

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULHO DE MESQUITA
FILHO” - UNESP**

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Murillo Longo Martins

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS DE MANGANÊS E ZINCO
VISANDO APLICAÇÃO COMO AGENTE DE CONTRASTE EM DIAGNÓSTICO
MÉDICO (BIOSUSCEPTOMETRIA DE CORRENTE ALTERNADA)**

Botucatu

2011

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULHO DE MESQUITA
FILHO” - UNESP**

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Murillo Longo Martins

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS DE MANGANÊS E ZINCO
VISANDO APLICAÇÃO COMO AGENTE DE CONTRASTE EM DIAGNÓSTICO
MÉDICO (BIOSUSCEPTOMETRIA DE CORRENTE ALTERNADA)**

**Dissertação apresentada ao Programa
Interunidades de Pós-graduação em
Ciência e Tecnologia de Materiais da
UNESP como requisito para obtenção do
título de Mestre em Ciência e Tecnologia
dos Materiais**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki

Co-Orientador: Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho

Botucatu

2011

Martins, Murillo Longo.

Síntese e caracterização de ferritas de manganês e zinco visando aplicação como agente de contraste em diagnóstico médico (Biosusceptometria de Corrente Alternada)/Murillo Longo Martins, 2011. 159 f. Il.

Orientador: Margarida Juri Saeki

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências, Botucatu, 2011

1. Ferritas de manganês e zinco. 2. Método dos precursores poliméricos. 3. Método de Rietveld. 4. Biosusceptometria de corrente alternada. I. Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências. II. Título

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MURILLO LONGO MARTINS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 24 dias do mês de janeiro do ano de 2011, às 14:00 horas, no(a) Instituto de Biociências - UNESP - Botucatu, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI do(a) Departamento de Química / Instituto de Biociências de Botucatu, Prof. Dr. LUIS GALLEGO MARTINEZ do(a) Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais / Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Ipen, Prof. Dr. ANDRIS FIGUEIROA BAKUZIS do(a) Instituto de Matemática e Física / Universidade Federal de Goiás, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MURILLO LONGO MARTINS, intitulado "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS DE MANGANÊS E ZINCO VISANDO APLICAÇÃO COMO AGENTE DE CONTRASTE EM DIAGNOSTICO MÉDICO (BIOSUSCEPTOMETRIA DE CORRENTE ALTERNADA)". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI



Prof. Dr. LUIS GALLEGO MARTINEZ



Prof. Dr. ANDRIS FIGUEIROA BAKUZIS



**Dedico aos meus pais Luiz e Janet e
aos meus irmãos Felipe e Kamila**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por cada momento de alegria ao longo deste trabalho e também por cada dificuldade encontrada ao longo deste caminho, pois estas me ensinaram a valorizar as glórias alcançadas.

Agradeço aos meus pais pelo carinho, amor e zelo e aos meus irmãos pela amizade, confiança e por fazerem da minha admiração e saudade a grande motivação para seguir em frente.

A todos os funcionários, estudantes e professores do Departamento de Química e Bioquímica da UNESP, campus de Botucatu, por cada sorriso, cada conselho e cada segundo que estive na companhia de todos.

Ao Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro da Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul (UEMS)

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho da Faculdade de Ciências da UNESP, campus de Bauru e ao Dr. Wilson A. Ortiz (Grupo de Supercondutividade e Magnetismo – Depto de Física – UFSCar) pelas contribuições nas análises de propriedades magnéticas realizadas.

Ao Prof. Dr. Pedro de Magalhães Padilha do Instituto de Biociências de Botucatu pela contribuição nos testes de dissolução dos metais.

Ao Prof. Dr. José Pedro Serra Valente do Instituto de Biociências de Botucatu pelo apoio em diversos momentos do trabalho.

Ao Prof. Dr. José Ricardo de Arruda Miranda do Instituto de Biociências de Botucatu pelo auxílio nas medidas com a técnica de BAC.

Aos Professores Dr. Valter Ussui e Dr. Nelson Batista de Lima do IPEN – São Paulo pela ajuda com medidas de difração de raios X.

Ao Prof. Dr. Arioaldo de Oliveira Florentino (*in memorian*) pela oportunidade e motivação para o início do projeto.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa concedida.

Finalmente, à Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki a quem serei eternamente grato, não apenas pela orientação, mas também pela amizade, compreensão e paciência.

"Nenhuma batalha jamais foi ganha sem o poder do entusiasmo"
(John Lord O Brian)

Martins, M. L. “**Síntese e caracterização de ferritas de manganês e zinco visando aplicação como agente de contraste em diagnóstico médico (Biosusceptometria de Corrente Alternada)**”. 2010. 159f. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Botucatu 2010.

Resumo

Para o aprimoramento de técnicas de diagnóstico e tratamentos de doenças o desenvolvimento de materiais magnéticos é de primordial importância. Neste trabalho as ferritas de manganês e zinco de fórmula geral $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, onde x assume os valores entre 0,15 e 0,30, foram preparadas pelo método dos precursores poliméricos e caracterizadas por: análises térmicas [termogravimetria associada com análise térmica diferencial (TG/DTA)], análise composicional semi-quantitativa por energia dispersiva de raios X (EDX), difratometria de raios X (DRX), refinamento estrutural (Método de Rietveld), adsorção de N_2 a 77K (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica, espectroscopia de absorção atômica (testes de lixiviação) e medidas de susceptibilidade e permeabilidade magnética. As amostras de ferritas foram também revestidas com quitosana e analisadas com algumas dessas técnicas. Os materiais foram desenvolvidos com o objetivo de utilizá-los como rastreador em biosusceptometria de corrente alternada (BAC), um método de diagnóstico.

O método de síntese empregado proporcionou materiais monofásicos em ferrita com baixa porosidade e área superficial. Os materiais apresentaram baixa lixiviação de metais em soluções que simulam os meios fisiológicos do trato gastrointestinal. O revestimento com quitosana foi eficiente suprimindo a dissolução de metais em meios com pHs 7,5 e 6,8. Em pH 1,2, o revestimento se mostrou menos eficiente, porém, ainda assim foi capaz de reduzir a dissolução das espécies que constituem a ferrita. Quanto ao comportamento magnético, as amostras apresentaram magnetizações satisfatórias em 10K e em temperatura ambiente. A amostra contendo zinco a $x=0,15$ apresentou a mais alta saturação magnética em temperatura ambiente e foi utilizada em um teste com a técnica de BAC apresentando resultados satisfatórios.

Palavras chaves: Ferritas de manganês e zinco, Método dos precursores poliméricos, Método de Rietveld, Biosusceptometria de corrente alternada.

Martins, M. L. “**Synthesis and characterization of manganese and zinc ferrites to be applied as contrast agent in medical diagnosis (Alternated Current Biosusceptometry)**”. 2010. 159f. Dissertation (Graduate Program in Materials Science and Technology). UNESP, Botucatu 2010.

Abstract

The development of magnetic materials is of primary importance for the improvement of diagnostic techniques and treatments of diseases. In this work, the manganese and zinc ferrites with general formula of $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, and $0.15 \leq x \leq 0.30$, was prepared by polymeric precursor method and characterized by the physical techniques as: thermal analysis [thermogravimetry and differential thermal analysis (TG/DTA)], semi-quantitative analysis of the composition by energy dispersive X ray (EDX), X ray diffractometry (XRD), structural refinement (Rietveld Method), N_2 adsorption analysis at 77K (BET), scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy, atomic absorption spectroscopy (lixiviation test) and magnetic susceptibility and permeability measurements. Chitosan coated samples were also prepared which were analyzed by some of those techniques. The materials were developed to be used as a tracer in the alternating current biosusceptometry (ACB), a diagnostic method.

The employed synthesis method provided monophasic samples of ferrites with low porosity and surface area. The materials showed low metal solubility in the media that simulate gastrointestinal tract solutions. The chitosan coating was efficient to suppress the metal dissolution in solutions with pHs 7.5 and 6.8. In pH=1.2 medium, the coating was not efficient, but still reduced the dissolution of ferrite components. The magnetic measurements showed that the samples have satisfactory magnetizations at 10K and room temperature. The sample with $x=0.15$ exhibited the highest magnetic saturation at room temperature and it was applied in an ACB technique which showed satisfactory results.

Key words: Manganese and zinc ferrites, Polymeric precursor method, Rietveld Method, Alternated current biosusceptometry (ACB)

Lista de Figuras

Figura	Pg.
Figura 1.1. Estrutura do polímero quitosana (GURNY et al., 1998)	29
Figura 2.1. Estrutura do espinélio com metade dos sítios A e B sendo mostrados. Adaptado de trabalho de Zhang et al. (1998)	30
Figura 2.2. Processo de formação de quelatos e reação de polimerização que ocorrem durante a síntese do precursor polimérico.....	32
Figura 2.3. Variação do fator de espalhamento (f) dos elementos Fe e Mn em função de $\text{sen}\theta/\lambda$ quando é utilizada a radiação $K\alpha$ do cobre.....	37
Figura 2.4. Variação do fator de espalhamento (f) dos elementos Fe e Mn em função de $\text{sen}\theta/\lambda$ quando é utilizada radiação com comprimento de onda próximo da borda do Fe.	38
Figura 2.5. Dois exemplos de magnetização espontânea em função da Temperatura. Em (a) o campo molecular nos momentos do sítio A são menores do que aqueles para o sítio B. Em (b) o campo em A é mais forte.....	43
Figura 2.6. Magnetização resultante para vários valores de $M_A(0)/M_B(0)$. Nas curvas a, b e c $M_A(0)/M_B(0) < 1$ e nas curvas e, f e g $M_A(0)/M_B(0) > 1$	44
Figura 2.7. Estágios da magnetização de uma amostra contendo vários domínios (GOLDMAN, 2006).....	44
Figura 2.8. Curva de Histerese formada pela magnetização nos 1° e 3° quadrantes e desmagnetização nos 2° e 4° quadrantes de um material magnético por um campo magnético H. Adaptado do trabalho de Goldman (2006).....	45
Figura 4.1. Solução de quitosana filtrada a vácuo em placa porosa.....	51
Figura 4.2. Solução de quitosana contendo ferrita.....	51
Figura 4.3. Sistema utilizado para os testes com BAC.....	54
Figura 4.4. Esboço do experimento preparado com o objetivo de comparar a resposta do sensor quando da aproximação transversal de cada uma das amostras.....	55
Figura 4.5. Esboço do experimento preparado com o objetivo de comparar a resposta do sensor quando da movimentação axial de cada uma das amostras.....	55
Figura 4.6. Imagens dos pontos de medida marcados no rato (a) e um esquema destes pontos mostrados na forma de desenho (b).....	56
Figura 5.1. Curvas de Termogravimetria (TG) das resinas precursoras de ferritas de manganês e zinco com diferentes composições e tratadas a 100°C.....	58
Figura 5.2. Curvas de Termogravimetria Diferencial (dTG) de resinas precursoras de ferritas de manganês e zinco com diferentes composições e tratadas a 100°C.....	59

Figura 5.3. Curvas de Análise Térmica Diferencial (DTA) de resinas precursoras de ferritas de manganês e zinco com diferentes composições e tratadas a 100°C.....	61
Figura 5.4. Difratoogramas das amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ tratadas a 400°C coletados em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.....	63
Figura 5.5. Difratoogramas das amostras de $M_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ tratadas a 700°C coletados em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu. A amostra F25-700-2 foi feita com uso de monocromador.....	64
Figura 5.6. Difratoograma da amostra F-25-700-2 tratada a 700°C coletado em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu utilizando um monocromador	65
Figura 5.7. Difratoogramas das amostras de $M_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ tratadas a 1100°C coletados em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.	66
Figura 5.8. Variação do Parâmetro de Rede da fase espinélio em função da temperatura de tratamento.....	68
Figura 5.9. Difratoograma obtido no intervalo de $20^\circ < 2\theta < 40^\circ$ para amostra tratada a 1200°C por 12 h. As setas indicam os picos referentes à hematita.....	75
Figura 5.10. Difratoogramas das amostras tratadas a 1100°C por 12 h. As setas indicam os picos característicos mais importantes da hematita.....	76
Figura 5.11. Difratoogramas das amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ tratadas a 1100°C por 24 h. As setas indicam os picos característicos mais importantes da hematita.....	79
Figura 5.12. Influência dos tratamentos térmicos nos parâmetros de rede das ferritas de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$	81
Figura 5.13. Valores de A-O (a) e B-O (b) em função dos tratamentos térmicos realizados.....	82
Figura 5.14. Valores de O-B-O(1) (a) e O-B-O(2) (b) em função do tratamento térmico realizado.....	83
Figura 5.15. Isotermas de adsorção de N_2 a 77K sobre amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 400°C.....	84
Figura 5.16. Isotermas de adsorção de N_2 a 77K sobre amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 700°C.....	85
Figura 5.17. Isotermas de adsorção de N_2 a 77K sobre amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C.....	85
Figura 5.18. Comparação entre a dependência da largura à meia altura (FWHM) e área superficial das amostras tratadas a 400°C com a composição em zinco.....	87
Figura 5.19. Distribuição de tamanho médio de poros das amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, calcinadas 400°C.....	88

Figura 5.20. Distribuição de tamanho médio de poros das amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, calcinadas 700°C.....	89
Figura 5.21. Distribuição de tamanho médio de poros das amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, calcinadas 1100°C.....	89
Figura 5.22. Micrografias das amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 400°C com as seguintes composições (x): a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30.....	91
Figura 5.23. Micrografias das amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 700°C, com as seguintes composições (x): a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30.....	92
Figura 5.24. Micrografias referentes às amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C, com os seguintes valores de x: a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30.....	93
Figura 5.25. Imagens das microesferas de quitosana obtidas pelo método de atomização e coagulação, obtidas num microscópio ótico com aumento de 50 vezes.....	94
Figura 5.26. Distribuição de tamanho das microesferas de quitosana (média de 13 imagens obtidas com aumento de 50 vezes).....	95
Figura 5.27. Imagens das microesferas de quitosana obtidas com aumento de 500 vezes	96
Figura 5.28. Grão de ferrita revestido com quitosana.....	97
Figura 5.29 Curvas ZFC/FC com campo de 100 Oe para as amostras (a) comercial e (b) F15-1100-24.....	98
Figura 5.30. Curvas $MvsT$ das amostras F15-1100-2 (a), F20-1100-24 (b), F25-1100-24 (c), F30-1100-24 (d) e comercial (e).....	99
Figura 5.31. Curvas $MvsT$ das amostras F15-1100-2R (a), F20-1100-24R (b), F25-1100-24R (c) e F30-1100-24R (d).....	100
Figura 5.33. curvas $MvsH$ das amostras não revestidas com quitosana sob temperatura de 10K. Os detalhes mostram a região da origem do gráfico.....	101
Figura 5.33. Curva $MvsH$ referente à amostra comercial.....	102
Figura 5.34. Curvas $MvsH$ das amostras revestidas com quitosana sob temperatura de 10K.....	103
Figura 5.35. curvas $MvsH$ das amostras não revestidas com quitosana sob temperatura de 300K. Os detalhes mostram a região da origem do gráfico.....	104
Figura 5.36. Curva $MvsH$ referente à amostra comercial em 300K.....	105
Figura 5.37. Curvas $MvsH$ das amostras revestidas com quitosana sob temperatura de 300K.....	106
Figura 5.38. Evolução da lixiviação do ferro em meios com pH 7,5 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C, revestidas e não revestidas, com os seguintes	108

valores de x: a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30.....	
Figura 5.39. Evolução da lixiviação do manganês em meios com pH 7,5 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C, revestidas e não revestidas, com os seguintes valores de x: a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30.....	109
Figura 5.40. Evolução da lixiviação do zinco em meios com pH 7,5 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C, revestidas e não revestidas, com os seguintes valores de x: a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30.....	110
Figura 5.41. Evolução da lixiviação do ferro em meios com pH 6,8 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C, revestidas e não revestidas, com os seguintes valores de x: a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30.....	115
Figura 5.42. Evolução da lixiviação do manganês em meios com pH 6,8 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C, revestidas e não revestidas, com os seguintes valores de x: a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30.....	116
Figura 5.43. Evolução da lixiviação do zinco em meios com pH 6,8 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C, revestidas e não revestidas, com os seguintes valores de x: a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30.....	117
Figura 5.44. Evolução da lixiviação do ferro em meios com pH 1,2 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C, revestidas e não revestidas, com os seguintes valores de x: a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30.....	118
Figura 5.45. Evolução da lixiviação do manganês em meios com pH 1,2 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C, revestidas e não revestidas, com os seguintes valores de x: a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30.....	119
Figura 5.46. Evolução da lixiviação do zinco em meios com pH 1,2 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C, revestidas e não revestidas, com os seguintes valores de x: a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30.....	121
Figura 5.47. Resposta do sensor, utilizando a técnica de BAC, durante o deslocamento perpendicular, ao eixo do sensor, das amostras magnéticas cujo centro da trajetória estava a 2cm (a) e 3cm (b) do sensor.....	123
Figura 5.48. . Resposta do sensor, utilizando a técnica de BAC, durante o deslocamento axial, ao eixo do sensor, das amostras magnéticas.....	124
Figura 5.49. Curvas referentes aos sinais captados nos diferentes pontos marcados no animal (rato) ao longo de um período de 6 horas (300 minutos) após a ingestão da refeição contendo ração e ferrita.....	125

Lista de Tabelas

Tabela	Pg.
Tabela 5.1. Dados obtidos na análise semi-quantitativa por EDX para as amostras de ferrita de manganês e zinco de fórmula geral $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, onde $0,15 < x < 0,30$ e também para a amostra comercial.....	62
Tabela 5.2. Resultados obtidos no refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, onde $0,15 < x < 0,30$	67
Tabela 5.3: Raio iônico (Å) em função dos estados de oxidação e números de coordenação (N) dos elementos que constituem a ferrita de manganês e zinco (WINTER, 2010).....	69
Tabela 5.4. Comprimentos das ligações entre os átomos do sítio A, átomos do sítio B e os átomos de oxigênio mais próximos (A-O e B-O), respectivamente, da fase de ferrita	70
Tabela 5.5. Resultados obtidos no refinamento estrutural pelo método de Rietveld da amostra F-25-400-2. Dados experimentais obtidos utilizando as propriedades de espalhamento anômalo do átomo de Mn.....	71
Tabela 5.6. Valores dos ângulos de ligação O-A-O e O-B-O para as amostras tratadas a 1100°C por 2h.....	73
Tabela 5.7. Resultados obtidos por refinamento estrutural com o método de Rietveld das amostras tratadas a 1100°C por 12 h.....	77
Tabela 5.8. Comprimentos das ligações (A-O) e (B-O) da ferrita $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ tratada a 1100°C por 12 h.....	78
Tabela 5.9. Valores dos ângulos de ligação (O-A-O) e (O-B-O) para as amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ tratadas a 1100°C por 12 h.....	78
Tabela 5.10. Resultados obtidos por refinamento estrutural com o método de Rietveld para as amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ tratadas a 1100°C por 24 h.....	80
Tabela 5.11. Comprimento das ligações entre os átomos do sítio A, átomos do sítio B e os átomos de oxigênio mais próximos (A-O e B-O), respectivamente, da fase de ferrita	82
Tabela 5.12. Valores dos ângulos entre átomos de oxigênio e átomos do tipo A (O-A-O) e entre átomos de oxigênio átomos do tipo B (O-B-O) para as amostras tratadas a 1100°C por 24 h.....	83
Tabela 5.13. Valores de área superficial (S_{BET}) para as amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a: a) 400°C; b) 700°C e c)1100°C.....	86
Tabela 5.14. Volume total de poros das amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, calcinadas a: a) 400°C; b) 700°C e c)1100°C.....	90
Tabela 5.15. Resultados obtidos através das curvas M_V sH sob 10K.....	103

Tabela 5.16 que mostra os resultados obtidos através das curvas $M_{vs}H$ sob 300K.....	106
Tabela 5.17. Concentração dos metais ao dissolver 600 mg L^{-1} do material.....	107
Tabela 5.18. Valores da quantidade dissolvida dos elementos que constituem a ferrita e quantidade da ferrita dissolvida por litro, para cada composição, em soluções com pHs: (a) 7,5; (b) 6,8 e (c) 1,2, após 48 h.....	111
Tabela 5.19. Possíveis compostos formados a partir da combinação de íons lixiviados das ferritas e ânions presentes nos meios de dissolução e as respectivas constantes de produto de solubilidade (K_{ps}) (LIDE, et al., 2005).....	112
Tabela 5.20. Concentrações solúveis de cada íon, para cada composto nos pHs 7,5 (a), 6,8 (b) e 1,2 (c).....	114
Tabela 5.21. Valores de ingestão diária de minerais recomendados pela ANVISA, segundo a Portaria n ° 33, de 13 de Janeiro de 1998 para diferentes grupos populacionais (ANVISA, 1998)	122

Lista de símbolos e abreviaturas

- χ^2 Aderência (índice que avalia a qualidade do ajuste no refinamento) dada como quociente de R_{wp} e R_{exp} ;
- (MR);
- μ_0 Permeabilidade magnética no vácuo;
- a Parâmetro de rede;
- ACB Alternating Current Biosusceptometry;
- ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- A-O Comprimento médio das ligações entre os átomos do sítio A e os átomos de oxigênio mais próximos;
- BAC Biosusceptometria de Corrente Alternada;
- BET Análise por adsorção de N_2 a 77K;
- $B_{j,A}(x_A)$ Função de Brillouin;
- B_{js} Deslocamento do átomo devido à vibração térmica;
- B-O Comprimento médio das ligações entre os átomos do sítio B e os átomos de oxigênio mais próximos;
- c/a Razão entre os parâmetros de rede de uma cela unitária romboédrica;
- df' e df'' Partes real e imaginária para a correção devido à dispersão ou espalhamento anômalo;
- DRX Difractometria de raios X;
- DTA Análise Térmica Diferencial;
- e Carga do elétron;
- EDX Energia Dispersiva de raios X;
- FC *Field Cooled*;
- ZFC *Zero Field Cooled*;
- dTG Análise Termogravimétrica Diferencial;
- F_{hkl} Fator de estrutura;

f_{jo}	Fator de espalhamento para um dado átomo;
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> ;
%F	Percentual mássico de fase;
g_e	Fator espectroscópico de “ <i>splitting</i> ”
g_j	Fator-g espectroscópico de Landé;
GSAS	<i>General Structure Analysis System</i> ;
H	Campo magnético;
H_{troca}	Hamiltoniano de troca;
I_{cal}	Intensidade integrada calculada em um pico de um difratograma;
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i> ;
I_o	Intensidade integrada observada em um pico de um difratograma;
J	Momento angular total;
J_{ij}	Constante de troca;
M	Massa da cela unitária em unidade de massa atômica;
m	Massa elementar do elétron;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura;
MR	Método de Rietveld;
O-A-O	Ângulo entre átomos de oxigênio ligados ao sítio A;
O-B-O	Ângulo entre átomos de oxigênio ligados ao sítio B;
$R(F^2)$	Índice de Bragg;
R_{exp}	Índice que indica a qualidade do modelo (estrutura cristalina) escolhido para refinar
R_{wp}	Índice que indica a convergência do Refinamento Estrutural (MR);
S_p	Fator de escala;
STA	Análise Térmica Simultânea;
S_y ,	Resíduo (MR);
T_c	Temperatura de Curie;

TG	Análise Termogravimétrica;
USP	<i>United States Pharmacopeia</i> ;
V	Volume da cela unitária;
W_p	Fração em peso de uma certa fase sólida na amostra;
y_{ci}	Intensidade do i-ésimo ponto calculado em um difratograma;
y_{oi}	Intensidade do i-ésimo ponto medido em um difratograma;
Z_{AB}	Número de átomos vizinhos não similares (sítios diferentes);
μ_B	Magnéton de Bohr;
μ_l	Momento magnético angular;
μ_{lz}	Momento magnético angular em uma direção “z”;
μ_s	Momento magnético de spin;
μ_{sz}	Momento magnético de spin em uma direção “z”
ρ	Densidade;
χ_m	Suscetibilidade magnética e é um número adimensional;

Sumário

	Pg.
1. Introdução e justificativa	22
1.1. A técnica de Biosusceptometria de Corrente Alternada (BAC)	27
1.2. O polímero quitosana.....	29
2. Fundamentos Teóricos	30
2.1. As ferritas de manganês e zinco	30
2.2. O método dos precursores poliméricos.....	32
2.3. Refinamento estrutural pelo Método de Rietveld	33
2.4. Magnetização dos materiais	38
3. Objetivo do Projeto	45
4. Parte Experimental	46
4.1. Síntese da Ferrita ($Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$)	46
4.2. Análise das estequiometrias do material	48
4.3. Análises Térmicas	48
4.4. Análise Estrutural	48
4.5. Análise Textural	50
4.6. Análise Morfológica	49
4.7. Revestimento de grãos de ferrita com o polímero quitosana	50
4.8. Microscopia Óptica	52
4.9. Testes de magnetização.....	52

4.10.	Análise da estabilidade dos materiais em meios com pHs biológicos....	53
4.11.	Teste com a técnica de Biosusceptometria de Corrente Alternada (BAC).....	54
5.	Resultados e Discussões	57
5.1.	Análises Térmicas	57
5.2.	Análise das estequiometrias do material	61
5.3.	Análise Estrutural	62
5.3.1.	Sinterização das ferritas	74
5.4.	Análise Textural	84
5.5.	Análise Morfológica dos pós	90
5.6.	Revestimento dos grãos de ferrita com quitosana pelo método de atomização e coagulação	94
5.7.	Caracterização magnética dos materiais	97
5.8.	Análise da estabilidade dos materiais em meios com pHs biológicos	107
5.9.	Teste com a técnica de Biosusceptometria de Corrente Alternada (BAC)..	122
6.	Conclusões	126
7.	Perspectivas Futuras.....	129
8.	Bibliografia	130
APÊNDICE	132
Apêndice A: Breve descrição de algumas técnicas de caracterização utilizadas		136
A1.	Adsorção de Nitrogênio a 77K	136
A2.	Espectroscopia de absorção atômica	141

Apêndice B: Gráficos de Rietveld obtidos via Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld	143
Apêndice C: Ajustes de perfil das amostras caracterizadas com Difratometria de raios X (DRX).....	150
Apêndice D: Dedução da equação de Brillouin (Adaptado de BUSCHOW e De BOER, 2003)	155
Anexo 1: Certificado de aprovação do teste in vivo pela Comissão de Ética na Experimentação Animal (CEEAA) do Instituto de Biociências de Botucatu.....	159

Síntese e caracterização de ferritas de manganês e zinco visando aplicação como agente de contraste em diagnóstico médico (Biosusceptometria de Corrente Alternada)

1. Introdução e justificativa

A utilização de partículas magnéticas na medicina tem possibilitado o desenvolvimento de novas técnicas de diagnóstico e tratamento de doenças bem como aprimoramento das práticas já consolidadas. No que diz respeito às terapias que empregam estes materiais, citam-se a hipertermia magnética (LEE et al., 2003; CARPENTER, 2008; PRADHAN et al., 2007; PANKHURST et al., 2003) e a técnica de “*drug delivery*”, ou carreadores de drogas (PANKHURST et al., 2003), que têm apresentado resultados promissores no combate a doenças como neoplasia. Na área de diagnóstico as partículas magnéticas são usadas como agentes de contraste em ressonância magnética (RMN) para captura de imagens (LEACH, 2001) e tem se tornado relevante em exames hepáticos (WOLF, 1989; WEISSLEDER et al., 1989; PANKHURST et al., 2003).

A Biosusceptometria de Corrente Alternada (BAC) é também um método de diagnóstico, desenvolvido nas últimas décadas, e usa materiais magnéticos como marcador ou rastreador para visualização e registro de funções gástricas como tempo de esvaziamento, tempo de trânsito orocecal, esofagiano e faringiano (MORAES et al., 2003). Esta técnica depende da ingestão de um material magnético por um paciente de modo que, ao aplicar um campo magnético alternado externo, variações de fluxo magnético são captadas por bobinas de indução e este sinal é posteriormente analisado com técnicas especiais de processamento (MORAES et al., 2003). Diferentemente das demais técnicas que fazem uso de partículas magnéticas, a BAC não requer a funcionalização destes materiais, tornando a técnica mais simples e viável (MIQUELIN et al., 2001; CORÁ et al., 2006).

No entanto, um dos fatores primordiais para que BAC forneça resultados com a acuidade esperada é a qualidade (propriedade) do material utilizado como marcador ou rastreador, para os quais compostos com elevada susceptibilidade magnética e de fácil magnetização e desmagnetização são requeridas. A classe das ferritas é a que melhor reúne esses quesitos e de custo de fabricação. Esta classe de materiais é baseada em óxidos mistos à base de ferro, que

podem apresentar diferentes estruturas cristalinas e composições, proporcionando propriedades distintas e aplicações como absorvedores de radiação eletromagnética, de interesse em setores aeronáuticos (DIAS et al., 2000), ou como refletores de microondas (DIAS et al. 2005).

A ferrita de ferro ou magnetita (Fe_3O_4) tem sido largamente empregada em análises que necessitam ser ingeridas por humanos (ALEXIOU ET AL., 2000; LEACH et al., 2003; MORNET et al., 2004; Mc BAIN et al., 2008), tendo em vista que diversas publicações relatam sua baixa toxicidade (WEISSLEDER, 1989). No entanto, por se tratar de um composto de estrutura do tipo espinélio (ver seção 2.1), parte dos íons ferro se alinha paralelamente (aqueles localizados nos sítios octaédricos) a um campo magnético externo, mas parte se alinha antiparalelamente (íons dos sítios tetraédricos). Como consequência deste arranjo o momento magnético resultante é prejudicado e, diante desta restrição, as ferritas de manganês e zinco surgem como opção interessante. Estas também se estruturam como espinélio, entretanto, o zinco, cujo momento magnético é nulo, ocupa predominantemente os sítios tetraédricos, evitando que quantidades consideráveis tanto do ferro quanto do manganês se alinhem antiparalelamente a um campo magnético externo (GOLDMAN, 2006). Este arranjo estrutural confere às ferritas de manganês e zinco um maior momento magnético em comparação com a magnetita e ferritas composta apenas de manganês no sítio tetraédrico (MnFe_2O_4).

No que refere à dopagem de ferritas com manganês, em 2005, Sattar e colaboradores destacaram o grande potencial destas ferritas, especialmente para aplicações que envolvem campos magnéticos com altas frequências (SATTAR et al., 2005). Verificaram também que a adição de manganês em ferritas de níquel e zinco não só aumentam o tamanho médio dos grãos como também a magnetização e permeabilidade magnética do material.

Conforme acima mencionado, as ferritas compostas apenas de manganês (MnFe_2O_4) apresentam elevada permeabilidade magnética com perda reduzida, aspecto relevante para rastreadores magnéticos (SATTAR et al., 2005). Porém a temperatura de Curie, que é a temperatura acima da qual a magnetização espontânea do material decai bruscamente, é demasiadamente alta ($\sim 665\text{K}$) (HOSSAIN et al., 2006). É de conhecimento geral que a permeabilidade magnética de alguns materiais ferrimagnéticos não varia basicamente com o aumento da temperatura, contudo na faixa de temperatura próxima à temperatura de Curie apresenta um máximo. Logo, a estrutura das ferritas deve ser ajustada para que este máximo seja próximo e a perda magnética ligeiramente acima da temperatura ordinária de uso. Em 1991, Ahsanullah e colaboradores (1991) reduziram a temperatura de Curie com adição de zinco na estrutura das ferritas de manganês. Foi notado ainda um considerável aumento da permeabilidade

magnética inicial das ferritas em temperatura ambiente, de 250 para 1000 (sistema CGS). O fato foi atribuído à mudança na anisotropia magnetocristalina. Desta forma, com a utilização da proporção correta entre os elementos que compõem esse material (zinco e manganês) é possível controlar a perda e a permeabilidade magnética na temperatura de interesse.

Além da estrutura cristalográfica, a microestrutura do material é também de um fator importante para as propriedades magnéticas finais. Conseqüentemente, dela depende a sua aplicabilidade tecnológica. A presença de espécies metálicas nas regiões do contorno de grãos desencadeia mecanismos de perdas magnéticas por correntes parasitárias em decorrência da redução da condutividade elétrica. Deste modo faz-se necessário um amplo controle das etapas de preparação (ZINIDARSIC, DROFENIC, 2000). Determinar as variáveis que influenciam na formação de fases, segregação de cátions na região do contorno de grãos, poros e precipitação de impurezas, é de grande importância.

A técnica de Biosusceptometria de Corrente Alternada (BAC) requer ferritas com tamanhos de grãos relativamente grandes, entre 50 e 125 μm . Estes possuem menor área relativa ao contorno por unidade de volume e este fator possibilita facilidades no movimento das paredes dos domínios magnéticos proporcionando assim maior permeabilidade magnética para o material. Contudo o processo de sinterização efetuado para o crescimento dos grãos deve ser realizado de forma controlada reduzindo possíveis formações de poros, desenvolvimento de micro-deformação na rede da ferrita e segregação em fases secundárias. Tal controle deve ser feito então tanto em nível do tamanho de cristalito como na pureza da fase espinélio, a saber: o tamanho da partícula deve ser da ordem do tamanho de cristalito, de forma que não haja barreiras no corpo cristalino da partícula. A ausência de defeitos desta natureza ou outros defeitos estruturais levam à maximização da permeabilidade magnética no material (SOTTOMAIOR, 2003; ZINIDARSIC, DROFENIC, 2000).

Na literatura, se encontram trabalhos que utilizaram ferritas de manganês comerciais como rastreadores magnéticos na técnica de BAC (MIQUELIN et al., 2001; CORÁ et al., 2008), porém não existem ainda registros da utilização de ferritas de manganês e zinco em função de seu alto custo. Estes materiais têm sido tradicionalmente sintetizados por reação no estado sólido: fusão alcalina ou sinterização de misturas complexas de compostos inorgânicos e óxidos metálicos. No entanto, as reações no estado sólido requerem temperaturas altas, onde é difícil controlar a morfologia das partículas e formação de fases indesejadas. Su e colaboradores (2005) relataram uma elevada porosidade nas ferritas de manganês e zinco preparadas por esta rota de

síntese, mostrando que o aumento da porosidade tem como principal consequência a perda magnética.

Nas últimas décadas, novas propostas de síntese têm sido publicadas sendo as rotas químicas, incluindo método sol-gel, as mais interessantes (GAVRILOV; ZENKOVETS, 1993; TADA et al., 2000). No método sol-gel, a formação da cadeia inorgânica começa em baixa temperatura com a hidrólise e condensação de monômeros de compostos organometálicos (geralmente alcóxidos dispersos em solução em nível atômico), finalizando com calcinação para remover os produtos orgânicos da polimerização, solventes, monômeros residuais e outros subprodutos. Este método permite obter um material cristalino e quimicamente homogêneo, além de permitir o controle do tamanho da partícula, o qual é de vital importância para as aplicações pretendidas (MANNERS, 2001; PAJONK, 1991; GAVRILOV, ZENKOVETS, 1993; TADA et al., 2000; KIM et al., 2006).

Outra metodologia que permite a obtenção de pós com a fase desejada, mas que não requer um controle criterioso da taxa de hidrólise como na síntese *via* sol-gel é o método dos precursores poliméricos (PECHINI, 1969). Este método conjuga várias vantagens por ser um método químico (via úmida): melhor controle estequiométrico, a cristalinidade pode ser alcançado com o ajuste das variáveis de síntese, como pH, relação metal e agentes complexantes e polimerizantes, tempo e temperatura de calcinação dentre outras, de modo à proporcionar pós de morfologia e propriedades reprodutível. Apesar de parecer simples, requer o controle do potencial de oxi-redução dos componentes metálicos e orgânicos da solução precursora bem como da atmosfera e temperatura usada na calcinação (MARTINS, 2008; PECHINI, 1969).

O método dos precursores poliméricos (PECHINI, 1969) vem sendo aplicado na síntese de algumas ferritas nos últimos anos. Verma, Sileo e seus respectivos colaboradores (VERMA et al., 1999; SILEO et al., 2002) estudaram a produção de ferritas de níquel e zinco por uma rota semelhante. A baixa temperatura de sinterização foi citada como uma das grandes vantagens do método. Candeia, Montemayor e Liu e seus colaboradores (CANDEIA et al., 2003; MONTEMAYOR, GARCÍA-CERDA, TORRES-LUBIÁN, 2005; LIU, FU, HUANG, 2005) também obtiveram pós de ferrita de cobalto com elevada homogeneidade e propriedades magnéticas otimizadas. Destacaram que a facilidade no controle das diversas etapas da síntese, tais como o início da formação da fase ferrita e o início do processo de sinterização, são determinantes para as propriedades de interesse. A homogeneidade do material foi destacada por Garcia-Cerda na produção de ferritas de estrôncio (2004) e, posteriormente, também por Candeia na produção de ferritas de bário (2007).

No entanto, o uso do método dos precursores poliméricos na síntese de ferritas de manganês e zinco é ainda recente e pouco estudada (BEZERRA et al., 2006). Estudo detalhado da influência das variáveis de síntese para a obtenção desta ferrita é particularmente importante haja vista a possibilidade de se obter elevada permeabilidade magnética com reduzida perda e temperatura de Curie próxima à temperatura de aplicação. Num trabalho anterior do grupo de pesquisa, de iniciação científica (MARTINS, 2008), observou-se que um espinélio de $Mn_{(0,77)}Zn_{(0,23)}Fe_2O_4$ com elevado desordenamento estrutural é obtido em temperaturas abaixo de 400°C, mas que ferritas de espinélio com elevada cristalinidade com indícios de sinterização e pureza podem ser obtidas acima a 900°C. Em temperaturas intermediárias notou-se segregação da fase secundária, de hematita ($\alpha-Fe_2O_3$), que é reincorporado pelo espinélio quando se aumenta a temperatura. Este trabalho mostrou a necessidade de uma melhor compreensão acerca da segregação da fase secundária de hematita, que forma em temperaturas de calcinação intermediárias (em torno de 700°C), que notadamente prejudica as propriedades magnéticas do material (MARTINS, 2008).

Com relação à toxicidade de metais, alguns autores referem-se à ferrita de manganês como um material inerte e de baixa toxicidade aos humanos (FORSMAN, 2000; CORÁ et al., 2006). Entretanto, alguns efeitos tóxicos foram notados em pacientes que ingeriram manganês de forma demasiada, sendo seus efeitos verificados no fígado, sistema nervoso central e outros órgãos (MALECKI, 2001; CROSSGROVE, ZHENG, 2004). Quanto ao zinco, apesar de ser um mineral essencial aos organismos, a discussão a respeito da toxicidade deste elemento não é recente. Dados experimentais e explicações nutricionais a respeito da real quantidade de zinco necessária na dieta diária são controversos (RINK, GABRIEL, 2000). Adicionalmente, Yin e colaboradores, fazendo testes com ferritas de níquel e zinco, verificaram a grande influência do método de síntese na toxicidade do material (2005). Assim, apesar de Corá e colaboradores (2006) demonstrarem que as ferritas de manganês são estáveis em soluções de pHs que simulam as condições do trato gastrointestinal, o estudo da lixiviação e conseqüentes liberações de íons zinco e manganês pelas ferritas em meios que simulam pHs biológicos é de fundamental importância. A dissolução dos metais é diferente de acordo com o método empregado na preparação bem como da natureza e quantidade de outros íons metálicos na estrutura. Não se tem relatos sobre estudos da estabilidade de ferritas de manganês e zinco na literatura.

Uma alternativa para suprimir a lixiviação é revestir as partículas de ferritas com polímeros. Esta prática tem se tornado comum especialmente com o objetivo de se obter materiais não tóxicos e biocompatíveis (AGNIHOTRI et al., 2004; DONADEL et al., 2008; SUN et al., 2008).

Entretanto, pode trazer alterações nas propriedades relevantes como de magnetização e permeabilidade magnética inicial. Em um estudo comparativo realizada por Kim e colaboradores (2006), em ferritas de ferro revestidas com amido e quitosana, observaram uma menor alteração das propriedades magnéticas em pós revestidos com o último polímero. Assim, o revestimento das ferritas de manganês e zinco com quitosana se mostra como uma interessante alternativa para suprimir a lixiviação, mas a influência do revestimento nas propriedades magnéticas deve ser investigada.

A compreensão da influência do método de síntese e modificações superficiais nas propriedades estruturais, magnéticas e toxicidade das ferritas possibilitarão aplicar tais conhecimentos na funcionalização de partículas, que contribuirão não apenas no desenvolvimento da técnica de Biosusceptometria de Corrente Alternada (BAC), como também de outras técnicas como *drug delivery*, hipertermia magnética e RMN.

1.1. A técnica de Biosusceptometria de Corrente Alternada (BAC)

A Biosusceptometria de Corrente Alternada (BAC) tem ganhado notoriedade por ser um método de baixo custo, fácil aplicação, alta razão sinal/ruído além de apresentar resultados muito semelhantes àqueles obtidos por técnicas consolidadas como eletrogastrografia (EGG) e a cintilografia por raios γ que faz o uso da radiação ionizante. Na técnica BAC o voluntário/paciente deve ingerir o material magnético de modo que, ao aplicar um campo magnético alternado externo, variações de fluxo magnético são captadas por bobinas de indução e este sinal é posteriormente analisado com técnicas especiais de processamento (MORAES et al., 2003). Diferentemente das demais técnicas que fazem uso de partículas magnéticas a BAC não requer a funcionalização destes materiais, o que torna a técnica mais simples e viável (MIQUELIN et al., 2001; CORÁ et al., 2006).

Em 1977, Benmair e colaboradores relataram sobre o uso de marcadores ou rastreadores magnéticos para verificar a dinâmica do esvaziamento gástrico (BENMAIR et al., 1977). Na ocasião foi utilizada uma refeição contendo 20% em ferrita de magnésio e o equipamento de medição era composto de uma bobina excitadora e duas bobinas de detecção. A grande quantidade de rastreador magnético misturado à refeição e ainda o seu baixo poder de localização no interior do trato gastrointestinal dos voluntários demonstravam a necessidade da evolução na técnica. Assim, em 1985, Bastushek e colaboradores sugeriram a utilização do

sistema SQUID ("*Superconducting Quantum Interference Device*", ou seja, *Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica*) para a detecção e registro da movimentação gástrica em humanos. Entretanto, o alto custo e a dificuldade de introduzir este aparato no ambiente hospitalar inviabilizaram a idéia (Di LUZIO et al., 1989).

Em 1991, Miranda e colaboradores (MIRANDA et al., 1991) apresentaram um novo sistema para detecção com custo inferior e maior viabilidade de implementação no ambiente hospitalar – um susceptômetro de corrente alternada composto de um gradiômetro de primeira ordem, ou seja, um sistema de espiras conectadas em série e enroladas em lados opostos, atuando como sensor acoplado a duas bobinas excitadoras. Como o sinal a ser detectado pelo gradiômetro depende diretamente da variação do fluxo magnético em seu interior, e esta é diretamente proporcional à corrente elétrica que percorre a bobina de excitação, a introdução de uma bobina adicional comparado ao do trabalho de Benmair possibilitou ao aparato uma maior sensibilidade na localização do rastreador. Desde então, estudos do trato gastrointestinal em humanos tais como o “registro da motilidade estomacal” e “análise do esvaziamento e tempo de trânsito faringiano”, tem sido feitos sistematicamente por Carneiro e colaboradores (1999) e Miquelin e colaboradores (2000), respectivamente, coletando informações que são importantes na avaliação da influência de doenças como Doença de Chagas (MEYER et al., 2006), Mal de Parkinson (GOETZE et al., 2005) e Diabetes Mellitus (BHARUCHA et al., 2009) na funcionalidade gástrica dos pacientes.

Recentemente, Paixão e colaboradores (2007) relataram um novo sistema composto por duas bobinas de excitação e cinco sensores anisotrópicos magnetoresistivos (AMR), constituído de materiais cuja resistência altera quando da aplicação de um campo magnético externo, aprimorando mais o potencial da técnica. Os sensores do tipo AMR conferiram ao sistema maior sensibilidade a sinais de baixa frequência além de melhorar a resolução específica quando comparados ao gradiômetro utilizado por Miranda. Os efeitos da não homogeneidade do campo produzido pela bobina foram também minimizados com esta nova configuração (Paixão et al., 2007).

A despeito de todos os esforços e avanços referentes à técnica de BAC não foi ainda realizado um estudo visando à produção de materiais magnéticos, especificamente para rastreadores, com baixa toxicidade ao paciente, elevadas susceptibilidade e permeabilidade magnética e ainda, com um baixo custo de síntese.

É na ciência e tecnologia de materiais que se encontram as ferramentas necessárias para a produção destes agentes. O desenvolvimento e/ou adequação de rotas de síntese específicas são

capazes de conciliar quatro elementos relevantes no processo de obtenção de materiais: processamento, estrutura, propriedades e desempenho operacional.

1.2. O polímero Quitosana

A quitosana é o segundo polissacarídeo mais abundante no planeta, estando atrás apenas da celulose (FELT et al., 1998). Sua estrutura é mostrada na Figura 1.1 e trata-se de um homopolímero obtido da desacetilação da quitina, componente majoritário de exoesqueletos de crustáceos e outros animais marinhos (Dos SANTOS et al., 2003). Características como: não-toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, possibilitam as mais diversas aplicações em sistemas biológicos.

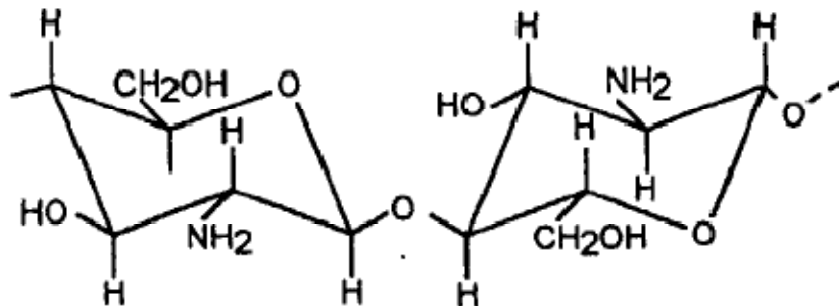


Figura 1.1. Estrutura do polímero quitosana (GURNY et al., 1998)

Felt e colaboradores (1998) têm destacado o grande potencial deste polímero na elaboração de sistemas para encapsulamento e liberação controlada de drogas. Discussões semelhantes foram levantadas por Agnihotri (2004), Warad (2007) e respectivos colaboradores, que também destacaram o preparo de sistemas de liberação de drogas com quitosana.

Em 2006, Costa e colaboradores destacaram o efeito inibitório deste polímero no desenvolvimento de fungos e bactérias, e aproveitaram desta propriedade da quitosana para preparar sistemas angiogênicos para a região da córnea (COSTA et al., 2006). A característica catiônica, que se deve à protonação dos grupos $-NH_2$ em pHs próximo ao neutro e ácidos, de sua cadeia polimérica fora ainda aproveitada em prol de processos baseados na ligação com as paredes celulares e utilizadas em aplicações hemostáticas (KLOKKEVOLD, et al., 1991) e espermicidas (SMITH, 1984).

Mediante o apresentado, é pertinente que as partículas do rastreador magnético sejam encapsuladas com este polímero, seja para inibir a lixiviação de elementos componentes ou para prevenir eventuais interações tóxicas entre o material cerâmico e o organismo.

2. Fundamentos Teóricos

2.1. As Ferritas de Manganês e Zinco

As ferritas podem se cristalizar em diferentes estruturas, como sob o tipo gama, ortorrômbica, hexagonal, cúbica garnete ou cúbica espinélio. Esta última estrutura constitui uma classe de óxidos com fórmula geral AB_2O_4 , com dois cátions: um com número de oxidação +2 (A), e o outro, +3 (B). A estrutura do espinélio é do tipo cúbica de face centrada, com átomos de oxigênio ocupando seus vértices, os íons do tipo A acomodados em sítios tetraédricos com número de coordenação 4 e os íons do tipo B, em sítios octaédricos com número de coordenação igual a 6. Um esquema simplificado de uma cela unitária de espinélio é mostrado na Figura 2.1.

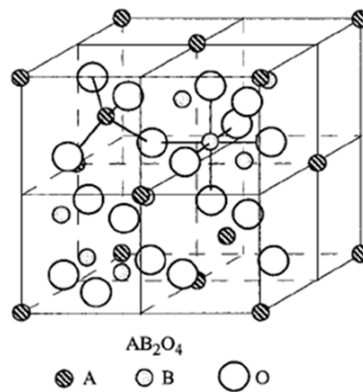


Figura 2.1. Estrutura do espinélio mostrando metade dos sítios A e B. Adaptado de trabalho de Zhang et al. (1998)

Na grande maioria dos casos, além dos elementos A e B serem diferentes quanto ao estado de oxidação, se distinguem também em relação à natureza química, sendo as exceções mais comuns a magnetita ou ferrita de ferro ($FeFe_2O_4$) e a gaussmanita ($MnMn_2O_4$). Tipicamente, os cátions com valência +2, programados para ocupar o sítio A, estão no sítio tetraédrico e os cátions com valência +3 ocupam o sítio B do octaédrico. Essa estrutura é dita espinélio normal.

Entretanto, o espinélio pode se formar com o sítio tetraédrico sendo ocupado pelos cátions que ocupariam o sítio B e o sítio octaédrico contendo quantidade equivalente de cátions que ocupariam o sítio A. Esta estrutura é denominada de espinélio invertido e ocorre mesmo que os íons B ao ocupar o sítio A mantenham valência +3 e, por equilíbrio de cargas, os íons A no sítio B (sítio octaédrico) se mantenham com estado de oxidação +2. A inversão normalmente é parcial (espinélio parcialmente invertido) (KOVTONENKO, 1997).

A cela unitária do espinélio é constituída de 8 fórmulas unitárias $[(AB_2O_4)_8]$. Assim, em uma rede ideal existiriam 32 sítios de oxigênio, 64 sítios tetraédricos e 32 octaédricos. Porém, por uma questão de equilíbrio estrutural apenas os sítios de oxigênio são completamente preenchidos, sendo que apenas 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos octaédricos são ocupados pelos íons A e B, respectivamente (KOVTONENKO, 1997). Nesta condição o cristal adquire sua máxima estabilidade. Assim, para que ocorra qualquer mudança é necessário fornecer certa energia ao sistema.

Reznitskii e Guzei (1978) discutem as tendências que vários íons possuem em ocupar determinadas posições no espinélio com base nas considerações termodinâmicas e características observadas experimentalmente. Tomando como exemplo apenas os elementos envolvidos no presente trabalho (Zn, Mn e Fe), os autores afirmam que os íons Zn^{+2} podem apenas ocupar o sítio tetraédrico da estrutura, ao passo que os cátions Mn^{+2} e Fe^{+3} podem estar em qualquer um dos sítios, a despeito da maior tendência de que ocupem os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Assim, a inversão do espinélio é um fenômeno cuja ocorrência deve ser levada em conta em sínteses de ferritas de manganês e zinco. Ressalva-se ainda que existe a possibilidade dos elementos Mn e Fe sofrerem flutuação em suas valências levando a Mn^{+3} e Fe^{+2} . Estes íons podem, por sua vez, ocupar qualquer um dos sítios do espinélio (A e B), de modo que a estrutura adquire um outro arranjo.

Quando da aplicação de um campo magnético externo os cátions presentes nos sítios tetraédricos se alinham na direção contrária a este campo enquanto os cátions presentes nos sítios octaédricos se alinham paralelamente (ZINIDARSIC, DROFENIC, 2000; DIAS et al., 2005). Assim, os tipos de metais que ocupam tais sítios são fundamentais para a propriedade magnética do espinélio.

2.2. O método dos Precursores Poliméricos

O método dos Precursores Poliméricos, comumente referido como método Pechini, foi desenvolvido em 1967 (PECHINI, 1967) tendo como grande motivação a busca por um método que permitisse o processamento de metais cujas condições e propriedades químicas (como por exemplo, o equilíbrio hidrolítico) não se adequam à rota de síntese sol-gel.

Este método de síntese tem como base a formação de complexos de metais com agentes quelantes orgânicos. Para tanto, a utilização do ácido cítrico é de grande importância haja vista a abrangência de sais e complexos solúveis formados com este ácido alfa-hidrocarboxílico, além de seu baixo custo e disponibilidade. Em seguida, um poliálcool, como o etilenoglicol, glicerol e outros, é adicionado de modo a promover a formação de um poliéster de ligações cruzadas e tridimensionais ao longo do qual os metais ficam homoganeamente distribuídos. O polímero é obtido na forma de um gel ou resina precursor(a). O processo de quelação e a reação de polimerização são mostrados esquematicamente na Figura 2.2.

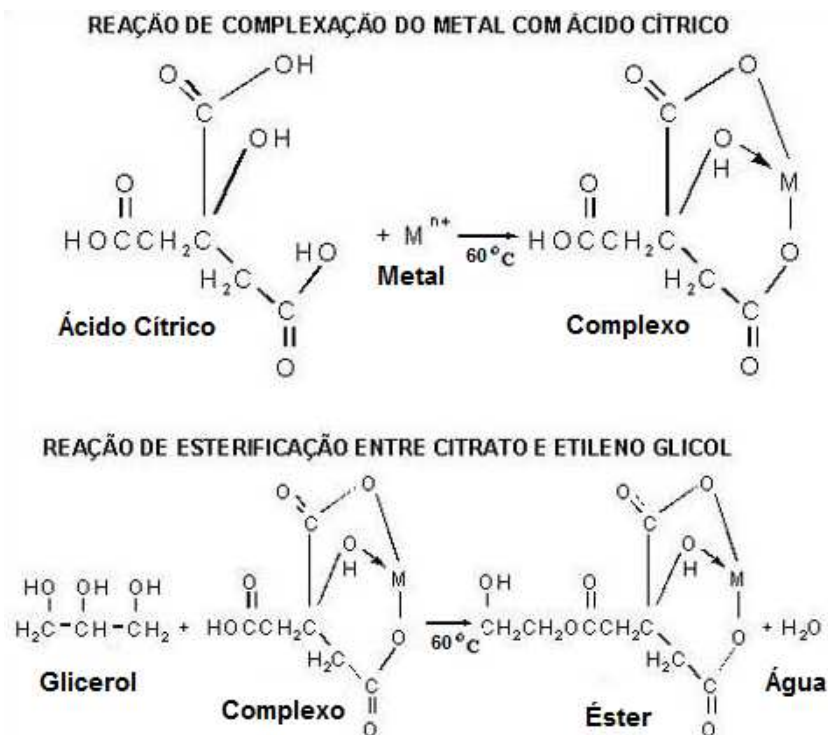


Figura 2.2. Processo de formação de quelatos e reação de polimerização que ocorrem durante a síntese do precursor polimérico

Após a obtenção do gel, o mesmo é calcinado objetivando a eliminação dos componentes orgânicos e obtenção de um pó inicial (cerâmica verde), que é submetido a tratamentos térmicos convenientes para a obtenção das fases sólidas desejadas.

Citam-se como vantagem deste método de síntese a não necessidade de que os metais envolvidos no processo formem complexos hidróxidos, já que os agentes quelantes são capazes de formar compostos de coordenação estáveis com uma vasta gama de metais em variados pHs. Outras vantagens seriam a obtenção de materiais com alta homogeneidade e a utilização de temperaturas de síntese relativamente baixas.

2.3. Refinamento estrutural pelo método de Rietveld

O Método de Rietveld (MR) (Rietveld, 1969) é um método que permite o refinamento de estruturas cristalinas por intermédio da comparação dos dados coletados por difração de raios X ou difração de nêutrons com o difratograma calculado. É um método que consiste da construção matemática de um padrão de difração de raios X (simulação), baseando-se num modelo estrutural adotado (estrutura que se espera para o material estudado). A comparação entre os padrões de difração se dá pelo método dos mínimos quadrados e o cálculo é feito até que o difratograma teórico se assemelhe ao máximo ao difratograma experimental. Esta semelhança é avaliada em termos de “qualidade de refinamento” e para isso são utilizados os índices: S_y , R_{wp} , R_{exp} , χ^2 e o R_{BRAGG} [ou $R(F^2)$ para o usuário do programa GSAS], que serão explicados em seguida. Ao refinar a estrutura, determina-se simultaneamente os parâmetros da cela unitária, posições atômicas na estrutura (distorções), quantidade de fases e, quando pertinente, a ocorrência de orientações preferenciais.

Uma função a ser minimizada durante o processo de refinamento pelo MR é o Resíduo, S_y , que é definido como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (2.1)$$

sendo $w_i = 1/y_{oi}$, y_{oi} é a intensidade do i -ésimo ponto medido do difratograma e y_{ci} , a intensidade calculada para esse ponto, durante o refinamento. Considera-se que o refinamento chegou ao seu fim quando os demais índices não mais sofrem variações em seus valores e o resíduo, S_y , adquire um valor mínimo.

As expressões dos outros índices, utilizados para avaliar a qualidade e fidedignidade do refinamento, seguem abaixo.

O R_{wp} e R_{exp} são, respectivamente:

$$R_{wp} = 100. \left(\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_j)^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{(N - P)}{\sum w_j (y_{oj})^2} \right]^{1/2} \quad (2.3)$$

Tal que N é o número de pontos que efetivamente são utilizados no refinamento e P é o número de parâmetros refinados.

O parâmetro χ^2 é o quociente das equações (2.2) e (2.3), que para um bom refinamento deve apresentar valores próximos a 1 (que é o limite estatístico). Cabe informar que existem vários programas computacionais (*softwares*) disponíveis para serem utilizados como ferramentas no refinamento estrutural. O mesmo índice, de χ^2 do programa GSAS (LARSON; Von DREELE, 2004), pode ter outra denominação como por exemplo “S” que significa aderência ou *goodness of fit* no programa DBWS (YOUNG et al., 1995; PAIVA-SANTOS et al., 1995; PAIVA-SANTOS et al., 19998).

O parâmetro R_{BRAGG} está relacionado com a qualidade do modelo estrutural refinado, sendo descrito como:

$$R_{BRAGG} = 100 \left[\frac{\sum (I_0 - I_{cal})}{\sum I_0} \right] \quad (2.4)$$

onde I_o é a intensidade observada e I_{cal} é a intensidade calculada para os picos. Este fator é função das intensidades integradas dos picos (I) (área sob a curva), que estão relacionadas com os tipos dos átomos, posições e deslocamentos atômicos. No programa GSAS, este fator equivale ao índice $R(F^2)$, dado por:

$$R_F = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs) - F_{hkl}(calc)|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs)|} \quad (2.5)$$

onde F_{hkl} é o fator de estrutura dos modelos calculados e observados. Por sua vez, o fator de estrutura é dado por:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1} f_{jo} e^{(2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n))} \quad (2.6)$$

onde, f_{jo} é o fator de espalhamento para o átomo n ; h , k e l são os índices de Miller e x_n , y_n , z_n são as coordenadas fracionárias do átomo n . A equação para determinação do fator de espalhamento é mostrada adiante na Equação 2.8. Como a intensidade integrada é diretamente proporcional a este fator, tanto o índice R_{BRAGG} como R_F podem ser utilizados para avaliar a qualidade do modelo estrutural (ANTONIO, 2006).

A consistência do refinamento pode ser monitorada visualmente, acompanhando-se os gráficos sobrepostos dos difratogramas calculados e observados e um terceiro, referente à diferença destes dois difratogramas.

A determinação dos percentuais mássicos de cada fase presente na amostra é feita partindo-se do princípio de que a relação entre a concentração das fases numa amostra e as intensidades observadas no difratograma não é linear. Isto ocorre porque a intensidade dos picos de difração depende de fatores como o coeficiente de absorção da amostra entre outros. Assim, os programas de refinamento determinam a fração em massa de cada fase, introduzindo a correção devido a essa absorção e supondo que a soma de todas deve ser 100%, através da equação:

$$W_p = \frac{S_p(MV)_p}{\sum_{i=1} S_i(MV)_i} \quad (2.7)$$

em que p se refere a uma fase particular p dentre todas as fases presentes, M é a massa da cela unitária em unidade de massa atômica, V é o volume da cela unitária, S_p é o fator de escala da fase p e S_i , os fatores de escala das demais fases da amostra.

Podem ainda ser determinados os valores de tamanho do cristalito (d) utilizando-se a equação de Scherrer mostrada abaixo:

$$d = \frac{K\lambda}{(FWHM)\cos\frac{\theta}{2}} \quad (2.8)$$

aonde K é uma constante numérica com valor aproximado de 0,93, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, FWHM é a largura do pico à meia altura (*Full Width at Half Maximum*, dado em radianos) e θ é ângulo de Bragg.(CULLITY, 1978).

A determinação de posições atômicas nas estruturas cristalinas (fases) é a outra possibilidade que o método proporciona e que é de grande valia para a área de materiais. Como descrito no item 2.1, a estrutura de espinélio, que é o escopo deste trabalho, pode naturalmente se arranjar como espinélio invertido ao longo do processo de síntese. Diante desta problemática, torna-se interessante a determinação das posições atômicas de cada elemento químico e entender a relação entre a proporção dessa ocupação invertida e propriedade magnética, especialmente no que se refere ao Fe e Mn, já que o Zn possui grande tendência a permanecer no sítio tetraédrico pelo menos em materiais micrométricos. Entretanto, a caracterização estrutural dessas ferritas em um difratômetro tradicional, usando radiação K_{α} do cobre de comprimento de onda $1,5452\text{\AA}$, não permite a distinção entre os elementos Fe e Mn. Tal fato ocorre porque estes elementos se encontram em posições vizinhas na tabela periódica e a energia da radiação do cobre está distante das bordas de absorção de ambos os átomos. Neste caso os fatores de espalhamento (f) dos elementos Fe e Mn são semelhantes frente à radiação K_{α} do cobre, conforme mostra a Figura 2.3. A variação do fator de espalhamento (f) em função de $\sin\theta/\lambda$ pode ser obtida usando o programa FPRIME (Dreele, 2006) para cada elemento e radiação utilizada.

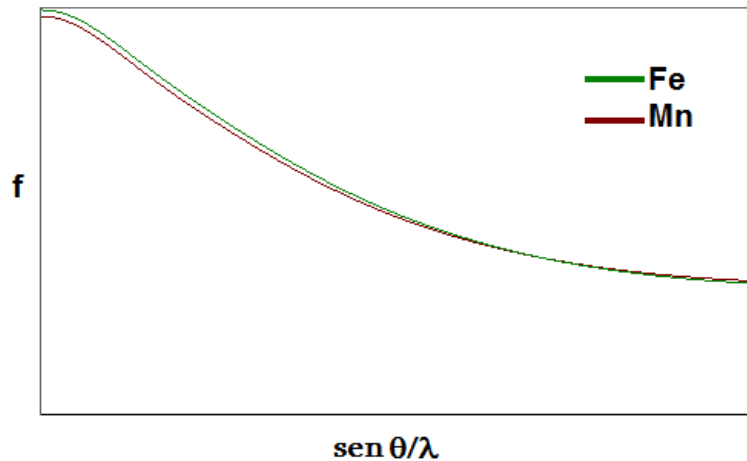


Figura 2.3. Variação do fator de espalhamento (f) dos elementos Fe e Mn em função de $\text{sen}\theta/\lambda$ quando é utilizada a radiação $K\alpha$ do cobre.

Tomando como base um dado átomo “ j ”, seu fator de espalhamento é dado por:

$$f_{jo} = \sum_s a_{js} \exp(-B_{js} S_c^2) + c_j + df' + idf'' \quad (2.9)$$

onde a_{js} , b_{js} , e c_j são os coeficientes para a correção do fator de espalhamento do átomo, $S_c = \text{sen}\theta/\lambda$ e B_{js} é o deslocamento do átomo devido à vibração térmica. Os fatores df' e df'' são as partes real e imaginária para a correção devido à dispersão ou espalhamento anômalo. São fortemente dependentes da energia da radiação utilizada, principalmente se a radiação for coerente com a energia da borda de absorção de um átomo, quando o fator de espalhamento deste difere dos demais. A utilização de diferentes radiações de modo a explorar esta propriedade de espalhamento atômico anômalo permite a distinção entre átomos vizinhos na tabela periódica, bem como a determinação das respectivas posições e, conseqüentemente, o grau de inversão do espínlio. Os fatores de espalhamentos de Fe e Mn são distintos quando radiações com comprimento de onda próximos a $1,75\text{\AA}$ (borda de absorção do Fe) ou $1,90\text{\AA}$ (borda de absorção do Mn) são utilizadas. No exemplo da Figura 2.4 está mostrada a variação do fator de espalhamento (f) dos elementos Fe e Mn em função de $\text{sen}\theta/\lambda$ quando a radiação com comprimento de onda próximo da borda do Fe é utilizada.

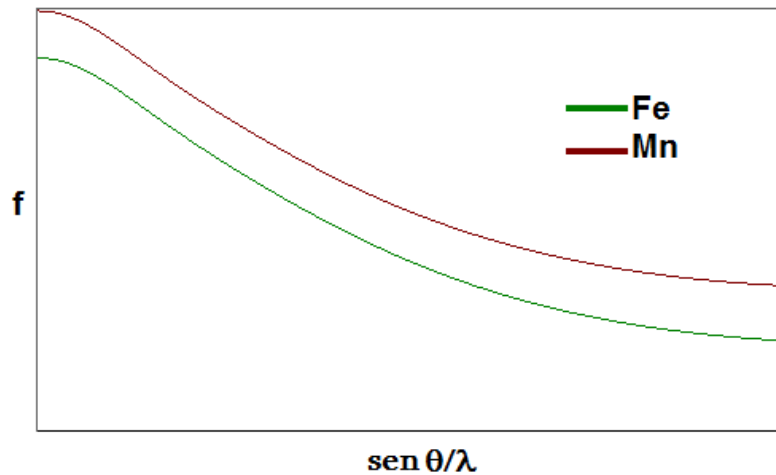


Figura 2.4. Variação do fator de espalhamento (f) dos elementos Fe e Mn em função de $\text{sen } \theta/\lambda$ quando é utilizada radiação com comprimento de onda próximo da borda do Fe.

2.4. Magnetização dos materiais

Inicialmente mencionar-se-á alguns conceitos advindos da mecânica quântica.

Um elétron em movimento pode ser considerado como uma corrente elétrica fluindo ao longo de sua órbita. Assim, um elétron com momento angular $\hbar l$ possui um momento magnético associado dado por:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{|e|\hbar}{2m} \vec{l} = -\mu_B \vec{l} \quad (2.10)$$

onde μ_B é o magnéton de Bohr, que é o momento de dipolo fundamental e igual a $9,27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$, e é a carga do elétron e m a sua massa elementar.

Ao aplicar um campo magnético na direção z , a componente do momento nesta direção será igual a:

$$\mu_{lz} = -m_l \mu_B \quad (2.11)$$

onde m_l é o número quântico magnético do elétron.

Para o mesmo elétron, seu momento angular de spin é dado por:

$$\vec{\mu}_s = -g_e \frac{|e|}{2m} \hbar \vec{S} = -g_e \mu_B \vec{S} \quad (2.12)$$

onde g_e fator espectroscópico de “*splitting*” [= 2.002290716(10) para o elétron livre]. A componente para o momento angular de spin na direção do campo aplicado (z) é dada por:

$$\mu_{sz} = -g_e m_s \mu_B \quad (2.13)$$

Deste modo, para descrever a origem atômica do magnetismo, devem ser consideradas movimentações orbitais e de spin dos elétrons. Logo, o momento angular \mathbf{J} total de um elétron exprime uma resultante entre as componentes de spin (\mathbf{S}) e orbital (\mathbf{L}) para todo o átomo, tal que:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.14)$$

Tem-se ainda que o momento magnético total de um átomo é dado por:

$$\vec{\mu} = \overrightarrow{\mu_{tot}} \cos\theta = -g_j \mu_B \vec{J} \quad (2.15)$$

sendo g_j o fator-g espectroscópico de Landé igual a:

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.16)$$

Em compostos ferrimagnéticos, como são classificadas as ferritas, existem duas sub-redes cristalinas distintas, com momentos magnéticos diferentes e antiparalelos entre si. Para o caso de uma estrutura do tipo espinélio, os átomos do sítio A se alinham na direção contrária a um campo magnético aplicado enquanto que os átomos do sítio B se alinham paralelamente a este mesmo campo. Como os momentos magnéticos de cada sítio são diferentes existe uma magnetização espontânea resultante diferente de zero, especialmente abaixo da Temperatura de Curie (T_c), que é a temperatura de transição entre o regime ferrimagnético e paramagnético. Em 0K, a magnetização total da estrutura é dada por:

$$M_s = |N_A g_A J_A - N_B g_B J_B| \mu_B \quad (2.17)$$

onde N_A e N_B são números de átomos participantes na magnetização de cada um dos sítios.

É importante ressaltar que entre momentos magnéticos presentes em um mesmo sítio cristalográfico, ou até mesmo entre momentos posicionados em sítios distintos existem interações relevantes, ditas interações de troca, descritas pelo Hamiltoniano Heisenberg, mostrado abaixo:

$$H_{troca} = - \sum_{i < j} 2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.18)$$

em que J_{ij} é a constante de troca que descreve o acoplamento magnético de dois momentos residindo em um mesmo sítio ou em diferentes sítios. Para o caso de materiais ferrimagnéticos, a constante de troca para momentos em sítios distintos (J_{AB}) assume valor negativo. Para momentos localizados em um mesmo sítio (J_{AA} ou J_{BB}) as constantes de cada sítio são diferentes entre si, ou seja, $J_{AA} \neq J_{BB}$. Se levarmos em conta apenas a interação magnética entre os spins de átomos “vizinhos mais próximos”, a interação de troca experimentada pelos spins S_A pode ser aproximada como um campo H_A atuando em J_A , mostrada pela equação abaixo:

$$\vec{H}_{troca,A} = -2J_{AA}Z_{AA}\vec{S}_A \cdot \langle \vec{S}_A \rangle - 2J_{AB}Z_{AB}\vec{S}_A \cdot \langle \vec{S}_B \rangle = g_A\mu_B\vec{J}_A \cdot \vec{H}_A \quad (2.19)$$

O Z_{AA} expressa o número de vizinhos similares (mesmo sítio) e Z_{AB} o número de vizinhos não similares (sítios diferentes). Uma expressão semelhante pode ser desenvolvida para spins S_B utilizando $\langle \vec{S}_{A,B} \rangle = (g_{A,B} - 1)\langle \vec{J}_{A,B} \rangle$ na equação 2.18:

$$\vec{H}_A = - \frac{2J_{AA}Z_{AA}(g_A-1)^2}{g_A\mu_B} \langle \vec{J}_A \rangle - \frac{2J_{AB}Z_{AB}(g_B-1)(g_A-1)}{g_A\mu_B} \langle \vec{J}_B \rangle \quad (2.20)$$

Usando as equações 2.14 e 2.20, mostrada a seguir, em 2.19 tem-se a equação 2.21.

$$M = -N_A g_A \mu_B \langle \vec{J}_A \rangle \quad (2.21)$$

$$\vec{H}_A = \frac{2J_{AA}Z_{AA}(g_A - 1)^2}{N_A g_A^2 \mu_B^2} \vec{M}_A + \frac{2J_{AB}Z_{AB}(g_B - 1)(g_A - 1)}{N_A g_A g_B \mu_B^2} \vec{M}_B \quad (2.22)$$

Definindo as constantes de campo molecular intrasítio e intersítio como:

$$N_{AA} = \frac{2J_{AA}Z_{AA}(g_A - 1)^2}{N_A g_A^2 \mu_B^2} \quad (2.23)$$

$$N_{AB} = \frac{2J_{AB}Z_{AB}(g_B - 1)(g_A - 1)}{N_A g_A g_B \mu_B^2} \quad (2.24)$$

a equação 2.21 pode então ser simplificada como:

$$\vec{H}_A = N_{AA} \vec{M}_A + N_{AB} \vec{M}_B \quad (2.25)$$

No regime paramagnético, os momentos na presença de um campo externo \mathbf{H} para as duas sub-redes (sítios) são dadas por:

$$M_A = \frac{C_A}{T} (H + N_{AA} M_A + N_{AB} M_B)$$

$$M_B = \frac{C_B}{T} (H + N_{BB} M_B + N_{BA} M_A) \quad (2.26)$$

onde C_A é a constante de Curie dada por:

$$C_A = \frac{N_A g_A^2 \mu_B^2 J_A (J_A + 1)}{3\kappa} \quad (2.27)$$

sendo que N_A representa o número de átomos do tipo A por mol de átomos do material. Uma expressão semelhante pode ser feita para C_B . As equações 2.25 podem ser resolvidas para T se considerarmos que $M_A \neq 0, M_B \neq 0$ e $H = 0$. Neste caso, a temperatura correspondente, T_c , seria igual a:

$$T_c = \frac{1}{2} (C_A N_{AA} + C_B N_{BB}) + \frac{1}{2} \sqrt{(C_A N_{AA} - C_B N_{BB})^2 + 4C_A C_B N_{AB} N_{BA}} \quad (2.28)$$

Assumindo que os momentos de A e B são estritamente anti-paralelos, tem-se que os momentos em cada sítio são dados por:

$$M_A(T) = M_A(0) B_{J,A}(x_A) \text{ e } M_B(T) = M_B(0) B_{J,B}(x_B) \quad (2.29)$$

onde $B_{j,A}(x_A)$ e $B_{j,B}(x_B)$ são as funções de Brillouin correspondentes aos números quânticos J_A e J_B . A Função de Brillouin pode ser dada por:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left[\frac{(2J+1)x}{2J} \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \quad (2.30)$$

Além disso:

$$x_A = \frac{g_A J_A \mu_B \mu_0}{\kappa t} (N_{AA} M_A + N_{AB} M_B)$$

$$x_B = \frac{g_B J_B \mu_B \mu_0}{\kappa t} (N_{BB} M_B + N_{BA} M_A)$$

(2.31)

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo cujo valor no CGS é igual a 1. (Para maiores informações a respeito de função de Brillouin, ver Apêndice D)

Então, a magnetização total dependente de T será dada por:

$$M(T) = |M_A(T) - M_B(T)|$$

(2.32)

Assumindo que $|M_A(0)| < |M_B(0)|$, tal como ocorre nas ferritas de manganês e zinco, e ainda que os momentos magnéticos em A se alinham antiparalelamente a um campo aplicado e os momentos em B são paralelos, algumas possibilidades de curvas de Magnetização vs Temperatura são mostradas na Figura 2.5 e também na Figura 2.6.

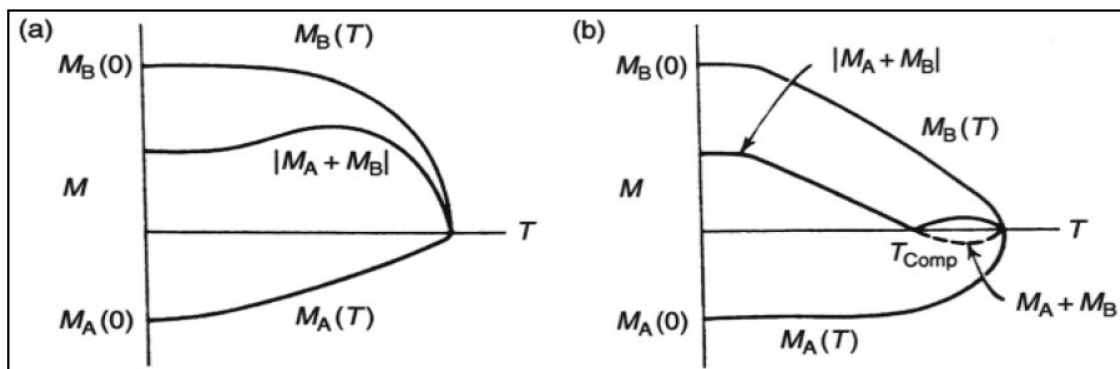


Figura 2.5. Dois exemplos de magnetização espontânea em função da Temperatura. Em (a) o campo molecular nos momentos do sítio A são menores do que aqueles para o sítio B. Em (b) o campo em A é mais forte.

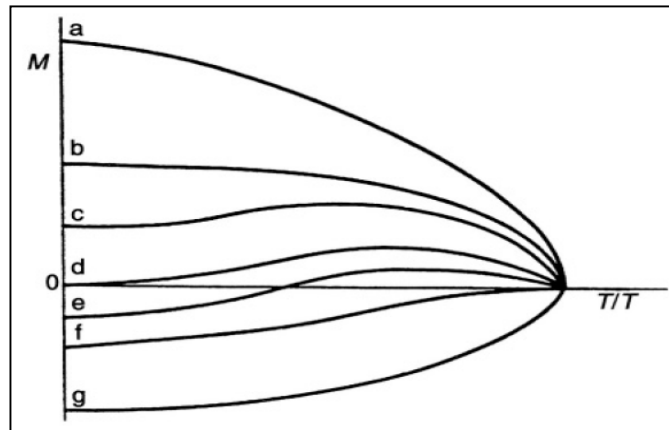


Figura 2.6. Magnetização resultante para vários valores de $M_A(0)/M_B(0)$. Nas curvas a, b e c $M_A(0)/M_B(0) < 1$ e nas curvas e, f e g $M_A(0)/M_B(0) > 1$

O comportamento magnético de uma amostra pode também ser descrita sob uma visão macroscópica. Quando da aplicação de um campo magnético externo \mathbf{H} , a magnetização total da estrutura apresenta a seguinte relação com o campo:

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H}$$

(2.33)

O coeficiente de correlação entre a densidade de dipolo e o campo magnético aplicado, χ_m , é denominado de susceptibilidade magnética e é um número adimensional.

No entanto, a aplicação contínua de um campo magnético externo, cuja amplitude aumenta gradualmente, em um material inicialmente desmagnetizado leva à saturação magnética do material, ou seja, ao alinhamento total de seus domínios, como mostra a Figura 2.7.

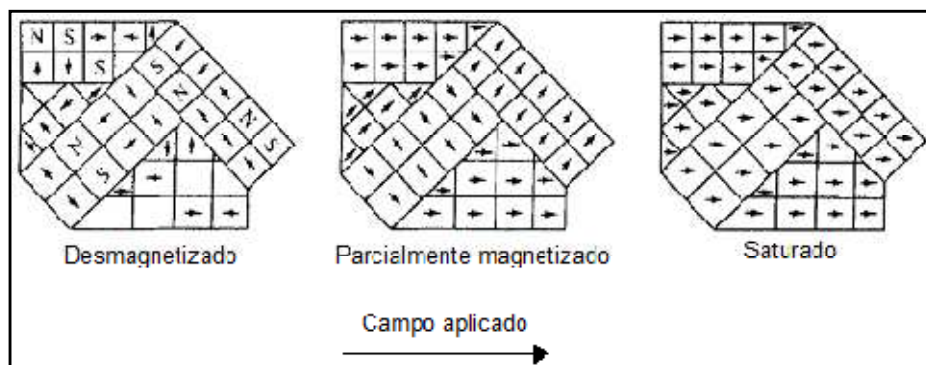


Figura 2.7. Estágios da magnetização de uma amostra contendo vários domínios (GOLDMAN, 2006)

Após a saturação o campo externo pode ter o seu sentido invertido, até que o material atinja a saturação no sentido oposto. A posterior aplicação do campo magnético externo no mesmo sentido da primeira aplicação dá origem à curva de histerese do material, cujos pontos relevantes são mostrados na Figura 2.8.

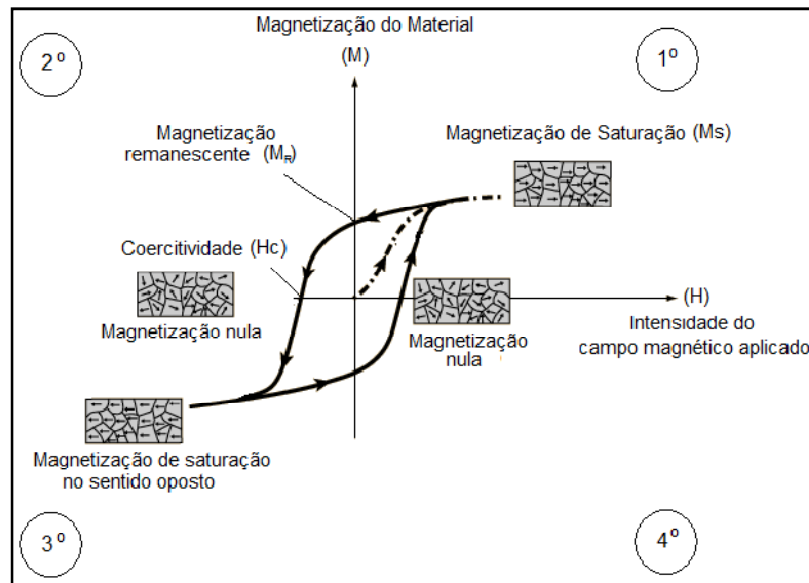


Figura 2.8. Curva de Histerese formada pela magnetização nos 1º e 3º quadrantes e desmagnetização nos 2º e 4º quadrantes de um material magnético por um campo magnético H. Adaptado do trabalho de Goldman (2006).

Em materiais como as ferritas de manganês e zinco, ditos materiais magnéticos moles, as curvas de histerese tem por característica áreas bastante reduzidas (histerese reduzida), ou seja, baixas coercividades e magnetizações remanescentes. Pode-se então dizer que são materiais com grande facilidade de magnetização e desmagnetização contínua.

3. Objetivo do Projeto

O objetivo do presente projeto é preparar, pelo método dos precursores poliméricos, as ferritas de manganês e zinco de fórmula geral $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, onde x assume os valores entre 0,15 e 0,30, e caracterizá-las com as técnicas de: Difratomia de Raios X (DRX), sendo que a estrutura é refinada pelo Método de Rietveld, análises térmicas simultâneas [termogravimetria associada com análise térmica diferencial (TG/DTA)], adsorção de N_2 a 77K (BET), microscopia

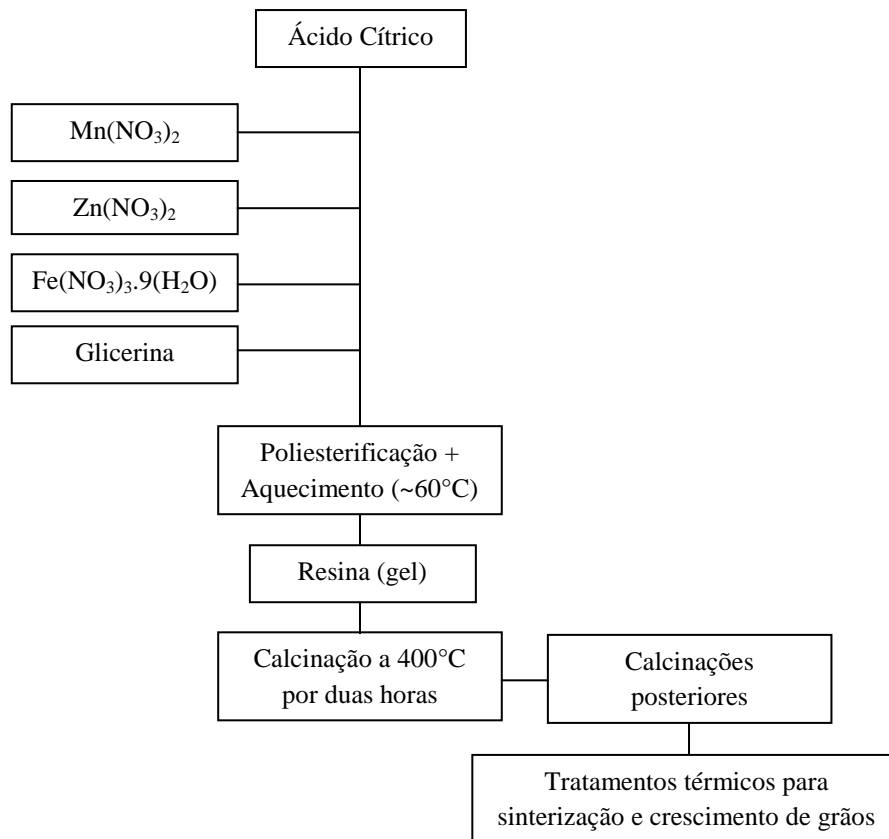
eletrônica de varredura (MEV), testes de lixiviação em meios ácido e básico por espectroscopia de absorção atômica e testes de suscetibilidade e permeabilidade magnética. Alguns dos materiais são revestidos com quitosana e também caracterizados quanto à morfologia, resistência à lixiviação e propriedades magnéticas. Os resultados são analisados de forma a relacionar os resultados dos testes de suscetibilidade e permeabilidade magnética com os de outras técnicas de caracterização, otimizando as propriedades interessantes para biossusceptometria de corrente alternada (BAC). Finalmente, é realizado um teste *in vivo* (ratos) usando o material que apresentar melhores propriedades.

4. Parte Experimental

4.1. Síntese da Ferrita ($\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$)

As ferritas foram preparadas utilizando o método dos precursores poliméricos, descrito no item 2.1, seguindo-se o procedimento apresentado no Fluxograma 4.1. Foram utilizados como reagentes de partida os sais de nitratos, como segue: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma - Aldrich, 99,0%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma, 97,0%), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99,0%) e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%). As soluções estoques destes nitratos foram preparadas, estabilizando-as com ajuste de pH em 2 e padronizando-as com EDTA dissódico (ácido etileno-diamina-tetraacético dissódico). Volumes para obtenção de composições de fórmula geral $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, onde $0,15 \leq x \leq 0,30$, foram transferidas para um béquer contendo ácido cítrico (agente quelante), previamente dissolvido em água ($18,3 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, obtida no sistema Elga, modelo Purelab Ultra) na proporção de Metal e Citrato de 1:4 e acidificada com ácido nítrico para prevenir a hidrólise (precipitação). O agente polimerizante glicerol, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})_3$ (Chemco, 95%), na proporção de Glicerol/Citrato=2:1 foi adicionado à solução de complexo metal-ácido cítrico e a mistura foi aquecida à cerca de 60°C para promover a poliesterificação obtendo-se assim uma resina esponjosa contendo metais homogeneamente distribuídos em suas cadeias, com seus estados de valências iniciais. A resina foi tratada em atmosfera de ar a 400°C objetivando a eliminação máxima da carga orgânica e o pó resultante foi moído e calcinado a 700°C e 1100°C por duas horas em atmosfera estática de ar. Posteriormente, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos a 1100°C e 1200°C com o objetivo de obter grãos sinterizados com as dimensões requeridas pela técnica de BAC ($50\mu\text{m}$ a $125\mu\text{m}$). Após os tratamentos de sinterização os pós foram submetidos à classificação

em peneiras de aço inoxidável de modo a selecionar apenas os grãos com dimensões entre 80 μ m e 120 μ m.



Fluxograma 4.1. Síntese das ferritas de manganês e zinco, $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, pelo Método de Pechini.

As amostras foram nomeadas levando-se em conta o valor de x , a temperatura e o tempo de calcinação. Tomando como exemplo a amostra com $x=0,15$ e calcinada a 400°C por duas horas, sua denominação é F-15-400-2 ao longo do texto. Para amostra com o mesmo valor de x , mas que fora submetida à calcinação subsequente a 700°C por duas horas, sua denominação é F-15-700-2. O mesmo padrão de nomenclatura se aplica a todas as amostras sintetizadas. Em algumas análises foi utilizada uma amostra comercialmente obtida ($MnZnFe_2O_4$ Ferroxcube, USA), a qual será referida apenas como “amostra comercial” no decorrer do texto. Esta amostra serviu de referência para comparação.

4.2. Análise das estequiometrias do material

Tais análises foram realizadas com o intuito de verificar a fidedignidade das composições de cada amostra em relação às composições nominais. As estequiometrias dos sólidos foram verificadas mediante análise semi-quantitativa por energia dispersiva de raios X (EDX) acoplada a um microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo 440, acoplado ao detector EDS da marca Oxford, modelo 7060 [da Central de Análises Químicas (CAQI) do IQSC-USP, Campus de São Carlos]. As amostras foram prensadas no formato de pastilhas, metalizadas e analisadas. Foram calculados os percentuais dos elementos químicos de três regiões arbitrárias de cada amostra, com magnificação de 600 vezes, obtendo assim uma média das três medidas.

4.3. Análises Térmicas

As análises térmicas são utilizadas basicamente para monitorar e identificar os eventos físicos e químicos que ocorrem na amostra quando é submetida à variação da temperatura sob uma taxa e atmosfera específica (WENDHAUSEN, 2003). Neste trabalho a Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) foram realizadas simultaneamente (STA) num equipamento da marca Netzsch, modelo STA 209.

Após preparar as resinas precursoras de cada ferrita com distintas composições de manganês e zinco, elas foram secadas em estufa a 100 °C até que apresentassem aspecto de pó (cerâmica verde). Posteriormente foram submetidas às análises STA na presença de um fluxo de ar (White Martins, 4.7) a 40 mL min⁻¹. Manteve-se simultaneamente um fluxo de nitrogênio (White Martins, 4.6 FID) a 60 mL min⁻¹ no compartimento da balança para impedir a difusão dos gases gerados pela reação da amostra com o ar. A faixa de temperatura da análise foi entre a temperatura ambiente e 1200 °C.

4.4. Análise Estrutural

O mecanismo de formação de fases foi monitorado mediante difratometria de raios X (DRX), utilizando um equipamento da marca Rigaku, modelo D/MAX-2100/PC (radiação K_α do

cobre filtrada por níquel) do Laboratório de Multiusuários (LM) da Faculdade de Ciências (FC), UNESP, Campus de Bauru. A amostra F25-700-2 foi analisada por um equipamento da marca Rigaku, modelo D/MAX-2000, dotado de monocromador. Para obtenção de padrões de difração com intensidades adequadas ao estudo de refinamento estrutural (Método de Rietveld), as medidas foram feitas no modo de tempo fixo, com passo de 0,02 graus e tempo de coleta igual a 2s variando o ângulo de análise (2θ) de 20 a 100 graus. A identificação das fases presentes nas amostras foi feita confrontando-se o perfil de difração experimental com os perfis do banco de padrões de difração para estruturas cristalinas ICCD (Versão PDF-2).

A estrutura cristalina e a quantidade de fases foram investigadas pelo método de refinamento estrutural de Rietveld (Rietveld, 1969). Para a obtenção de arquivos de entrada foram utilizados padrões disponíveis no banco de dados de estruturas cristalinas ICSD (INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE). Estes foram comparados aos difratogramas obtidos experimentalmente. O refinamento foi executado com programa GSAS (*General Structure Analysis System*), desenvolvido por Von Dreele e Larsson (2004) e interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001) que constrói matematicamente um padrão de difração de raios X (simulação) baseando-se num modelo estrutural adotado. O difratograma simulado é então comparado com o experimental e o conjunto de parâmetros que resulta na menor diferença com o difratograma experimental permite identificar a estrutura cristalina ou um conjunto de estruturas que proporciona aquele padrão de difração, bem como informa sobre o tamanho médio de cristalito, orientação preferencial, microdeformação e quantidade de fases. Ao final dos cálculos foram obtidos também os índices de refinamento, χ^2 , R(F2) e R_w (ver item 2.3 para detalhes a respeito destes índices) que sinalizam sobre a qualidade do refinamento.

Com o intuito de melhor compreender o mecanismo de segregação da fase secundária, a difração foi realizada também na linha D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Foi utilizado o forno de difração ARARA que permite o aquecimento da amostra (até 900 °C) simultaneamente à coleta dos sinais de difração de raios X. Foi utilizada radiação síncrotron com energia próxima a 10 KeV selecionada por um monocromador de silício. Adicionalmente, foi utilizada outra radiação com energia próxima a 7 KeV para a determinação da inversão do espinélio.

4.5. Análise Textural

Sabe-se que a permeabilidade magnética está fortemente relacionada com o movimento das paredes dos domínios magnéticos tal como da mobilidade do contorno de grão, dos poros e do tamanho do cristalito. Assim, informações sobre a área superficial e porosidade (análise textural) dos pós se tornam relevantes. Tais medidas foram realizadas mediante adsorção de N_2 à 77 K (Método B.E.T) num equipamento da marca Micromeritics, modelo ASAP 2000. A isoterma de adsorção fornece informações sobre o tipo de poros (micro, meso ou macroporo), volume total de poros e área superficial (B.E.T). A histerese (comparação das isotermas de adsorção ramos adsorção e dessorção) dá informações sobre o formato de poros (tomando como base a classificação IUPAC) (SING, 1985). Utilizando os dados da isoterma (ramo dessorção) obtêm-se ainda a distribuição do tamanho de poros no sólido. Detalhes sobre esta técnica consta no Apêndice A1.

4.6. Análise morfológica

A morfologia dos pós e o tamanho médio dos grãos foram avaliados por imagens obtidas num microscópio eletrônico de varredura da marca FEI, modelo Quanta 200, do Centro de Microscopia Eletrônica do IB-UNESP. As amostras na forma de pó foram inicialmente dispersos em isopropanol. Uma gota da sua suspensão foi espalhada sobre lamínula de vidro, que estava colada com a base (*stub*) em alumínio. Após a secagem, a lâminula foi metalizada e as imagens, obtidas em diferentes áreas. As imagens foram então mapeadas quanto a distribuição de tamanho usando o programa computacional ImagePro Plus 4.1.

4.7. Revestimento de grãos de ferrita com o polímero quitosana

Os pós de ferrita, após passarem por tratamento de sinterização, moagem e classificação (peneiramento) foram revestidos com quitosana pelo método de atomização e coagulação. Foi utilizada quitosana grau prático, com no mínimo 75% de desacetilação (Aldrich, 417963), que foi dissolvida em solução de ácido acético a 5% de modo a obter uma solução a 2,5% em massa

do polímero. A solução obtida foi filtrada sob vácuo em placa porosa G2 obtendo um líquido viscoso e homogêneo, mostrado na Figura 4.1.



Figura 4.1. Solução de quitosana filtrada a vácuo em placa porosa

A ferrita foi adicionada neste líquido na proporção de 1:1 em massa com o polímero e a solução foi homogeneizada mecanicamente até obter um líquido viscoso e escuro, mostrado na Figura 4.2.



Figura 4.2. Solução de quitosana contendo ferrita.

O método de atomização e coagulação consiste basicamente da aspersão da solução de quitosana e ferrita por um *spray* sobre uma solução coagulante de NaOH a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O *spray* foi posicionado a 50 cm de distância em relação à superfície da solução coagulante e a pressão de ar comprimido utilizada foi de 65 psi para todos os experimentos. A solução coagulante foi mantida sob agitação mecânica a 50 rpm durante a aspersão.

As microesferas assim formadas permaneceram sob agitação, ainda a 50 rpm, por pelo menos 30 minutos e em seguida deixada em repouso na mesma solução coagulante por mais 12 horas para que adquirissem a estabilidade de sua estrutura. A suspensão foi filtrada em malha

sintética com abertura de 90 μ m. As microesferas foram lavadas com água (18,3 M Ω cm⁻¹, obtida no sistema Elga, modelo Purelab Ultra) e armazenadas em solução aquosa a 8°C.

Para a realização deste experimento contou-se com a colaboração do Prof. Dr. Eduardo José de Arruda da [FACET, Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), MS], através da parceria estabelecida via CAPES [PROCAD-NF N° 08/2008 (CAPES)] entre o “Programa de Mestrado em Ciências e Tecnologia Ambiental” da UFGD - MS e Programas de Pós-Graduação da Universidade Estadual Paulista – UNESP em “Zootecnia” (do Instituto de Biociências, Campus de Botucatu) e em “Ciência e Tecnologia de Materiais” (Programa Interunidades da UNESP). Os parâmetros experimentais iniciais foram os adotados nos trabalhos da literatura (DONADEL et al., 2008; KIM et al., 2005; TORRES et al., 2007) os quais foram modificados para as condições experimentais do presente trabalho.

4.8. Microscopia Óptica

As microesferas de quitosana foram analisadas quanto a sua morfologia e distribuição de tamanhos utilizando um microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX51M. A alíquota foi depositada em placa de vidro e secada em temperatura ambiente durante 12 horas e analisada por Microscopia Óptica. A digitalização das imagens foi feita com uma câmera da marca LEICA, modelo EC3. As imagens, obtidas em diferentes áreas, foram mapeadas quanto a distribuição de tamanho (contraste) usando o programa ImagePro Plus 4.1.

4.9. Testes de magnetização

Os testes foram feitos com amostras de ferrita já sinterizadas, contendo diferentes composições em Zn e Mn. Massas semelhantes (cerca de 20mg) de cada amostra foram pesadas e colocadas em uma cápsula de polímero de resposta magnética praticamente nula, sendo arranjadas de modo que não houvesse movimentação da ferrita no decorrer da análise. As curvas de histerese (Magnetização vs Campo magnético aplicado) foram levantadas num intervalo de campo de -90 KOe a 90 KOe, nas temperaturas de 10K e 300K. Curvas “Zero field cooled” (ZFC) e “Field Cooled” (FC) foram também levantadas sendo que neste caso, as amostras foram analisadas no intervalo de temperatura de 2K a 300K sob campos de 100 Oe e 1000 Oe.

Estas medidas foram feitas no laboratório do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (GSM) da UFSCar, sob co-orientação do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho da Faculdade de Ciências da UNESP, campus de Bauru. Foi utilizado o equipamento “*Physical Property Measurement System*” (PPMS), da Quantum Design USA Inc.

4.10. Análise da estabilidade dos materiais em meios com pHs biológicos

Esta análise foi feita em amostras de ferritas com diferentes composições que passaram por tratamento de sinterização, revestidas ou não com quitosana. O teste foi baseado no método proposto pela 27ª Convenção da Farmacopéia dos Estados Unidos (USP XXVII). Inicialmente, foram preparados, para cada amostra, 1L dos seguintes meios:

- **Solução pH 1,2:** cloreto de sódio (NaCl) a $0,0342 \text{ mol L}^{-1}$ e pH ajustado com HCl a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$;
- **Solução pH 6,8:** fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e pH ajustado com NaOH;
- **Solução pH 7,4:** fosfato de potássio monobásico a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e pH ajustado com NaOH.

Em cada recipiente foram adicionadas 3g de ferrita. No caso das ferritas revestidas, levou-se em consideração apenas a massa do material cerâmico, ou seja, foram adicionadas à solução 3g de ferrita acrescida da massa do polímero utilizada no recobrimento dos grãos. Para tanto, revestiu-se 3,0 g de ferrita com quitosana seguindo-se o procedimento descrito no item 4.7, garantindo que não houvesse perda de ferrita durante a aspensão, filtração e lavagem, sendo que toda massa filtrada foi utilizada no experimento. As soluções foram mantidas em $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$ sob agitação lenta de onde eram coletadas alíquotas de 3 mL após 0h, 6h, 12, 24 e 48h do início do experimento. As concentrações dos metais Fe, Mn e Zn em cada alíquota foram analisadas em triplicata por um Espectrômetro de Absorção Atômica de Chama (SHIMADZU, AA-6800). Para tais análises contou-se com a colaboração do Prof. Dr. Pedro de Magalhães Padilha (GEQS, IB, UNESP- Botucatu).

4.11. Teste com a técnica de Biosusceptometria de Corrente Alternada (BAC)

Para esta etapa do trabalho foi utilizada a amostra F15-1100-2, cuja saturação magnética foi a mais elevada dentre as amostras analisadas pelo procedimento descrito no item 4.10. O mesmo teste foi aplicado também na amostra comercial para comparação. Utilizou-se um sistema constituído de dois pares de bobinas (de raio otimizado de 1,4 cm) que funcionaram como transformadores em um núcleo de ar, sendo que um par trabalhou como referência e o outro, como detector. A bobina primária (excitação) constituía o par de referência e a bobina secundária, o par de detecção. A bobina secundária é arranjada tal como um gradiômetro de primeira ordem, proporcionando uma maior sensibilidade ao sistema. As medidas foram feitas utilizando campos magnéticos com frequência de 10 kHz e amplitude da ordem de 0,1 mT. A ferrita atua como um núcleo externo variável que causa desequilíbrio ao sinal de saída. O sistema em questão está mostrado na Figura 4.3.



Figura 4.3. Sistema utilizado para os testes com BAC

Foram realizados dois testes com o sistema como descritos a seguir:

1° Teste

O primeiro teste foi realizado com o objetivo de comparar a resposta do sensor quando o material magnético se movimenta transversalmente e axialmente ao eixo do sensor. Para tanto, foram preparadas pastilhas contendo 0,500 g de ferrita e 0,250 g de celulose, utilizada para conferir resistência mecânica à pastilha. As medidas com o deslocamento perpendicular foram

feitas em passos de 0,5 cm e valores de “d” (distância entre o sensor e o centro da trajetória do material) iguais a 2 cm e 3 cm, como mostra o esquema do experimento da Figura 4.4. A seta em vermelho mostra a direção de deslocamento da partícula.

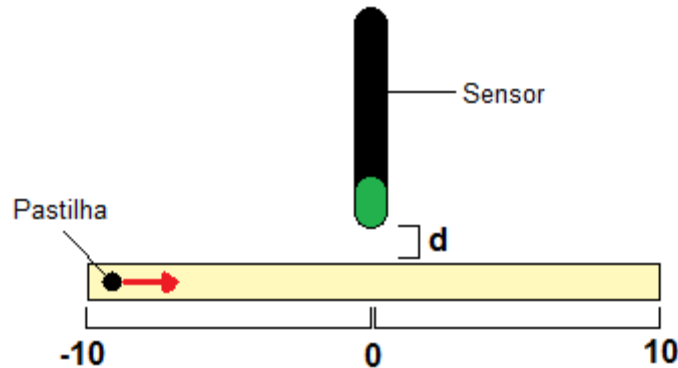


Figura 4.4. Esquema do experimento preparado com o objetivo de comparar a resposta do sensor quando o material magnético se aproxima transversalmente ao eixo do sensor.

No experimento com o deslocamento das pastilhas na mesma direção do eixo do detector (movimentação axial), o passo foi de 0,5 cm e a distância variou entre 0 e 10 cm. O esboço deste experimento está mostrado na Figura 4.5.

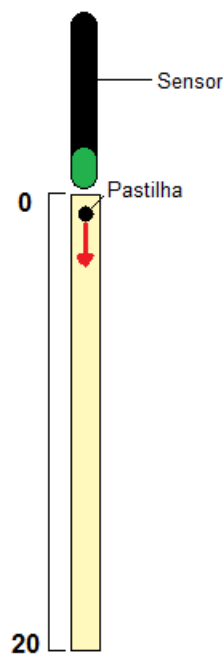


Figura 4.5. Esquema do experimento preparado com o objetivo de comparar a resposta do sensor quando o material magnético se desloca axialmente ao eixo do sensor.

2º Teste

Este teste *in vivo* consistiu da avaliação do esvaziamento gástrico em um rato, *Rattus norvegicus albinus* – linhagem Wistar, por meio da técnica de Biossusceptometria de Corrente Alternada (BAC) usando a amostra F15-1100-2. Este experimento foi aprovado pela Comissão de Ética na Experimentação Animal (CEEA) do Instituto de Biociências. O certificado referente a esta aprovação (Protocolo 80/08) encontra-se no Anexo 01.

Inicialmente, preparou-se uma refeição contendo ração e ferrita na proporção de 1:3 em massa da qual 1,2 g foram ingeridos pelo rato que pesava 0,5 kg. No animal foram feitas quatro marcações (pontos) onde o sistema mostrado na Figura 4.3 foi posicionado em cada um destes pontos para as medidas. O ponto “1” se refere à porção inicial o estômago; sob o ponto “2” está a região que corresponde o fundo do estômago; o ponto “3” se refere ao ceco, que é a porção inicial do intestino grosso do animal e o ponto “4” está sobre a porção final do intestino. Na Figura 4.6 são mostrados a imagem do rato com os pontos marcados (a) e também um esquema destes pontos na forma de desenho (b).

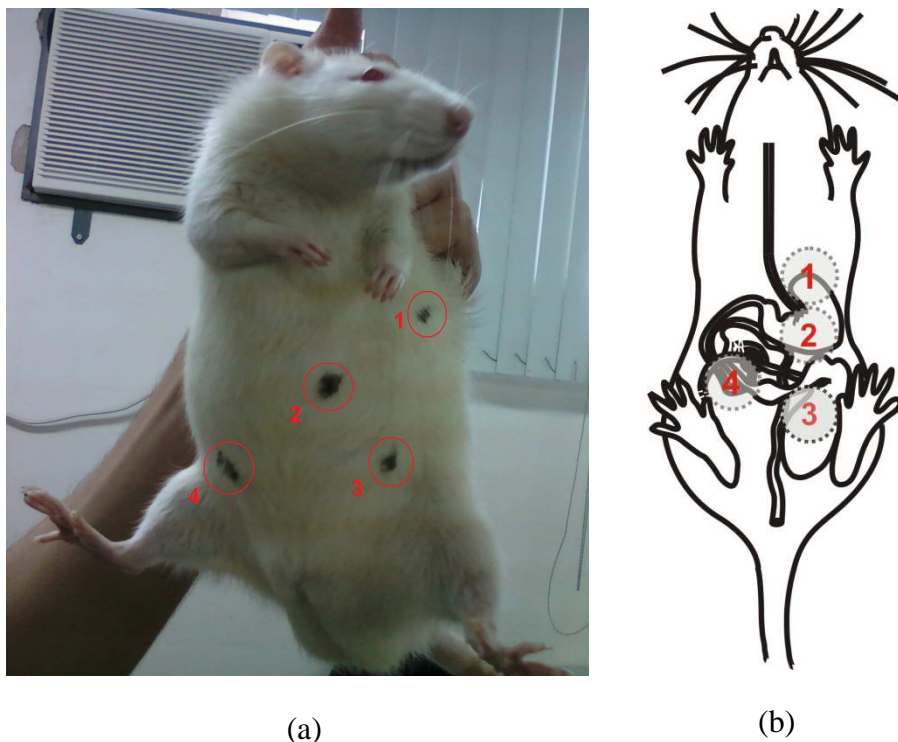


Figura 4.6. Imagens dos pontos de medida marcados no rato (a) e um esquema destes pontos mostrados na forma de desenho (b)

Campos magnéticos com amplitude da ordem de 0,1 mT e frequência de 10 kHz foram aplicados em cada ponto e os sinais resposta foram registrados a cada 15 min, sendo que o valor do campo magnético era a média dos últimos 10s, por um período total de 6 h.

5. Resultados e Discussões

5.1. Análises Térmicas

Na Figura 5.1 são mostradas as curvas referentes às análises TG dos pós obtidos pela secagem da resina precursora a 100°C. O procedimento de preparação da resina consta no item 4.3. As amostras com valores de x iguais a 0,15 e 0,20 apresentaram perfis de perda de massa semelhantes. Em ambos os casos são notadas perdas significativas de massa (cerca de 5%) desde temperatura ambiente até cerca de 250°C, que podem ser atribuídas majoritariamente à eliminação de água e outros solventes ainda presentes nos pós. Em seguida, as amostras experimentam uma segunda perda grande (cerca de 20% e 25% para F-15 e F-20, respectivamente) que se estende até temperaturas próximas a 600°C para amostras com $x=0,15$ e 650°C, para $x=0,20$, quando então adquirem a estabilidade mássica. Analisando as curvas das amostras com valores de x iguais a 0,25 e 0,30 estas também se comportam de forma semelhante até 650°C, com perdas percentuais de massa também semelhantes. No entanto, em temperaturas próximas a 700°C são notados decaimentos adicionais nas massas que podem estar relacionados com a eliminação de possíveis carbonatos formados ao longo do processo de calcinação. Posterior a esta perda, são notados aumentos significativos nas massas (entre 800°C e 950°C), chegando a um ganho próximo de 8%. Atribui-se este evento à possível oxidação de metais, haja vista a presença de elementos de valência flutuante como Fe e Mn na composição destes pós os quais podem ter sido reduzidos pela matéria orgânica (redutores) em temperaturas menores. De qualquer forma, a presença de Zn em proporções maiores que $x=0,20$ promove estes eventos, que por sua vez ocorrem em temperaturas cada vez maiores de acordo com a quantidade de zinco. Esta oxidação pode estar ligada à diminuição da ocupação invertida dos sítios no espinélio pelo Mn e Fe, conforme será discutida no item 5.3.

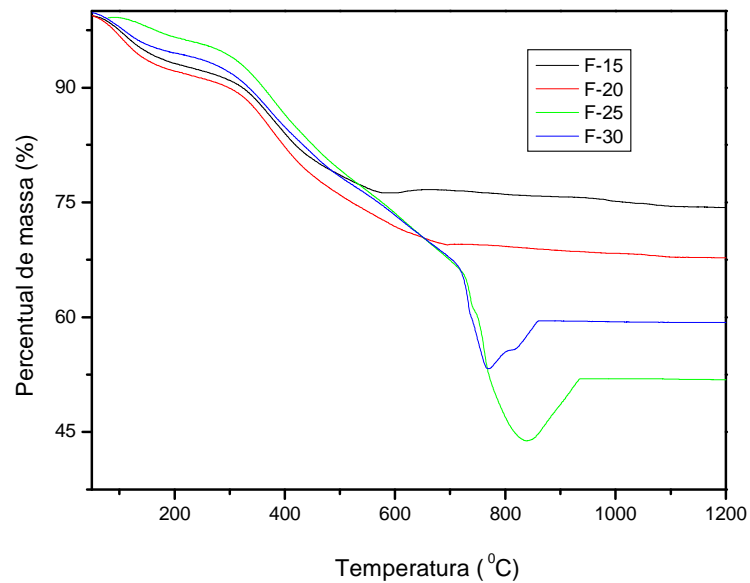


Figura 5.1. Curvas de Termogravimetria (TG) das resinas precursoras de ferritas de manganês e zinco com diferentes composições e tratadas a 100°C.

As curvas termogravimétricas diferenciais (dTG) mostradas na Figura 5.2, obtidas das curvas da Figura 5.1, permitem uma melhor visualização dos eventos já citados bem como evidenciar outros processos que envolvem menor variação mássica. Nota-se que as grandes perdas de massa atribuídas às eliminações de água e de carga orgânica, que ocorre até uma temperatura de 500°C em todos os pós, também ficam melhor caracterizadas pela derivação das curvas. Esses eventos ocorrem centrados em duas temperaturas distintas, de aproximadamente 100 °C e 350 °C, respectivamente, e procedem de forma gradativa (faixa larga de temperatura) que caracterizam a distribuição em intensidades de interações diferentes com as espécies presentes.

As possíveis eliminações de carbonatos nas amostras com $x=0,25$ e $x=0,30$ ficam também claras por estas curvas, bem como os ganhos de massa entre 700°C e 800°C que foram anteriormente relacionados com possíveis oxidações de metais.

Todavia, vale ressaltar que mesmo em amostras com $x=0,15$ e $x=0,20$ são notados pequenos ganhos de massa por volta de 600°C e 700°C, respectivamente, indicando que a oxidação ocorre também nestes materiais, mesmo que em pequena extensão, e que tanto a temperatura em que isso ocorre como a intensidade são maiores quanto maior a quantidade de zinco.

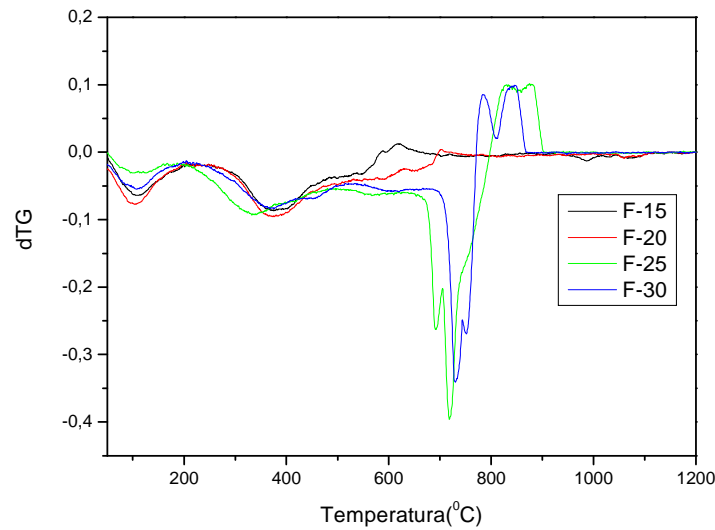


Figura 5.2. Curvas de Termogravimetria Diferencial (dTG) de resinas precursoras de ferritas de manganês e zinco com diferentes composições e tratadas a 100°C.

Na Figura 5.3 estão expostas as curvas de DTA das mesmas amostras, obtidas simultaneamente com as curvas TG. Para todas as amostras (exceto para $x=0,25$) são notados eventos endotérmicos centrados em 120°C. Dadas as perdas de massa que ocorrem nesta faixa de temperatura, a eliminação de água ainda presente nas amostras é um evento mais provável. Ainda para todas as amostras, são notados eventos exotérmicos com início em aproximadamente 300°C, os quais podem ser relacionados com a eliminação e combustão da carga orgânica oriunda do próprio método de síntese dos materiais. Para o caso da amostra com $x=0,15$ estes eventos perduram até cerca de 600°C quando se tem início a novos eventos endotérmicos e exotérmicos de menor magnitude mas que podem ser atribuídos a decomposição de carbonatos, formação de fases, segregação e oxidação. Em se tratando do pó com $x=0,20$, a eliminação de compostos orgânicos se estende até temperatura próxima a 700°C, não sendo possível visualizar o pico referente à provável formação de fases e outros eventos observados para a amostra com $x=0,15$. Os processos referentes aos pequenos ganhos de massa notados nas curvas dTG para as amostras com $x=0,15$ e $x=0,20$ quando se aproxima de 600°C também não podem ser identificados devido a grande quantidade de eventos que ocorrem simultaneamente nesta faixa de temperatura. Nas amostras com valores de x iguais a 0,25 e 0,30 a eliminação de compostos orgânicos e a formação e cristalização de fases perduram até cerca de 720°C quando em seguida são notados processos endotérmicos, que podem estar relacionados com a decomposição de carbonatos formados durante a combustão da resina polimérica. Como estes eventos ocorrem

principalmente em amostras com elevado percentual de zinco, é possível que tenha formado o carbonato deste elemento (ZnCO_3) e que sua decomposição ocorra em torno de 780°C . A decomposição pode ocorrer junto com a incorporação de Zn pelo espinélio. Toda a discussão acerca de possíveis formações de fases será de fato elucidada mediante a discussão conjunta com os dados da difratometria de raios X (DRX). Posteriormente, eventos exotérmicos são notados acima de 850°C e 770°C nas curvas das amostras contendo zinco a $x=0,25$ e $0,30$, respectivamente, que podem ser atribuídos à oxidação das espécies reduzidas durante a combustão e reincorporação de espécies e/ou fases, cujo resultante é um pico exotérmico.

Próximo à 1100°C , eventos exotérmicos podem ainda ser notados para amostras contendo zinco a $x=0,15$ e $0,20$ que podem estar relacionados ainda com a formação e reincorporação de fases (eventos exotérmicos) e sinterização (endotérmico), sendo que o primeiro evento ocorre com maior intensidade (ver resultados da difratometria).

Tal como foi dito anteriormente, toda a discussão a respeito de possíveis formações de fase será conclusiva somente após a análise conjunta com os dados de DRX dessas amostras, que consta do item 5.3. Para esta análise cabe ressaltar que as temperaturas em que os processos ocorrem podem diferir ligeiramente, pois nas análises térmicas os eventos ocorrem em um processo dinâmico de temperatura onde um evento pode iniciar antes do anterior terminar, a saber: os eventos ocorrem até uma faixa de temperatura acima da necessária para ativar a reação, pois nesta técnica não se estagna a temperatura num determinado valor até esgotar a reação. A faixa de temperatura em que um evento ocorre depende da taxa de aquecimento, massa da amostra e fluxo do gás reagente. Na difratometria, as amostras são tratadas numa dada temperatura por um período longo, assim, eventos que ocorreriam em temperaturas mais altas, podem ocorrer em temperaturas mais baixas se a energia for suficiente, mesmo que numa taxa menor.

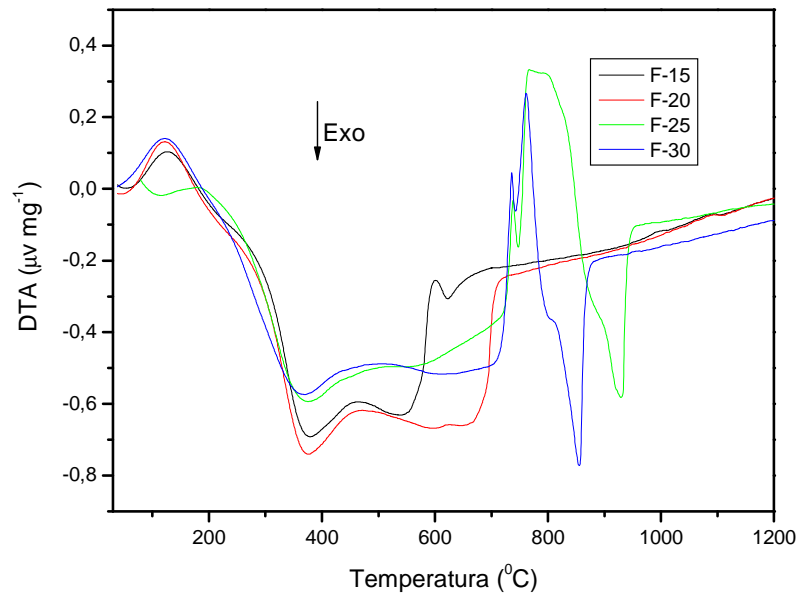


Figura 5.3. Curvas de Análise Térmica Diferencial (DTA) de resinas precursoras de ferritas de manganês e zinco com diferentes composições e tratadas a 100°C.

Com base nos resultados das análises térmicas, os materiais foram preparados calcinando-se a 400°C, 700°C e 1100°C para estudar a faixa de temperaturas em que se dá a formação das fases de interesse, desde a temperatura em que há eliminação de grande parte da matéria orgânica até o momento em que praticamente toda a carga orgânica foi eliminada, e a sua importância na obtenção de propriedades de interesse.

5.2. Análise da Estequiometria dos Sólidos

A estequiometria das amostras preparadas calcinando-se a 400°C, 700°C e 1100°C foi verificada por EDX, cujos dados são mostrados na Tabela 5.1. Como se pode observar, todas as amostras apresentam boa concordância com os valores nominais, independente da composição e da temperatura de tratamento sob a qual foram submetidas.

Na tabela constam também os resultados da análise da amostra comercial. Uma vez que o resultado de difração de raios X comprovou que ela é uma amostra monofásica (item 5.3.1), a fórmula unitária mais provável seria $\text{Mn}_{(0,977)}\text{Zn}_{(0,258)}\text{Fe}_{(1,76)}\text{O}_4$.

Tabela 5.1. Dados obtidos na análise semi-quantitativa por EDX para as amostras de ferrita de manganês e zinco de fórmula geral $Mn_{(1-x)}Zn_{(x)}Fe_2O_4$, onde $0,15 < x < 0,30$, e amostra comercial

(a) $x=0,15$				(b) $x=0,20$			
	Fe	Mn	Zn		Fe	Mn	Zn
F-15-400-2	0,667	0,282	0,051	F-20-400-2	0,663	0,270	0,067
F-15-700-2	0,668	0,281	0,051	F-20-700-2	0,681	0,251	0,068
F-15-1100-2	0,663	0,280	0,057	F-20-1100-2	0,667	0,264	0,069
Composição nominal	0,667	0,283	0,050	Composição nominal	0,667	0,267	0,067
(c) $x=0,25$				(d) $x=0,30$			
	Fe	Mn	Zn		Fe	Mn	Zn
F-25-400-2	0,663	0,249	0,088	F-30-400-2	0,664	0,233	0,103
F-25-700-2	0,659	0,255	0,086	F-30-700-2	0,650	0,239	0,111
F-25-1100-2	0,650	0,260	0,090	F-30-1100-2	0,666	0,228	0,106
Composição nominal	0,667	0,250	0,083	Composição nominal	0,667	0,230	0,100
(e) Amostra Comercial				Estequiometria aproximada da amostra comercial: $Mn_{(0,977)}Zn_{(0,258)}Fe_{(1,76)}O_4$			
	Fe	Mn	Zn				
Comercial	0,588	0,326	0,086				

5.3. Análise Estrutural

Inicialmente, foram realizadas análises qualitativas baseadas na comparação dos perfis de difração obtidos com os padrões disponíveis na base de dados “*INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE – ICSD*” e também com os perfis do banco de padrões de difração para estruturas cristalinas ICCD (Versão PDF-2). Foram também feitos os ajustes de perfil utilizando o *software* Powder Cell desenvolvido por Krauss e Nolze (2000). Estas curvas permitem uma melhor visualização da influência de cada fase na formação dos picos do difratograma e são mostradas no Apêndice C. Posteriormente, foi realizado o refinamento estrutural das fases identificadas pelo Método de Rietveld (MR).

Na Figura 5.4 estão mostrados os difratogramas das amostras tratadas a 400°C. As amostras são monofásicas em ferrita, com estrutura do tipo espinélio de grupo espacial $Fd3m$. O padrão utilizado para a identificação desta fase foi o ICSD 28515 (PDF – 742402). Nota-se que os picos são ainda largos devido à grande desordem estrutural em função da baixa temperatura de tratamento.

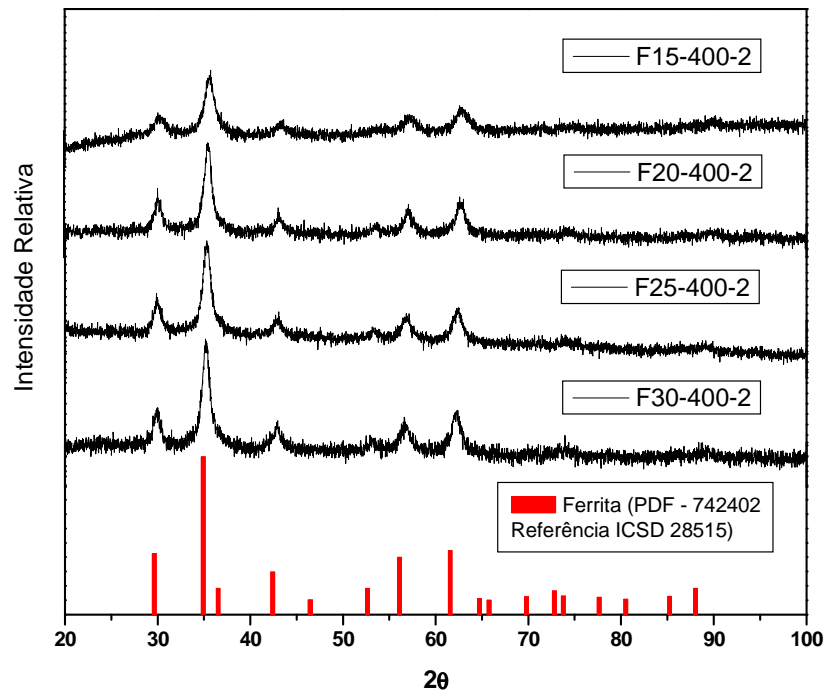


Figura 5.4. Difratomogramas das amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_{(x)}Fe_2O_4$ tratadas a $400^\circ C$ coletados em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.

Quando a temperatura de tratamento dos pós é elevada para $700^\circ C$ todas as amostras tiveram segregação de uma fase secundária, tal como pode ser observado nos difratogramas apresentados na Figura 5.5. Trata-se de hematita ($\alpha-Fe_2O_3$), um composto com estrutura romboédrica e grupo espacial R-3cH, identificado com base no arquivo ICSD-15840 (PDF-892810). Picos referentes ao carbonato de zinco não foram detectados nos difratogramas obtidos num equipamento convencional.

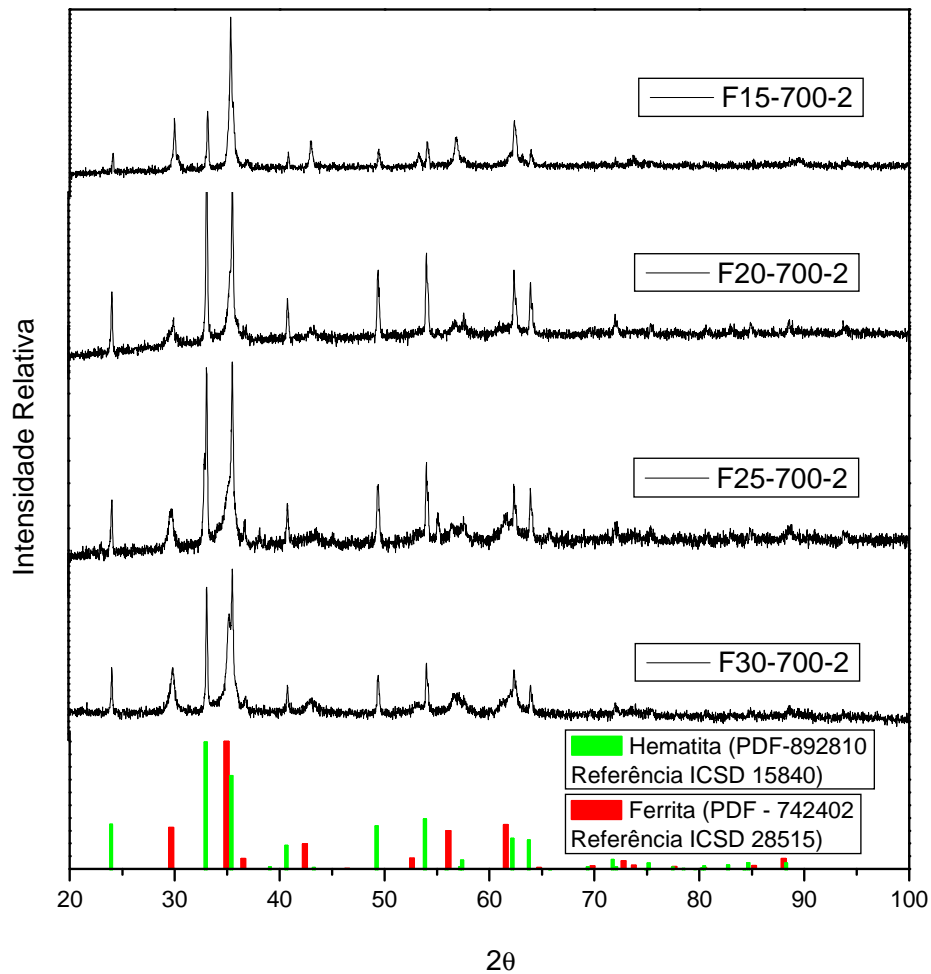


Figura 5.5. Difratogramas das amostras de $M_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ tratadas a $700^\circ C$ coletados em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu. A amostra F25-700-2 foi feita com uso de monocromador.

Para o caso específico das amostras F-25-700-2, é notado um pico adicional que pode ser atribuído à presença de Mn_2O_3 , cuja formação será discutida adiante. O óxido de manganês (III) possui estrutura cúbica de corpo centrado e grupo espacial Ia-3, que foi identificado com base no arquivo ICSD-9091 (PDF-892809). Para melhor visualização, o difratograma da amostra F-25-700-2 foi colocado em destaque na Figura 5.6.

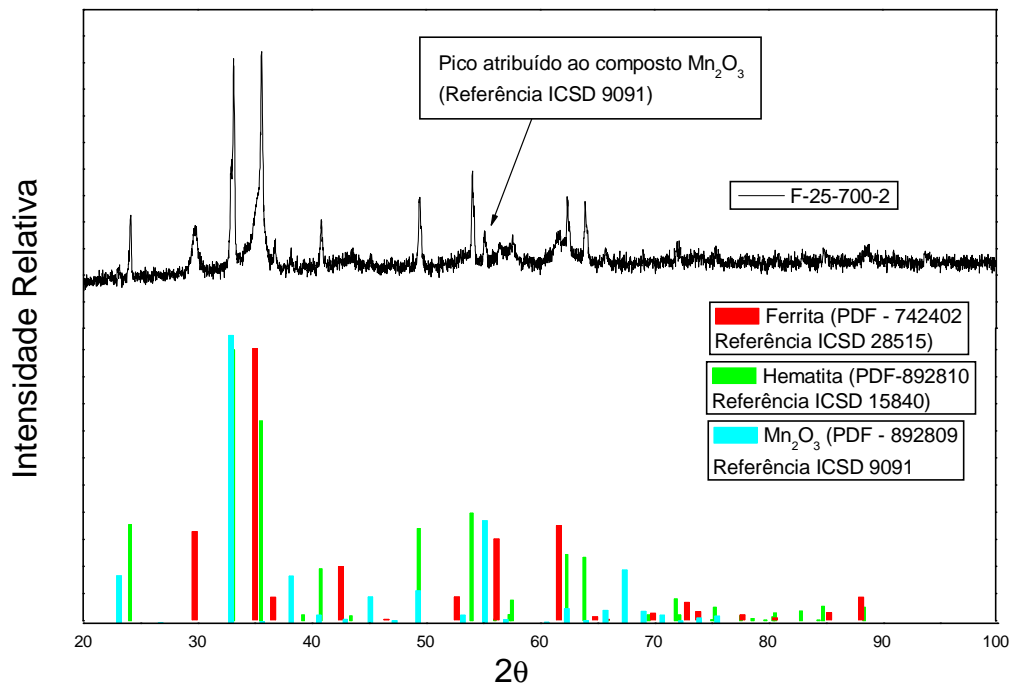


Figura 5.6. Difratoograma da amostra F-25-700-2 tratada a 700°C coletado em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu utilizando um monocromador

Muito embora as amostras apresentassem consideráveis frações de fase secundária, tornam-se monofásicas em ferrita quando são tratadas a 1100°C, conforme mostrados na Figura 5.7. No entanto, diferentemente das amostras tratadas a 400°C, são notados aqui picos de difração bastante intensos e agudos, explicitando um grande ordenamento estrutural do espinélio. Como sugerem os resultados de análises térmicas, praticamente toda a carga orgânica e também os carbonatos são eliminados em temperaturas superiores a 900°C, os quais parecem contribuir para estruturação e cristalização efetiva do material na fase desejada.

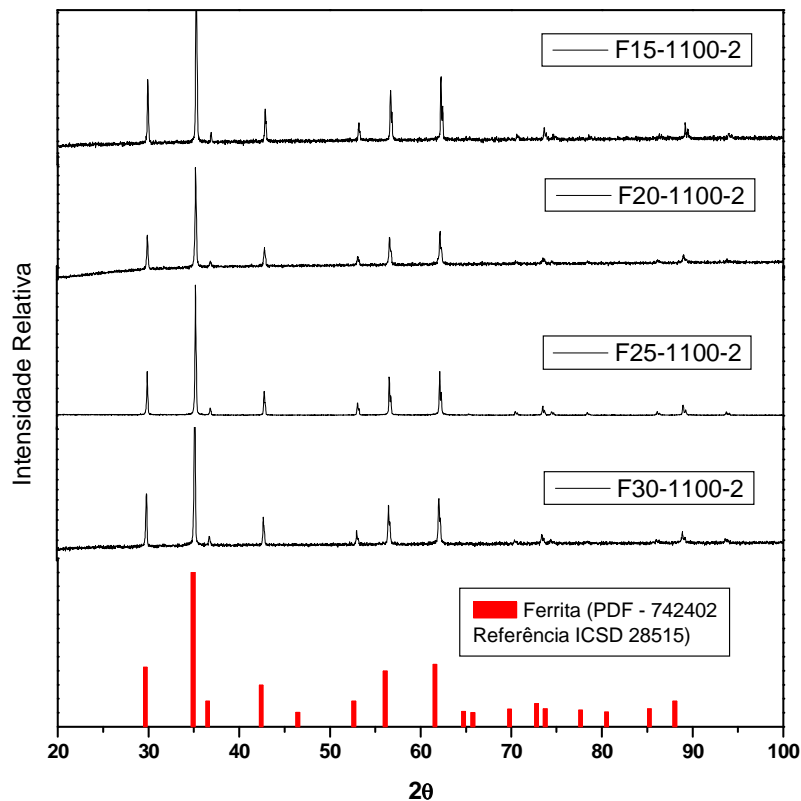


Figura 5.7. Difratogramas das amostras de $M_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ tratadas a 1100°C coletados em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.

Com base nas estruturas identificadas, os difratogramas foram submetidos ao refinamento estrutural pelo método de Rietveld e os resultados estão mostrados na Tabela 5.2. Todos os refinamentos apresentaram boa convergência, fato que pode ser apreciado nos gráficos de Rietveld (Apêndice B) e respectivos índices de refinamento (Tabela 5.2). Os maiores valores encontrados para χ^2 e $R(F^2)$ foram 1,247 e 0,1431, respectivamente. Portanto não serão tecidos comentários sobre qualidades daqui em diante, exceto em casos que não atenderem tais limites.

Antes de iniciar a análise detalhada dos dados do refinamento estrutural é conveniente ater para alguns detalhes mostrados nas análises térmicas, especialmente na curva de DTA (Figura 5.3), e confrontar com os resultados da difratometria. É possível afirmar que os eventos endotérmicos notados por volta de 600°C (para a curva F-15) e 700°C (para a curva F-20), ou $>750^\circ\text{C}$ para F-25 e F-30, se devem à segregação da hematita, além de outros eventos que ocorrem neste intervalo de temperatura, conforme já discutidos no item 5.1. Pelas curvas das amostras F-15 e F-20, a segregação parece ocorrer em temperaturas menores, logo após a

combustão da fase orgânica. A pequena magnitude do sinal do evento na curva DTA de F-15 condiz com o menor percentual mássico dessa fase secundária (cerca de 22% de hematita) encontrado para este material quando tratado a 700°C (F-15-700-2). Já para F-20-700-2 a quantidade foi de 58%, entretanto o sinal endotérmico foi mascarado pela sobreposição com o dos eventos exotérmicos de combustão e outros, que ocorrem até uma temperatura maior que a da segregação em função do maior teor de zinco. A análise dos difratogramas dos materiais com maior concentração de zinco mostra que o percentual da hematita formada para o material F-25-700-2 é de 63,0% e 33,7% para F-30-700-2, o que também é condizente com a área sob curva DTA do evento endotérmico das amostras precursoras F-25 e F30, respectivamente. Independente da quantidade segregada, é interessante notar que a hematita apresenta valores muito próximos de tamanho de cristalito (d) e razão c/a (de 2,73, relacionada com as dimensões da cela unitária) (ver Tabela 5.2).

Tabela 5.2. Resultados do refinamento estrutural (método de Rietveld) para as amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, onde $0,15 < x < 0,30$, obtidos pela análise de dados coletados num difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.

Amostra	Ferrita (Fd-3m)				Hematita (R-3cH)				Índices do Refinamento		
	%F*	a (Å)**	ρ (g/cm ³)***	d (nm)****	%F	d (nm)	c/a*****	ρ (g/cm ³)	χ^2	R(F ²)	R _w
F-15-400-2	100	8,3660 ± 0,0050	5,267	60,451	-	-	-	-	1,047	0,084	0,015
F-15-700-2	78,2	8,4136 ± 0,0003	5,186	290,08	21,8	509,80	2,7274 ± 0,0012	5,268	1,150	0,082	0,016
F-15-1100-2	100	8,4256 ± 0,0002	5,157	578,13	-	-	-	-	1,524	0,150	0,019
F-20-400-2	100	8,3897 ± 0,0017	5,235	90,918	-	-	-	-	1,049	0,1226	0,015
F-20-700-2	42,0	8,4017 ± 0,0011	5,214	93,254	58,0	509,82	2,7274 ± 0,0005	5,273	1,15	0,074	0,015
F-20-1100-2	100	8,4367 ± 0,0003	5,148	512,68	-	-	-	-	1,326	0,127	0,019
F-25-400-2	100	8,4166 ± 0,0033	5,197	82,362	-	-	-	-	1,077	0,076	0,016
F-25-700-2	33,5	8,4846 ± 0,0013	5,073	56,819	63,0	509,83	2,7273 ± 0,0005	5,273	1,347	0,069	0,015
F-25-1100-2	100	8,4452 ± 0,0002	5,176	723,70	-	-	-	-	1,323	0,075	0,016
F-30-400-2	100	8,4215 ± 0,0013	5,199	75,039	-	-	-	-	1,027	0,1037	0,016
F-30-700-2	67,7	8,4190 ± 0,0008	5,203	151,93	33,3	509,81	2,7276 ± 0,0009	5,27	1,158	0,055	0,017
F-30-1100-2	100	8,4484 ± 0,0004	5,150	577,97	-	-	-	-	1,050	0,117	0,017

*Percentual da fase espinélio na amostra;

**Parâmetro de rede para a cela unitária cúbica;

*** Densidade da cela unitária;

****Tamanho do cristalito;

*****Razão entre os parâmetros de rede da estrutura romboédrica.

Vale lembrar que na amostra F-25-700-2 houve a segregação de uma terceira fase, de Mn_2O_3 , formando cerca de 3,5% deste composto.

Na Figura 5.8 é mostrada a variação do parâmetro de rede da fase ferrita de manganês e zinco em função da temperatura de tratamento para todas as composições e na Tabela 5.3 são mostrados os valores de raio iônico dos elementos que compõem a ferrita em diferentes estados de oxidação e números de coordenação.

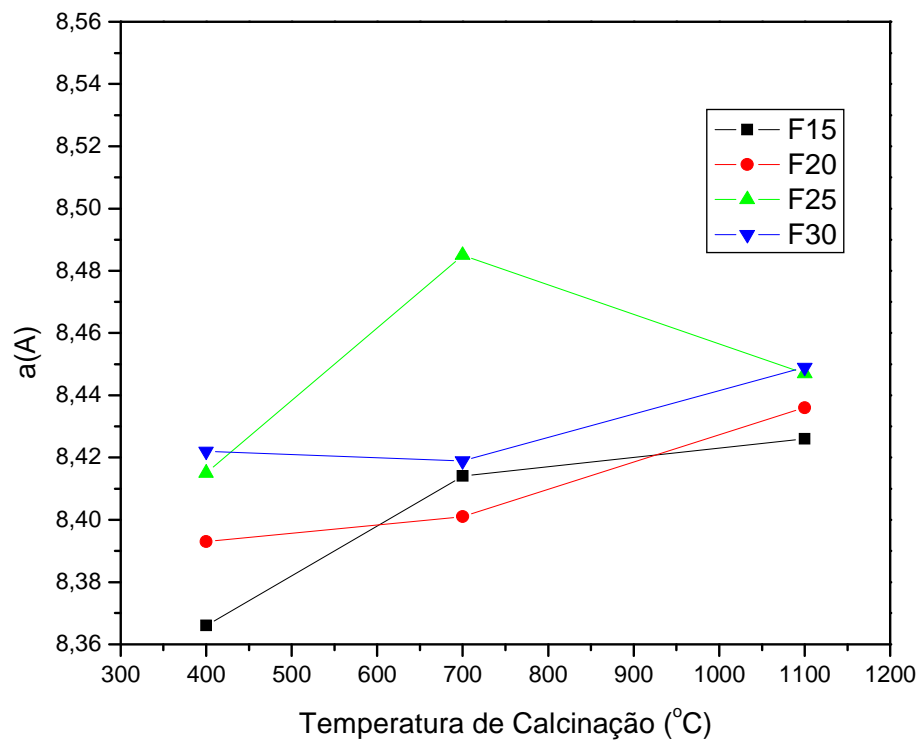


Figura 5.8. Variação do Parâmetro de Rede da fase espinélio, determinados pela análise de dados obtidos num difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu, em função da temperatura de tratamento.

Tabela 5.3: Raio iônico (Å) em função dos estados de oxidação e números de coordenação (N) dos elementos que constituem a ferrita de manganês e zinco (WINTER, 2010)

Espécie	Sítio tetraédrico (*N=4)	Sítio octaédrico (N=6)
Zn (II)	0,74	-
Mn (II)	0,80	0,81
Mn (III)	-	0,72
Fe (II)	0,77	0,75
Fe (III)	0,63	0,69

* número de coordenação

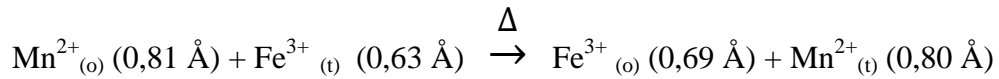
Inicialmente, é possível estabelecer duas relações para as amostras monofásicas em ferrita (aquelas tratadas a 400°C e 1100°C): uma entre o parâmetro de rede e temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura de tratamento maior é o parâmetro de rede. E a outra seria entre o parâmetro de rede e quantidade de Zn, em que o parâmetro aumenta com a quantidade de Zn.

Para entender essas relações, na Tabela 5.4 são mostrados os comprimentos médios das ligações entre os átomos do sítio A e os átomos de oxigênio mais próximos (A-O) e os comprimentos das ligações entre os átomos do sítio B e os átomos de oxigênio mais próximos (B-O), obtidos no refinamento dos difratogramas. Para todas as composições o aumento na temperatura de tratamento acarreta no aumento da distância A-O e redução da B-O, ou seja, existe uma expansão do tetraedro e contração do octaedro. Considerando os raios iônicos das espécies que podem ocupar os respectivos sítios, as mudanças notadas nas dimensões dos sítios cristalográficos do espinélio ocorreriam se a ferrita obtida com tratamento a 400°C apresentasse um considerável grau de inversão, ou seja, há íons Mn^{+2} ocupando o sítio octaédrico e íons Fe^{+3} no sítio tetraedral.

Tabela 5.4. Comprimentos das ligações entre os átomos do sítio A, átomos do sítio B e os átomos de oxigênio mais próximos (A-O e B-O), respectivamente, da fase de ferrita

Amostra	A-O (Å)	B-O (Å)
F-15-400-2	1,923 ± 0,014	2,029 ± 0,008
F-15-700-2	2,045 ± 0,007	1,927 ± 0,014
F-15-1100-2	1,966 ± 0,010	2,008 ± 0,008
F-20-400-2	1,858 ± 0,018	2,074 ± 0,010
F-20-700-2	1,940 ± 0,040	2,034 ± 0,020
F-20-1100-2	1,996 ± 0,010	2,016 ± 0,005
F-25-400-2	1,933 ± 0,018	2,042 ± 0,010
F-25-700-2	1,804 ± 0,008	2,024 ± 0,004
F-25-1100-2	1,979 ± 0,006	2,029 ± 0,003
F-30-400-2	1,920 ± 0,020	2,051 ± 0,011
F-30-700-2	2,010 ± 0,017	2,003 ± 0,009
F-30-1100-2	1,993 ± 0,000	2,022 ± 0,001

A difratometria de raios X foi então conduzida no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas-SP) usando configuração de alta intensidade (ou baixa resolução) com duas energias diferentes, de aproximadamente 7KeV e 10KeV, para analisar a amostra F-25-400-2. A radiação de 7 keV é próxima à energia da borda do Mn e, portanto, experimenta um espalhamento anômalo pelos átomos de Mn. No refinamento, a diferença entre os dois difratogramas (obtidas com radiações com energias diferentes) da mesma amostra é utilizada para determinar as ocupações do átomo de Mn. Os difratogramas estão mostrados no Apêndice B e resultados encontrados no refinamento são mostrados na Tabela 5.5. O grau de inversão determinado foi de 25% para o sítio A, ou seja, a quantidade de Mn equivalente à 25% do número total de sítios A foram substituídos pelo Fe. A inversão da estrutura da amostra obtida a 400°C foi então comprovada por esta técnica, corroborando com a hipótese sugerida com base nas mudanças nos parâmetros de rede. A explicação do aumento da distância A-O e diminuição do B-O com o aumento da temperatura de tratamento pode assim ser feita pela seguinte reação de reversão:



onde o sub-índice (o) significa que a espécie que precede o sub-índice está no sítio octaédrico e (t), no sítio tetraédrico. A troca de espécies no sítio (o), expressa na reação acima, leva à diminuição da distância média B-O e a troca no sítio (t) implica no aumento da distância A-O. A contração no octaedro deve ser menor que a expansão do tetraedro, o que leva ao aumento no parâmetro de rede.

Devido ao tempo limitado disponibilizado pelo LNLS para este experimento, as difratometrias para a amostra F-25-1100-2 e outras com outras composições e temperatura de tratamento não foram feitas.

Tabela 5.5. Resultados obtidos no refinamento estrutural pelo método de Rietveld da amostra F-25-400-2. Dados experimentais obtidos com base nas propriedades de espalhamento anômalo do átomo de Mn

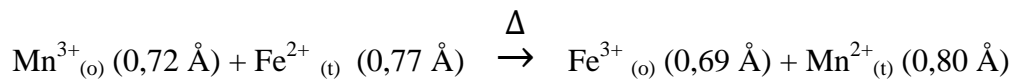
Amostra	Ferrita (Fd-3m)	Composição	Índices do Refinamento (10KeV)			Índices do Refinamento (7KeV)		
			χ^2	R(F ²)	Rw	χ^2	R(F ²)	Rw
F-25-400-2	Inversão 25%	[Mn _(0,50) Fe _(0,25) Zn _(0,25)][Fe _(1,75) Mn _{(0,25)]O₄}	1,670	0,044	0,092	-	0,037	0,093

A outra possibilidade seria do íon manganês estar nos sítios octaédricos dos espinélios obtidos em 400°C como Mn⁺³. Neste estado de oxidação o manganês apresenta valor reduzido de raio iônico (0,72 Å) se estiver coordenado com 6 átomos de oxigênio. De fato, a presença deste íon pode ser justificada com base no histórico da síntese, e ainda, a segregação de Mn₂O₃ na amostra com x=0,25 fortalece a hipótese, como explicado a seguir.

Levando-se em conta o fato de que as soluções precursoras são preparadas com sais de nitratos, estas espécies podem agir como oxidante de Mn⁺² mesmo na presença da matéria orgânica. Inicialmente o íon nitrato se decompõe com a elevação da temperatura ao longo do processo de síntese. Este aumento da temperatura acontece rapidamente quando grande parte da água é eliminada, acelerando então a decomposição dos nitratos. A reação de redução do nitrato em meio ácido é dada na Equação 5.1.a, cujo intermediário NO pode ainda ser reduzido a N₂O, segundo a Equação 5.1.b.



O escape do gás NO é lento devido à alta viscosidade da resina polimérica formada pela perda de água e também devido a sua solubilidade, de forma que seu aprisionamento na resina e seu elevado potencial oxidante levam à oxidação de parte do manganês (II) para manganês (III). Estes ocupam parte do sítio B do espinélio, justificando as reduzidas distâncias B-O das amostras tratadas em 400°C em comparação àquelas tratadas a 1100°C. Os resultados das análises térmicas mostram que a eliminação da carga orgânica proveniente da síntese se completa por volta de 450°C, de modo tal que o NO pode persistir até temperaturas ligeiramente inferiores a esta e agir como oxidante. Para manter a eletroneutralidade parte do ferro do sítio A estaria como Fe²⁺ (0,77 Å). Após esta faixa de temperatura e com a eliminação completa da carga orgânica dos materiais, os íons Mn⁺³ dessa amostra tendem a retornar para estado de oxidação +2 com a elevação da temperatura aumentando consideravelmente seu raio iônico. Para manter a eletroneutralidade do espinélio o Fe²⁺ é oxidado para Fe³⁺ podendo Mn²⁺ e Fe³⁺ deixar os sítios B e A, respectivamente. Estes processos podem ser resumidos pela seguinte reação:



onde a troca de espécies no sítio (o) indica que é acompanhada da diminuição da distância média B-O e no sítio (t), o aumento da distância, resultando no aumento do parâmetro de rede quando a temperatura de tratamento das amostras é elevada de 400°C a 1100°C.

Os dados obtidos pelo refinamento estrutural mostram também que há um aumento nas dimensões das celas unitárias do espinélio à medida que o manganês é substituído por zinco na estrutura da ferrita (ver amostras monofásicas, tratadas a 400°C e 1100°C). Entretanto, ao remeter aos valores de raio iônico de Zn⁺² e Mn⁺² com coordenação 4 (ver Tabela 5.3), esperar-se-ia uma diminuição no parâmetro de rede. A hipótese então é de que a adição de zinco também desestabiliza a estrutura do tipo espinélio invertido de modo que parte do Mn que está localizada no sítio B e parte do Fe que estão no sítio A retornam ao sítio A e B, respectivamente, quando se aumenta a concentração do zinco.

A Tabela 5.5 mostra os valores dos ângulos entre átomos de oxigênio ligados ao sítio A (O-A-O) e entre átomos de oxigênio ligados ao sítio B (O-B-O) para as amostras tratadas a 1100°C. Num espinélio ideal (livre de distorções) os ângulos de ligação O-A-O, O-B-O(1) e O-B-O(2) seriam iguais a 109,5°, 180° e 90°, respectivamente. A ligação O-A-O pode ser considerada sem distorção enquanto que, a ligação O-B-O(1) apresenta pequena distorção quando a concentração de zinco é maior que 0,20 e a ligação O-B-O(2) é notadamente elevada desde quando a amostra contém zinco a $x=0,15$. Assim, a distorção no ângulo O-B-O(2), bem como a diminuição do comprimento de ligação B-O e aumento da ligação A-O com o aumento na quantidade de zinco parece ser determinante para o aumento no parâmetro da rede.

Tabela 5.6. Valores dos ângulos de ligação O-A-O e O-B-O para as amostras tratadas a 1100°C por 2h

Amostra	Ângulos de ligação (°)		
	O-B-O(1)	O-B-O(2)	O-A-O(1)
F-15-1100-2	180,00± 0,00	94,700 ± 0,040	109,47± 0,00
F-20-1100-2	180,00 ± 0,00	94,891 ± 0,000	109,47 ± 0,00
F-25-1100-2	179,98 ± 0,00	95,030 ± 0,022	109,47 ± 0,00
F-30-1100-2	179,97 ± 0,00	95,490 ± 0,000	109,47 ± 0,00

Mais adiante, quando são discutidos os resultados dos tratamentos térmicos realizados para sinterização e crescimento de grãos, pode-se verificar que a amostra com $x=0,15$ apresenta comportamentos diferentes em relação aos materiais com demais composições. A amostra em questão apresenta considerável segregação de fase secundária para qualquer tratamento térmico realizado em altas temperaturas, ao contrário de todas as demais. Dada sua elevada distorção no sítio octaédrico e a referida segregação de fase secundária em altas temperaturas, pode-se sugerir que a estabilidade dessa estrutura é menor que das demais ferritas, reiterando a importância de se determinar a melhor composição em zinco no espinélio.

Como foi dito anteriormente, as amostras tratadas a 700°C apresentaram para todas as composições quantidades significativas de fase secundária (hematita). A Figura 5.9 mostra que a quantidade desta fase aumenta à medida que a concentração de zinco é aumentada até atingir um máximo em $x=0,25$, quando a segregação da fase romboédrica (hematita) chega a 63,0%. A partir daí há diminuição desta fase com o aumento adicional de zinco. Na composição específica

de $x=0,25$, algumas anomalias podem ser levantadas, como por exemplo, o grande aumento no parâmetro de rede da fase espinélio na amostra. Este aumento se deve provavelmente a dois fatores: (i) diminuição da quantidade de ferro em consequência da segregação sob fase hematita e então da ocupação do sítio B pelo Mn para suprimir a deficiência de espécies que ocupam o sítio B e (ii) quantidade maior de Zn em relação à nominal total de Mn e Fe na fase espinélio. Ainda com relação à amostra com zinco a $x=0,25$, foi notada a segregação de uma terceira fase, o Mn_2O_3 , cuja formação pode estar intimamente ligada ao elevado percentual de hematita. Como grande parte dos átomos de Fe deixa o espinélio no processo de segregação da hematita, o manganês se rearranja na estrutura de modo a compensar esta deficiência distribuindo-se entre sítios tetraédricos e octaédricos. No entanto, devido à baixa estabilidade do espinélio que formaria com as espécies disponíveis, forma-se então um espinélio mais estável mesmo que em baixa quantidade, e os íons sobressalentes (Mn e Zn) segregam-se na forma de outros compostos (Mn_2O_3 , no caso do manganês). A segregação da hematita pode também influenciar de forma semelhante para a formação de carbonato de zinco, já especulada ao longo das discussões das análises térmicas. Algumas fases adicionais que não estão mencionadas aqui foram identificadas na difração com configuração de alta intensidade (ou baixa resolução), conforme será discutido no item 5.3.2. Cabe ressaltar que a fase espinélio das amostras tratadas a $700^\circ C$ não é constituída de ferrita de manganês e zinco dado o excessivo percentual de ferro segregado como hematita.

Todavia, a segregação da fase secundária de hematita parece ter um propósito, pois sua presença em conjunto com a ferrita reduz bruscamente a magnetização do material em temperatura ambiente, conforme já foi mostrada em trabalho anterior do grupo (MARTINS, 2008). Tendo em vista a aplicação do material em temperaturas iguais ou superiores à temperatura ambiente, este aspecto se torna relevante.

5.3.1. Sinterização das ferritas

Concluída a primeira etapa da síntese dos materiais, foram então realizados tratamentos térmicos visando a sinterização dos materiais para obter grãos com as dimensões necessárias na aplicação da técnica de BAC (grão entre $80\mu m$ e $150\mu m$). Foram utilizados como materiais de partida os pós tratados a $1100^\circ C$ por duas horas, já que os mesmos eram monofásicos em ferrita, livres de orgânicos e carbonatos em sua composição.

Inicialmente, a amostra F-20-1100-2 foi tratada a $1200^\circ C$ por 12 h. Seguindo o mesmo padrão de nomenclatura, a amostra resultante foi denominada F-20-1200-12. O padrão de

difração da referida amostra, obtido no intervalo de $20^\circ < 2\theta < 40^\circ$, está mostrado na Figura 5.9 onde as setas indicam os picos referentes à hematita.

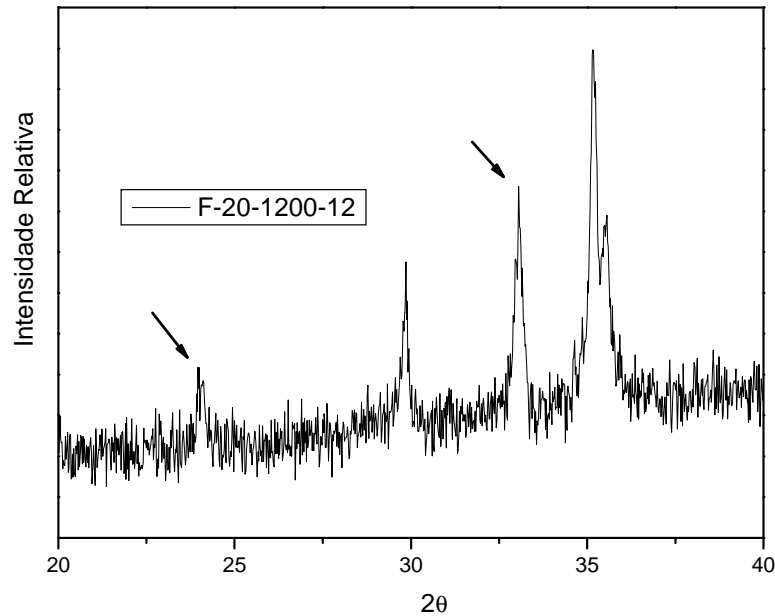


Figura 5.9. Difratograma obtido no intervalo de $20^\circ < 2\theta < 40^\circ$ para amostra tratada a 1200°C por 12 h coletado em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu. As setas indicam os picos referentes à hematita

Uma vez que houve segregação, o crescimento dos grãos foi conduzido a 1100°C , porém com tempo de tratamento térmico igual (12 h) e maior (24 h) em comparação às amostras já tratadas nesta temperatura. Os difratogramas das amostras tratadas a 1100°C por 12 h são mostrados na Figura 5.10. Nota-se que todas as amostras são monofásicas em ferrita, salvo a amostra com $x=0,15$ que apresentou segregação de hematita. Os picos característicos mais importantes da hematita estão indicados por setas no difratograma.

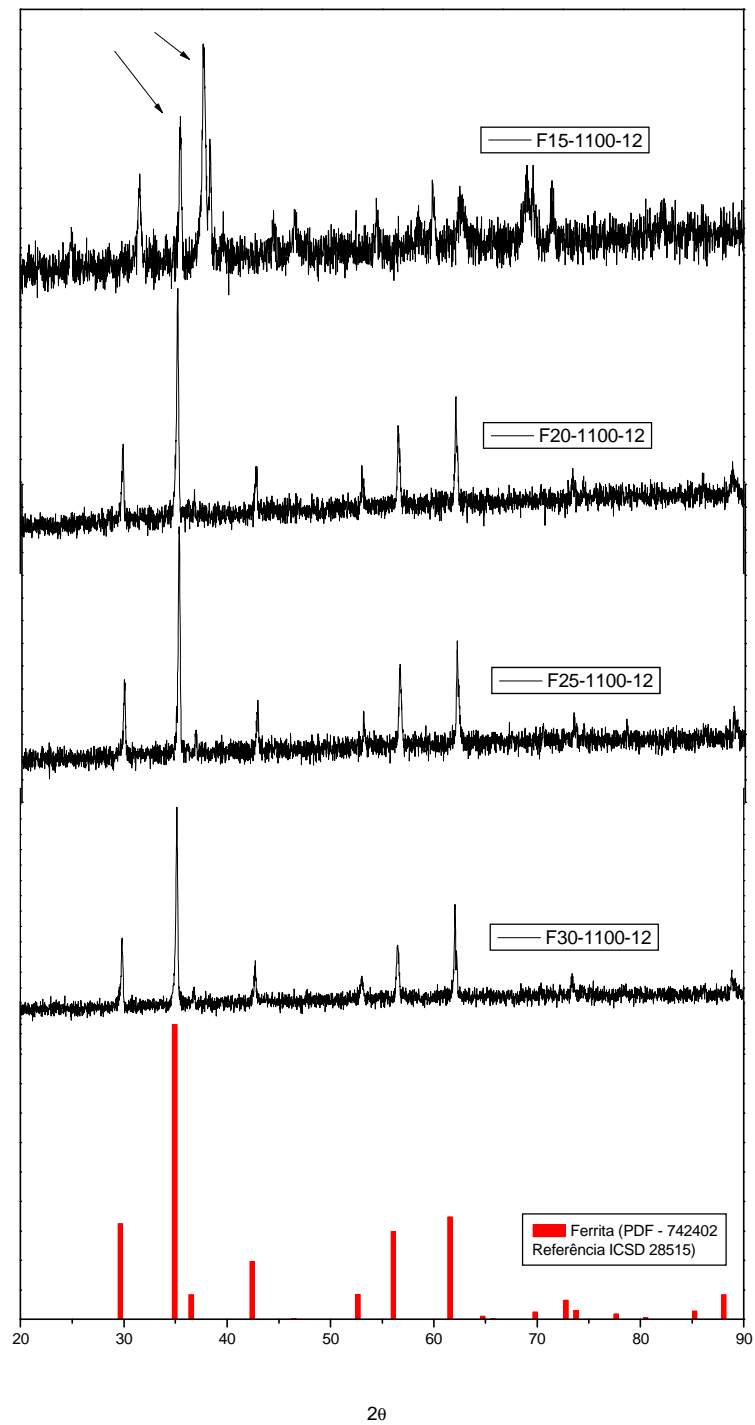


Figura 5.10. Difratomogramas das amostras tratadas a 1100°C por 12 h coletados em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu. As setas indicam os picos característicos mais importantes da hematita.

Em seguida fez-se o refinamento da estrutura dessas amostras e os resultados encontram-se na Tabela 5.7. A exemplo do que ocorrera nas amostras tratadas a 400°C e a 1100°C por 2 h, os pós tratados por 12 h também tiveram os seus parâmetros de rede aumentados à medida que se aumentava o percentual de zinco na estrutura (com exceção da amostra com $x=0,15$ que apresentou considerável segregação de fase secundária). Há de se ressaltar que para as amostras que não apresentaram segregação de hematita, apenas aquela com $x=0,20$ teve seu parâmetro de rede aumentado quando comparada com aquela tratada apenas por 2 h.

Tabela 5.7. Resultados do refinamento estrutural (método de Rietveld) das amostras tratadas a 1100°C por 12 h, obtidos pela análise de dados coletados num difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.

Amostra	Ferrita (Fd-3m)				Hematita (R-3cH)			Índices do Refinamento		
	%F*	a (Å)**	ρ (g/cm ³) ***	d (nm) ****	%F	d (nm)	c/a *****	χ^2	R(F ²)	Rw
F-15-1100-12	62,6	8,4741 ± 0,0007	5,069	276,82	37,4	478,47	2,7284 ± 0,0021	1,085	0,1396	0,0371
F-20-1100-12	100	8,4443 ± 0,0002	5,134	455,67	-	-	-	1,064	0,1098	0,0384
F-25-1100-12	100	8,4455 ± 0,0002	5,144	481,12	-	-	-	1,076	0,1368	0,0402
F-30-1100-12	100	8,4462 ± 0,0002	5,154	455,66	-	-	-	1,075	0,1086	0,0378

*Percentual da fase na amostra;

**Parâmetro de rede para a cela unitária cúbica;

***Densidade da cela unitária;

**** Tamanho do cristalito;

*****Razão entre os parâmetros de rede da estrutura romboédrica.

Na Tabela 5.8 são mostrados os comprimentos das ligações (A-O) e (B-O) das amostras monofásicas em ferrita. Em comparação com as amostras tratadas a 1100°C por 2 h, todas apresentam os valores de A-O reduzidos e de B-O, aumentados, podendo ser indicativo de uma volta à condição de espinélio invertido nas estruturas. Em outras palavras, isto significa que o espinélio formado após a reincorporação da hematita a 1100°C apresenta uma concentração menor de estruturas invertidas e que ao aumentar o tempo de permanência nesta temperatura a concentração da ferrita com estrutura invertida aumenta.

Tabela 5.8. Comprimentos das ligações (A-O) e (B-O) da ferrita $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ tratada a 1100°C por 12 h, determinados pela análise de dados coletados num difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu

Amostra	A-O (Å)	B-O (Å)
F-20-1100-12	1,926 ± 0,021	2,056 ± 0,011
F-25-1100-12	1,941 ± 0,025	2,049 ± 0,014
F-30-1100-12	1,937 ± 0,021	2,051 ± 0,012

A Tabela 5.9 mostra os valores dos ângulos da ligação (O-A-O) e (O-B-O) para as amostras tratadas a 1100°C por 12 h. Nota-se que houve uma redução na distorção de O-B-O(2) comparativamente às amostras tratadas por 2 h (que era entre 94,891 ° e 95,492 °). Há também um aumento na distorção do ângulo de ligação O-B-O(1), de 180,000 ° para 179.944°, e isso parece ser determinante para o aumento no parâmetro de rede na composição com $x=0,20$ bem como a reduzida distorção no ângulo dessa ligação deve ser responsável pela pequena dimensão da cela na composição $x=0,25$, mesmo que esta amostra tenha a maior distorção em O-B-O(2) dentre as amostras em análise.

Tabela 5.9. Valores dos ângulos de ligação (O-A-O) e (O-B-O) para as amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ tratadas a 1100°C por 12 h, determinados pela análise de dados coletados num difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu

Amostra	Ângulos de ligação (°)		
	O-B-O(1)	O-B-O(2)	O-A-O(1)
F-20-1100-12	179,98 ± 0,00	93,20 ± 0,07	109,47 ± 0,00
F-25-1100-12	180,00 ± 0,00	93,70 ± 0,09	109,47 ± 0,00
F-30-1100-12	179,97 ± 0,00	93,6 ± 0,07	109,47 ± 0,00

O segundo teste para crescimento dos grãos consistiu do tratamento térmico dos pós de partida (amostras tratadas a 1100°C por 2h) a 1100°C por 24 h. Os difratogramas destas amostras estão na Figura 5.11, que mostra mais uma vez que elas são monofásicas, com exceção da amostra com $x = 0,15$ que apresentam picos referentes à fase hematita. As setas apontam alguns destes picos no difratograma.

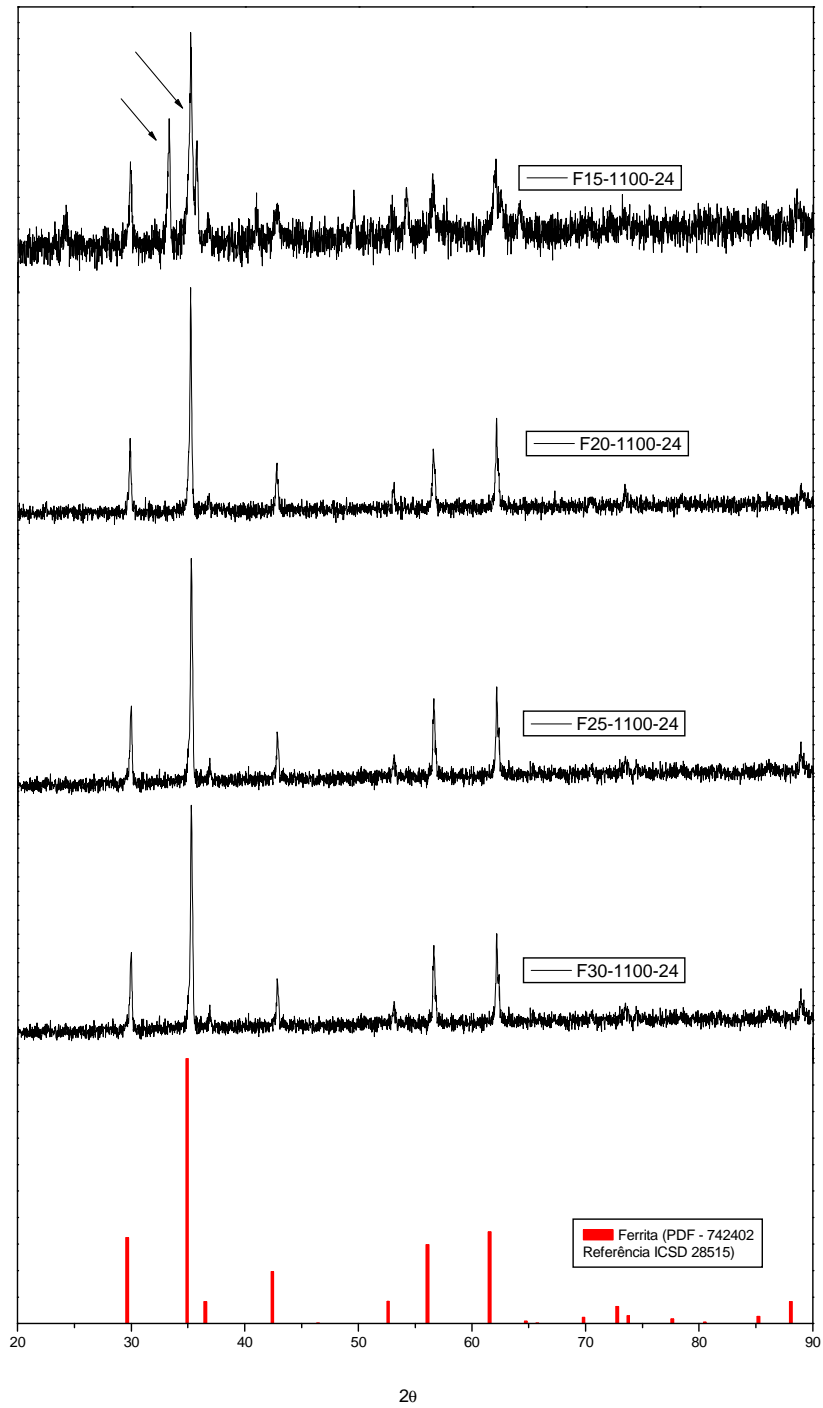


Figura 5.11. Difratoogramas das amostras de $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratadas a 1100°C por 24 h coletados em um difratômetro convencional com a radiação $\text{K}\alpha$ do Cu. As setas indicam os picos característicos mais importantes da hematita

Os resultados obtidos com o refinamento estrutural pelo método de Rietveld para estas amostras encontram-se na Tabela 5.10. Nota-se que existe um aumento no percentual de hematita da amostra com $x = 0,15$ em relação ao tratamento realizado por 12 h (37,4%). Houve também um considerável aumento nas dimensões da rede nesta mesma amostra que pode ser atribuído à deficiência de ferro na estrutura. Com relação às demais amostras, aquela com $x = 0,20$ apresentou uma redução nas dimensões da rede, diferentemente das amostras com $x = 0,25$ e $x = 0,30$, cujos parâmetros de rede tiveram aumento.

Para efeito de comparação, dados da DRX da amostra comercial, utilizada como referência neste trabalho, foram também refinados pelo método de Rietveld e se encontram na Tabela 5.10. A amostra é monofásica e a fórmula unitária provável é $Mn_{(0,977)}Zn_{(0,258)}Fe_{(1,76)}O_4$, segundo os resultados da análise elementar por EDX. As amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos apresentam assim parâmetros de rede consideravelmente menores e tamanhos de cristalito um pouco inferiores que da amostra comercial.

Tabela 5.10. Resultados obtidos por refinamento estrutural com o método de Rietveld para as amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ tratadas a $1100^\circ C$ por 24 h

Amostra	Ferrita (Fd-3m)				Hematita (R-3cH)			Índices do Refinamento		
	%F*	a (Å)**	ρ (g/cm ³)***	d (nm)****	%F	d (nm)	c/a*****	χ^2	R(F ²)	Rw
F-15-1100-24	55,4	8,4787 ± 0,0006	5,061	276,81	44,6	478,47	2,7836 ± 0,0025	1,057	0,1177	0,0360
F-20-1100-24	100	8,4424 ± 0,0002	5,138	481,14	-	-	-	1,123	0,1053	0,0372
F-25-1100-24	100	8,4521 ± 0,0002	5,131	481,08	-	-	-	1,071	0,1751	0,0365
F-30-1100-24	100	8,4480 ± 0,0003	5,150	481,11	-	-	-	1,093	0,1482	0,0365
Comercial	100	8,4856 ± 0,0000	5,071	577,72				1,282	0,1049	0,0204

*Percentual da fase na amostra;

**Parâmetro de rede para a cela unitária cúbica;

***Densidade da cela unitária;

**** Tamanho do cristalito;

*****Razão entre os parâmetros de rede da estrutura romboédrica.

O gráfico da Figura 5.12 mostra a influência dos diferentes tratamentos térmicos nos parâmetros de rede das ferritas com diferentes composições (somente das amostras monofásicas). O material com a composição $x=0,25$ em zinco tratada a $1100^\circ C$ por 24 horas apresenta o maior

valor de parâmetro de rede dentre todas as amostras (provavelmente devido à menor ocorrência de inversão). Na amostra a $x=0,20$ existe uma ligeira redução do parâmetro com o aumento no tempo de tratamento de 12h para 24h e na amostra com $x=0,30$, observa-se um pequeno aumento das dimensões da cela unitária.

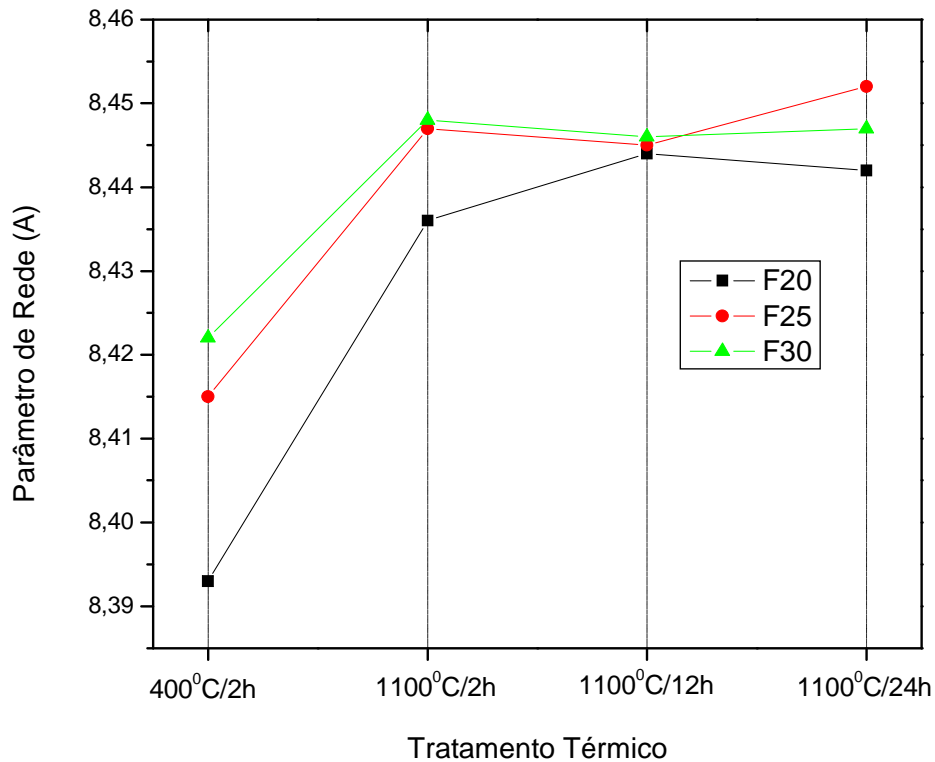


Figura 5.12. Influência dos tratamentos térmicos nos parâmetros de rede das ferritas de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$.

Ao observar os dados da Tabela 5.11 nota-se que os valores de A-O e B-O aumentam e diminuem, respectivamente, com o aumento na quantidade de zinco nas amostras tratadas por 24h. Na Figura 5.13 são mostrados estes valores em função dos tratamentos térmicos realizados para melhor visualização. Como vem sendo sugerido, a explicação plausível disso está na formação e quantidade de espinélio invertido, cuja análise deve ser feita com DRX usando difração anômala com a energia da borda de Fe ou Mn.

Tabela 5.11. Comprimento das ligações entre os átomos do sítio A, átomos do sítio B e os átomos de oxigênio mais próximos (A-O e B-O), respectivamente, da fase de ferrita, determinados pela análise de dados coletados num difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.

Amostra	A-O (Å)	B-O (Å)
F-20-1100-24	$1,880 \pm 0,019$	$2,081 \pm 0,010$
F-25-1100-24	$2,028 \pm 0,015$	$2,005 \pm 0,008$
F-30-1100-24	$2,124 \pm 0,013$	$1,957 \pm 0,010$

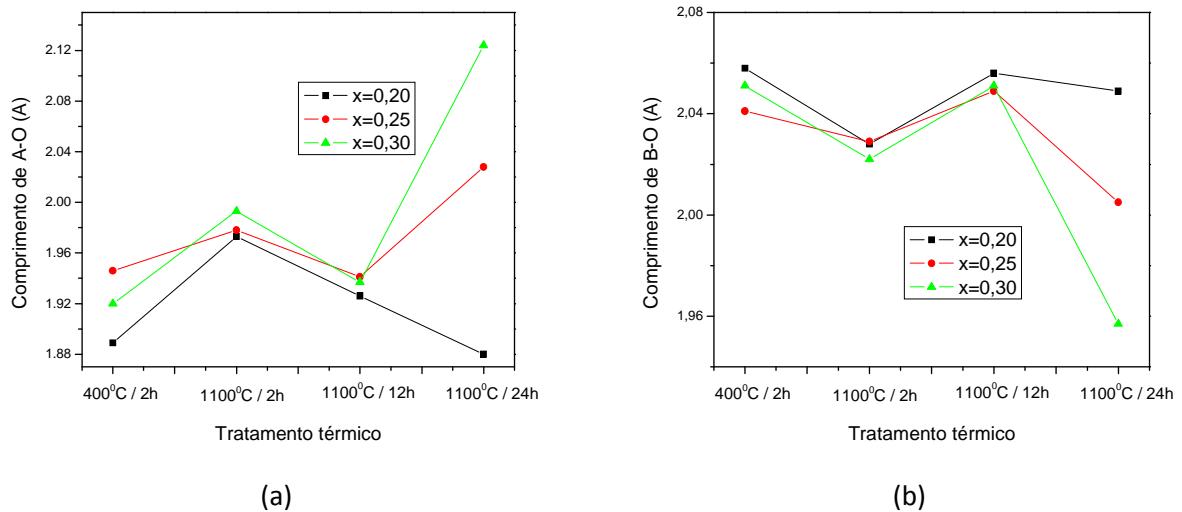


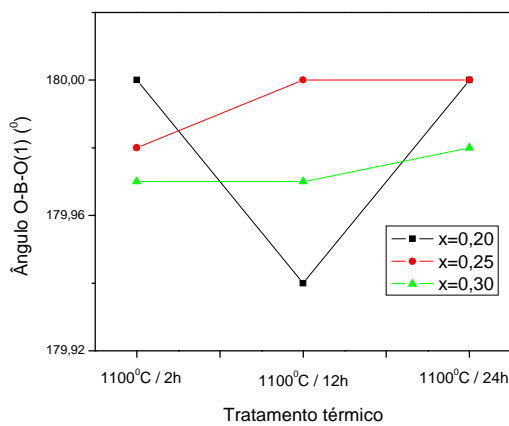
Figura 5.13. Valores de A-O (a) e B-O (b) em função dos tratamentos térmicos realizados, determinados pela análise de dados coletados num difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.

Na Tabela 5.12 são mostrados os valores dos ângulos entre átomos de oxigênio ligados aos átomos do tipo A (O-A-O) e entre átomos de oxigênio ligados aos átomos do tipo B (O-B-O) para as amostras tratadas a 1100°C por 24 horas. Chama-se atenção para o alto valor encontrado para O-B-O(2) na amostra com $x=0,30$, que pode ter contribuído para que o parâmetro de rede deste espinélio fosse menor que o da amostra F-25-1100-24. Na Figura 5.14 são mostrados os valores dos ângulos da ligação O-B-O em função do tratamento térmico realizado.

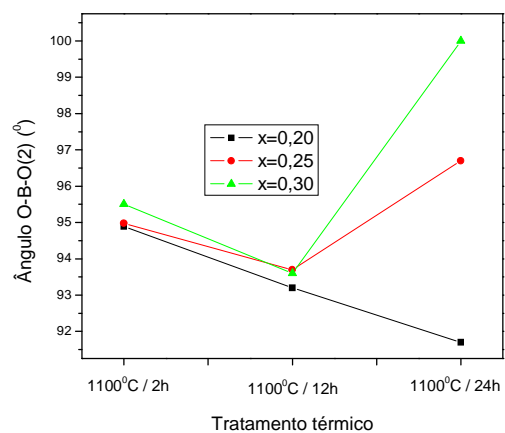
Além de reconduzir a análise estrutural, deve-se buscar uma explicação plausível para os efeitos de tempo e concentração de zinco na formação de espinélio invertido (difração anômala com a energia da borda de Fe ou Mn).

Tabela 5.12. Valores dos ângulos entre átomos de oxigênio e átomos do tipo A (O-A-O) e entre átomos de oxigênio átomos do tipo B (O-B-O), determinados pela análise de dados coletados num difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu, para as amostras tratadas a 1100°C por 24 h.

Amostra	Ângulos de ligação ($^{\circ}$)		
	O-B-O(1)	O-B-O(2)	O-A-O(1)
F-20-1100-24	$180,00 \pm 0,00$	$91,6 \pm 0,06$	$109,47 \pm 0,00$
F-25-1100-24	$180,00 \pm 0,00$	$96,7 \pm 0,05$	$109,47 \pm 0,00$
F-30-1100-24	$179,98 \pm 0,00$	$100 \pm 0,09$	$109,47 \pm 0,00$



(a)



(b)

Figura 5.14. Valores de O-B-O(1) (a) e O-B-O(2) (b), determinados pela análise de dados coletados num difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu, em função do tratamento térmico realizado.

Todavia, o tratamento escolhido para a obtenção dos grãos sinterizados para aplicação no BAC foi 1100°C por 24 h, pois proporcionou grãos de tamanhos adequados e as amostras apresentaram tamanhos de cristalito maiores. Tais amostras foram utilizadas nos seguintes testes

deste trabalho: análise de estabilidade dos materiais em pHs que simulam os meios fisiológicos do trato gastrointestinal e caracterização magnética. Somente no caso da amostra com $x = 0,15$ utilizou-se o pó tratado a 1100°C por apenas 2 h devido à elevada segregação da fase secundária com tempos maiores de tratamento.

5.4. Análise Textural

Na Figura 5.15 são mostradas as isotermas de adsorção referentes às amostras tratadas a 400°C . Os perfis são tipicamente do Tipo II, na classificação IUPAC (SING, 1985), característico de materiais não porosos ou com mesoporos (2,5 a 50nm) e/ou macroporos (diâmetro superior a 50nm). Todas as histereses verificadas se enquadram nas do Tipo H3, sendo este característico de materiais com poros regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas (para mais informações acerca dos tipos de isoterma e histerese possíveis ver Apêndice 1).

Em se tratando dos pós tratados a 700°C , cujas isotermas são mostradas na Figura 5.16, estes também apresentam perfis do Tipo II e histereses do Tipo H1. As mesmas classificações se aplicam aos materiais calcinados a 1100°C (Figura 5.17).

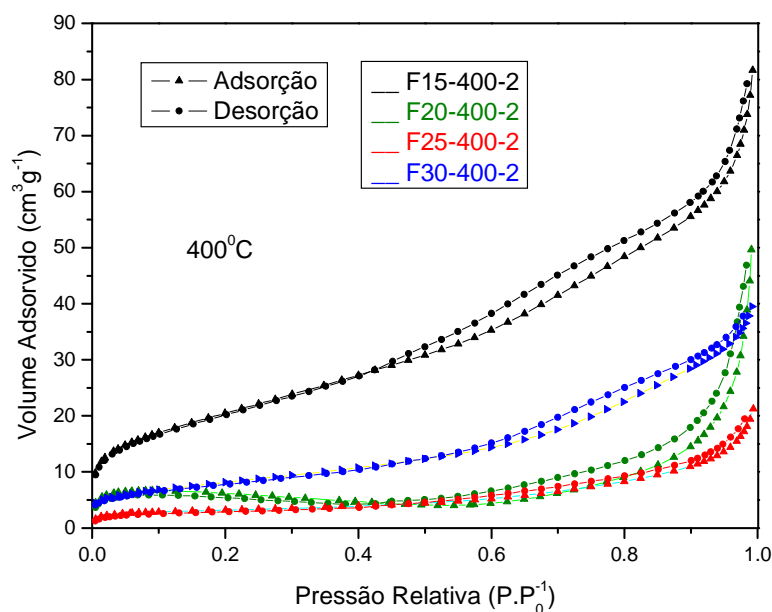


Figura 5.15. Isotermas de adsorção de N_2 a 77K sobre amostras de $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinadas a 400°C

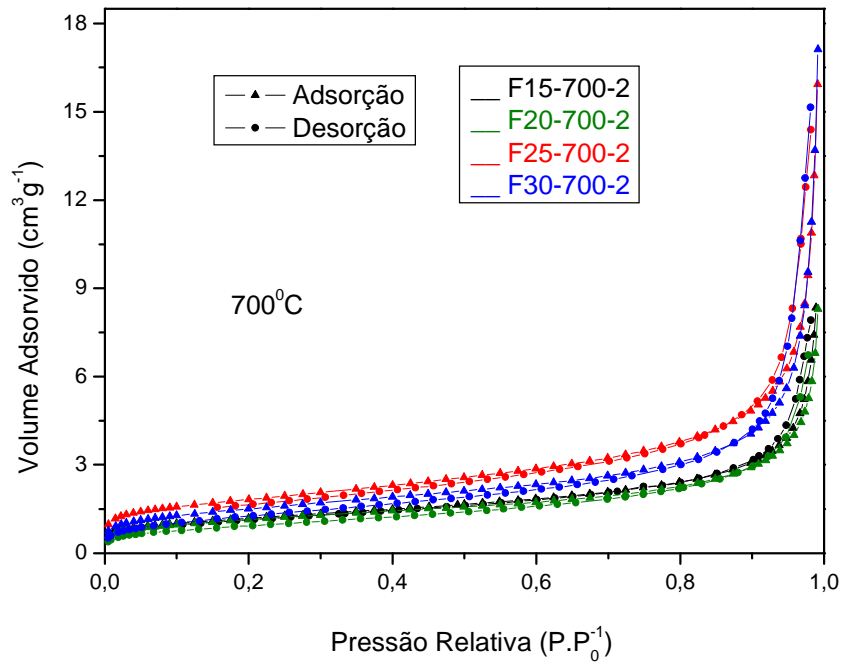


Figura 5.16. Isothermas de adsorção de N_2 a 77K sobre amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a $700^\circ C$

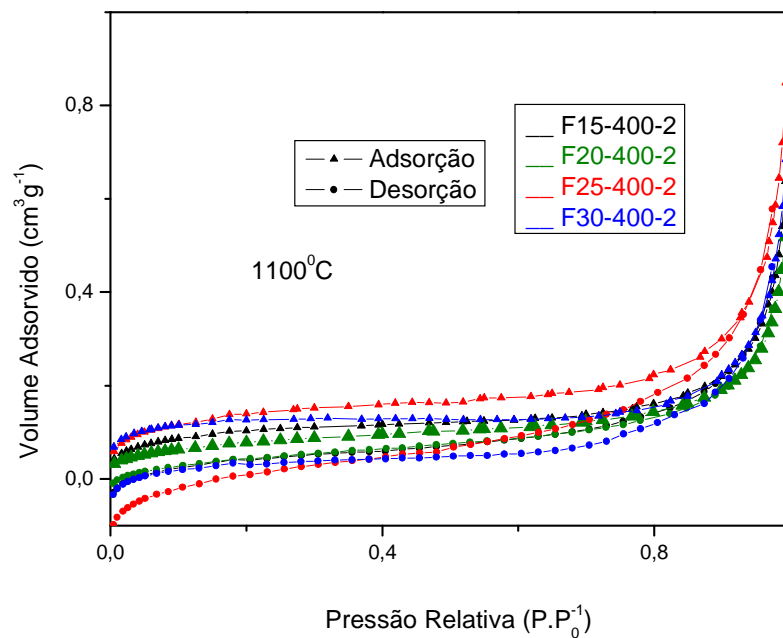


Figura 5.17. Isothermas de adsorção de N_2 a 77K sobre amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a $1100^\circ C$

Os pontos de inflexão das isotermas correspondem à formação das primeiras camadas (monocamada) do adsorvente (N_2) sobre toda a superfície dos materiais, de onde se extrai informações necessárias para o cálculo da área superficial (S_{BET}), cujos valores são mostrados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13. Valores de área superficial (S_{BET}) para as amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a: a) 400°C; b) 700°C e c) 1100°C

(a)		(b)		(c)	
Amostra	$S_{BET}(m^2/g)$	Amostra	$S_{BET} (m^2/g)$	Amostra	$S_{BET} (m^2/g)$
F-15-400-2	75	F-15-700-2	4,0	F-15-1100-2	< 1,0
F-20-400-2	20	F-20-700-2	4,0	F-20-1100-2	< 1,0
F-25-400-2	11	F-25-700-2	6,0	F-25-1100-2	< 1,0
F-30-400-2	30	F-30-700-2	5,0	F-30-1100-2	< 1,0

Para todas as composições as áreas superficiais decaem com o aumento das temperaturas de tratamento, como de fato era esperado devido à gradativa coalescência dos grãos do material. Relacionando os valores obtidos das áreas superficiais das amostras tratadas a 400°C e o inverso do tamanho do cristalito (d) (resultados obtidos na DRX) e analisá-los em função do teor de zinco, nota-se que o comportamento destas duas propriedades são semelhantes. Esta análise pode ser apreciada no gráfico da Figura 5.18. Em materiais com cristalitos reduzidos a sinterização é baixa e, por extensão, a área superficial é maior.

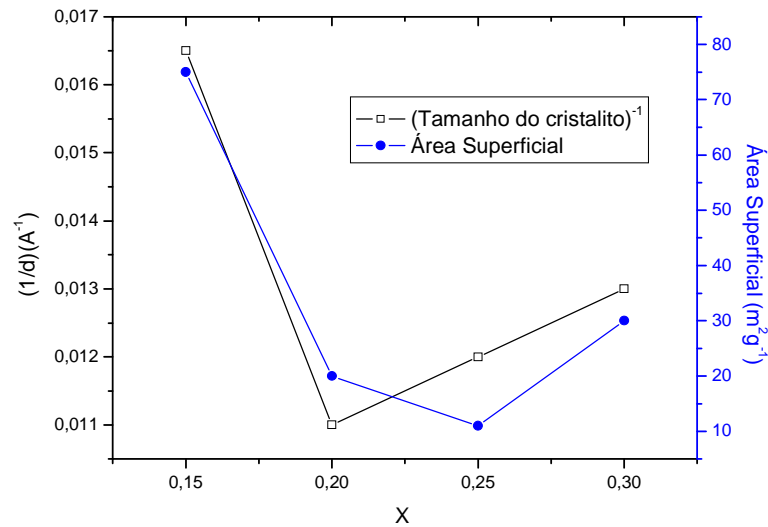


Figura 5.18. Comparação entre o inverso do tamanho do cristalito e área superficial das amostras tratadas a 400°C com a composição em zinco

Quando as amostras são calcinadas a 700°C, as amostras com $x=0,15$ e $x=0,20$ de zinco praticamente não apresentam compostos orgânicos em sua composição e também não demonstram indícios da presença de carbonatos, tal como fora discutido no item 5.1. Contudo apresentam valores semelhantes de área superficial. Entretanto, se tomar como base os valores de FWHM do espinelio (0,297 e 0,925 para amostras com $x=0,15$ e $x=0,20$, respectivamente) esperar-se-ia que a amostra com $x=0,20$ apresentasse valores maiores de área superficial. Entretanto, deve-se lembrar que houve segregação de uma grande quantidade de fase secundária (hematita) de elevado grau de cristalização (FWHM = 0,168) que pode ser responsável pela redução da área superficial. Os valores de área superficial ligeiramente maior encontrados para as amostras com $x=0,30$ e $x=0,25$ podem ser reflexo da presença de Mn_2O_3 e carbonatos.

Para as amostras tratadas a 1100°C por 2 horas todas as áreas superficiais foram inferiores a $1 \text{ m}^2/\text{g}$, indicando que os processos de sinterização já se intensificaram nesta temperatura, acarretando em alta densificação do material.

Nas Figuras 5.20, 5.21 e 5.22 são mostradas as curvas de distribuição de tamanho (diâmetro) médio de poros para as amostras tratadas a 400°C, 700°C e 1100°C, respectivamente, e na Tabela 5.14 estão dispostos os valores do volume total de poros. Como fora dito, os pós tratados a 400°C apresentaram isotermas características de materiais mesoporosos, cujos tamanhos de poros estão entre 2,5nm e 50nm (vide Figura 5.15). As curvas de distribuição de tamanho médio

mostram que a população de poros com diâmetros entre 5nm e 10nm é predominante. A amostra com $x=0,15$ apresenta o maior volume adsorvido nos poros, seguida das amostras com $x=0,30$ e $x=0,20$, nesta ordem.

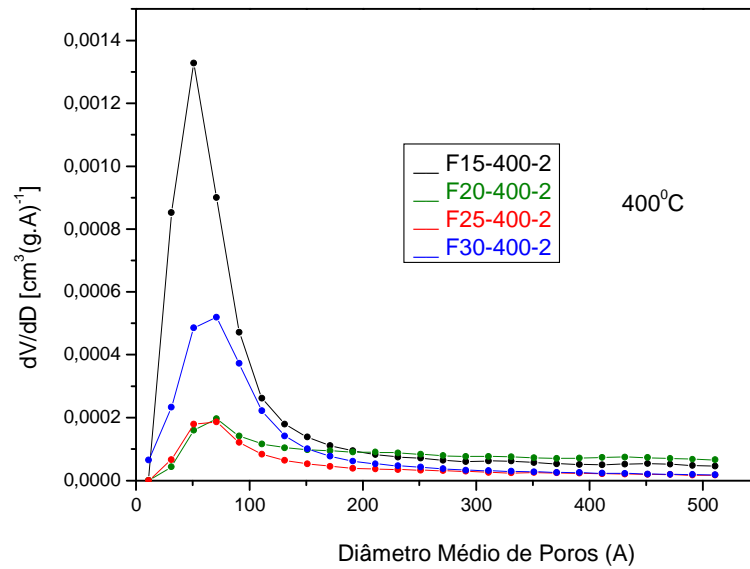


Figura 5.19. Distribuição de tamanho médio de poros das amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, calcinadas $400^\circ C$.

Quando as amostras são tratadas a $700^\circ C$ um volume muito pequeno é adsorvido, indicando que a quantidade de poros é bastante reduzida. Ainda assim pode-se visualizar um pequeno pico na distribuição de tamanho médio centrado por volta de 5nm.

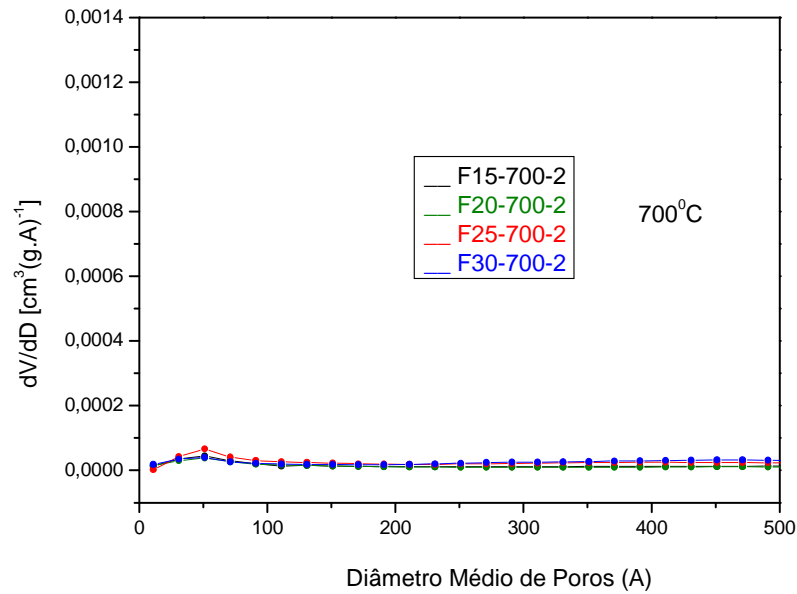


Figura 5.20. Distribuição de tamanho médio de poros das amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, calcinadas 700°C.

Os pequenos volumes de poros relatados para as amostras tratadas a 700°C se tornam ainda menores quando os pós são calcinados a 1100°C. Para este caso, a técnica utilizada não permite visualizar qualquer distribuição de tamanho médio de poros (vide Figura 5.21).

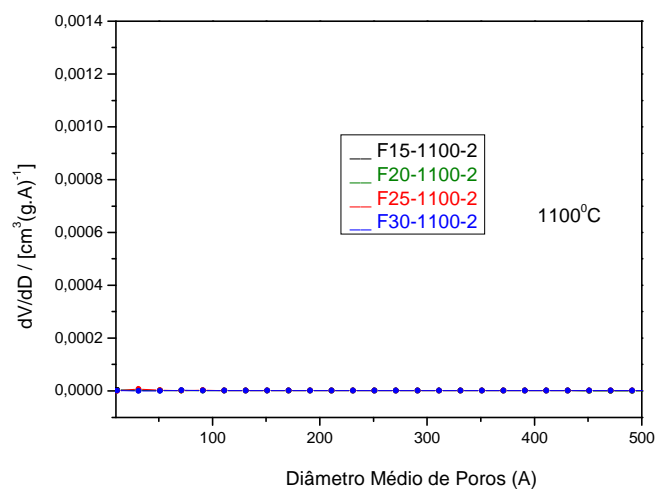


Figura 5.21. Distribuição de tamanho médio de poros das amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, calcinadas 1100°C

Estes resultados mostram que tanto o tamanho médio quanto a população de poros diminuem à medida que se aumenta a temperatura de tratamento, que são interessantes para a maximização da susceptibilidade magnética uma vez que a presença abundante de poros com grandes dimensões no material prejudica a movimentação e orientação dos domínios magnéticos quando da aplicação de um campo magnético externo (SOTTOMAIOR, SANTOS, 2003).

Tabela 5.14. Volume total de poros das amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, calcinadas a: a) 400°C; b) 700°C e c) 1100°C

(a)		(b)		(c)	
Amostra	Volume total de poros (cm ³ /g)	Amostra	Volume total de poros (cm ³ /g)	Amostra	Volume total de poros (cm ³ /g)
F-15-400-2	0,1060	F-15-700-2	0,0080	F-15-1100-2	0,0006
F-20-400-2	0,0470	F-20-700-2	0,0070	F-20-1100-2	0,0005
F-25-400-2	0,0250	F-25-700-2	0,0130	F-25-1100-2	0,0008
F-30-400-2	0,0540	F-30-700-2	0,0130	F-30-1100-2	0,0006

5.5. Análise Morfológica dos Pós

Estas análises foram feitas utilizando-se Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 5.22 mostra as micrografias referentes às amostras tratadas a 400°C. Pelas imagens “a” e “b”, pode-se dizer que partículas são dispersas e que na sua maioria são de tamanho nanométrico (ou < 200nm) para as amostras com $x=0,15$ e $x=0,20$. No entanto, quando as amostras são substituídas de modo a assumirem valores de x iguais a 0,25 e 0,30, a morfologia é bastante distinta da anterior. Para estes casos observa-se a formação de grandes aglomerados, que em alguns casos atingem diâmetros próximos de 20 μ m. Como a temperatura é baixa para a possível formação de estruturas com tais dimensões e, adicionalmente, os difratogramas dessas amostras são de picos largos e de baixa intensidade relativa (característicos de cristalitos de tamanho pequeno), é provável que os aglomerados presentes na amostra sejam na maioria constituída de misturas com matéria orgânica (amorfa).

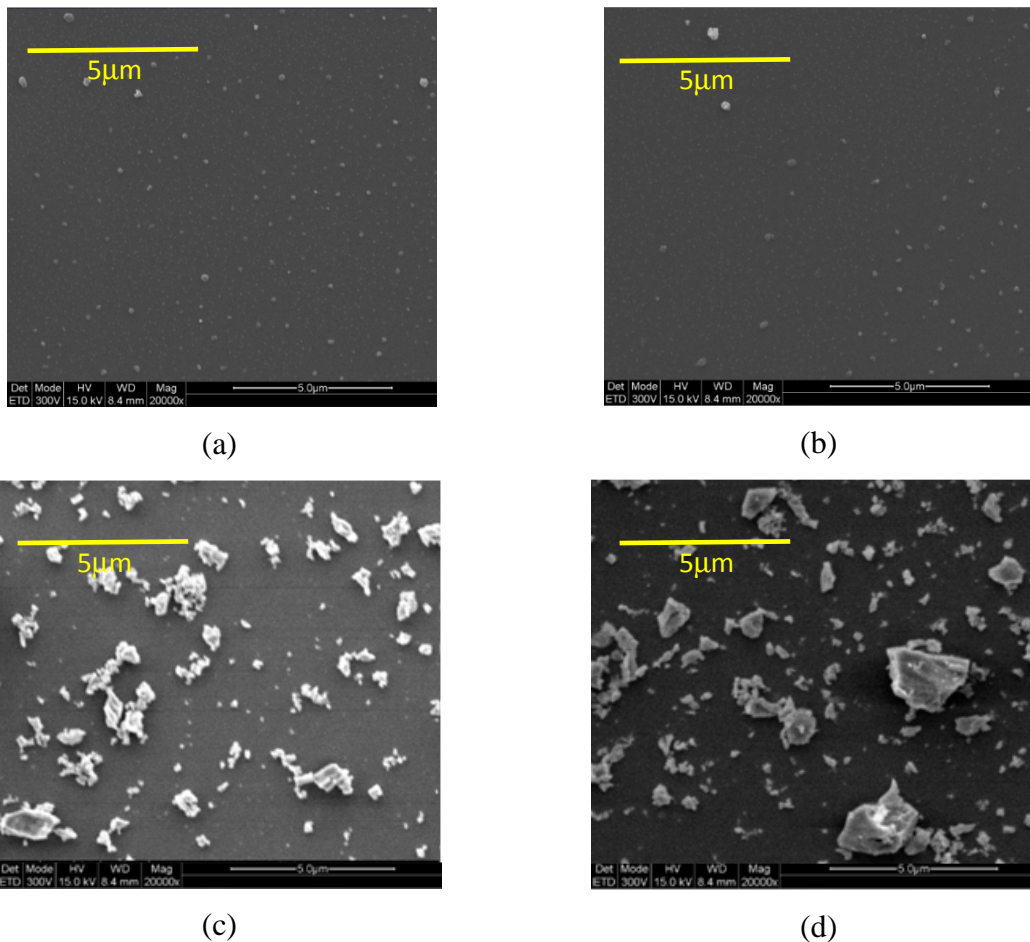


Figura 5.22. Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinadas a 400°C com as seguintes composições (x): a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30.

Magnificação: 20000 vezes.

Para as amostras calcinadas a 700°C (Figura 5.23) verificam-se claros sinais de densificação, tal que a coalescência das pequenas partículas obtidas em 400°C dá origem a grandes aglomerados, mas ainda com notável porosidade. Isso é mais evidente nas amostras com valores de x iguais a 0,15 e 0,20. Nas amostras com $x=0,25$ e $x=0,30$, formam-se aglomerados de grandes dimensões contendo grande quantidade de pequenas partículas incrustadas que pode ser devido às partículas de espinélio e hematita permeadas pelo carbonato solidificado. Contudo o caráter poroso dos pós tratados a 700°C devem indicar o início da degradação destes carbonatos [Figuras 5.24 (c) e (d)].

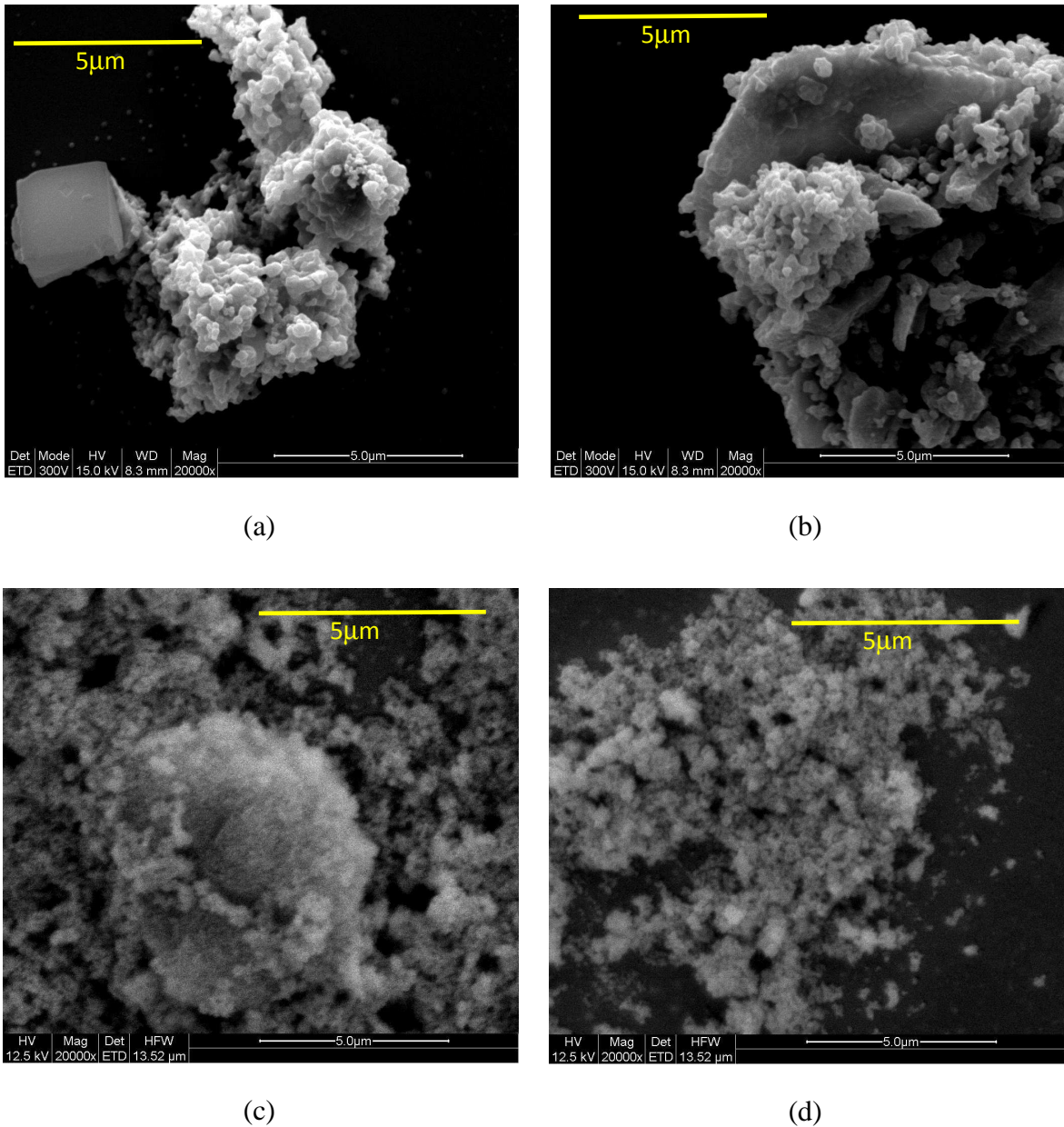


Figura 5.23. Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a $700^\circ C$, com as seguintes composições (x): a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30.

Magnificação: 20000 vezes.

Quando as amostras são calcinadas a $1100^\circ C$ nota-se formações de aglomerados maiores que quando tratadas a $700^\circ C$, como podem ser observadas nas micrografias apresentadas na Figura 5.24. Para $x=0,15$ e $x=0,20$ os processos de sinterização já se encontram bastante avançados. No entanto, para a aplicação específica em BAC, que requer partículas da ordem de pelo menos $50\mu m$, é necessário ainda um novo tratamento térmico com tempo maior ou temperaturas mais elevadas. Quanto às amostras com $x=0,25$ e $x=0,30$ em zinco, nota-se que

formam partículas mais dispersas, especialmente aquela com $x=0,30$. Os reduzidos valores de FWHM mostrados no item 5.3, aliados aos reduzidos valores de área superficial mostrados no item 5.4 reforçam a idéia de que os processos de sinterização já se encontram avançados nestas amostras.

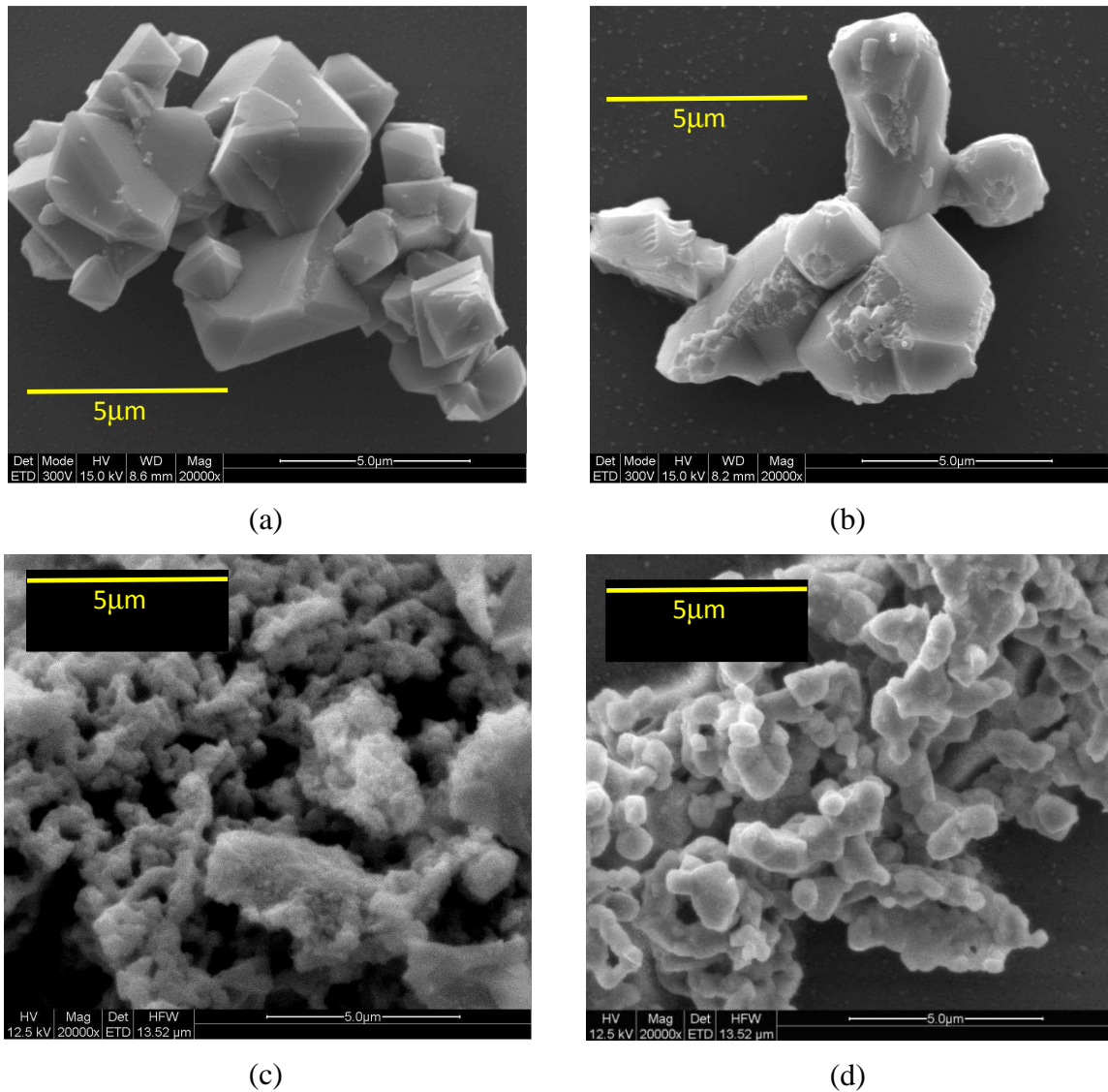


Figura 5.24. Micrografias eletrônicas de varredura referentes às amostras de $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a $1100^\circ C$, com os seguintes valores de x : a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30.

Magnificação: 20000 vezes.

Diante do problema de que os grãos obtidos não satisfazem, quanto às dimensões, à técnica BAC, foi necessário submeter os materiais a tratamentos térmicos adicionais para sinterização e crescimento dos grãos. Os resultados de tais testes já foram mostrados ao longo da discussão sobre caracterização estrutural por DRX dos materiais.

5.6. Revestimento dos grãos de ferrita com quitosana pelo método de atomização e coagulação

Em um primeiro momento foram preparadas apenas microesferas de quitosana sem ferrita, seguindo-se o procedimento descrito no item 4.7, com o objetivo de dominar a técnica para produzi-las em tamanho homogêneo com distribuição estreita próximo a $100\ \mu\text{m}$. Na Figura 5.25 são mostradas imagens, captadas num microscópio óptico, que permitem apreciar a morfologia das microesferas de polímero. As microesferas apresentaram boa uniformidade em suas dimensões e formato (pouca deformação), além do diâmetro estar em torno de $100\ \mu\text{m}$, valor recomendado para utilização na técnica de BAC.

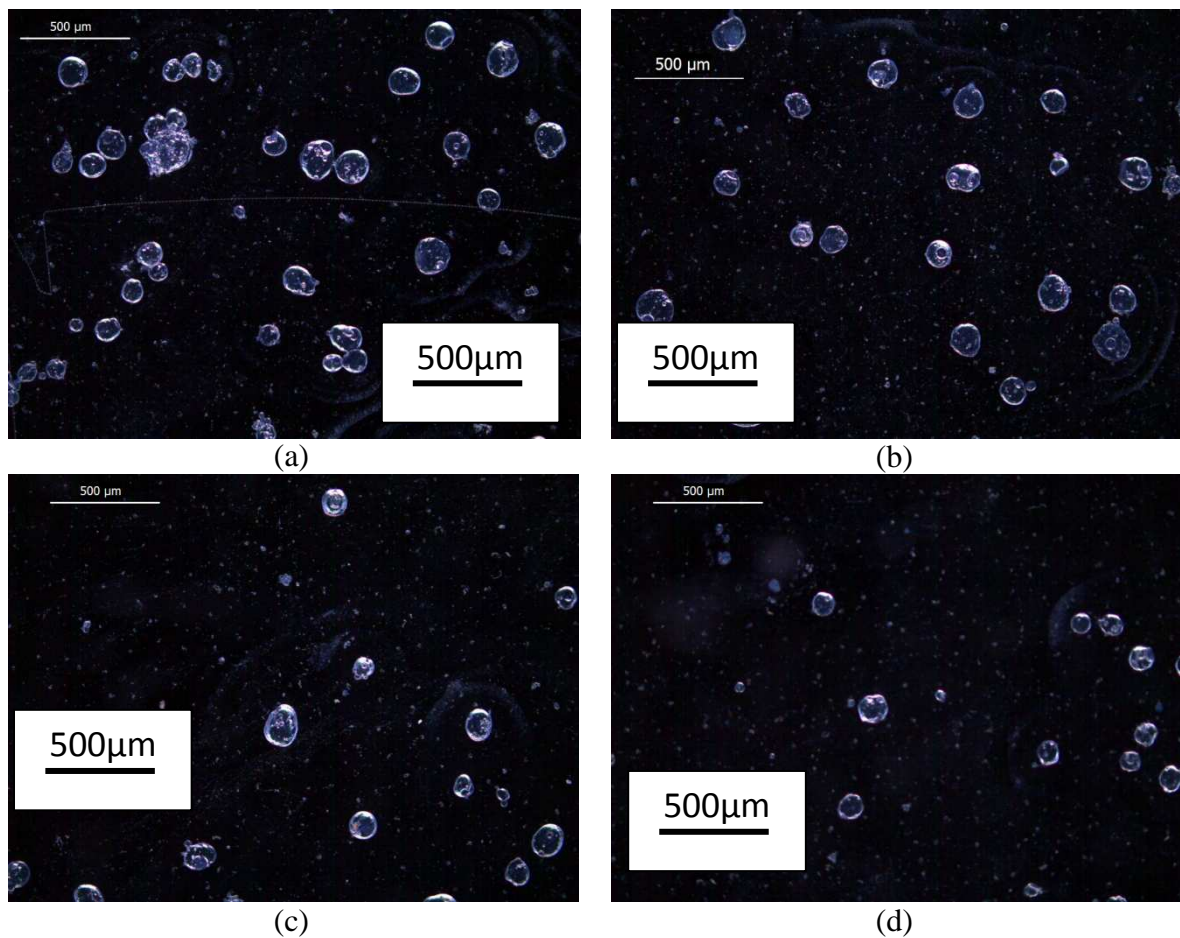


Figura 5.25. Micrografias ópticas das microesferas de quitosana obtidas pelo método de atomização e coagulação, obtidas num microscópio óptico com aumento de 50 vezes

Utilizando estas e outras imagens semelhantes, num total de 13 imagens capturadas em regiões diferentes e aleatórias da amostra com a mesma magnificação, fez-se a análise da distribuição de tamanho destas microesferas usando um *software* ImagePro da *Media Cybernetics*. O referido gráfico é mostrado na Figura 5.26. A distribuição é do tipo monomodal com pico centrado entre 100 μm e 150 μm , indicando que as dimensões das microesferas estão adequadas para técnica de BAC. Quanto as microesferas de tamanho maior que 400 μm se deve, provavelmente, aos aglomerados como os que podem ser observados na imagem da Figura 5.25 (a).

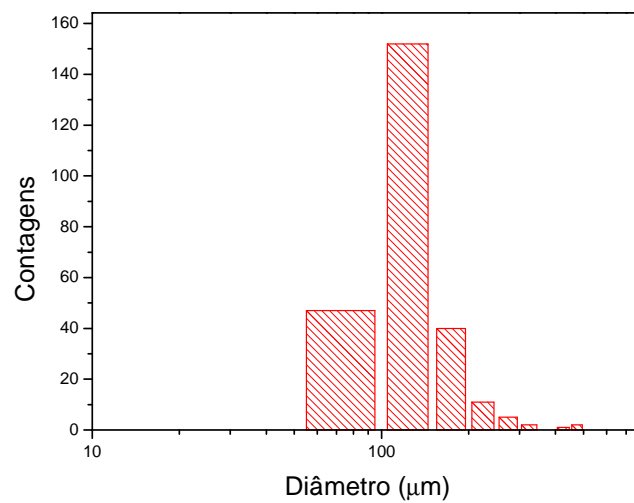


Figura 5.26. Distribuição de tamanho das microesferas de quitosana (média de 13 imagens obtidas com aumento de 50 vezes)

As imagens da Figura 5.27, são as microesferas individuais obtidas com aumento de 500 vezes. Tais inspeções permitem dizer que as esferas não apresentam ou apresentam pouca deformação, ou seja, que as condições escolhidas para dispersão e coacervação são adequadas.

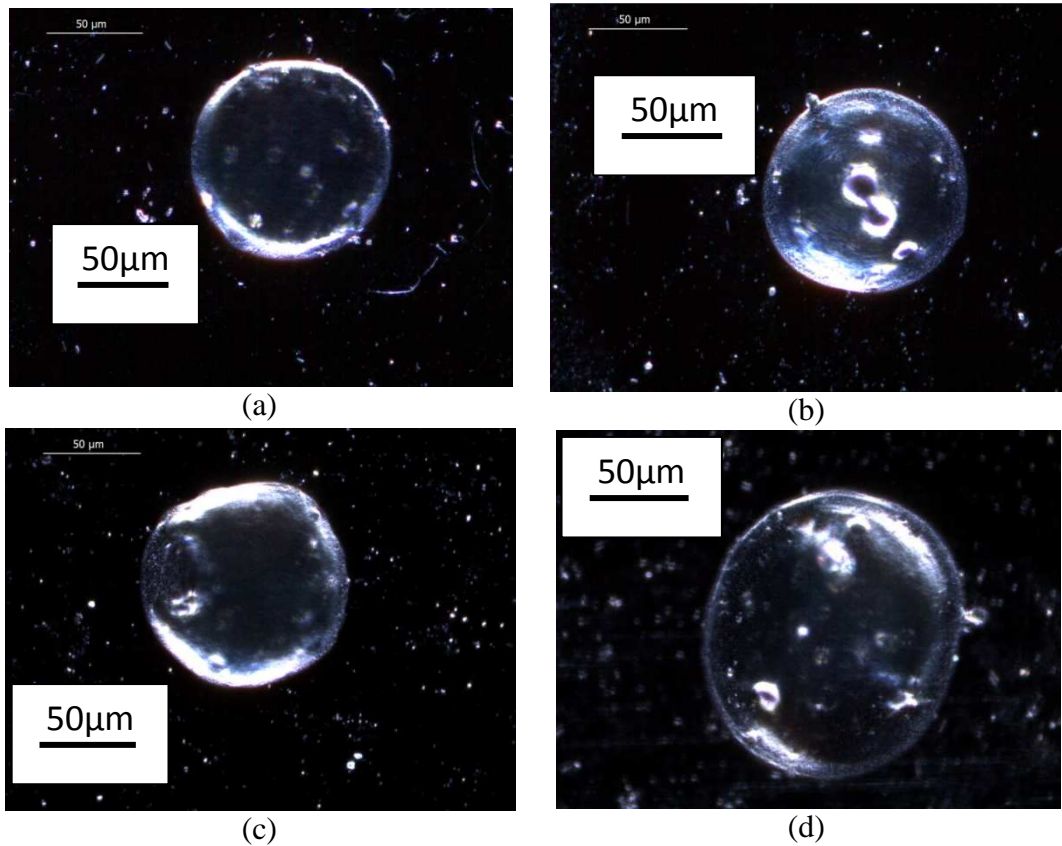


Figura 5.27. Micrografias ópticas das microesferas de quitosana obtidas com aumento de 500 vezes.

Em seguida, as amostras com cada uma das composições e sinterizadas por 24h (mas 2h somente no caso da amostra com $x=0,15$) foram revestidas com quitosana seguindo o procedimento descrito no item 4.7.

As amostras revestidas com o polímero serão indicadas com a letra “R” em sua nomenclatura, daqui adiante. Como um exemplo, a amostra com $x=0,20$, tratada a 1100°C por 24 horas antes denominada F-20-1100-24, após o revestimento será denominada F-20-1100-24R.

As amostras de ferrita revestidas com quitosana apresentaram morfologias semelhantes às estruturas descritas pelas Figuras 5.26 e 5.27. Na Figura 5.28 é mostrado um exemplo de grão de ferrita encapsulado pelo polímero, com diâmetro aproximado de $100\mu\text{m}$. Esta imagem indica que a aspersão e coacervação usando as condições descritas são adequadas para o encapsulamento das ferritas.



Figura 5.28. Micrografia óptica do grão de ferrita revestido com quitosana (F25-1100-24R)

5.7. Caracterização magnética dos materiais

As amostras, submetidas ao tratamento térmico para crescimento de grãos (1100°C por 24 horas) (salvo para a amostra com $x = 0,15$, a qual foi tratada por apenas 2 horas) e revestidas ou não com quitosana, foram submetidas à caracterização magnética. A caracterização consistiu do levantamento das curvas da Magnetização vs Temperatura (M vs T) utilizando os procedimentos ZFC (*Zero Field Cooled*) e FC (*Field Cooled*) na faixa de temperatura de 2K a 300K sob campos de 100 Oe e 1000 Oe e curvas da Magnetização vs Campo Magnético Aplicado (M vs H) sob temperaturas de 10K e 300K. A amostra comercial foi também caracterizada para servir como referência neste trabalho.

A Figura 5.29 mostra as curvas M vs T , obtidas sob regimes ZFC/FC e campo magnético de 100 Oe, da amostra F15-1100-2 (sem revestimento) e comercial. Embora os resultados dos materiais com outras composições não estejam à mostra, as curvas obtidas sob tais regimes apresentaram irreversibilidade, caracterizada pela descontinuidade entre as curvas FC e ZFC tal como pode ser visto nesta figura. Esse comportamento se deve ao fato de que o campo aplicado não fora suficiente para a saturação magnética dos materiais e também ao fato de que as medidas foram feitas numa faixa estreita de temperatura (máximo de 300 K). Contudo, o perfil das curvas da amostra F15-1100-2 é característico de materiais superparamagnéticos com temperatura de bloqueio (T_B) por volta de 150K. É uma resposta comumente encontrada em partículas nanométricas e não a esperada para materiais com dimensões na ordem de micrômetros como os aqui analisados. Materiais com ordenamento do tipo vidros de spin também se comportariam semelhantemente. Esta possibilidade encontra-se discutida no trabalho de Bharagava e colaboradores (2000) para ferritas tipo espinélio, porém requereria que as substituições de um íon magnético (no caso deste trabalho o Mn) por um íon diamagnético (Zn) fossem em proporções muito maiores do que as usadas ao longo do presente trabalho. Deste modo, a

hipótese mais consistente é de que alguns cátions tenham se migrado para pequenas regiões da superfície do material ao longo do processo de síntese e se arranjado de modo a apresentarem características superparamagnéticas em altas temperaturas, a saber: as curvas obtidas seriam uma resultante da respostas do *bulk* e da superfície, com predominância de uma ou de outra porção do material dependendo da faixa de temperatura. Um caso semelhante encontra-se discutido no trabalho de Srikanth, Srinivasan e Emirov (2008) para ferritas de zinco.

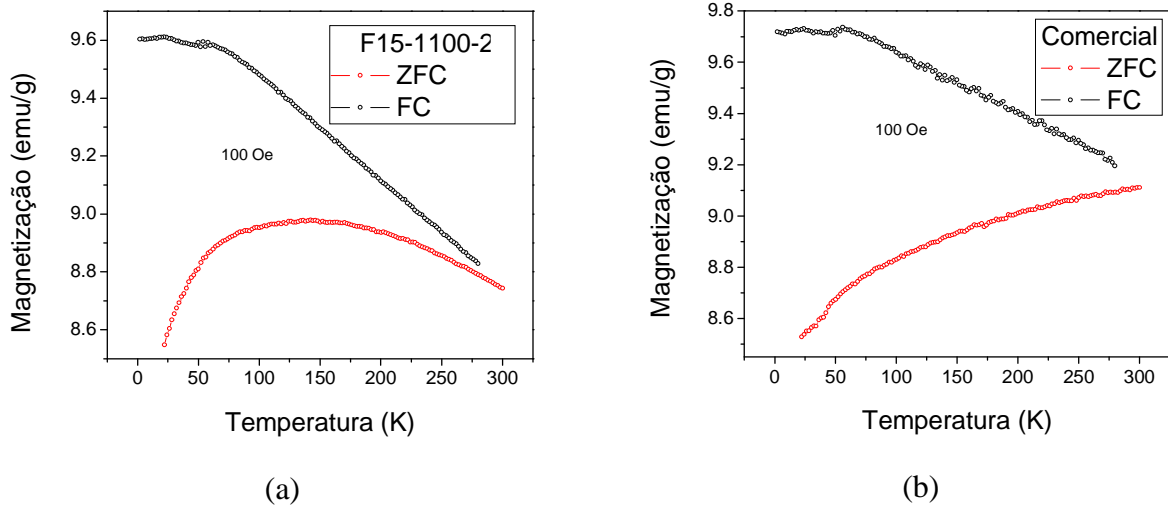


Figura 5.29 Curvas ZFC/FC com campo de 100 Oe para as amostras sem revestimento (a) F15-1100-2 e (b) comercial

Em seguida, as curvas ZFC/FC foram levantadas sob um campo de 1000 Oe, ainda para as amostras não revestidas com quitosana e os resultados estão na Figura 5.30. Em todos os casos, nota-se um aumento na magnetização proporcional ao aumento da temperatura, até em torno de 50K, quando se nota a transição para o regime paramagnético. Neste momento, a magnetização dos materiais passa a decair à medida que se aumenta a temperatura. Segundo a lei de Curie-Weiss,

$$\chi \propto \frac{1}{T-T_0} \quad (5.3)$$

Nesta equação χ é a susceptibilidade magnética, T é a temperatura do sistema e T_0 é a temperatura de Curie. A transição ocorre numa faixa larga de temperatura, mas tal comportamento pode ser atribuído à característica ferrimagnética das ferritas, que possuem uma sub-rede antiferromagnética (sítio A) e outra sub-rede ferromagnética (sítio B) (BUSCHOW e De BOER, 2003) cujas respostas concorrem entre si.

Para as amostras tratadas por 24 horas, a temperatura na qual se nota irreversibilidade da magnetização entre as curvas ZFC e FC é maior à medida que se aumenta o percentual de zinco na amostra. Na amostra comercial nota-se que este processo é mais acentuado e ocorre em temperaturas mais elevadas do que todas as amostras preparadas em laboratório.

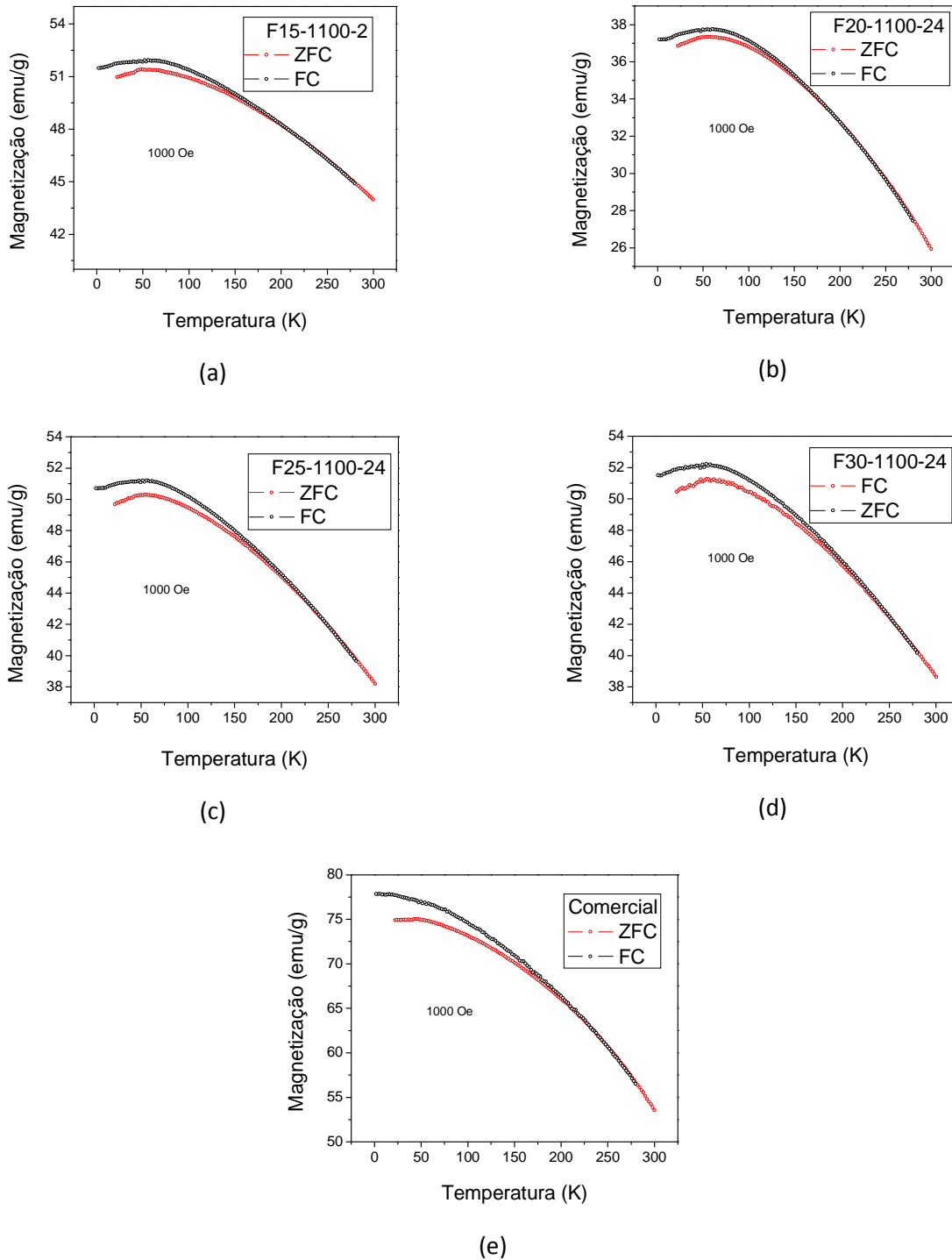


Figura 5.30. Curvas $M_{vs}T$ das amostras F15-1100-2 (a), F20-1100-24 (b), F25-1100-24 (c), F30-1100-24 (d) e comercial (e)

As curvas mostradas na Figura 5.31 são referentes às análises M vs T das amostras revestidas com o polímero quitosana. As amostras se comportam de forma semelhante às que não são revestidas com quitosana, porém, apresentam valores inferiores de magnetização que serão discutidos em mais detalhes com base nas curvas de M vs H .

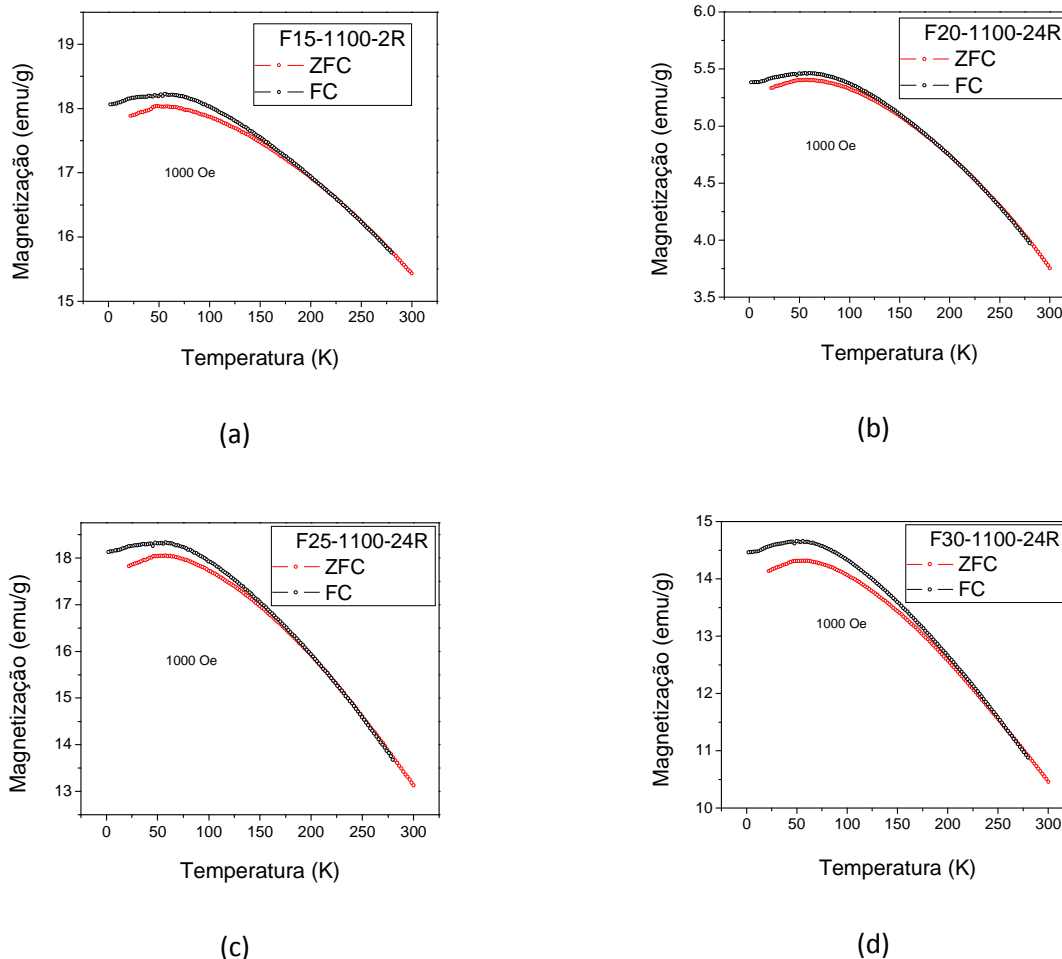


Figura 5.31. Curvas M vs T das seguintes amostras: (a) F15-1100-2R; (b) F20-1100-24R; (c) F25-1100-24R e (d) F30-1100-24R.

Na Figura 5.32 são mostradas as curvas M vs H das amostras não revestidas com quitosana sob temperatura de 10K. Todas as curvas indicam que os materiais testados têm comportamentos ferromagnéticos com os campos de saturação magnética bem definidos. As amostras com teor de zinco (x) iguais a 0,25 e 0,30 apresentaram valores mais elevados de saturação magnética, sendo estes valores muito semelhantes, ou seja, por volta de 83 emu/g. Tal valor é um pouco superior àquele encontrado para a amostra com $x=0,15$, cuja saturação está em torno de 82 emu/g. A amostra com $x=0,20$ apresentou menor valor de saturação magnética, estando este próximo de

57emu/g. Em seguida, os valores de magnetização remanente (ponto em que a curva corta o eixo da Magnetização) e campos coercivos (ponto em que a curva corta o eixo do Campo magnético H) foram determinados. Quanto maior os valores destas variáveis tanto maior é a perda magnética ao longo do processo de magnetização e desmagnetização.

Pode-se afirmar que os campos coercivos aumentam à medida que o elemento zinco é adicionado à composição do material. O maior valor encontrado, na temperatura de 10K, foi de 20,7 Oe para a amostra contendo zinco a $x=0,30$, e o menor, para a amostra a $x=0,15$, com 5,76 Oe. A magnetização remanente dos materiais, tal como os campos coercivos, são maiores para materiais com maiores quantidades de zinco. A amostra com $x=0,30$ apresenta remanência igual a 2,30 emu/g e a amostra de $x=0,15$, remanência de 0,54 emu/g. Os reduzidos valores de campo coercivo e de magnetização remanente são características dos materiais magnéticos moles, dentre os quais se enquadram as ferritas de manganês e zinco (BUSCHOW e De BOER, 2003).

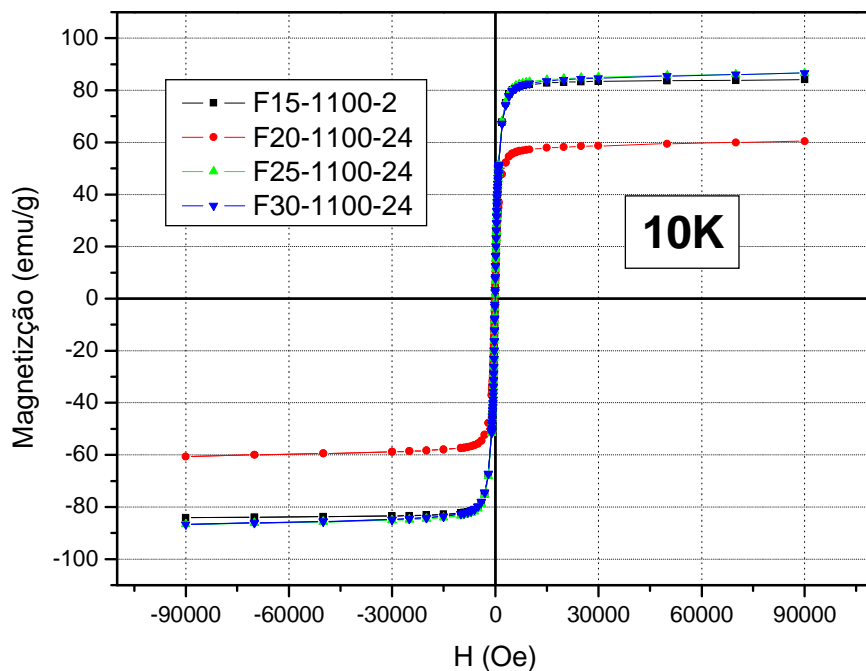


Figura 5.32. Curvas M vs H das amostras não revestidas com quitosana sob temperatura de 10K

Na Figura 5.33 é mostrada a curva M vs H referente à amostra comercial. Para esta, o valor da magnetização de saturação foi próximo a 150emu/g, campo coercivo igual a 4,69 Oe e magnetização remanente, 0,18 emu/g. Comparando com os valores obtidos na mesma

temperatura (10K) das amostras sintetizadas neste trabalho, a amostra comercial possui o maior valor de magnetização de saturação, menor campo coercivo e menor magnetização remanente.

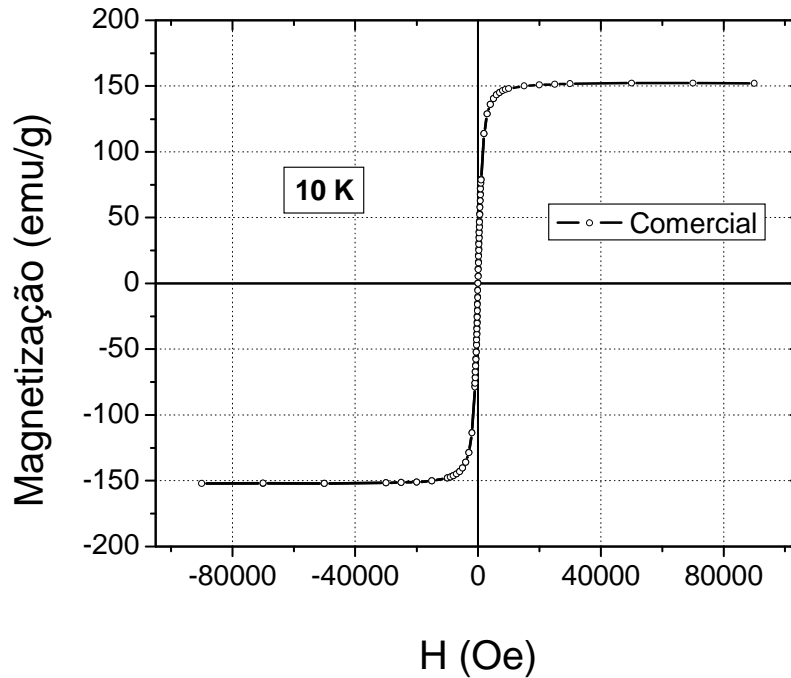


Figura 5.33. Curva M vs H obtido a 10K referente à amostra comercial

Curvas M vs H das amostras revestidas com quitosana (Figura 5.34), obtidas a 10K, mostram uma considerável redução na magnetização de saturação em relação aos valores obtidos com amostras sem revestimento. A redução pode ser atribuída ao volume de quitosana nelas presente. A amostra com composição de $x=0,30$ apresentou a maior das reduções, sendo esta cerca de 4 vezes. Adicionalmente, para todas as amostras, o revestimento com quitosana acarretou aumentos nos campos coercivos, salvo para a amostra com valor de x igual a 0,30 em que foi notada uma redução de 20,7 Oe para 9,96Oe ao recobri-la com esse polímero (ver Tabela 5.15). Em relação à magnetização remanente das amostras, o valor na composição com $x=0,15$ se manteve praticamente inalterado ao passo que nas demais amostras tiveram redução nesta grandeza.

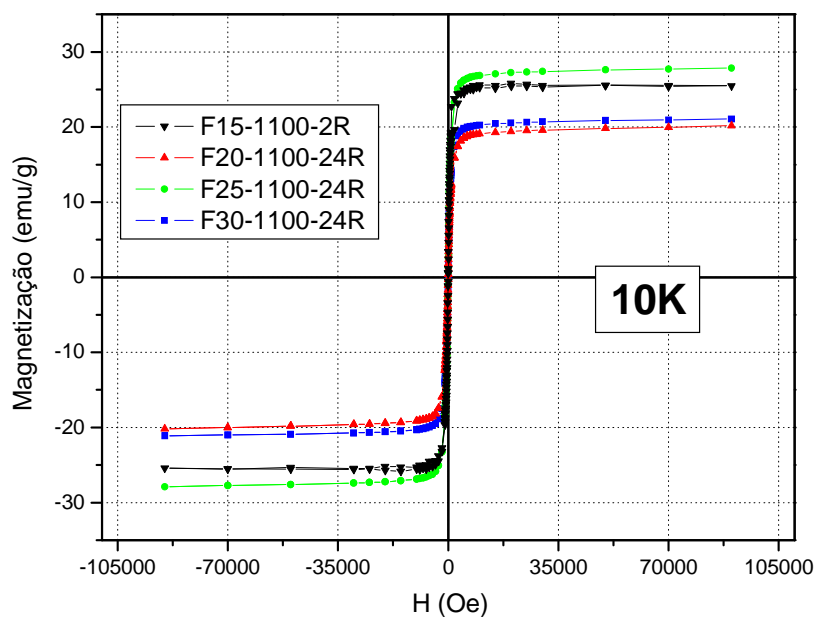


Figura 5.34. Curvas M vs H das amostras revestidas com quitosana sob temperatura de 10K

Na Tabela 5.15 encontra-se resumidos os principais dados determinados das curvas M vs H obtidos a 10K.

Tabela 5.15. Resultados obtidos pela análise das curvas M vs H , medidas a 10K.

Amostra	Campo Coercivo (Hc) (Oe)	Magnetização Remanente (Mr) (emu/g)	Magnetização de Saturação (Ms) (emu/g)
F15-1100-2	5,76	0,54	82,6
F15-1100-2R	16,9	0,55	24
F20-1100-24	11,7	1,02	57,5
F20-1100-24R	11,9	0,34	19,0
F25-1100-24	13,2	1,39	83,4
F25-1100-24R	15,3	0,54	26,7
F30-1100-24	20,7	2,3	83,1
F30-1100-24R	9,96	0,30	20,0
Comercial	4,69	0,18	150

Na Figura 5.35 são mostradas as curvas M vs H , obtidas à temperatura de 300K, das amostras sem quitosana. Todas as curvas têm perfis típicos de materiais ferromagnéticos, porém nesta temperatura são notados pequenos componentes paramagnéticos caracterizados pelas inclinações nas curvas próximas à região de saturação magnética. Estas componentes podem

estar ligadas à presença de zinco no material, já que na amostra com menor percentual de zinco (F15-1100-2) a inclinação é menor. A maior saturação magnética foi encontrada na amostra F15-1100-2, com valor igual a 55,9 emu/g (ver Tabela 5.16), contudo esse valor foi menor (cerca de 0,7 vezes), bem como os valores dos campos coercivos e magnetizações remanentes foram maiores (cerca de 1,7 vezes) comparados com os obtidos a 10K. Para as amostras com maiores percentuais de zinco ($x=0,25$ e $x=0,30$) a saturação magnética variou entre 0,5 a 0,58 do valor obtido a 10 K e os campos coercivos e os valores das magnetizações remanentes tiveram seus valores reduzidos (entre 0,4 a 1,0 vezes) com o aumento da temperatura das medidas. Com relação às magnetizações remanentes, as amostras com composições x iguais a 0,15, 0,20 e 0,30 apresentaram valores semelhantes (por volta de 0,90 emu/g); na amostra F25-1100-24 o valor medido foi de 1,05 emu/g. Todos esses valores encontram-se resumidos na Tabela 5.16.

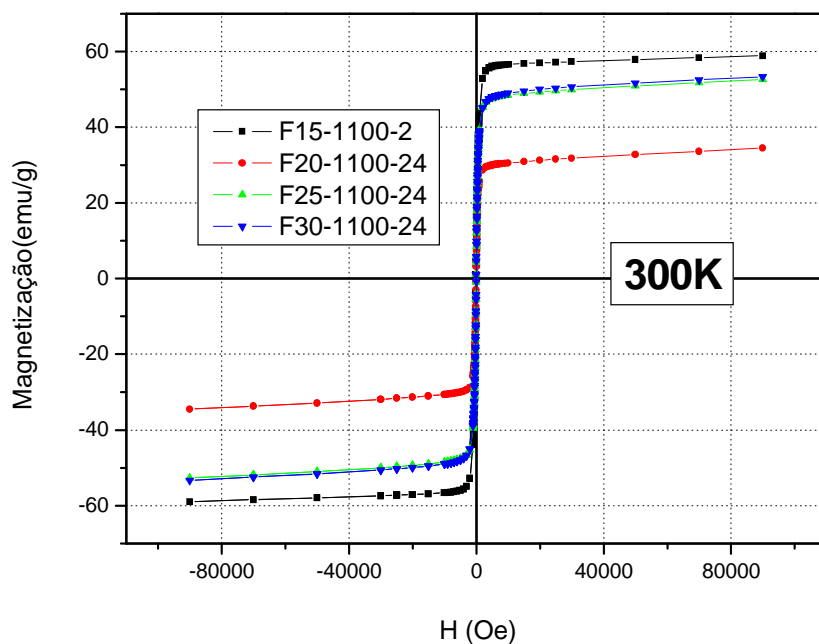


Figura 5.35. Curvas M vs H das amostras não revestidas sob temperatura de 300K.

Na Figura 5.36 é mostrada a curva M vs H referente à amostra comercial obtida em 300K. Para esta, a magnetização de saturação foi próxima a 68 emu/g (0,46 vezes o valor encontrado em 10 K), campo coercivo igual a 12,7 Oe e magnetização remanente, 1,42 emu/g. Significa que o campo coercivo e magnetização remanente aumentaram de 2,7 e 7,9, respectivamente, com o aumento da temperatura (de 10K para 300K). Comparando com os valores das amostras sintetizadas neste trabalho, a amostra comercial apresentou maiores valores de magnetização de

saturação, campo coercivo e magnetização remanente. Sabendo-se que para materiais magnéticos moles, o campo coercivo (H_c) pode ser expresso como (BUSCHOW e De BOER, 2003):

$$H_c = p_c \frac{K}{M_s} \quad (5.3)$$

aonde p_c é um fator adimensional com valor próximo a 1, K é a constante anisotrópica e M_s é a magnetização de saturação do material, nota-se que a coercividade e a magnetização de saturação são grandezas inversamente proporcionais. Deste modo, espera-se que os valores de saturação magnética sejam inferiores para as amostras sintetizadas no laboratório, pois coercividades são menores.

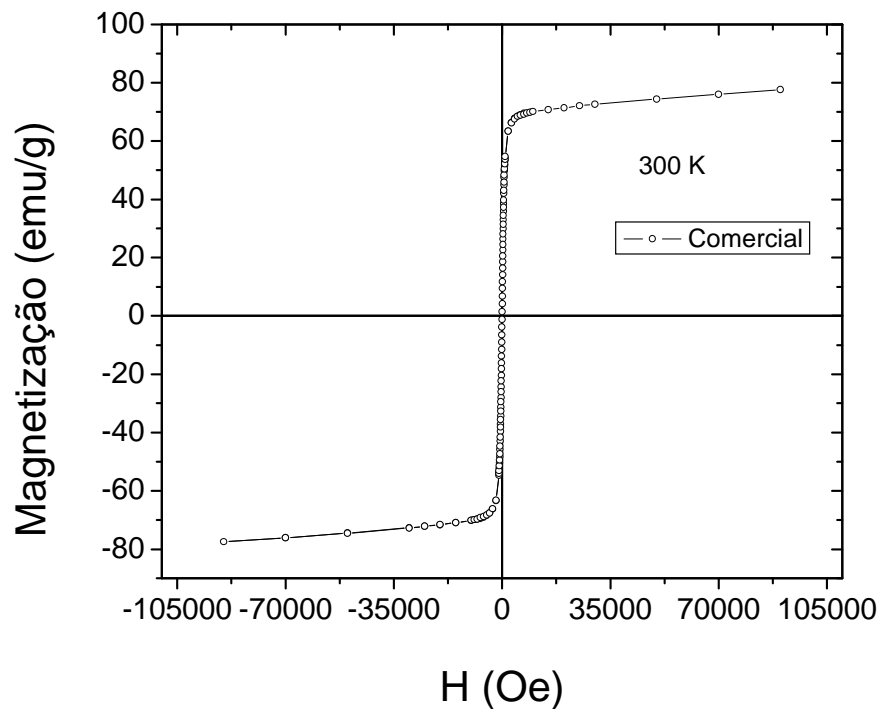


Figura 5.36. Curva M vs H, obtida a 300K, referente à amostra comercial.

As curvas M vs H, obtidas a temperatura de 300K, das amostras revestidas com quitosana são mostradas na Figura 5.37. Nota-se que para todas as amostras analisadas a magnetização de saturação diminuiu pelo menos 1,5 vezes com a elevação da temperatura de medida. Nota-se também uma considerável redução na magnetização de saturação com o aumento da quantidade

de zinco, tal como ocorrera em 10K, sendo que o valor da amostra com maior teor de zinco é cerca de 1/4 do valor da magnetização de saturação da amostra a $x=0,15$. A amostra com $x=0,15$ apresentou o maior dos campos coercivos, igual a 18,3Oe, enquanto que as demais amostras exibiram valores de coercividade em torno de 9,18Oe. O recobrimento com quitosana também acarretou na redução da magnetização remanente de todas as amostras, como pode ser observado na Tabela 5.16.

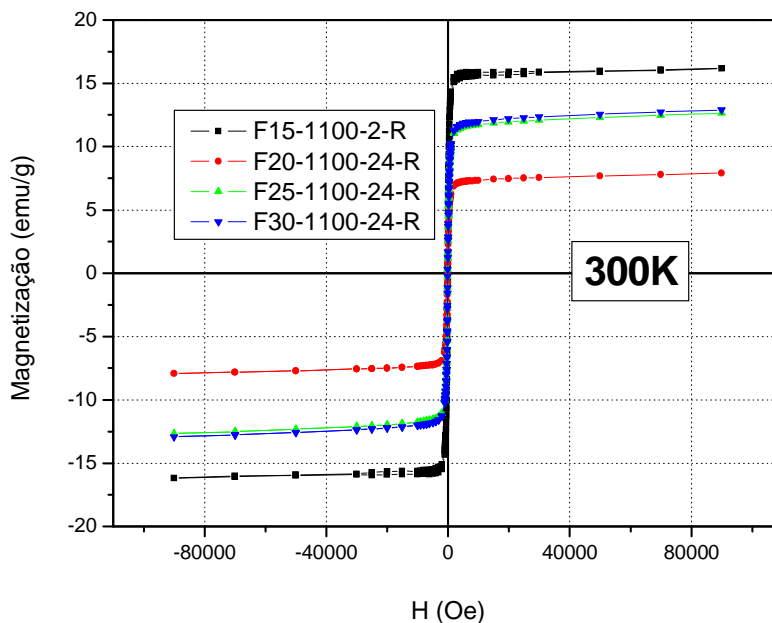


Figura 5.37. Curvas M vs H das amostras revestidas com quitosana sob temperatura de 300K

Tabela 5.16 que mostra os resultados obtidos através das curvas M vs H sob 300K

Amostra	Campo Coercivo (Hc) (Oe)	Magnetização Remanente (Mr) (emu/g)	Magnetização de Saturação (Ms) (emu/g)
F15-1100-2	9,88	0,92	55,9
F15-1100-2R	18,3	0,6	15,8
F20-1100-24	11,8	0,93	29,0
F20-1100-24R	9,18	0,16	7,3
F25-1100-24	10,1	1,05	47,9
F25-1100-24R	9,18	0,26	11,3
F30-1100-24	8,5	0,90	48,5
F30-1100-24R	9,18	0,26	11,8
Comercial	12,7	1,42	68,2

Considerando a temperatura de interesse, os maiores valores para a magnetização de saturação foram encontrados para amostras com menor teor de zinco ao passo que a coercividade e magnetização remanente foram menores para aquelas que possuem maior teor de zinco.

5.8. Análise da estabilidade dos materiais em meios com pHs fisiológicos

A estabilidade das amostras com diferentes composições e submetidas ao tratamento térmico e de sinterização para o crescimento de grão a 1100°C por 24 horas (com exceção da amostra com $x=0,15$, para a qual foi utilizado pó tratado a 1100°C por apenas 2 horas) foi testada analisando-se a quantidade de metais que dissolvem em soluções que simulam ambientes do trato gastrointestinal (pH=1,2; 6,8 e 7,4) a temperatura de 37°C. Os testes foram feitos também com amostras revestidas com quitosana.

Segundo o protocolo utilizado, estabelecido na 27ª Convenção da Farmacopéia dos Estados Unidos (USP XXVII), o limite permitido para a dissolução de metais em cada meio está entre 20% e 25% da massa total de metal utilizada no experimento num período de 48 h. Como foram utilizados 3g de material em todos os experimentos, em recipientes de 1L, pode-se dizer que a concentração total final permitida para todos os casos é de 0,6 g/L (ou 600 mg L⁻¹) ao final das 48 h, levando-se em conta o limite mais rigoroso do protocolo (20% de dissolução). Considerando a estequiometria da fórmula unitária, os metais estariam nas seguintes concentrações (ver Tabela 5.17) quando 600 mg L⁻¹ do material dissolvessem.

Tabela 5.17. Concentração dos metais ao dissolver 600 mg L⁻¹ do material.

Amostra	Concentração de metais (mg L ⁻¹)		
	Fe	Mn	Zn
F15-1100-2	288,6	120,7	25,35
F20-1100-24	288,0	113,3	33,72
F25-1100-24	287,3	106,0	42,05
F30-1100-24	286,7	98,7	50,35

As Figuras 5.39 a 5.47 mostram a concentração dos metais dissolvidos em função do tempo em solução tampão a base de fosfato de pH=7,5, que simula o ambiente intestinal. Em todos os testes realizados resultaram em dissoluções baixas que se enquadram no limite estabelecido pelo

protocolo, mas, ainda assim, é possível fazer algumas observações acerca do comportamento dos materiais, como segue.

As curvas apresentadas na Figura 5.38 mostram a evolução da lixiviação do ferro em meios com pH 7,5 para as amostras com diferentes composições. Como pode ser notado, em todos os casos (composições diferentes, com revestimento ou não), a concentração de ferro determinada esteve abaixo do limite de detecção do equipamento.

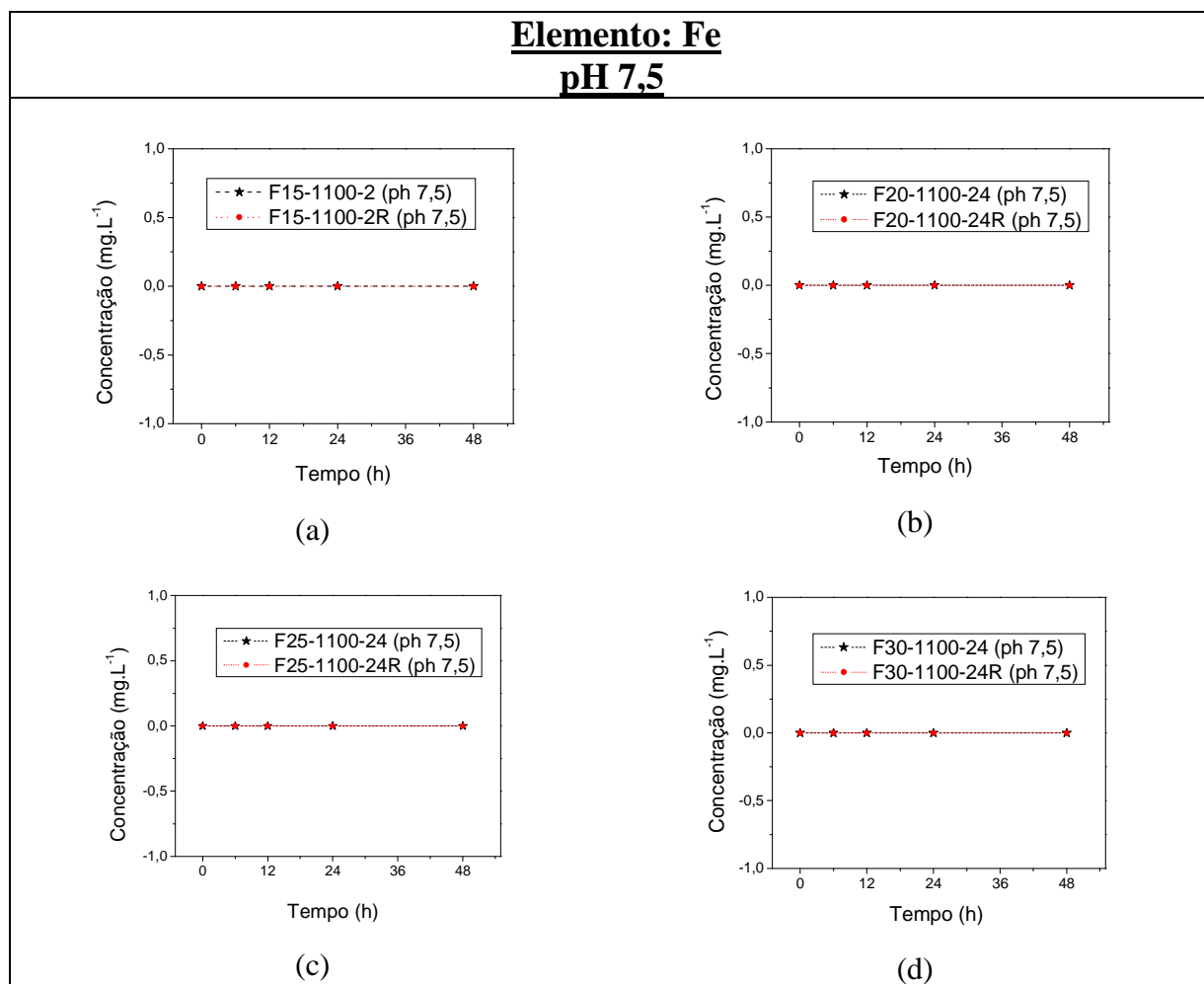


Figura 5.38. Evolução da lixiviação do ferro em meios com pH 7,5 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C, revestidas e não revestidas, com os seguintes valores de x: a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30

No entanto, quando o mesmo teste é aplicado ao manganês, foi possível detectar uma pequena dissolução do metal em todas as amostras não revestidas com quitosana, salvo para a amostra com $x=0,30$ em que a quantidade de Mn em solução estava abaixo do limite de detecção do equipamento. As curvas referentes a estes testes são mostradas na Figura 5.39. Lembrando

que a massa de Mn presente na amostra sólida decresce com o aumento da quantidade de Zn, a tendência da lixiviação foi contrária, sendo menor para amostras com $x=0,30$, seguida de $x=0,20$ (0,14 mg/L), 0,15 (0,40 mg/L) e por último, $x=0,25$ (0,45 mg/L). Cabe lembrar ainda que o tempo de tratamento térmico da amostra a $x=0,15$ é menor que das outras e a dissolução maior dos elementos poderia ser esperada devido à menor sinterização. Porém, mesmo nessa amostra, o valor da quantidade dissolvida corresponde a 0,33% do limite permitido, no tempo de 48 h. Com relação às amostras revestidas, em quase todos os testes, a quantidade de Mn em solução estava abaixo do limite de detecção do equipamento.

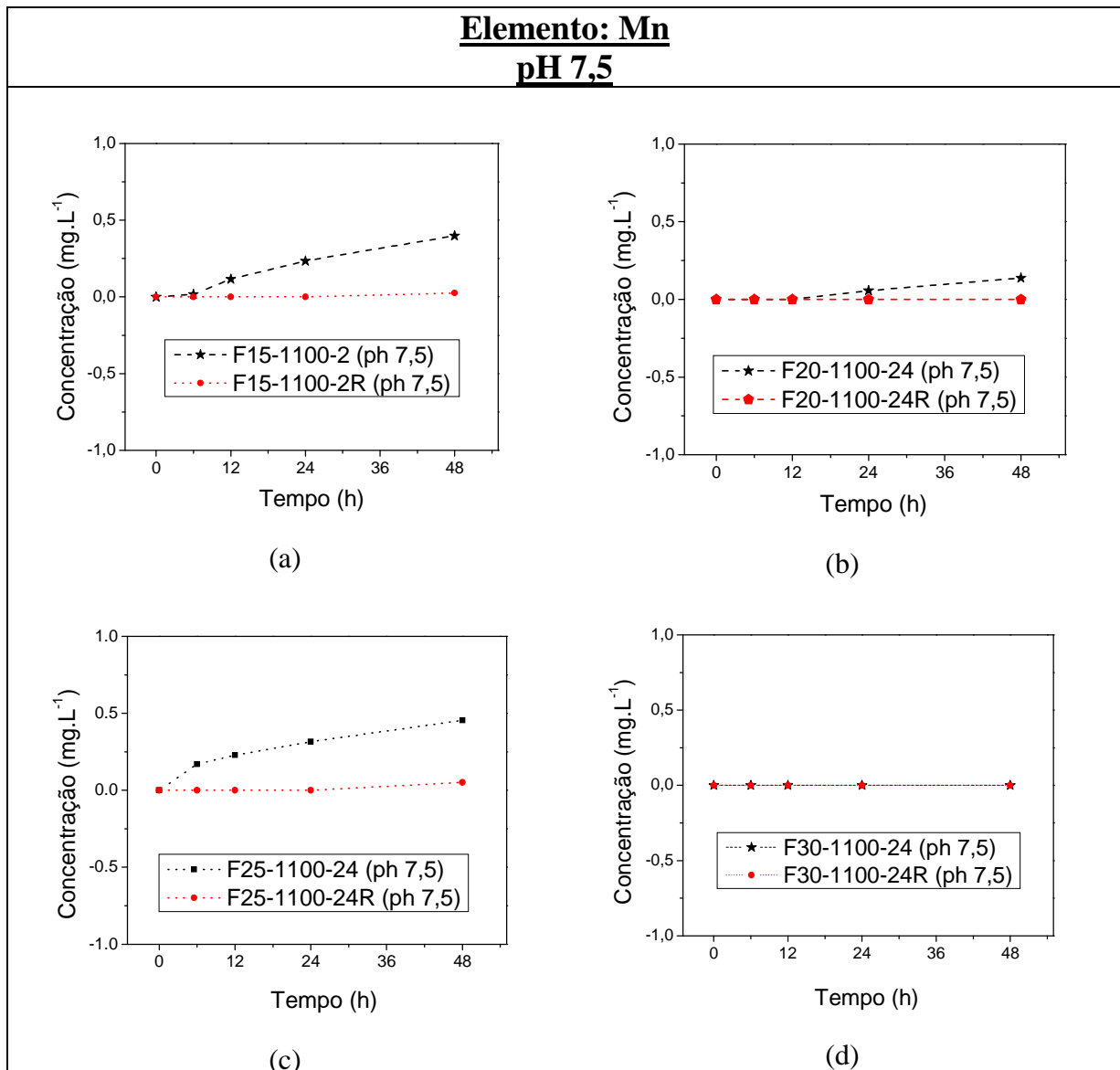


Figura 5.39. Evolução da lixiviação do manganês em meios com pH 7,5 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C, revestidas e não revestidas, com os seguintes valores de x: a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30

Ainda nos testes feitos em pH 7,5, as dissoluções do zinco foram acompanhadas e mostradas na Figura 5.40. Para as amostras com menor percentual do elemento (valores de x iguais a 0,15 e 0,20) as concentrações encontradas estiveram sempre abaixo do limite de detecção do equipamento. Com o aumento da quantidade de zinco nas amostras foi possível detectar certa quantidade do metal, especialmente nas amostras sem revestimento. Nota-se que a dissolução é baixa para todas as amostras com exceção daquela com Zn a $x=0,30$ para o qual a dissolução deste metal aumenta além do seu teor na amostra sólida. Mesmo assim, o valor está abaixo do limite permitido (0,6% do total e 3% do limite permitido).

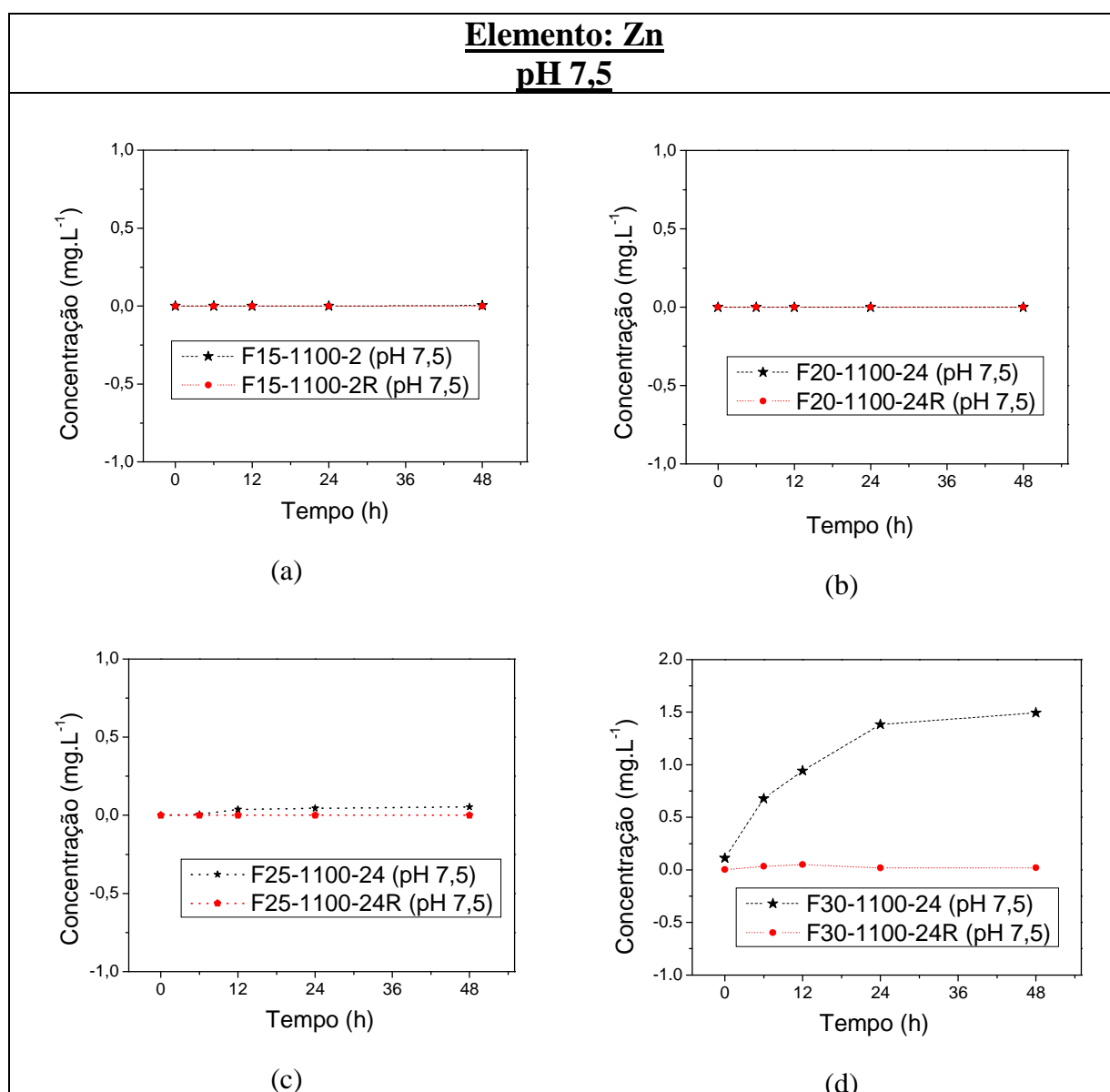


Figura 5.40. Evolução da lixiviação do zinco em meios com pH 7,5 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C , revestidas e não revestidas, com os seguintes valores de x: a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30

Apesar da quantidade dissolvida dos elementos ser baixa, nota-se que sua dissolução não é estequiométrica (a proporção dos metais dissolvidos não é a mesma que na fórmula unitária). Assim, calculou-se a massa da ferrita lixiviada com base no elemento que dissolveu em maior quantidade no tempo de 48 h. Esses valores constam na Tabela 5.18, para cada composição nos distintos pHs. A dissolução em meios com pH=6,8 e 1,2 será discutida adiante.

Tabela 5.18. Valores da quantidade dissolvida dos elementos que constituem a ferrita e quantidade da ferrita dissolvida por litro, para cada composição, em soluções com pHs: (a) 7,5; (b) 6,8 e (c) 1,2, após 48 h.

a) pH =7,5				
Amostra	Concentração do Fe / mg.L⁻¹	Concentração do Mn / mg.L⁻¹	Concentração do Zn / mg.L⁻¹	Concentração total após 48h / mg.L⁻¹
F-15-1100-2	< absorbância	0,40	<absorbância	2,00
F-15-1100-2R	<absorbância	0,03	<absorbância	0,14
F-20-1100-24	< absorbância	0,14	<absorbância	0,74
F-20-1100-24R	< absorbância	<absorbância	<absorbância	<absorbância
F-25-1100-24	< absorbância	0,45	0,06	2,54
F-25-1100-24R	<absorbância	<absorbância	<absorbância	<absorbância
F-30-1100-24	< absorbância	<absorbância	1,50	17,87
F-30-1100-24R	< absorbância	<absorbância	0,02	0,12
b) pH=6,8				
Amostra	Concentração do Fe / mg.L⁻¹	Concentração do Mn / mg.L⁻¹	Concentração do Zn / mg.L⁻¹	Concentração total após 48h / mg.L⁻¹
F-15-1100-2	< absorbância	0,82	0,04	4,08
F-15-1100-2R	<absorbância	<absorbância	<absorbância	<absorbância
F-20-1100-24	< absorbância	0,24	0,25	5,92
F-20-1100-24R	< absorbância	<absorbância	<absorbância	<absorbância
F-25-1100-24	< absorbância	0,35	0,05	1,98
F-25-1100-24R	<absorbância	<absorbância	<absorbância	<absorbância
F-30-1100-24	< absorbância	0,07	1,99	23,71
F-30-1100-24R	< absorbância	<absorbância	0,02	0,238
c) pH=1,2				
Amostra	Concentração do Fe / mg.L⁻¹	Concentração do Mn / mg.L⁻¹	Concentração do Zn / mg.L⁻¹	Concentração total após 48h / mg.L⁻¹
F-15-1100-2	8,59	5,38	2,04	44,96
F-15-1100-2R	2,38	2,34	0,35	10,83
F-20-1100-24	3,72	2,62	0,63	12,92
F-20-1100-24R	2,31	1,15	0,63	10,44
F-25-1100-24	5,27	2,13	0,42	11,23
F-25-1100-24R	3,78	2,13	0,42	11,23
F-30-1100-24	5,38	3,20	2,80	31,08
F-30-1100-24R	1,46	0,75	0,63	6,99

Observação: o termo “<absorbância” indica que a concentração esteve abaixo do limite de detecção do equipamento. Em negrito estão os valores usados para calcular a massa dissolvida de ferrita por litro. Massa permitida para dissolução de ferrita é de 600 mgL⁻¹.

Nota-se pela tabela que a amostra F-30-1100-24 foi a que apresentou maior dissolução em pH=7,5. Porém isso representa uma fração de 0,6% da massa total da ferrita, ou seja, cerca de 3% do valor limite de dissolução.

Quanto à dissolução não-estequiométrica, dois fatores devem ser considerados para explicação. Um deles é o limite de detecção do equipamento que é diferente para cada metal. Depende também das curvas de calibração, que está mostradas no Apêndice A2. O outro está na natureza dos íons metálicos que ao deixarem a matriz da ferrita podem reagir com ânions que constituem a solução tampão formando produtos de baixa solubilidade. A inversão bem como a flutuação da valência do ferro e manganês podem também influenciar.

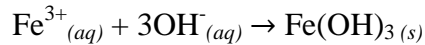
Na Tabela 5.19 são mostrados os valores do produto de solubilidade (K_{ps}) dos possíveis compostos formados. As soluções com pH 7,5 e 6,8 foram preparadas a partir do fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e as com pH=1,2, utilizou-se HCl e NaCl. Cabe esclarecer que a possibilidade de precipitação de cloretos dos metais foi também considerada, mas descartada por se tratarem de compostos bastante solúveis nas condições em que os experimentos foram realizados.

Tabela 5.19. Possíveis compostos formados a partir da combinação de íons lixiviados das ferritas e ânions presentes nos meios de dissolução e os respectivos produtos de solubilidade (K_{ps}) (LIDE, et al. 2005)

Composto	K_{ps} (25°C)*
Fe(OH) ₃	$2,64 \times 10^{-34}$
FePO ₄ ·2H ₂ O	$9,92 \times 10^{-29}$
Mn(OH) ₂	$2,06 \times 10^{-13}$
Zn(OH) ₂	$7,71 \times 10^{-17}$

**Embora os experimentos tenham sido feitos sob temperatura de 37°C, os valores de K_{ps} a 25°C foram utilizados como base de comparação já que a solubilidade dos compostos apresenta pouca variação nesta faixa de temperatura.*

A partir dos valores de K_{ps} as concentrações solúveis para cada íon metálico podem ser calculados. Tomando como exemplo o composto $Fe(OH)_3$, formado a partir da reação:



o produto de solubilidade (K_{ps}) associado é dada por:

$$K_{ps} = a_{Fe^{3+}} \cdot a_{OH^{-}}^3 \cong [Fe^{3+}] \cdot [OH^{-}]^3$$

Logo, para um meio com $pH=7,5$ no qual $[OH^{-}] = 3,17 \times 10^{-7}$ mol/L, tem-se que,

$$[Fe^{3+}] = 8,35 \times 10^{-15} \text{ mol/L} = 4,66 \times 10^{-10} \text{ mg/L}$$

ou seja, somente $4,66 \times 10^{-10}$ mg/L de Fe^{3+} permaneceria em solução.

O mesmo raciocínio pode ser aplicado aos demais compostos da Tabela 5.19. Os resultados dos cálculos estão mostrados na Tabela 5.20 obtendo assim as concentrações permitidas de cada íon em solução com cada um dos pHs testados.

Tomando-se como exemplo a amostra com $x=0,30$, se 1,5 mg/L de Zn foi encontrado em solução de $pH=7,5$ (ver Tabela 5.18), esperar-se-ia que a concentração de Fe^{3+} estivesse na ordem de 8,5 mg/L. Entretanto, o Fe^{3+} reagiria com OH^{-} e PO_4^{3-} , formando produtos de baixa solubilidade (precipitados), até a sua concentração diminuir para $1,47 \times 10^{-17}$ mg/L. O mesmo raciocínio pode ser aplicado para as concentrações de Fe^{3+} nas soluções de $pH 6,8$, o que explica o fato da concentração encontrada para ferro estar abaixo do limite de detecção do equipamento. Os outros elementos (Mn^{2+} e Zn^{2+}) não experimentam reações de precipitação, pois a solubilidade de seus hidróxidos em soluções de $pH=7,5$ e $6,8$ é maior que a quantidade destes elementos liberados na dissolução de ferrita. Em $pH 1,2$ é pouco provável que ocorra formação de compostos insolúveis, sendo que, neste caso, a lixiviação não-estequiométrica dos metais pode estar relacionada à presença maior de um íon específico nas fronteiras dos grãos ou inversões na ocupação de sítio que facilita a dissolução. Esclarece-se que cálculos para $Mg(OH)_3$ e $Fe(OH)_2$ não foram feitos, pois os valores de K_{ps} não foram encontrados na literatura.

Tabela 5.20. Concentrações solúveis de cada íon, para cada composto nos pHs 7,5 (a), 6,8 (b) e 1,2 (c).

(a)

<u>pH=7,5</u>	Concentração do íon (mg/L)		
Composto	[Fe³⁺]	[Mn²⁺]	[Zn²⁺]
Fe(OH) ₃	4,66x10 ⁻¹⁰	-	-
FePO ₄ .2H ₂ O	1,47x10 ⁻¹⁷	-	-
Mn(OH) ₂	-	1,13x10 ⁵	-

(b)

<u>pH=6,8</u>	Concentração do íon (mg/L)		
Composto	[Fe³⁺]	[Mn²⁺]	[Zn²⁺]
Fe(OH) ₃	5,87x10 ⁻⁸	-	-
FePO ₄ .2H ₂ O	1,74x10 ⁻¹⁶	-	-
Mn(OH) ₂	-	2,843x10 ⁶	-

(c)

<u>pH=1,2</u>	Concentração do íon (mg/L)		
Composto	[Fe³⁺]	[Mn²⁺]	[Zn²⁺]
Fe(OH) ₃	2,70x10 ⁹	-	-
Mn(OH) ₂	-	4,5x10 ¹⁷	-
Zn(OH) ₂	-	-	2,0x10 ¹⁴

Nas Figuras 5.42, 5.43 e 5.44, são mostrados a variação da concentração de Fe, Mn e Zn em função de tempo em meios com pH 6,8, que simula o pH intestinal. Em todas as amostras testadas foram detectadas concentrações insignificantes de Fe.

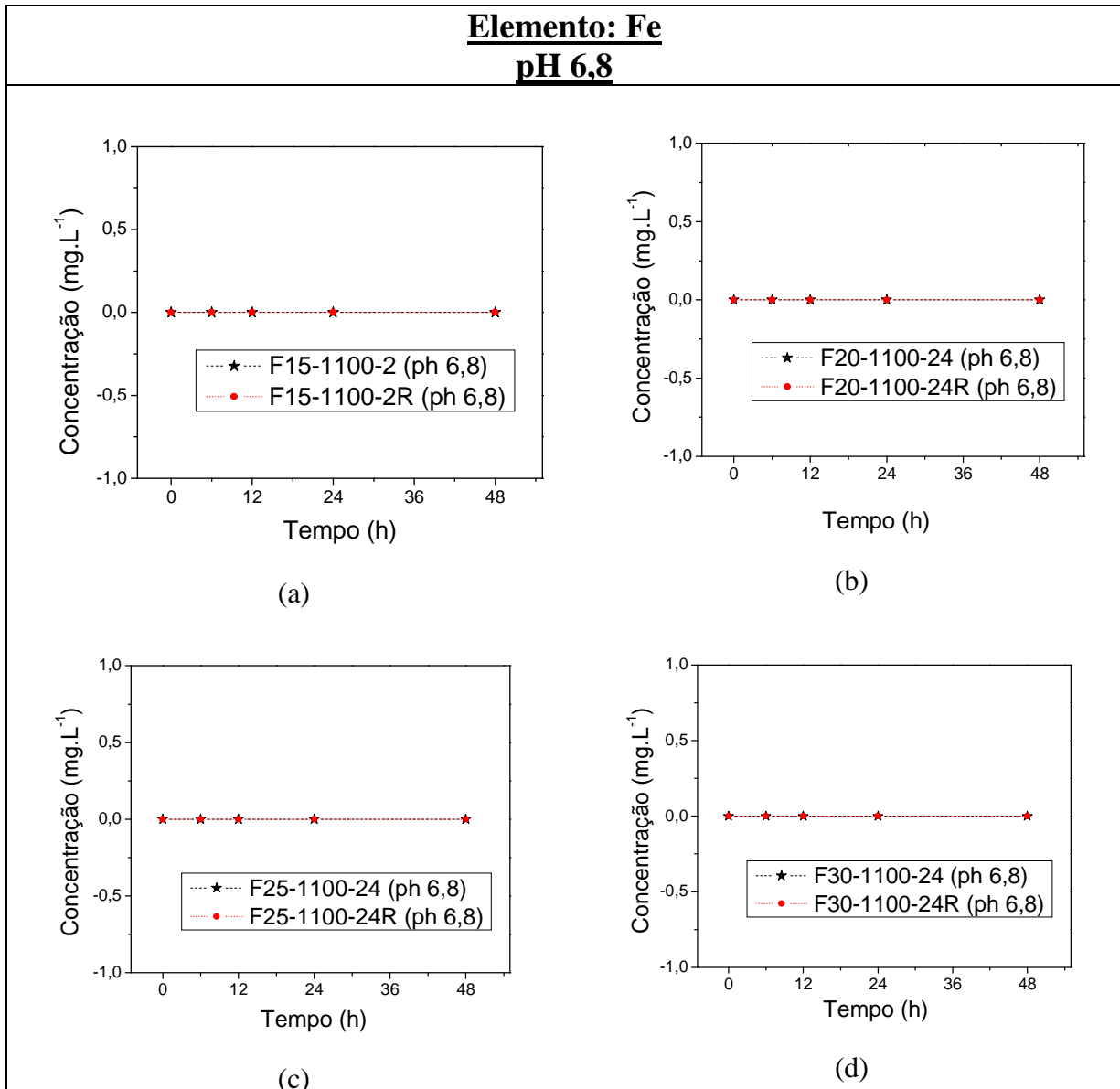


Figura 5.41. Evolução da lixiviação do ferro em meios com pH 6,8 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a $1100^\circ C$, revestidas e não revestidas, com os seguintes valores de x: a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30

Analisando as curvas mostradas na Figura 5.42, referentes à dissolução de Mn em meios com pH 6,8, nota-se que nas amostras não revestidas há um aumento na concentração do metal nas soluções a medida que o percentual de manganês da ferrita se eleva. Para os materiais revestidos as concentrações de Mn foram inferiores ao limite de detecção do equipamento para todas as amostras. Existe uma semelhança nos perfis de dissolução de Mn, bem como na sua dependência com a composição, obtidos para pH 7,5, sendo que a dissolução em solução de

pH=6,8 é cerca de 2 vezes maior que em pH mais alcalino. As amostras revestidas com quitosana não apresentaram lixiviação nos materiais estudados.

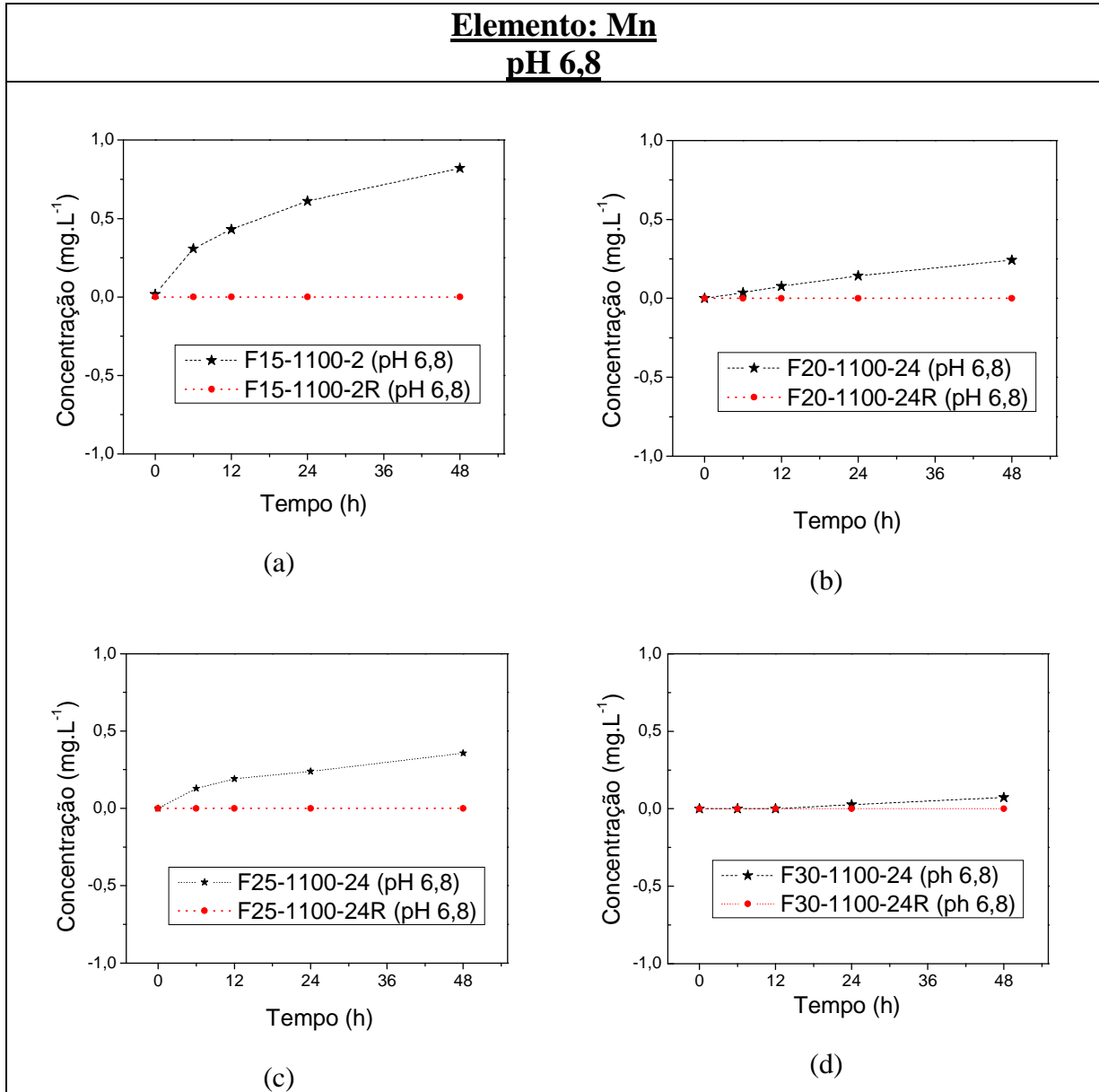


Figura 5.42. Evolução da lixiviação do manganês em meios com pH 6,8 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a $1100^\circ C$, revestidas e não revestidas, com os seguintes valores de x: a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30

A exemplo do que ocorrera com o Mn, a dissolução do Zn em meio de pH 6,8, mostrada na Figura 5.43, muito se assemelha com sua dissolução em soluções de pH 7,5, somente com a diferença de que a dissolução em pH=6,8 é cerca de 1,5 vezes maior. Contudo, em ambos os pHs, a concentração medida do metal foi consideravelmente reduzida para o maior valor de x,

com excessão para $x=0,30$ para o qual a dissolução deste metal aumentou além do aumento do seu teor na amostra sólida. Mesmo assim, o valor está abaixo do limite permitido. Mais uma vez, as amostras revestidas com quitosana não apresentaram lixiviação em nenhum dos materiais estudados.

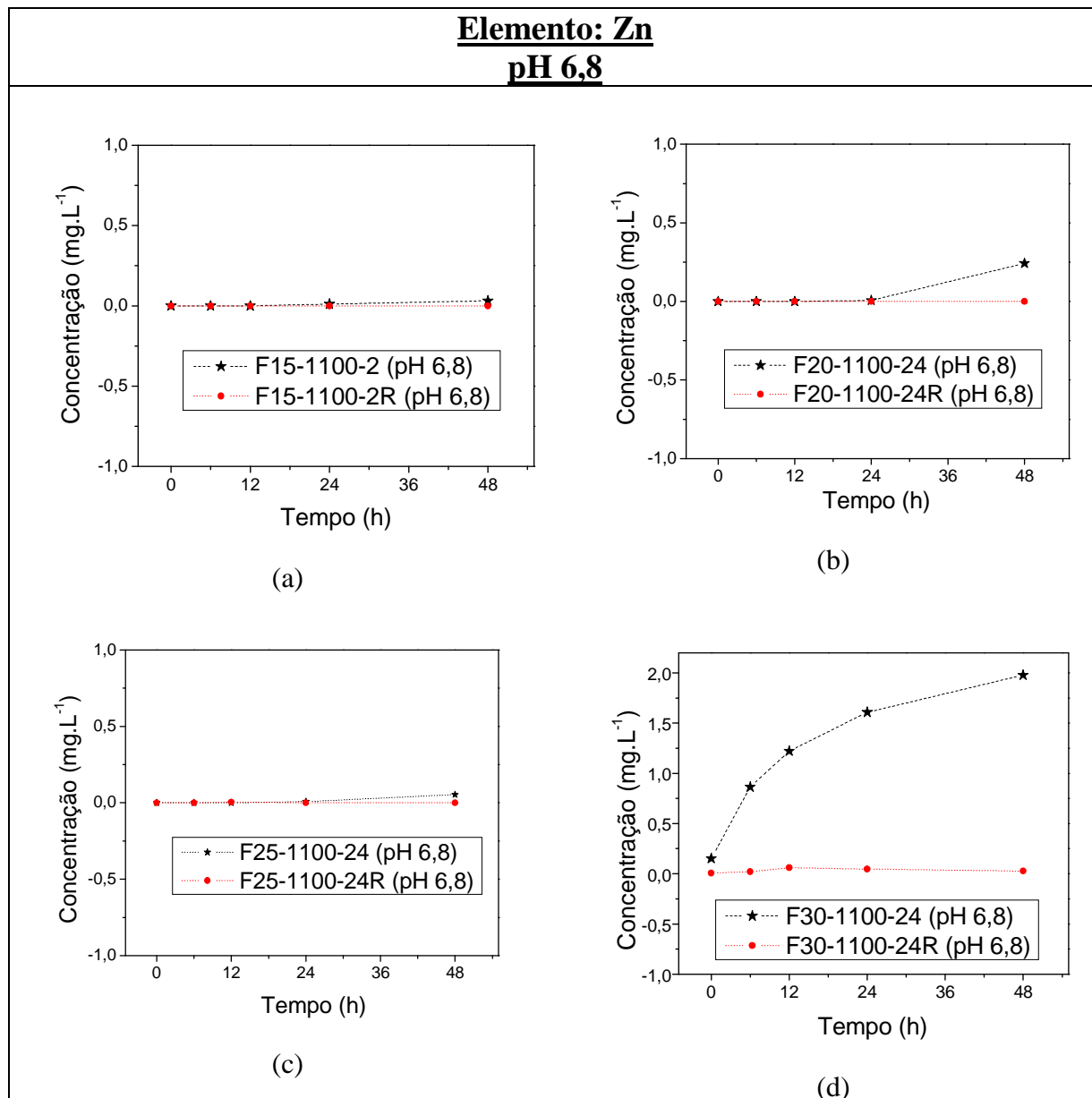


Figura 5.43. Evolução da lixiviação do zinco em meios com pH 6,8 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a $1100^\circ C$, revestidas e não revestidas, com os seguintes valores de x : a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30

Quando a estabilidade das amostras são testadas em pH 1,2, maiores lixiviações de metais foram observadas em comparação aos testes feitos em pH mais alcalinos. Na Figura 5.44, são mostradas as curvas de dissolução do ferro. Neste caso, são detectadas consideráveis quantidades

do metal nas soluções, especialmente para as amostras não revestidas com quitosana. A dissolução foi maior para amostras com $x=0,15$, o que é esperado devido ao menor tempo de sinterização sob o qual a amostra foi submetida. Para as amostras recobertas com o polímero, existe uma redução na concentração do metal em solução, porém, os valores encontrados podem ser considerados elevados se comparados aos valores encontrados em outros pHs. De fato, a literatura relata uma alteração na estabilidade da quitosana em pHs muito baixos (ARRUDA, 1999).

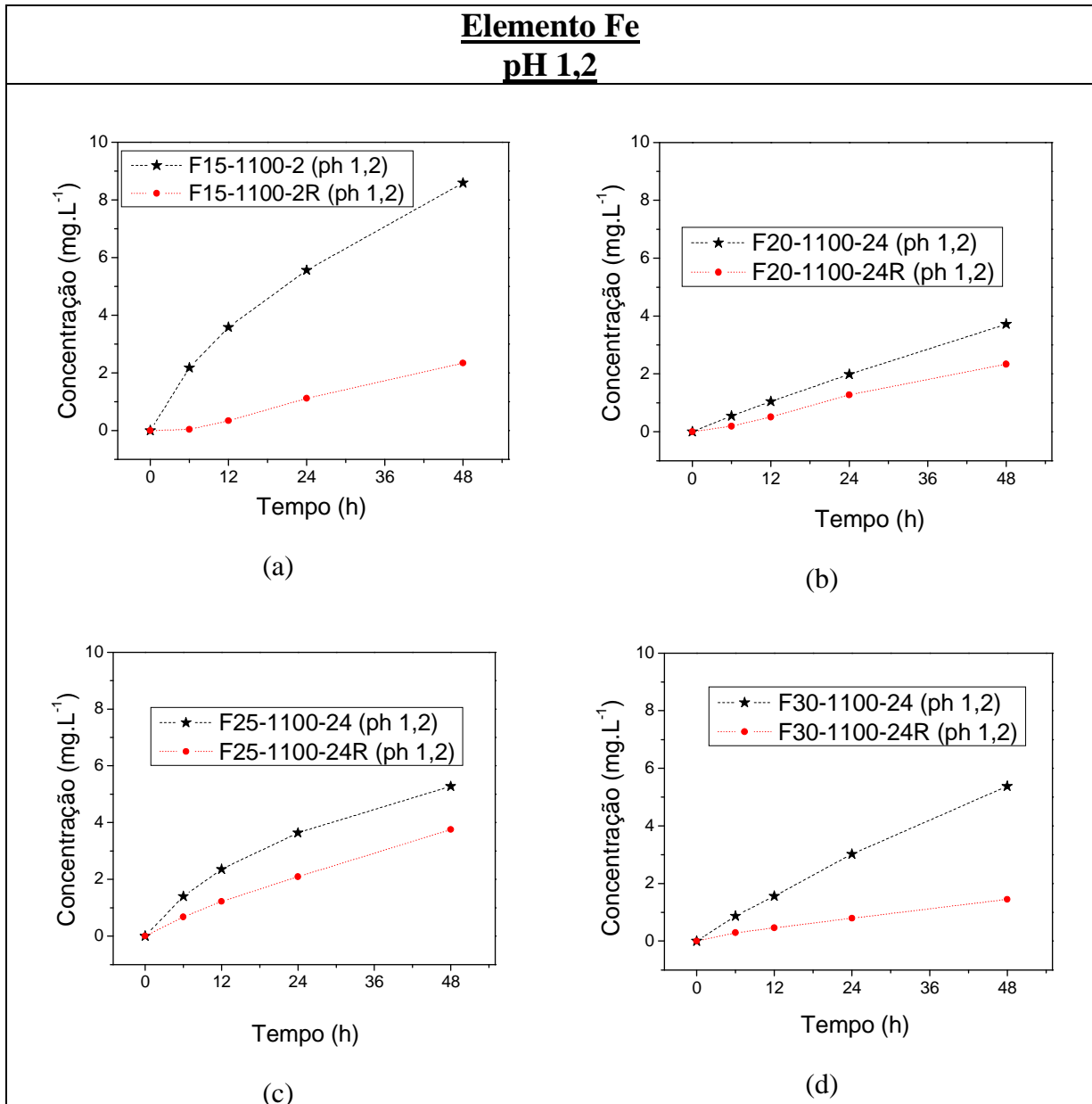


Figura 5.44. Evolução da lixiviação do ferro em meios com pH 1,2 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C, revestidas e não revestidas, com os seguintes valores de x : a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30.

No estudo da dissolução do Mn em solução de pH 1,2, mostrada na Figura 5.45, é notado um comportamento muito semelhante ao do Fe. São lixiviadas quantidades maiores desse metal que em outros pHs e os revestimentos de quitosana demonstram permeabilidade a esta solução, permitindo a liberação de certa quantidade de íons.

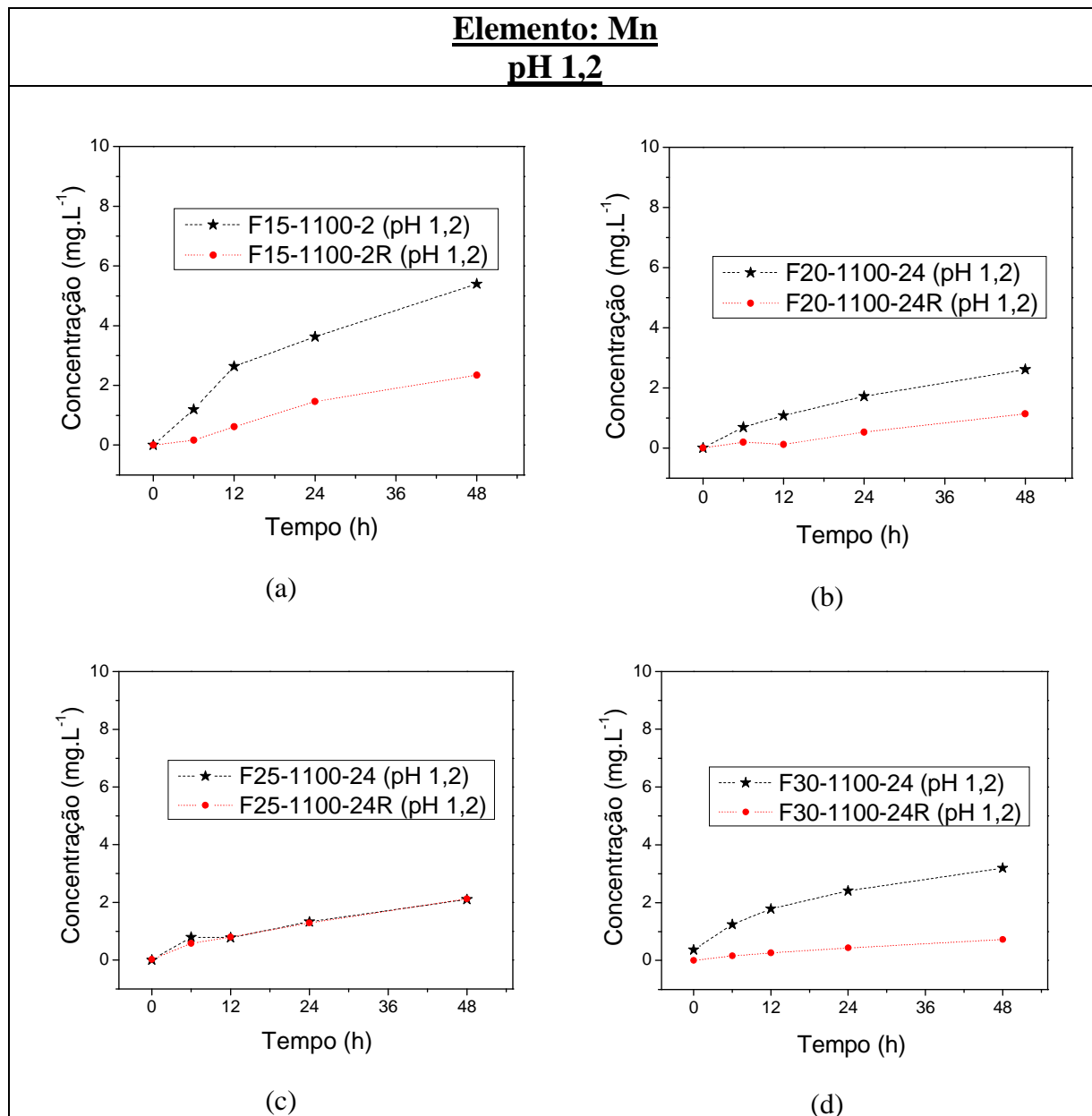


Figura 5.45. Evolução da lixiviação do manganês em meios com pH 1,2 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C, revestidas e não revestidas, com os seguintes valores de x: a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30

Analisando as dissoluções de Zn, curvas apresentadas na Figura 5.46, verifica-se uma considerável redução na concentração do metal em comparação ao Fe e ao Mn. Adicionalmente, para o Zn, o recobrimento com quitosana se mostrou ainda tão eficiente quanto em outros pHs.

Comparando-se a concentração de íons em diversas soluções após 48 h (ver Tabela 5.18) pode-se dizer que a dissolução foi maior em solução que simula o ambiente estomacal (pH=1,2). Contudo, o maior valor encontrado de $44,96 \text{ mg L}^{-1}$, que foi para a amostra F-15-1100-2 não revestida, está bem baixo do limite estabelecido no protocolo (7,5% do valor limite de 600 mg L^{-1}). Os materiais sintetizados neste trabalho apresentam assim baixa solubilidade, podendo ser considerados adequados para a aplicação pretendida, mesmo que não sejam revestidos.

Não foi possível estabelecer uma correlação clara entre os resultados da difratometria (estrutura) e estabilidade, pois nos testes em pHs 7,5 e 6,8, as precipitações dos íons dissolvidos ocorreram pela reação destes com espécies aniônicas da solução tampão. Em geral, as amostras cujo parâmetro de rede é maior parecem ser mais estáveis. Entretanto é necessário completar os experimentos de difração usando fontes de radiação de Fe ou Co para determinar o grau de inversão e a sua relação com o teor de zinco e parâmetros de rede.

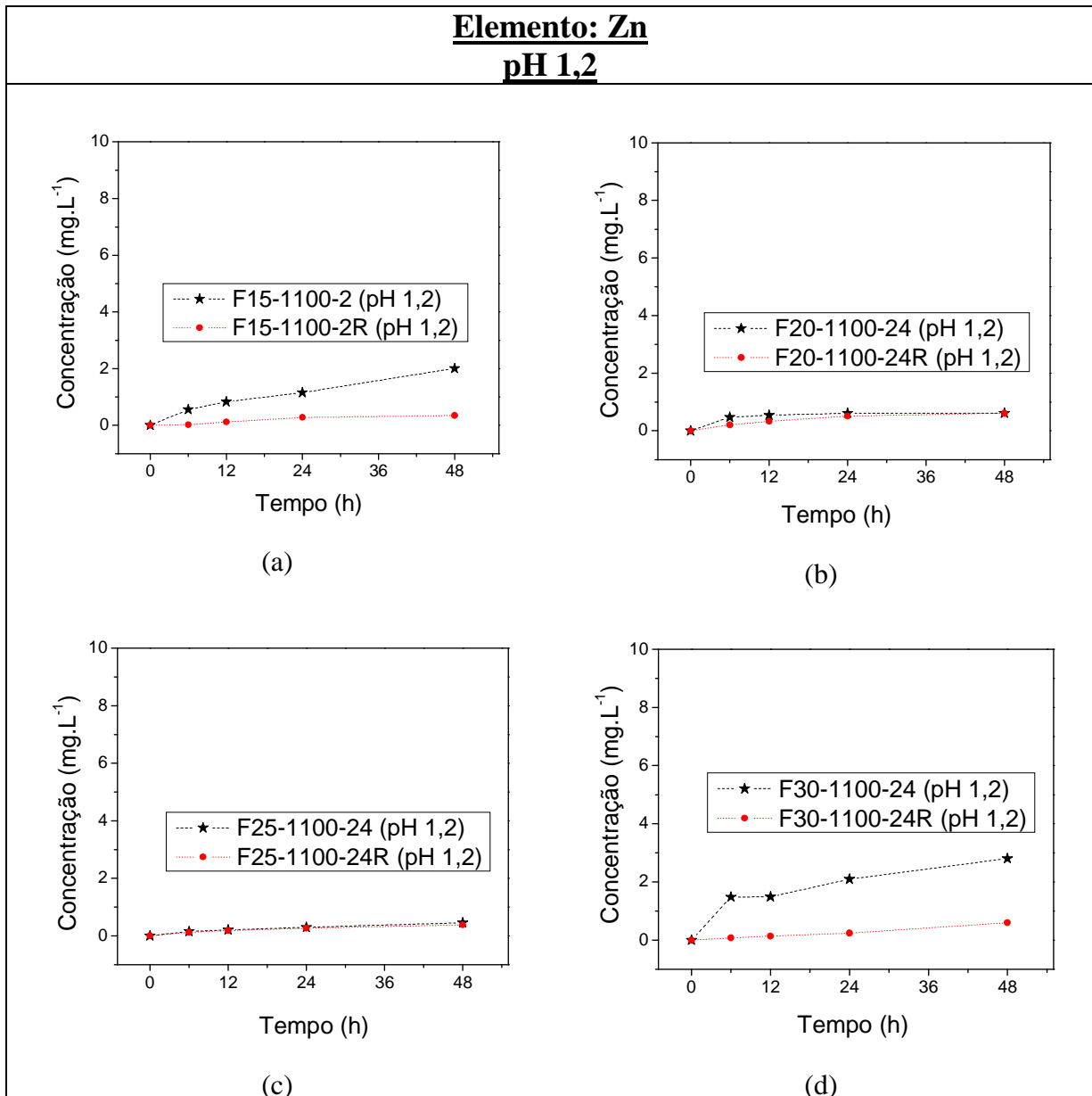


Figura 5.46. Evolução da lixiviação do zinco em meios com pH 1,2 das amostras $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ calcinadas a 1100°C, revestidas e não revestidas, com os seguintes valores de x: a)0,15; b)0,20; c)0,25 e d)0,30

Os valores lixiviados foram também comparados com os valores de ingestão diária de minerais recomendados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (Portaria nº 33, de 13 de Janeiro de 1998), mostrados na Tabela 5.21 discriminados de acordo com grupos populacionais. Neste caso, em todas as medidas foram detectados valores inferiores aos recomendados pela agência de vigilância sanitária, salvo os valores lixiviados de Mn em pH 1,2

após 48 horas que foram superiores às quantidades recomendadas para crianças de até 6 anos de idade. Entretanto, o tempo de permanência das ferritas no órgão de pH=1,2 geralmente não passa de 150 minutos em crianças (VALADARES et al., 2006). Neste tempo, a quantidade de manganês dissolvida está abaixo do limite de ingestão diária. Além disso, esta quantidade pode ser diminuída utilizando ferritas revestidas.

Tabela 5.21. Valores de ingestão diária de minerais recomendados pela ANVISA, segundo a Portaria n ° 33, de 13 de Janeiro de 1998 para diferentes grupos populacionais (ANVISA, 1998)

<u>Grupos Populacionais</u>									
	Crianças						Lactantes		
Mineral	Adultos	0 – 0,5 ano	0,5 – 1 ano	1 – 3 anos	4 – 6 anos	7 – 10 anos	Gestantes	Primeiros 6 meses	Segundos 6 meses
Fe (mg/dia)	14	6	10	10	10	10	30	15	15
Mn (mg/dia)	5	0,3-0,6	0,6-1,0	1,0-1,5	1,5-2,0	2,0-3,0	15	19	16
Zn (mg/dia)	15	5	5	10	10	10	2,0-5,0	2,0-5,0	2,0-5,0

5.9. Teste com a técnica de Biosusceptometria de Corrente Alternada (BAC)

Tal como descrito no item 4.11, a amostra F15-1100-2 foi escolhida para usar no teste *in vivo* dentre todos os pós sintetizados porque ela apresentou maior valor de saturação magnética em 300K. Os resultados obtidos tanto para tal amostra quanto para a amostra comercial (no caso do 1° teste) são mostrados a seguir.

1° Teste

O primeiro teste, realizado com a técnica de BAC, consistiu do levantamento da resposta do sensor quando as amostras comercial e F15-1100-2 transitam perpendicularmente e axialmente ao eixo do sensor.

No primeiro momento, as amostras foram deslocadas em direção perpendicular ao eixo do sensor, como foi descrito no item 4.11 e esboçado na Figura 4.4. Na Figura 5.47 são mostrados os resultados encontrados para os experimentos realizados com o centro da trajetória da pastilha a 2cm e 3cm do sensor (ver esquema na Figura 4.4). Em ambos os casos a amostra comercial produziu um sinal maior que a amostra F15-1100-2, sendo que a diferença entre a intensidade dos sinais foi menor quando a trajetória estava a 2cm do sensor.

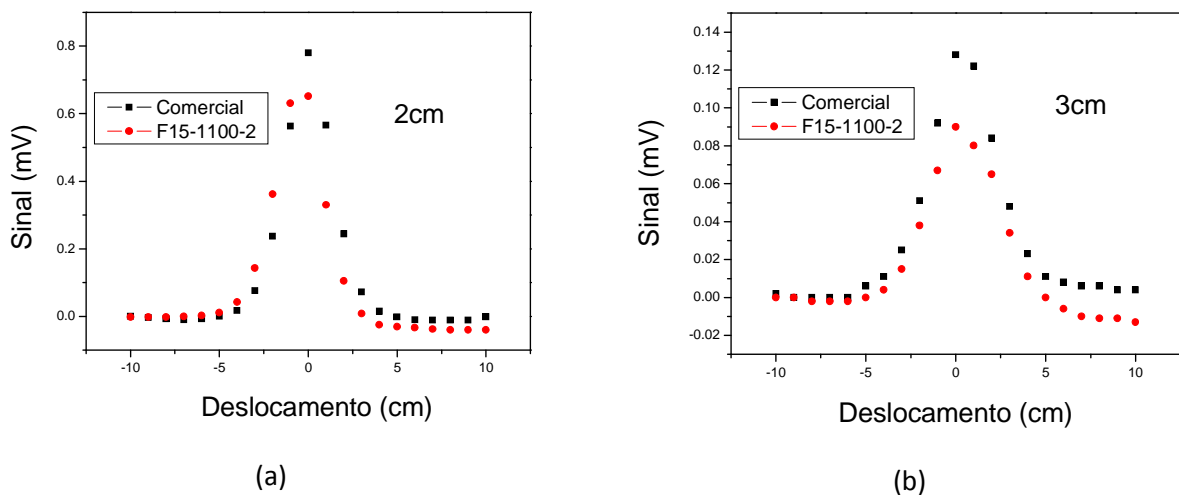


Figura 5.47. Resposta do sensor, utilizando a técnica de BAC, durante o deslocamento perpendicular, ao eixo do sensor, das amostras magnéticas cujo centro da trajetória estava a 2cm (a) e 3cm (b) do sensor

Em seguida, os materiais foram deslocados axialmente ao eixo do sensor. Os resultados apresentados na Figura 5.48 mostram que o detector apresentou uma maior resposta para a amostra F15-1100-2 que comercial quando a aproximação era menor que 2 cm. Estes dados, quando analisados em conjunto com os resultados da caracterização magnética, sugerem que propriedades reduzidas de magnetização remanente e campo coercivo são mais relevantes que altas magnetizações de saturação para materiais destinados à técnica de BAC, uma vez que a

técnica utiliza campos magnéticos de baixa amplitude comparados aos campos em que as amostras experimentam a saturação.

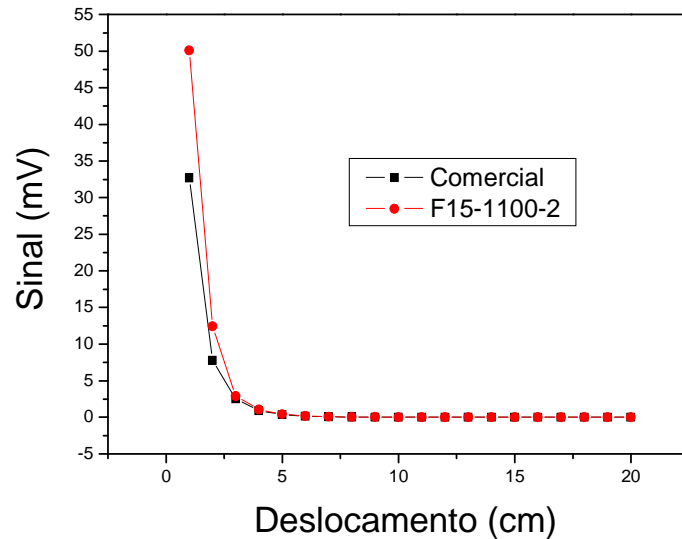


Figura 5.48. Resposta do sensor, utilizando a técnica de BAC, durante o deslocamento axial, ao eixo do sensor, das amostras magnéticas

2º Teste

Como descrito no item 4.11, foi realizado também um teste *in vivo* com a técnica de BAC no qual se avaliou o esvaziamento gástrico de um rato (*Rattus norvegicus albinus* – linhagem Wistar). O teste foi feito somente com a amostra F15-1100-2. A Figura 5.49 mostra as curvas referentes aos sinais captados nos diferentes pontos marcados no animal ao longo de um período de 6 horas (300 minutos) após a ingestão da refeição contendo ração e ferrita na proporção de 1:3 em massa. O decaimento das curvas referentes aos pontos 1 e 2, referentes ao início e ao fundo do estômago respectivamente, indicam o trânsito do bolo alimentar da região estomacal para o intestino. Em contrapartida, a ascendência das curvas 3 e 4, referentes ao sinal no ceco e na porção final do intestino, respectivamente, denotam a chegada do alimento ao intestino. O sinal referente à porção final do intestino apresenta maior amplitude comparado aos demais pontos medidos inclusive nos pontos iniciais da curva. Esta diferença se justifica pela não zeragem do sistema no início do monitoramento e pela própria anatomia do animal, já que o estômago e o

ceco encontram-se envoltos por alças do intestino delgado além de estarem mais distantes da superfície, prejudicando a magnetização do rastreador utilizado.

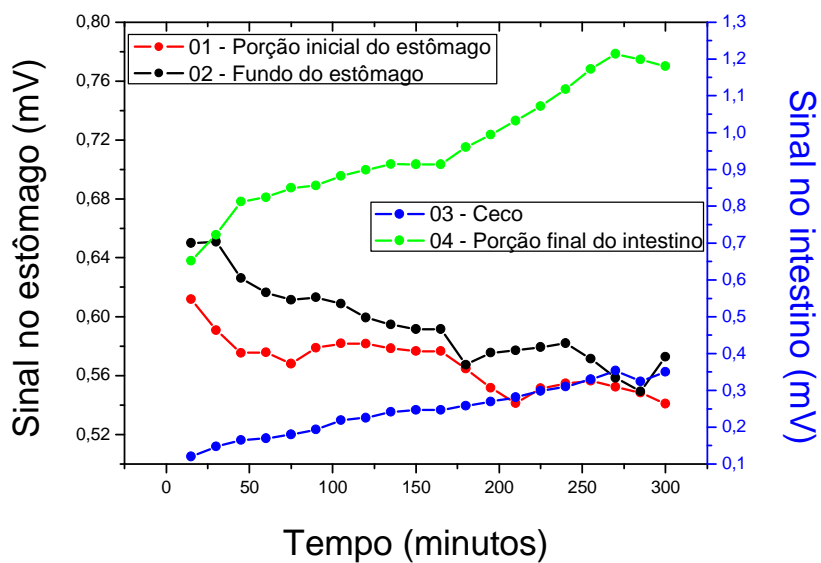


Figura 5.49. Curvas referentes aos sinais captados nos diferentes pontos marcados no animal (rato) ao longo de um período de 6 horas (300 minutos) após a ingestão da refeição contendo ração e ferrita

6. Conclusões

Os resultados obtidos até o momento nos permitem concluir que:

- O método dos precursores poliméricos é adequado para obtenção de amostras monofásicas de ferritas de manganês e zinco, proporcionando materiais com composições muito próximas às composições nominais;
- O aumento do percentual de substituição de manganês por zinco acarreta em um aumento da quantidade de carbonatos ao longo do processo de síntese (tratamento térmico);
- Quando tratados a 400°C os materiais já se mostram monofásicos em ferrita, porém com elevada desordem estrutural, indícios de grande inversão nas estruturas de espinélio e presença de matéria orgânica;
- Calcinando-se a 700°C há segregação de uma fase secundária, de hematita. A cristalinidade desta fase independe do teor de Zn no material, apresentando o mesmo valor de largura de pico a meia altura (FWHM) (0,168), o que indica também elevado grau de cristalização;
- Tratamentos térmicos à 1100°C levam à obtenção de materiais monofásicos em ferrita, com elevados graus de cristalização. Há indícios de que inversão do espinélio reduz com o tratamento nessa temperatura;
- O aumento do percentual de segregação em hematita no material tratado a 700°C parece acarretar na redução na área superficial quando o material é tratado a 1100°C posteriormente;
- A possível presença de carbonatos nos materiais tratados a 700°C faz com que estes tenham altas áreas superficiais;
- Os pós tratados a 1100°C apresentaram porosidades e área superficial bastante reduzidas;
- Apesar dos processos de sinterização das amostras tratadas a 1100°C por apenas 2 horas estarem avançados, a dimensão da maioria dos grãos ainda não é suficiente para aplicá-las na técnica de BAC. A tentativa de obtenção de amostras tratadas a 1200°C acarreta em segregação de hematita, sendo que amostra com 15% de substituição de Mn por Zn não resiste a qualquer tratamento térmico para sinterização, mesmo que este seja conduzido a 1100°C;

- O método de atomização e coagulação se mostrou eficiente para o revestimento dos materiais com quitosana, produzindo estruturas com formas esféricas de distribuição uniforme em seus tamanhos. As dimensões, por sua vez, são adequadas para revestir os rastreadores para BAC, estando entre 100 μm e 150 μm ;
- As amostras sintetizadas apresentaram um comportamento que se assemelha ao de materiais superparamagnéticos com temperatura de bloqueio em torno de 150 K, mas por se tratar de materiais microméticos isto indica a formação de pequenas regiões na superfície dos grãos com comportamento magnético distinto ao comportamento do *bulk*.
- A amostra comercial apresenta maior magnetização de saturação seja em 10K ou em 300K;
- Em 10K, as curvas de histerese dos pós não revestidos com quitosana mostram que as amostras com valores de x iguais a 0,25 e 0,30 apresentaram as mais elevadas saturações magnéticas e que os campos coercivos são maiores à medida que o zinco é adicionado à composição do material assim como a magnetização remanente. A amostra comercial possui o maior valor de magnetização de saturação, menor campo coercivo e menor magnetização remanente.
- Ainda em 10K, o revestimento com quitosana acarretou em aumento dos campos coercivos (salvo para a amostra com valor de x igual a 0,30) e em redução da magnetização remanente (salvo para a amostra com $x=0,15$);
- As análises magnéticas feitas em 300K mostraram que a amostra F15-1100-2 possui maior saturação magnética dentre as sintetizadas em laboratório, e a amostra comercial possui de um modo geral, maiores campo coercivo e magnetização remanente;
- O aumento no teor de zinco aumenta a presença de componentes paramagnéticos nas curvas M vs H em temperatura ambiente;
- O recobrimento com quitosana levou à redução da magnetização remanente de todas as amostras quando analisadas em 300K;
- Em pH 7,5 e 6,8 a estrutura da ferrita é estável em relação à lixiviação de Fe, estando a cerâmica revestida ou não com quitosana;
- O aumento no percentual de Mn na ferrita acarreta em aumento da dissolução deste metal em pH 7,5 e 6,8 quando a amostra não contém revestimento com quitosana;

- Assim como para o Mn, o aumento no percentual de Zn na ferrita acarreta em aumento da dissolução deste metal em pH 7,5 e 6,8 quando a amostra não contém revestimento com quitosana;
- Tanto em pH 7,5 como 6,8, o revestimento com quitosana é eficiente de modo a suprimir a liberação de Fe, Mn e Zn da ferrita para a solução;
- Em pH 1,2 todas as amostras apresentam lixiviação com dissolução de Fe, Mn e Zn. Dentre os metais testados o Zn apresentou os menores valores de lixiviação. Há de se destacar que a lixiviação foi maior no material com $x=0,15$, lembrando que este não foi submetido a tratamento térmico para crescimento de grãos. Entretanto, a solubilidade está abaixo do limite estabelecido por normas vigentes;
- O revestimento de quitosana nas amostras perde estabilidade em meio com pH demasiadamente baixo, mas, ainda assim, é capaz de reduzir a dissolução de Fe da cerâmica para a solução. O revestimento apresentou boa eficiência para impedir a dissolução do Zn, comparativamente aos outros metais;
- O experimento realizado com o equipamento da técnica de BAC mostrou que a amostra F15-1100-2 gerou sinal superior àquele gerado pela amostra comercial quando deslocadas na direção do eixo do sensor;
- O material sintetizado utilizado no teste *in vivo* (F15-1100-2) mostrou respostas magnéticas satisfatórias com grande aplicabilidade para a técnica de BAC na avaliação de esvaziamento gástrico, tal como proposto no projeto.

7. Perspectivas Futuras

Diante dos resultados obtidos propõe-se como trabalho futuro:

- completar a caracterização estrutural, utilizando a difração anômala, dos materiais sintetizados enfocando, sobretudo, a influência das estruturas invertidas nas propriedades magnéticas;
- Fazer as medidas de termogravimetria acoplada a um espectrofotômetro no infravermelho (FTIR) para comprovação acerca da degradação de carbonato de zinco e oxidação de metais;
- completar os estudos *in vivo*.
- preparar e caracterizar as ferritas com teor de zinco maiores que $x=0,30$;
- sintetizar as ferritas com a conformação necessária para utilizar como agente de contraste em RNMi;
- desenvolver um método para funcionalizar esses materiais e estudar a possibilidade de utilizar no carreamento de drogas;

8. Bibliografia

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Portaria nº33, de 13 de janeiro de 1998. Regulamento Técnico Referente à Informação Nutricional Complementar.** Diário Oficial da União. Brasília - DF, Seção I-E, p. 516, Jan. 1998.
- AGNIHOTRI, S. A.; MALLIKARJUNA, N. N.; AMINABHAVI, T. M. **Recent advances on chitosan-based micro- and nanoparticles in drug delivery.** *Journal of Controlled Release*, v. 100, p. 5 –28, 2004.
- AHSANULLAH, A. K. M.; HOSSAIN, M. A.; HOSSAIN, M. T.; AHMED, N. A. **Observation of superconductivity type behavior in the measurement of electrical resistivity of mixture of Mn-Zn ferrites and clay materials.** *Proc. Pakistan Acad. Sci.* v. 28(4), p.387-399, 1991.
- ALEXIOU, C.; ARNOLD, W.; KLEIN, R. J.; PARAK, F. G.; HULLIN, P.; BERGEMANN, C.; ERHARDT, W.; WAGENPFEIL, S.; LUBBE, A. S. **Locoregional Cancer Treatment with Magnetic Drug Targeting.** *Cancer Research*, v.60, p. 6641-6648, 2000.
- ANTONIO, S. G. **Aplicação do Método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ preparado por Reação de Combustão.** 2006. 102f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2006.
- ANVISA. **Portaria n ° 33**, 13 de janeiro, 1998.
- ARRUDA, E. J. **Concentração e purificação de β -amilase de extrato de soja por adsorção em gel de afinidade quitosana-fenilboronato.** 1999. 221f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- BARUCHA, A. E.; CAMILLERI, M.; FORSTROM, L. A.; ZINSMEISTER, A. R. **Relationship between clinical features and gastric emptying disturbances in diabetes mellitus.** *Clinical Endocrinology*, v.70, p. 415-420, 2009.
- BASTUSCHECK, C. M.; WILLIAMSON, S. J. **Technique for measuring the AC susceptibility of portions of the human body or other large objects.** *J. Apl. Phys.*, v.58, p. 3896-3906, 1985.
- BENMAIR, Y.; DREIFUSS, F.; FISCHER, M. D.; FREI, E. H.; GILAT, T. **Study of gastric emptying using ferromagnetic tracer.** *Gastroenterology*, v.73, p.1041-1045, 1977.
- BEZERRA, M. J. O. S.; NASAR, R. S.; NASAR, M. C.; REZENDE, M. C.; LIMA, U. R.; RODRIGUES, M. K. C. **Síntese da ferrita de MnZn na composição $Mn_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ pelo método dos citratos precursores.** Em: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, Foz do Iguaçu, PR, 2006.
- BHARGAVA, S. C.; MORRISH, A. H.; KUNKEL, H.; LI, Z. W. **Spin-glass ordering in a spinel ferrite, $Mg(Al, Fe)_2O_4$.** *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 12, p. 9667–9687, 2000.
- CANDEIA, R. A; BERNARDI, M. I. B.; LONGO, E.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. **Synthesis and characterization of spinel pigment $CaFe_2O_4$ obtained by the polymeric precursor method.** *Materials Letters* v58 p. 569– 572, 2004.
- CARPENTER, E. E. **Magnetic nanoparticles for potential cancer treatment.** 2005. Disponível em <<http://www.physorg.com/news6097.html>> Acesso em 31 mar. 2008.
- CARNEIRO, A. A.; BAFFA, O.; OLIVEIRA, R. B. **Study of stomach motility using the relaxation of magnetic tracers.** *Phys. Med. Biol.*v. 44, p. 1691–1697, 1999.

- CORÁ, L. A.; ROMEIRO, F. G.; AMÉRICO, M. F., OLIVEIRA, R. B., BAFFA, O. B., STELZER, M.; MIRANDA, J. R. A. **Gastrointestinal transit and disintegration of enteric coated magnetic tablets assessed by ac biosusceptometry.** European journal of pharmaceutical sciences, v. 27, p. 1-8, 2006.
- CORÁ, L. A.; FONSECA, P. R.; AMÉRICO, M. F.; OLIVEIRA.; BAFFA, O.; MIRANDA, J. R. A. **Influence of compression forces on tablets disintegration by AC Biosusceptometry.** European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, v. 69, p. 372–379, 2008.
- COSTA, T. A. C.; ANDRADE, A. L.; BINOTTO, T. E.; PLEPIS, A. M. G.; BEVILACQUA, L.; SOUZA, W. M. **Avaliações clínica e morfométrica da capacidade angiogênica da membrana de quitosana em córneas de coelhos.** Arq Bras Oftalmol, v.69(6), p. 817-21, 2006.
- CROSSGROVE, J.; ZHENG, W. **Manganese toxicity upon overexposure.** NMR in Biomedicine, v.17, p. 544-553, 2004.
- CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**, 2ed. Massachusetts: Addison-Wesley, 1978.
- DI LUZIO, S.; COMANI, S.; ROMANI, G. L.; BASILE, M.; DEL GRATTA, C.; PIZZELA, V. **A biomagnetic method for studying the gastrointestinal activity.** Nuovo Cimento, v.11, p. 1853-1859, 1989.
- DIAS, J. C; SILVA, F.S; REZENDE, M. C. **Absorvedores de radiação eletromagnética aplicados no setor aeronáutico.** Revista de ciência e tecnologia v.15 – p 33-42, 2000.
- DIAS, J. C; MARTIN, I. M.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M.C. **Refletividade de fótons microondas por tintas poliuretânicas aditadas com ferritas de NiZn e MnZn.** Revista de física aplicada e instrumentação v.18, n. 1, 2005.
- DONADEL, K.; FELISBERTO, M. D. V.; FÁVERE, V. T.; RIGONI, M.; BATISTELA, N. J.; LARANJEIRA, M. C. M. **Synthesis and characterization of the iron oxide magnetic particles coated with chitosan biopolymer.** Materials Science and Engineering, C 28, p.509–514, 2008.
- DOS SANTOS, J. E.; SOARES, J.P.; DOCKAL, E. R.; CAMPANA FILHO, S. P.; CAVALHEIRO É. T. G. **Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, n 4, p. 242-249, 2003
- DREELE, V. R. B. **Program FPrime for windows 1.0 for calculating real and anomalous x-ray dispersion coefficients**, 1994. Disponível em: <<http://ccp14.minerals.csiro.au/ccp/ccp14/ftp-mirror/gsas/public/gsas/>>. Acesso em: 18 jan. 2006.
- FELT, O., BURI, P.; GURNY, R. **Chitosan: A Unique Polysaccharide for Drug Delivery.** Drug Development and Industrial Pharmacy, v.24(11), p. 979-993, 1998.
- FORSMAN, M. **Intragastric movement assessment by measuring magnetic field decay of magnetised tracer particles in a solid meal.** Med. Biol. Eng. Comput., v.38, p. 169-174, 2000.
- GARCIA-CERDA, L. A.; RODRIGUEZ-FERNANDEZ, O.S.; RESENDIZ-HERNANDEZ, P. P. J. **Study of SrFe₁₂O₁₉ synthesized by the sol-gel method.** Journal of Alloys and Compounds, v.369, p.182–184, 2004.
- GAVRILOV, V. Y.; ZENKOVETS, G. A. **Kinetics and Catalysis**, v. 2, p. 34, 1993.
- GOETZE, O.; WIECZOREK, J.; MUELLER, T.; PRZUNTEK, H.; WOLFGANF, E. S.; WOITALLA, D. **Impaired gastric emptying of a solid test meal in patients with Parkinson's disease using 13C-sodium octanoate breath test.** Neuroscience Letters, v.375, p.170–173, 2005.
- GOLDMAN, A. **Modern ferrite technology.** 2 ed. Springer, 2006. 438p.

- HOSSAIN, M. T.; ISLAM, S.; MONDAL, M. H.; KHAN, A. H. **Studies on Anomalous Behaviour at Curie Point, T_c of Some Classes of Mixed Ferrites.** *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* **41**(3-4), 171-180, 2006.
- KIM, D.; LEE, S.; IM, K.; KIM, K.; KIM, K.; KIM, K.; PARK, H.; SHIM, I.; LEE, Y. **Biodistribution of Chitosan-Based Magnetite Suspensions for Targeted Hyperthermia in ICR Mice.** *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, v. 41, n. 10, 2005.
- KIM, D. H., LEE, S. H., IM, K. H., KIM, K. N., KIM, K. M., SHIM, I. B., LEE, M. H., LEE, Y.-K. **Surface-modified magnetite nanoparticles for hyperthermia: Preparation, characterization, and cytotoxicity studies.** *Current Applied Physics* **6S1**, p. 242–246, 2006.
- KIM, D. J.; HAHN, S. H.; OH, S. H.; KIM, E. J. *Materials Letters*, v. 57, p. 355, 2002.
- KLOKKEVOLD, P. R.; LEW, D. S.; ELLIS, D. G.; BERTOLAMI, C. N. **Effect of chitosan on lingual hemostasis in rabbits.** *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, v. 49, p. 858-863, 1991 .
- KOVTUNENKO, P. V. **DEFECT FORMATION IN SPINELS IN OXYGEN NONSTOICHIOMETRY.** *Glass and Ceramics*, v. 54, n. 5 p 6, 1997.
- KRUG, F. J. “Methods of Sample Decomposition”, In: **IV Workshop on Sample Preparation, Salvador-Brazil**, 2003.
- LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS).** Los Alamos National Laboratory Report, LAUR 86 – 748, 2004.
- LIDE, D. R.; ed. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- LEACH, M. O. **Application of magnetic resonance imaging to angiogenesis in breast cancer.** *Breast Cancer Res*, v.3, p.22–27, 2001.
- LEACH, H., J.; **Magnetic targeted drug delivery.** Thesis of master of science in Electrical Engineering, 2003. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.
- LEE, Y. M.; LEE, S. B.; KIM, Y. U.; KIM, K. N.; CHOI, S.; LEE, K; SHIM, I.; KIM, C. **Effect of ferrite thermoseeds on destruction of carcinoma cells under alternating magnetic field.** *J. Materials Science*, v. 38, p. 4221 – 4233, 2003.
- LOWELL, S. **Introduction to Powder Surface Area and porosity.** 2^a ed. Champion and Hall, London, 1982.
- LIU, X. M.; FU, S. Y; HUANG, C. J. **Synthesis and magnetic characterization of novel CoFe₂O₄-BiFeO₃ nanocomposites.** *Materials Science and Engineering*. v.15, p. 255-260, 2005.
- MALECKI, E., A. **Manganese toxicity is associated with mitochondrial dysfunction and DNA fragmentation in rat primary striatal neurons.** *Brain Research Bulletin*, v. 55, p. 225-228, 2001.
- MARTINS, M. L. **Síntese e caracterização de ferritas de manganês e zinco visando aplicação como agente de contraste em diagnóstico médico.** 2008. 77f. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Botucatu.
- MANNERS, I. *Science*. 294, p. 1664-66, 2001.
- McBAIN, S. C.; Yiu, H. H. P.; Dobson, J. **Magnetic nanoparticles for gene and drug delivery.** *International Journal of nanomedicine*, v.2, p. 169-180, 2008.

MEYER, I. F.; KANESHIMA, E. N.; KANESHIMA, A. M. S. **ALTERAÇÕES NO SISTEMA DIGESTIVO DESENCADEADAS PELO QUADRO INFECCIOSO DO *Trypanosoma cruzi***. Iniciação Científica CESUMAR, v. 08, p.11-23, 2006.

MIQUELIM, C. A.; BRAGA, F. J. H. N.; DANTAS, R. O.; OLIVEIRA, R. O.; BAFFA, O. **Pharyngeal Clearance and Pharyngeal Transit Time Determined by a Biomagnetic Method in Normal Humans**. *Dysphagia*, v.16, p. 308-312, 2001.

MIRANDA, J. R.; BAFFA, O.; OLIVEIRA, R. B.; MATSUDA, N. M. **An AC biosusceptometer to study gastric emptying**. *Med. Phys.*, v.19,1991.

MONTEMAYOR, S. M.; GARCÍA-CERDA, L. A., TORRES-LUBIÁN, J.R. **Preparation and characterization of cobalt ferrite by the polymerized complex method**. *Materials Letters* v. 59, p. 1056-1060, 2005.

MORAES, T., CORÁ, L. A., AMÉRICO, M. F., OLIVEIRA, R. B., BAFFA, O., MIRANDA, J. R. A. **Mesurement of gastric contraction activity in dogs by means of AC biosusceptometry**. *Physiol. Meas*, v. 24, p. 337 – 345, 2003.

MORNET, S.; VASSEUR, S.; GRASSET, F.; DUGUET, E.; **Magnetic nanoparticles design for medical diagnosis and therapy**. *Journal of materials chemistry*, 2004.

PAIVA-SANTOS, C.O.; ZAGHETE, M. A.; CARVALHO, J. C.; VARELA, J. A.; LONGO, E. *Anais 39º Cong. Bras. Ceram.* 1, p. 923-28, 1995.

PAIVA-SANTOS, C.O.; GOUVEIA, H.; LAS, W.C.; VARELA, J.A. *18º Eur. Crystall. Meeting*. B5-P31, p. 269, 1998.

PAIXÃO, F. C.; MORAES, R.; STELZER, M.; CORÁ, L. A.; AMÉRICO, M. F.; ANDREIS, U.; OLIVEIRA, R.; BAFFA, O.; MIRANDA, J. R. A. **A novel biomagnetic instrumentation with four magnetoresistive sensors to evaluate gastric motility**. *Proceedings of the 29th Annual International Conference of the IEEE EMBS*, 2007.

PAJONK, G. M. *HCR Advances Education Review*, v. 2, p. 129, 1995.

PANKHURST, Q. A.; CONNOLLY, J.; JONES, S. K.; DOBSON, J. **Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine**. *J. Phys. D: Apl. Phys.* v.36 p.167–181, 2003.

PECHINI, M. P. . *U.S. Patent* # 3.330.697, July 11, 1967.

PRADHAN, P.; GIRI, J.; BANERJEE, R.; BELLARE, J.; BAHADUR, D. **Preparation and characterization of manganese ferrite-based magnetic liposomes for hyperthermia treatment of cancer**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 311, p. 208 – 215, 2007.

REZNITSKII, L. A.; GUZEI, A. S. **Preferred energy of ions and energy characteristics of coordination polyhedra**, *Itogi Nauki Tekhn.*, v. 4, p. 79 – 115, 1978.

RIETVELD, H.M. *J. Apl. Cryst.* 10, p. 65-71, 1969.

RINK, L.; GABRIEL, P.; **Zinc and the immune system**. *Proceedings of the nutrition*, v.59, p. 541-552, 2000.

RODELLA, C. B. **Preparação e caracterização de catalisadores de V₂O₅ suportados em TiO₂**. 2001. 155f. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

SATTAR, A. A.; EL-SAYED, H. M; EL-SHOKROFY; EL-TABEY, M. M. **Effect of Manganese Substitution on the Magnetic Properties of Nickel-Zinc Ferrite** *JMEPEG* 14:99-103, 2005.

- SILEO, E. E.; ROTELO, R.; JACOBO, S. S. **Nickel zinc ferrites prepared by the citrate precursor method.** *Physica B*, v. 320, p. 257-260, 2002.
- SING, K.S.W.; EVERETY, D.H.; HAUL; R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v.57, p.603-619, 1985.
- SMITH, R. L. **U.S. Pat.** 4,474,769 (1984).
- SOTTOMAIOR, J. C. S.; SANTOS, L. F. **Cerâmica Magnética – Ferrites e Ferrimagnetismo**, 2003.
- SRIKANTH, J. G. H.; KISLOV, N.; SRINIVASAN, S. S.; EMIROV, Y. **Magnetization and magnetocaloric effect in ball-milled zinc ferrite powder.** *Journal of applied Physics*, v. 103, n. 07, 2008.
- SU, H.; ZHANG, H.; TANG, X., WIE, X. **Effects of Calcining and Sintering Parameters on the Magnetic Properties of High-Permeability MnZn Ferrites.** *IEEE Transactions on magnetics*, v. 41, n. 11, 2005.
- SUN, C.; LEE, J. S. H.; ZHANG, M. **Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery.** *Advanced Drug Delivery Reviews* v. 60, p. 1252–1265, 2008.
- TADA, H.; HATTORI, A.; TOKIHISA, Y.; IMAI, K.; TOHGE, N.; ITO, S. *Journal of Physical Chemistry*, v. 104, n. 19, p. 4585, 2000.
- TOBY, B. H. **A Graphical user interface for GSAS.** *J. Apl. Cryst.* v.34, p 210-21, 2001.
- TORRES, M. A.; VIEIRA, R. S.; BEPU, M. M.; ARRUDA, E. J.; SANTANA, C. C. **Production of chemically modified chitosan microspheres by a spraying and coagulation method.** *Materials Research*, v. 10, n. 4, p. 347-352, 2007.
- USP *The United States Pharmacopeia*; 32th ed.; United States Pharmacopeial Convention: Rockville, 2009.
- VALADARES, C. P.; SILVA, R. A. P.; JUNIOR, W. C. T.; DUARTE, M. A. **Apresentação da técnica de estudo do tempo de esvaziamento gastric por meio da ultrassonografia.** *Radiol. Bras.*, v. 39, n. 1., p. 15-18, 2006.
- VERMA, A.; GOEL, T. C.; MENDIRATTA, R. G.; KISHAN, P. **Magnetic properties of nickel-zinc ferrites prepared by the citrate precursor method.** *Journal of magnetism and magnetic materials*, v.208, p. 13-19, 2000.
- WARAD, H. C.; THANACHAYANONT, C.; TUMCHARERN, G.; DUTTA, J. **Chitosan Clad Manganese Doped Zinc Sulphide Nanoparticles as Biological Labels.** *Proceedings of the 2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems* January 16 - 19, 2007, Bangkok, Thailand
- WEISSLEDER, R.; ELIZONDO, G.; STARK, D. D.; HAHN, P. F.; MARFIL, J.; GONZALEZ, J. F.; SAINI, S.; TODD, L. E.; FERRUCC, J. T. **The diagnosis of splenic lymphoma by MRI.** *AJR* v. 152, p.175-180, jan 1989.
- WENDHAUSEN P. A. P. **Apostila de análises térmicas**, Ed. UFSC, 2003.
- WINTER, M. **The periodic table.** 2010. Disponível em < <http://www.webelements.com>> Acesso em 25 set. 2010.

WOLF, G. L. **Current status of mri imaging contrast agents.** Radiology v.172, p.709-710, 1989.

YIN, H.; TOO, H. P.; CHOW, G. M., **The effects of particle size and surface coating on the cytotoxicity of nickel ferrite.** Biomaterials, v. 26, p. 5818-5826, 2005.

YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.; PAIVA-SANTOS, C.O. *J. Apl. Cryst.* 28, p. 366-67, 1995.

ZHANG, Z. J.; WANG, Z. L.; CHAKOUMAKOS, B. C.; YIN, J. S. **Temperature Dependence of Cation Distribution and Oxidation State in Magnetic Mn-Fe Ferrite Nanocrystals.** *J. Am. Chem. Soc.*, v.120,p. 1800-1804, 1998

ZINIDARSIC, A.; DROFENIC, M. **Soft magnetic ferrite materials.** Institut Jozef Stefan An, Jamova 39, Ljubljana, Slovenia, 2000.

APÊNDICE

Apêndice A – Breve descrição de algumas técnicas de caracterização utilizadas

A1. Adsorção de Nitrogênio a 77K

A determinação da área superficial e porosidade das ferritas com adsorção de nitrogênio a 77K é de extrema importância tendo em vista que estas propriedades são relevantes no delineamento dos domínios magnéticos e seu deslocamento influenciam nas características magnéticas do material.

As medidas consistem basicamente em colocar um sólido finamente dividido (de massa conhecida) em contato com um gás (de pressão conhecida) em um sistema fechado (de volume conhecido). Ocorre então a diminuição progressiva da pressão parcial deste gás devido a sua adsorção na superfície do sólido. Simultaneamente há um aumento do peso do sólido. As espécies superficiais de um sólido experimentam forças resultantes diferentes de zero, pois estão ligadas numa extremidade às espécies das camadas mais internas do material e na outra extremidade têm ligações incompletas. Para satisfazer este desbalanço essas espécies superficiais ligam-se às moléculas gasosas ou líquidas. O volume adsorvido de gás (V) a uma temperatura (T) depende da pressão de equilíbrio (P) para um sólido de composição e textura definidas, como mostra a equação A.2 (SING et. al, 1985):

$$V = f\left(\frac{P}{P_0}\right)T \tag{A.1}$$

sendo P_0 a pressão de saturação do gás e esta equação representa a isoterma de adsorção.

A análise por adsorção do N_2 consiste da determinação experimental dos volumes de N_2 adsorvido na superfície do material sob uma pressão que assumem valores crescentes até que a pressão de saturação seja atingida ($P/P_0 \cong 1$) (isotermas de adsorção). O perfil desta isoterma de adsorção fornece dados para a determinação da área superficial bem como do tipo de poros que constitui o sólido. Se em seguida é feito o caminho inverso (diminuição da pressão, que assumem valores decrescentes) obtém a isoterma de adsorção ramo dessorção. O perfil desta

isoterma de adsorção (ramo adsorção) e a histerese (com o ramo de dessorção) fornecem informações a respeito do tipo e formato de poros bem como a distribuição de tamanho de poros no sólido. A Figura A.1 ilustra a classificação proposta por Braunauer, Demming, Demming e Teller (Braunauer et al, 1938) que associa a forma da isoterma às características e dimensões dos poros do sólido.

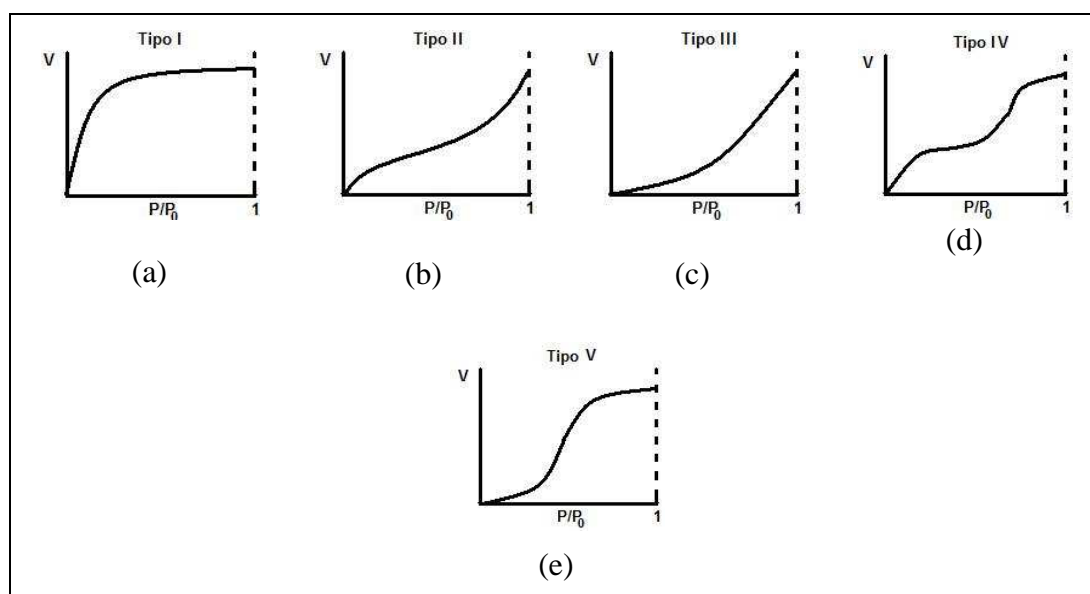


Figura A.1. Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDDT (Braunauer, Deming, Deming e Teller).

Isoterma do Tipo I (Fig. A.1(a)) é característica de sólidos que possuem microporos (diâmetros inferiores a 2 nm) com dimensões próximas às do diâmetro da molécula de N_2 . Os Tipos II e IV ocorrem em sólidos não porosos ou com poros no intervalo de 2,5 a 100nm (classificados como mesoporos) ou diâmetro superior a 50nm (macroporos). A maioria dos casos se enquadra nesta classificação. Os do Tipo III e V ocorrem quando o calor de adsorção das moléculas adsorventes é menor do que o calor de liquefação. Deste modo, as moléculas do gás adsorvido têm maior afinidade entre elas do que com o sólido. A área superficial e porosidade não podem ser analisados nestes casos.

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de adsorção/condensação e evaporação do gás adsorvido. O intervalo de pressão relativa em que esses processos ocorrem, e a forma com que isso ocorre, dependem principalmente da geometria dos poros. Os padrões de histerese mais frequentes foram classificados pela IUPAC (*Intenational Union of Pure and Aplied Chemistry*) em quatro tipos, mostrados na Figura A.2.

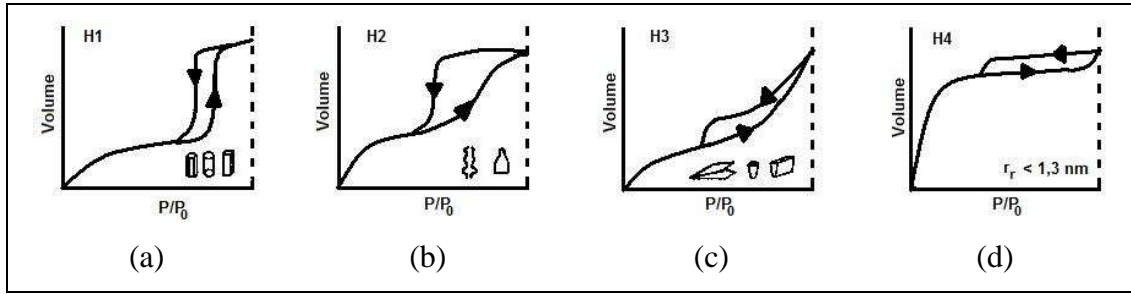


Figura A.2. Padrões de histerese de adsorção mais frequentes, segundo a classificação pelo IUPAC, e a relação com o formato de poros.

A histerese do Tipo H1 [Fig. A.2(a)] é observada em materiais com poros regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas. O Tipo H2 [Fig. A.2(b)] é formado pela composição de poros cilíndricos e abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular semelhante ao de uma “garrafa”. Na histerese do Tipo H3 [Fig. A.2(c)], os poros apresentam formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 [Fig. A.2(d)] ocorre em sólidos cujo raio do poro (r_p) é menor do que 1,3 nm, ou seja, com as dimensões muito próximas da molécula adsorvente. A morfologia dos poros não pode ser definida neste caso.

Vários modelos são propostos na literatura para descrever os fenômenos de adsorção. O proposto por Braunauer, Emmet e Teller (BET) é o mais difundido em que volume de gás adsorvido (V_m) em função da pressão relativa pode ser descrito pela seguinte equação:

$$V/V_m = C(P/P_0) / (1 - P/P_0) \cdot [1 + (C - 1)P/P_0] \quad (\text{A.2})$$

onde V é a quantidade ou volume do gás adsorvido à pressão P , V_m é o volume de gás utilizado para cobrir inteiramente a superfície de um grama de sólido com uma monocamada do gás adsorvente, P/P_0 é a pressão relativa entre a pressão de equilíbrio e a pressão de saturação do gás N_2 a 77K e C é uma constante que depende do calor de adsorção (E_1 da monocamada) e do calor latente de liquefação do gás adsorvente (E_2), dada pela seguinte equação:

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \quad (\text{A.3})$$

Nesta equação R é a constante dos gases e T a temperatura em Kelvin.

A hipótese do modelo BET é que as heterogeneidades na superfície dos sólidos não existem, importantes para baixos valores de pressão e que as interações entre as moléculas adsorvidas modificam as isotermas a altas pressões. Isto torna a equação A.2 válida somente para o intervalo de pressões relativas (P/P_0) compreendidas entre 0,05 e 0,35. Neste domínio de pressão, a variação de $P/[V(P_0 - P)]$ em função do (P/P_0) é linear e permite determinar os valores V_m e C a partir dos coeficientes angular (b) e linear (a) dessa reta, segundo as equações abaixo:

$$V_m = \frac{1}{(a+b)} \text{ e } C = \frac{a}{b} + 1 \quad (\text{A.4})$$

O valor obtido de V_m é utilizado para a determinação da área específica de sólidos através da equação A.5.

$$S_{BET} = \frac{\sigma N_A V_m}{m V_0} = \frac{4,35 V_m}{m} \quad (\text{A.5})$$

onde S_{BET} é a área superficial (m^2/g), σ é a área da superfície ocupada por uma única molécula do gás que adsorve (no caso do N_2 , $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$), N_A é a constante de Avogadro, m é a massa do sólido (em gramas) e V_0 é o volume molar do gás nas CNTP ($22,414 \text{ dm}^3$).

Para o caso específico de materiais mesoporosos, tal como foram encontrados neste trabalho, a condensação do gás adsorvente na parede dos poros acontece em pressões inferiores à pressão de saturação P_0 devido ao raio (r) do poro. Nestes casos, a condensação do gás pode ser denominada condensação capilar, sendo o poro considerado um capilar. Este fenômeno pode ser descrito pela equação de Kelvin, mostrada abaixo:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{(2 \cdot f \cdot \gamma \cdot V_L \cdot \cos\theta)}{r \cdot R \cdot T} \quad (\text{A.6})$$

onde V_L é o volume molar do líquido, γ é a tensão superficial, f é um fator dependente da forma do menisco formado pelo líquido, θ é o ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada (para o N_2 , θ é tomado como zero), R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

A condensação capilar do gás ocorre posteriormente à adsorção de uma camada de gás. Sendo a espessura desta camada igual a t , a mesma pode ser determinada pela equação abaixo (WEBB e ORR, 1997):

$$\log_{10} \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{D}{t^n} + E e^{-Ft} \quad (\text{A.7})$$

onde D , E , F e n são coeficientes empíricos sem significados físicos definidos.

A equação A.6 pode então ser reescrita como:

$$r = \frac{t + (2f \cdot V_L \cdot \gamma \cdot \cos\theta)}{R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)} \quad (\text{A.8})$$

sendo que os valores de V_L e P/P_0 são determinados experimentalmente. Assim, é possível determinar o valor de r (raio médio dos poros) e ainda obter um gráfico da distribuição em função do raio ou diâmetro médio de poro. O método proposto por Barret, Joyer e Halenda (BJH) é o mais geral na construção deste gráfico de distribuição por considerar os diversos formatos possíveis para os poros, podendo ainda ser aplicado tanto para o ramo de adsorção quanto para o ramo de dessorção. Este método consiste (simplificadamente) da divisão da isoterma em k intervalos enumerados a partir das pressões mais elevadas, quando do caso do ramo de dessorção. Normalmente, utilizam-se os dados do ramo dessorção no estudo da distribuição de tamanho de poros baseado em argumentos termodinâmicos (LOWELL, 1979 apud RODELLA, 2001). Desta forma, um dado intervalo k possui pressões limites iguais a P_{k-1} e P_k e o gás evapora a um volume V_k . Os valores da espessura da camada adsorvida (t) e do raio médio dos poros (r) podem ser obtidos por intermédio do valor médio da pressão nos pontos k e $k-1$ em cada um dos intervalos k .

Deste modo, pode-se determinar o volume dos poros ou o raio específico quando conveniente, sendo possível a obtenção das curvas de distribuição de tamanho.

A2. Espectroscopia de absorção atômica

Originalmente, os elétrons de um determinado átomo tendem a se encontrar em sua configuração mais estável ou estado fundamental. Se sobre este átomo for aplicada uma energia de grande magnitude seus elétrons mais externos serão promovidos a estados energéticos mais excitados, denominados estados excitados. Por se tratar de um estado instável, o elétron tende a retornar ao seu estado fundamental e, para tanto, é emitida uma energia radiante equivalente à quantidade de energia absorvida no processo de excitação eletrônica. O comprimento de onda da energia radiante emitida está diretamente relacionado com a transição eletrônica ocorrida. Como se sabe, cada elemento químico possui estrutura eletrônica característica. Desta forma, o comprimento de onda da radiação emitida torna-se particular para cada espécie atômica, podendo ser considerado uma “impressão digital” do mesmo (KRUG, 2003).

Como a configuração do orbital dos átomos pode ser complexa, podem ocorrer algumas transições eletrônicas, resultando na emissão de comprimentos de onda característicos da luz.

O processo de excitação e decaimento para o estado fundamental pode então ser explorado em técnicas analíticas, como a espectroscopia de absorção atômica. Quando a radiação de um único e exato comprimento de onda incide em átomos no estado fundamental, os átomos podem absorver esta luz e atingirem um estado excitado. A intensidade de luz absorvida pela nuvem atômica é medida, de modo tal que, quando maior o número de átomos no caminho do feixe de luz, maior a intensidade absorvida. A quantificação da diferença entre a intensidade de luz emitida (I_0) pela fonte e a intensidade que passou pelo interior da nuvem de átomos (I) corresponde à concentração de átomos do analito na amostra.

A absorvância, matematicamente definida por:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

(A.9)

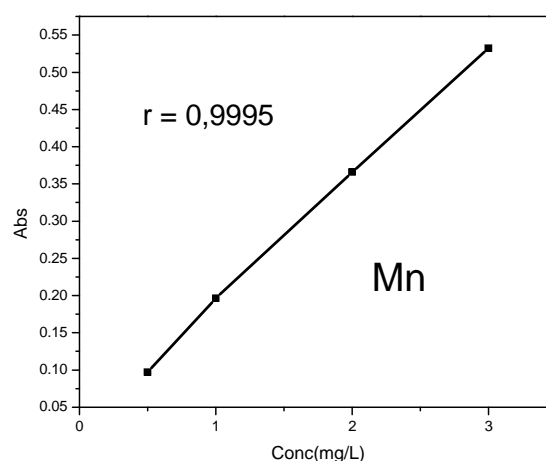
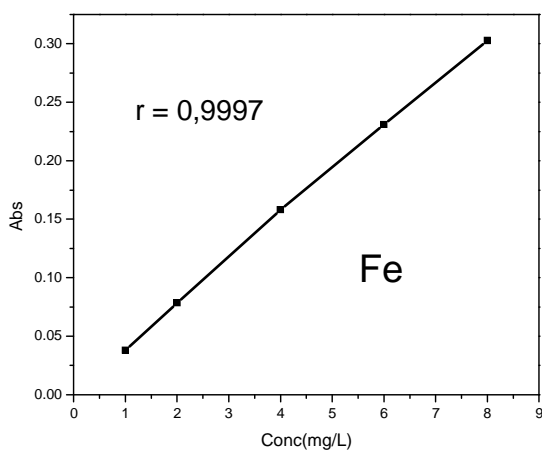
é o termo mais conveniente para caracterizar a radiação em espectrometria absorção, pois segue uma relação linear com a concentração, definida pela “Lei de Beer”:

$$A = abc$$

(A.10)

onde: “A” é a absorvância; “a” é o coeficiente de absorção ou extinção (constante característica da espécie em um comprimento de onda específico); “b” é o comprimento do caminho percorrido pela radiação dentro da chama; e “c” é a concentração das espécies. A proporção direta entre concentração e absorvância é claramente evidenciada quando soluções com concentrações conhecidas são utilizadas na construção das curvas analíticas de calibração do equipamento. Estas curvas de calibração permitem a determinação da concentração dos analitos nas amostras por interpolação dos valores obtidos nestas curvas. As curvas de calibração obtidas para cada metal analisado neste trabalho são mostradas na Figura A3, bem como os respectivos índices de confiabilidade.

Conclusivamente, o uso de fontes especiais de radiação em comprimentos de onda cuidadosamente selecionados permite determinações individuais de elementos em presença de outros. Geralmente é utilizada uma lâmpada de catodo oco (HCL), que emite radiação em comprimento de onda conhecido e com intensidade inicial medida. Como somente os átomos livres (dissociados de seus compostos de origem) podem ser medidos, a técnica se torna uma alternativa poderosa na determinação de metais utilizada neste trabalho.



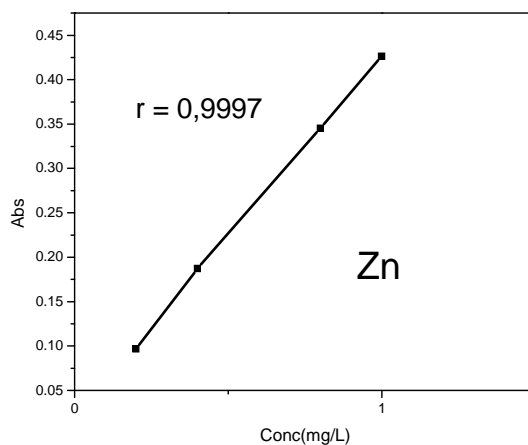


Figura A3. Curvas de calibração para cada um dos metais medidos

Apêndice B – Gráficos de Rietveld obtidos pelo Refinamento Estrutural (Método de Rietveld)

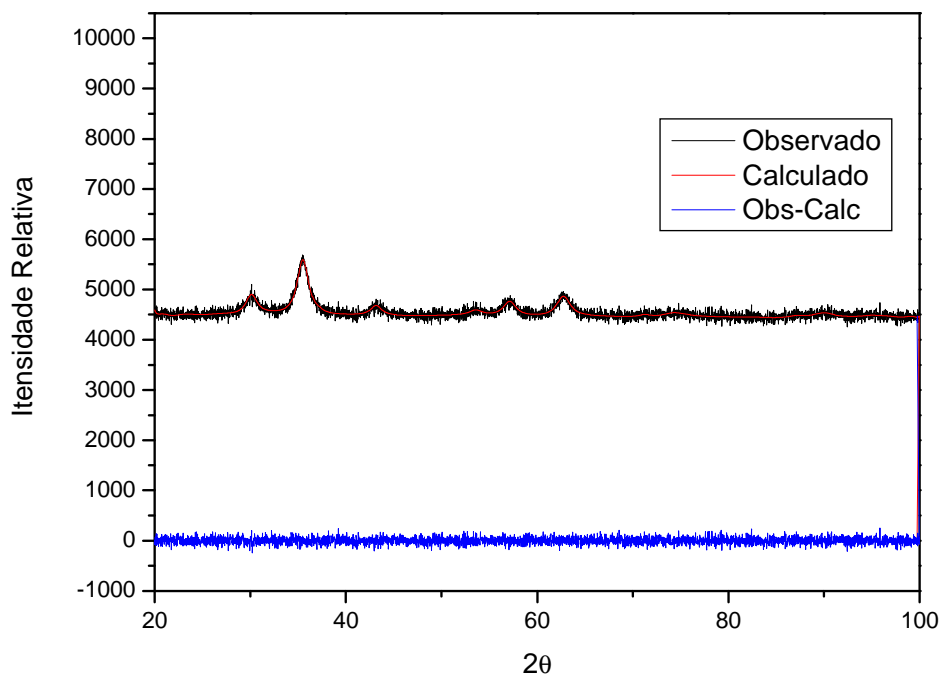


Figura B.4. Gráfico de Rietveld referente à amostra F-15-400-2. Difratoograma coletado em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.

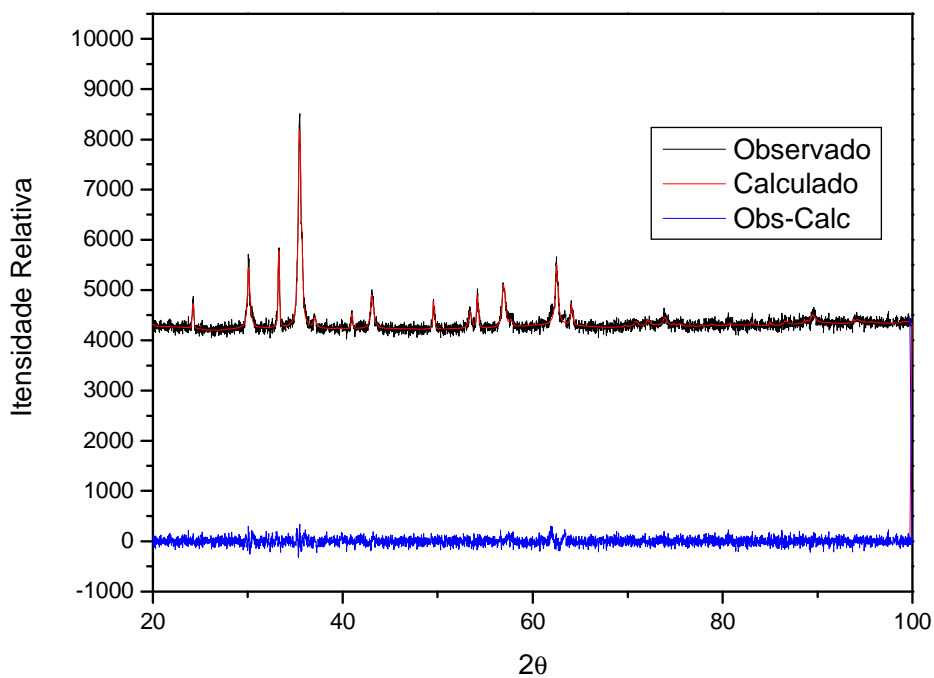


Figura B.5. Gráfico de Rietveld referente à amostra F-15-700-2. Difratoograma coletado em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.

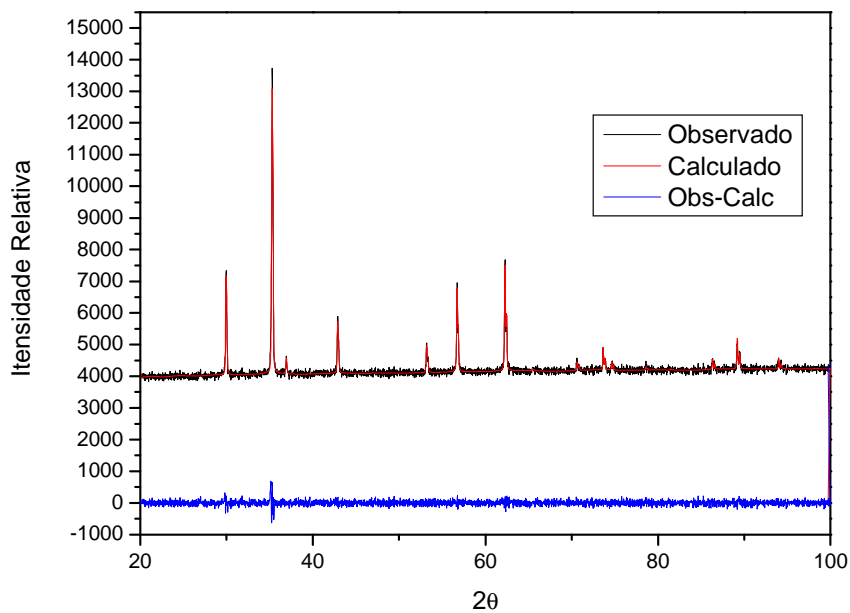


Figura B.6. Gráfico de Rietveld referente à amostra F-15-1100-2. Difratoograma coletado em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.

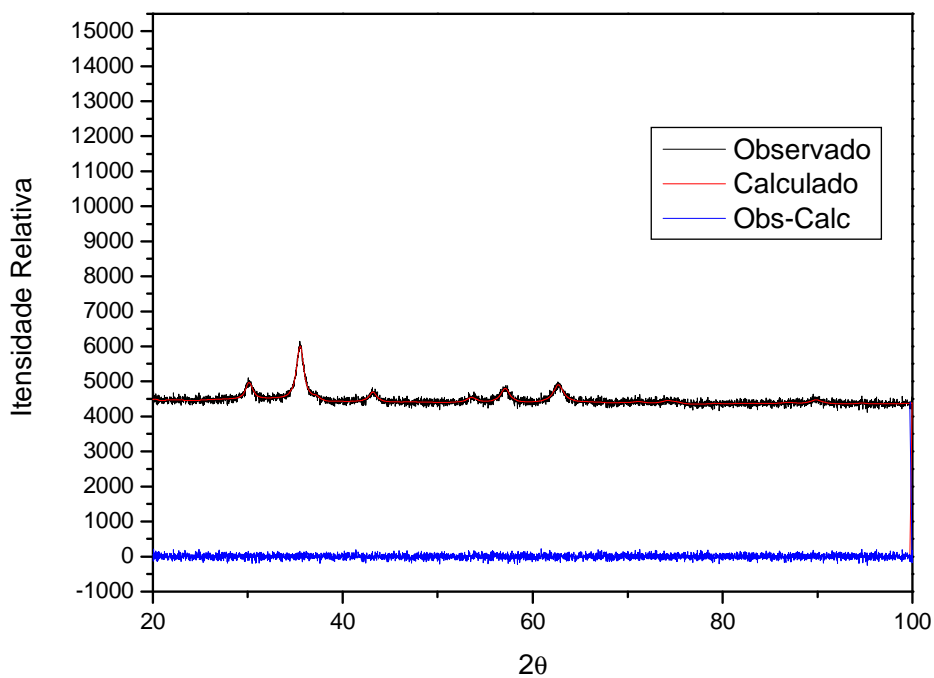


Figura B.7. Gráfico de Rietveld referente à amostra F-20-400-2. Difratoograma coletado em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.

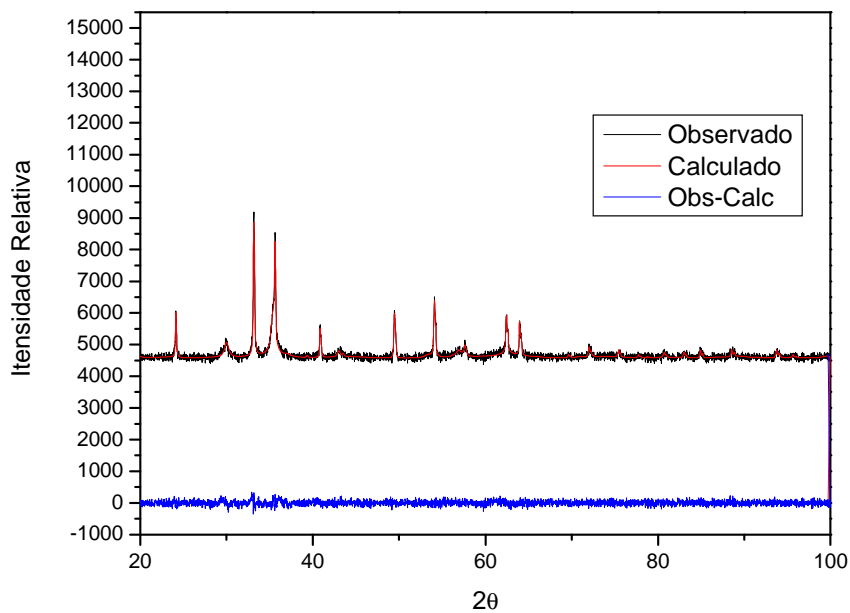


Figura B.8. Gráfico de Rietveld referente à amostra F-20-700-2. Difratoograma coletado em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.

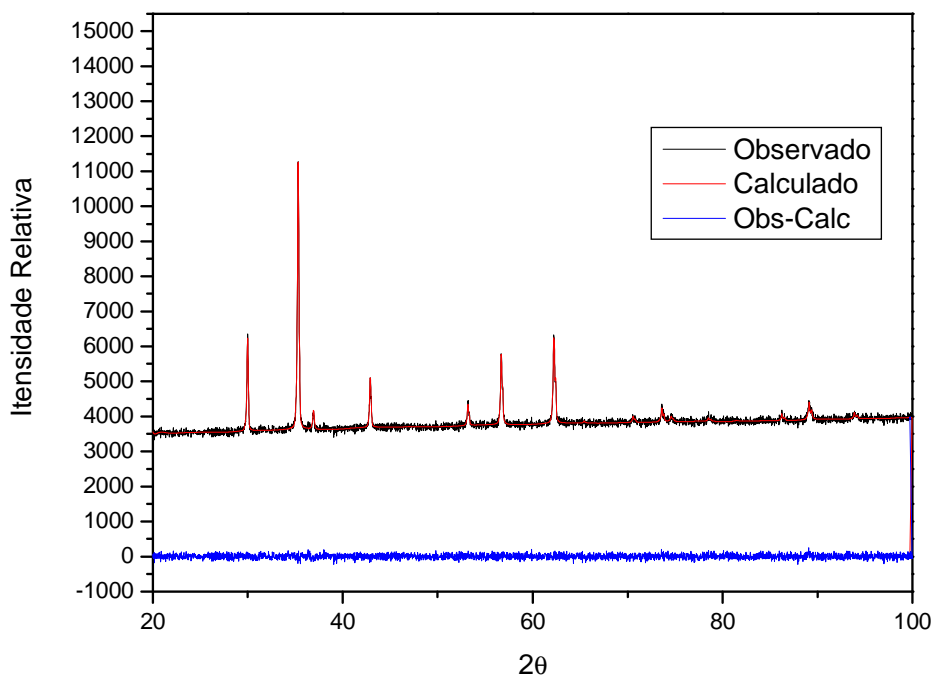


Figura B.9. Gráfico de Rietveld referente à amostra F-20-1100-2. Difratoograma coletado em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.

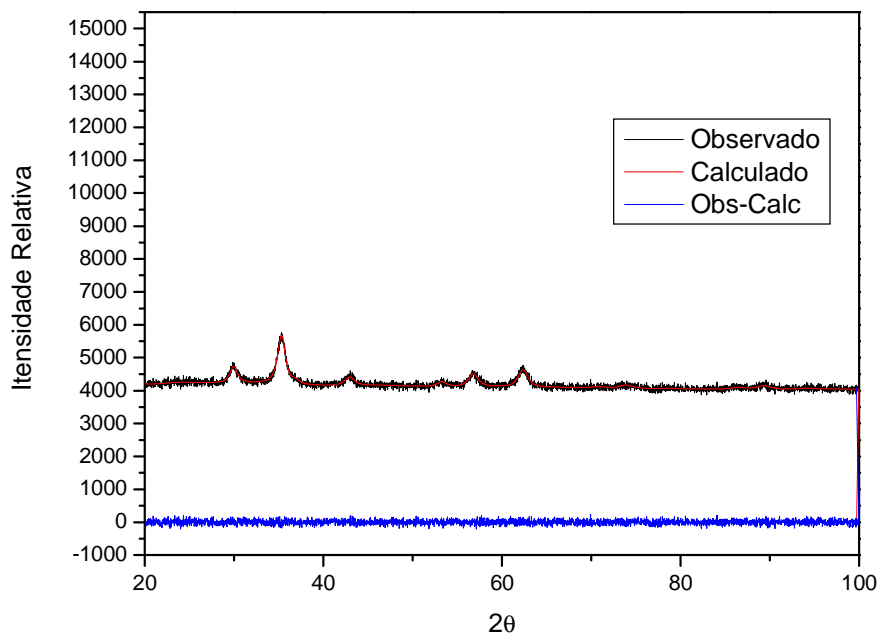


Figura B.10. Gráfico de Rietveld referente à amostra F-25-400-2. Difratoograma coletado em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.

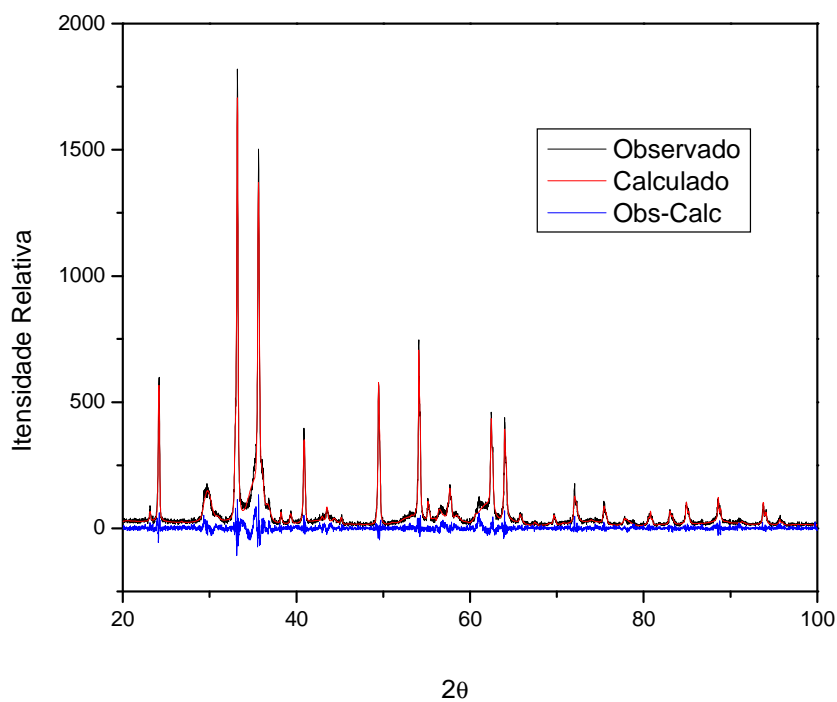


Figura B.11. Gráfico de Rietveld referente à amostra F-25-700-2. Difratoograma coletado em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu utilizando um monocromador.

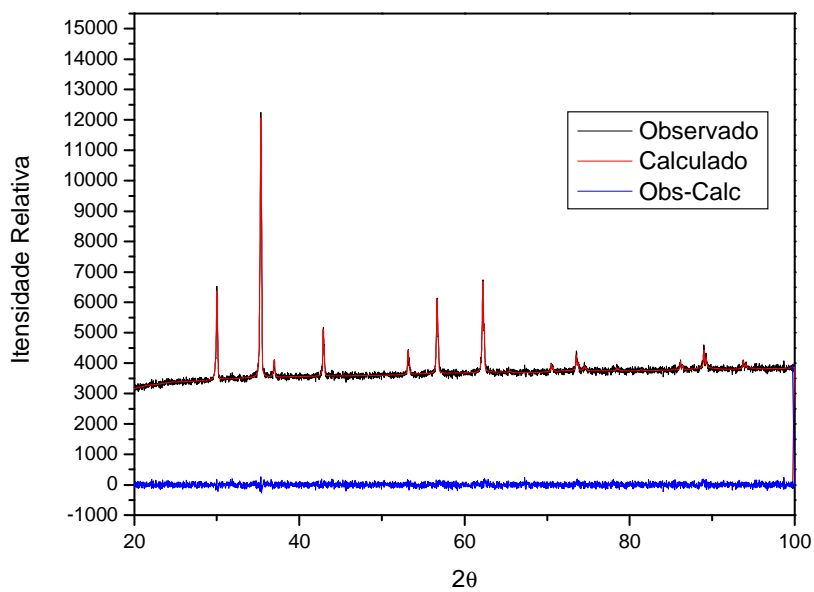


Figura B.12. Gráfico de Rietveld referente à amostra F-25-1100-2. Difratoograma coletado em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.

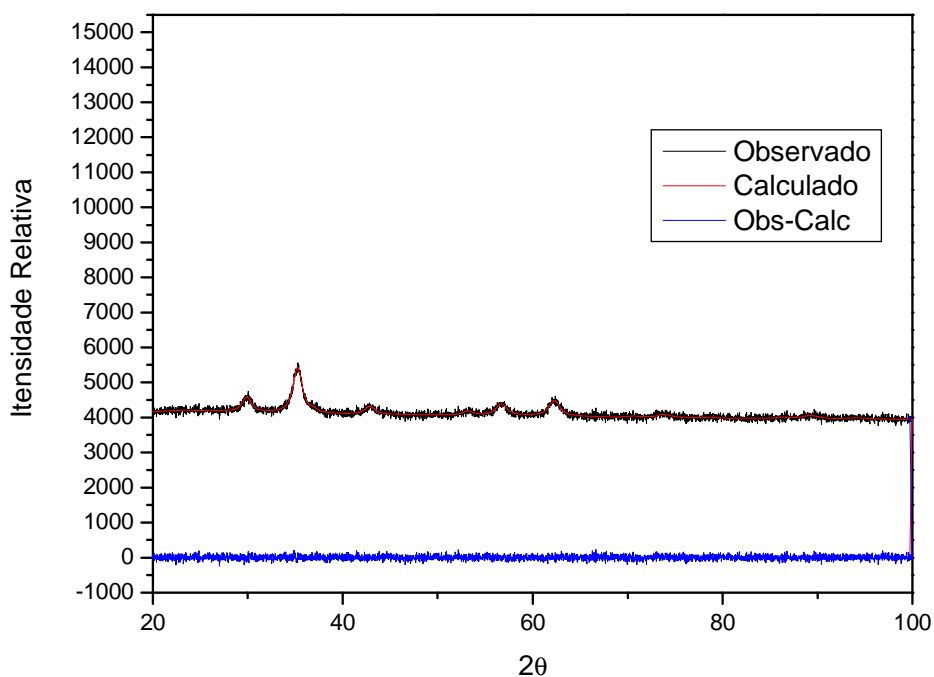


Figura B.13. Gráfico de Rietveld referente à amostra F-30-400-2. Difratoograma coletado em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.

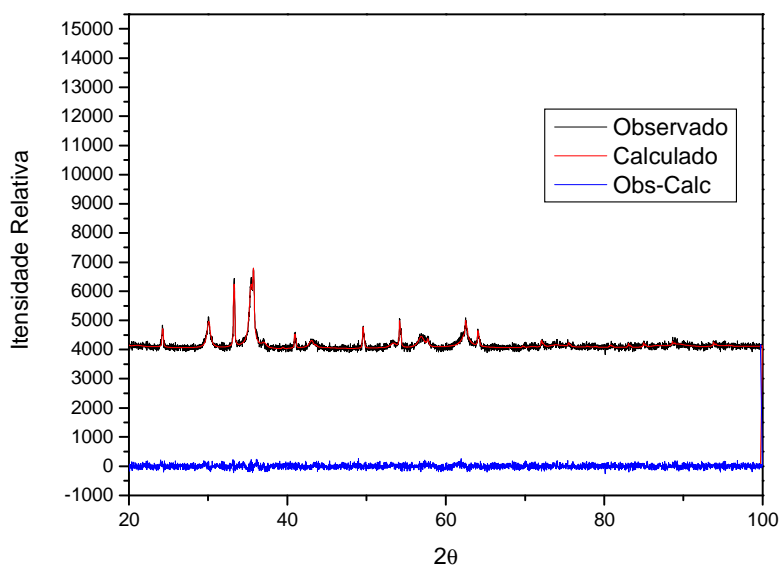


Figura B.14. Gráfico de Rietveld referente à amostra F-30-700-2. Difratoograma coletado em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.

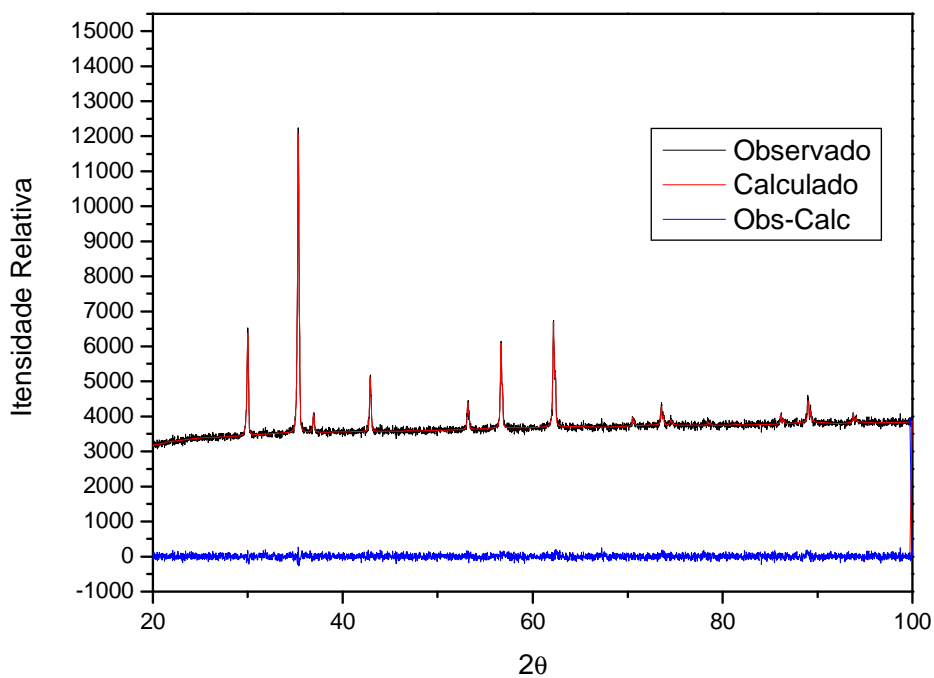


Figura B.15. Gráfico de Rietveld referente à amostra F-30-1100-2. Difratoograma coletado em um difratômetro convencional com a radiação $K\alpha$ do Cu.

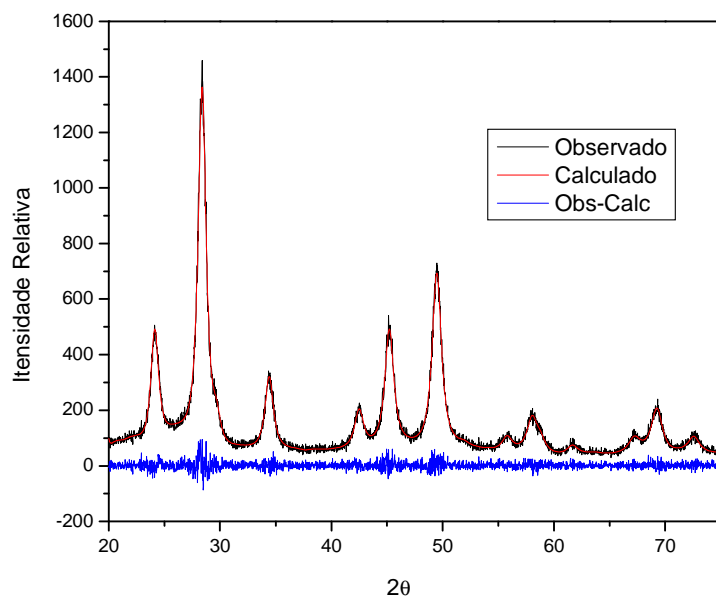


Figura B16. Gráfico de Rietveld referente à amostra com $x=0,25$ analisada em temperatura ambiente com radiação síncrotron de energia próxima a 10 KeV (Experimento 01)

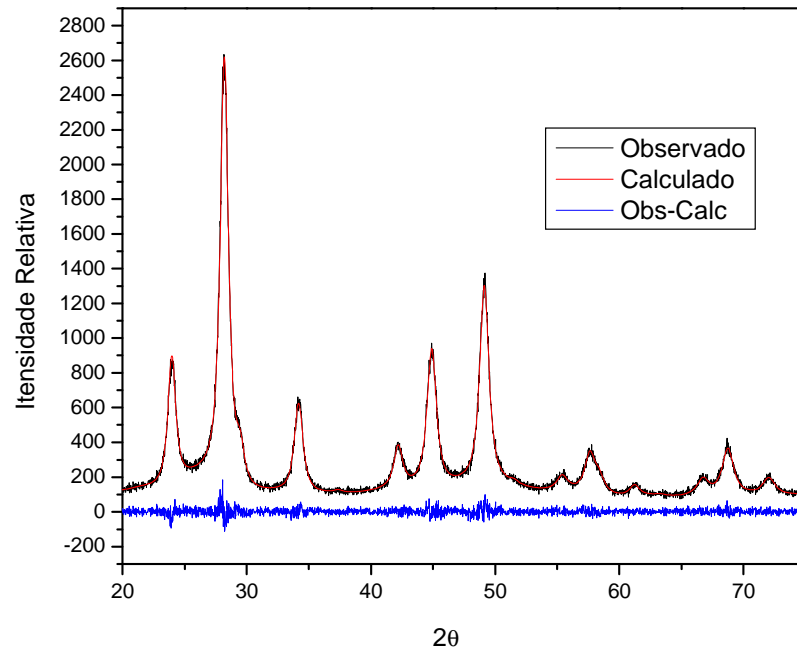


Figura B17. Gráfico de Rietveld referente à amostra com $x=0,25$ analisada em 400°C com radiação síncrotron de energia próxima a 7 KeV (Experimento 01)

Apêndice C – Ajustes de Perfil (Programa Powder Cell) das amostras caracterizadas por Difratometria de raios X (DRX)

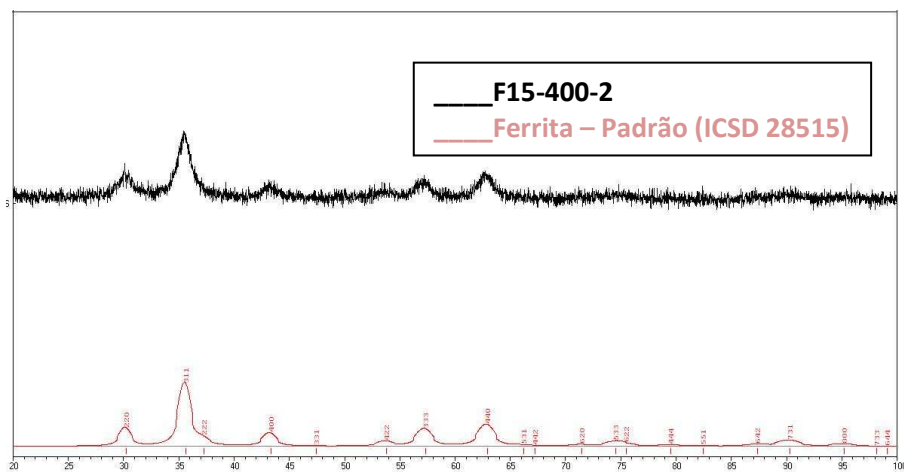


Figura C1. Ajuste de Perfil da amostra F15-400-2

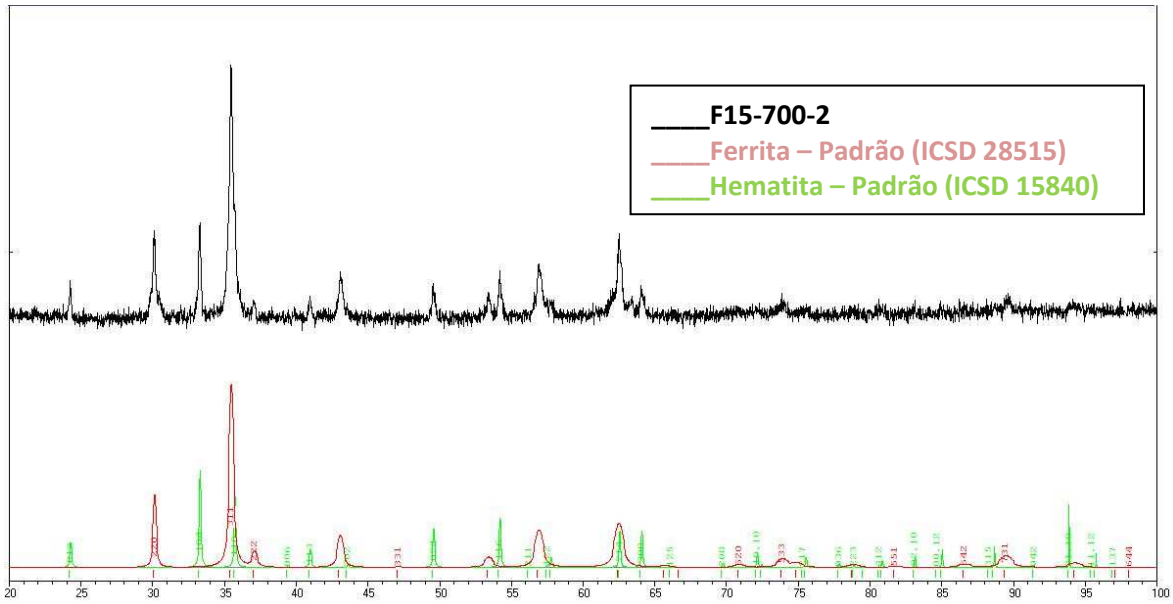


Figura C2. Ajuste de Perfil da amostra F15-700-2

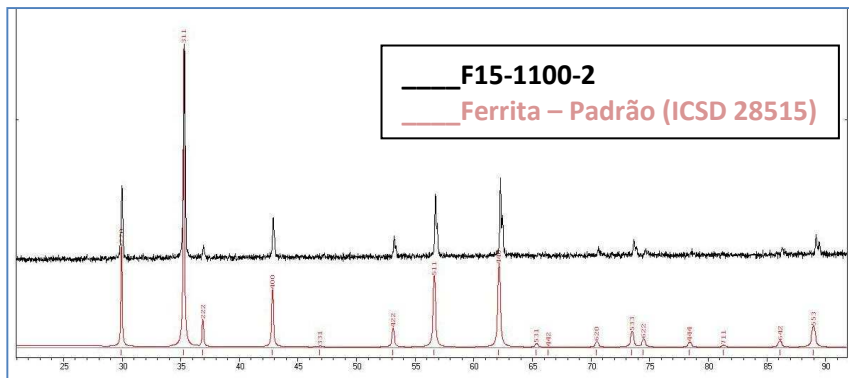


Figura C3. Ajuste de Perfil da amostra F15-1100-2

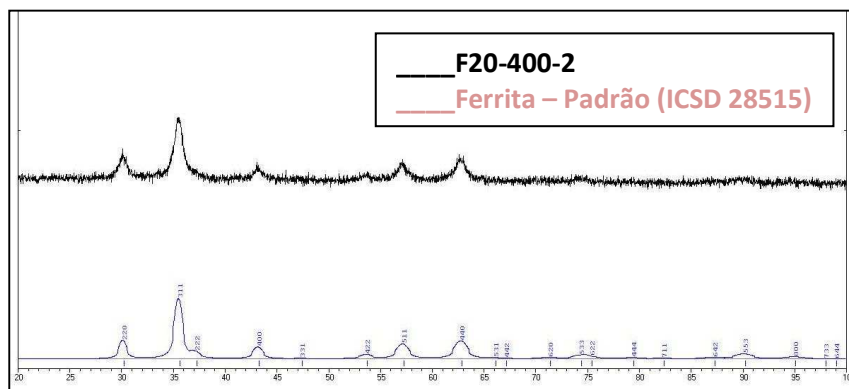


Figura C4. Ajuste de Perfil da amostra F20-400-2

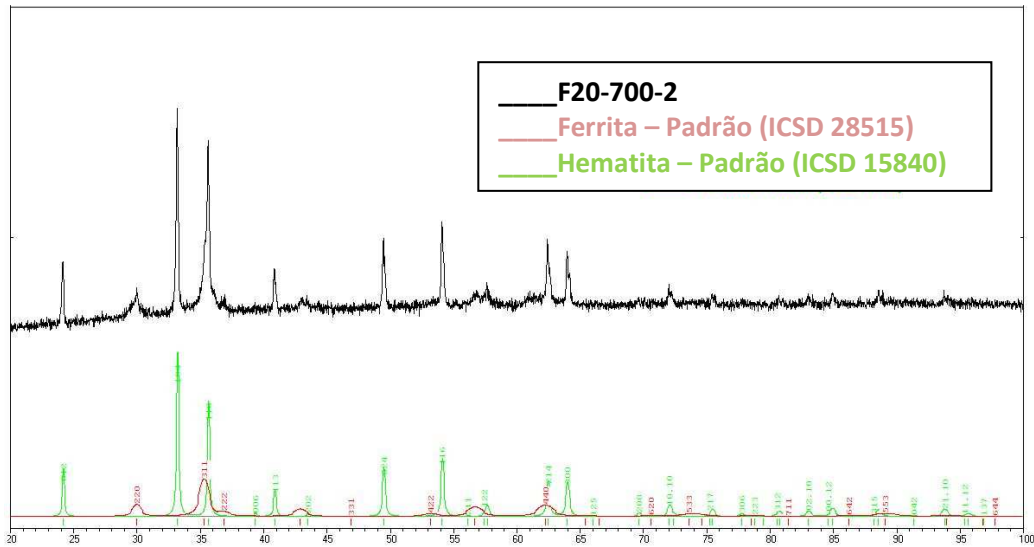


Figura C5. Ajuste de Perfil da amostra F20-700-2

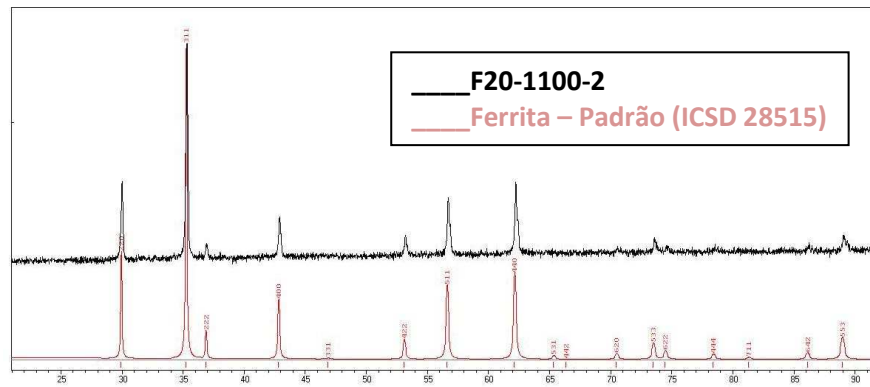


Figura C6. Ajuste de Perfil da amostra F20-1100-2

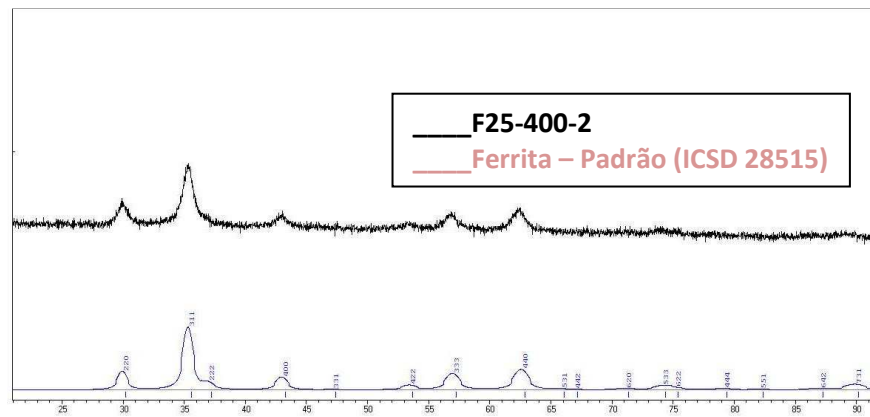


Figura C7. Ajuste de Perfil da amostra F25-400-2

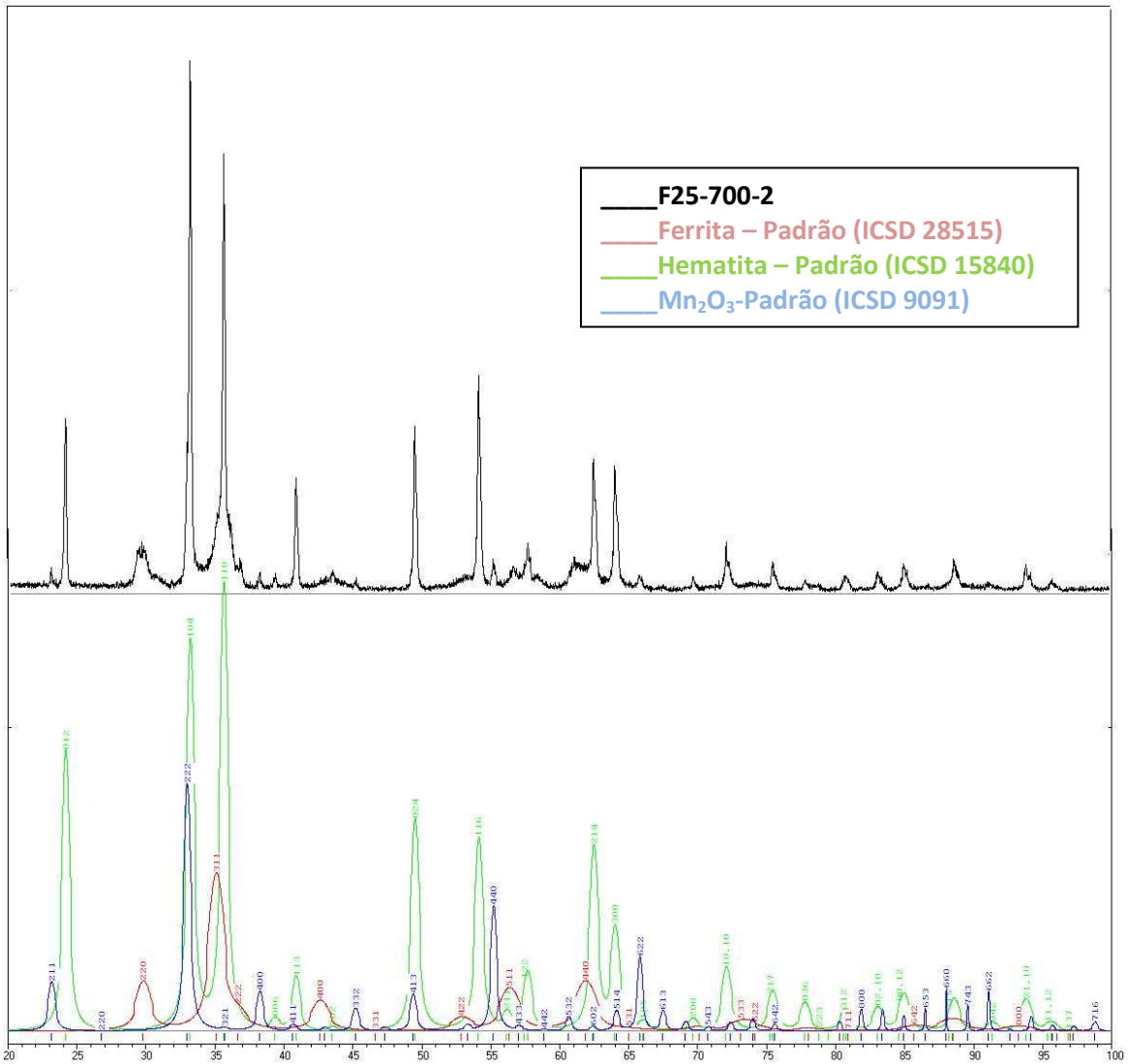


Figura C8. Ajuste de Perfil da amostra F25-700-2

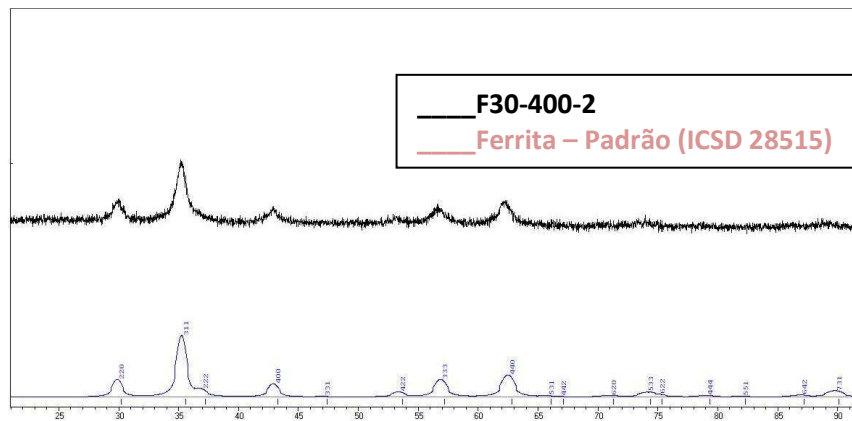


Figura C9. Ajuste de Perfil da amostra F30-400-2

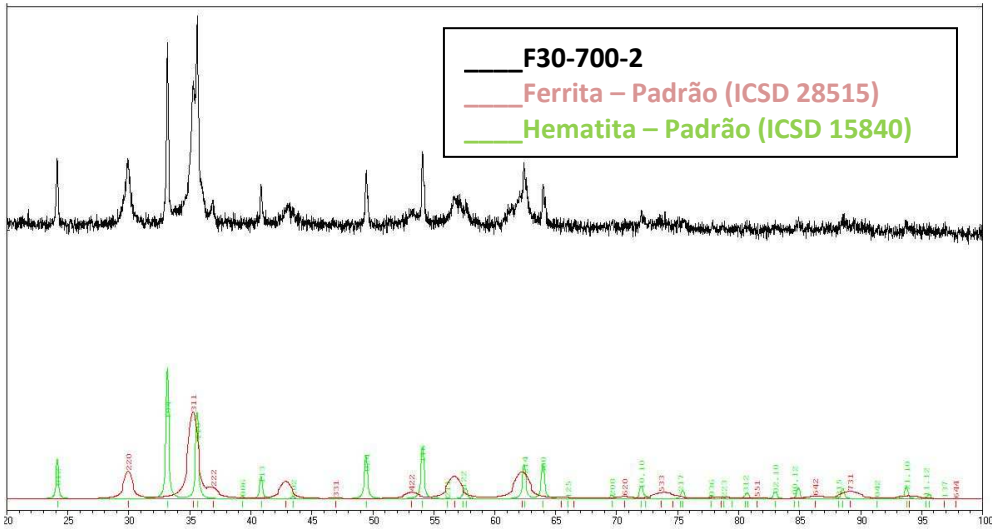


Figura C10. Ajuste de Perfil da amostra F30-700-2

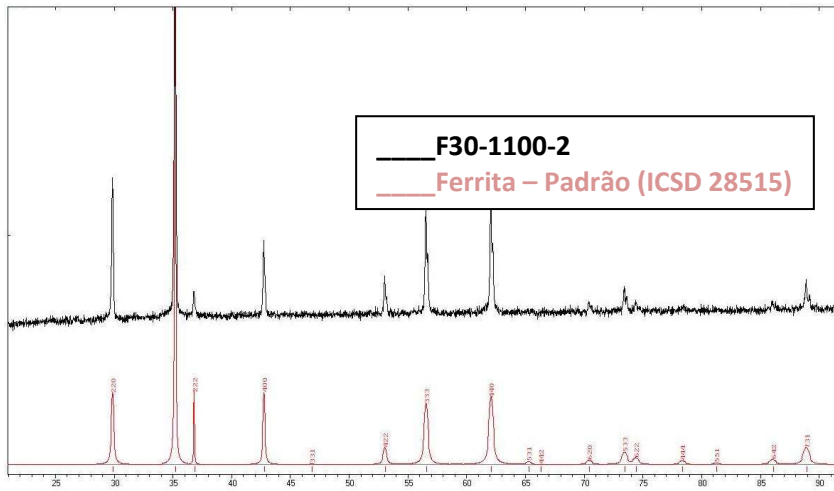


Figura C11. Ajuste de Perfil da amostra F30-1100-2

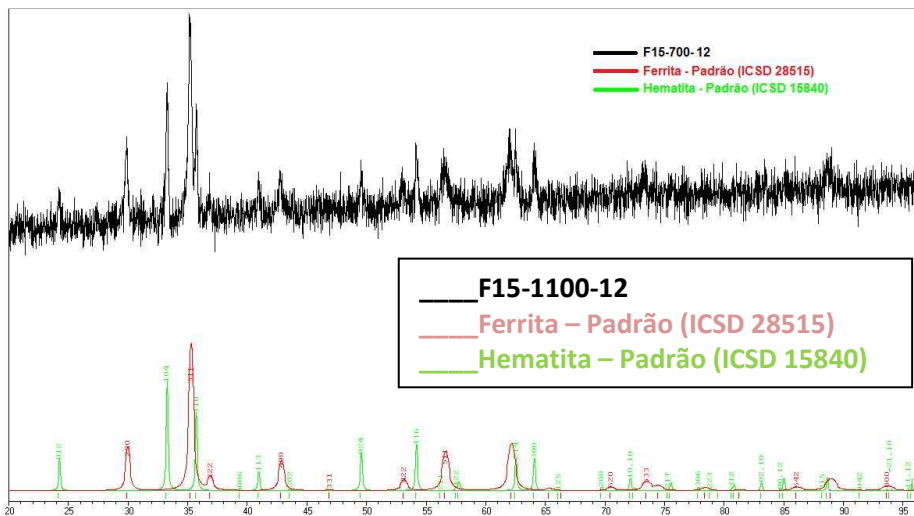


Figura C12. Ajuste de Perfil da amostra F15-1100-12

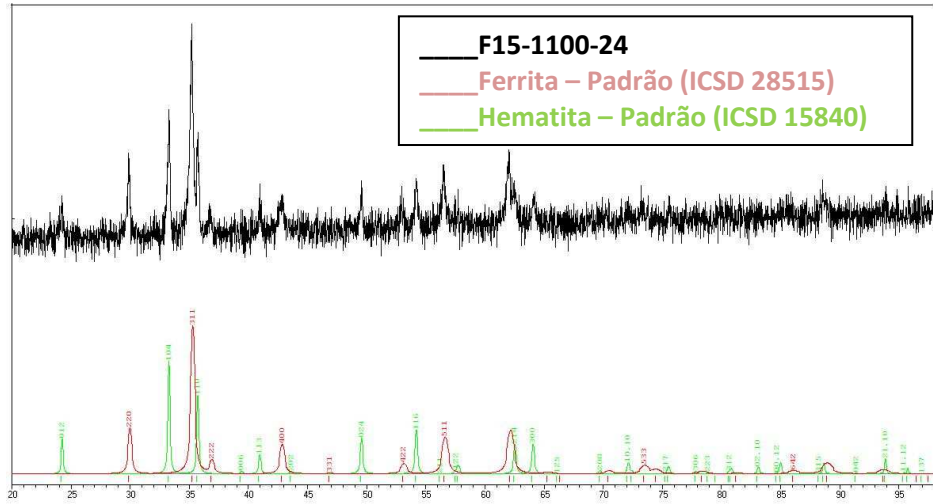


Figura C13. Ajuste de Perfil da amostra F15-1100-24

As amostras F20-1100-12, F20-1100-24, F25-1100-12, F25-1100-24, F30-1100-12 e F30-1100-24 são monofásicas em ferrita e suas curvas de perfil são semelhantes às curvas mostradas nas amostras F25-1100-2 e F30-1100-2, por exemplo.

Apêndice D – Dedução da equação de Brillouin (Adaptado de BUSCHOW e De BOER, 2003)

As propriedades magnéticas de um sistema composto de um único tipo de átomos podem ser descritas somente tomando-se como base seus números quânticos e o número de átomos N contidos no sistema. Tomando-se a direção z como eixo de quantização, a componente de m_J [número quântico magnético de \vec{J} (momento angular total)] nesta direção para cada átomo pode assumir $2J+1$ valores que varia de $m_J = -J$ a $m_J = +J$. Aplicando um campo magnético H na direção z positivo, os níveis $2J+1$ se tornam não degenerados. As energias correspondentes são dadas por:

$$E_H = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_0 \mu_z H = g_J m_J \mu_0 \mu_B H$$

(D.1)

onde $\vec{\mu}$ é o momento atômico e $\mu_z = -g_J m_J \mu_B$ é a componente na direção do campo aplicado \vec{H} .

O desdobramento dos níveis $(2J+1)$ é mostrada na Figura D.1 para o caso de $J=9/2$. Nesta configuração de níveis, estes se encontram em distâncias iguais entre si e o “*splitting*” global é proporcional à intensidade do campo.

A maioria das propriedades magnéticas de diferentes tipos de materiais depende da forma com a qual esse esquema de níveis é ocupado sob diversas circunstâncias experimentais. Em 0 K, a situação é comparativamente simples devido ao fato de que para os N átomos do sistema apenas o menor nível está ocupado. Neste caso, a magnetização do sistema pode ser dada por:

$$M = -Ng_J m_J \mu_B = Ng_J J \mu_B \quad (\text{D.2})$$

Entretanto, em temperaturas finitas, níveis mais altos de energia passam a ser ocupados. A possibilidade de que estes níveis sejam ocupados depende não só da temperatura, mas também da energia que separa o nível fundamental dos níveis excitados, ou seja, da intensidade do campo magnético.

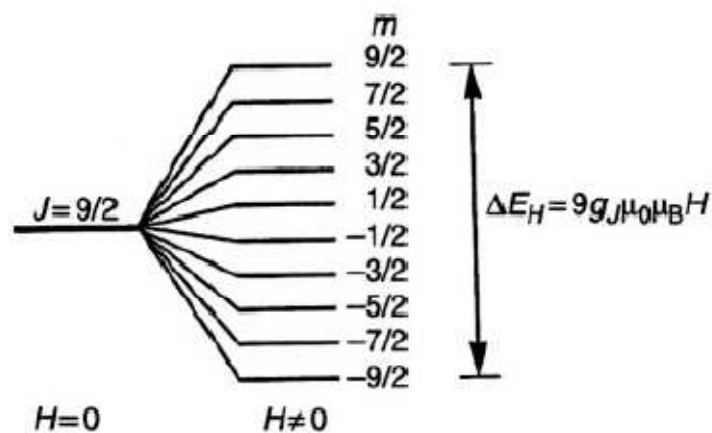


Figura D.1. *Splitting* dos estados degenerados $(2J+1)$ para $J=9/2$ sob a ação de um campo magnético. O *splitting* global é proporcional à intensidade do campo magnético H

A população relativa nos níveis em uma dada temperatura T e um dado campo magnético H pode ser determinada assumindo a distribuição de Boltzmann para a qual a probabilidade P_i de que um átomo seja encontrado em um estado de energia E_i é dada por:

$$P_i = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} \quad (\text{D.3})$$

A magnetização M do sistema pode se encontrada através da média estatística $\langle \mu_z \rangle$ do momento magnético $\mu_z = -g_J m_J \mu_B$. Esta média estatística é obtida dando peso ao momento magnético μ_z de cada estado pela probabilidade de que este estado esteja ocupado e somando os resultados obtidos para cada um destes estados, como é mostrado a seguir:

$$M = N \langle \mu_z \rangle = N \frac{\sum_{m=-J}^J -g_J m_J \mu_B \exp\left(-\frac{g_J m_J \mu_B \mu_0 H}{kT}\right)}{\sum_{m=-J}^J \exp\left(-\frac{g_J m_J \mu_B \mu_0 H}{kT}\right)} \quad (\text{D.4})$$

Substituindo $x = -g_J \mu_B \mu_0 H / kT$ na equação acima e usando as relações $d(?)$ em $x = x^{-1} dx$ e $de^{mx} = me^{mx} dx$, tem-se que:

$$M = N g_J \mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \sum_{m=-J}^J e^{mx} \right) \quad (\text{D.5})$$

Da expressão padrão para a soma de uma série geométrica, temos:

$$\sum_{m=-J}^J e^{mx} = e^{-Jx} (1 + e^x + e^{2x} + \dots + e^{2Jx}) = e^{-Jx} \frac{e^{(2J+1)x} - 1}{e^x - 1} \quad (\text{D.6})$$

Substituindo este resultado na Equação D.5 tem-se:

$$M = N g_J \mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \frac{e^{(J+1)x} - e^{-Jx}}{e^x - 1} \right) = N g_J \mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \frac{e^{(J+\frac{1}{2})x} - e^{-(J+\frac{1}{2})x}}{e^{(\frac{1}{2})x} - e^{-(\frac{1}{2})x}} \right) \quad (\text{D.7})$$

Sendo $\sinh(x) = (e^x - e^{-x})/2$:

$$M = Ng_J\mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \frac{\sinh \left(J + \frac{1}{2} \right) x}{\sinh \frac{1}{2} x} \right)$$

(D.8)

Após o cálculo da derivada, a equação se torna:

$$M = Ng_J\mu_B B_J(y)$$

(D.9)

tal que $B_J(y)$, é a função de Brillouin, dada por:

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left[\frac{(2J+1)y}{2J} \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{y}{2J} \right)$$

(D.10)

onde:

$$y = \frac{g_J J \mu_B \mu_0}{\kappa t}$$

(D.11)

ANEXO - Certificado de aprovação do teste *in vivo* pela Comissão de Ética na Experimentação Animal (CEEA) do Instituto de Biociências de Botucatu




UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Botucatu



CERTIFICADO

Certificamos que o Protocolo nº **80/08-CEEA**, sobre “Síntese e caracterização de ferritas de manganês e zinco visando aplicação como agente de contraste em diagnóstico médico (Biosusceptometria de Corrente Alternada)”, sob a responsabilidade de **MARGARIDA JURI SAEKI**, está de acordo com os Princípios Éticos na Experimentação Animal adotado pelo Colégio Brasileiro de Experimentação Animal (COBEA) e foi aprovado “Ad referendum” da **COMISSÃO DE ÉTICA NA EXPERIMENTAÇÃO ANIMAL (CEEA)**, nesta data.

Botucatu, 15 de dezembro de 2008.


Prof. Dr. **MARCELO RAZERA BARUFFI**
Presidente - CEEA


NADIA JOVÊNCIO COTRIM
Secretária - CEEA