

TRAÇADORES MAGNÉTICOS $Mn_{0.74}Zn_{0.25}Fe_{2.8}O_4$ PARA DIAGNÓSTICO POR BAC: INFLUÊNCIA DA VARIÁVEL DE SÍNTESE NA ESTRUTURA E RESPOSTA MAGNÉTICA

Synthesis of magnetic tracers $Mn_{0.74}Zn_{0.25}Fe_{2.8}O_4$ for the diagnosis by ACB: Influence of synthesis variable on the structure and magnetic response

João P. R.L.L.Parra^{1*}, Murillo L. Martins¹, Gustavo M. Moretto¹, Rodrigo Ichikawa², Luiz Gallego Martinez², Fabiano Corauto³, José R. A. Miranda¹, Margarida J. Saeki¹

¹Instituto de Biociências de Botucatu – Unesp

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

³Departamento de Física - UFSCar

* jeyruiz@hotmail.com

Palavras chave: nanopartículas, ferritas, BAC, pH, co-precipitação.

Introdução

A Biosuceptometria de Corrente Alternada (BAC) é uma técnica de diagnóstico, utilizada em estudos relacionados com o trato gastrointestinal e que se desenvolveu nos anos 1990¹. Nessa técnica, a posição dos traçadores magnéticos ingerida com os alimentos, é determinada por um gradiômetro² proporcionando informações acerca do trânsito orocecal, atividade de contração gástrica e motilidade colônica. Tendo em vista sua configuração simples, de baixo custo e o não uso de radiações ionizantes, pode-se dizer que a BAC é uma boa alternativa para diagnósticos dinâmicos em um futuro próximo. Quanto aos traçadores, as nanopartículas Mn e Zn são materiais do tipo espinélio de fórmula geral AB_2O_4 , que possuem alta resposta magnética e podem ser produzidas pelo método de co-precipitação, um procedimento químico simples, rápido e baixo custo, permitindo a obtenção de ferritas finamente divididas, estáveis e uniformes³. Porém, o controle dos parâmetros de síntese é de grande relevância, pois influenciam nas propriedades finais do material. Neste trabalho, estudou-se a influência dessa variável na estrutura e propriedade magnética.

Metodologia

Ferritas de Mn e Zn, com a fórmula nominal $Mn_{0.74}Zn_{0.25}Fe_{2.80}O_4$, foram preparadas pelo método de co-precipitação gotejando-se uma solução de sais de nitrato de Mn^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} sobre soluções de NaOH com as concentrações de: 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 e 1,0 mol/L. As fases cristalinas do precipitado foram investigadas por difratometria de raios X (DRX, Rigaku-D/MAX-2100/PC); as vibrações das ligações Fe-O foram estudadas por espectroscopia no infra-vermelho longínquo (far-FTIR, Nicolet-Nexus 670); a magnetização de saturação foi obtida por um espectrômetro de *design* quântico (VSN). E as respostas geradas pelas amostras na técnica de BAC também foram avaliadas.

Discussão

A Fig. 1 mostra os dados de DRX. Com excesso do material obtido com $[NaOH]=0,05$ mol/L, os demais tem estrutura do tipo espinélio. O aumento na concentração da solução alcalina acarreta na formação de materiais mais cristalinos sendo que isso é válido até a concentração de 0,2 mol/L de NaOH. A partir dessa concentração a cristalinidade diminui até 0,5 mol/L e aumenta novamente quando $[NaOH]=1,0$ mol/L.

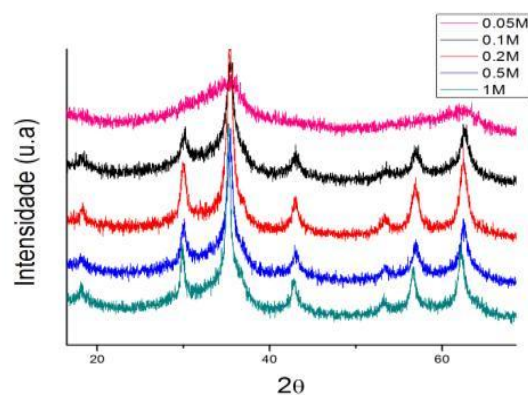


Figura 1: Difratogramas das amostras em diferentes concentrações de NaOH.

O parâmetro de rede também aumenta com o aumento na concentração do agente precipitante (vide deslocamento dos picos para menores ângulos), sendo que esse aumento foi muito pouco expressivo no intervalo entre $0,2 \leq [NaOH] \leq 0,5$ mol/L. Considerando que o produto de solubilidade (K_{ps}) para $Mn(OH)_2=2,1 \times 10^{-13}$, $Zn(OH)_2=1,1 \times 10^{-17}$ e $Fe(OH)_3=1,1 \times 10^{-36}$ e que os raios iônicos de Mn^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} são respectivamente 0,655Å e 0,58Å e 0,485Å quando coordenados tetraedricamente e 0,80Å e 0,73Å e 0,645Å, quando coordenados octaedricamente, o aumento no parâmetro de rede observado sugere que a co-precipitação de Mn^{2+} e Zn^{2+} é mais eficiente

quando a concentração do NaOH é maior. Assim, parte do Fe^{3+} , que em baixas concentrações de NaOH ocupava o sítio A (inversão de estrutura), é substituído pelo Mn^{2+} e Zn^{2+} , e o Fe^{3+} tende a ocupar o sítio B, levando ao aumento no parâmetro de rede. Fatos como, energia livre da formação de MFe_2O_4 ser menor quando $\text{M}=\text{Fe}$ e maior quando $\text{M}=\text{Zn}$, e leve aumento na solubilidade de Zn em pH alto (>10), leva a acreditar que a influência da variável estudada na estrutura é complexa. A Fig.2 mostra os dados de FTIR. Duas bandas características são notadas: uma centrada em 580 cm^{-1} e outra em 440 cm^{-1} , referentes às ligações M-O no sítio tetraédrico e octaédrico do espinélio, respectivamente.

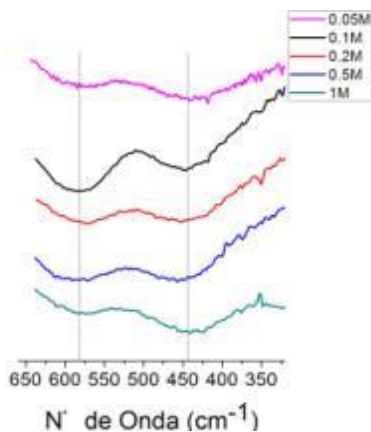


Figura 2: Espectros de FTIR das amostras. As linhas de referência indicam os sítios tetraédrico e octaédrico, respectivamente.

O perfil da banda em 580 cm^{-1} não modifica com o aumento da concentração de NaOH, embora a exceção é notada quando $[\text{NaOH}] = 0,1\text{ mol/L}$. Isso será motivo de investigação futura. Por outro lado, o aumento na intensidade da banda referente às vibrações das ligações no sítio octaédrico acompanhado de seu alargamento é notado, o que sugere que espécies diferentes ocupam o sítio octaédrico à medida que a concentração de NaOH aumenta. A Fig.3 mostra a curva de histerese da magnetização em função do campo aplicado.

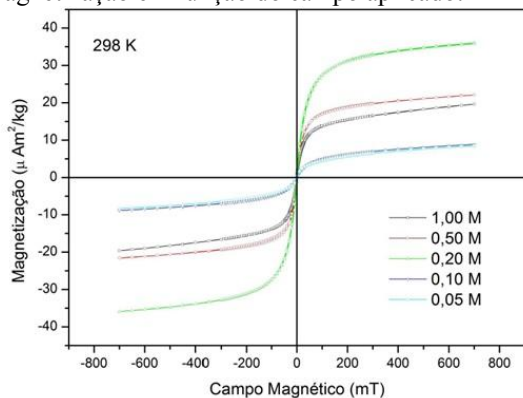


Figura 3: Curvas de histerese magnéticas das amostras sintetizadas.

As amostras obtidas com $[\text{NaOH}] \leq 0,1\text{ mol/L}$ exibiu respostas à magnetização similares enquanto que, amostra obtida com $[\text{NaOH}] = 0,2\text{ mol/L}$ apresentou o melhor resultado. Para $[\text{NaOH}] > 0,2\text{ mol/L}$, a resposta diminuiu. Na Fig.4 mostra o sinal capturado por um gradiômetro localizado a $0,5\text{ cm}$ da amostra em função do seu deslocamento

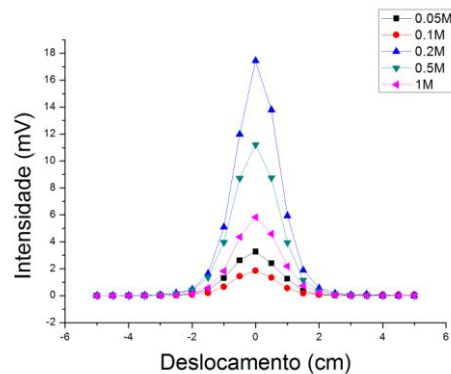


Figura 4: Sinal obtido no equipamento de BAC.

Observa-se uma boa correlação entre a magnetização de saturação e o sinal gerado no BAC. Em geral, os resultados mostraram que para maiores concentrações de NaOH o nível de cristalinidade da ferrita aumenta, sendo que no intervalo de concentração $0,2$ à $0,5\text{ mol/L}$, a estrutura cristalina parece se preservar, alterando apenas no que se refere ao tamanho de partícula. A partir de $0,5\text{ mol/L}$, existem indicativos da falta de Zn^{2+} no espinélio, indicado pela ocupação dos íons de Mn^{3+} no sítio tetraédrico e dos íons de Fe^{2+} no sítio octaédrico, sem esquecer da ocorrência do espinélio invertido.

Referências Bibliográficas

- [1] Oliveira, R.B. et al.. *Eur. J. of Gastr. & Hepat*, v. 8, n.1, p. 491-495. 1996.
- [2] Cora, L.A. et al. *Eur. J. of Pharm. and Biopharm.* v.56, n.3 p. 413-420. 2003..
- [3] Navrotsky, A. and Kleppa, O. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 479-498, 1968
- [4] Gu, Y.-Y., Sang, S.-B., Huab=ng, K.-L., Aiu, J.-S., *J. Cnet, South Univ. Technol.*, 7, 37-39, 2000.