agentes de contraste. O princípio dos agentes de contraste é a alteração das constantes de tempo de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2).

A maioria dos agentes de contrastes são espécies paramagnéticas, com elétrons não emparelhados. Eles podem ser oxigênios moleculares simples, radicais estáveis ou íons metálicos. Sabendo-se que os radicais podem causar danos aos tecidos de modo geral e que o efeito paramagnético do oxigênio é fraco, os íons metálicos são as melhores opções.

Por exemplo, a espécie cromo-EDTA foi o primeiro agente de contraste, mas sua estabilidade muito longa impediu seu uso. O Gd-DTPA é o agente de contraste mais utilizado e é aprovado pelo FDA dos Estados Unidos. Existe uma outra classe de agentes de contraste pertencente a classe dos superparamagnéticos, onde desde que estes materiais não tenham a sua histerese acima da temperatura de bloqueio podem ser usados como agentes de contraste, não deixa magnetização remanescente quando o campo magnético é retirado e os seu tempos de relaxação são mais altos quando comparados com espécies paramagnéticas.

3.1.5.2 Hipertermia Magnética

Hipertermia é o procedimento terapêutico empregado para proporcionar aumento de temperatura em uma região do corpo que esteja afetada por uma neoplasia, com o objetivo de causar a *lise* das células cancerosas. Seu funcionamento se baseia no princípio que a temperatura de 41- 42°C tem o efeito de destruir diretamente as células tumorais, uma vez que estas são menos resistentes a aumentos bruscos de temperatura do que as células normais circunvizinhas.

O aumento de temperatura requerido pela hipertermia pode ser atingido, entre outros métodos ^[10], pelo uso de nanopartículas magnéticas. Quando submetidas à ação de um campo magnético externo de frequência alternada (AC), as nanopartículas magnéticas são aquecidas ^[23]. O uso de nanopartículas magnéticas (monodomínios magnéticos) é preferível às micropartículas (multidomínios magnéticos) porque as nanopartículas magnéticas respondem mais eficientemente a campos externos AC aplicados externamente e absorvem destes mais energia ^[21, 24].

Alternativamente, as nanopartículas magnéticas podem ser atraídas e retidas na região do tumor pelo uso de gradientes de campo magnético externo ou ainda serem injetadas diretamente no tumor ^[10]. Qualquer que seja a forma de condução das nanopartículas magnéticas ao tumor, é viável a localização do aquecimento ao tecido tumoral, minimizando danos aos tecidos normais circunvizinhos, o que faz da hipertermia uma técnica promissora para tratamento de diversos tipos de câncer ^[8, 25].

3.1.5.3 Entrega de Fármacos

O carreamento de fármacos por sistemas nanoparticulados é considerado uma técnica valiosa para otimizar a liberação controlada destes ^[26]. A miniaturização de um sistema carreador de fármacos até a escala nanométrica permite boa estabilidade, absorção e transferência tissular quantitativa excelente, e, assim, a esperada atividade farmacodinâmica. Além disto, os efeitos colaterais e reações por corpo estranho podem ser evitados, e simultaneamente à obtenção de tolerância local e sistêmica. Tais propósitos podem ser atingidos ao se liberar a

dose correta do fármaco especificamente nos tecidos ou células alvo (FIG. 3.7), sem sobrecarregar o organismo com doses massivas, o que é verdadeiro, sobretudo para medicamentos com efeitos colaterais severos, como os quimioterápicos para câncer.

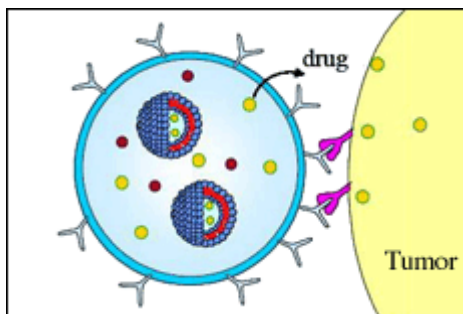


FIGURA 3.7 - Sistema carreador de fármacos em escala nanométrica.

Muitos sistemas nanoparticulados estão sendo usados atualmente ^[27-30] e, entre eles, os baseados nas nanopartículas magnéticas assumem papel importante devido à já mencionada propriedade de serem conduzidas e retidas em uma região específica do corpo por meio de gradiente de campo magnético externo ^[31-33].

Com o objetivo de aumentar a especificidade, o conjugado nanopartícula-fármaco pode ser associado com uma outra molécula capaz de reconhecer e se ligar especificamente ao sítio alvo. Tais moléculas podem ser anticorpos, proteínas, lecitinas, hormônios, entre outros. No transporte de fármacos, o uso de nanopartículas magnéticas favorece o transporte pelo sistema capilar dos órgãos e tecidos, evitando a embolia dos vasos. Há poucos anos foi anunciada uma primeira tentativa clínica de transporte magnético de medicamentos de combate ao câncer ^[33] que obteve sucesso em 50% dos pacientes terminais testados. Uma outra aplicação interessante para o sistema magnético como carreador de drogas é a terapia gênica, que representa um desenvolvimento fantástico no tratamento médico, pois postula a substituição de genes em células alvo para a retificação de desordens genéticas ou para produção de agentes que possam estimular o sistema imune. Uma das grandes limitações para a terapia gênica, entretanto, é a inexistência de um sistema eficiente de transporte dos genes devido à meia-vida curta, falta de especificidade com a célula alvo e baixas eficiências de transfecção ^[34]. A transfecção mediada

por nanopartículas magnéticas, chamada magnetofecção, foi recentemente testada [35-36] e os resultados são promissores, pois se observou aumento da especificidade e eficiência, importantes requisitos da terapia gênica.

3.1.5.4 Separação Magnética

O processo de separação e seleção de moléculas específicas contidas em grandes volumes de solução representa um grande problema para as ciências biológicas. O uso de colunas de cromatografia convencionais pode consumir muito tempo e é neste campo que o uso de adsorventes magnéticos ou magnetizáveis ganha importância. Neste procedimento, o adsorvente magnético é adicionado a uma solução ou suspensão contendo o alvo. Este se liga ao adsorvente magnético e o complexo é recolhido da suspensão por meio de um separador magnético apropriado (FIG. 3.8). O processo de separação pode ser acelerado até 35 vezes. Além disso, outra vantagem em se usar nanopartículas magnéticas em vez de micropartículas magnéticas é que permitem o preparo de suspensões que são estáveis em relação à sedimentação na ausência de um campo magnético aplicado. É bastante amplo o espectro de utilização de nanopartículas magnéticas em separação [15]: anticorpos monoclonais, diversas enzimas, como álcool desidrogenase e lactato-desidrogenase, organelas subcelulares e células específicas, entre outros.

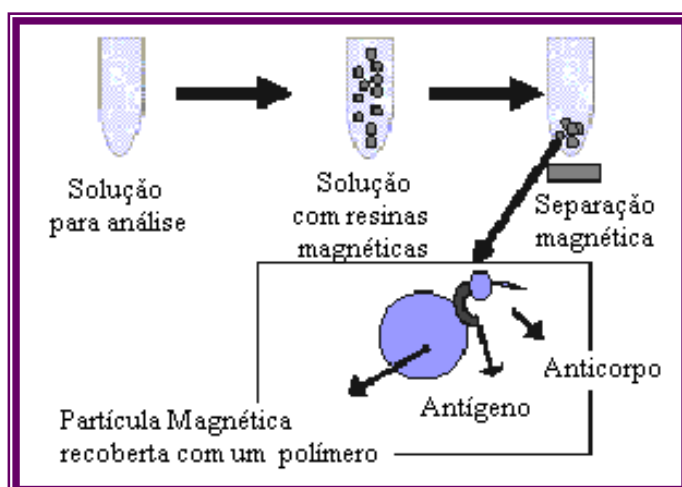


FIGURA 3.8 – Separação magneticamente assistida.

As modificações magnéticas de técnicas padrão de imunoenaios podem ser valiosas para a determinação de muitos compostos biologicamente ativos e de xenobióticos, possibilitando maior rapidez e maior reprodutibilidade [15]. A marcação magnética de células e subsequente isolamento apresentam inúmeras possibilidades na área biomédica. Especialmente importantes são os processos de detecção e remoção de células tumorais circulantes usando o procedimento imunomagnético [37]; e, a separação seletiva de células-tronco que abre novas possibilidades para o transplante de células-tronco e manipulação genética do sistema hematopoiético [38].

A técnica pode igualmente ser aplicada para a seleção de células apoptóticas, células geneticamente transformadas ou de organelas celulares como lisossomo, membrana plasmática etc [15]. Em um outro contexto, os biossensores magnéticos aplicados à saúde pública poderiam levar à detecção de contaminantes bacterianos em água e alimentos, encontrar melhores formas de detectar baixos níveis de toxinas ou proporcionar diagnósticos laboratoriais mais rápidos.

3.2 Ferritas

As ferritas são uma mistura de óxido de ferro combinado com óxidos de outros metais que apresentam estrutura cristalina e são divididas cristalograficamente em quatro sub-grupos: espinélio, magnetoplumbita, granadas e perovskita.

Sua representação química é $MOFe_2O_3$ onde M é geralmente um cátion metálico divalente tais como Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} . Quando o M é um íon ferroso, o material $FeOFe_2O_3$ é chamado de magnetita ou ferrita de ferro. A ferrita é um sólido cristalino insolúvel em meio alcalino e facilmente removido da solução por separação magnética. O caráter fortemente magnético da ferrita a distingue de muitos outros tipos de compostos. [39]

As ferritas do tipo espinélio compreendem a uma classe de materiais inorgânicos com extraordinárias propriedades magnéticas, ópticas e elétricas. São óxidos mistos ferromagnéticos, as quais apresentam valência mista, tendo a estrutura molecular ideal MFe_2O_4 . A estrutura do espinélio é essencialmente cúbica, com os íons de oxigênio formando uma estrutura de rede cubica de face

centrada (CFC), ocupando $\frac{1}{2}$ dos sítios. Os cátions divalentes magnéticos (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+}) e não magnéticos (Ba^{2+} , Zn^{2+}) ocupam $\frac{1}{8}$ dos sítios tetraédricos (FIG. 3.9).

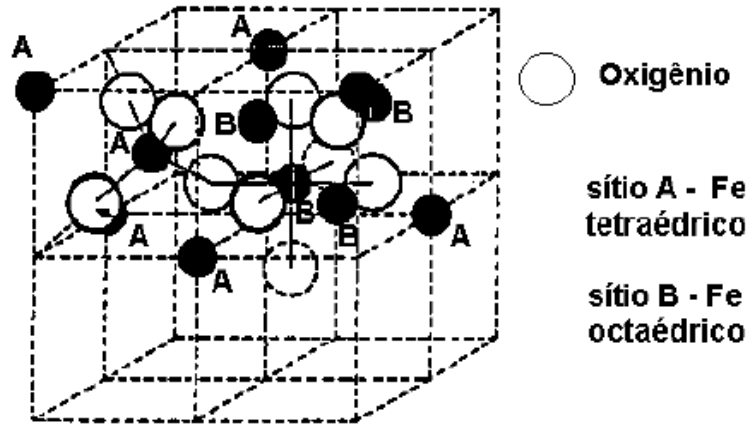


FIGURA 3.9 - Ligação tetraédrica e octaédrica, onde estão indicados os íons metálicos e os ânions oxigênio O^{2-} (por círculos maiores). As setas indicam as orientações magnéticas de cada íon (para a esquerda representam os íons Fe^{3+} e para a direita Fe^{2+}) dos sítios A e B.

Os íons de ferro trivalentes ($5 \mu B$) na rede espinélio podem ocupar as duas posições de simetrias diferentes: os sítios tetraédricos com coordenação IV (espinélio inverso) e os sítios octaédricos com coordenação VI (espinélio normal). Esse grau de inversão é devido à alta eletronegatividade do oxigênio, que promove ligações de caráter iônico forte com os cátions divalentes e trivalentes. Se os íons de Fe^{3+} estiverem distribuídos igualmente em ambos os sítios, seus momentos magnéticos se cancelam e a magnetização total, deve ser resultante dos momentos magnéticos dos íons Mn^{2+} ($6 \mu B$), os quais apresentam energia preferencial pelos sítios octaédricos da rede do espinélio.

Na TAB. 3.1 têm-se alguns exemplos de ferritas do tipo espinélio normal e inverso.

As ferritas se destacam não apenas pelos altos valores de resistividade e permeabilidade magnética inicial que apresentam, como também, pelos baixos valores de perdas por histerese, altas densidades de fluxo de saturação e baixa coercividade.

TABELA 3.1 – Classificação das ferritas quanto ao arranjo cristalino.

Fórmula Geral	Tipo
$MnFe_2O_4$	normal
$ZnFe_2O_4$	normal
$FeFe_2O_4$	inversa
$CoFe_2O_4$	inversa

As propriedades magnéticas extrínsecas das ferritas, tais como a permeabilidade, coercividade, perdas por histerese e corrente parasita (é o nome dado à corrente induzida em um condutor quando o fluxo magnético através de uma amostra razoavelmente grande de material condutor varia), dependem fortemente de sua microestrutura, ou seja, do contorno de grão, do seu tamanho médio e de sua porosidade. A microestrutura pode ser controlada pela variação no processamento, isto é, preparação do pó ^[40].

3.3 Métodos de síntese das nanopartículas magnéticas

Como já foi dito antes, as propriedades magnéticas das ferritas, tais como a permeabilidade, coercividade e perdas por histerese, dependem fortemente de sua microestrutura, ou seja, do seu tamanho médio e de sua morfologia. A microestrutura pode ser controlada pelo tipo de processo para obtenção.

3.3.1 Método Cerâmico Convencional

O processamento cerâmico convencional se divide em cinco etapas básicas:

1^a) **Formulação da composição**: as matérias-primas (na maioria das vezes, óxidos) são pesadas na proporção adequada. Na seleção da matéria prima, é ressaltada a importância da avaliação dos seguintes fatores ^[41]: nível de impurezas, reatividade (tamanho de partícula), processamento utilizado no pó, e custo ^[42].

2ª) **Moagem/mistura da matéria prima:** matérias-primas, pesadas nas proporções adequadas, são misturadas com o objetivo de eliminar aglomerados de partículas e/ou reduzir o tamanho de partícula. Este processo facilita a calcinação ou sinterização posteriores. Em escala industrial, esta moagem pode ser feita de forma contínua ^[43].

3ª) **Pré-sinterização:** é um tratamento térmico anterior à sinterização que tem como objetivo causar a interação entre os constituintes por interdifusão dos seus íons e, assim, reduzir a extensão necessária da difusão a ocorrer durante a sinterização. O tratamento normalmente é feito com temperaturas entre 700-1000°C ao ar. A pré-sinterização é um dos fatores determinantes das propriedades finais da ferrita, pois ela afetará a reatividade do pó que constituirá o módulo compacto a ser sinterizado, bem como a sua contração após a sinterização.

4ª) **Moagem para homogeneização e ajuste da reatividade:** O material pré-sinterizado deverá ser novamente moído/misturado para homogeneização da composição e uniformização do tamanho de partícula do pó. Esta moagem deve ser controlada, pois pode gerar partículas ultrafinas que poderão causar crescimento descontínuo dos grãos durante a sinterização. Por esse motivo afirma-se que, na etapa de moagem, o controle da largura da banda de distribuição do tamanho das partículas é mais importante que o controle do tamanho médio das partículas. O uso de pós ultrafinos é interessante quando se deseja uma microestrutura formada de grãos pequenos ^[44].

5ª) **Sinterização:** A temperatura e o tempo de sinterização são dois parâmetros cujos valores normalmente são estabelecidos de forma inversamente proporcional, sendo recomendado favorecer o parâmetro tempo em detrimento da temperatura. Temperaturas muito altas podem causar a decomposição da estrutura espinélio, criando gradientes de composição na ferrita e aumentando a porosidade ^[45].

Atualmente buscam-se novas formas de preparação de ferrita, pois o método de obtenção tradicional de cerâmica utiliza um processo físico de moagem que consome várias horas de energia, produz material particulado com dimensões micrométricas e com distribuição ampla de tamanhos.

3.3.2 Reação por combustão

O processo utiliza uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o material. Os nitratos metálicos, fonte de cátions para formação do óxido metálico, reagem com um combustível redutor, geralmente a uréia de maneira rápida, exotérmica e auto-sustentável. A reação exotérmica entra geralmente em ignição a uma temperatura inferior à temperatura de transição de fase por método de calcinação convencional. O resultado é usualmente um produto seco, cristalino, e geralmente com aspecto aglomerado poroso altamente friável (espuma). Este material poroso então é facilmente desaglomerado. O estado do aglomerado friável ou duro vai depender da temperatura e tempo da reação, isto é, das condições de aquecimento utilizado no processo de síntese.

Além disso, este processo não-convencional sintetiza pós com alta pureza, homogeneidade química, custo relativamente baixo, e normalmente gera produtos com estrutura e composição desejadas, devido a elevada homogeneidade favorecida pela solubilidade dos sais em água. Esta técnica tem sido empregada com sucesso para obtenção de diversos tipos de ferritas, entre elas as ferritas de cobalto, hexaferritas de bário, ferritas Li-Zn e Mg-Zn obtidas com combustíveis diferentes da uréia ^[46].

3.3.3 Microemulsão

Microemulsões são sistemas constituídos por duas fases líquidas imiscíveis (água-óleo), sendo a fase dispersa formada por gotículas de dimensões nanométricas, cuja estabilidade é mantida por meio de moléculas surfactantes. Quando a fase aquosa constitui a fase dispersa (microemulsão reversa), as gotículas nanométricas podem ser utilizadas como nanorreatores para a síntese de compostos ^[47].

O método de microemulsão normalmente resulta em partículas cujas dimensões e formas são ditadas pelo nanorreator no qual elas foram preparadas, resultando em partículas de tamanhos uniformes.

As microemulsões podem ser de três tipos: O (óleo)/A (água), A/O ou bicontínua (FIG. 3.10). Geralmente, os sistemas do tipo O/A são formados na presença de baixa concentração de fase oleosa e com emulsionantes que

apresentam equilíbrio hidrófilo-lipófilo; os do tipo A/O são formados quando a concentração de fase aquosa é baixa e com emulsionantes; e os do tipo bicontínuo se formam quando as concentrações da fase aquosa e da fase oleosa são similares e tanto o óleo quanto a água existem como uma fase contínua ^[48-49].

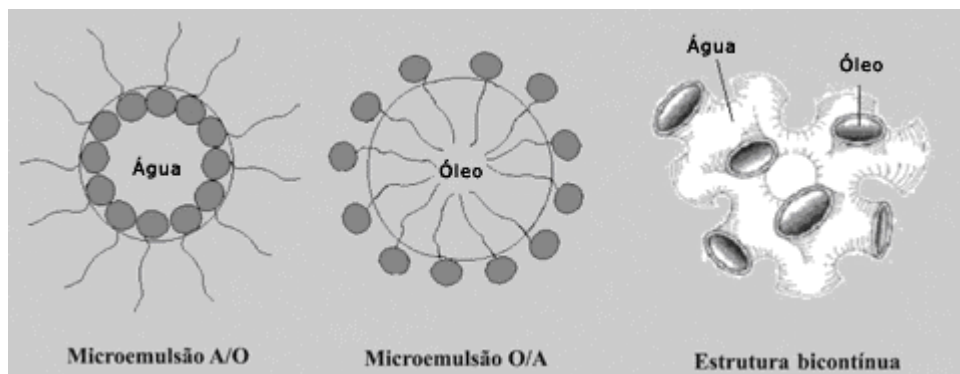


FIGURA 3.10 – Os três tipos de microemulsões: A/O, O/A e bicontínua.

3.3.4 Método Sol-gel

No método de síntese sol-gel, tem-se a formação de uma suspensão coloidal (sol) que através do processo de policondensação forma uma matriz sólida (gel). Após secagem total, sob condições brandas, esse gel é chamado de xerogel. Os organosilanos também são usados como precursores em reação de policondensação, juntamente com tetraetilortosilicato (TEOS) ou tetrametilortosilicato (TMSO). O processo sol-gel tem vantagens como, por exemplo, sua versatilidade na obtenção de materiais com propriedades físico-químicas distintas tais como área superficial, tamanho e forma de partículas, tamanho de poros, grau de incorporação orgânica, além do baixo custo e da simplicidade nos procedimentos experimentais ^[50].

3.3.5 Método de Coprecipitação

É um processo simples que consiste na mistura de dois sais inorgânicos em ambiente aquoso seguido de precipitação com um hidróxido. O precipitado é então aquecido, lavado, filtrado e seco em estufa. Este método vem sendo usado para partículas magnéticas, tais como ferrita de manganês ^[51]. Nesse processo alguns parâmetros influenciam no tamanho da partícula, como o

estado de oxidação do íon, por exemplo, Fe^{3+} com um outro íon divalente obtém-se partículas da ordem de 5 a 25 nm, já usando o íon Fe^{2+} obtém-se partículas grandes da ordem de 150 nm ^[52].

Este método apresenta vantagens como: temperatura de reatividade baixa, partículas finas e uniformes, rápida obtenção, fácil ampliação de produção e custo baixo ^[53].

O método de coprecipitação consiste de dois processos: a nucleação (formação de centros de cristalização) e o crescimento subsequente das partículas. As taxas relativas desses dois processos determinam o tamanho e a polidispersão das partículas obtidas. Colóides polidispersos são obtidos como resultado simultâneo da formação de novos núcleos e do crescimento das partículas formadas recentemente, se a nucleação predomina o resultado é um número grande de partículas pequenas, entretanto, se o crescimento predomina o resultado será um número pequeno de partículas maiores. Uma menor dispersão do tamanho do colóide é obtida quando a taxa de nucleação é alta e a taxa de crescimento das partículas é baixa, como acontece no caso de uma mistura vigorosa dos reagentes na reação de condensação ^[54].

Na literatura química, o termo coprecipitação refere-se a uma contaminação do precipitado por cátions indesejáveis que normalmente são solúveis nas condições da precipitação dos cátions de interesse, aqueles que se deseja precipitar. Assim o coprecipitado é um componente que contamina o precipitado de interesse. Na área de ciências e engenharia de materiais, o termo coprecipitação é utilizado para designar o método de preparação de pós precursores, onde a solução contendo a mistura de cátions é condicionada de tal maneira que estes precipitam juntos. Portanto, o método de coprecipitação, a rigor, é o da precipitação simultânea. Neste trabalho adotou-se o termo coprecipitação para designar o método de preparação de pós precursores como utilizado na área de ciência e engenharia de materiais ^[55]

3.4 Gadolínio

O gadolínio (nomeado em homenagem ao químico filândes Gadolin) faz parte do grupo dos metais de terras raras. Foi descoberto em 1880 por

Galissard de Marignac e o elemento foi isolado por Lecoq de Boisbaudran em 1886.

Se cristaliza na forma hexagonal que é a forma alfa, na temperatura ambiente. Quando aquecido a 1508 K transforma-se na sua forma beta, que é uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado.

Ao contrário dos demais elementos terras raras, o gadolínio é relativamente estável no ar seco, porém perde o brilho rapidamente no ar úmido formando um óxido que adere frouxamente a superfície que, se for retirado, expõe a superfície a uma oxidação adicional. O gadolínio reage lentamente com a água e é solúvel em ácido diluído.

O gadolínio torna-se supercondutor abaixo de uma temperatura crítica de 1,083 K. É fortemente magnético em temperatura ambiente, pelo fato de ser o único metal a apresentar propriedades ferromagnéticas, a exceção dos metais de transição do período 4 da tabela periódica. O gadolínio possui um momento magnético muito alto ($\mu_B = 11$).

Soluções de compostos de gadolínio são usadas como contrastes intravenosos para realçar imagens em ressonância magnética. O gadolínio é usado também para a manufatura de *compact disks* (CD's) e memórias de computador e seus cristais tem aplicações em microondas.

Como os demais lantanídeos, os compostos do gadolínio apresentam toxicidade de baixa a moderada ^[56-57].

3.5 Quitosana

Na última década muito tem sido estudado e publicado sobre quitosana e seus usos. Por se tratar de um polímero natural, biodegradável, extremamente abundante e atóxico, a quitosana tem sido proposta como um material potencialmente atraente para usos diversos, principalmente em engenharia, biotecnologia e medicina. A quitosana é um polissacarídeo amino, derivado do processo de desacetilação da quitina, que constitui a maior fração dos exoesqueletos de insetos e crustáceos.

A quitosana é um copolímero biodegradável constituído de unidades β (1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose e β (1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxi-D-

glicopirranose. Pode ser definida como uma poliamina linear de alta massa molar com grupos amino e hidroxilas reativos, sendo facilmente solúvel em soluções aquosas da maioria dos ácidos orgânicos e inorgânicos ($\text{pH} < 5,5$). Em função do seu alto teor de grupamentos amino, de sua natureza policatiónica e de seu peso molecular, a quitosana pode ser utilizada em um número importante de aplicações industriais, as quais serão discutidas posteriormente. Dentre suas principais características, destacam-se: biocompatibilidade, biodegradabilidade, propriedades antibactericida, emulsificante, quelante e não-tóxico ^[58]. A FIG. 3.11 apresenta a estrutura molecular da quitosana.

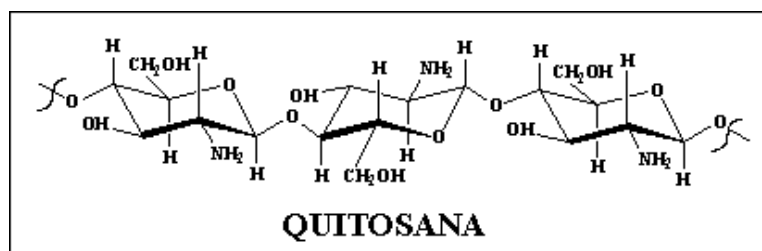


FIGURA 3.11 - Estrutura molecular da quitosana.

O processo de obtenção da quitosana consiste na desacetilação parcial da quitina (FIG. 3.12), que é inerte e insolúvel, a qual é extraída da carapaça de crustáceos, lagostas, camarões, caranguejos e siris. Durante esta reação, os grupamentos acetamido ($-\text{NHCOCH}_3$) da quitina são transformados, em graus variados, em grupos amino ($-\text{NH}_2$), dando origem a quitosana. Portanto, quitosana é o nome atribuído genericamente ao polímero onde o número de unidades monoméricas contendo o grupamento NH_2 é suficiente para tornar o polímero solúvel em ácidos fracos, é reativa, podendo ser caracterizada como um polieletrólito catiónico, sendo geralmente purificada na forma neutra.

A primeira etapa do processo consiste na redução de tamanho do material e posterior tratamento para remoção de proteínas, realizado com hidróxido de sódio ou mesmo pela digestão do material com enzimas proteolíticas (papaína, pepsina, tripsina). Em seguida, é feita a desmineralização do material com ácido clorídrico para extração do carbonato de cálcio e do fosfato de cálcio presentes em quantidades significativas nos resíduos marinhos (30 – 50%). O material também pode passar por uma extração com permanganato de potássio 0,02% a 60°C visando remover pigmentos como melaninas e carotenóides. Ao

final desse processo obtém-se a quitina. Nesta etapa, a quitina é então tratada com hidróxido de sódio concentrado (50%) a altas temperaturas (100°C) por um período que varia de 2 – 5 horas para que ocorra a reação de desacetilação, dando origem a quitosana. Em alguns casos, a reação de desacetilação é realizada na presença de tiofenol ou borohidreto de sódio ou sob atmosfera de nitrogênio para prevenir a degradação da cadeia do polímero durante a reação sob fortes condições alcalinas ^[59].

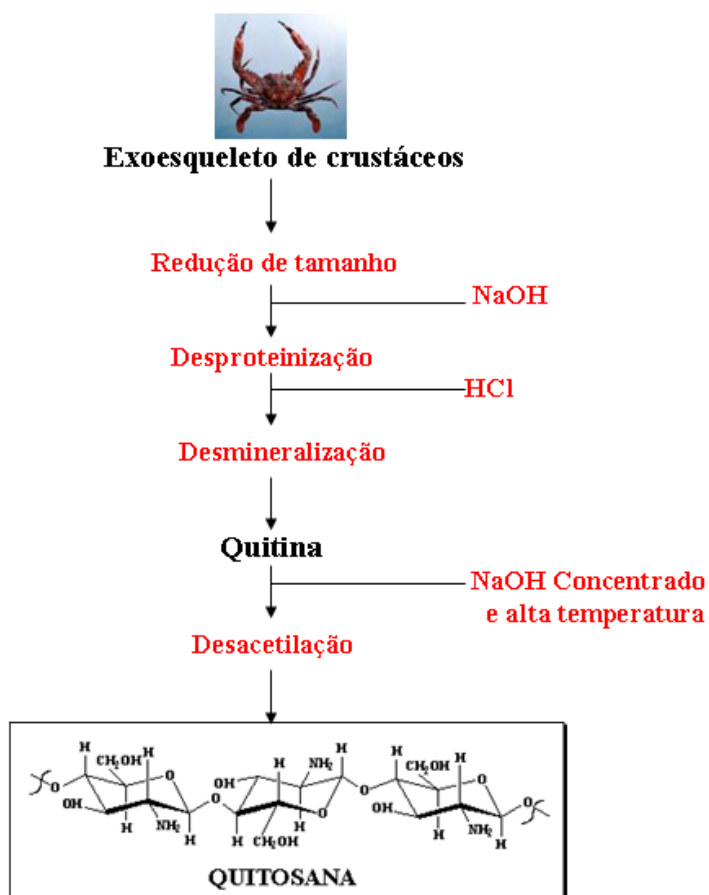


FIGURA 3.12 - Fluxograma simplificado do processo de obtenção da quitosana.

3.5.1 Aplicações

Devido a suas características físico-químicas as quais resultam em propriedades tais como fácil formação de géis, capacidade filmogênica e boas propriedades mecânicas os filmes finos de quitosana têm sido já há algum tempo objeto de avaliações práticas, nos quais a ausência ou não de poros e suas dimensões tornam-se fundamentais para a definição de aplicações ^[60].

3.5.1.1 Absorção de gorduras que auxilia na perda de peso

Quando ingerida antes das refeições, a quitosana é solubilizada, transformando-se em gel ao entrar em contato com as condições estomacais. Nesse gel formado, a quitosana apresenta-se com uma carga positiva em cada unidade que possui um grupo amino, ou seja, apresenta uma carga global positiva distribuída por todo o polímero, em solução, tornando-a apta a atrair e ligar-se a moléculas carregadas negativamente. Quando as gorduras entram em contato com o gel, são logo capturadas pelas moléculas do polímero (quitosana) e arrastadas para o intestino, onde, em contato com um pH mais elevado (básico), a quitosana é solidificada permanecendo como um envoltório (na forma de complexo) sobre a gordura, excretando-a do organismo juntamente com as fezes.

De forma simplificada, pode dizer-se que a quitosana é uma fibra natural com extraordinário poder de ligar-se e absorver gorduras ^[61].

3.5.1.2 Tratamento de água e efluentes

Os métodos tradicionais de tratamento de água têm se mostrado ineficiente para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Entretanto, processos de adsorção pode ser uma excelente opção para remover esses poluentes do meio aquático. Vários estudos foram realizados através da captura por adsorção de pesticidas, utilizando algumas resinas sintéticas, biopolímeros derivados da celulose e carvão ativo.

Unidades industriais de purificação de água em todo o mundo, já estão utilizando a quitosana para remover óleos, graxas, metais pesados e partículas finas de matéria que causam turvação em águas correntes e de rejeitos industriais. Muitos tipos de membranas de quitosana estão sendo desenvolvidos para clarificação e purificação de água com boas propriedades semipermeáveis.

A utilização de microrganismos na biodegradação de produtos químicos tóxicos abriu novo campo de aplicação para a quitina e quitosana na área de purificação e tratamento de água. Esses biopolímeros são usados como matriz para imobilização das cepas de bactérias envolvidas na desintoxicação e biodegradação de vários micropoluentes orgânicos, como por exemplo, os

clorofenóis. De acordo com a Agência Americana de Proteção Ambiental, a quitosana foi aprovada para ser utilizada seguramente como componente de meio filtrante para água potável ^[62].

3.5.1.3 Membranas artificiais

Em razão da quitosana formar facilmente filmes e membranas em soluções ácidas diluídas, várias aplicações estão sendo sugeridas nesse sentido. Essas membranas podem ser preparadas por evaporação de quitosana solúvel, por *crosslinking* com reagentes bifuncionais, por quelação com íons ou por complexação com polímeros e proteínas. A evaporação de uma solução de quitosana espalhada sobre uma placa de vidro é a técnica mais simples para a preparação de filmes de quitosana e, geralmente, produz um filme flexível e resistente.

Um exemplo específico desta aplicação reside na preparação de membranas para rins artificiais, onde as membranas feitas com quitosana apresentaram alta resistência mecânica aliada a uma alta permeabilidade à uréia e a creatina que, sendo impermeáveis às proteínas séricas, apresentam a vantagem única de evitar a liberação de metais tóxicos na corrente sanguínea, ao contrário do que ocorre normalmente com outras membranas ^[63].

3.5.1.4 Tratamentos de lesões na pele

A pele humana é a barreira do corpo que está em contato direto com o ambiente e sempre exposta a infecções bacterianas. Cerca de 90% da carga imunológica do corpo está presente no tecido epitelial.

A pele corre o risco não somente de invasão bacteriana, mas também de lesões, a todo instante. Quando a lesão não é regenerada rapidamente, constitui um fácil acesso a perigosos agentes externos.

A quitosana vem sendo utilizada para a regeneração de tecidos epiteliais em razão das suas propriedades bactericida e fungicida, ativadora do sistema imunológico e cicatrizante, reparando e normalizando a condição do tecido epitelial.

Essas propriedades são fundamentais para determinar o elevado potencial da quitosana como principal constituinte na manufatura de “pele artificial” a ser aplicada sobre ferimentos ou em intervenções cirúrgicas ^[64-65].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CULLITY, B. D. **Introduction to Magnetic Materials**. A. Wesley P. C., 1972.
- 2 PANKHURST, Q.A. et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **J. Phys. D- Appl. Phys.**, v.36, p. R167-R181, 2003.
- 3 GUIMARÃES, A.P.; Introdução ao Magnetismo. **Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas**, IV Escola Brasileira de Magnetismo, São Carlos, 2003.
- 4 JAKUBOVICS, J.P.; **Magn. Magn. Mater.**, Oxford university, 1987.
- 5 NEEL, L.; Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques em grains fins avec applications aux terres cuites. **Ann. Géophys.**, v. 5, p. 99-136, 1949.
- 6 LESLIE-PELECKY, D. L.; RIEKE, R. D. Magnetic properties of nanostructure materials. **Chem. Mater.**, V.8(8), p.1770-1783, 1996.
- 7 BOZORTH, R. M.; Determination of Ferromagnetic Anisotropy in Single Crystals and in Polycrystalline Sheets. **Phys. Rev.** v.50, p.1076-1081, 1936.
- 8 DA SILVA, M. F., et. al.; Quantification of maghemite nanoparticles. In: SHÜTT, **Scien. Clinic. Applic. Magn.** New York: Plenum, p. 171, 1997.
- 9 YANASE, M., et al.; Intracellular hyperthermia for cancer using magnetite cationic liposomes: ex vivo study. **J. J. Cancer Res.**, v. 88, p. 630-632, 1997.
- 10 SHINKAI, M. S., et al.; Development of anticancer drugs-encapsulated magnetoliposome and its combination effect of hyperthermia and chemotherapy. **J. J. Oncol.**, v.14, p.14-21, 1998.
- 11 DE CUYPER, M. Joniau. Magnetoliposomes: formation and characterization. **Eur. Biophys. J.**, v.15, p.311-319, 1988.
- 12 LACAVA, Z. G. M., et al.; Toxic effects of ionic fluids in mice. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.194, p.90-95, 1999.
- 13 LÜBBE, A. S. et al. Preclinical experiences with magnetic drug targeting: tolerance and efficacy. **Cancer Res.**, v. 56, p. 4694-4701, 1996.
- 14 MORIMOTO, Y. et al. Biomedical applications of magnetic fluids li. Preparation and magnetic guidance of magnetic albumin microsphere for site specific drug delivery in vivo. **J. Pharmacobio-Dynam.**, v.4, p.624-631, 1981.
- 15 SAFARIKOVA, M.; SAFARIK, I. The application of magnetic techniques in biosciences. **Magn. Electr. Separ.**, v.10, p.223-252, 2001.

- 16 SAFARIK, I.; PTACKOVA, L.; SAFARIKOVA, M. Magnetic solid-phase extraction of target analytes from large volumes of urine. *Eur. Cells Mat.*, v.3, n.S2, p.52, 2002.
- 17 MORAIS, J. P. M. G., et al.; Magnetic resonance investigation of magneticlabeled bakers yeast Cells. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 2, p. 272-276, 2004.
- 18 BACRI, J. C., et al.; Use of a magnetic nanoparticles for thermolysis of cells in a ferrofluid. In: SHÜTT, (Ed.). *Scien. Clinic. Applic. Magn* New York: Plenum, p.597-606, 1997.
- 19 GORDON, R. T. US patent n. 4.735.796, 1998.
- 20 JORDAN, A., et al.; Cellular uptake of magnetic fluid particles and their effects on human adenocarcinoma cells exposed to ac magnetic fields. In Vitro. *Int. J. Hypert.*, v. 12, p.705-722, 1996.
- 21 TARTAJ, P. et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 36, p. R182-R197, 2003.
- 22 BERRY, C. C.; CURTIS, A. S. G. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v.36, p. R198-R206, 2003.
- 23 HIERGEIST, R., et al.; Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 201, p. 420-422, 1999.
- 24 DIEDERICH , C. J.; HYNYNEN, K. Ultrasound technology department. *Ultras. Med. Biol.*, v. 25, n. 6, p. 871-887, 1999.
- 25 GEDES, M. H .A. et al. Proposal of a magnetohyperthermia system: preliminary biological tests. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 272-276, p. 2406, 2004.
- 26 SPEISER, P. P. Nanoparticles and liposomes: a state of the art. *Met. Find Exper. Clin. Pharmacol.*, v. 13, p. 337-342, 1991.
- 27 KUMAR, N.; RAVIKUMAR, M. N. V.; DOMB, A. J. Biodegradable block copolymers. *Adv. Drug Del. Rev.*, v. 53, p. 23-44, 2001.
- 28 DRUMMOND, D. C., et al. Optimizing liposomes for delivery of chemotherapeutic agents to solid tumors. *Pharmacol. Rev.*, v. 51, p. 691-743, 1999.
- 29 KAWAGUCHI, H. Functional polymer microspheres. *Prog. Polym. Sci.*, v.25, p. 1171-1210, 2000.

- 30 MOGHIMI, S. M.; HUNTER, A. C. Capture of stealth nanoparticles by the bodys defences. **Crit. Rev. Therap. Drug Carrier Syst.**, v.18, p. 527-550, 2001.
- 31 SHÜUTT, W., et al. Applications of magnetic targeting in diagnosis and therapy. **Possibilities and limitations: a mini review**. Híbridoma., v. 16(1),1997.
- 32 LÜBBE, A. S.; BERGEMANN, C. Magnetically-controlled drug targeting. **Cancer J.**, v. 11 p. 3, 1998.
- 33 ALEXIOU, C.; BERGEMANN, C. Clinical applications of magnetic drug targeting. **J. Surg. Res.**, v. 95, p. 200-206, 2001.
- 34 PAP, T. et al. Ex vivo gene transfer in the years to come. **Arthritis. Res.**, v. 4, p. 10-12, 2002.
- 35 SCHERRER, F. et al. Magnetofection: enhancing and targeting gene delivery by magnetic force in vitro and in vivo. **Gene Ther.**, v. 9, p. 102-109, 2002.
- 36 HUGHES, C. et al. Streptavidin paramagnetic particles provide a choice of three affinity-based capture and magnetic concentration strategies for retroviral vectors. **Mol. Her.**, v. 3, p. 623-630, 2001.
- 37 BILKENROTH, U. et al. Detection and enrichment of disseminated renal carcinoma cells from peripheral blood by immunomagnetic cell separation. **Int. J. Cancer.**, v. 92, p. 577, 2001.
- 38 KATO, K.; RADBRUCH, A. Isolation and characterization of cd34+ hematopoietic stem cells from human peripheral blood by high-gradient magnetic cell sorting. **Cytometry.**, v. 14, p. 384-392, 1993.
- 39 TODOROVIC, M., et al. Adsorption of radioactive ions Cs, Sr and Co on natural magnetite and hematite. **Separation Science and Technology**, v. 27 (5), p. 671-679, 1992.
- 40 COSTA, A. C. F. M., **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni- Zn**, Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, SãoCarlos (2002).
- 41 GOLDMAN, A., GHATE, I.B.J., SIMMINS, J., Magnetic Ceramics: Ceramic Trans., **The Am. Ceram. Soc.**, Westerville, Ohio, USA, v.47, p.105, 1995.
- 42 MAGEE, J.H., MORTON, V., FISCHER, R.D., LOWE, I.J., **Ferrites: Proc.** Int. Conf., Japan p. 217, 1970.

- 43 BRUCE, L., GHATE, B. B., SIMMINS J. J., Magnetic Ceramics: Ceramic Transactions, **The Am. Ceram. Soc.**, Westerville, Ohio, USA, v.47, p.59, 1995.
- 44 OWEN, D. M., CHOKSHI, A. T., MA, Y., LANGDON, T. G., British Ceramic Proceedings – Nanoceramics, **The Institute of Materials**, London, p.61, 1993.
- 45 DRANSFIELD, G. P., MCCOLGAN, P., BIRKBY, I., EVANS, J. R. G., SONG, J. H., British Ceramic Proceedings - Nanoceramics, **The Institute of Materials**, London, p.23 1993.
- 46 CASTRO, S.; GAYOSO, M.; RIVAS, J.; GRENECHE, J. M.; MIRA, J. and RODRÍGUEZ, C., Structural and magnetic properties of barium hexaferrite nanostructured particles prepared by the combustion method. **J. Magn. Mater.**, v.152, p.61-69, 1996.
- 47 LÓPEZ-QUINTELA, M.A., TOJO, C., BLANCO, M.C., GARCÍA RIO, LEIS, J.R., Microemulsion Dynamics and Reactions in Microemulsions., **Curr Opin Colloid Interface Sci.**,v.9, p.264-278, 2004.
- 48 TENJARLA S. Microemulsions: an overview and pharmaceutical applications. **Crit Rev Ther Drug Carrier Syst**; v.16, p.461-521, 1999.
- 49 LAWRENCE MJ, REES GD. Microemulsion-based media as a novel drug delivery systems. **Adv Drug Deliv Rev**; v.45, p.89-121, 2000.
- 50 BRINKER, J.; SCHERER, G. W.; **Sol-Gel Science**, Academic Press: London, 1990.
- 51 ZHANG, J. Z.; et. al.; Temperature dependence of cation distribution and oxidation state in magnetic Mn-Fe ferrite nanocrystals. **J. Am. Chem. Soc.**, v.120(8), p.1800-1804, 1998.
- 52 TANG, Z. X.; et al.; Preparation of manganese ferrite fine particles from aqueous-solution. **J. Colloid Interface Sci.**, v.146(1), p.38-52, 1991.
- 53 WALDRON, R. D. Infrared spectra of ferrite. **Physical Review**, v.99, p.1727-1735, 1995.
- 54 CARNEIRO, A. A. O.; et al. Evaluation of the magnetic susceptibility using an analytical scale. **QN**, v. 26(6), p. 952-956, 2003.
- 55 CAMILO, R.L. Síntese e caracterização de nanopartículas **magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltrióxido de silano para uso com material híbrido e nanotecnologia**. 2006, 187p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
- 56 Fonte: <http://periodic.lanl.gov/elements/64.html>. Acesso em 26/11/2007.

- 57 PUCHE, R. S.; CARO, P.; **Rare Earths - Cursos de Verano de El Escorial**, Editorial Complutense: Madrid, 1998.
- 58 MATHUR NK, NARANG CK; Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. **Journal of Chemical Education**, v 67 (11), p. 938-942, 1990.
- 59 DOMARD A, PIRON E Role of the polymeric nature on the mechanism of metal uptake by chitosan particles. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society** , v. 1, p. 213 – 135, 1997.
- 60 VARUM, K.M. et al. Water-solubility of partially N-acetylated chitosans as a function of pH: effected of chemical composition and depolymerisation. **Carbohydrate Polymers**, v. 25, p. 65-70, 1994.
- 61 MUZZARELLI, R. A. A., Chitosan-based dietary foods, **Carbohydrate Polymers**, v.29, p.309-316, 1996.
- 62 JUANG, R.S.; WU, F.C.; TSENG, R.L. Use of chemically modified chitosan beads for absorption and enzyme immobilization. **Adv. Environment Research**, v.6, p. 171-177, 2002.
- 63 DARDER, M. et al. Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in Montmorillonite. **Chemical Material**, v.15, p. 3774-3780, 2003.
- 64 LENNINGER, A.L. **Princípios de Bioquímica**. 2º edição, Sarvier, 1995
- 65 GUPTA, K.C.; KUMAR, M.N.V.R. Drug release behavior of beads and microgranules of chitosan. **Biomaterials**, v.21, p. 1115-1119, 2000.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes e solventes utilizados no desenvolvimento deste trabalho são de grau analítico (P.A.) e não foram submetidos a qualquer tratamento prévio.

Na TAB. 4.1, encontram-se os reagentes utilizados e suas respectivas procedências.

TABELA 4.1 – Reagentes utilizados nos experimentos e suas procedências.

Reagentes	Procedência
Cloreto de manganês (II)	Sigma P.A.
Cloreto de ferro (III)	Sigma P.A.
Cloreto de gadolínio (III)	Aldrich 99,99%
Cloreto de európio (III)	Aldrich 99,99%
Tween - 80	Merck
Hidróxido de sódio	Vetec P.A.
Hidróxido de potássio	Vetec P.A.
Hidróxido de amônio	Vetec P.A.
Hidróxido de lítio	Vetec P.A.
Quitosana (2-amino-2-deoxi-D-glucose)	Ananda Farmácia Homeopática
Ácido acético glacial	Vetec P.A.
Pentanol	Merck
Ciclohexano	Merck
Triton X - 100	Vetec P.A.

4.2 Soluções

As soluções de cloreto de ferro (III) e cloreto de manganês (II) foram preparadas à temperatura ambiente, a partir da dissolução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e

MnCl₂.4H₂O com água destilada para obtenção de uma solução 0,005 mol.L⁻¹ em cloreto de manganês e 0,01 mol.L⁻¹ em cloreto de ferro.

As soluções alcalinas foram preparadas à temperatura ambiente, a partir da dissolução dos hidróxidos com água destilada, obtendo-se concentrações molares de 1, 5 e 10 mol.L⁻¹ para NaOH e 5 mol.L⁻¹ para LiOH, NH₄OH e KOH.

As soluções de quitosana foram preparadas a temperatura ambiente, dissolvendo a quitosana em ácido acético 0,5 mol.L⁻¹.

4.3 Síntese das nanopartículas magnéticas

As ferritas podem ser preparadas por vários métodos (coprecipitação, cerâmico ^[1], sol-gel ^[2-6], mistelas reversas ^[7], etc), e dentre eles optou-se pelo método de coprecipitação que é freqüentemente utilizado na preparação de pós em vários sistemas, ele apresenta vantagens tais como: boa homogeneidade, temperatura de reação baixa, partículas finas, uniformes com fraca ou nenhuma aglomeração, economia de tempo, fácil “scale-up” e custo baixo.

O processo de coprecipitação homogênea resulta na formação de sólidos, cristalinos ou amorfos que dependem das condições do processo no qual foram formados, isto é, de variáveis tais como: pH, tipo de ânion, razão molar das bases, temperatura e outras. Estas variáveis ^[8] afetam de forma significativa a natureza, a homogeneidade, o tamanho, o comportamento magnético e a energia da superfície.

Os núcleos magnéticos então foram sintetizados via reação de coprecipitação de uma solução contendo os sais, cloreto de manganês (II) e cloreto de ferro (III), (FIG 4.1) e para as partículas magnéticas dopadas com gadolínio e európio, utilizaram-se soluções de cloreto de gadolínio (III) e cloreto de európio (III), respectivamente (FIG. 4.2).

A relação molar obedecida na síntese foi de 1:2 (Mn:Fe) para as nanopartículas não dopadas, enquanto que para as nanopartículas dopadas com Gd³⁺ esta relação foi de 1:2-X:X (Mn:Fe:Gd) sendo X igual a 1, 3, 5, 7, 10% molar de Gd³⁺ e para a dopada com Eu³⁺ é 1:2-X:X (Mn:Fe:Eu) sendo X igual a 1% molar. Para se testar a ação de um surfactante no tamanho e morfologia das

partículas, adicionou-se 1 mL de Tween 80 na solução de cloreto, antes da precipitação.

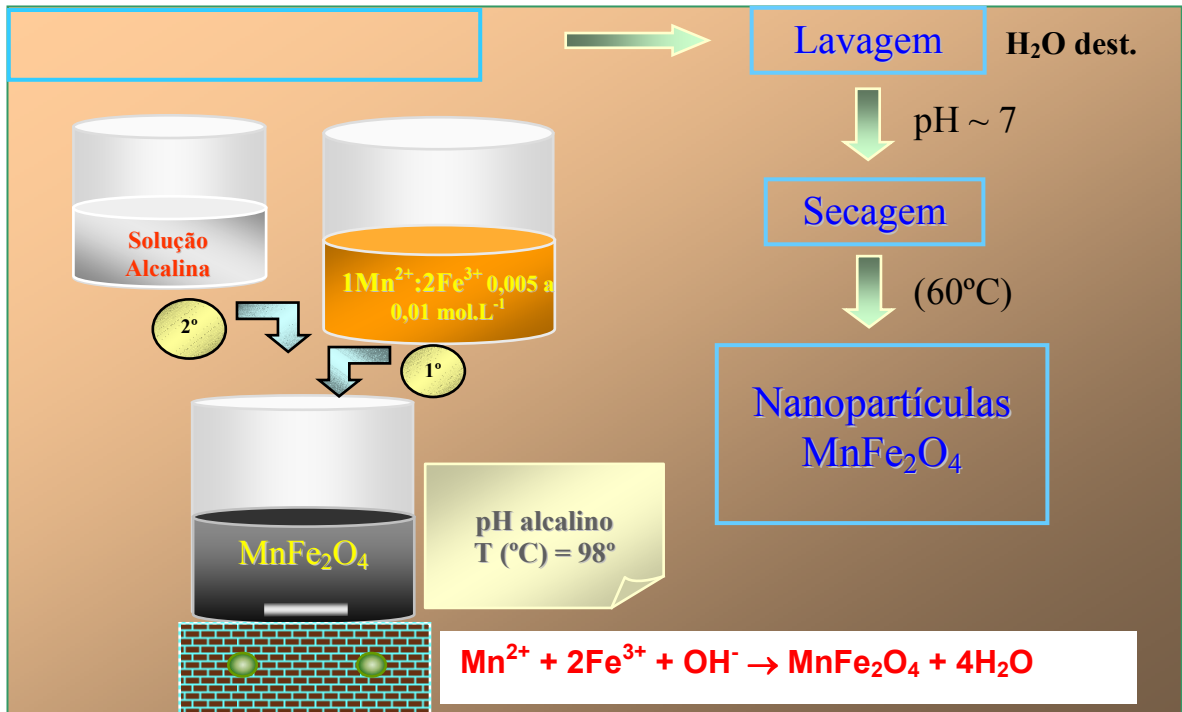


FIGURA 4.1 – Esquema da síntese das nanopartículas magnéticas sem dopagem.

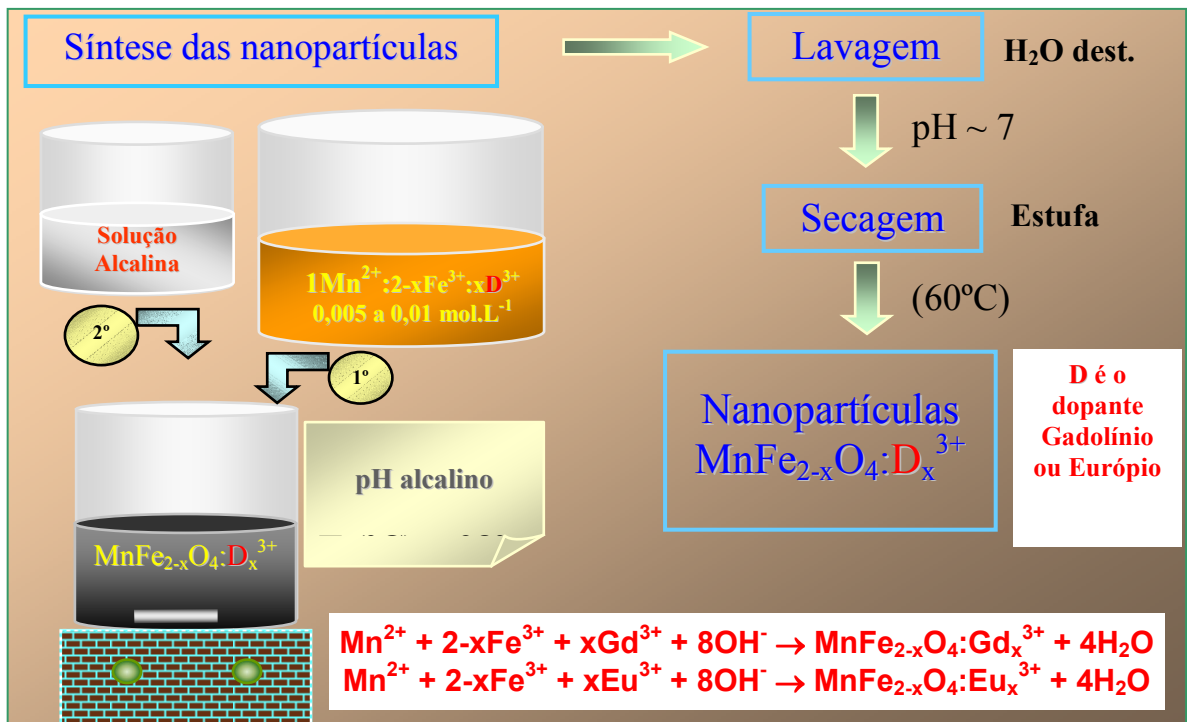


FIGURA 4.2 – Esquema da síntese das nanopartículas magnéticas dopadas.

TABELA 4.2 – Condições das variáveis estudadas na síntese das ferritas.

Procedimento	Tempo de aquecimento	pH de precipitação	Concentração molar da base	Base	Dopagem ou surfactante
1	1 hora	11	5 mol.L ⁻¹	NaOH	-----
2	1 hora	12	5 mol.L ⁻¹	NaOH	-----
3	1 hora	13	5 mol.L ⁻¹	NaOH	-----
4	1 hora	12	5 mol.L ⁻¹	KOH	-----
5	1 hora	12	5 mol.L ⁻¹	NH ₄ OH	-----
6	1 hora	12	5 mol.L ⁻¹	LiOH	-----
7	1 hora	12	1 mol.L ⁻¹	NaOH	-----
8	1 hora	12	10 mol.L ⁻¹	NaOH	-----
9	0	12	5 mol.L ⁻¹	NaOH	-----
10	2 horas	12	5 mol.L ⁻¹	NaOH	-----
11	1 hora	12	5 mol.L ⁻¹	NaOH	1mL Tween-80
12	1 hora	12	5 mol.L ⁻¹	NaOH	1% molar Eu ³⁺
13	1 hora	12	5 mol.L ⁻¹	NaOH	1% molar Gd ³⁺
14	1 hora	12	5 mol.L ⁻¹	NaOH	3% molar Gd ³⁺
15	1 hora	12	5 mol.L ⁻¹	NaOH	5% molar Gd ³⁺
16	1 hora	12	5 mol.L ⁻¹	NaOH	7% molar Gd ³⁺
17	1 hora	12	5 mol.L ⁻¹	NaOH	10% molar Gd ³⁺

Às soluções contendo os metais foi adicionado hidróxido, variando-se as bases, 5 mol.L⁻¹ (NaOH, NH₄OH, LiOH e KOH), a concentração molar da base NaOH (1, 5 e 10 mols.L⁻¹) sob agitação para precipitação da ferrita de manganês e também o pH de precipitação (pH 11, 12 e 13). Com o intuito de se obter a magnetização das partículas, às soluções de precipitação foram aquecidas a 98°C, variando o tempo de aquecimento (por 0, 1h e 2h) sob agitação constante, na TAB. 4.2 está descrito as condições dos procedimentos e as suas variáveis.

Após o tratamento por aquecimento as partículas foram separadas do licor mãe por decantação, auxiliado pela utilização de um ímã, e lavadas com H₂O destilada, até atingir pH~7, para a remoção de reagentes não processados. Em uma fase final, as partículas magnéticas foram secas em estufa (T~60°C) e estocadas em dessecador para controle de umidade, para posterior caracterização.

A reação para obtenção das nanopartículas de ferrita de manganês (MnFe_2O_4), ferrita de manganês dopada com gadolínio ($\text{MnFe}_2\text{O}_4:\text{Gd}^{3+}$) e com európio ($\text{MnFe}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$) são dadas na FIG. 4.1 e na FIG. 4.2.

4.4 Recobrimento das nanopartículas magnéticas

O método de microemulsão normalmente resulta em partículas cujas dimensões e formas são ditadas pelo nanorreator no qual ele foi preparado, para obter partículas de tamanhos uniformes. Os efeitos de atração e aglomeração de nanopartículas podem ser minimizados quando encapsulado [9].

Neste trabalho, obteve-se o recobrimento da ferrita de manganês em sistema de microemulsão reversa, utilizando soluções aquosas da ferrita de manganês sem dopagem e outra dopada com gadolínio (7% molar).

A microemulsão foi realizada com a adição surfactante Triton X-100, a fase orgânica composta pelo ciclohexano, o cosurfactante representado pelo n - pentanol e a fase aquosa representada pela solução de ferrita. As concentrações estão representadas na TAB 4.3.

TABELA 4.3 - Composição da microemulsão utilizada para recobrir as ferritas.

Reagente	Concentração (% massa)
Triton X-100	18,13%
Ciclohexano	54,82%
Pentanol	13,51%
Ferrita	13,60%
Solução de quitosana	0,30%

As nanopartículas de ferrita foi adicionado Triton X-100 e levado ao ultrasom por 30 min. Em seguida sob agitação constante foram adicionados os reagentes, primeiro o ciclohexano, depois o pentanol que permaneceram sob agitação durante 10 min (FIG. 4.3). O precipitado então foi lavado 3 vezes com álcool etílico (p.a.) e para a separação do precipitado, utilizou-se uma centrífuga (aproximadamente a 1000 rpm). Após as lavagens, o precipitado foi para a estufa até secar a uma temperatura de 75°C.

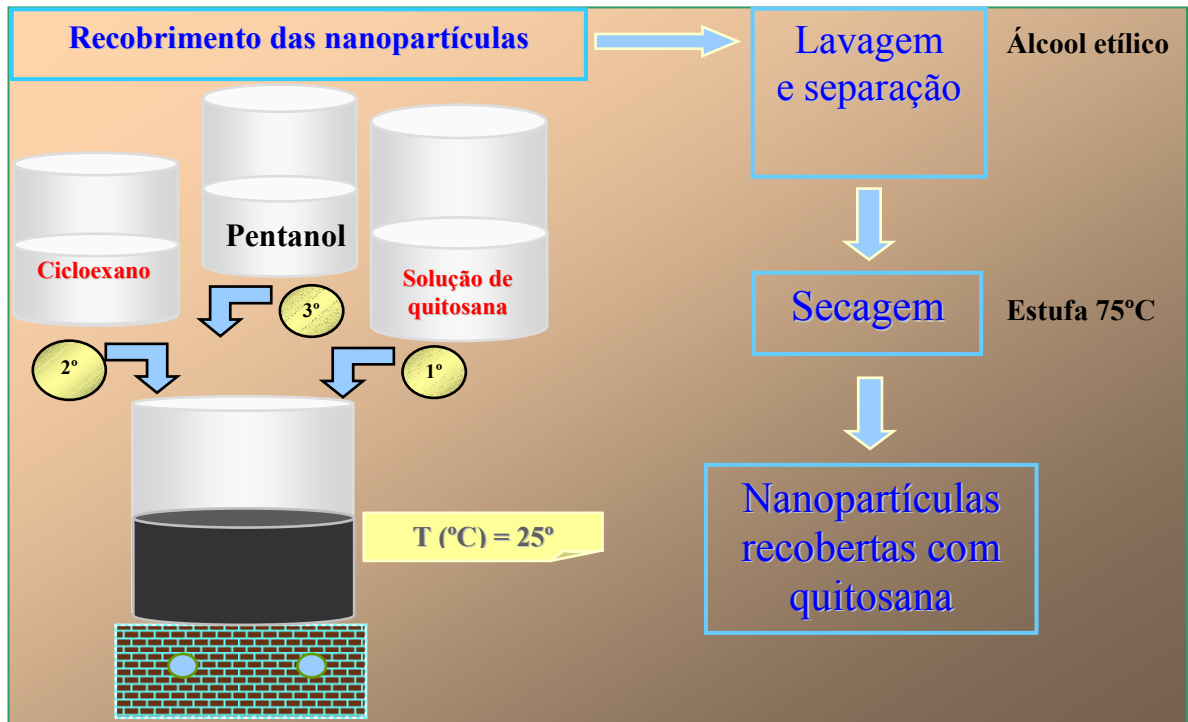


FIGURA 4.3 – Esquema do processo para recobrimento das nanopartículas magnéticas.

4.5 Técnicas utilizadas para caracterização

As partículas magnéticas foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de Espectroscopia de absorção na região do infravermelho, Difração de raio X pelo método do pó, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análises Termogravimétricas e Medidas de magnetização.

4.5.1 Difração de raios X pelo método do pó

Os difratogramas de Raios X foram registrados em um difratômetro Phillips modelo X'Pert-MPD usando radiação $K\alpha$ (40KV e 4mA) no intervalo de 10 a 70° (2θ) e um segundo de tempo de passagem, utilizando o método do pó.

Os valores dos diâmetros dos cristalitos foram calculados pela média dos picos utilizando-se a fórmula de Scherrer ^[10]:

$$d = \frac{0.94\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (4.1)$$

Onde: λ é o comprimento de onda da radiação em nm, $\Delta(2\theta)$ é a largura a meia altura da linha em radianos na escala 2θ e θ é o ângulo de difração.

4.5.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Os espectros de Infravermelho foram obtidos num espectrômetro de absorção na região do infravermelho com FTIR BOMEN 102 utilizando-se pastilhas de KBr.

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para se analisar a morfologia das amostras utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura marca Philips modelo XR-30. As amostras foram pulverizadas sobre um suporte metálico adequado e recobertas com ouro pela técnica de "sputtering". Esta técnica consiste em recobrir uma amostra, carregada positivamente em uma câmara de alto vácuo, através de elétrons ejetados que estão carregados negativamente. Por uma diferença de potencial aplicada, os elétrons aceleram para o eletrodo positivo, colidindo com uma molécula de gás, liberando íons e elétrons livres. Os íons positivos são então acelerados para o alvo, negativamente carregado, recobrando assim a amostra.

4.5.4 Análises termogravimétricas (TGA e DTGA)

As análises de termogravimetria das amostras foram realizadas em uma termobalança Mettler Toledo com módulo TGA/SDTA 851^e acoplado a um controlador de fluxo de gases módulo TSO800GC1, com o software Star^e (gerenciador do sistema). As massas iniciais em torno de 10 mg, foram aquecidas a uma taxa de 10°C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂ com vazão de 50 cm³.min⁻¹ utilizando-se cadinho de alumina.

4.5.5 Curvas de magnetização

As curvas de magnetização das amostras foram realizadas em dois equipamentos distintos, o magnetômetro de amostra vibrante da Princeton Applied Research modelo 530 e campo magnético até 10kOe, e o magnetômetro de amostra vibrante GLOBALMAG e campo magnético até 19kOe, ambos à temperatura de 300K.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 PHAN, N.T.S.; JONES, C.W. Highly accessible catalytic sites on recyclable organosilane-functionalized magnetic nanoparticles: An alternative to functionalized porous silica catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 253, p. 123-131, 2006.
- 2 SILVA, J.B.; et al, Catalytic properties of nanocomposites based on cobalt ferrites dispersed in sol-gel silica. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 348, p. 201-204, 2004.
- 3 FUENTES M.; MATEO C.; GUIBAN J.M.; et al. Preparation of inert magnetic nano-particles for the directed immobilization of antibodies, *Biosensors & Bioelectronics*, v. 20 (7), p. 1380-1387, 2005.
- 4 ARAKAKI, L.N.H.; AIROLDI, C. O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. *QN*, v.22 (2), p. 246-253, 1999.
- 5 CHONG, A.S.M.; ZHAO, X.S. Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials. *J. Phys. Chem. B*, v. 107 (46), p. 12650-12657, 2003.
- 6 YAMAMURA, M.; CAMILO, R.L.; FELINTO, M.C.F.C. Synthesis and performance of organic-coated magnetic particles. *J. Alloy. Comp.*, v. 344, p. 152-156, 2002.
- 7 YAMAMURA, M.; CAMILO, R.L.; SAMPAIO, L.C.; MACEDO, M.A.; NAKAMURA, M.; TOMA, H.E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl)trithoxysilane-coated magnetite nanoparticles. *J. Magn. Mater.*, v. 279, p. 210-217, 2004.
- 8 AIROLDI, C.; FARIAS, R.F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *QN*, v. 23(4), p. 496-503, 2000.
- 9 SANTRA, S., TAPEC, R., THEODOROPOULOU, N., DOBSON, J., HEBARD, A., TAN, WEIHONG, Synthesis and Characterization of Silica – Coated Iron Oxide Nanoparticles in Microemulsion: The Effect of Nonionic Surfactants, *Langmuir* v.17, p.2900–2906, 2001.
- 10 CULLITY, B. D. *Elements of X-rays diffraction*. Addison Wesley Publishing Company, 1972.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese das partículas magnéticas de ferrita de manganês

A obtenção das nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês e de ferrita de manganês dopada com Gd^{3+} e Eu^{3+} , e destas recobertas com quitosana foi dividida em duas etapas: a síntese e caracterização do núcleo magnético, juntamente com a avaliação das suas propriedades magnéticas e o recobrimento do núcleo magnético com a quitosana. O recobrimento tem a função de proteger o núcleo de ferrita em relação ao meio e de conferir-lhe especificidade e seletividade para que desempenhem o papel pré-estabelecido.

Visto que o processo de coprecipitação resulta na formação de sólidos cristalinos e/ou amorfos, as nanopartículas obtidas foram caracterizadas para se estabelecer as melhores condições de obtenção das mesmas, nos quais as propriedades morfológicas e magnéticas dependem das condições de processo em que foram formadas, isto é, de variáveis ^[1] como: pH, tipo e concentração de base, tempo de aquecimento e outras que afetam de forma significativa a natureza, a homogeneidade, o tamanho, o comportamento magnético e a energia da superfície.

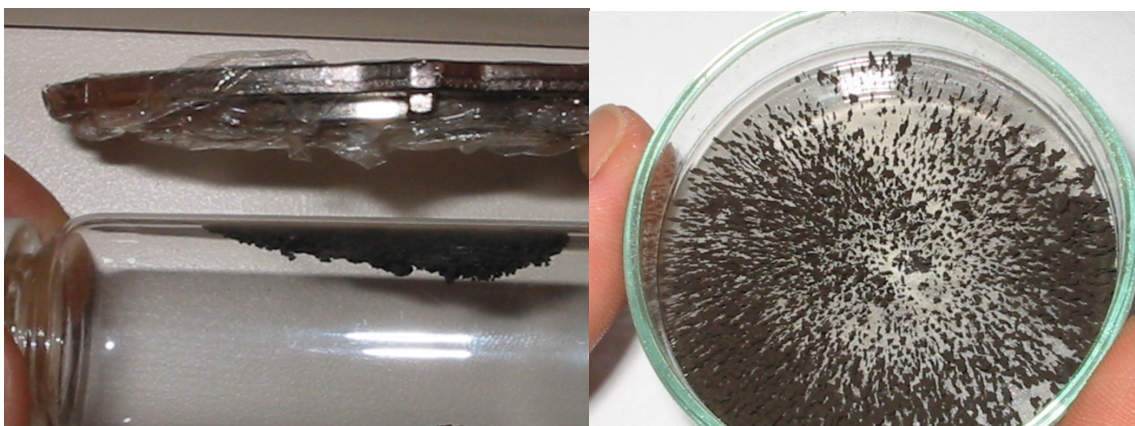


FIGURA 5.1 - Exemplo de partículas de ferrita de manganês sintetizadas nesse trabalho, respondendo ao campo externo aplicado

As partículas magnéticas obtidas neste trabalho segundo o método de coprecipitação apresentaram coloração de marrom a preta com resposta magnética quando exposto a um ímã como ilustrado na FIG 5.1.

5.1.1 Influência do pH de precipitação

O pH da solução durante o processo de precipitação tem influência direta nas características do produto final^[2]. A influência da variação do pH no processo de precipitação foi estudada fazendo-se a precipitação da ferrita de manganês variando-se o pH de 11 a 13 e utilizando-se como agente de precipitação o hidróxido de sódio 5 mol.L⁻¹. Um tempo de aquecimento de cerca de 1 hora foi usado para a obtenção de produtos com resposta a um campo magnético externo. Os precipitados obtidos apresentaram aspectos diferentes com a variação do pH, tais como cor e magnetização como é visto na FIG 5.2.

O precipitado de cor marrom claro é o que foi obtido em pH mais baixo (pH 11) e apresenta-se como um material com pouca resposta ao campo magnético. Já os precipitados com coloração mais escuras (de cor marrom escuro, quase preto), são aqueles que foram obtidos em pH mais altos (12 e 13).

Quando expostos a um campo magnético externo (gerado por um ímã de um *hard disk* de computador), o material formado em pH 12 é o de melhor resposta ao campo magnético (veja FIG 5.2).

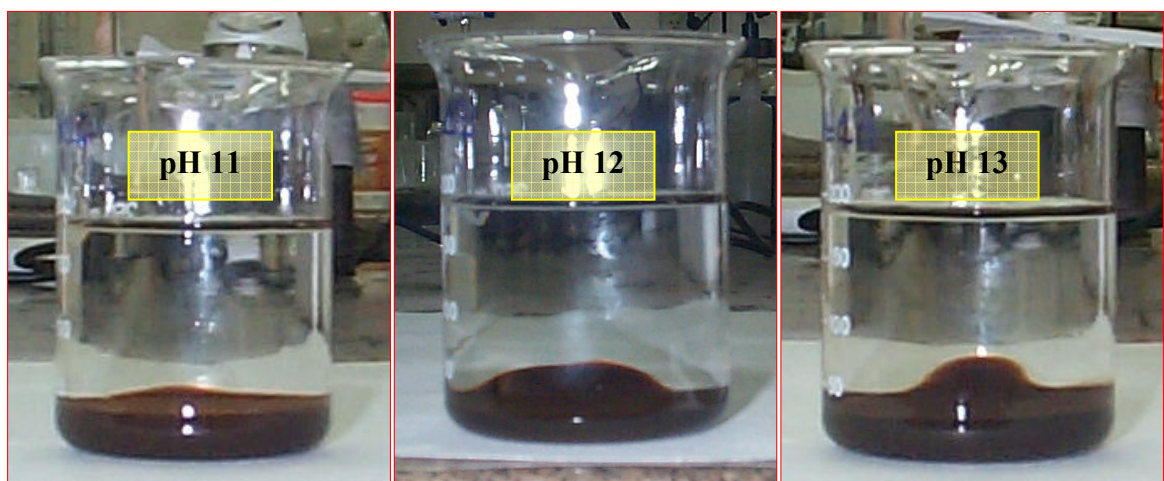


FIGURA 5.2 Fotos ilustrativas da variação da cor, volume e susceptibilidade magnética dos precipitados obtidos nos pH 11, 12 e 13

Na FIG. 5.3 apresentam-se as micrografias eletrônicas de varredura dos materiais obtidos em pH diferentes. Elas mostram que os materiais precipitados em pH diferentes apresentaram morfologia não homogênea composta por aglomerados de partículas menores do que 5 μm contendo fases amorfa e cristalina, para todos os pH estudados. A heterogeneidade da forma das nanopartículas foi atribuída à alta energia de atração superficial das mesmas. Pode-se observar também, que a amostra de pH 12 apresentou partículas mais homogêneas, do que os outros materiais, em relação a sua forma.

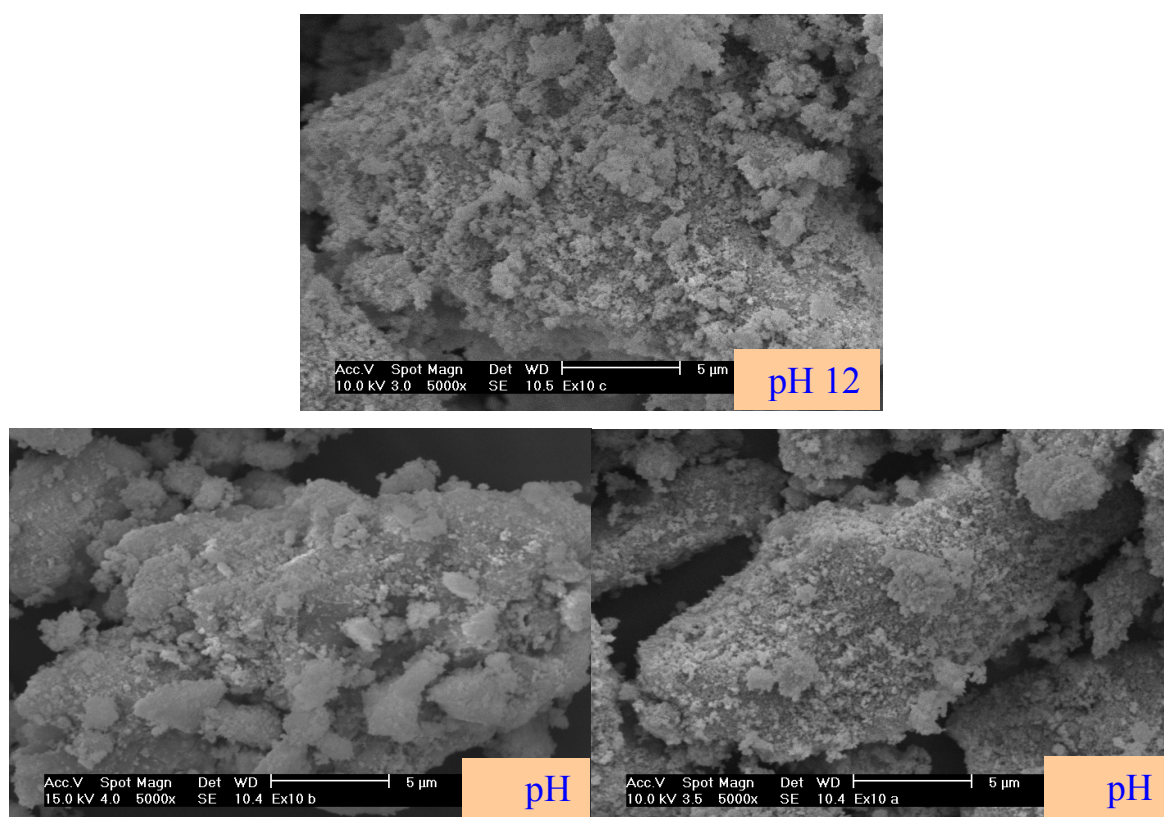


FIGURA 5.3 - Micrografias de ferrita de manganês variando o pH de precipitação

Na FIG. 5.4 são mostrados os difratogramas de raios X das nanopartículas de ferrita de manganês e na TAB. 5.1 encontram-se as fases identificadas e os valores 2θ dos picos correspondentes aos padrões JCPDS das ferritas de manganês.

Os precursores resultantes da reação de precipitação foram caracterizados por meio de difração de raios X, para identificação das fases presentes e medidas do tamanho médio do cristalito pelo alargamento dos picos de difração de maior

intensidade, usando a fórmula de Scherrer [3] foi possível calcular o diâmetro médio do cristalito, onde os valores encontrados foram 47, 39 e 32 nm para as amostras com pH 11, 12 e 13, respectivamente.

A comparação entre os valores dos picos centrados em 2θ aos difratogramas de MnFe_2O_4 com os padrões JCPDS das fases identificadas na TAB. 5.1, mostraram que em ambas as composições de ferrita de manganês estudadas, identificou-se picos de difração característicos da fase majoritária com estrutura tipo espinélio MnFe_2O_4 (JCPDS 10.0319).

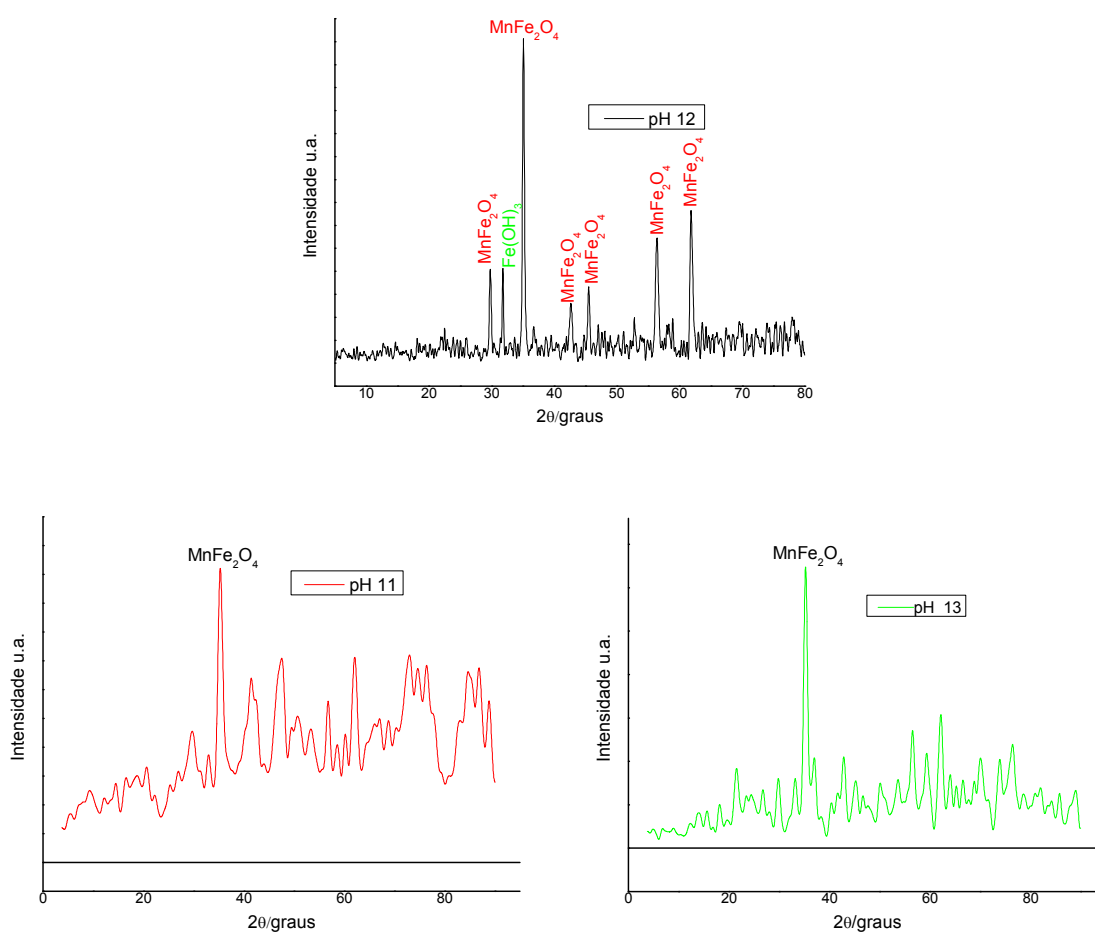


FIGURA 5.4 - Difratograma de raio X da ferrita de manganês variando o pH de precipitação

Foram também encontrados picos de fases secundárias como αFeOOH , $\tau\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e em menor proporção αFeOOH e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [4].

Observou-se nos difratogramas que o pH 12 formou mais MnFe_2O_4 , pois há uma melhor identificação no formato dos picos e nos valores de 2θ .

TABELA 5.1 - Valores de 2θ dos picos mais significativos dos padrões JCPDS das fases identificadas nas amostras estudadas

αFeOOH ($2\theta/\text{graus}$) JCPDS29713	$\tau\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($2\theta/\text{graus}$) JCPDS391346	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($2\theta/\text{graus}$) JCPDS22346	MnFe_2O_4 ($2\theta/\text{graus}$) JCPDS100319
17,80	30,24	18,47	27,90
21,22	35,63	30,81	29,45
26,32	43,28	35,02	29,90
33,24	53,73	40,99	35,20
34,70	57,27	43,04	42,60
36,06	62,93	52,55	42,70
36,65	90,23	57,56	52,95
39,98		62,73	56,25
41,19			56,45
53,24			61,75
59,02			

Na FIG. 5.5 apresentam-se os espectros na região do infravermelho dos materiais obtidos com a variação dos pH, onde se pode identificar as bandas característica da ferrita de manganês.

Os espectros mostram bandas largas na região de 3340 cm^{-1} que foram atribuídas ao estiramento $\nu_{\text{O-H}}$ da água. As bandas em 1620 cm^{-1} são características das vibrações da deformação angular da água $\delta_{\text{H-O-H}}$ [5]. As bandas em 600 cm^{-1} são atribuídas à deformação Fe-O nos sítios tetraédricos e octaédricos e duas bandas em 1370 e 1490 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações angulares Fe-O-H na αFeOOH típica da fase goethita [6].

Bandas sobrepostas de intensidade média foram observadas em 900 cm^{-1} e foram atribuída ao estiramento ν_1 característico da ferrita de manganês. Os dados obtidos pela avaliação dos espectros de infravermelho corroboram com os dados do raio X, onde foram encontrados picos de fases secundárias, como αFeOOH .

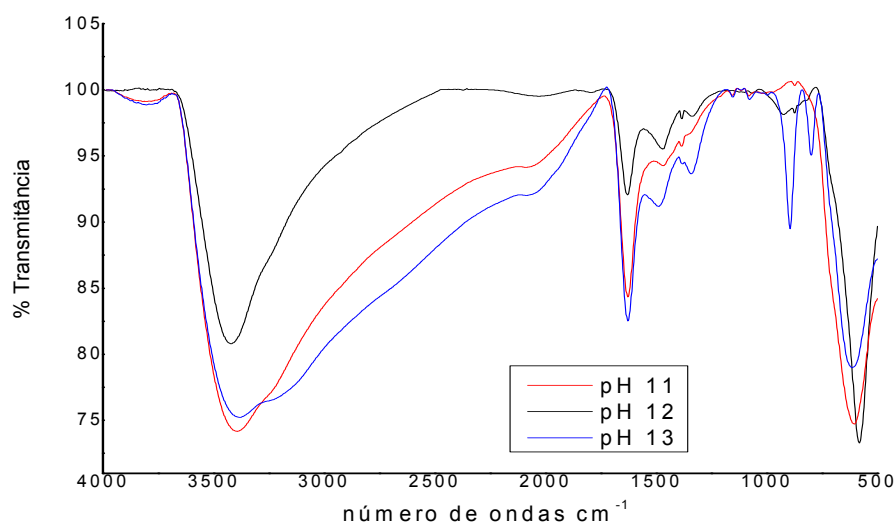


FIGURA 5.5 - Espectros de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de ferrita de manganês obtidas variando-se o pH

Na FIG. 5.6 apresentam-se as curvas termogravimétricas, TGAs e as curvas termogravimétricas derivatizadas, DTGAs, das amostras preparadas variando-se o pH das soluções finais de precipitação.

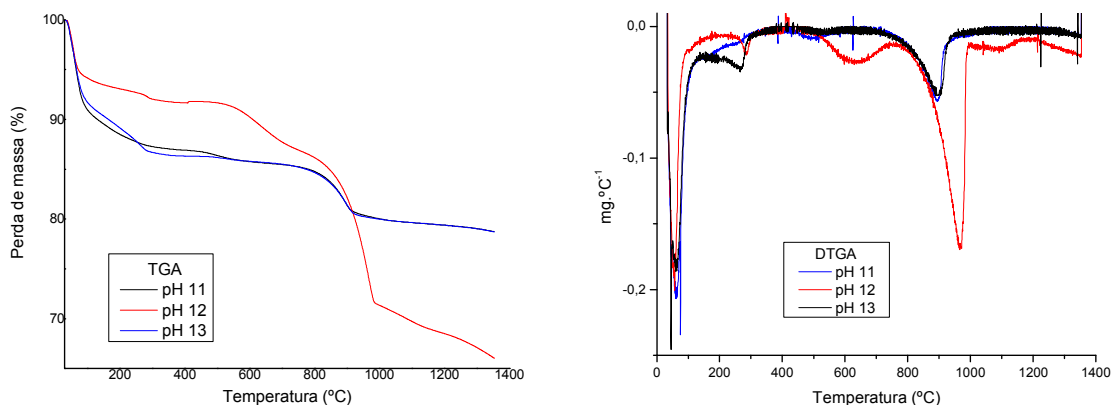


FIGURA 5.6 – Curvas de TGA e DTGA para pH diferentes na solução final de precipitação

O primeiro evento térmico ocorreu no intervalo de 33 a 112 °C e está associado à desidratação das amostras, com perda de massa a 11, 6 e 10% para as amostras de pH 11, 12 e 13, respectivamente. O segundo evento ocorrendo no intervalo de (109 a 696°C) foi associado às prováveis transformações dos

hidróxidos em ferrita e ou perda de água estrutural [8]. O terceiro evento entre 694 a 1354 °C, uma inflexão bastante intensa da curva de DTGA em torno de 890 °C, foi atribuído a fusão de NaCl (P. F. = 800°C) [9]. As curvas indicam que as perdas de massa ocorreram devido a H₂O adsorvida na superfície e na rede cristalina, para as amostras de pH 11, 12 e 13, a perda total de massa foi de 21, 34 e 21%, respectivamente. A maior perda de massa sugere maior quantidade de precipitado de ferrita na amostra [4].

O gráfico representado na FIG. 5.7 mostra as curvas de magnetização das ferritas obtidas em diferentes pH. Através destas curvas foi possível determinar a magnetização de saturação e obter informações sobre suas características magnéticas.

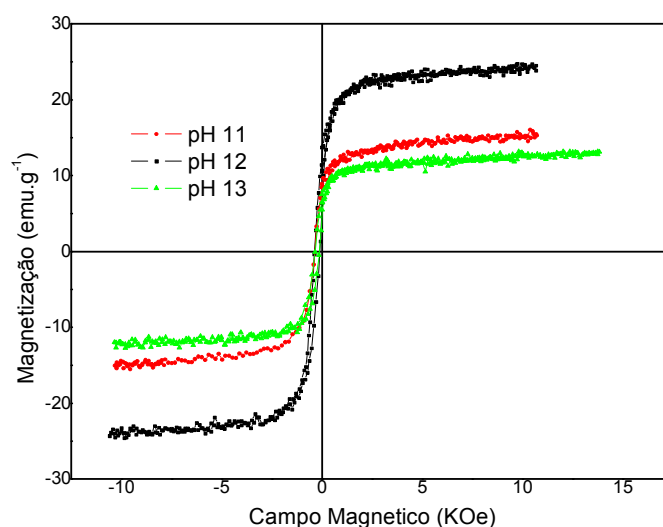


FIGURA 5.7 - Curva de magnetização para pH diferentes

TABELA 5.2 – Valores de magnetização para pH diferentes

Amostras	M_{10KOe} (emu g^{-1})	M_s (emu g^{-1})	Resposta Magnética ao imã
pH 11	15,11	16,01	Magnético
pH 12	24,60	24,71	Magnético
pH 13	12,86	13,15	Magnético

De acordo com os dados de magnetização obtidos para a partícula MnFe_2O_4 observa-se que não há histerese e uma completa reversibilidade em 300K, corroborando com um comportamento superparamagnético [7].

Na TAB. 5.2 apresenta-se os valores de magnetização em 10KOe e os valores calculados para magnetização de saturação, M_s , obtidos a partir dos dados retirados da FIG. 5.7. Observa-se então que as melhores condições de pH para obtenção da MnFe_2O_4 com resposta magnética alta foi pH 12, pois apresenta maior valor de magnetização de saturação.

5.1.2 Influência do tipo de base

Para estudar a influência do cátion da base nas propriedades magnéticas e morfológicas dos produtos obtidos utilizaram-se quatro bases diferentes NaOH, NH_4OH , KOH e LiOH. Observou-se que, os precipitados obtidos com NH_4OH , KOH e LiOH possuíam aspectos parecidos, como a cor marrom mais claro do que a amostra obtida com NaOH, a qual apresenta um comportamento magnético mais alto quando exposto à presença de um ímã forte.

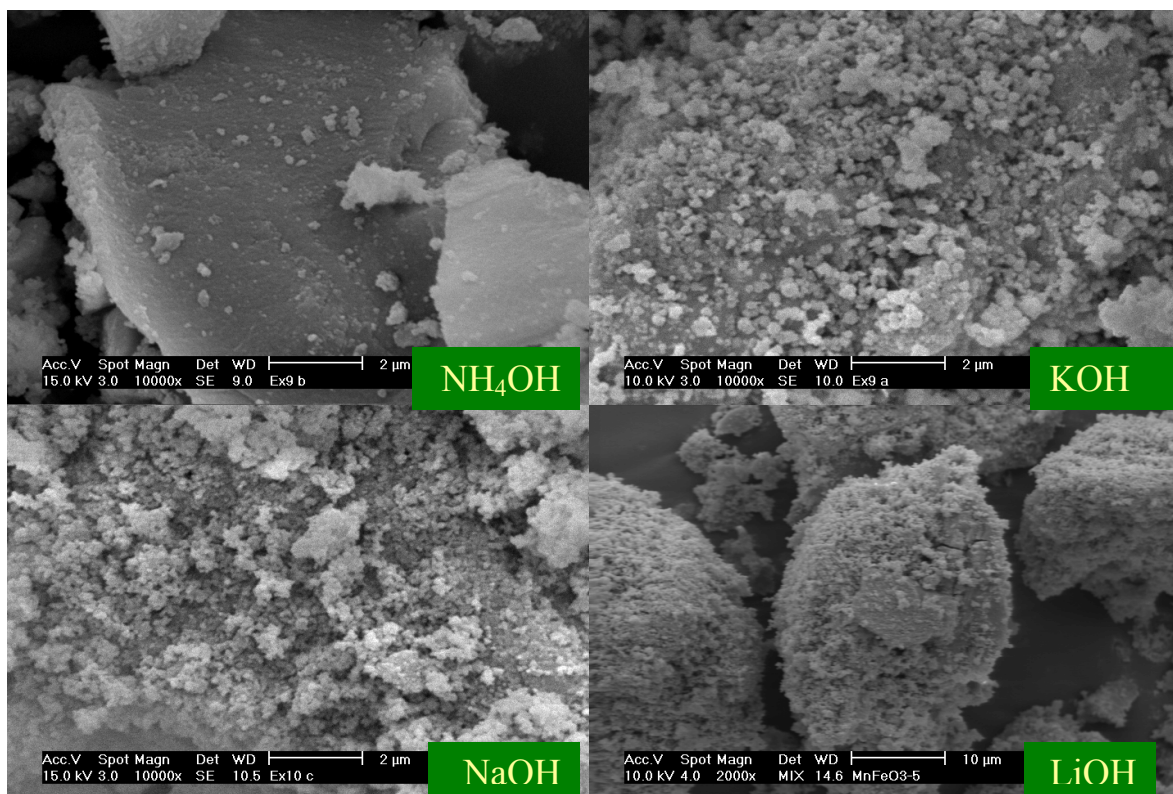


FIGURA 5.8 - Micrografias de ferrita de manganês variando a base

Na FIG. 5.8 apresentam-se as micrografias eletrônicas de varredura das ferritas obtidas com a variação da base em pH 12, 5 mol.L⁻¹ e aquecimento de 1 hora a 98°C. As ferritas obtidas com NH₄OH apresentam morfologia heterogênea. Enquanto as ferritas obtidas com KOH, NaOH e LiOH tem morfologia mais homogênea e o tamanho dos aglomerados é menor.

A falta de homogeneidade nas amostras precipitadas com NH₄OH foi atribuída ao processo de moagem pouco eficiente.

Na FIG. 5.9 apresentam-se os espectros na região do infravermelho dos precipitados obtidos em diferentes soluções alcalinas. A análise dos espectros mostrou uma banda larga em aproximadamente 3340 cm⁻¹ referente a estiramentos de grupos OH⁻ das moléculas de água adsorvidas. A presença de H₂O é confirmada pela absorção em aproximadamente 1610 cm⁻¹, correspondente deformações angulares $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$.

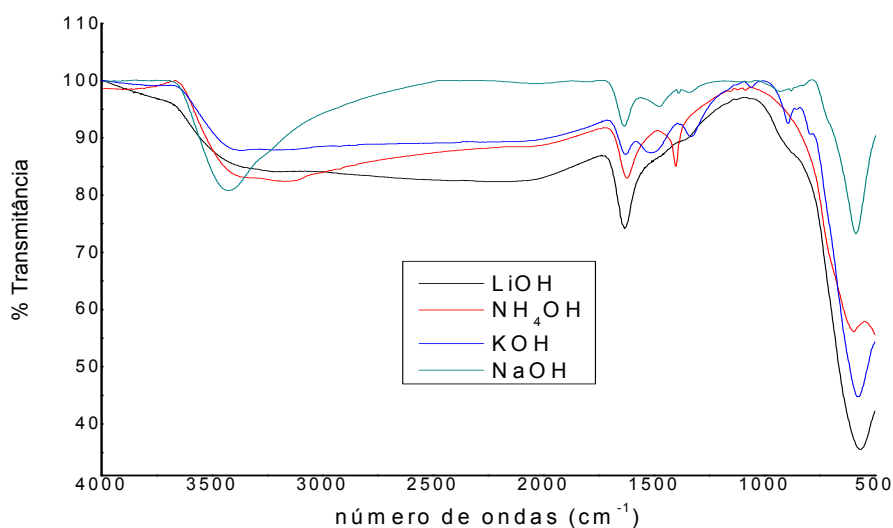


FIGURA 5.9 - Espectros de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de ferrita de manganês variando o cátion da base.

No intervalo de 1000-400 cm⁻¹, as bandas do infravermelho dos sólidos são usualmente caracterizadas por vibrações de íons na rede do cristal [6]. As principais faixas neste intervalo é por volta de 600 e 400 cm⁻¹ correspondem a estiramentos ν_1 e ν_2 de sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina respectivamente. O estiramento mais intenso geralmente é observado no intervalo

entre $600\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ correspondendo a vibrações intrínsecas do metal no sítio tetraédrico, $M_{\text{tetra}} \leftrightarrow O$, nesse trabalho em 570 cm^{-1} , ao passo que, a banda menos intensa, usualmente observada no intervalo entre $450\text{-}385\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento metal-octaedro, não observada neste trabalho.

Na FIG. 5.10 observam-se os difratogramas de raios X, das ferritas de manganês variando o cátion da base, onde identificou-se picos de difração característicos da fase majoritária com estrutura tipo espinélio MnFe_2O_4 (JCPDS 10.0319) para todos os cátions estudados exceto NH_4OH .

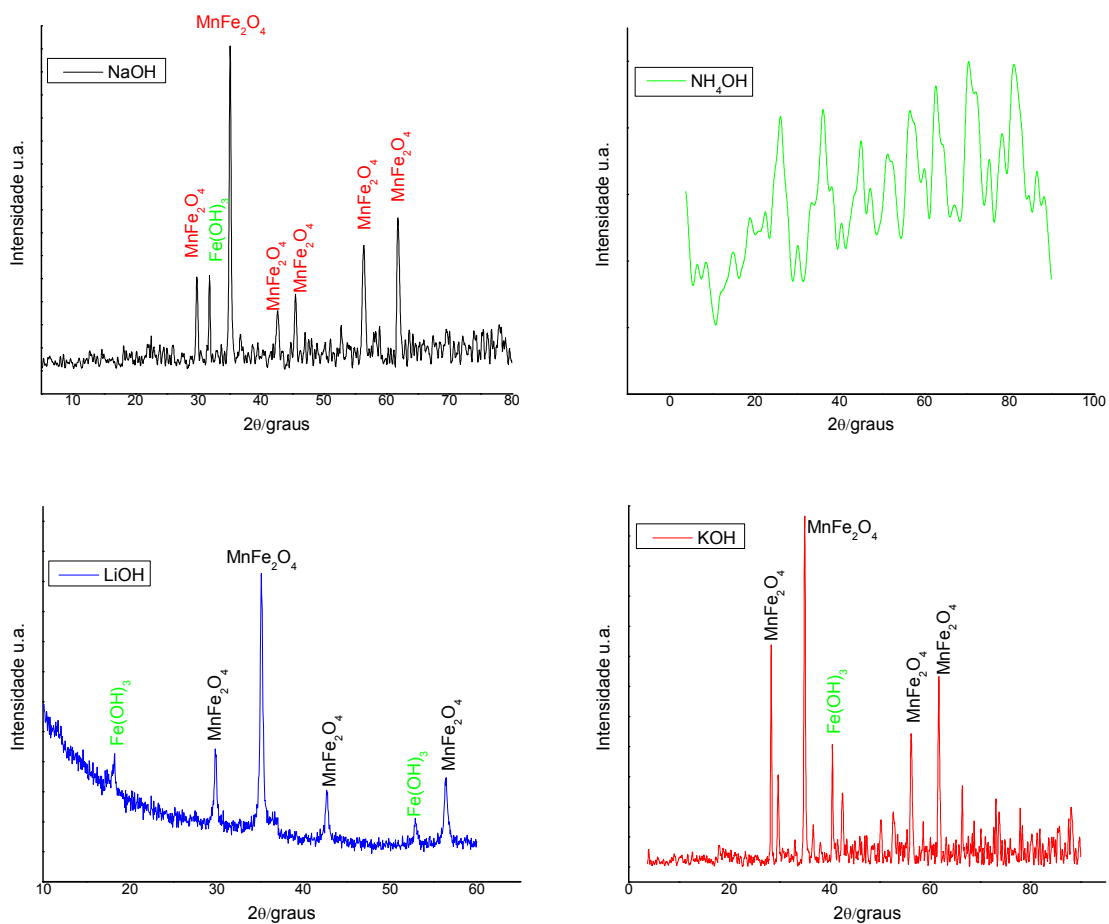


FIGURA 5.10 - Difratogramas de raio X das ferritas de manganês variando a base

Foram também encontrados picos de fases secundárias como αFeOOH , $\tau\text{Fe}_2\text{O}_3$, Fe(OH)_3 e em menor proporção αFeOOH e Fe(OH)_3 [4]. Observou-se nos difratogramas que o NH_4OH formou menos MnFe_2O_4 , pois há uma pior identificação no formato dos picos e nos valores de 2θ . Utilizando a fórmula 4.4 foi possível calcular o diâmetro médio dos cristalitos, onde os valores

encontrados foram 39, 46, 67 e 60 nm para as amostras obtidas com NaOH, NH₄OH, LiOH e KOH, respectivamente.

Na FIG. 5.11 apresentam-se as curvas TGA e DTGA para diferentes tipos de base. As curvas são semelhantes entre KOH e NaOH, e entre NH₄OH e LiOH, mas bem diferentes entre esses dois grupos.

Nas amostras NH₄OH e LiOH, existe dois eventos, o primeiro entre 32 e 203 °C, correspondente a desidratação, com perda de massa de 15 e 14% para NH₄OH e LiOH, respectivamente. O segundo evento é a partir da temperatura 175 °C, que é atribuído às prováveis transformações dos hidróxidos em ferrita e perda de água estrutural [8]. Com perda total de massa de 25 e 20% para NH₄OH e LiOH, respectivamente.

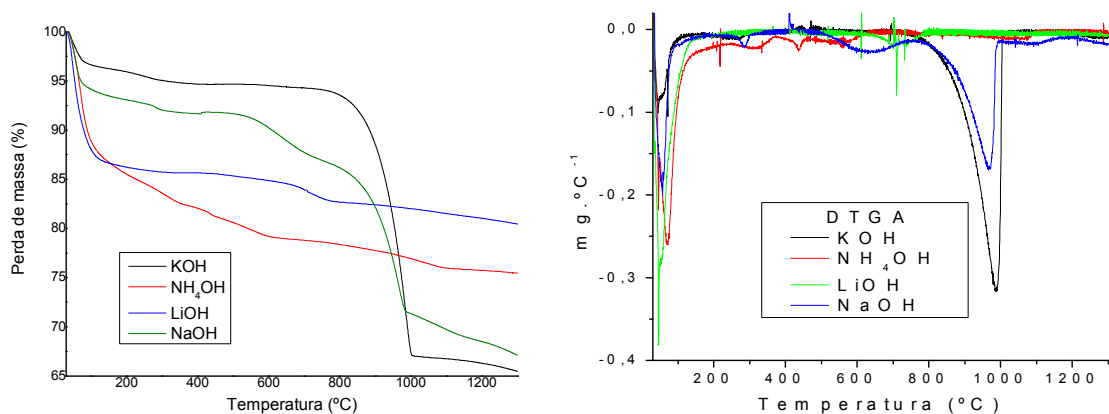


FIGURA 5.11 – Curvas de TGA e DTGA para diferentes bases

Já nas amostras KOH e NaOH, temos três eventos, no primeiro que vai de 33 até 131 °C, relacionados com a desidratação com perda de massa de 4 e 6% para KOH e NaOH. No segundo evento (110 a 770 °C) que é atribuído às prováveis transformações dos hidróxidos em ferrita, com perda de massa de 2 e 7% para KOH e NaOH, respectivamente. Um terceiro evento, de 704 a 1354 °C, acima de 600°C não deveria haver perda de massa, pois ter-se-ia apenas a finalização do processo de cristalização, porém, observou-se uma inflexão bastante intensa da curva de DTGA em torno de 960°C (P.F. NaCl= 800 °C), que corresponde à presença e a fusão do NaCl e do KCl. Com perda total de massa de 33 e 34% para KOH e NaOH, respectivamente.

O gráfico representado na FIG. 5.12 mostra o comportamento das curvas de magnetização com a variação do cátion da base.

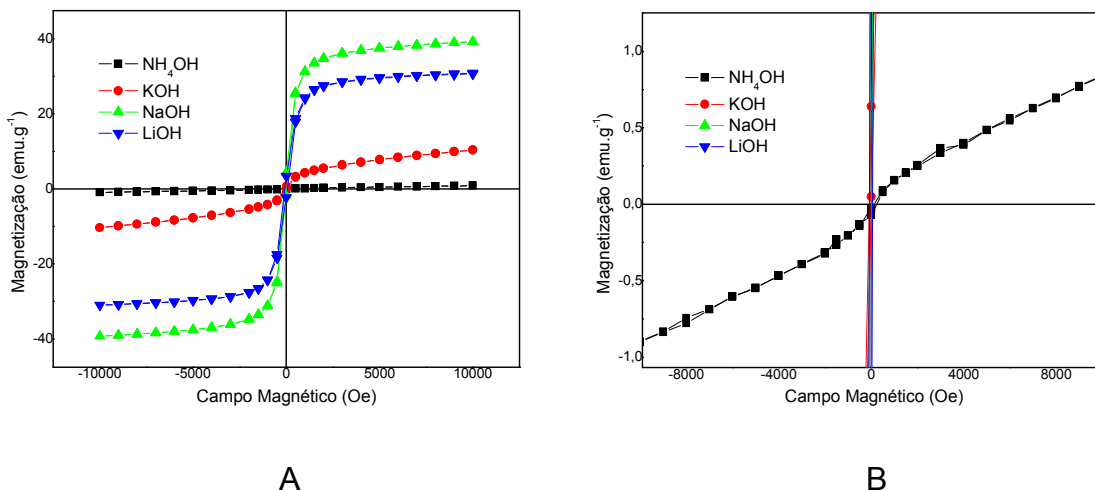


FIGURA 5.12 - Curvas de magnetização para bases diferentes cátions da base (A) e com aumento para melhor visualização de NH₄OH (B)

Na TAB. 5.3 apresentam-se os valores de magnetização calculados a partir das curvas de magnetização da FIG. 5.12. Observa-se que a maior magnetização de saturação é obtida para o material precipitado com a base NaOH, indicando ser a melhor base para obtenção das ferritas de manganês nas condições de síntese estudadas.

TABELA 5.3 – Valores de magnetização para bases diferentes

Bases (hidróxidos)	M _{10KOe} (emu.g ⁻¹)	M _s (emu.g ⁻¹)	Resposta Magnética ao imã
NH ₄ OH	0,84	0,84	Muito pouco magnético
LiOH	10,36	10,37	Magnético
KOH	30,66	30,89	Magnético
NaOH	39,26	39,26	Magnético

De acordo com os dados de magnetização obtidos a partir da FIG 5.12, para a partícula MnFe₂O₄, observa-se um comportamento superparamagnético para todos os diferentes cátions da base estudados e na TAB 5.3 sumariza-se estes dados. Nesta tabela observa-se a ausência de magnetização remanescente

e coercividade para todos os materiais sendo que a maior magnetização de saturação, M_s foi encontrada para o cátion Na^+ , que mostrou-se equivalente a magnetização em 10KOe.

5.1.3 Influência da concentração molar da base NaOH na síntese de MnFe_2O_4

Para o estudo da influência da concentração da base, em pH final de precipitação igual a 12 e com tempo de aquecimento de 1 hora a 98°C observou-se nos materiais precipitados que estes possuíam aspectos físicos parecidos, tais como a cor marrom escuro, quase preto e na qual apresenta um comportamento magnético alto quando expostos a presença de um ímã forte. Foi possível também observar que quanto maior a concentração do hidróxido de sódio maior a densidade do precipitado da fase MnFe_2O_4 formada, com pH fixo em ~ 12 , o que pode ser visto na FIG. 5.13.



FIGURA 5.13 – Foto do precipitado formado com diferentes concentrações de NaOH

As micrografias eletrônicas de varredura são apresentadas na FIG. 5.14, e indicam que os materiais obtidos são aglomerados heterogêneos de partículas com tamanhos menores que 200nm.

Na FIG. 5.15 apresentam-se os espectros na região do infravermelho dos precipitados obtidos em diferentes concentrações molares da solução alcalina NaOH.

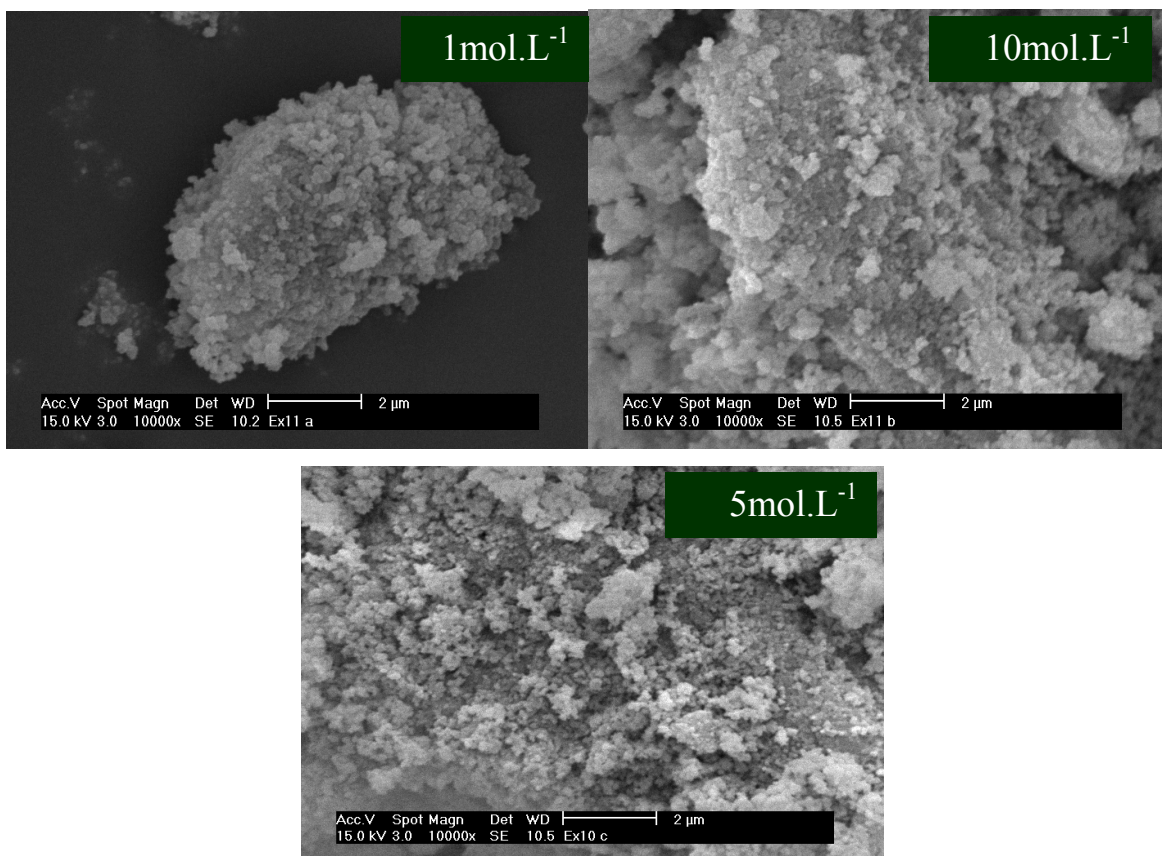


FIGURA 5.14 - Micrografias de ferrita de manganês obtidas variando-se a concentração molar da base.

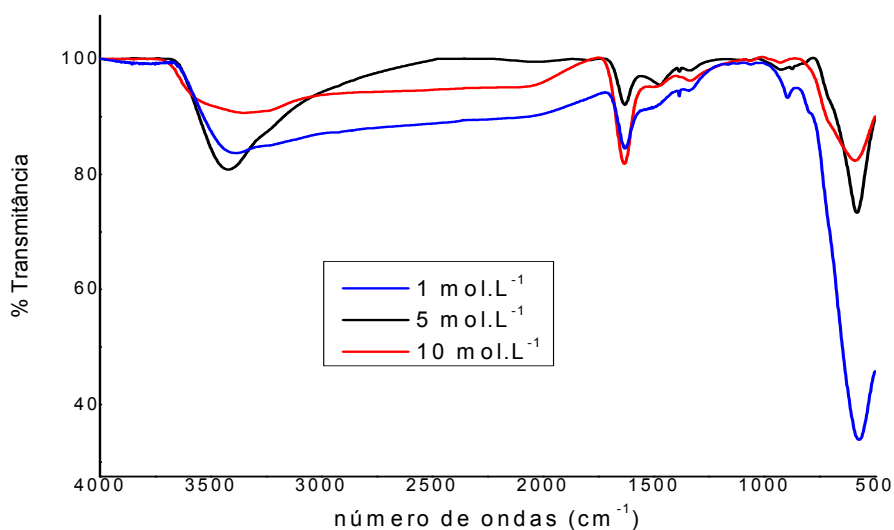


FIGURA 5.15 - Espectros de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de ferrita de manganês variando a concentração molar da base

Os espectros mostraram bandas largas e intensas atribuídas ao estiramento $\nu_{\text{O-H}}$ na região de 3360 cm^{-1} , e deformações angulares $\delta_{\text{H-O-H}}$ na região de 1630 cm^{-1} . As bandas em 890 cm^{-1} foram atribuídas as vibrações angulares Fe-O-H na αFeOOH típica da fase goethita [6]. As bandas em 570 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento $\nu_{\text{Mn-O-Mn}}$.

Os difratogramas de raios-X das nanopartículas de ferrita de manganês são mostrados na FIG. 5.16.

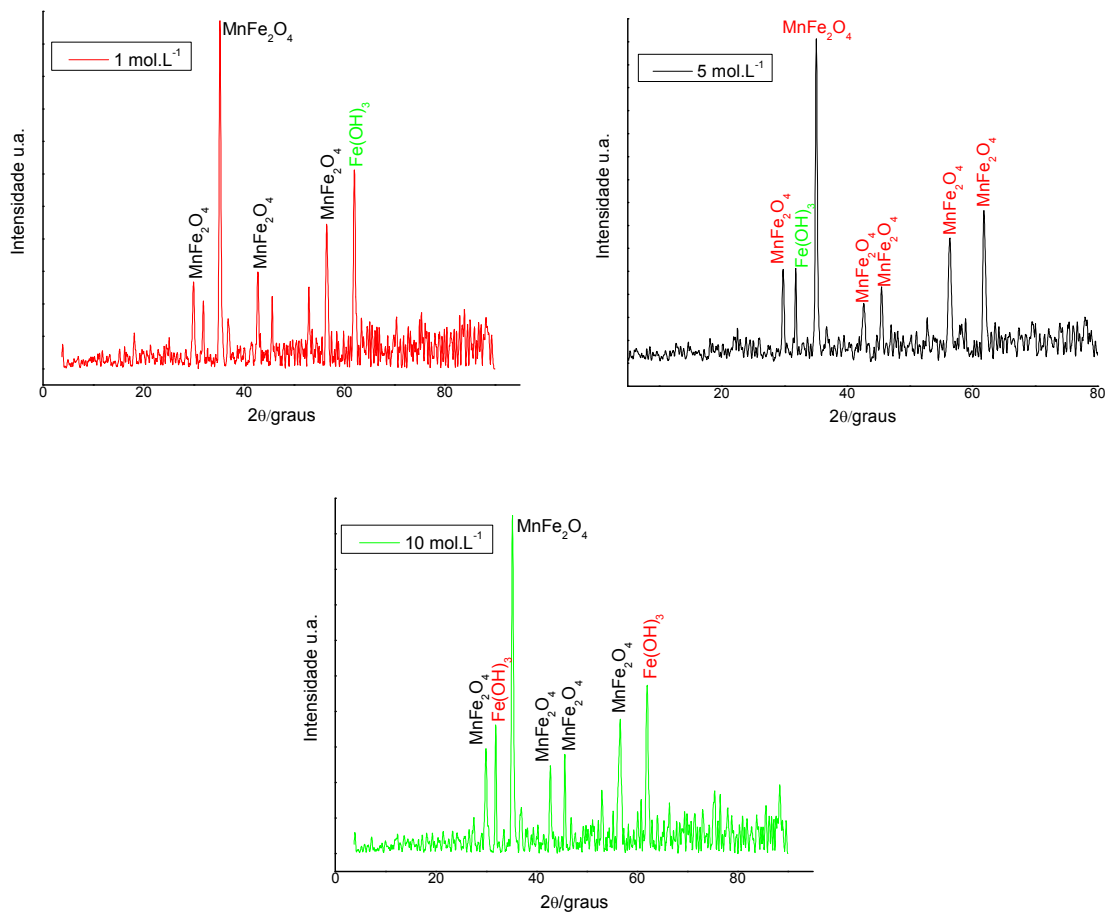


FIGURA 5.16 - Difratogramas de raio X das ferritas de manganês variando a concentração da base NaOH

Comparando-se os valores 2θ dos picos dos difratogramas obtidos com os dos padrões JCPDS da MnFe_2O_4 (JCPDS 10.0319) e da fases coligadas na TAB 5.1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 39-1346) e etc, verificou-se a presença da fase majoritária, MnFe_2O_4 , pela linha de difração do plano (111) ângulo 2θ igual a

35,20° linha característica da $MnFe_2O_4$ e que não é observada no difratograma da $\gamma-Fe_2O_3$, porém não se pode garantir que ela seja a única fase presente.

Como comentado anteriormente ambas as fases $MnFe_2O_4$ (JCPDS 10-0319) e $\gamma-Fe_2O_3$ (JCPDS 39-1346) possuem estrutura tipo espinélio e linhas de reflexão bastante próximas. A ferrita obtida com concentração de NaOH 5 mol.L^{-1} , apresentou características mais cristalinas embora haja evidências da presença de fases minoritárias como a goetita $\alpha-FeOOH$ (JCPDS 29-713), $\tau-Fe_2O_3$ e $Fe(OH)_3$.

Observou-se também nos difratogramas que a amostra com concentração NaOH igual a 5 mol.L^{-1} formou mais $MnFe_2O_4$, pois há uma melhor identificação no formato dos picos e nos valores de 2θ . Utilizando a formula 4.4, [3] foi possível calcular o diâmetro médio, onde os valores encontrados foram 42, 39 e 43 nm para as amostras com concentração 1 mol.L^{-1} , 5 mol.L^{-1} e 10 mol.L^{-1} , respectivamente.

Na FIG. 5.17 são apresentadas as curvas termogravimétricas do material obtido a partir da precipitação com diferentes concentrações da NaOH, as quais apresentam 3 eventos. O primeiro (33 a 120°C) está relacionado com a perda de água da amostra. No segundo evento, que vai de 110 a 770°C , indica prováveis transformações dos hidróxidos em ferrita, com perda de massa de 2, 7 e 1% para 1, 5 e 10 mol.L^{-1} . Já no terceiro, a partir da temperatura 720°C temos perda de massa devido a presença de NaCl. A perda total de massa é de 20, 34 e 26% para 1, 5 e 10 mol.L^{-1} , respectivamente.

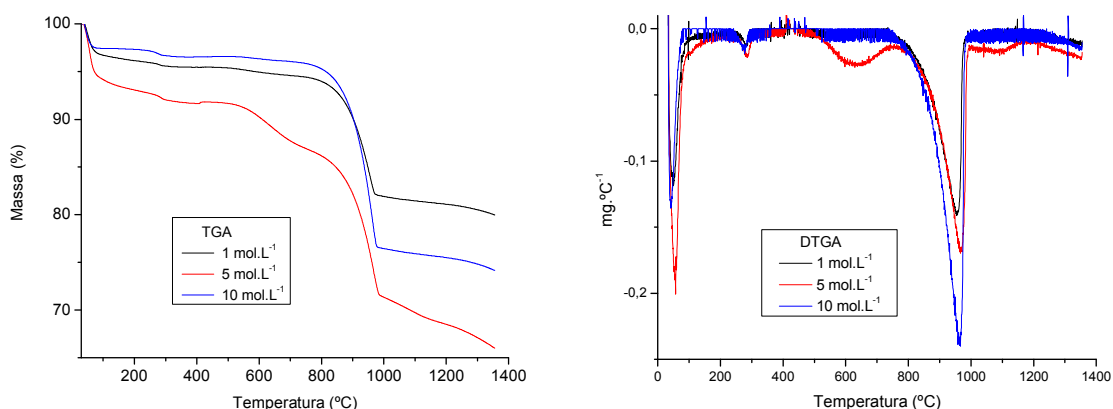


FIGURA 5.17 – Curvas de TGA e DTGA para concentrações molares diferentes de NaOH

O gráfico representado na FIG. 5.18 mostra as curvas de magnetização na variação da concentração molar do hidróxido de sódio.

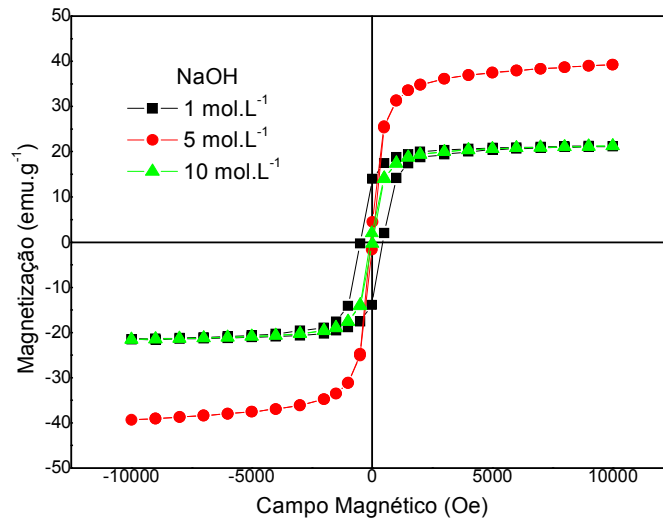


FIGURA 5.18 - Curvas de magnetização para concentrações molares diferentes de NaOH

De acordo com os dados de magnetização obtidos para a partícula MnFe_2O_4 observa-se que não há magnetização renascente (M_r) e coecirvidade (H_c), corroborando com um comportamento superparamagnético [7], para 5 e 10 mol.L⁻¹. Já para concentração de NaOH igual a 1 mol.L⁻¹ o material obtido apresentou comportamento ferrimagnético e claramente observou-se magnetização remanescente (M_r) e coercividade (H_c).

Na TAB. 5.4 apresentam-se os valores de magnetização calculados a partir dos dados da FIG. 5.18. Observa-se que há uma maior magnetização de saturação para a concentração da base NaOH igual a 5 mol.L⁻¹, indicando então ser esta a melhor concentração da base para obtenção das partículas superparamagnéticas, nas condições experimentais estudadas, as quais apresentaram melhor resposta ao campo.

As curvas de magnetização das partículas obtidas com hidróxido de sódio 1mol.L⁻¹ possuem valores de coercividade ($14,39 \text{ emu.g}^{-1}$) e de magnetização remanescente ($505,31 \text{ Oe}$) os quais são significativos, caracterizando este

material como sendo ferrimagnético.

TABELA 5.4 – Valores de magnetização para variação da concentração de NaOH

Amostras (mol.L ⁻¹)	M _{10kOe} (emu. g ⁻¹)	M _s (emu. g ⁻¹)	Resposta Magnética ao imã
1	21,18	21,28	Magnético
5	39,26	39,26	Magnético
10	21,28	21,29	Magnético

5.1.4 Influência do tempo de aquecimento do precipitado na formação da ferrita de manganês

O material obtido após a precipitação não está totalmente convertido na forma do produto final desejado, MnFe₂O₄. A transformação do material obtido em material magnetizado requer uma etapa de tratamento térmico para completar a desidratação e a cristalização. O precipitado foi aquecido na própria solução alcalina (digestão) para se obter a ferrita de manganês pura. Nesta parte do trabalho fez-se o tratamento térmico (aquecimento a 98°C quando entra em ebulição) por 1 e 2 horas, respectivamente.

Como já foi visto antes a cor do precipitado é um indicativo quanto a sua magnetização. E nesse estudo, da influência do tempo de aquecimento os precipitados com tempo de 0 e 2 horas de digestão obtiveram uma cor marrom claro e apresenta um material sem magnetização para 0 hora e pouco magnético para 2 horas. Já o precipitado com digestão de 1 hora obteve uma cor marrom escuro, quase preto, apresentando magnetização forte quando exposto ao campo magnético.

As micrografias eletrônicas de varredura apresentadas para os materiais obtidos, com a variação do tempo de aquecimento de 1 hora e 2 horas de aquecimento, com hidróxido de sódio 5 mol.L⁻¹ até pH 12, FIG. 5.19 apresentaram morfologia não homogênea composta por aglomerados contendo fases amorfas e cristalinas.

A heterogeneidade da forma das partículas foi atribuída à alta energia de atração superficial das partículas. A amostra cuja digestão durou 2 horas

apresentou aglomerados maiores que a amostra cujo tratamento térmico teve duração de 1 hora.

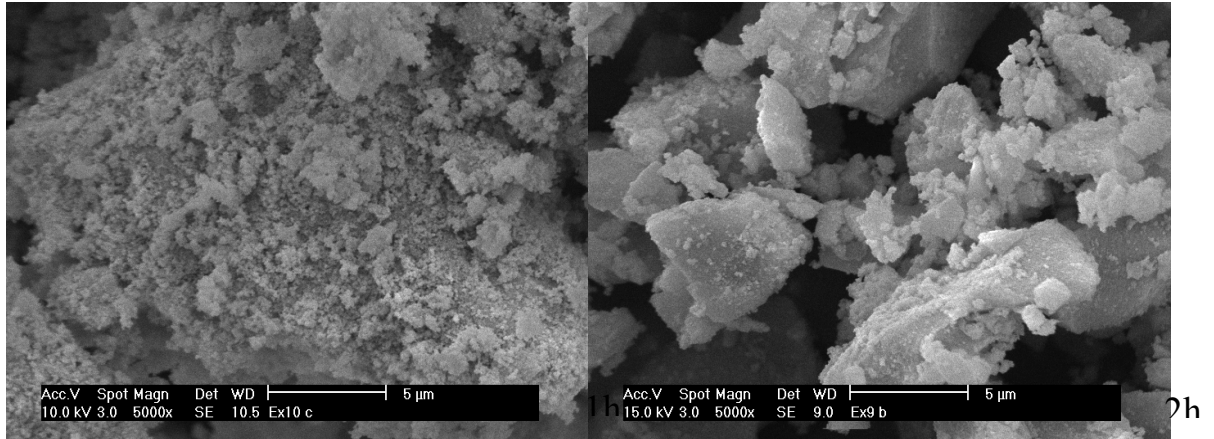


FIGURA 5.19 - Micrografias de ferrita de manganês variando o tempo de aquecimento no processo de digestão

Na FIG. 5.20 apresentam-se os espectros na região do infravermelho dos precipitados obtidos e tratados em diferentes tempos de digestão a mesma temperatura.

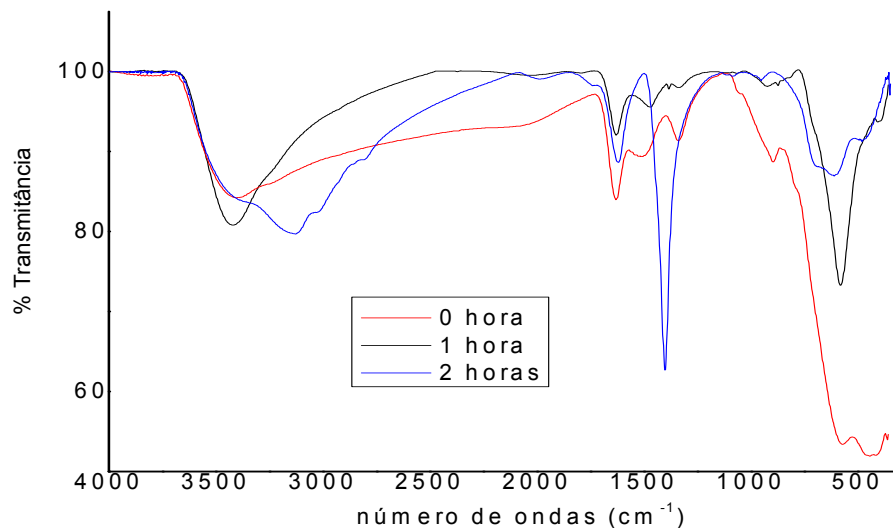


FIGURA 5.20 - Espectros de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de ferrita de manganês variando o tempo de digestão

Os espectros mostraram bandas largas e intensas atribuídas ao estiramento ν_{O-H} na região de 3120 cm^{-1} , e deformações angulares δ_{H-O-H} na

região de 1620 cm^{-1} para os materiais obtidos sem aquecimento e com tratamento térmico de 1h. As bandas em 1400 cm^{-1} foram atribuídas as vibrações angulares Fe-O-H na αFeOOH . O estiramento mais intenso geralmente observado no intervalo entre $600\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ correspondendo a vibrações intrínsecas do metal no sítio tetraédrico, $M_{\text{tetra}}\leftrightarrow\text{O}$, nesse trabalho em 559 cm^{-1} , ao passo que, a banda menos intensa, usualmente observada no intervalo entre $450\text{-}385\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao estiramento $\nu_{1\text{Mo-O-Mt}}$ [6].

Na FIG. 5.21 observa-se os difratogramas de raio X, onde identificou-se picos de difração característicos da fase majoritária com estrutura tipo espinélio MnFe_2O_4 (JCPDS 10.0319).

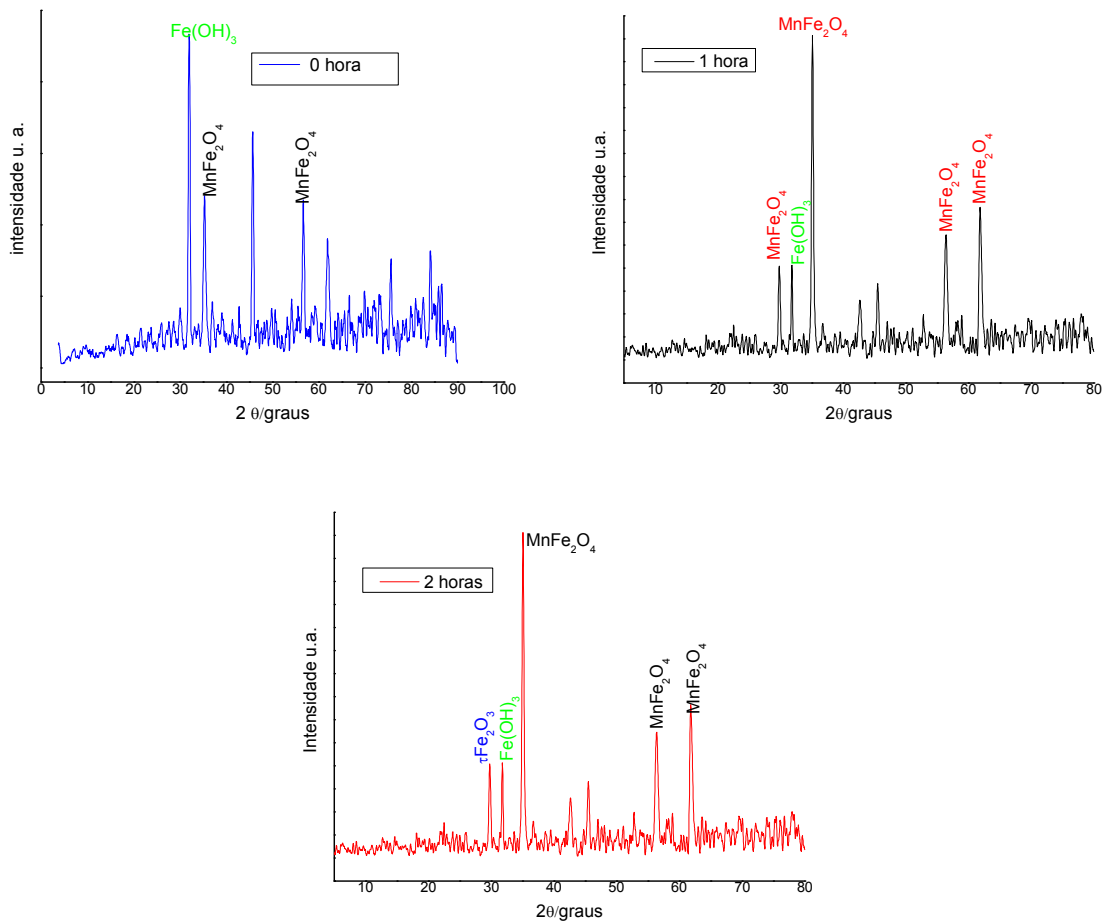


FIGURA 5.21 - Difratogramas de raios X das ferritas de manganês variando o tempo de digestão

Foram também encontrados picos de fases secundárias como αFeOOH , $\tau\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e em menor proporção αFeOOH e $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Utilizando a formula 4.4^[3] foi possível calcular o diâmetro médio dos cristalitos, onde os valores encontrados foram 69, 39 e 44 nm para as amostras obtidas com digestão de 0, 1 e 2 horas respectivamente.

A FIG. 5.22 apresenta as curvas de TGA e DTGA variando o tempo de digestão. As curvas para tratamento térmico de 0 e 1 hora se apresentam diferente da curva de 2 horas, que tem uma grande inflexão. Portanto falar-se-á primeiro das curvas de 0 e 1 hora de digestão, que tem três eventos. Um primeiro evento no intervalo de 33 a 176°C é atribuído a desidratação. Um segundo evento no intervalo de (110 a 770°C) onde foi atribuído a uma provável transformação dos hidróxidos em ferrita, com perda de massa 4 e 7% para 0 e 1 hora de digestão, respectivamente. O terceiro evento, a partir de 739°C (onde não deveria haver perdas) é atribuída a fusão do NaCl. Com uma perda total de 33 e 34% da massa de 0 e 1 hora.

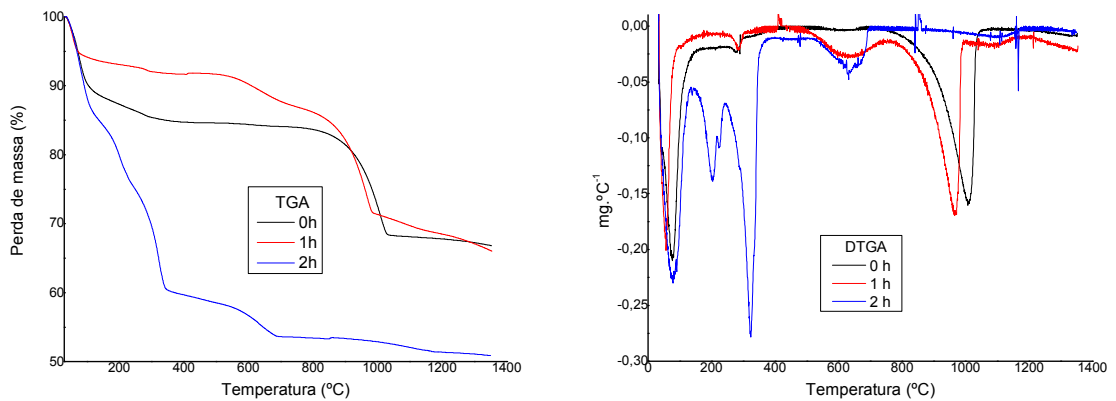


FIGURA 5.22 – Curvas de TGA e DTGA para diferentes tempo de digestão

Para a curva da ferrita tratada termicamente por 2 horas observa-se também três eventos, o primeiro vai de 33 a 142°C, atribuído à desidratação. O segundo evento de 142 a 391°C temos uma provável transformação dos hidróxidos em ferrita, com perda de massa de 25% e o terceiro evento a partir de 390°C pode ser atribuído a perda de H_2O estrutural. Com perda de massa total de 49%.

O gráfico representado na FIG. 5.23 mostra as curvas de magnetização obtidas para os materiais termicamente tratados e variando-se o tempo de aquecimento. As curvas de histerese obtidas para as partículas de MnFe_2O_4 não apresentam magnetização remanente e que uma diminuição de $\sim 1900\%$ foi observada para as partículas sem tratamento térmico e as tratadas durante o intervalo de 2h quando comparadas com a de 1h.

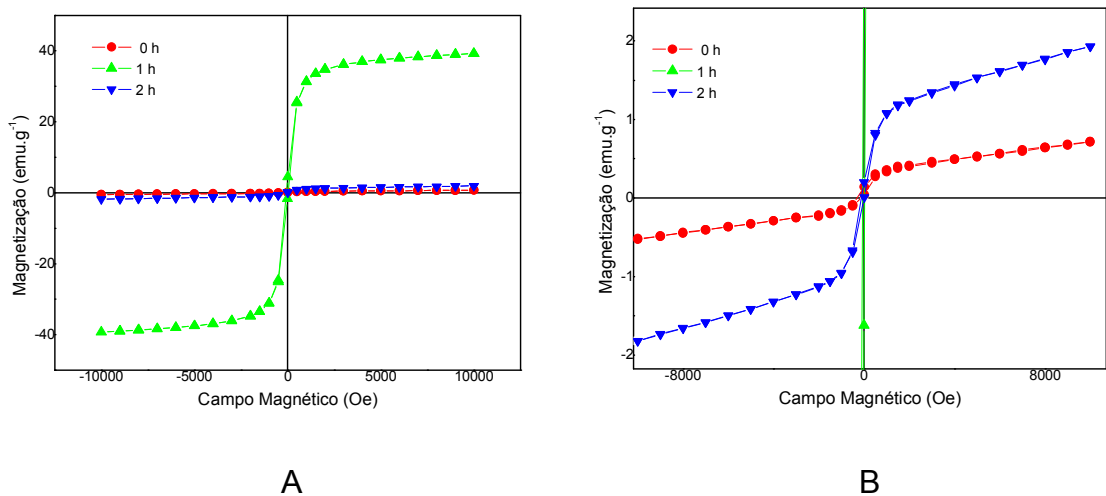


FIGURA 5.23 - Curvas de magnetização para variação do tempo de aquecimento (A) e com aumento para melhor visualização dos tempos 0 e 2h (B)

Na TAB. 5.5 apresenta-se os valores de magnetização obtidos a partir do gráfico da FIG. 5.23. Observa-se que o tempo de aquecimento é de fundamental importância para a magnetização do material em questão. A fase formada ao precipitar e após 2h de aquecimento possuem MnFe_2O_4 em menor proporção.

TABELA 5.5 – Valores de magnetização em função do tempo de aquecimento.

Amostras (hora)	$M_{10\text{KOe}}$ (emu.g ⁻¹)	M_s (emu.g ⁻¹)	Resposta Magnética ao ímã
0	0,78	0,78	Não Magnético
1	39,26	39,26	Magnético
2	1,93	1,93	Fracamente Magnético

A maior magnetização de saturação é obtida após aquecimento por 1 hora, mostrando ser este tempo o mais indicado para formação da $MnFe_2O_4$ e com obtenção de resposta magnética mais alta [7]. O comportamento magnético para todos os materiais termicamente tratados a $98^\circ C$, com tempos de aquecimento entre 0 e 2h é o superparamagnetismo.

5.1.5 Influência da adição do surfactante Tween 80

Com o intuito de diminuir o tamanho das nanopartículas de ferrita de manganês utilizou-se o método de microemulsão, fazendo-se uso de um surfactante, o Tween 80 na solução de partida. As condições utilizadas foram: surfactante Tween 80 (1ml) na solução dos cloretos dos metais, sendo a precipitação feita com hidróxido de sódio 5 mol.L^{-1} , até pH 12 e com tempo de aquecimento de 1 hora. Observou-se que, o precipitado obtido possuía aspectos tais como, cor marrom claro, e comportamento magnético fraco quando exposto à presença de um imã forte.

Na FIG. 5.24 apresentam-se os espectros na região do infravermelho dos precipitados obtidos, com adição de 1ml de Tween 80 e o outro sem essa adição.

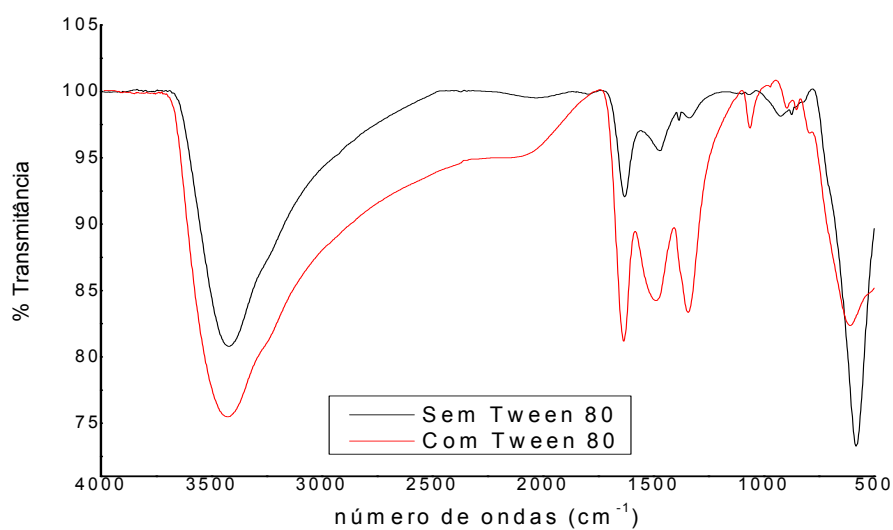


FIGURA 5.24 - Espectros de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de ferrita de manganês com e sem adição de Tween-80

Os espectros mostraram bandas largas e intensas atribuídas ao estiramento ν_{O-H} na região de 3430 cm^{-1} , e deformações angulares δ_{H-O-H} na região de 1620 cm^{-1} . As bandas em 880 cm^{-1} foram atribuídas as vibrações angulares Fe-O-H na αFeOOH típica da fase goethita [6]. As bandas em 580 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento $\nu_{Mn-O-Mt}$.

Na FIG. 5.25 são mostrados os difratogramas de raios-X das nanopartículas de ferrita de manganês sintetizadas com e sem adição do surfactante Tween 80.

A comparação entre os valores dos picos centrados em 2θ aos difratogramas da MnFe_2O_4 com os padrões JCPDS das fases identificadas na TAB. 5.1, identificou-se picos de difração característicos da fase majoritária com estrutura tipo espinélio MnFe_2O_4 (JCPDS 10.0319). Foram também encontrados picos de fases secundárias como αFeOOH , $\tau\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Observou-se nos difratogramas que a amostra sintetizada sem Tween 80 apresentou maior porcentagem da fase majoritária MnFe_2O_4 , pois há uma melhor identificação no formato dos picos e nos valores de 2θ . Utilizando a formula 4.4 foi possível calcular o diâmetro médio do cristalito [3], onde os valores encontrados foram 39 e 57 nm para as amostras obtidas com e sem adição do Tween 80, respectivamente.

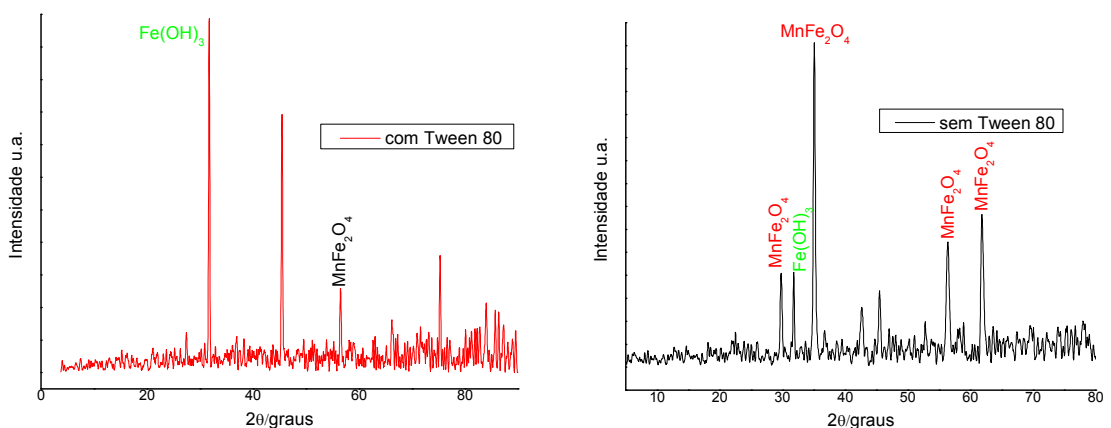


FIGURA 5.25 - Difratogramas de raio X das ferritas de manganês com e sem adição de Tween 80

Na FIG. 5.26 são apresentadas as curvas termogravimétricas. As quais apresentam 3 eventos. O primeiro (33 a 156°C) o qual está relacionado com a desidratação da amostra. No segundo evento, que vai de 110 a 770°C, indica prováveis transformações dos hidróxidos em ferrita, com perda de massa de 6 e 7% para os produtos obtidos a partir da síntese com e sem adição de Tween-80, respectivamente. Já o terceiro evento, observado a partir da temperatura 700°C, onde não deveria haver perda de massa, a qual vem sendo atribuída a fusão do NaCl. Tem-se uma perda total de 42 e 34% para as amostras obtidas com e sem adição do Tween 80, respectivamente.

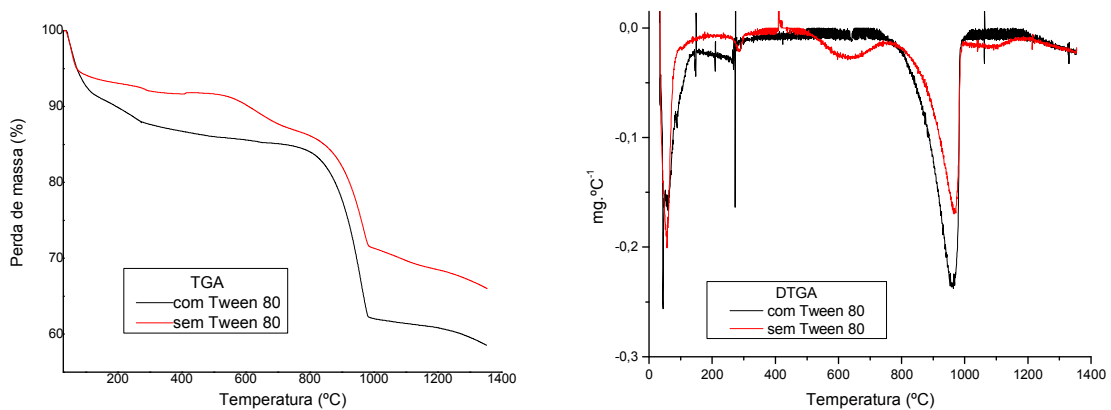


FIGURA 5.26 – Curvas de TGA e DTGA para com e sem adição de Tween-80

O gráfico representado na FIG. 5.27 mostra as curvas de magnetização para as amostras obtidas com e sem adição do Tween 80 e usando como base o hidróxido de sódio 5 mol.L⁻¹, em pH 12 e com tempo de aquecimento de 1 hora.

De acordo com os dados de magnetização obtidos para a partícula MnFe₂O₄ observa-se que não há histerese em ambas as curvas corroborando com um comportamento superparamagnético.

Observa-se que a adição do Tween 80 não contribuiu para um aumento na magnetização de saturação. O decréscimo na saturação das partículas com Tween 80, pode ser atribuído ao efeito do tamanho e à formação de fases não magnéticas^[7]. Na TAB. 5.6 apresenta-se os valores de magnetização retirados da FIG. 5.27.

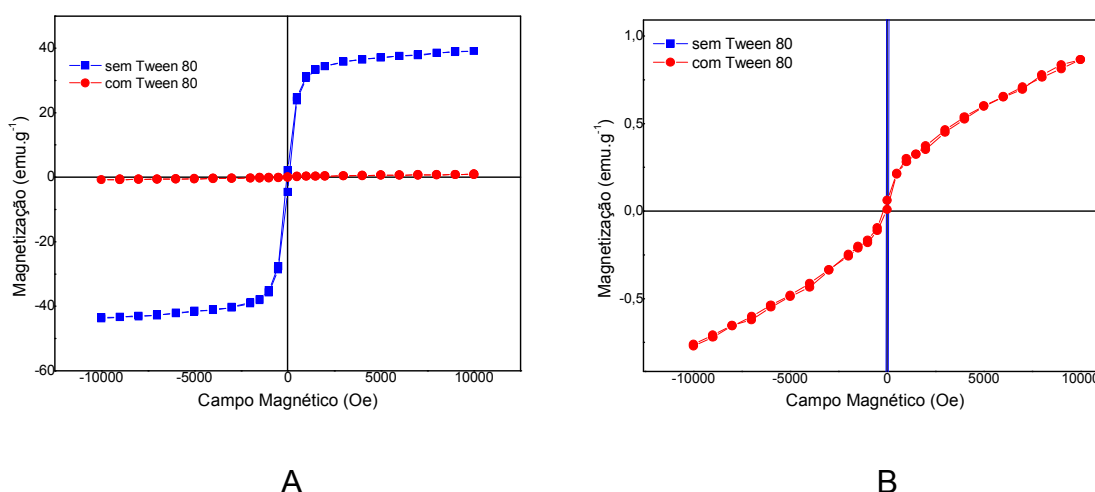


FIGURA 5.27 - Curvas de magnetização com e sem Tween 80 (A) e com aumento para melhor visualização (B)

TABELA 5.6 – Valores de magnetização com e sem Tween 80

Amostras	$M_{10\text{KOe}}$ (emu.g^{-1})	M_s (emu.g^{-1})	Resposta Magnética ao imã
Sem Tween 80	39,11	39,12	Magnético
Com Tween 80	0,86	0,87	Muito pouco magnético

5.1.6 Influência da dopagem do európio na morfologia e propriedades magnéticas da MnFe_2O_4

Visando-se obter um material que apresentasse propriedades ópticas e magnéticas sintetizou-se partículas de ferrita de manganês dopadas com európio.

O material obtido com a dopagem de 1% molar de Eu^{+3} , pelo método de coprecipitação com o hidróxido de sódio 5 mol.L^{-1} , em pH 12 e com tempo de aquecimento de 1 hora, apresentou coloração preta com resposta magnética quando exposto a um imã, porém não tão forte quanto o material sem a dopagem.

As micrografias eletrônicas de varredura, FIG. 5.28, para os materiais estudados apresentaram morfologia homogênea composta por fase cristalina para ambas as ferritas, mas os aglomerados de partículas são menores no material sem a dopagem.

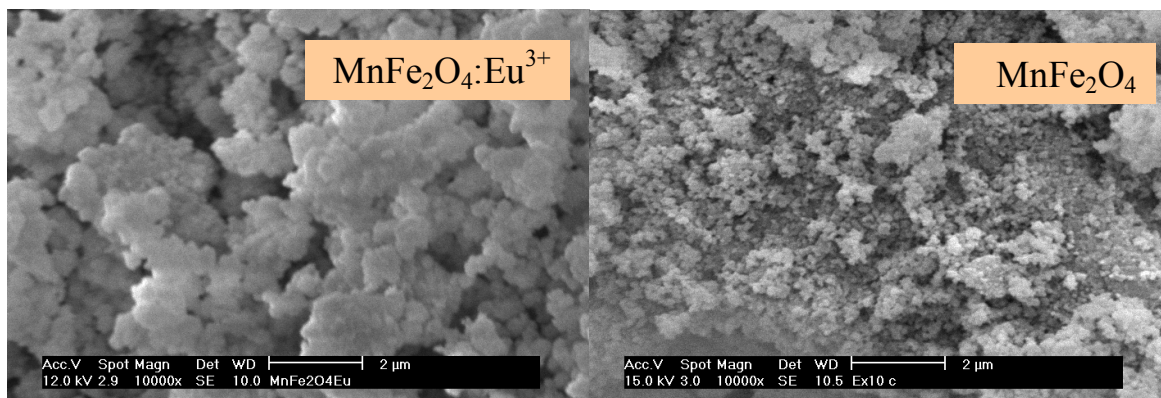


FIGURA 5.28 - Micrografias dos compostos com e sem dopagem do európio

Os espectros de absorção na região do infravermelho, mostrados na FIG. 5.29, apresentaram uma banda larga na região de 3400 cm^{-1} com um ombro em 3250 cm^{-1} que foram atribuídas ao $\nu\text{O-H}$ da água de hidratação e cristalização $\nu\text{O-H}$ de hidroxilas ligadas aos dois diferentes metais.

A banda em 1630 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular da água $\delta\text{H-O-H}$. As bandas em $926\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas às vibrações angulares Fe-O-H na αFeOOH típica da fase goethita [6].

Duas bandas sobrepostas de intensidade média foram observadas em $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ e foram atribuídas aos estiramentos ν_1 e ν_2 característicos das ferritas de manganês.

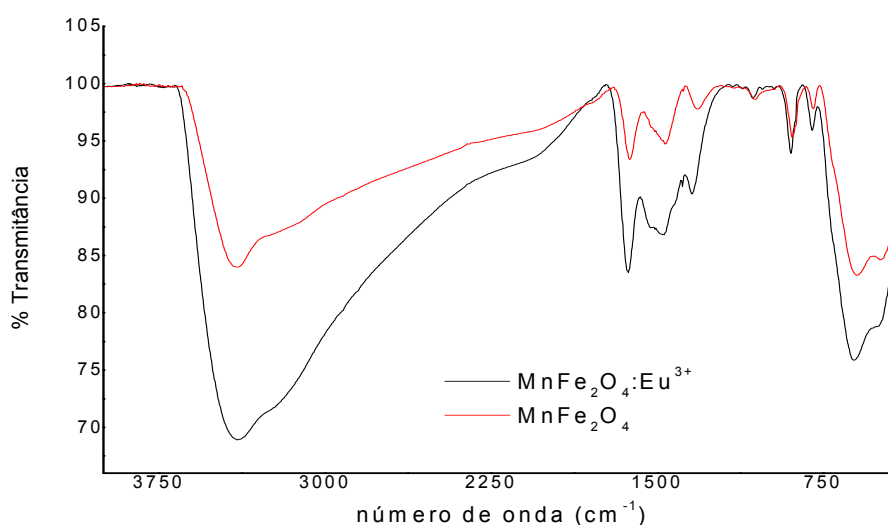


FIGURA 5.29 - Espectros de infravermelho do composto MnFe_2O_4 e $\text{MnFe}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$

Na FIG. 5.30 são mostrados os difratogramas de raio-X das amostras obtidas e na TAB. 5.1 encontram-se identificadas as fases e os valores 2θ dos picos correspondentes aos padrões JCPDS das ferritas de manganês.

A comparação entre os valores dos picos centrados em 2θ aos difratogramas da MnFe_2O_4 e $\text{MnFe}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ com os padrões JCPDS das fases identificadas, mostraram que em ambas as composições de ferrita de manganês estudadas, identificou-se picos de difração característicos da fase majoritária com estrutura tipo espinélio MnFe_2O_4 (JCPDS 10.0319). Foram também encontrados picos de fases secundárias como αFeOOH , $\tau\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que estão presentes em menor proporção. Este resultado corrobora com os dados de infravermelho onde estiramentos atribuídos a $\nu\text{Fe-O-H}$ foram encontrados.

Foi possível calcular o diâmetro médio do cristalito utilizando-se a formula 4.4. Onde os valores encontrados foram 31 e 39 nm para a ferrita de manganês e para a ferrita de manganês dopadas com európio, respectivamente.

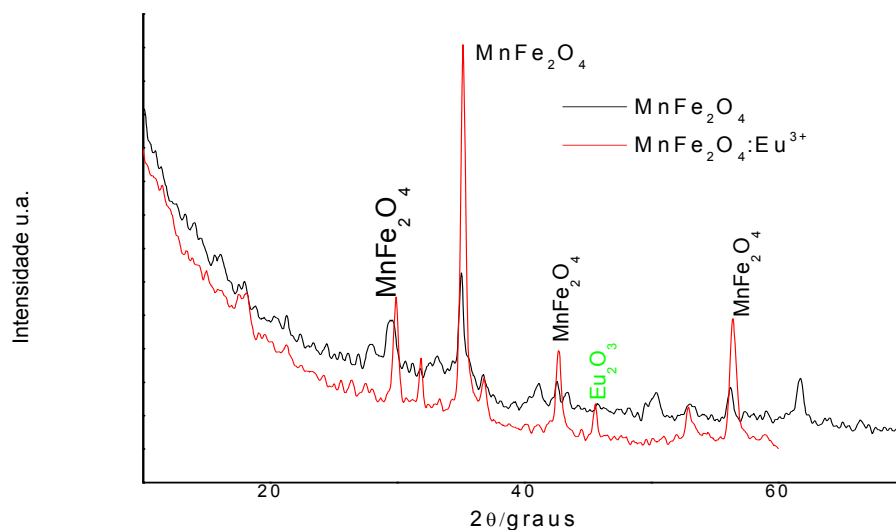


FIGURA 5.30 - Difratogramas de raio X dos compostos com e sem dopagem de európio

Na FIG. 5.31 são apresentadas as curvas de TGA e DTGA da ferrita dopada e não dopada com Eu^{3+} . Observa-se que os perfis das mesmas são bem diferentes, uma vez que na amostra sem Eu^{3+} temos três eventos. No primeiro evento (34 a 112°C) tem-se perda de massa atribuída a desidratação, no segundo

evento (110 a 770°C) observou-se perdas de massa provavelmente devido a transformações de hidróxidos em ferrita, já o terceiro evento começando em 769°C, foi atribuído a fusão de impurezas de NaCl e com perda total de massa de 34%.

Na amostra com Eu^{3+} observa-se dois eventos, o primeiro evento vai de 33 a 193°C, com perda de massa de aproximadamente (9%), e foi atribuído a desidratação da amostra já o segundo evento que ocorreu no intervalo de temperatura de (191 a 1355°C) é atribuído a transformações de hidróxidos em ferrita [8]. Com perda total de massa de 19%.

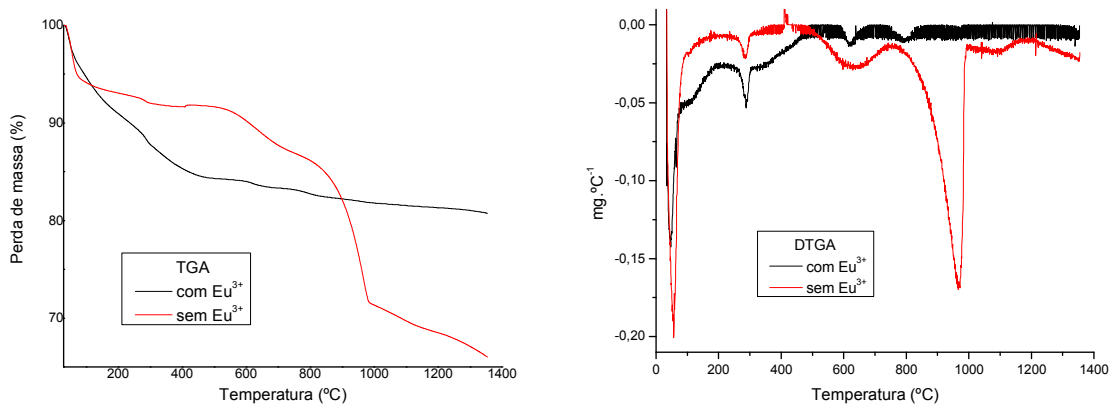


FIGURA 5.31 – Curvas de TGA e DTGA para dopagem com Eu^{3+}

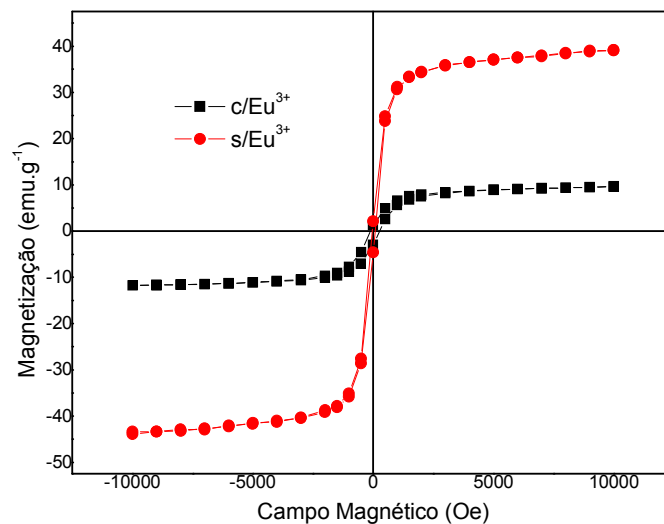


FIGURA 5.32 - Curvas de magnetização das partículas MnFe_2O_4 dopados e não dopados com Eu^{3+}

Na FIG. 5.32 apresenta-se a curva de magnetização da partícula MnFe_2O_4 com e sem a dopagem do Eu^{3+} , com o hidróxido de sódio 5 mol.L^{-1} , em pH 12 e com tempo de aquecimento de 1 hora.

Os dados de magnetização obtidos para a partícula MnFe_2O_4 mostram que as nanopartículas $\text{MnFe}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ apresentaram um comportamento ferrimagnético, onde observou-se magnetização remanente (M_r), coercividade (H_c) e uma magnetização de saturação baixa, quando comparadas as partículas não dopadas [7].

Na TAB. 5.7 resume-se os valores de magnetização obtidos a partir das curvas de magnetização calculados a partir das curvas da FIG. 5.32. Observa-se que a dopagem do Eu^{3+} não contribuiu para um aumento na magnetização de saturação a temperatura ambiente devido possuir baixo valor de magnétons de Bohr.

TABELA 5.7 – Valores de magnetização das partículas MnFe_2O_4 com e sem Eu^{3+}

Amostras	$M_{10\text{KOe}}$ (emu g^{-1})	M_s (emu g^{-1})	Resposta Magnética ao imã
Com Eu^{3+}	9,53	9,74	Pouco Magnético
Sem Eu^{3+}	39,11	39,12	Magnético

5.1.7 Influência da dopagem com gadolínio

O material obtido com a dopagem molar de Gd^{+3} (1, 3, 5, 7 e 10%), pelo método de co-precipitação, com hidróxido de sódio 5 mol.L^{-1} , em pH 12 e com tempo de aquecimento de 1 hora, apresentou coloração preta com resposta magnética quando exposto a um imã forte e dentre os materiais dopados aquele com 7% foi o que apresentou melhor magnetização.

As micrografias das partículas magnéticas dopadas com gadolínio, na FIG. 5.33, indicam que estas se apresentam em forma de aglomerados de superfícies não homogêneas e se distribuem de forma heterogênea.

Estes aglomerados são formados por partículas menores que $2 \mu\text{m}$. A heterogeneidade de forma das partículas foi atribuída à alta energia de atração superficial das nanopartículas. Comparando-se as partículas dopadas com a não

dopada, observa-se que estas últimas mostram-se como grãos com formas mais esféricas.

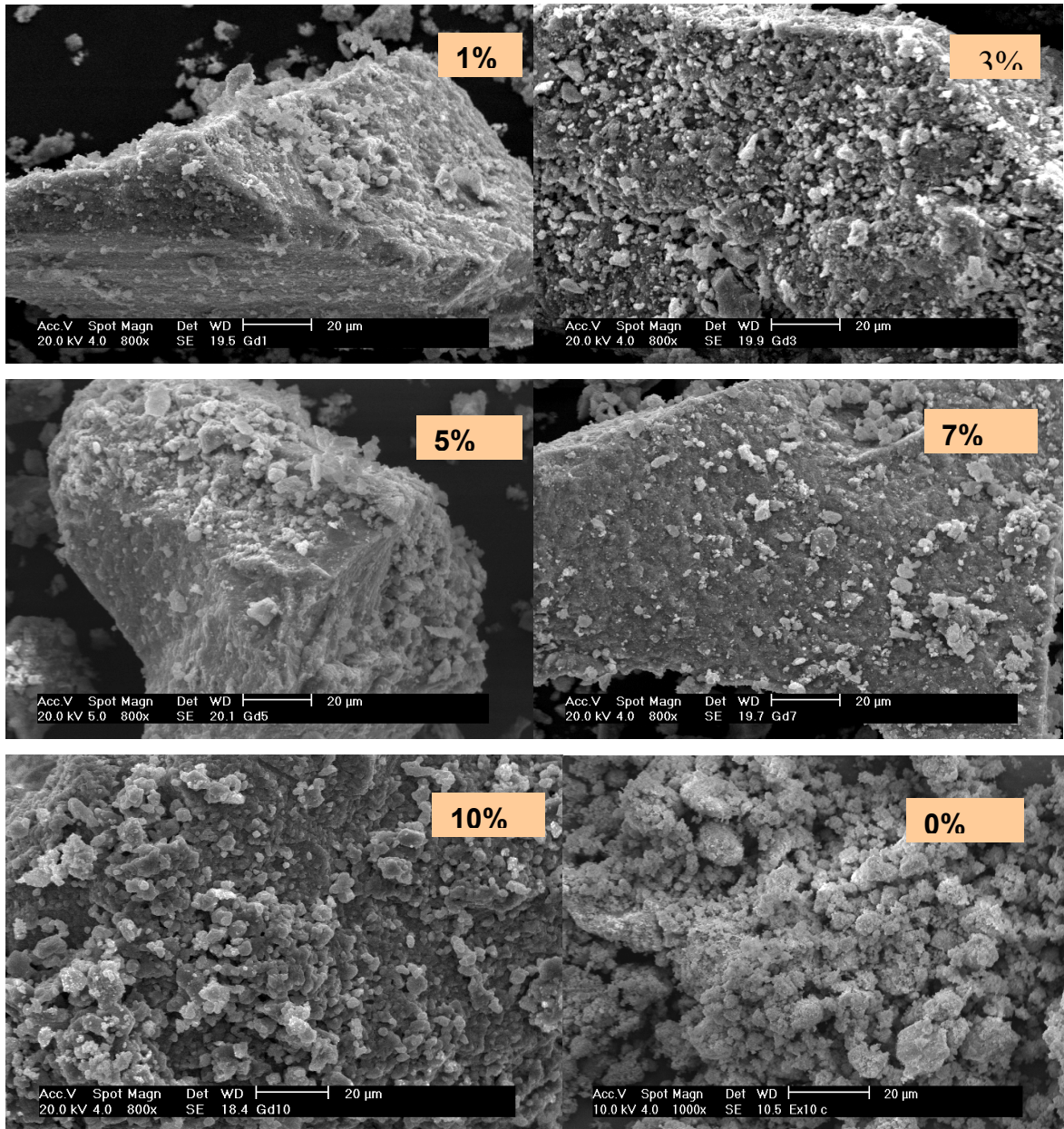


FIGURA 5.33 - Micrografias de ferrita de manganês dopadas com Gadolínio

Os espectros de absorção na região do infravermelho estão reunidos na FIG. 5.34, e apresentaram bandas largas na região de 3400 cm^{-1} que foram atribuídas ao estiramento $\nu_{\text{O-H}}$ da água. A banda em 1640 cm^{-1} , segundo Waldron [5], é característica das vibrações da deformação angular da água $\delta_{\text{H-O-H}}$, e foram observadas neste material deslocadas para região de 1630 cm^{-1} .

As bandas em 580 cm^{-1} são atribuídas à deformação Fe-O nos sítios tetraédricos e octaédricos e duas bandas em 1370 e 1470 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações angulares Fe-O-H na αFeOOH típica da fase goethita. As bandas sobrepostas de intensidade média foram observadas em 926 e 800 cm^{-1} e foram atribuídas aos estiramentos ν_1 e ν_2 característicos das ferritas de manganês.

As bandas na região de 610 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento νCO_3^{-2} devido à absorção do CO_2 na superfície dos óxidos estudados.

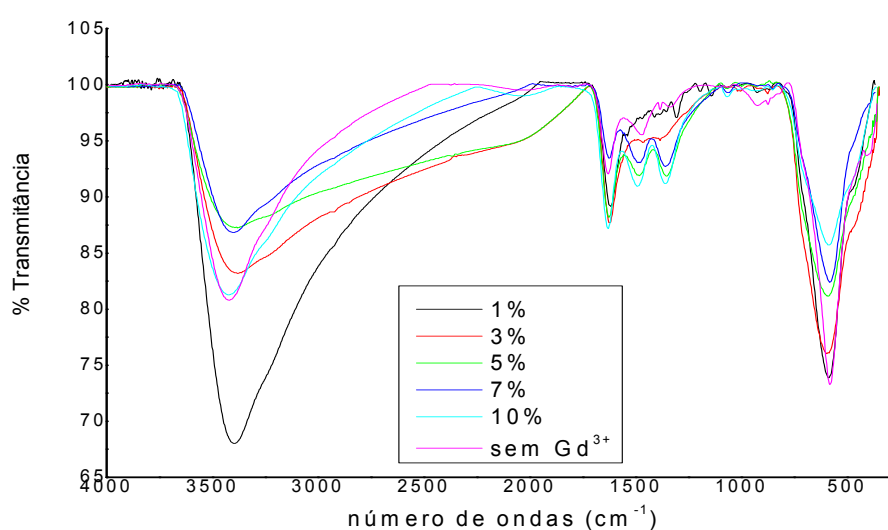


FIGURA 5.34 - Espectros de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de ferrita de manganês dopada com gadolínio

Na FIG. 5.35 são mostrados os difratogramas de raios-X das nanopartículas de ferrita de manganês dopadas com gadolínio e na TAB. 5.8 encontram-se as identificadas das fases e os valores 2θ dos picos correspondentes aos padrões JCPDS das ferritas de manganês.

A comparação entre os valores dos picos centrados em 2θ aos difratogramas da MnFe_2O_4 e $\text{MnFe}_2\text{O}_4:\text{Gd}^{3+}$ com os padrões JCPDS das fases identificadas na TAB. 5.8, mostraram que em ambas as composições de ferrita de manganês estudadas, identificou-se picos de difração característicos da fase majoritária com estrutura tipo espinélio MnFe_2O_4 (JCPDS 10.0319) e cúbica Gd_2O_3 (JCPDS 12.0797) [10].

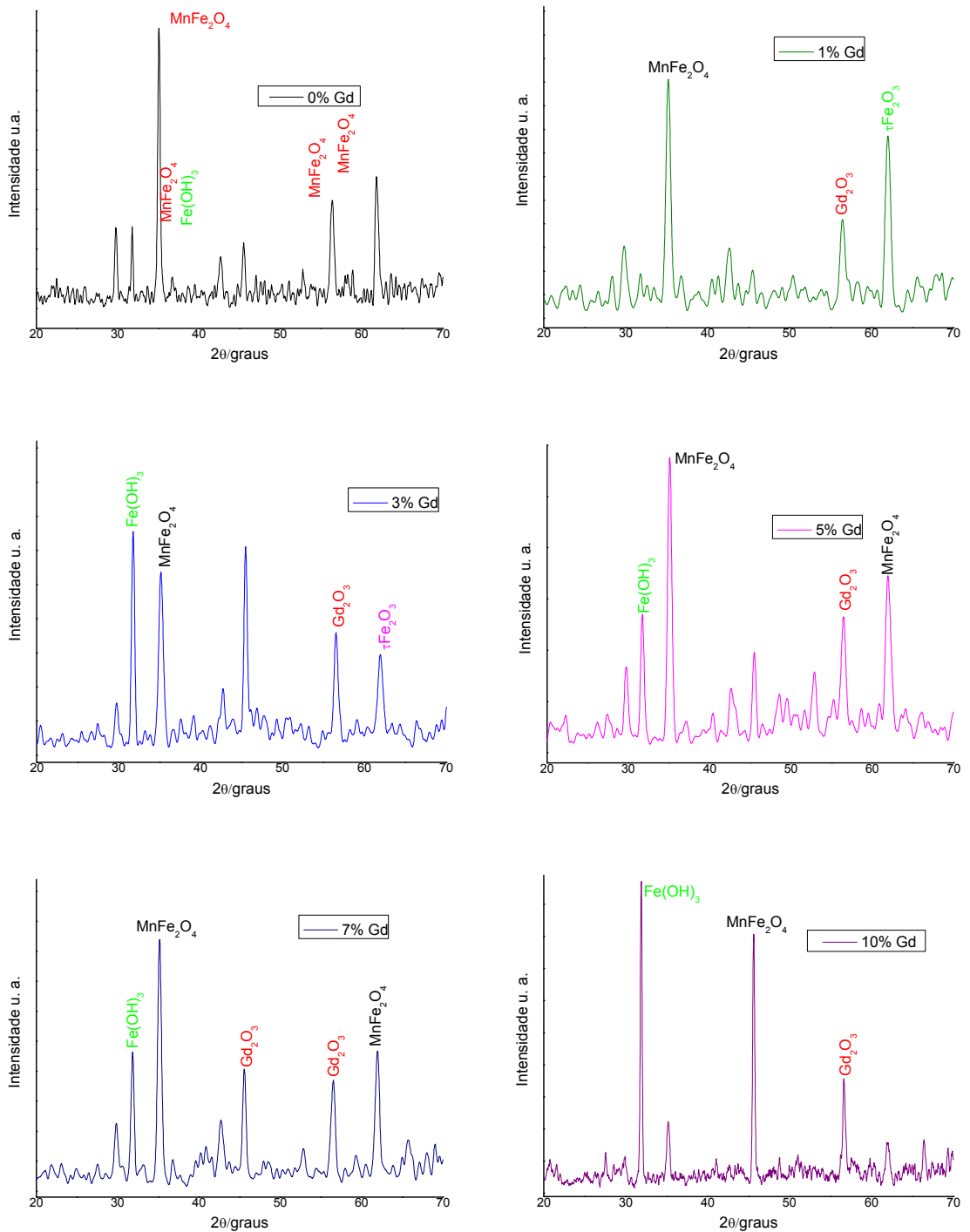


FIGURA 5.35- Difratoograma de raio X. da ferrita de manganês e das ferritas dopadas com Gd³⁺

Foram também encontrados picos de fases secundárias como α FeOOH, τ Fe₂O₃, Fe(OH)₃ e em menor proporção α FeOOH e Fe(OH)₃. Este resultado corrobora com os dados de infravermelho onde estiramentos atribuídos

a ν Fe-O-H foram encontradas. Os difratogramas foram refinados pelo método dos mínimos quadrados e foi então calculado o diâmetro médio para todas as dopagens de Gd^{3+} que estão na TAB. 5.9 [3]. Estes resultados mostraram que o diâmetro médio do cristalito não sofre grandes alterações para as amostras dopadas sendo estes maiores que o da ferrita pura.

TABELA 5.8 - Valores de 2θ dos picos mais significativos dos padrões JCPDS das fases identificadas nas amostras estudadas

α FeOOH (2θ /graus) JCPDS29713	τ Fe ₂ O ₃ (2θ /graus) JCPDS391346	Fe(OH) ₃ (2θ /graus) JCPDS22346	MnFe ₂ O ₄ (2θ /graus) JCPDS100319	Gd ₂ O ₃ (2θ /graus) JCPDS12797
17,80	30,24	18,47	27,90	28,85
21,22	35,63	30,81	29,45	33,37
26,32	43,28	35,02	29,90	47,82
33,24	53,73	40,99	35,20	56,70
34,70	57,27	43,04	42,60	
36,06	62,93	52,55	42,70	
36,65	90,23	57,56	52,95	
39,98		62,73	56,25	
41,19			56,45	
53,24			61,75	
59,02				

TABELA 5.9 - Diâmetros médios para as nanopartículas de ferrita de manganês dopadas com Gd^{3+} obtidos pela equação de Scherrer

Dopagem % molar de Gd^{3+}	Diâmetro médio (nm)
0	40
1	40
3	43
5	42
7	41
10	48

Na FIG. 5.36 apresentam-se as curvas de TGA e DTGA das ferritas dopadas com gadolínio onde todas as partículas obtidas apresentam 3 eventos de decomposição térmica. No primeiro evento, observado no intervalo de temperatura (33 a 165°C) foram observadas as perdas de massa pela desidratação das amostras. No segundo evento que vai de 110 a 774°C, provavelmente atribuído a transformações de hidróxidos em ferrita, com perdas de massa de 7, 2, 2, 3, 4 e 3 para as mostras com 0, 1, 3, 5, 7 e 10% molar de Gd^{3+} , respectivamente. E o terceiro evento (729 a 1355 °C) foi atribuído a fusão do NaCl. A perda total de massa é de 34, 19, 28, 28, 29 e 55%.

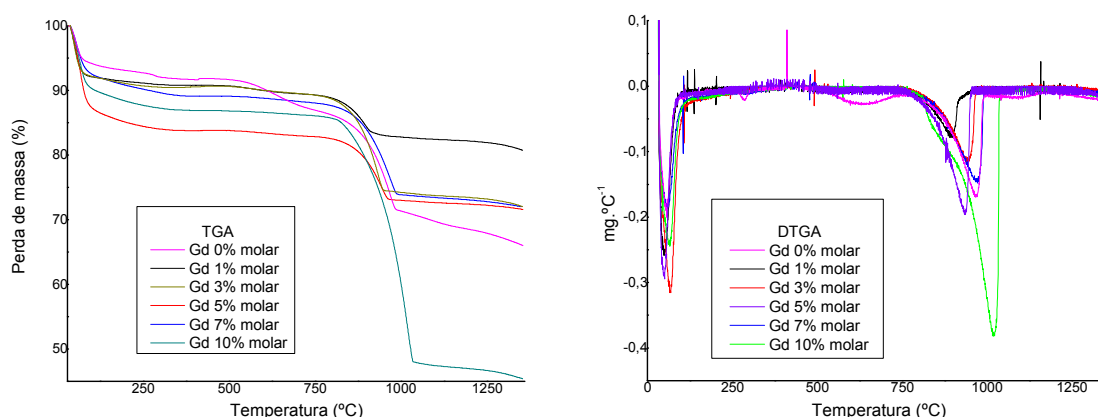


FIGURA 3.36 – Curvas de TGA e DTGA para as partículas magnéticas dopadas com gadolínio

O gráfico representado na FIG. 5.37 mostra as curvas de magnetização variando-se a % de Gd^{3+} nas nanopartículas, obtidas a partir da precipitação com hidróxido de sódio 5 mol.L^{-1} , em pH 12 e com tempo de aquecimento de 1 hora.

De acordo com os dados de magnetização obtidos para a partícula $MnFe_2O_4:Gd^{3+}$ observa-se que não há histerese corroborando com um comportamento superparamagnético. Uma exceção foi obtida para a amostra 10% Gd^{3+} , que apresentou comportamento ferrimagnético, onde observou-se magnetização remanescente (M_r) e coercividade (H_c) [7].

Na TAB. 5.10 apresentam-se os valores de magnetização obtidos a partir da FIG. 5.37. Observa-se que a dopagem do Gd^{3+} contribuiu para um aumento na magnetização de saturação. Mesmo assim, a dopagem em 7% é a

que apresentou maior valor de M_s entre os materiais com valores maiores por uma unidade do referente ao material não dopado.

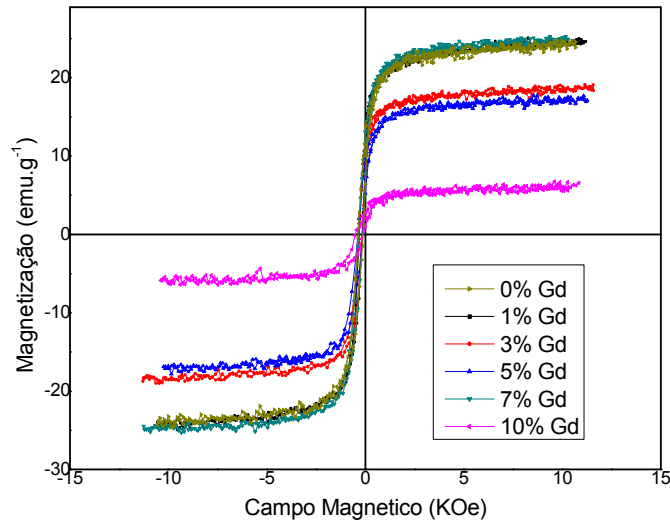


FIGURA 5.37 - Curvas de Magnetização para as partículas magnéticas variando-se a % de Gadolínio

TABELA 5.10 - Dados de magnetização variando a % de Gadolínio

Amostras	M_{10KOe} (emu.g^{-1})	M_s (emu.g^{-1})	Resposta Magnética ao imã
0% Gd^{3+}	24,60	24,71	Magnético
1% Gd^{3+}	24,13	25,15	Magnético
3% Gd^{3+}	18,22	19,11	Magnético
5% Gd^{3+}	17,11	17,70	Magnético
7% Gd^{3+}	25,03	25,32	Magnético
10% Gd^{3+}	6,07	6,75	Pouco Magnético

5.2 Recobrimento das nanopartículas magnéticas com quitosana

Foram escolhidas duas das amostras estudadas no desenvolvimento desse trabalho para serem recobertas com quitosana, um polímero verde, biocompatível. O critério utilizado para esta escolha foi a melhor resposta magnética ao campo. Com base neste critério o recobrimento das nanopartículas

magnéticas foi feito somente em nas amostras (2 e a 16, TAB. 4.2), ou seja a 0% Gd e a 7% Gd, pois foram as que apresentaram melhores magnetizações.

Observou-se que, os materiais obtidos após revestimento possuíam aspectos tais como, cor marrom escuro, e comportamento magnético intenso na presença de um ímã forte, permanecendo com as características do material sem recobrimento.

Na FIG. 5.38 apresentam-se os espectros de absorção na região do infravermelho das partículas recobertas com quitosana. Os espectros mostraram bandas largas e intensas atribuídas ao estiramento ν_{O-H} na região de 3430 cm^{-1} , alguns picos específicos da quitosana referentes a grupamentos amidas: amida I ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$), amida II ($\sim 1585\text{ cm}^{-1}$), e amida III ($\sim 1320\text{ cm}^{-1}$) [11]. As bandas em 880 cm^{-1} foram atribuídas as vibrações angulares Fe-O-H na αFeOOH típica da fase goethita [6]. As bandas em 580 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento $\nu_{1\text{Mo-O-Mt}}$.

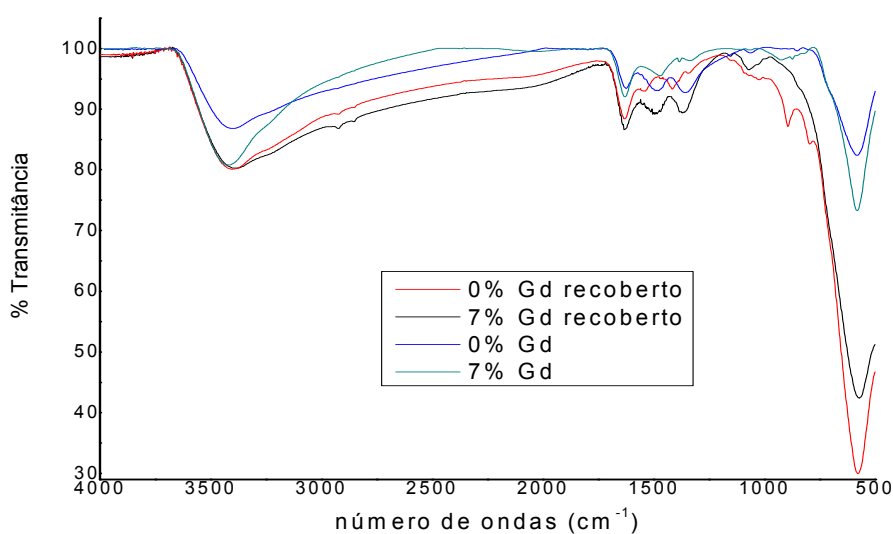


FIGURA 5.38 - Espectros de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de ferrita de manganês recobertas e não recobertas

Na FIG. 5.39 são mostrados os difratogramas de raio X das nanopartículas de ferrita de manganês com e sem dopagem de gadolínio, recobertas com quitosana.

A comparação entre os valores dos picos centrados em 2θ aos difratogramas da MnFe_2O_4 com os padrões JCPDS das fases identificadas na TAB. 5.1, identificou-se picos de difração característicos da fase majoritária com

estrutura tipo espinélio MnFe_2O_4 (JCPDS 10.0319). Foram também encontrados picos de fases secundárias como αFeOOH , $\tau\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

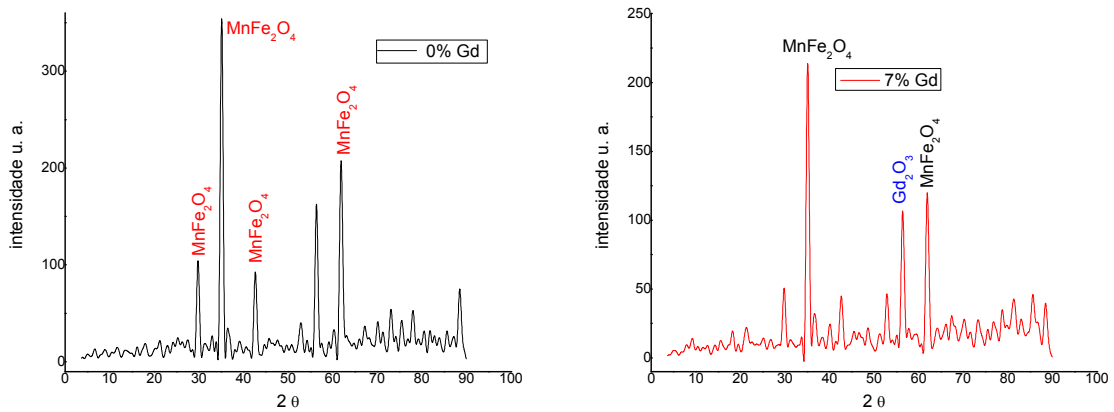


FIGURA 5.39- Difratograma de raio X da ferrita de manganês 0 e 7% dopagem com Gd^{3+} , recobertas com quitosana

Foi possível calcular o diâmetro médio do cristalito utilizando-se a fórmula 4.4. Onde os valores encontrados foram 44 e 42 nm para a ferrita de manganês dopada com 0% e 7% Gd^{3+} e recoberta com quitosana, respectivamente.

Na FIG. 5.40 estão apresentadas as curvas de TGA e DTGA das ferritas de manganês dopadas com 0 e 7% de Gd^{3+} e recobertas com quitosana. Elas apresentaram dois eventos, onde o primeiro vai de 33 a 178°C e é atribuído a desidratação e um segundo evento no intervalo de temperatura entre (170 a 500°C) atribuído a degradação da quitosana [12]. Com perda total de massa de 16 e 9% para 7% e 0%, respectivamente.

As curvas de magnetização das nanopartículas recobertas estão representadas na FIG. 5.41. De acordo com estes dados de magnetização obtidos observa-se que não há histerese para as partículas MnFe_2O_4 revestidas corroborando com um comportamento superparamagnético [7].

Na TAB. 5.11 estão apresentados os valores de magnetização das amostras, obtidos a partir destas curvas e que mostram que o recobrimento com o biopolímero quitosana, influenciou na magnetização, aumentando significativamente a magnetização quando comparadas as partículas magnéticas sem recobrimento (TAB. 5.10).

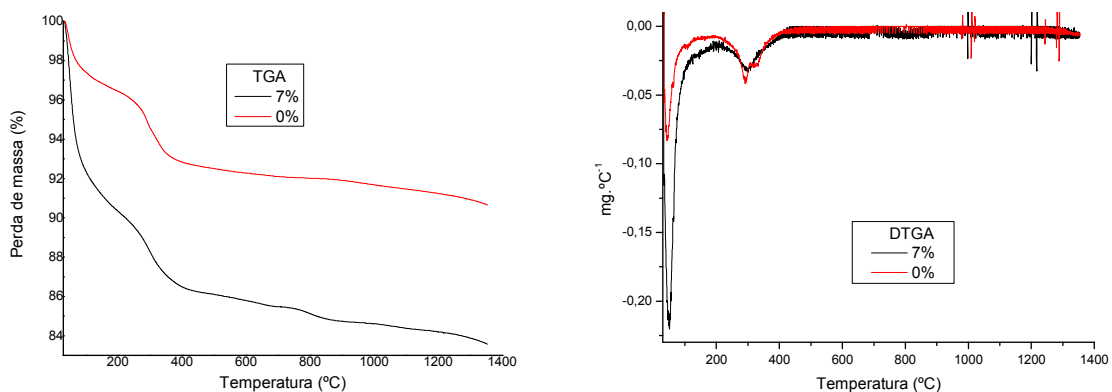


FIGURA 5.40 – Curvas de TGA e DTGA para as amostras recobertas com quitosana

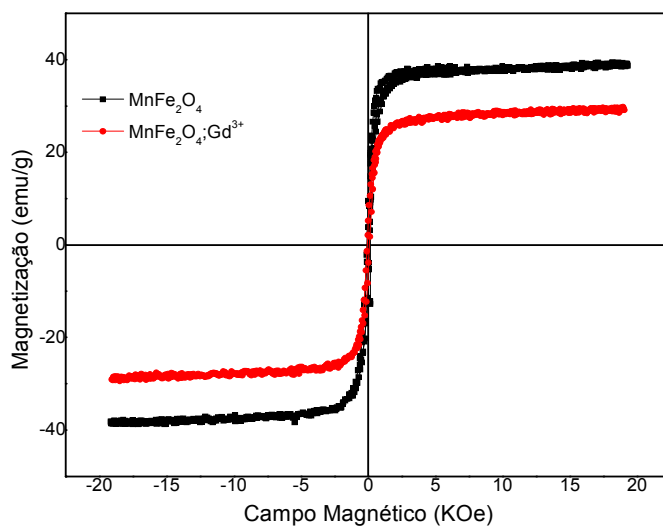


FIGURA 5.41 - Curvas de Magnetização para amostras recobertas com quitosana

TABELA 5.11 - Dados de magnetização para amostras recobertas de quitosana

Amostras	M _{10kOe} (emu g ⁻¹)	M _s (emu g ⁻¹)	Resposta Magnética ao imã
0% Gd ³⁺	38,5	39,38	Magnético
7% Gd ³⁺	28,01	29,74	Magnético

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KIM, Y; et al. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. **Phys. B**, v. 337, p. 42-51, 2003.
- 2 SUGIMOTO, T., et al. Synthesis of uniform cobalt ferrite particles from a highly condensed suspension of $\beta\text{-FeOOH}$ and $\beta\text{-Co(OH)}_2$ particles. **Power Technol.**, v.96, p.23-25, 1998.
- 3 CULLITY, B. D. **Elements of X-rays diffraction**. Addison Wesley Publishing Company, 1972.
- 4 CAMILO, R.L. Síntese e caracterização de nanopartículas **magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso com material híbrido e nanotecnologia**. 2006, 187p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
- 5 WALDRON, R.D. **Infrared spectra of ferrites**. Physical Review, v. 99, p. 1727-1735, 1955
- 6 RUAN, H.D.; FROST, R.L.; KLOPROGGE, J.T.; DUONG, L. **Infrared Spectroscopy Of Goethite Dehydroxylation. II. Effect Of Aluminium Substitution On The Behavior Of Hydroxyl Units**. Spectrochimica Acta Part A, V. 58, P. 479-491, 2002.
- 7 BATISTELA, N.J.; CARLSON, R.; SADOWSKI, N.; LEITE, J.V.; Caracterização magnética de lâminas de aço silício e avaliação das perdas no ferro sob vários regimes de indução, **Sba Controle & Automação**, v.13, p. 2, 2002.
- 8 MORAIS, P.C., et al, Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. **J. Magn. Mater.**, v. 225, p. 37-40, 2001.
- 9 KIM, S.H.; et al, Synthesis of nanoporous metal oxide particles by a new inorganic matrix spray pyrolysis method. **Chem. Mater.**, v. 14, p. 2889-2899, 2002.
- 10 ZHITOMIRSKY, I.; PETRIC, A. Electrolytic deposition of Gd_2O_3 and organoceramic composite. **Materials Letters**, v. 42(5), p. 273-279, 2000.
- 11 SANTOS, J.E.; SOARES, J.P.; DOCKAL, E.R.; CAMPANA FILHO, S.P.; CAVALHEIRO, E.T.G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 13, p. 242, 2003.
- 12 TONHI, E.; PLEPIS, A.M.G., Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosana. **QUÍM. NOVA**. v. 25(6a), 2002

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho apresenta-se dados experimentais da obtenção de ferrita de manganês e ferrita de manganês dopadas com Eu^{3+} e Gd^{3+} , segundo um estudo criterioso fundamentado na variação dos parâmetros de síntese do núcleo magnético e do recobrimento das partículas com um biopolímero, a quitosana, cuja função é proteger as partículas e ao mesmo tempo tratando a superfície para funcionalizações.

O estudo da influência do pH final da reação de coprecipitação para os pH de 11, 12 e 13, com solução de NaOH, indicou que os precipitados com as características desejadas, tais como pureza, magnetização e cristalinidade, foram obtidos em pH 12, os produtos secundários de reação tais como hidróxidos e oxihidróxidos tiveram a formação suprimida.

Do estudo do tipo de base e da concentração desta, concluiu-se que a escolha da base é um fator importante na formação das espécies formadas. Bases fracas favorecem a formação de outras espécies que influenciam na magnetização do material. O hidróxido de sódio foi o que produziu espécies mais cristalinas e magnéticas. Quanto a sua concentração o NaOH em concentração molar igual a 5 é o que gera melhores produtos.

O aumento do tempo de digestão, parâmetro importante na síntese do MnFe_2O_4 , ocasionou uma diminuição na magnetização das partículas. O tempo de 1 hora mostrou-se o ideal para esta metodologia.

O estudo da Influência da adição do surfactante Tween 80 no processo de precipitação mostrou que uma redução de 32% no tamanho do cristalito da ferrita de manganês foi obtida, mas esse procedimento aumentou a formação de outras espécies não magnéticas as quais diminuíram drasticamente a magnetização do material (97,8%).

No estudo da dopagem da ferrita de manganês com európio não foi possível observar as propriedades luminescentes do material obtido e um aumento no tamanho do cristalito associado a uma perda na magnetização e presença de coercividade no material foram registrados.

No estudo da dopagem da ferrita de manganês com gadolínio observou-se a formação de uma outra fase nas partículas a 10% Gd^{3+} e que a percentagem de 7% Gd^{3+} foi onde se obteve maior cristalinidade e resposta magnética. A dopagem 10% Gd^{3+} leva a formação de um material magnético que tem coercividade

E a partir desses estudos concluiu-se que para o recobrimento com a quitosana dever-se-ia utilizar as amostras 0% e 7% Gd^{3+} , para recobrir com o biopolímero.

Os grupos amida devido à presença da quitosana foram identificados nos espectros de infravermelho, confirmando o recobrimento das partículas.

Um aumento menor do que 10% foi observado para as partículas revestidas de 39 para 42nm (0% Gd^{3+}) e 41 para 44nm (7% Gd^{3+}).

A resposta magnética ao campo dos materiais obtidos foram aumentadas em 57% para a ferrita de manganês (0% Gd^{3+}) e em 12,4% para a ferrita dopada (7% Gd^{3+}).

Neste estudo todas as partículas obtidas pelo método de coprecipitação foram consideradas nanopartículas ($\phi \ll 100nm$).

PROPOSTAS FUTURAS

Como proposta para dar continuidade ao trabalho pretende-se:

1. Fazer testes de retenção de proteínas, utilizando-se proteínas marcadas com traçadores radioativos. Este método faz a determinação indireta da qualidade de proteína adsorvida e/ou ligada ao material, utilizando-se um contador gama para medida da radiação.
2. Serão avaliadas, a capacidade e a cinética de adsorção da BSA neste material.
3. Utilizar as nanopartículas magnéticas estudadas para aplicação em outras áreas da biotecnologia.