

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UNB
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICAS À BASE DE
NANOPARTÍCULAS DE OXIDOS DOPADAS COM GADOLÍNIO E
FUNCIONALIZADAS COM ADMS.**

Carlos Henrique Silveira Morceli

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria de Fátima da Silva Verdeaux

Brasília - DF

2009

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UNB

INSTITUTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICAS À BASE DE
NANOPARTÍCULAS DE OXIDOS DOPADAS COM GADOLÍNIO E
FUNCIONALIZADAS COM ADMS.**

Carlos Henrique Silveira Morceli

Carlos.morceli@hotmail.com

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria de Fátima da Silva Verdeaux

Dissertação apresentado ao
Programa de Pós-Graduação
em Química como parte dos
requisitos à obtenção do título
de Mestre em Química.

Brasília - DF

2009

Agradecimentos

Aos meus pais, Paulo e Margareth que me influenciaram e me apoiaram em todos os momentos da minha vida.

À professora Maria de Fátima por me aceitar como aluno e me ajudado a conquistar mais uma vitória em minha vida.

Ao professor Paulo César também por me aceitar como seu aluno na graduação; realidade que me possibilitou conhecer os fluidos magnéticos.

À professora Emilia Lima da UFG, por ter me auxiliado e permitido o uso dos aparelhos em seu laboratório, já que sem eles esse meus fluidos não poderiam ser identificados.

À Doutora e pesquisadora Luciana R. Guilherme, pela ajuda maravilhosa com dicas, além dos valiosos ensinamentos quanto ao uso dos aparelhos do laboratório de Goiânia, assim como pela feitura das micrografias com o MET de algumas das partículas por mim sintetizadas.

Ao Fernando pela realização das micrografias de parte das amostras por mim sintetizadas.

Ao Leandro pela preciosa ajuda nos tratamentos dos dados.

Ao Marcelo Parise por cuidar bem do laboratório, sempre conseguindo os reagentes que precisava pelas dicas que me passou neste período estafante, mas estimulante ao mesmo tempo.

Aos meus amigos, Marcelo, Felipe, Atta, Denio, Lucas, Lara que em muitos momentos difíceis me deram forças e me ajudaram a esquecer as dificuldades, para me concentrar nas soluções.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

E a Deus, deixado de propósito por último nos infinitos agradecimentos, como forma de sintetizar toda a sensação de um trabalho finalizado já que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos sejam bons ou ruins.

Resumo

Neste trabalho foi realizada a síntese de ferritas de gadolínio pela substituição progressiva de íons ferro (III) por íons gadolínio (III), com o objetivo de se obter nanopartículas magnéticas. O método de síntese escolhido foi o da coprecipitação. Em razão de se determinar os parâmetros ideais para a síntese dessas ferritas substituídas, sintetizou-se sete amostras de nanopartículas de maghemita em condições reacionais diferentes e determinou-se os parâmetros reacionais com os quais obtinham-se nanopartículas com características desejadas. Como resultado das sínteses das ferritas substituídas, obteve-se nanopartículas magnéticas com 5% e 25% de substituição e partículas com 50% de substituição, estas não apresentavam comportamento magnético e nos estudos constatou-se que tratava-se de uma mistura de $GdFeO_3$ e $Gd_3Fe_5O_{12}$ não magnéticos. Das ferritas de gadolínio magnéticas separou-se metade das partículas obtidas, elas foram oxidadas e resultando em quatro amostras de nanopartículas. Sintetizou-se uma amostra de nanopartículas de magnetita para se comparar com as ferritas de gadolínio não oxidadas, enquanto as oxidadas eram comparadas com a maghemita. A fim de identificar se realmente obteve-se ferritas de gadolínio com estrutura parecida com a da maghemita e da magnetita, empregou-se medidas de difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, potencial Zeta e microscopia eletrônica de transmissão. Com o resultado das identificações, comprovou-se que realmente tratavam-se de ferritas de gadolínio com estrutura similar à da maghemita e sem apresentar mistura de compostos. Com estas ferritas, preparou-se tanto fluidos iônicos quanto fluidos biocompatíveis, estes peptizados com Ácido meso-2,3-dimercaptossuccínico (ADMS), devido à sua grande aplicabilidade. Mostrou-se que o ADMS estava aderido à superfície das nanopartículas e assim possibilitando a grande estabilidade do fluido em pH fisiológico.

Abstract

In this work was performed the synthesis of gadolinium ferrite by the progressive substitution of ions iron (III) for ions gadolinium (III), with the objective of obtaining magnetic nanoparticles. The chosen synthesis method was the co-precipitation. In order to determine the ideal parameters for the synthesis of this substituted ferrites, has been synthesized seven samples of maghemite nanoparticles in different reactional conditions and it was determining the reactional patterns with the nanoparticles show desired characteristics. As the synthesis result of the substituted ferrites was obtained magnetic nanoparticles with 5% and 25% of substitution and particles with 50% of substitution, they did not show magnetic behavior and in later studies were showed those are a mixture of non magnetic $GdFeO_3$ e $Gd_3Fe_5O_{12}$. One of the gadolinium magnetic ferrite was separated at half of the obtained particles, they were oxidized and resulted in four nanoparticles samples. It was synthesized as a nanoparticle magnetite sample to compare it with the non oxidized gadolinium ferrite. Meanwhile the oxidized ones were compared with the maghemite. To identify if gadolinium ferrites obtained was really with a structure alike maghemite's and magnetite's, it has been utilized measures of X-rays diffraction, Infrared spectroscopy, Zeta potential and transmission electronic microscopy. With the result's identification, it was proved that it was really gadolinium ferrites with the structure alike maghemite's and without showing compounds' mixture. With these ferrites were prepared even ionic fluids as biomedical fluids, these were peptized with DMSA (meso-2,3-dimercaptosuccinic acid), because of its great applicability. It was demonstrated that the DMSA is attached on the nanoparticles' surface and because of that enabling a great stability of the fluid in physiological pH.

Sumário

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Lista de tabelas.....	viii
Lista de figuras.....	ix
Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Comportamento magnético dos materiais.....	2
1.3 As partículas magnéticas.....	5
1.3.1 Estrutura cristalina.....	5
1.3.2 Propriedade magnética de superparamagnetismo das nanopartículas.....	7
1.3.3 Métodos de síntese.....	9
1.3.3.1 Método da coprecipitação.....	9
1.4 Fluidos magnéticos.....	13
1.4.1 Estabilização dos fluidos.....	13
1.4.1.1 Repulsão eletrostática.....	15
1.4.1.2 Repulsão estérica.....	18
1.4.2 Aplicações dos fluidos magnéticos.....	21
1.5 Métodos de caracterização das partículas magnéticas.....	23
1.5.1 Difração de raios X.....	24
1.5.2 Espectroscopia na região do Infravermelho.....	27
1.5.3 Medidas de potencial Zeta.....	28
1.5.4 Microscopia eletrônica de transmissão.....	30
1.6 Motivação e objetivos deste trabalho.....	31
Capítulo 2 – Procedimentos Experimentais.....	33
2.1 Reagentes.....	33
2.2 Preparações das amostras.....	33
2.2.1 Síntese das nanopartículas de maghemita (γ - Fe_2O_3) e preparação dos fluidos iônicos.....	33

2.2.2 Síntese das ferritas de gadolínio e preparação dos fluidos iônicos.....	36
2.2.3 Cobrimento das nanopartículas com ADMS.....	38
2.3 Caracterização das amostras (preparação das amostras e instrumentação).....	39
2.3.1 Difração de raios X.....	39
2.3.2 Determinação do teor total de ferro.....	39
2.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão.....	40
2.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho.....	40
2.3.5 Medidas do potencial zeta e do ponto isoelétrico.....	41
Capítulo 3 – Resultados e Discussões.....	42
3.1 Caracterização dos fluidos iônicos de maghemita em varias condições reacionais.....	42
3.1.1 Caracterização por difração de raios X.....	42
3.1.2 Caracterização por espectroscopia no IV.....	47
3.1.3 Medidas do potencial Zeta e do ponto isoelétrico.....	52
3.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão.....	53
3.1.5 Conclusão desta etapa.....	57
3.2 Caracterização dos fluidos iônicos de ferritas de gadolínio.....	58
3.2.1 Caracterização por difração de raios-X.....	58
3.2.2 Caracterização por espectroscopia no IV.....	64
3.2.3 Medidas do potencial Zeta e do ponto isoelétrico.....	69
3.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão.....	71
3.2.5 Conclusão desta etapa.....	75
3.3 Caracterização dos fluidos cobertos com ADMS.....	76
3.3.1 Caracterização por espectroscopia no IV.....	76
3.3.2 Medidas do potencial Zeta e do ponto isoelétrico.....	80
3.3.3 Conclusão desta etapa.....	82
Capítulo 4 – Conclusões finais e perspectivas de trabalhos futuros.....	83
4.1 Conclusões.....	83
4.2 Perspectivas de trabalhos futuros.....	84
Referencias Bibliográficas.....	85

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Momentos magnéticos totais das células unitárias de magnetita e maghemita, respectivamente.....	9
Tabela 2.1: Condições reacionais das partículas de maghemita preparadas e seus respectivos rótulos.....	35
Tabela 2.2: Nível de substituição das ferritas de gadolínio.....	36
Tabela 3.1: Diâmetros médios das partículas calculados pela equação de Debye-Scherrer.....	47
Tabela 3.2: Valores do ponto isoelétrico para cada fluido de maghemita.....	52
Tabela 3.3: Valores de diâmetro médio (Dm), índice de polidispersão (S) para cada fluido.....	56
Tabela 3.4: Valores do parâmetro de rede (a) para as ferrita de gadolínio preparadas e da maghemita e magnetita preparadas com as mesmas condições e os diâmetros médios (Dm) calculados pela equação de Debye-Scherrer.....	63
Tabela 3.5: Valores dos três modos vibracionais característicos das partículas.....	67
Tabela 3.6: Valores do ponto isoelétrico para os fluidos de maghemita, ferritas de gadolínio e magnetita.....	70
Tabela 3.7: Valores de diâmetro médio (Dm) e índice de polidispersão (S) dos fluido preparados.....	74
Tabela 3.8: Pontos isoelétricos obtidos pela análise da figura 3.14 para os fluidos biocompatíveis preparados.....	81

Lista de Figuras

- Figura 1.1: Arranjos dos dipolos em materiais (a) representa um material paramagnético quando o campo H é \uparrow ; (a) representa um material diamagnético quando o campo aplicado é $H \downarrow$; (b) material ferromagnético; (C) material antiferromagnético e (D) material ferrimagnético.....4
- Figura 1.2: Estrutura do tipo espinélio, onde se os sítios tetraédricos são representados por A e octaédricos por B formados pelo empacotamento de íons oxigênio.....6
- Figura 1.3: Representação de (a) partícula com um domínio (monodomínio) magnético; (b) e (c) partículas com mais de um domínio (multidomínio) magnético; (d) e (e) cristais com multidomínios; as linhas pontilhadas representam as paredes de Bloch.....7
- Figura 1.4: Esquema das etapas da condensação hidrolítica na formação das pontes -O- e -OH-.....11
- Figura 1.5: Esquema que representa o comportamento de um fluido em regiões diferente de pH. Σ é a densidade de carga na superfície. Onde, SOL é o fluido estável, FLOC são as partículas aglomeradas e PZC é o ponto de carga nula.....16
- Figura 1.6: Representação da dupla camada elétrica formada com a superfície de uma partícula. Onde, Particle é a partícula, adsorbed layer é a camada adsorvida, conterion são os contra-íons.....17
- Figura 1.7: Partícula magnética coberta por moléculas orgânicas. Onde, tail é a cauda e adsorbed polar hear é a cabeça polar ligada.....18
- Figura 1.8: Estruturas do ácido oléico (esquerda), ácido cítrico (centro) e ADMS (direita).....19
- Figura 1.9: (a) Interação eletrostática entre partícula e molécula de cobertura; (b) ligação entre grupo carboxila da molécula e grupos da superfície da partícula.....20
- Figura 1.10: (A) Representação da bicamada; (B) bicamada carregada; (C) bicamada neutra.....21
- Figura 1.11: Representação do arranjo do cristal e da difração de raios-X em átomos do mesmo.....24
- Figura 2.1: Estrutura do ADMS.....38
- Figura 3.1: Difratogramas das amostras (a) MHVAMS5, (b) MHVAPS6.....43

Figura 3.2: Difrátogramas das amostras (a) MHVC1/4, (b) MHVT60-D.....	44
Figura 3.3: Difrátogramas das amostras (a) MHVC2xC, (b) MHVT90-D.....	45
Figura 3.4: Difrátogramas da amostra MHVTTA.....	46
Figura 3.5: Espectros de IV da amostra MHVTTA.....	48
Figura 3.6: Espectros de IV das amostras (a) MHVT60-D, (b) MHVT90-D.....	49
Figura 3.7: Espectros de IV das amostras (a) MHVAMS5, (b) MHVAPS6.....	50
Figura 3.8: Espectros de IV das amostras (a) MHVC1/4 e (b) MHVC2xC.....	51
Figura 3.9: Medidas dos potenciais Zeta em função do pH de cada fluido preparado.....	52
Figura 3.10: Histograma e micrografia do fluido MHVT90-D.....	53
Figura 3.11: Histograma e micrografia dos fluidos (a) MHVTTA, (b) MHVAPS6 e (c) MHVT60-D.....	54
Figura 3.12: Histograma e micrografia dos fluidos (a) MHVAMS5, (b) MHVC2xC e (c) MHVC1/4.....	55
Figura 3.13: DRX do fluido de magnetita MG90AM10.....	58
Figura 3.14: DRX dos fluidos de ferritas de gadolínio preparados (a)Gd0,1 e (b) Gd0,1OX.....	59
Figura 3.15: DRX dos fluidos de ferrita de gadolínio preparados (a)Gd0,5 e (b) Gd0,5OX.....	60
Figura 3.16: DRX da amostra Gd1NM.....	61
Figura 3.17: Espectro no IV da amostra MG90AM10.....	64
Figura 3.18: Espectros no IV das amostras (a) Gd0,1 e (b) Gd0,1OX.....	65
Figura 3.19: Espectros no IV das amostras (a) Gd0,5 e (b) Gd0,5OX.....	66
Figura 3.20: Espectros no IV da amostra Gd1NM.....	67
Figura 3.21: Medidas dos potenciais Zeta em função do pH de cada fluido preparado.....	69
Figura 3.22: Histograma e micrografia do fluido MG90AM10.....	71

Figura 3.23: Histograma e micrografia dos fluidos (a) Gd _{0,1} e (b) Gd _{0,1} OX.....	72
Figura 3.24: Histograma e micrografia dos fluidos (a) Gd _{0,5} e (b) Gd _{0,5} OX....	73
Figura 3.25: Espectros no IV dos fluidos biocompatíveis (a) Gd _{0,1} -DMSA; (b) Gd _{0,1} OX-DMSA.....	77
Figura 3.26: Espectros no IV dos fluidos biocompatíveis (a) Gd _{0,5} -DMSA; (b) Gd _{0,5} OX-DMSA.....	78
Figura 3.27: Espectros no IV dos fluidos biocompatíveis (a) MHVT90-D-DMSA e (b) MG90AM10-DMSA.....	79
Figura 3.28: Medidas dos potenciais Zeta em função do pH de cada fluido preparado.....	81

Capítulo 1 – Introdução

1.1 – Introdução

Os fluidos magnéticos despertaram o interesse de pesquisadores desde o seu surgimento, devido às diversas propriedades físico-químicas que eles exibem. Eles se tornaram importantes, do ponto de vista comercial e tecnológico, por causa da sua grande aplicabilidade em inúmeras áreas científicas e tecnológicas, em especial nas áreas biomédicas.

Os fluidos magnéticos são suspensões coloidais estáveis de partículas sólidas dispersas em um líquido carreador, que pode ser um solvente orgânico ou água, e por isso apresentam tanto a fluidez de um líquido como respondem à ação de um campo magnético quando submetidos a eles¹.

Para se obter partículas magnéticas suspensas em um fluido (colóide) deve-se atender a um aspecto físico importante: a atração entre as partículas no fluido deve ser menor que a repulsão entre elas. Só assim consegue-se preparar um fluido magnético estável.

Em um fluido magnético sem a aplicação de um campo magnético externo, as forças de atração que promovem a aglomeração das partículas são principalmente as interações de dipolo magnéticas, as forças de van der Waals e a atração gravitacional. A força de atração total depende do diâmetro das partículas, enquanto que uma das causas da repulsão entre as partículas ocorre pelo movimento Browniano originado da agitação térmica das mesmas^{2,3}. Contudo, se depender somente do movimento Browniano das partículas para manter o fluido estável, não se conseguiria produzi-los em temperatura ambiente, já que a força de atração total depende dos diâmetros das partículas, logo, os fluidos magnéticos estabilizados nessas condições não seriam capazes de serem utilizados em aplicações biomédicas.

Para evitar a dependência da estabilização do fluido em função do diâmetro da partícula induz-se a repulsão das mesmas. Isto pode ser feito de duas formas: pela formação de uma dupla camada elétrica tendo uma repulsão eletrostática entre as partículas, formando-se assim os fluidos iônicos, ou pela

cobertura das partículas com compostos que irão se repelir devido à repulsão estérica entre elas, formando os fluidos surfactados (tensoativos), que ao ajustarmos suas características, como o pH e a força iônica do meio no qual estão dispersas, o fluido magnético obtido poderá ter aplicações biomédicas, eles são denominados de fluidos magnéticos biocompatíveis.

As propriedades magnéticas das partículas são originadas devido à sua estrutura cristalina. O diâmetro das partículas não só é responsável pela estabilização do fluido (colóide), como também por parte das propriedades magnéticas que exibem.

Então devido a essas características, as partículas magnéticas apresentam um comportamento superparamagnético, ou seja, reagem fortemente a um campo magnético aplicado sobre elas.

Somente o fato dos fluidos magnéticos reagirem a um campo magnético e serem fluidos, já os torna bem interessantes para aplicações tecnológicas. Dessa maneira, nas seções seguintes serão abordadas as características que fazem de uma suspensão coloidal estável um fluido magnético, bem como os meios de se obtê-los (seção 1.3.3) e estabilizá-los (seção 1.4.1). As aplicações também serão comentadas na seção 1.4.2 desse trabalho.

1.2 – Comportamento magnético dos materiais

O comportamento magnético de materiais é devido ao fato de que seus constituintes apresentam momentos magnéticos que se originam do movimento das cargas elétricas contidas nos átomos. Em sua maioria são os elétrons que se movimentam nos átomos, logo os movimentos dos elétrons, tanto ao redor de cada núcleo quanto em seu próprio eixo (spin), originam os momentos magnéticos em um material^{4,5}.

Por exemplo, em um material que é susceptível à aplicação de um campo magnético externo, quando esse campo é aplicado sobre ele, ocorre um alinhamento dos seus momentos magnéticos, então o material adquire magnetização. A forma da magnetização vai depender da característica magnética que esse material exhibe.

A magnetização de um material é devido à susceptibilidade magnética do mesmo, sendo que susceptibilidade magnética é o parâmetro que mede a resposta de um material a um campo magnético aplicado, logo comparando dois materiais de valores de susceptibilidade magnética diferentes, o material que apresentar maior valor de susceptibilidade magnética terá maior magnetização em um mesmo campo magnético aplicado.

Logo, devido à organização dos momentos magnéticos têm-se materiais com diversas propriedades magnéticas. Em um material que os momentos magnéticos de todos os seus átomos estão ordenados paralelamente entre si o material apresentará magnetização espontânea, ou seja, há a formação de um domínio magnético espontâneo, e este é denominado de ferromagnético (figura 1.1 (b)).

Existem materiais em que parte de seus momentos magnéticos estão alinhados antiparalelamente à outra parte de forma desigual, o que provoca um momento magnético total em um sentido com módulo menor do que a soma dos módulos de todos os momentos. Por isso, esse material exibe uma magnetização espontânea (domínio magnético), mas com menor intensidade do que a dos materiais ferromagnéticos. Tais materiais são denominados materiais ferrimagnéticos (figura 1.1 (d)).

Há também materiais que apresentam momentos magnéticos bem organizados em uma mesma direção, mas o alinhamento dos seus momentos magnéticos provoca um momento magnético total de módulo igual à zero (momentos alinhados antiparalelamente entre si) e por isso o material não apresenta magnetização nem mesmo quando um campo magnético externo é aplicado sobre ele. Estes materiais são chamados de materiais antiferromagnéticos (figura 1.1 (c)).

Existem materiais que não exibem magnetização espontânea, pois seus momentos magnéticos não se apresentam alinhados, mas sim desordenados. Contudo, com aplicação de um campo magnético externo, há uma magnetização do material devido ao alinhamento de parte de seus momentos magnéticos e dependendo da direção desse alinhamento, esses materiais são chamados de diamagnéticos e paramagnéticos (figura 1.1 (a)).

Nos materiais diamagnéticos, o alinhamento dos seus momentos é antiparalelo ao campo magnético aplicado e por isso eles exibem uma magnetização de intensidade baixa e contrária ao campo aplicado.

Já nos materiais paramagnéticos, o alinhamento dos seus momentos é paralelo ao campo magnético aplicado e por isso exibem uma magnetização de intensidade baixa e paralela ao campo aplicado.

Logo, existem materiais ferromagnéticos, ferrimagnéticos, antiferromagnéticos, diamagnéticos e paramagnéticos. Na figura 1.1 apresentamos os arranjos dos momentos magnéticos nestes materiais.

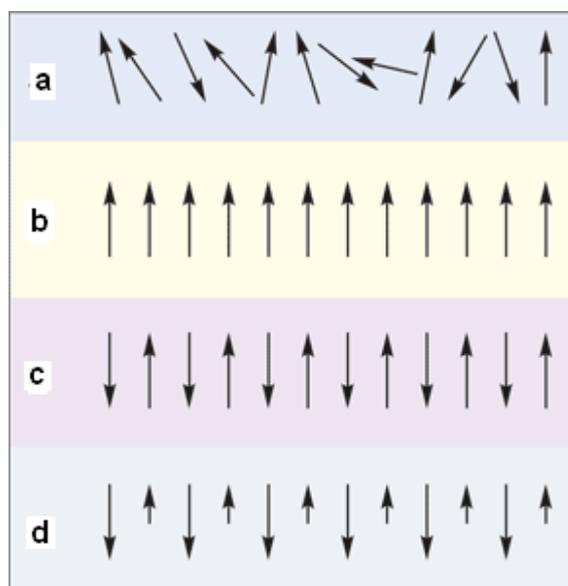


Figura 1.1: Arranjos dos momentos magnéticos em materiais (a) representa um material paramagnéticos quando o campo magnético aplicado H é \uparrow ; (a) representa um material diamagnético quando o campo aplicado é $H \downarrow$; (b) material ferromagnético; (c) material antiferromagnético e (d) material ferrimagnético⁶.

Uma característica dos materiais ferro- e ferrimagnéticos é que acima da temperatura de Curie, eles perdem sua magnetização espontânea e se comportam como materiais paramagnéticos. Os materiais antiferromagnéticos acima da temperatura de Néel também apresentam comportamento paramagnético. Nestas temperaturas os átomos estão vibrando muito intensamente de forma que ocorre a desorganização dos momentos magnéticos, resultando em um momento magnético líquido igual a zero, mas

que são capazes de se alinharem paralelamente a um campo magnético externo aplicado sobre eles.

Além destes tipos de comportamentos magnéticos ocorre também o comportamento superparamagnético que é característico das nanopartículas que constituem os fluidos magnéticos, e será explicado na próxima seção.

1.3 – As nanopartículas magnéticas

Como foi dito, as propriedades magnéticas dependem tanto do diâmetro como da estrutura cristalina das partículas, mas antes de se falar sobre as partículas deve-se elucidar alguns conceitos.

No caso das nanopartículas magnéticas, a aplicação de um campo magnético externo sobre elas faz com que os seus momentos magnéticos se alinhem na mesma direção e sentido do campo, assim o material adquire magnetização paralela ao campo aplicado.

1.3.1 – Estrutura cristalina

As partículas magnéticas estudadas são ferritas e em sua maioria apresentam estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio. Há ferritas que apresentam outras estruturas, como a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que apresenta uma estrutura cúbica do tipo perovskita⁷. Neste trabalho os materiais têm estrutura do tipo espinélio que é a estrutura característica da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e da magnetita (Fe_3O_4).

A estrutura de espinélio é mostrada na figura 1.2. Na célula unitária dessa estrutura há 32 íons oxigênio que estão compactados em uma rede cúbica de face centrada, formando-se 32 sítios de simetria octaédrica (B) e 64 sítios de simetria tetraédrica (A), onde os íons oxigênio estão nos vértices dos octaedros e dos tetraedros formados nestes sítios⁷.

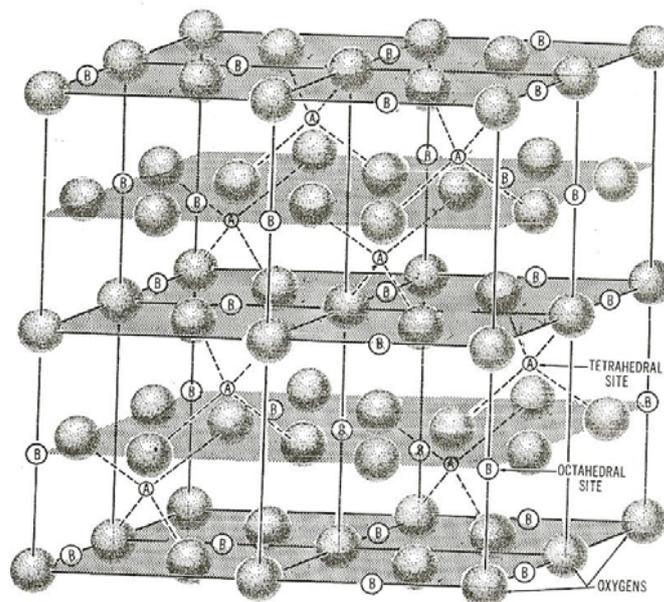
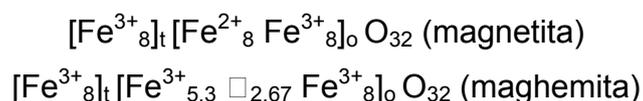


Figura 1.2: Estrutura do tipo espinélio, onde os sítios tetraédricos são representados por A e os octaédricos por B formados pelo empacotamento de íons oxigênio⁷.

Contudo, somente parte destes sítios é ocupada e no caso da magnetita (Fe_3O_4), que é formada por íons de Fe^{2+} , Fe^{3+} e O^{2-} , ela apresenta uma estrutura do tipo espinélio invertido o que significa que somente 8 sítios A são ocupados pelos cátions Fe^{3+} e 16 sítios B ocupados por 8 cátions Fe^{3+} e 8 cátions Fe^{2+} (figura 1.3). Há também estrutura do tipo espinélio normal, onde os 8 sítios tetraédricos são ocupados pelos cátions divalentes e os 16 sítios octaédricos são ocupados pelos cátions trivalentes.

A estrutura da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é do tipo espinélio invertido como o da magnetita, sua célula unitária apresenta 2,67 vacâncias nos sítios octaédricos⁸. A seguir, são mostrados as representações cristalográficas da magnetita e da maghemita, respectivamente.



Onde, t = sítios tetraédricos, o = sítios octaédricos e \square = vacância.

1.3.2 – Propriedade magnética das nanopartículas: superparamagnetismo.

Anteriormente, disse-se que as partículas magnéticas apresentam comportamento superparamagnético e isso significa que elas são fortemente atraídas por um campo magnético.

Explicou-se como ocorre o fenômeno de paramagnetismo que é parecido com o fenômeno de superparamagnetismo observado nas nanopartículas magnéticas, mas no superparamagnetismo a magnetização da nanopartícula é bem mais intensa devido ao fato da nanopartícula ser um monodomínio magnético (figura 1.3).

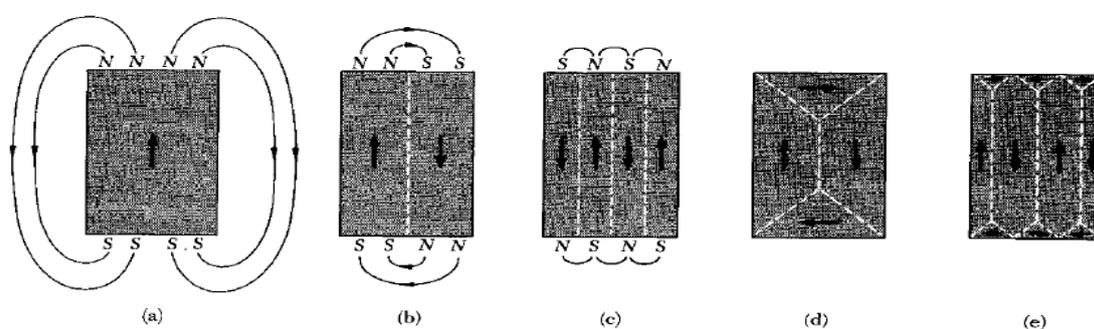


Figura 1.3: Representação de (a) partícula com um domínio (monodomínio) magnético; (b) e (c) partículas com mais de um domínio (multidomínio) magnético; (d) e (e) cristais com multidomínios; as linhas pontilhadas representam as paredes de Bloch⁹.

Simplificando, isso significa que o diâmetro das partículas é pequeno o suficiente para que não ocorra a formação de paredes que separam domínios (paredes de Bloch), dessa forma os momentos magnéticos de uma partícula de monodomínio apresentam-se em uma única direção, então cada nanopartícula poder ser tratada como um único momento com magnetização espontânea (figura 1.4). Esse diâmetro máximo para a formação de partículas de monodomínios é chamado de diâmetro crítico (D_{crit}) e de acordo com Frenkel e Dorfman¹⁰, para nanopartículas em geral, esse diâmetro está próximo de 15 nm, então abaixo de 15 nm as partículas são monodomínios magnéticos.

Essa visão vale ao analisar uma única partícula, mas quando se considera um fluido ou um conjunto de partículas, por exemplo, não nota magnetização espontânea dos mesmos, isso ocorre já que as partículas estão dispersas e cada uma está com seu momento magnético apontando para uma direção randômica, comportamento análogo ao comportamento dos momentos

magnéticos em um material paramagnético. Logo, não há alinhamento sem campo externo, assim o momento total do fluido é igual a zero.

Macroscopicamente um fluido magnético seria tratado como um “líquido paramagnético”, ou seja, sem um campo magnético aplicado sobre ele seus momentos magnéticos estariam desordenados e ele não apresentaria magnetização. Contudo, com um campo magnético aplicado seus momentos se alinhariam paralelamente ao campo e uma magnetização seria observada.

Nota-se que a magnetização em um fluido magnético é muito maior do que de um “líquido paramagnético”, pois cada nanopartícula pode ser considerada como se fosse um momento magnético do fluido, já que cada uma é um monodomínio magnético composto pela soma dos momentos gerados por cada átomo que o constitui, então esses momentos formam um momento líquido em uma direção. Portanto, as partículas são como momentos magnéticos gigantes de um fluido, logo são bem maiores do que os momentos do líquido magnético, ocasionando uma magnetização bem maior.

A estrutura do tipo espinélio é a responsável pelo grande momento magnético das nanopartículas de monodomínio. No caso da magnetita (Fe_3O_4), a posição dos seus cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} é a responsável pela origem do momento magnético. Sabe-se que Fe^{2+} apresenta estrutura eletrônica com quatro elétrons desemparelhados (orbital de valência $3d^6$) e o Fe^{3+} apresenta estrutura eletrônica com cinco elétrons desemparelhados (orbital de valência $3d^5$) e de forma que cada elétron desemparelhado produz um momento magnético de intensidade $1\mu_B$ (magnéton de Bohr). E por um mecanismo de interação de supertroca (transferência de carga)¹¹, no qual um elétron do cátion é transferido para o íon oxigênio a que se liga simultaneamente com a transferência de um elétron do oxigênio para o cátion. Devido à posição dos sítios tetraédricos, os momentos magnéticos gerado pelos cátions nesses sítios apresentam-se em direções opostas em relação aos momentos magnéticos gerados pelos cátions dos sítios octaédricos. Dessa forma, para a maghemita e para a magnetita apresentamos na tabela 1.1 os momentos magnéticos de uma célula unitária de cada um deles.

Tabela 1.1: Momentos magnéticos totais das células unitárias de magnetita e maghemita, respectivamente.

Representação da célula	Sítios	Sítios	Momento magnético
-------------------------	--------	--------	-------------------

unitária	tetraédricos	octaédricos	total (μ_B)
$[\text{Fe}^{3+}_8]_t [\text{Fe}^{2+}_8 \text{Fe}^{3+}_8]_o \text{O}_{32}$ (magnetita)	$\uparrow 5 \mu_B \times 8 (\text{Fe}^{3+})$ $= \uparrow 40 \mu_B$	$\downarrow 4 \mu_B \times 8 (\text{Fe}^{2+}) +$ $\downarrow 5 \mu_B \times 8 (\text{Fe}^{3+}) =$ $\downarrow 72 \mu_B$	32
$[\text{Fe}^{3+}_8]_t [\text{Fe}^{3+}_{5,3} \square_{2,67} \text{Fe}^{3+}_8]_o \text{O}_{32}$ (maghemita)	$\uparrow 5 \mu_B \times 8 (\text{Fe}^{3+})$ $= \uparrow 40 \mu_B$	$\downarrow 5 \mu_B \times 13,3 (\text{Fe}^{3+})$ $= \downarrow 66,5 \mu_B$	26,5

1.3.3 – Métodos de síntese

Até o início da década de 70, as nanopartículas magnéticas eram obtidas por meio de moagem dos compostos naturais² com o uso de tensoativos para facilitar a quebra dos materiais, mas as desvantagens como o tempo necessário para se obter as partículas que dependendo do diâmetro da partícula desejado seriam necessárias mais de 1000 horas e os diâmetros obtidos não tão pequenos (da ordem de 50 nm) inviabilizaram o processo.

Atualmente existem vários métodos de síntese química que são empregados na obtenção de nanopartículas magnéticas. Por exemplo, o método de pirólise por spray¹³, pirólise por laser¹⁴, sonoquímico¹⁵, há também os métodos de microemulsão¹⁶, o de polialcoois¹⁷, o de decomposição por alta temperatura de precursores orgânicos¹⁸ e a coprecipitação²⁰.

Detalharemos o método de coprecipitação por se tratar do método usado na síntese das nanopartículas deste trabalho.

1.3.3.1 – Método da coprecipitação

Escolhemos o método de coprecipitação para a preparação das nanopartículas magnéticas desse trabalho, pois ele requer uma aparelhagem simples que se resume a béqueres, placas de aquecimento, agitador, termômetro, balança e proveta, além de que seu custo é relativamente baixo, relativamente rápido (cerca de 1 hora para se preparar as nanopartículas) e de baixo custo energético, já que o aquecimento não passa de 100°C (ponto de ebulição da água) e a agitação é realizada durante 30 minutos. Outro fator que

nos levou à escolha desse método é a alta qualidade das nanopartículas obtidas, que apresentam uniformidade na forma, com boa cristalinidade (picos do difratograma com boa resolução), fácil controle de tamanho e pouca dispersão em relação ao diâmetro das mesmas.

Esse método consiste na precipitação alcalina de quantidades estequiométricas de íons metálicos solubilizados no solvente (água). Ele foi primeiramente descrito por Khalafala et al¹⁹ em 1973 que precipitou cátions de Fe^{2+} e Fe^{3+} com hidróxido de potássio aquecendo-os até 100°C para obter magnetita. Massart²⁰ em 1981 realizou a síntese da magnetita, pelo mesmo método, mas dessa vez usando hidróxido de amônio e sem aquecer o sistema obtendo bons resultados.

A reação global da síntese de magnetita pelo método da coprecipitação pode ser mostrada como:



Contudo, essa síntese não acontece em uma só etapa. Primeiro ocorre à coordenação de moléculas de água pelos cátions metálicos, de forma genérica tem-se um composto de coordenação $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+}$, os quais sofrem sucessivas hidrólises formando compostos do tipo $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}(\text{OH})]^{(n-1)+}$ que dimerizam-se com a liberação de água formando espécies do tipo $[(\text{H}_2\text{O})_{x-1}\text{M}(\text{OH})_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}]^{(n-2)+}$, onde os oxigênios dos grupos OH formam pontes entre os metais (-OH-). Em seguida, as espécies hidrolisadas continuam a se associar condensando-se através das pontes ol (-OH-) e oxo (-O-) até que se forme uma estrutura mais bem definida em regiões aonde há ausência de prótons, finalmente dando origem às estruturas do tipo espinélio (haverá a formação de magnetita quando M for Fe^{2+} e Fe^{3+}). Esse tipo de reação é chamada de condensação hidrolítica²². A figura 1.4 mostra as etapas seguintes de formação das ligações oxigênio-metal que darão origem ao composto que apresenta uma estrutura do tipo espinélio.

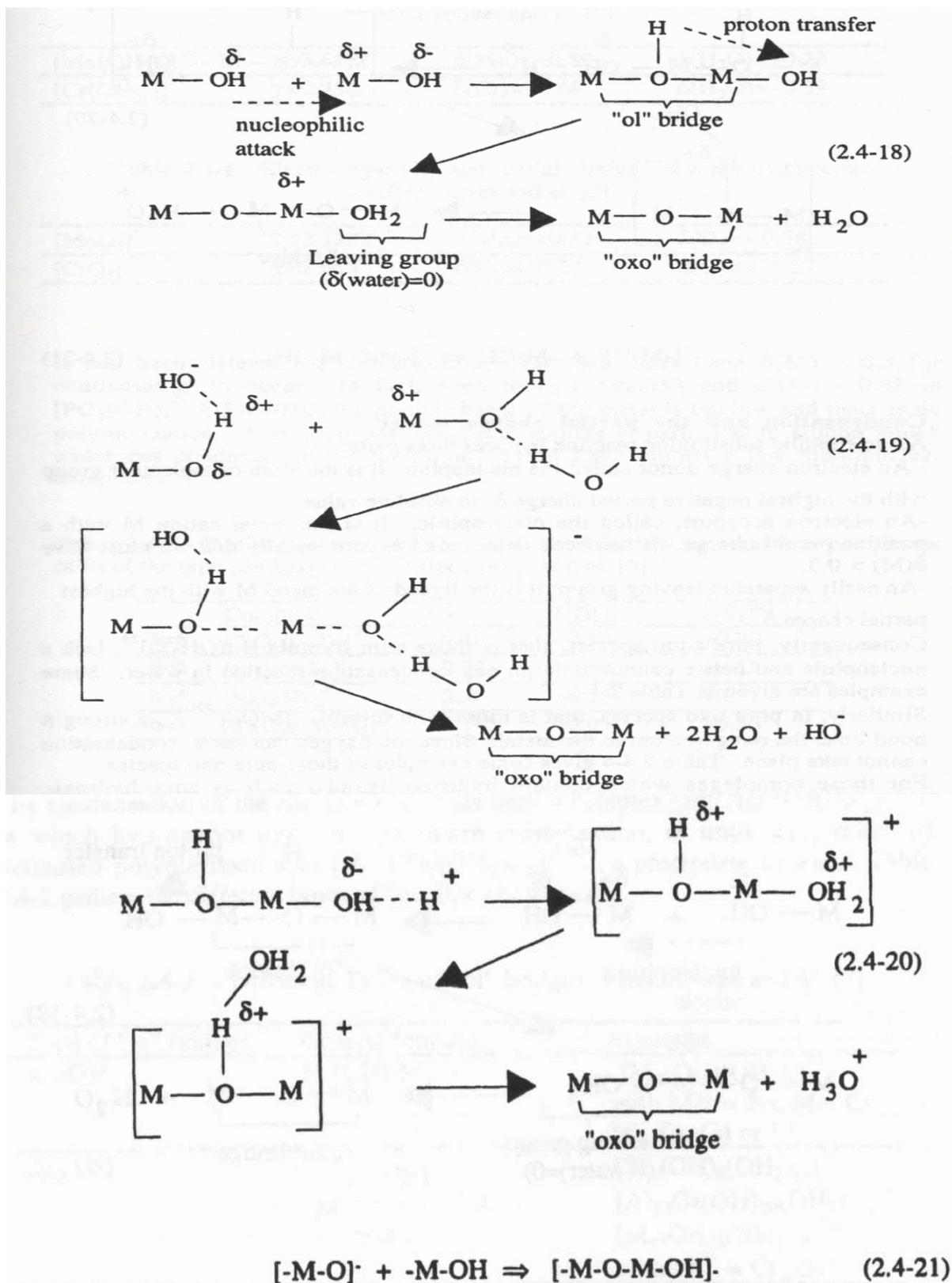


Figura 1.4: Esquema das etapas da condensação hidrolítica na formação das pontes -O- e -OH.²³

Os processos de nucleação (formação do núcleo do cristal) e crescimento do precipitado ocorrem simultaneamente ao processo de

condensação hidrolítica. Esses processos, mais precisamente a velocidade em que eles ocorrem, são as etapas determinantes do diâmetro das nanopartículas, ou seja, com uma velocidade de nucleação alta e a de crescimento baixa, obtém-se uma grande quantidade de partículas com dimensões pequenas, se ocorrer o contrário as dimensões das partículas são maiores e a quantidade delas será menor.

A velocidade de nucleação é regida pelo nível de supersaturação dos reagentes e a velocidade de crescimento é regida pela difusão dos reagentes até a semente do cristal. Portanto os parâmetros como: concentração de reagentes, velocidade de agitação, temperatura e velocidade de adição da base, são fatores decisivos para se controlar o crescimento do cristal (nanopartícula)²³.

Desta maneira, se a velocidade de agitação for grande o nível de supersaturação na região aumentará e as partículas terão maior tendência a formar as sementes. Contudo, se essa velocidade for muito grande ela irá aumentar a difusão dos íons para a semente podendo-se assim ter um crescimento cristalino em taxas maiores do que ao de nucleação, podendo obter uma pequena quantidade de cristais grandes, o que muitas vezes não é este o desejado.

O análogo, a velocidade de agitação, pode ser aplicado à temperatura, pois quanto maior for a temperatura maior será a velocidade de difusão dos íons, logo a taxa de crescimento do cristal será elevada, mas em determinados valores de temperatura pode-se ter uma sobreposição da taxa de nucleação sobre a taxa de crescimento. O mesmo acontece tanto para a concentração dos reagentes quanto para a velocidade de adição da base. Assim, todos esses parâmetros devem ser devidamente estudados e fixados a fim de se obter nanopartículas de diâmetros reprodutíveis.

Na síntese de nanopartículas o objetivo é obter partículas nem muito grandes (devido às paredes de Bloch) e nem muito pequenas (partículas muito pequenas são fracamente atraídas por um campo magnético aplicado) o ideal é que elas tenham diâmetros na faixa dos 10 nm²⁴.

1.4 – Fluidos magnéticos

Como foi dito anteriormente, fluidos magnéticos são suspensões coloidais estáveis de partículas magnéticas suspensas em um líquido carreador e essas partículas magnéticas conferem ao líquido as propriedades magnéticas dos fluidos, podendo ser consideradas as peças principais do fluido magnético. Contudo, é o líquido carreador que determinará as propriedades de fluido dos líquidos magnéticos, como a viscosidade e a polaridade. E dependendo da aplicação essas propriedades serão tão importantes quanto à magnetização das partículas, portanto é muito importante fazer uma escolha adequada do carreador.

Neste trabalho, daremos ênfase em fluidos magnéticos biocompatíveis, logo a única escolha de líquido carreador é a água e como tal será considerada nas discussões a seguir.

1.4.1 – Estabilização dos fluidos

Para que um fluido magnético seja estável, suas partículas têm que se manter dispersas no líquido carreador e as forças de repulsão entre as partículas têm que ser maiores que as forças de atração.

É sabido que se pode obter um fluido estável simplesmente pelo controle do diâmetro das partículas e através do movimento Browniano (desordenado) consegue-se manter as partículas dispersas. Assim, as relações entre as forças de atração (inerentes das partículas dipolo-dipolo e van der Waals e as de origem por campos externos aplicados, magnética e gravitacional) e a de repulsão (movimento browniano promovido pela agitação térmica) podem ser analisadas em termos de suas energias, mostradas nas relações de energia a seguir².

Energia térmica = kT

Energia magnética = $\mu_0 M H V$

Energia gravitacional = $\Delta \rho V g L$

Energia dipolo-dipolo = $\mu_0 M^2 V / 12$ (partículas em contato)

Energia de van der Waals = $(-A/6) \{ [2/(l^2+4l)] + [2/(l+2)^2] + \ln[(l^2+4l)/(l+2)^2] \}$

Onde, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura medida em Kelvin, μ_0 é permeabilidade no vácuo, M é a magnetização da partícula, H é o campo magnético externo aplicado, V é o volume da partícula (considerada como esfera, então $V=\pi d^3/6$), $\Delta\rho$ é a densidade da partícula subtraída da densidade do fluido, g é a aceleração gravitacional, L é a elevação do campo gravitacional, A é a constante de Hamaker e l é a distância entre as partículas².

A origem dessas energias vem de fontes variadas, a energia térmica vem da temperatura do meio e ela promove o movimento desordenado das partículas no líquido (movimento Browniano). A energia magnética origina-se de um campo magnético externo aplicado que promove a atração das partículas e seu alinhamento paralelo ao campo aplicado. A energia gravitacional tem origem na atração gravitacional das partículas pelo campo gravitacional da Terra. A energia de interação dipolo-dipolo é gerada pela atração dos dipolos magnéticos permanentes que cada nanopartícula de monodomínio possui. A energia de van der Waals vem da atração dos dipolos induzidos nas partículas, estes ocorrem pela flutuação de cargas elétricas presentes nas mesmas.

Portanto, a razão entre a energia térmica e a somatória das energias magnética, gravitacional, dipolo-dipolo e de van der Waals tem que ser maior que 1 para fluidos estáveis.

De acordo com Rosensweig², a força de atração magnética sobrepõe a de atração gravitacional e o diâmetro das partículas deve ser menor que 8,1 nm para as partículas se manterem dispersas no líquido em se tratando da magnetita e com a aplicação de um campo magnético usual e à temperatura ambiente. E ainda de acordo com o autor, levando-se em conta somente a atração dipolo-dipolo, o diâmetro das partículas deve ser menor que 7,8 nm.

Analisando a relação da energia de van der Waals, observamos que partículas muito próximas têm grande energia de atração, então elas devem ser separadas de certa distância para que essa energia de atração seja minimizada, isso devido à dependência dessa energia com a distância, logo, com distâncias maiores a força diminuirá exponencialmente.

Então, sem o uso de mecanismos externos, a estabilização do fluido depende do diâmetro da partícula e da temperatura do meio. Contudo, essa

estabilização não é confiável, pois fica sujeita a variações na temperatura e limita muito o diâmetro máximo das partículas, assim têm-se outros meios de se estabilizar as partículas sem depender muito desses fatores, ao adicionar mais forças repulsivas entre as partículas.

Dessa forma, tem-se três meios de se adicionar forças repulsivas entre as partículas, pela repulsão eletrostática, pela repulsão estérica e por ambas ocorrendo simultaneamente. Esses mecanismos de repulsão serão comentados a seguir.

1.4.1.1 – Repulsão eletrostática

Este mecanismo de estabilização funciona devido à repulsão de cargas elétricas de mesmo sinal adicionadas a superfície das partículas. Os íons que foram adicionados formam uma dupla camada elétrica com as cargas da superfície o que forma uma camada elétrica intensa o suficiente para repelir outras partículas. Basicamente, a formação de uma camada elétrica na superfície das partículas impede a aproximação entre elas, devido à repulsão de cargas elétricas de mesmo sinal, evitando a sua agregação .

Sabe-se que as nanopartículas magnéticas são compostas por superfícies que tem a capacidade de se ligar ou liberar íons H^+ dependendo do pH. No caso, da maghemita e da magnetita, essas superfícies são compostas por grupos Fe-O, que são os responsáveis pela ligação com os cátions H^+ . Dependendo do valor do pH esses grupos se apresentarão da seguinte forma:

- Fe-OH, quando o valor do pH do meio foi igual ao valor do ponto de carga nula;
- Fe-O⁻, quando o valor do pH do meio foi maior que o valor do ponto de carga nula;
- Fe-OH₂⁺, quando o valor do pH do meio foi menor que o valor do ponto de carga nula;

Esse ponto de carga nula (PCN) é o valor de pH quando a carga líquida total da superfície é igual a zero, já o ponto isoelétrico (PI) é o valor de pH que

a mobilidade da partícula é igual a zero, ou seja o potencial Zeta (ξ) é zero, mas para efeitos práticos esses dois pontos são considerados similares²³.

Como mostrado à direita da figura 1.5, as partículas flocularão em pH igual ou muito próximo do valor do ponto isoelétrico, devido a nenhuma ou a baixa densidade de carga (Σ) na superfície da partícula, cargas estas que evitam a aglomeração das mesmas pelo mecanismo já citado. Em pH consideravelmente maiores ou menores que o PI, as partículas terão a tendência a se manterem estáveis no líquido carreador, já que a densidade de carga (Σ) na superfície da partícula é grande o suficiente para que as partículas se repilam.

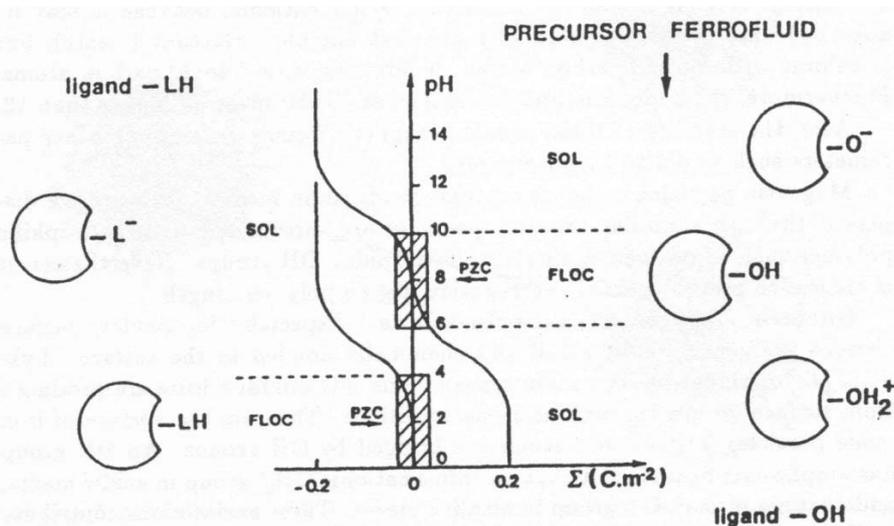


Figura 1.5: Esquema que representa o comportamento de um fluido em regiões diferentes de pH. Σ é a densidade de carga na superfície¹. Onde, SOL é o fluido estável, FLOC são as partículas aglomeradas e PZC é o ponto de carga nula.

Contudo, não basta simplesmente ajustar o pH para valores distantes do PI, deve-se ter contra-íons adequados à formação de uma dupla camada elétrica e só assim obteremos uma superfície carregada a ponto de promover a repulsão entre as partículas. Desta forma, contra-íons pequenos (como o NH_4^+ em meio alcalino) não são bons contra-íons para a formação da dupla camada elétrica. pois eles são altamente polarizados e com isso se ligariam fortemente à superfície da partícula e devido à compensação de cargas diminuiria a densidade de carga na superfície e assim induziria a floculação²⁵.

Os contra-íons de baixa polarização são ideais para a formação de dupla camada elétrica. Em meio alcalino deve-se usar cátions em virtude da presença de carga negativa na superfície das partículas e o íon tetrametilamônio $[N(CH_3)_4^+]$ é um bom contra-íon devido à menor polarização comparada com o íon amônio (mesma carga, mas bem maior) ²⁶.

Já em meio ácido, a carga superficial é positiva então os contra-íons devem ser ânions (carga negativa) de forma que a regra da polarização para cátions se mantém, então ânions como sulfato (SO_4^-) e fosfato (PO_4^-) são contra-íons inadequados pois são muito polarizados, mas os íons nitrato (NO_3^-) e perclorato (ClO_4^-) são ótimos contra-íons para formar a dupla camada elétrica e assim evitar a aglomeração das partículas e por conseqüência manter o fluido estável. A figura 1.6 mostra essa dupla camada elétrica.

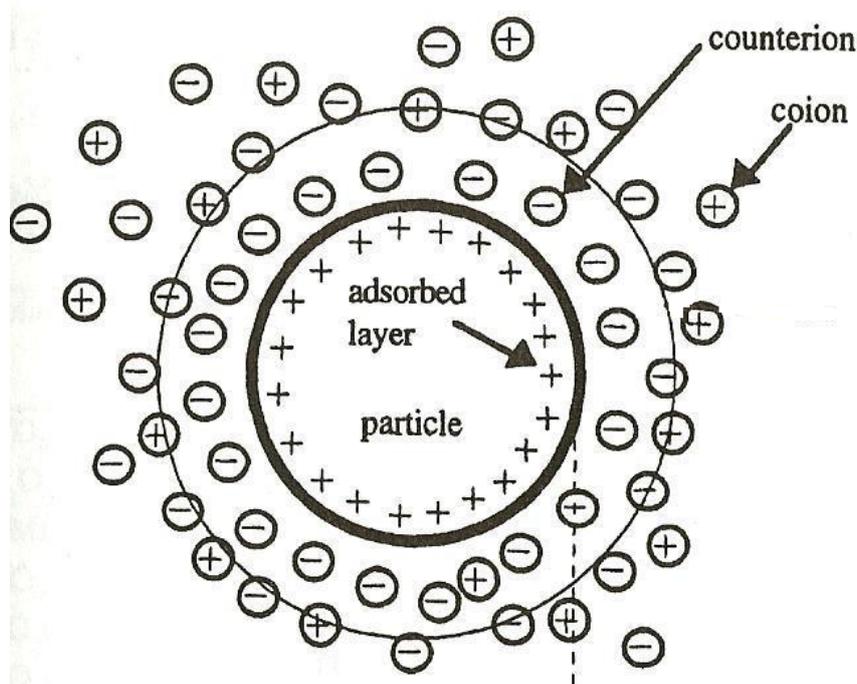


Figura 1.6: Representação da dupla camada elétrica formada com a superfície de uma partícula ²³. Onde, Particle é a partícula, adsorbed layer é a camada adsorvida, conterion são os contra-íons.

Esse tipo de mecanismo de estabilização é muito útil para se obter fluidos magnéticos estáveis, contudo, consegue-se obter somente fluidos iônicos, ou seja, sua estabilização fica em pH muito distantes de pHs fisiológicos (7,2 - 7,6) o que não os torna úteis para aplicações biológicas. Outro ponto, é que o líquido carreador deve ser muito polar, sendo a água ideal

para esse propósito, então por esse método também não se consegue obter fluidos estáveis em líquido carreadores apolares.

1.4.1.2 – Repulsão Estérica

Esse método baseia-se em cobrir a superfície das partículas com uma molécula orgânica, de forma que parte dessa molécula forme uma espécie de escudo contra a aproximação de outra partícula. A figura 1.7 mostra como seria essa partícula coberta.

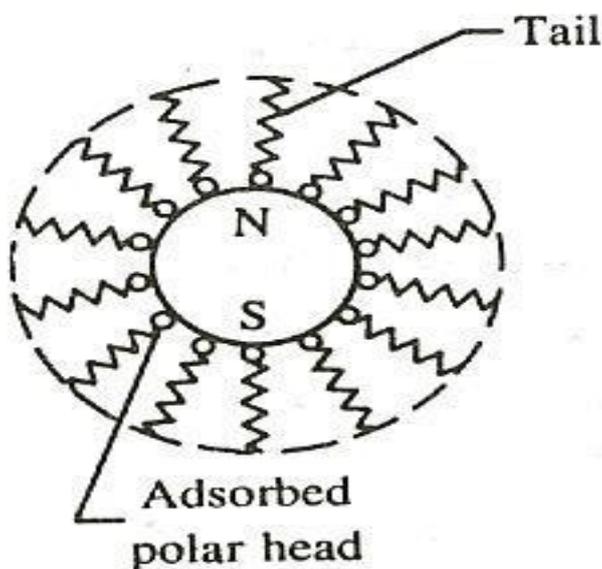


Figura 1.7: Partícula magnética coberta por moléculas orgânicas ². Onde, Tail é a cauda e adsorbed polar head é a cabeça polar ligada.

Como se vê na figura 1.7, a molécula orgânica tem uma cabeça polar que interage com a superfície da partícula, fixando-se na mesma, e uma cauda, no caso, apolar grande que impede que outra partícula entre em contato com a superfície da primeira e se agreguem.

Contudo, há diversas moléculas com tipos de cabeças e caudas diferentes que são bastante usadas em estabilização de fluidos, sendo que, dependendo da aplicação dos mesmos escolhem-se moléculas diferentes para o cobrimento da partícula.

Por exemplo, se queremos um fluido magnético estável em solvente apolar, ou seja, partículas dispersas em um líquido carreador apolar, o ânion oleato, que é originado da desprotonação do ácido oléico (figura 1.8 à direita), serve bem de cobertura neste caso, já que sua grande cauda apolar de 17 carbonos torna a superfície da partícula extremamente apolar.

Em outros exemplos, as moléculas desprotonadas do ácido cítrico²⁷ (figura 1.8 no centro) ou o ácido meso-2,3-dimercaptossuccínico (ADMS) (figura 1.8 à esquerda) são boas coberturas para se obter fluidos estáveis em solvente polar devido a suas caudas terem grupos polares que torna a superfície da partícula polar e com a vantagem de serem estáveis em pHs próximos de 7 (figura 1.5 à esquerda), o que significa que se o líquido carreador for a água, esses compostos permitem a preparação de fluidos biocompatíveis.

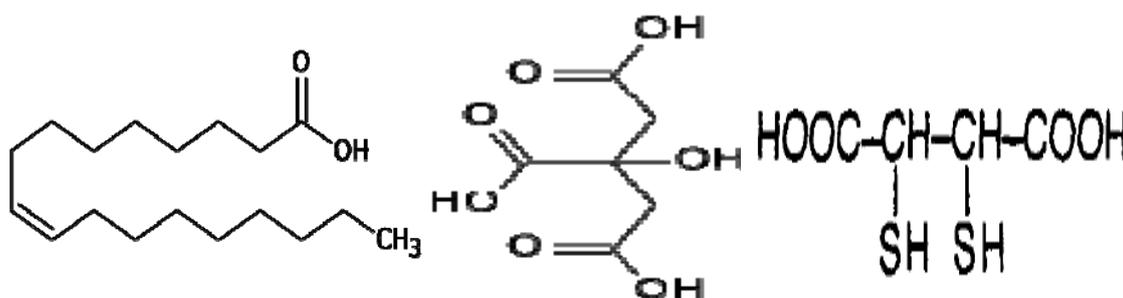


Figura 1.8: Estruturas do ácido oléico (esquerda), ácido cítrico (centro) e ADMS (direita)

Outro fator a ser considerado sobre as moléculas de cobertura é a cabeça polar que se liga à superfície da partícula. Dependendo da sua composição química a ligação com a superfície será por interação eletrostática ou por ligação de coordenação.

As moléculas, mostradas na figura 1.8, se ligam coordenadamente pelo grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$) que como se sabe é um bom grupo de coordenação para metais de transição, então o grupo carboxilato liga-se com os íons de ferro da superfície das partículas (figura 1.9a). Nota-se que essa ligação independe do pH, pois é uma ligação entre os grupos da cabeça e a superfície da partícula, mas em certos valores de pH ocorrerá a aglomeração das partículas em valores de pH próximos do PI, já em partículas cobertas esse valor é abaixo de 3, mas depende de qual composto usado (figura 1.5 á esquerda). Contudo,

em partículas aglomeradas, se o pH for ajustado para valores distantes do PI, as partículas voltarão a se dispersar no líquido.

O outro tipo de ligação é por interação eletrostática, que ocorre com grupos fosfato (ROPO_3^-) e grupos amônio quaternário (R_4N^+), por exemplo. Nestes a superfície da partícula deve estar carregada com carga de sinal oposto ao do grupo a fim de que ocorra a interação entre a superfície e a cabeça da molécula (figura 1.9b). Vê-se que esse tipo de ligação depende do pH, pois a carga da superfície muda com a mudança do pH (acima do PI carga negativa, abaixo carga positiva e no PI carga nula) e só ocorre em pHs onde a carga da superfície é oposta à da cabeça, em outros pH não há a interação e nem a estabilização do fluido²⁸.

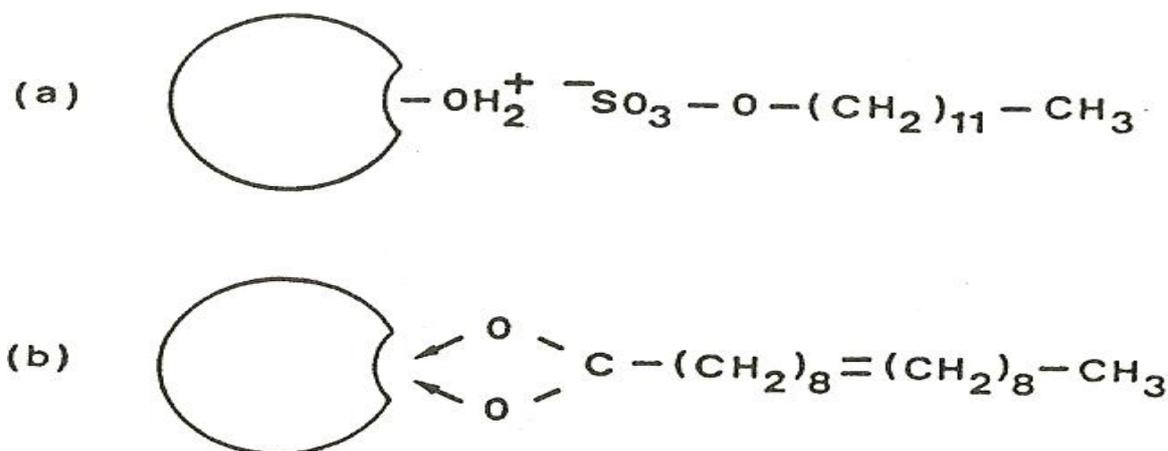


Figura 1.9: (a) Interação eletrostática entre partícula e molécula de cobertura; (b) ligação entre grupo carboxila da molécula e grupos da superfície da partícula¹.

Há também a possibilidade de se formar duas camadas de moléculas na superfície da partícula. Pode-se, por exemplo, fazer uma primeira camada de oleato e depois adicionar moléculas de *pluronic* que é um surfactante polimérico de cabeça neutra ($\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$) que apesar de não ser iônico é extremamente polar assim interage bem com a água. Dessa forma, fixa-se o oleato na superfície (monocamada) e uma segunda camada de *pluronic* com a calda apolar virada para a calda do apolar do oleato, formando uma cobertura de bicamada neutra²⁹ (figura 1.10A e C). Pode-se também colocar como segunda camada, outra molécula de oleato, formando uma bicamada carregada (figura 1.10A e B).

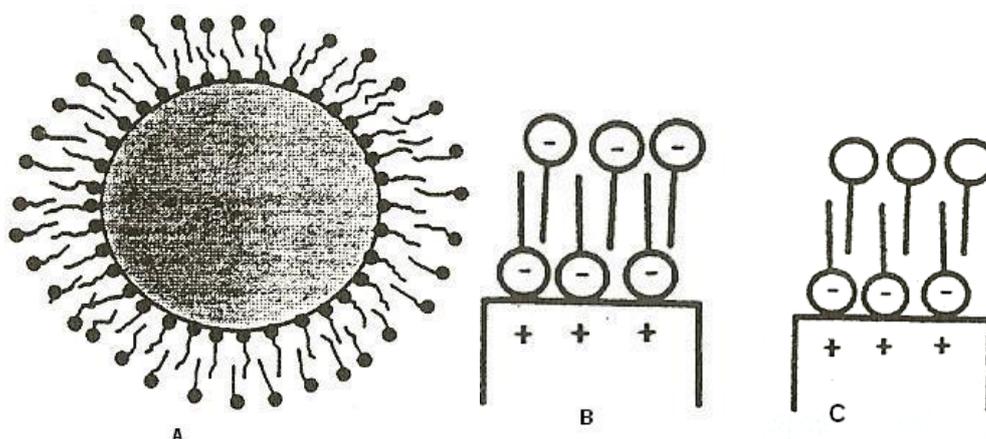


Figura 1.10: (A) Representação da bicamada; (B) bicamada carregada; (C) bicamada neutra.¹

Anteriormente falou-se em estabilização utilizando repulsão por efeito estérico e por eletrostático simultaneamente e esse tipo de estabilização é apresentado em fluidos cobertos por ADMS, citrato e também a bicamada de oxalato, já que em pHs onde os fluidos ficam estáveis ocorre a desprotonação dos grupos não ligados, deixando cargas elétricas em contato com o meio (líquido carreador), tendo desta maneira a proteção contra a agregação das partículas pelos dois métodos simultaneamente²⁹.

1.4.2 – Aplicações de fluidos magnéticos

Devido as suas propriedades magnéticas e de fluidos, essa classe de materiais tem encontrado diversas aplicações no mundo contemporâneo em áreas que variam de tecnologia, meio ambiente e medicina, entre outras.

Como os fluidos magnéticos têm muitas aplicações possíveis. Eles são utilizados, por exemplo:

- Na fabricação de dispositivos de resistência magnética, à medida que um campo magnético aplicado varia, também há a variação da resistência elétrica nos eletrodos^{30,31};
- Como barreira para líquido em eixos rotatórios que impede a entrada de líquido na junta desses eixos^{32,33};

- Em Displays óticos³⁴;
- Em processos termoconvectivos, onde os fluidos magnéticos resfriados são atraídos por um ímã permanente para uma região aquecida e quando se aquecem reduz-se sua magnetização e o fluido quente é deslocado por fluidos mais frios e assim criando um fluxo termoconvectivo³⁵;
- Em discos rígidos³⁶;
- Em testes de perícia para averiguar se os dados de uma fita magnética foram modificados^{37,38}.

Estes são somente alguns usos tecnológicos dos fluidos, mas há também uma classe de fluidos, os quais têm aplicações biológicas devido à sua estabilidade em ambientes de pH fisiológico e força iônica similar a do sangue, esses são os fluidos magnéticos biocompatíveis e eles apresentam diversas aplicações importantes, tanto no diagnóstico como na terapia de diferentes patologias.

Entre as aplicações para o tratamento de patologias, cita-se a magnetoforese que consiste no tratamento de doenças pela separação de células doentes com a aplicação de um campo magnético³⁹. Isso é feito ao cobrir as nanopartículas magnéticas com compostos específicos na atuação de determinadas células e com a internalização das partículas pelas células, consegue-se retirar essas células doentes do corpo com a aplicação de um campo magnético.

Há também a magnetohipertermia, destinada à terapia do câncer, que consiste em internalizar as partículas magnéticas em células cancerosas, com o uso de compostos de atuação específicos. Em seguida aplica-se um campo magnético alternado de forma que as partículas vibrem produzindo o calor que é dissipado no interior da célula promovendo a morte das mesmas^{40,79}. A grande vantagem desse método é que se consegue destruir as células cancerosas sem afetar as células saudáveis de áreas vizinhas ao tumor^{80,81}.

Outro emprego dos fluidos é na vetorização de fármacos, que consiste em adicionar os fármacos na partícula e levá-los até o local onde está a doença pela aplicação de um campo magnético na região. Beata et al (2007)⁴¹ utilizou essa técnica para tratar células cancerosas cerebrais pela aplicação de um campo magnético na região doente do cérebro a fim de direcionar as partículas

magnéticas e o fármaco para aquela região específica. A grande vantagem desse é que com o maior direcionamento específico do fármaco utiliza-se menos fármaco para obter-se o efeito desejado e com isso diminui-se os custos do tratamento e os efeitos colaterais.

Em relação às utilizações das partículas magnéticas para o diagnóstico e terapia de diferentes doenças, citamos o seu uso como agentes de contrastes de imagens de ressonância magnética nuclear. Elas são usadas para aumentar o contraste da imagem entre tecidos doentes e saudáveis e para indicar como está o funcionamento dos órgãos e o fluxo de sangue⁴². Esse aumento no contraste é devido à interação das partículas magnéticas com os prótons do solvente que o circunda e com a aplicação do campo magnético há um aumento nos tempos de relaxamento dos dipolos magnéticos provocando assim um contraste nas imagens na área próxima ao fluido em relação às outras áreas⁴³.

1.5 – Métodos de caracterização das partículas magnéticas

Com diferentes técnicas de caracterização consegue-se informações específicas de compostos e assim pode-se comprovar a identidade das partículas sintetizadas que compõem o fluido magnético.

Para as partículas magnéticas estudadas neste trabalho queremos obter informações sobre a sua estrutura cristalina e isso é possível utilizando a difração de raios X e com a espectroscopia na região do infravermelho (IV). Também, há a necessidade de se observar o comportamento dessas partículas dispersas em um líquido e através da medida do ponto isoelétrico obtêm-se boas informações. Através da microscopia eletrônica de transmissão (MET) tem-se as medidas de diâmetro médio, polidispersão e formato das partículas. Essas técnicas são indicadas para o estudo das propriedades das partículas magnéticas.

Assim, serão brevemente discutidos os métodos de caracterização anteriormente mencionados.

Como os cristais exibem vários planos cristalográficos e cada um é identificado com seu índice de Miller (hkl) específico e planos iguais de um cristal estão alinhados paralelamente entre si, isso significa que nesse ângulo de incidência todos os raios estão sendo difratados por um plano (hkl) específico do cristal. Assim, consegue-se identificar os planos pelo ângulo da raios X incidente.

Dessa forma, foi estabelecida a relação dos ângulos difratados (iguais ao de incidência mostrado na figura 1.10) com a distância interplanar dos planos pertencentes a esse índice de Miller pela equação (1.1):

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (1.1)$$

Essa equação é chamada de equação de Bragg, onde n é um número inteiro diferente de zero que se refere às ordens de difração em um mesmo plano, λ é o comprimento de onda do raios X incidente, d é a distância interplanar dos planos (hkl), também representado com d_{hkl} , e θ é o ângulo de difração do raios X.

O ângulo θ depende das distâncias interplanares (d_{hkl}) e essas distâncias dependem das dimensões da estrutura, logo os ângulos difratados são característicos de uma estrutura cristalina. Por isso pode-se identificar um cristal pela análise do seu difratograma de raios X.

Em se tratando da estrutura do tipo espinélio, por ser uma estrutura do sistema cúbico, sua célula unitária apresenta tamanho igual nas três dimensões, ou seja, altura, largura e profundidade têm o mesmo valor, chamado de parâmetro de rede a, e os ângulos entre os lados adjacentes da célula são iguais a 90°, assim a relação entre as distâncias interplanares, os índices de Miller para um plano e o parâmetro de rede a do cristal é dada pela equação (1.2):

$$d_{hkl} = \frac{a_{001}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1.2)$$

Com isso, podemos além de identificar a estrutura cristalina, obter os parâmetros de rede do cristal e identificar quais ângulos são característicos dos planos do cristal.

Uma característica dos difratogramas de raios X obtidos de nanopartículas é o alargamento dos picos dos característicos de um plano. E através desse fenômeno, pode-se determinar o diâmetro médio das partículas utilizando-se a equação de Debye-Scherrer (1.3)⁴⁴:

$$D_m = \frac{0,9\lambda}{\Delta \cos(\theta)} \quad (1.3)$$

Onde D_m é o diâmetro médio, λ é o comprimento de onda do raios X, θ é o ângulo de difração do raios X de maior intensidade e Δ é $(L_{obs}^2 - L_{pad}^2)^{1/2}$ sendo que L_{obs} é a largura a meia altura do pico mais intenso observado, que corresponde ao pico do plano (311) das estruturas do tipo espinélio e L_{pad} é a largura a meia altura do pico mais intenso de um padrão, e normalmente utiliza-se o silício cristalino.

Assim, é possível a obtenção do diâmetro médio da partícula com a técnica do DRX, contudo, por esse método há erros relativos a essa medida em relação aos diâmetros obtido pela microscopia eletrônica de transmissão (MET)²⁴, já que a medida pelo DRX é influenciada pela cristalinidade da amostra, que alarga ou estreita os picos, e quanto menor a partícula maior será o efeito de alargamento do pico.

Logo, mostra-se que com o DRX pode-se identificar estruturas cristalinas de cristais pela análise dos seus ângulos de difração, obtendo-se também seus parâmetros de rede e consegue-se ter uma estimativa qualitativa da cristalinidade do cristal, já que quanto mais estreito o pico de difração mais cristalina é a amostra. Também se pode estimar o diâmetro médio da partícula que será comparado com a medida do diâmetro médio das partículas obtido pela técnica da MET.

1.5.2 – Espectroscopia na região do infravermelho

Esse método de caracterização baseia-se no comportamento que um feixe luminoso na região do infravermelho (IV) tem ao ser incidido em uma amostra. Esse feixe ao ser emitido é bem conhecido, ou seja, tem-se um controle preciso da intensidade e do comprimento de onda emitido, então quando ele incide na amostra parte de sua intensidade, em determinados comprimentos de onda, será absorvido e esse feixe final é então detectado. Em seguida obtemos uma curva de absorbância (intensidade relativa do feixe incidido que é absorvido) em função do comprimento, da frequência ou do número de onda⁴⁵.

As amostras são identificadas por essas absorções da radiação IV em comprimentos de onda específicos. Isso ocorre porque cada ligação química absorve comprimentos de onda que contem a energia necessária para que haja uma transição de um nível vibracional para outro de maior energia e no relaxamento (emissão da energia, ou seja, quando a energia da ligação volta para um estado de menor energia) a ligação vibra. Os tipos de vibrações, entre outras, são de estiramento e deformação angular.

Logo, cada ligação de um composto pode ser identificada pela correspondência entre os comprimentos de onda absorvidos e em quais comprimentos de onda uma ligação absorve.

Contudo, não é algo tão simples identificar as ligações em moléculas muito grandes (muitos átomos) ou com amostras que se apresentam como mistura de dois ou mais compostos, pois pode haver a sobreposição de bandas de absorção de ligações por bandas mais intensas ou haver a combinação de ligações.

Por isso, utiliza-se o conhecimento de simetria e teoria de grupos para estimar quais e quantos modos vibracionais um composto pode ter. Com esses conhecimentos pode-se calcular quantos modos vibracionais uma molécula terá e quantos são ativos no IV⁴⁶.

Em se tratando das partículas magnéticas, elas também terão essa especificidade ao absorverem radiação no IV. Como já foi dito, a estrutura das ferritas magnéticas é do tipo espinélio que exhibe o grupo espacial de $Fd3m$ (O_h^7). E com base nisso, elas apresentam os modos vibracionais⁴⁷:

$$A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 5T_{1u} + 2T_{2u}$$

Destes, somente são ativos no infravermelho 4 modos vibracionais T_{1u} ⁴⁸. No caso da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ela exhibe os modos nas regiões de 630, 576, 432 e 394 cm^{-1} ⁽⁴⁹⁾.

Por esse método, pode-se identificar os picos característicos das partículas e constatar se estão realmente cobertas por uma determinada molécula ou se há a presença de outros compostos diferentes na amostra. Por exemplo, em uma partícula que foi obtida pela secagem de um fluido com dupla camada elétrica usando os íons nitrato (NO_3^-) como contra-íon, em seu espectro no IV aparecerá um pico relativo à vibração da ligação N-O. Da mesma forma ocorreria com partículas cobertas com uma molécula orgânica pela ligação com o grupo carboxila da mesma, aparecendo as bandas vibracionais características das ligações desse grupo, assim como as outras ligações dos componentes da molécula.

Assim, vê-se que esse método é uma boa ferramenta para se identificar ferritas magnéticas e provar se estão cobertas e com o que tipo de moléculas.

1.5.3 – Medidas do Potencial Zeta (ξ)

Esse método baseia-se em medir o potencial Zeta (ξ) da superfície da partícula. Uma partícula que está em contato com um líquido, adquire uma carga elétrica em sua superfície e ela está em movimento em relação ao meio (líquido), em consequência o potencial Zeta é o potencial elétrico criado por essa carga elétrica superficial devido ao movimento da partícula no líquido.

Logo, o potencial Zeta ocorre quando as partículas estão suspensas em um líquido e em movimento. O equipamento usado para medir esse potencial é composto por uma célula onde há dois eletrodos localizados em suas extremidades. É nessa célula que um fluido bem diluído (quantidade bem pequena de partículas) fica acondicionado.

Aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos de forma que a suspensão (fluido) seja submetida a um campo elétrico E e dependendo da direção que as partículas seguirem obtém-se o sinal do potencial Zeta que será positivo se elas moverem-se na mesma direção do campo elétrico.

Pelo princípio de espalhamento da luz, forma-se franjas de interferência ao se incidir dois feixes luminosos de uma fonte laser de baixa potência perpendicularmente ao caminho (célula) onde está a suspensão de partículas. Assim, as partículas que estão se movimentando devido à aplicação do campo elétrico atravessam essas franjas luminosas e espalham a luz com uma intensidade que varia de acordo com uma frequência dependente da velocidade que a partícula se move em direção ao eletrodo. Essa luz espalhada é recolhida em um fotomultiplicador e é analisada para se obter um espectro de frequências, a partir do qual se calcula a distribuição da velocidade das partículas.

A mobilidade eletroforética (v) é definida como a razão da velocidade da partícula pelo campo elétrico aplicado, logo podemos calcular o potencial Zeta pela equação (1.4) de Helmholtz-Smoluchowski :

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (1.4)$$

Onde, η é viscosidade do líquido carreador (nos casos estudados é a água), ϵ_r é a constante dielétrica (da água) e ϵ_0 é permissividade do ar.

Os estudos de potencial Zeta dão informações a respeito da estabilidade de suspensões coloidais. Quando os potenciais Zeta são medidos em valores diferentes de pH, origina-se uma curva de potencial Zeta em função do pH. No ponto de intersecção da curva com a linha que representa $\xi = 0$, ou seja, mobilidade zero obtém-se o ponto isoelétrico que na prática é também o ponto de carga nula (PCN) ²³. Essa curva também é útil para avaliar a carga da superfície da partícula.

1.5.4 – Microscopia eletrônica de transmissão

O método de microscopia eletrônica de transmissão (MET) baseia-se em visualizar uma amostra por uma grande ampliação da imagem. Com o MET pode-se ampliar a imagem em até 1 milhão de vezes, conseguindo observar as nanopartículas, obtendo informações sobre a sua morfologia, bem como medindo os diâmetros das mesmas.

Essa grande capacidade de ampliação é devido à fonte luminosa que se usa, a qual se trata de feixes de elétrons de alta energia no vácuo que são obtidos pela aceleração dos mesmos por campos elétricos.

A MET diferencia-se da microscopia de luz pelo fato que na segunda a fonte de iluminação (luz) é refletida pelo material que se quer ver em lentes que captam essa luz que já é a imagem. Já na MET os feixes de elétrons passam pela amostra formando a imagem em uma tela abaixo da amostra. De certa forma, a MET funciona como um projetor de *slides*.

Quando se observa as microscopias eletrônicas de nanopartículas magnéticas, as partes escuras são as partículas, já que não passaram feixes de elétrons por elas, pois eles foram barrados por elas e as áreas claras são as áreas entre as partículas por onde o feixe de elétrons passa sem impedimentos.

Em medidas de MET obtém-se a imagem da amostra que é capturada por uma câmera que gera uma foto digital da imagem. Com a imagem e utilizando um software de captura de imagens, faz-se a medição dos diâmetros de um número grande de partículas, para depois construir um histograma de distribuição dos diâmetros. Em seguida, traça-se uma curva de distribuição desses diâmetros utilizando a distribuição log-normal $P(D)$ mostrada pela equação (1.4) abaixo:

$$P(D) = \frac{1}{D\sigma 4\pi^2} \exp \left[-\frac{(\ln D^2 - \ln D_{MED}^2)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.4)$$

Onde σ é o desvio padrão, D é o diâmetro de cada partícula medido, D_{MED} é o diâmetro médio da partícula⁵⁰.

Assim, consegue-se obter o diâmetro médio das nanopartículas, além do que pela análise do desvio padrão (σ) pode-se analisar a dispersão de diâmetros das mesmas, quanto menor for o σ menor é a polidispersão da amostra, além de se conseguir observar a morfologia das partículas⁵¹.

1.6 – Motivação e Objetivos deste Trabalho

Desde algum tempo, os fluidos paramagnéticos de gadolínio (III) são utilizados como agentes de contraste em imagens de ressonância magnética nuclear (RMN) obtendo-se imagens boas e bem visíveis⁵². Mais recentemente, nanofluidos de gadolínio cobertos com moléculas que atuam especificamente em certos órgão e tecidos estão sendo usados como agentes de contraste para RMN e as imagens obtidas são mais seletivas. Kobayahi et al⁵³ mostraram que se obtêm imagens com resoluções melhores utilizando nanopartículas com diâmetro da ordem de 9 nm.

O uso de ADMS como cobertura para partículas de fluidos magnéticos é muito interessante, pois com ele consegue-se obter partículas bastante estáveis em pH fisiológico e uma superfície com grupos de ligação para se adicionar fármacos à sua superfície.

Sestier et al (1998)⁵⁴ adicionaram à superfície das partículas de maghemita anticorpos através da ligação bissulfeto (S-S) de um grupo tiol (-SH) originado do ADMS com outro grupo tiol do SPDP que estava ligado no anticorpo. Fazendo isso, consegue-se nanopartículas com capacidade de serem internalizadas por células patológicas, as quais poderiam ser destruídas usando a técnica magnetohipertermia^{21,79,80} ou filtradas do organismo pela magnetoforese.

Finalmente, os objetivos deste trabalho foram concebidos devido à utilidade tanto do gadolínio e dos fluidos magnéticos como agentes de contraste para RMN, como na grande aplicabilidade de fluidos com partículas cobertas por ADMS. Assim, nesse trabalho objetivamos:

- 1- Sintetizar partículas magnéticas substituindo íons de ferro(III) por gadolínio(III) a fim de se obter agentes de contraste para RMN que tem uma melhor atuação pela possível combinação das propriedades do gadolínio com as propriedades de nanopartículas magnéticas que são conhecidas como bons agentes de contraste.
- 2- Sintetizar essas ferritas de gadolínio pelo método menos dispendioso e simples que se conhece para produzir nanopartículas magnéticas: o método da coprecipitação. É fato que já existem ferritas no qual se substituiu parte dos íons ferro(III) por Gd(III), mas são apenas em quantidades que se caracteriza dopagem e em condições atmosféricas bem controladas⁵⁵ ou em ferritas de cobalto⁵⁶. Queremos verificar se é possível fazer essa substituição em quantidades elevadas e que não haja a necessidade de se controlar as condições atmosféricas para se obter partículas de boa qualidade, assim como preparar fluidos magnéticos dessas partículas.
- 3- Sintetizar maghemitas pelo método da coprecipitação, variando parâmetros a fim de se obter a melhor rota de síntese para as ferritas de gadolínio, sem precisar utilizar gadolínio para isso, já que o gadolínio é um reagente muito caro.
- 4- Preparar fluidos iônicos e biocompatíveis com essa ferritas de gadolínio pela formação de uma dupla camada elétrica, para os fluidos iônicos e cobertas com o ADMS, para os fluidos biocompatíveis, de forma que futuramente ele possa ser utilizado em aplicações tecnológicas e médicas.

Capítulo 2 – Procedimentos Experimentais

2.1 – Reagentes

- Cloreto Férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), (Vetec);
- Cloreto Ferroso tetra hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), (J. T. Barker);
- Nitrato Férrico nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), (Vetec);
- Hidróxido de sódio (NaOH), (Vetec);
- Cloreto de Gadolínio (III) anidro (GdCl_3), (Acros Organics);
- Ácido meso-2,3-dimercaptossuccínico (ADMS), (Sigma);
- Hidróxido de Amônio (NH_4OH), (Vetec);
- Ácido Clorídrico (HCl), (Synth);
- Ácido Nítrico (HNO_3), (Merk)

2.2 – Preparações das amostras

Nesse trabalho, antes de se preparar as amostras de fluido de ferrita de gadolínio, foram preparadas nanopartículas de maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) em diferentes condições reacionais a fim de se obter uma correlação com o método de preparação a ser usado para o preparo das nanopartículas de gadolínio. Com o objetivo de se economizar o reagente de gadolínio, que seu preço é muito caro comparado com os outros reagentes.

2.2.1 – Síntese das nanopartículas de maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) e preparação dos fluidos iônicos

A magnetita (Fe_3O_4) é a precursora da maghemita. A síntese da magnetita foi desenvolvida de acordo com a literatura²⁰, a qual é feita por meio da coprecipitação alcalina dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em meio aquoso.

Foi preparada uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água deionizada e uma solução de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água deionizada para cada síntese. Essas soluções foram misturadas, em um béquer de 600 mL, obtendo-se uma relação molar de 2:1 de Fe^{3+} e Fe^{2+} . Em seguida adicionou-se de uma só vez 100 mL de hidróxido de amônia concentrado enquanto o meio reacional estava em constante agitação. Forma-se um precipitado negro com um aspecto gelatinoso, que são as partículas de magnetita. Depois aqueceu-se o sistema por 30 minutos mantendo-o sempre constante e controlando bem a temperatura. Em seguida, as partículas foram separadas do sobrenadante com o uso de um ímã e lavadas com água deionizada para retirar-se o excesso de base e íons Cl^- , repetindo-se a lavagem por três vezes.

Em seguida, para se obter a maghemita as partículas de magnetita devem ser oxidadas e faz-se isso adicionando uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e elevando o sistema à temperatura de ebulição da água⁵⁷. Então, adicionam-se 200 mL de água deionizada às partículas de magnetitas obtidas acima e 100 mL de uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, sendo que a relação molar de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e de magnetita é de 3:1. Esse sistema é colocado em agitação com uma barra magnética sobre uma placa de agitação e aquecimento, então é aquecido até que atinja a temperatura de ebulição. O sistema é mantido nessa temperatura por 30 minutos e quando foi necessário adicionou-se água para evitar a secagem das partículas. Ao fim do aquecimento, o meio torna-se marrom, o que evidencia a oxidação da magnetita para maghemita, então com um ímã separa-se as partículas do sobrenadante e lava-se com água deionizada a fim de se retirar os íons ainda presentes (Fe^{+3} , NO_3^- , etc).

Após a obtenção das nanopartículas de maghemita é necessário estabilizá-las em um fluido iônico que servirá para outras etapas do estudo. Para isso, adiciona-se água deionizada até que fique com um volume total de 350 mL, ajusta-se o pH para 1,5 utilizando soluções aquosas de HNO_3 . Dessa forma, as partículas começam a pepitizar, então colocou-se para agitar com um agitador de pá com velocidade aproximada de 3000 rpm, deixa-o agitando por

2 horas. Posteriormente, o fluido é imerso em um banho de ultra-som por 5 minutos, obtendo-se o fluido iônico de maghemita.

A preparação dos fluidos de maghemita foi feita para servir de parâmetro para a preparação dos fluidos com gadolínio. Certas condições reacionais foram variadas tais como a velocidade de agitação do meio reacional, a concentração das espécies que contem Fe^{2+} e Fe^{3+} e a temperatura do meio em que as partículas estão. Por questões práticas, escolheu-se preparar sete amostras, variando um parâmetro enquanto os outros dois se mantinham os mesmos. As condições usadas em cada preparação, bem como o rótulo de cada amostra estão listadas na tabela 2.1. Nos códigos utilizados MH significa maghemita, V variação, T temperatura, TA temperatura ambiente, 60 e 90 as temperaturas do sistema, A agitação, M agitador magnético, S5 seletor 5, P agitador de pá, C concentração, 2xC duas vezes a concentração e 1/4 da concentração.

Também foi feita a comparação entre a agitação usando um agitador mecânico de pá com a agitação feita por uma barra magnética imersa no sistema, ambos em velocidades de agitação aproximada, já que a precisão desse parâmetro é controlada através do seletor de velocidade do aparelho, dando margens a erros.

Tabela 2.1: Condições reacionais das partículas de maghemita preparadas e seus respectivos rótulos.

Amostra	Temperatura do sistema (°C)	Concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} (mol/L)	Velocidade de agitação (rpm)
MHVTTA	23 (ambiente)	0,5 e 1,0	1300 (pá)
MHVT60-D	60	0,5 e 1,0	1300 (pá)
MHVT90-D	90	0,5 e 1,0	1300 (pá)
MHVAMS5	60	0,5 e 1,0	1300 (barra mag.)
MHVAPS6	60	0,5 e 1,0	2700 (pá)
MHVC2xC	60	1,0 e 2,0	1300 (pá)
MHVC1/4	60	0,25 e 0,125	1300 (pá)

2.2.2 – Síntese das ferritas de gadolínio e preparação dos fluidos iônicos

As sínteses das ferritas com o uso de gadolínio encontrada na literatura ou ficam restritas a dopagem⁵⁵ ou são realizadas com outros métodos de preparação que não a coprecipitação⁵⁸, por isso, neste trabalho, queremos substituir o Fe^{3+} da partícula magnética por Gd^{3+} na maior proporção possível. Foram preparadas partículas com quantidades variadas desses íons, diminuindo a quantidade do Fe^{3+} e aumentando a quantidade de Gd^{3+} na mesma proporção. Na tabela 2.2 apresentamos as informações a respeito dessas quantidades. Os códigos utilizados significam: Gd partículas com gadolínio; 0,1, 0,5 e 1 quantidade de gadolínio adicionada (proporção molar), ox partículas oxidadas e NM não magnética.

Como será discutido no capítulo 3, para a síntese das ferritas de gadolínio foram escolhidas as mesmas condições usadas na preparação da amostra de maghemita MHVT90-D, ou seja, utiliza-se a mesma a velocidade de agitação, a concentração dos reagentes e a temperatura do sistema.

Tabela 2.2: Nível de substituição das ferritas de gadolínio

Amostra	Fe^{2+} (mol)	Fe^{3+} (mol)	Gd^{3+} (mol)	Oxidado	% subst.
Gd0,1	$3,75 \times 10^{-3}$	$7,125 \times 10^{-3}$	$3,75 \times 10^{-4}$	Não	5
Gd0,1ox	$3,75 \times 10^{-3}$	$7,125 \times 10^{-3}$	$3,75 \times 10^{-4}$	Sim	5
Gd0,5	$3,75 \times 10^{-3}$	$5,625 \times 10^{-3}$	$1,875 \times 10^{-3}$	Não	25
Gd0,5ox	$3,75 \times 10^{-3}$	$5,625 \times 10^{-3}$	$1,875 \times 10^{-3}$	Sim	25
Gd1NM	$3,75 \times 10^{-3}$	$3,75 \times 10^{-3}$	$3,75 \times 10^{-3}$	Não	50

Devido ao alto custo do reagente de gadolínio (GdCl_3) foi também reduzido a quantidade de partículas preparadas, mas, no intuito de se manter as mesmas condições usadas em MHVT90-D, reduziu-se de forma proporcional o tamanho dos béqueres, dos agitadores usados e as quantidades de amônia e nitrato de ferro(III).

Usou-se, assim, um béquer de 50 mL e a massa correspondente dos reagentes de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} foram dissolvidas em 15 mL de água deionizada (volume total da solução dos três reagentes juntos). O sistema foi agitado com velocidade de 1300 rpm, adicionou-se 7,5 mL de hidróxido de amônia concentrado, depois aqueceu-o até a temperatura de 90 °C e manteve-o nessa temperatura por 30 minutos. Em seguida, separaram-se as partículas com um ímã e lavaram-se as mesmas com água deionizada repetindo a lavagem por 5 vezes. Em seguida, adicionou-se água deionizada até um volume total de 50 mL, agitando bem e separando 25 mL da amostra.

Em uma das alíquotas, as partículas foram peptizadas com a adição de soluções de HCl até atingir o valor de pH igual 2. O fluido foi agitado durante 2 horas com velocidade de agitação de aproximadamente 3000 rpm e depois imerso no banho de ultra-som por 5 minutos.

A outra alíquota de 25 mL foi oxidada com a adição de 4,76 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 15 mL de água deionizada enquanto agitava-se e aquecia-se o sistema até atingir a ebulição, mantendo-se em agitação e em ebulição por 30 minutos, adicionando-se água quando necessário para evitar a secagem do material. Em seguida, com um ímã, separam-se as partículas do sobrenadante e lavaram-nas com água deionizada. Repete-se a lavagem 5 vezes. Depois, adiciona-se água às partículas lavadas até um volume total de 25 mL e estabiliza-se o fluido adicionando uma solução de HNO_3 até o pH atingir o valor de 1,5. Em seguida, deixa-se o fluido agitando por 2 horas com velocidade de agitação de 3000 rpm e depois imerge-o em um banho de ultra-som por 5 minutos.

Também preparou-se um fluido iônico de magnetita, da mesma forma que foram preparados os fluidos de gadolínio não oxidados, com a única diferença que não se adicionou GdCl_3 , a fim de compará-lo com os fluidos com gadolínio não oxidados. Esse fluido de magnetita foi chamado de MG90AM10, onde MG significa magnetita, 90 é a temperatura do sistema e AM10 é a agitação magnética com seletor na posição 10.

2.2.3 – Cobrimento das nanopartículas com ADMS

O ácido meso-2,3-dimercaptossuccínico (ADMS), representado na figura 2.1, foi usado para cobertura das nanopartículas sintetizadas neste trabalho de forma a obter fluidos magnéticos estáveis em pHs fisiológicos, ou seja, próximos ao pH do sangue (7,4), de forma que estes fluidos possam ter aplicações biológicas.

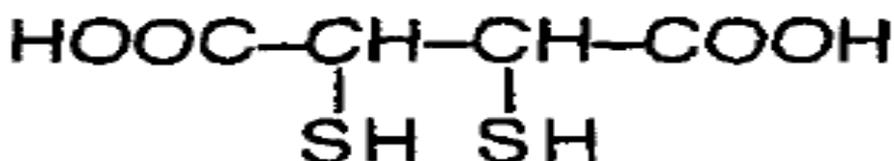


Figura 2.1: Estrutura do ADMS.

De acordo com a literatura disponível^{59,60,61} a razão molar de ADMS e de ferro total não devem ser maiores que 10% a fim de limitar a oxidação dos grupos tiol do ADMS e a redução do ferro (III) a ferro(II).

Assim, primeiro foi necessário aferir o teor de ferro total em cada fluido a ser funcionalizado. Depois, diluíram-se os fluidos com água deionizada para que os mesmos tivessem um valor de concentração de ferro total igual a 0,044 mol/L. Em seguida, preparou-se uma solução estoque de ADMS de 0,04 mol/L com pH ajustado para 12 com solução de NaOH e adicionou-se 1 mL dessa solução de ADMS em 10 mL de fluido diluído. Quando necessário ajustou-se o pH do fluido para 3,0⁵⁹ e deixou-o agitando com velocidade de 1300 rpm por 12 horas à temperatura ambiente.

Ao desligar a agitação, observa-se que as partículas precipitam em um pH por volta de 3, então com a solução de NaOH, ajusta-se o pH para 11 e depois com solução de HCl ajusta-se para pH fisiológico⁵⁹. Em seguida, foi realizada a diálise do fluido, usando sacos de diálise de 50 mesh, até que a condutividade medida da água de diálise ficasse muito próxima da água deionizada que foi usada. A água de diálise era trocada de 2 em 2 horas. Ao fim da diálise ajustou-se o pH deixando-o igual a 7,4.

2.3 – Caracterização das amostras (preparação de amostras e instrumentação)

2.3.1 – Difração de raios X

Utilizou-se a difração de raios X (DRX) para identificar a estrutura cristalina de todas as partículas sintetizadas a fim de verificar se se tratavam de partículas com estruturas do tipo espinélio.

Foi utilizado o equipamento de DRX da fabricante Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) 40KV e 30 mA. Os difratogramas foram obtidos pelo método do pó e foram medidos na região de 10° à 80° (valor de 2θ) com a velocidade de varredura de 2° por minuto e com dados medidos a cada $0,02^\circ$.

Foram feitas as DRX das partículas que não foram cobertas com o ADMS. As amostras foram preparadas pela secagem de 5 mL do fluido com o uso de uma bomba de vácuo à temperatura ambiente até que as partículas secassem completamente. Depois elas foram maceradas em um almofariz de quartzo e o pó peneirado com uma peneira fina.

2.3.2 – Determinação do teor total de ferro

Como dito anteriormente, antes de se cobrir as partículas deve-se aferir o teor total de ferro das mesmas. Fez-se este procedimento separando $50 \mu\text{L}$ do fluido e misturando $50 \mu\text{L}$ de uma solução de HCl concentrado em um béquer de 50 mL com 10 mL de água deionizada, logo em seguida aquece-se a mistura para dissolver as partículas e após transfere-se essa solução para um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água deionizada, tendo assim uma solução dos íons de ferro com volume conhecido. As medidas

de espectroscopia de absorção atômica para os átomos de Fe foram feitas usando-se essa solução.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas da indústria METAGO, localizado em Goiânia – GO, com equipamento Perkim Elmer 5000 dotado de lâmpada de cátodo oco de ferro.

2.3.3 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Com o uso do microscópio eletrônico de transmissão Jeol modelo JEM 1011 operando com voltagem de 80 kV obteve-se informações em relação ao diâmetro e à morfologia das partículas que constituía os fluidos magnéticos.

Para se preparar uma amostra cobriu-se uma tela de cobre com o polímero Formvar e depois foi depositada uma gota do fluido diluído sobre a tela e deixando-a secar tampada e a temperatura ambiente.

2.3.4 – Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

Foram feitas medidas de espectroscopia no IV das nanopartículas sintetizadas de maghemita, magnetita, com gadolínio substituindo ferro e as cobertas com ADMS. Essas medidas foram obtidas com um espectrofotômetro FTIR Bomem modelo MB 100 na faixa na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, realizando-se 128 varreduras para cada amostra com uma resolução de 4 cm^{-1} .

As amostras foram preparadas pela secagem a vácuo do fluido e depois se diluiu a amostra seca com brometo de potássio (KBr) em um almofariz. Elas foram bem homogeneizadas, a fim de se preparar uma pastinha fina com o uso de um pastilhador e uma prensa hidráulica. A pastilha fica transparente e no formato do porta amostras que é posto na trajetória do feixe.

2.3.5 – Medidas do potencial Zeta e do ponto isoelétrico

A fim de se determinar o ponto isoelétrico dos fluidos mediu-se o potencial Zeta dos mesmos em pHs variados cobrindo a faixa de pH onde o potencial passa de valores negativos para valores positivos. Foi utilizado o equipamento da Malvern Instruments de modelo Zetasizer Nano ZS90 para a medida dos potenciais.

As amostras foram preparadas utilizando-se 40 μL do fluido e diluindo-o até o volume de 7 mL com água deionizada. Depois ajustou-se o pH para 11 com uma solução de NaOH e com uma solução HCl variou-se o pH medindo-se o potencial em pHs diferentes.

Capítulo 3 – Resultados e Discussões

3.1 – Caracterização dos fluidos iônicos de maghemita em diferentes condições reacionais

Como dito anteriormente as partículas de maghemita foram preparadas para se obter as condições reacionais ideais para se preparar as ferritas de gadolínio. As partículas sintetizadas nessa etapa apresentavam-se com a coloração amarronzada, eram fortemente atraídas por imãs e todas se tornavam fluidos magnéticos iônicos em pH = 1,5 ajustado com ácido nítrico (HNO₃).

Dessa forma, antes é necessário atestar a identidade das mesmas, para se ter certeza de que as partículas sintetizadas são realmente maghemita e suas diferenças prováveis, foram realizadas as técnicas de caracterização apresentadas a seguir.

3.1.1 – Caracterização por difração de raios X

Com a difração de raios X identifica-se a estrutura cristalina das partículas pela análise dos ângulos de difração dos raios incidentes e identificando qual desses ângulos pertence a um determinado plano cristalográfico. Sabe-se que a maghemita apresenta uma estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio que apresenta os planos cristalográficos (220), (311), (400), (422), (511) e (440) bem definidos⁶². Assim, deve-se analisar a existência desses planos nas partículas sintetizadas. Os difratogramas das mesmas são mostrados nas figuras 3.1; 3.2; 3.3 e 3.4.

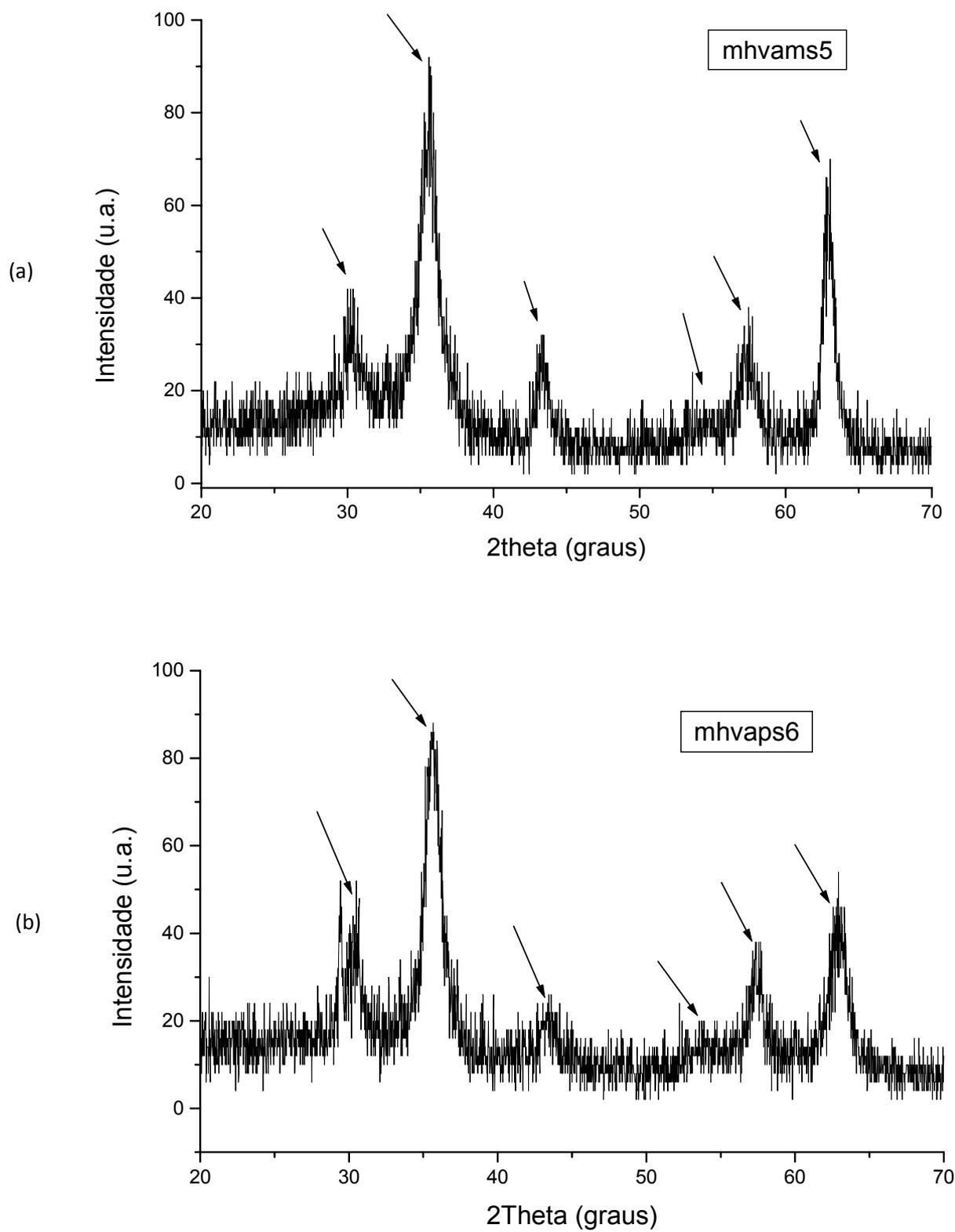


Figura 3.1: Difratogramas das amostras (a) MHVAMS5, (b) MHVAPS6.

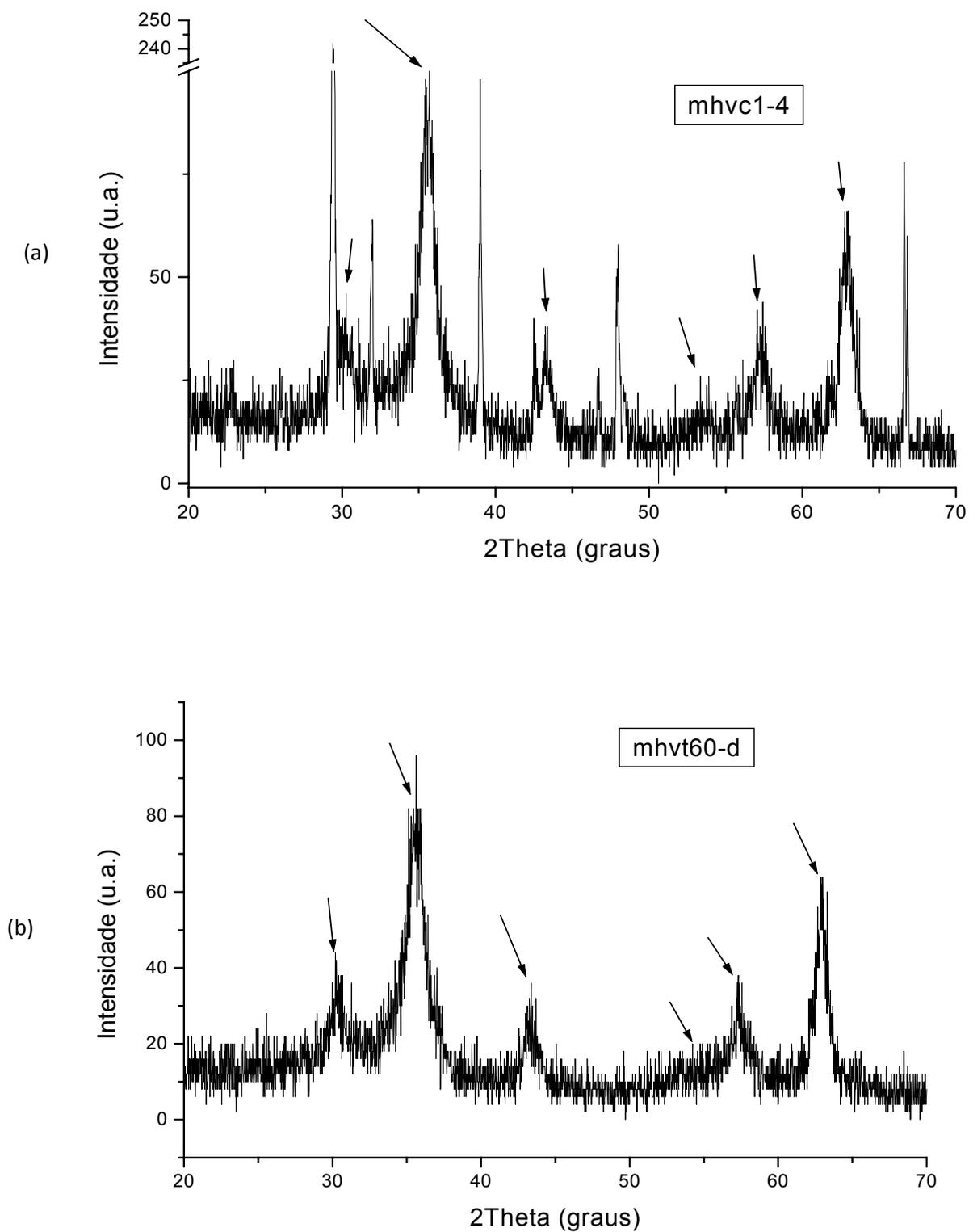


Figura 3.2: Difractogramas das amostras (a) MHVC1/4, (b) MHVT60-D.

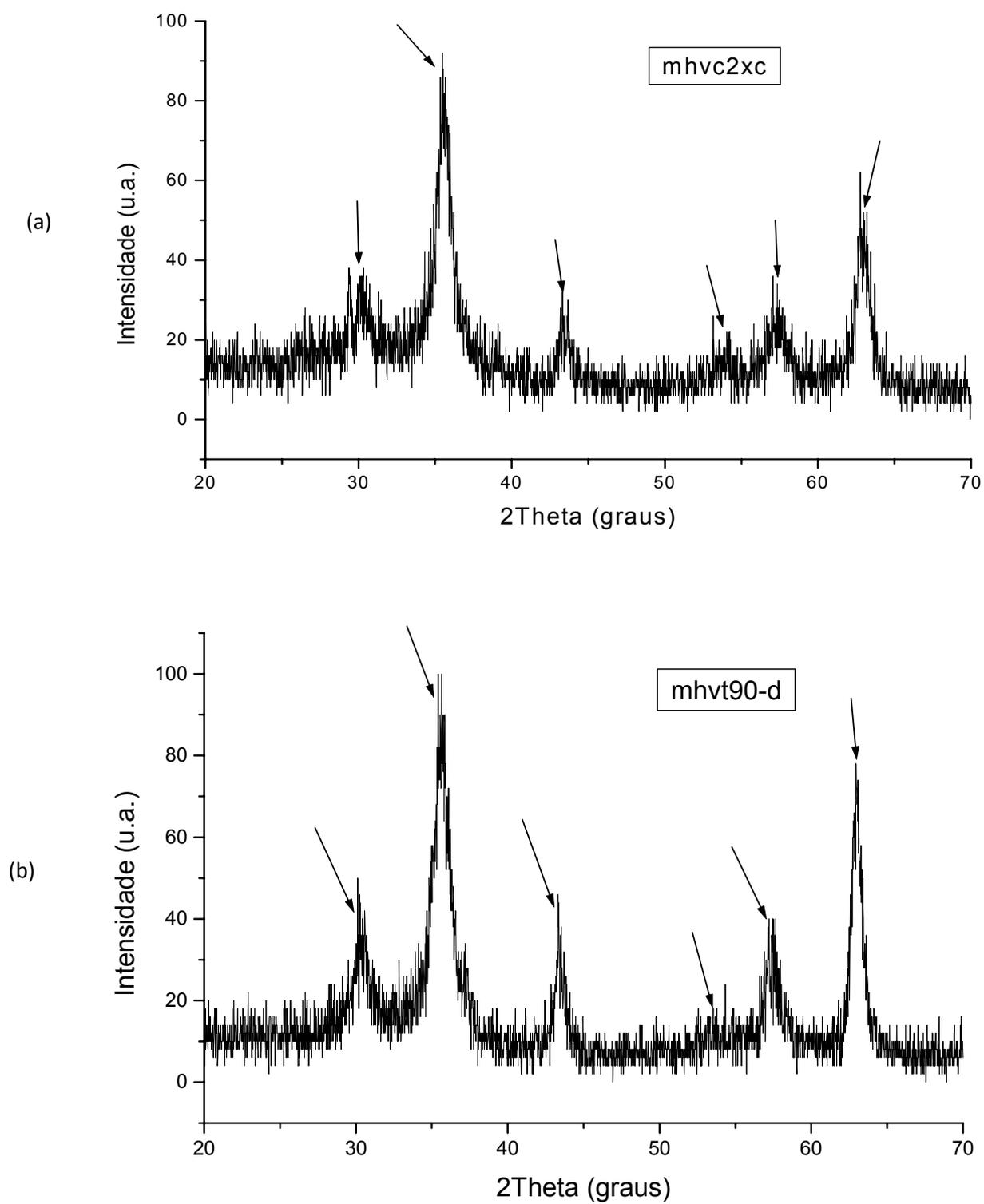


Figura 3.3: Difractogramas das amostras (a) MHVC2xC, (b) MHVT90-D.

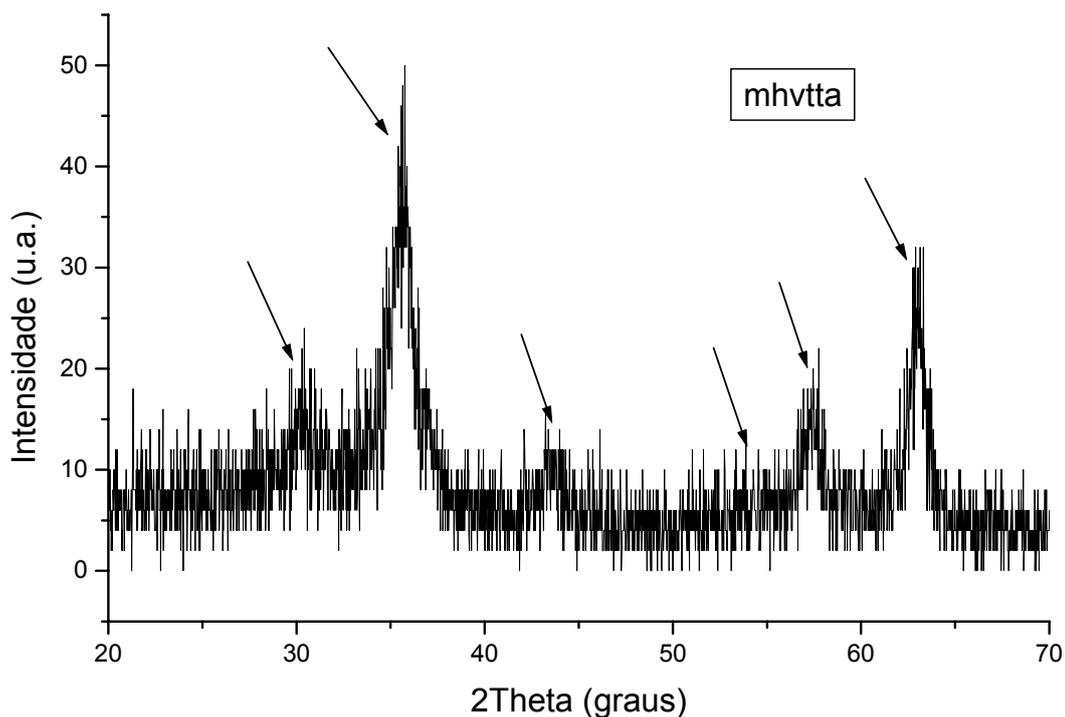


Figura 3.4: Difratomogramas da amostra MHVTTA.

Nas figuras 3.1; 3.2; 3.3 e 3.4. apontamos com setas os planos cristalográficos (220), (311), (400), (422), (511) e (440), respectivamente, o que comprova que todas as estruturas são cúbicas do tipo espinélio. Além disso, os picos relativos a cada plano cristalográfico estão de acordo com a ficha de PDF nº 39-1346 que é a ficha PDF da maghemita⁶³.

Contudo, há picos em MHVC1/4, MHVC2eC e MHVAPS6 que não são característicos da estrutura do tipo espinélio e pode-se estimar que esses picos sejam originários de uma estrutura formada pelos íons Fe^{3+} do nitrato férrico que eventualmente não foram retirados. No caso de MHVC2eC e MHVAPS6 não se pode afirmar de que tipo de estrutura se trata, pois só se consegue identificar um pico diferente (com valor de 2θ de cerca de 29°), assim não se têm dados suficientes para se identificar a estrutura. Já no caso de MHVC1/4, consegue-se identificar muitos picos no difratograma e com esses dados tentou-se determinar a estrutura e a identidade desse outro cristal. Fizeram-se comparações de DRX de vários óxidos de ferro. Por exemplo, a hematita apresenta três dos seis picos obtidos, mas não se pode afirmar que é a

hematita, logo requer um estudo aprofundado de cristalografia para poder identificá-lo.

Outro aspecto que o DRX apresenta é que se pode comparar a cristalinidade das partículas. Nota-se que todos eles apresentam uma cristalinidade bem parecida, salvo as partículas em MHVTTA que mostram os picos dos planos (220) e (400) menos visíveis e de difícil identificação. O (422) nem sequer pode ser visto.

Também, calculou-se o diâmetro médio como descrito na seção 1.5.1 utilizando o silício cristalino como padrão. Os resultados foram apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Diâmetros médios das partículas calculados pela equação de Debye-Scherrer.

Amostra	Dm (nm)
MHVTTA	7,4
MHVT60-D	7,5
MHVT90-D	8,5
MHVAMS5	8,8
MHVAPS6	7,9
MHVC2xC	8,6
MHVC1/4	9,9

3.1.2 – Caracterização por Espectroscopia no IV

Pela análise dos espectros na região do infravermelho pode-se fazer a diferenciação da maghemita da magnetita. Os espectros obtidos para essas partículas são mostrados nas figuras 3.5, 3.6, 3.7, 3.8.

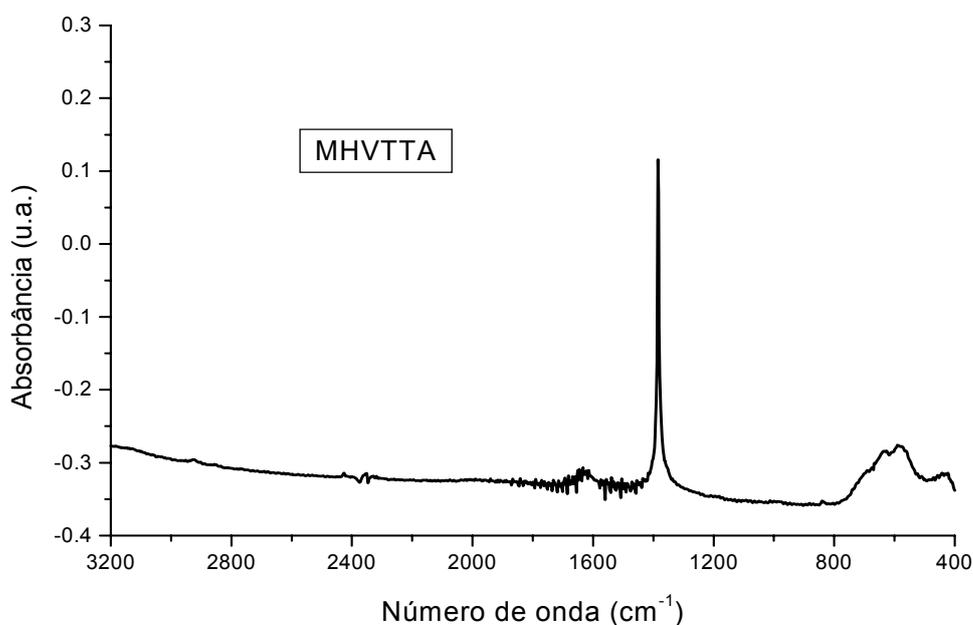
Analisando os espectros das amostras de maghemita, notam-se picos de absorção em três regiões que são característicos de três modos vibracionais da maghemita, em cerca 432 cm^{-1} , 580 cm^{-1} e 635 cm^{-1} ,⁶⁴ sendo que o primeiro refere-se à deformação da ligação Fe-O dos íons de ferro localizados nos sítios octaédricos, o segundo a deformação da ligação Fe-O dos íons ferro localizados no sítio tetraédrico e octaédricos e o terceiro seria o resultado de

uma organização nas vacâncias da maghemita juntamente com outros picos na região de $700\text{-}500\text{cm}^{-1}$ ^{65,66}.

Como discutido anteriormente, apesar de tanto a magnetita quanto a maghemita terem a mesma estrutura cúbica do tipo espinélio, a maghemita tem vacâncias nos sítios octaédricos em relação à magnetita o que faz com que maghemita tenha modos vibracionais ativos que a magnetita não tem e de acordo com a literatura ⁶⁵ isto é devido à menor simetria de sua estrutura, $Fd3m$ da magnetita contra $P4_132$ da maghemita ⁶⁷, na magnetita seria visto somente uma banda vibracional que corresponderia à deformação angular da ligação Fe-O em cerca de 570 cm^{-1} e outra que começa em 400 cm^{-1} e continua em número de onda menores ⁶⁶⁻⁷⁰.

Em todos os espectros, além dos picos característicos da maghemita observa-se um pico muito intenso em cerca de 1400 cm^{-1} que é característico do NO_3^- iônico ⁶⁴ que estava contido no fluido e foi utilizado para formar a dupla camada elétrica e estabilizar os fluidos

Logo, Os espectros das amostras representados na figura 3.2 indicam que foram obtidas partículas de maghemita nas sínteses, já que neles observa-se as bandas de absorção características da maghemita.



Figura

3.5: Espectros de IV da amostra MHVTTA.

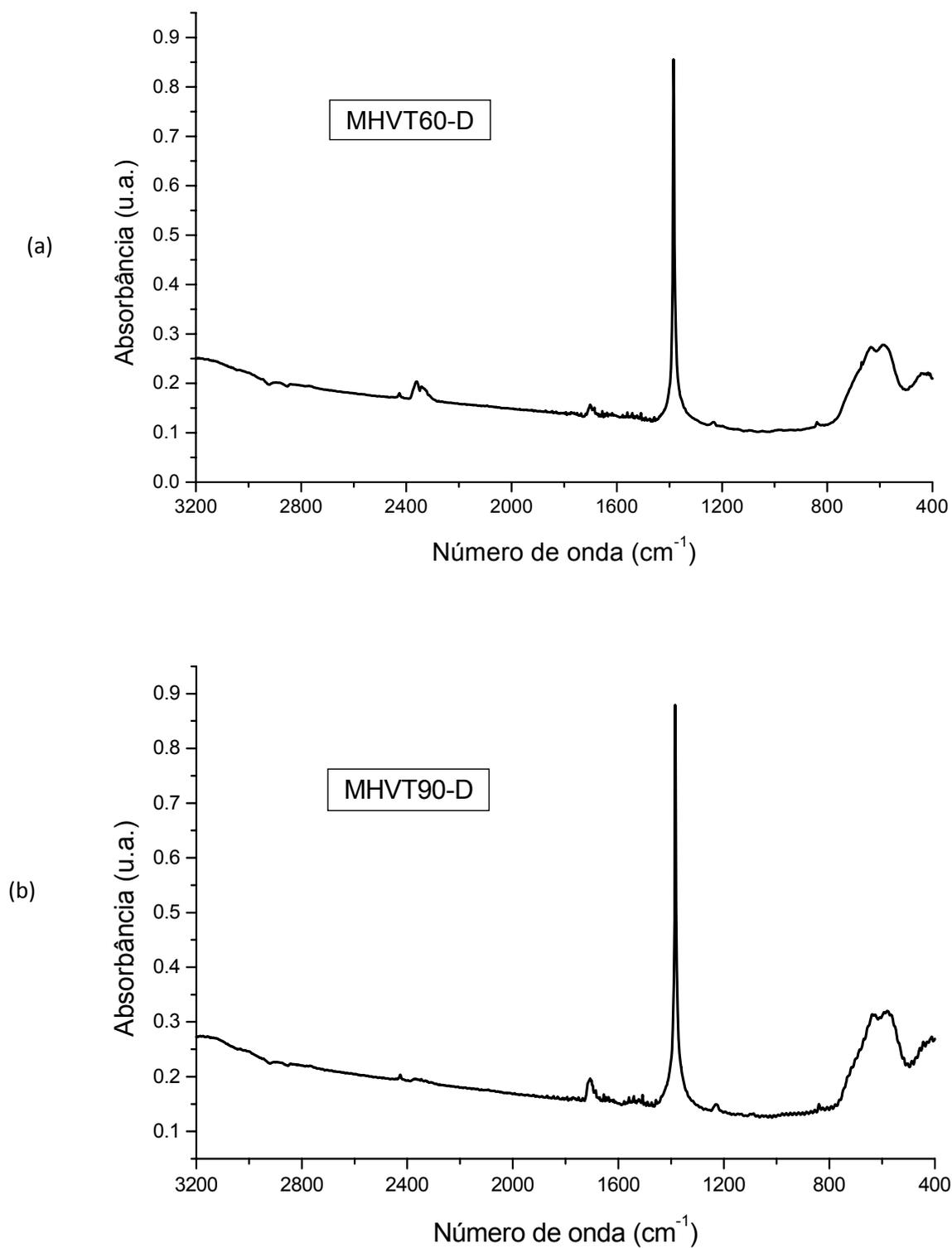


Figura 3.6: Espectros de IV das amostras (a) MHVT60-D, (b) MHVT90-D.

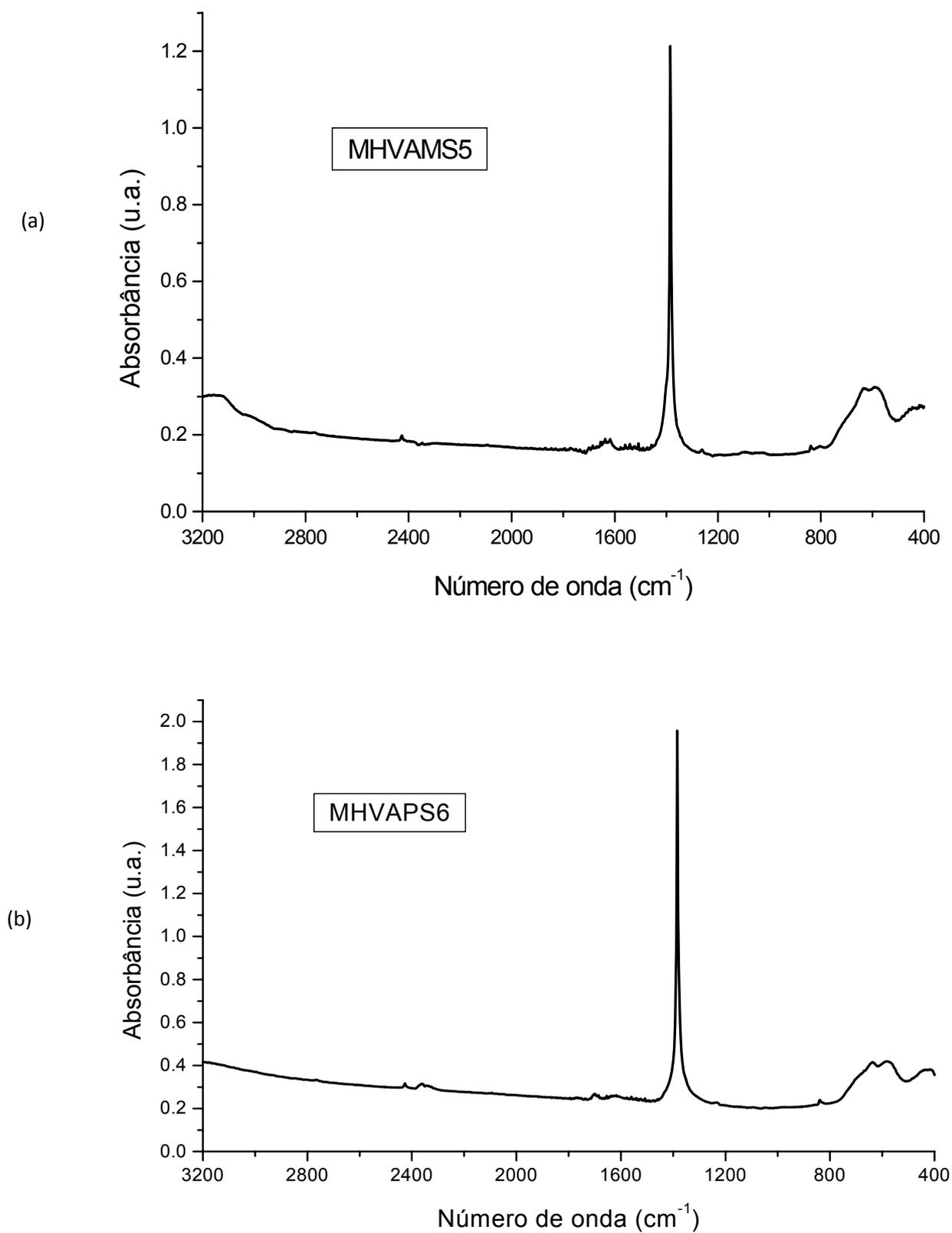


Figura 3.7: Espectros de IV das amostras (a) MHVAMS5, (b) MHVAPS6.

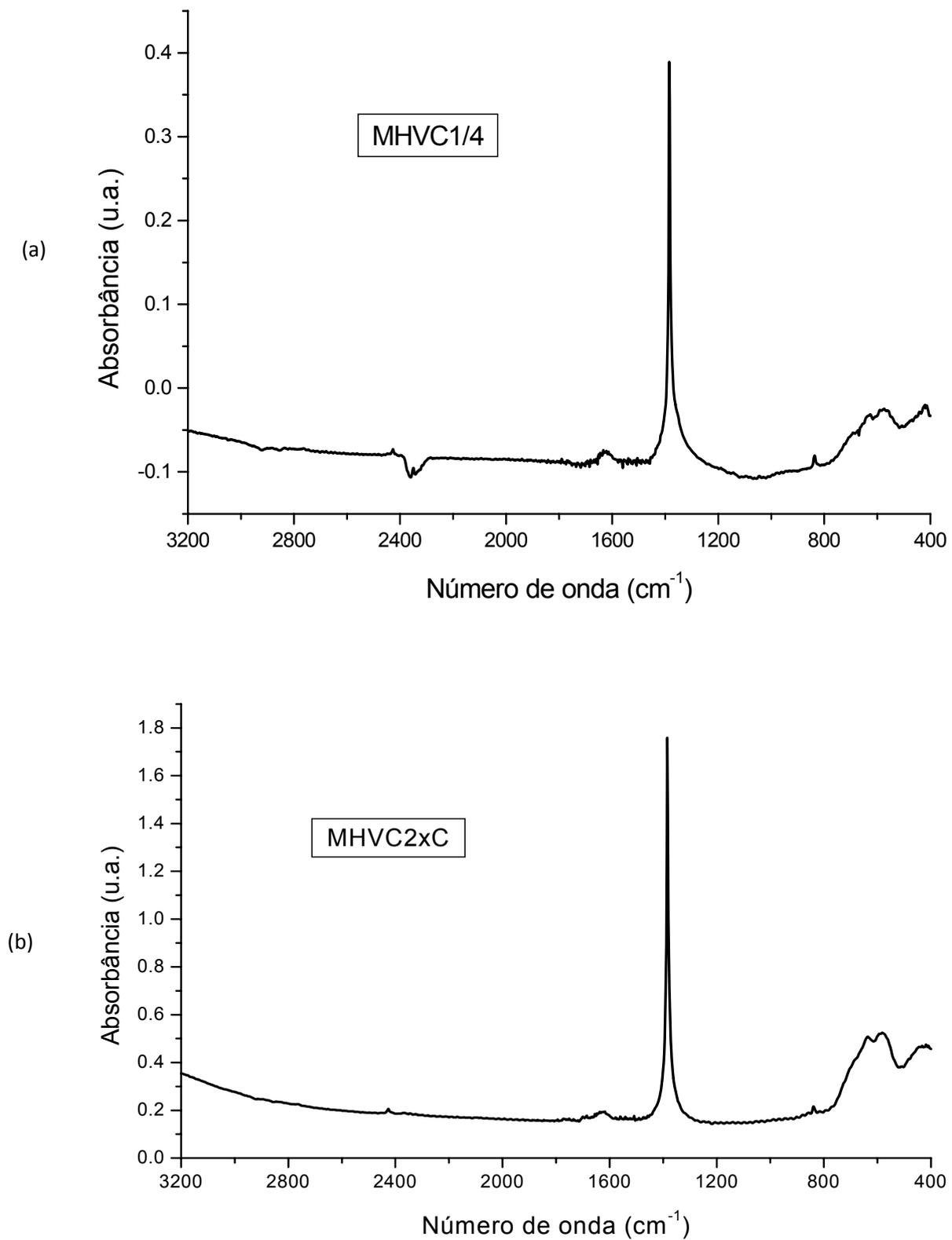


Figura 3.8: Espectros de IV das amostras (a) MHVC1/4 e (b) MHVC2xC.

3.1.3 – Medidas do potencial Zeta e do ponto isoelétrico

A fim de se obter o ponto isoelétrico dos fluidos preparados fez-se uma curva de variação do potencial Zeta em função do pH do meio e obtendo-se a figura 3.9.

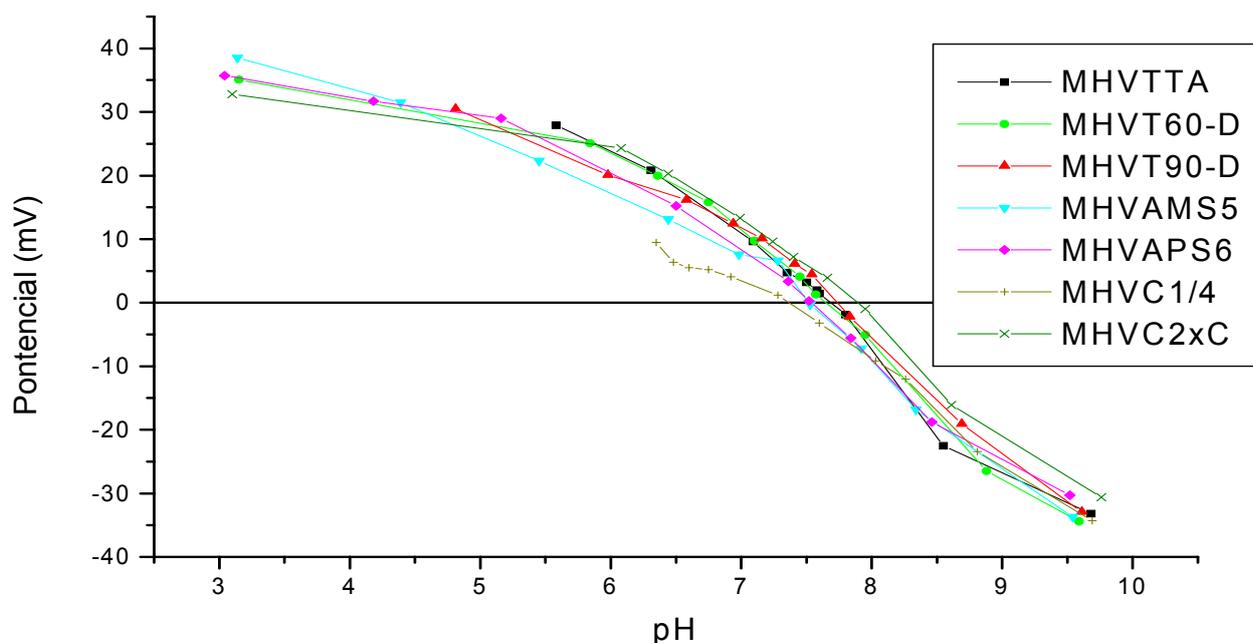


Figura 3.9: Medidas dos potenciais zeta em função do pH de cada fluido preparado.

Por meio desses gráficos pode-se determinar o ponto isoelétrico de cada fluido pela intersecção do gráfico com a linha do ponto de potencial Zeta igual à zero. Na tabela 3.2 apresentamos os valores dos pontos isoelétricos (PI) de cada fluido.

Tabela 3.2: Valores do ponto isoelétrico para cada fluido de maghemita.

Fluido	Ponto Isoelétrico (valores de pH)
MHVTTA	7,68
MHVT60-D	7,64
MHT90-D	7,73
MHVAMS5	7,52
MHVAPS6	7.53
MHVC2xC	7,89
MHVC1/4	7,36

Observando a tabela 3.2 vemos que todos os valores estão em uma faixa de pH de 7,3 a 7,9, e esses pontos se encontram bem próximos ao ponto isoelétrico para a maghemita obtida em literatura ($PI = 7,5$)¹, o que significa que a superfície nas nanopartículas sintetizadas apresenta-se similar à superfície das nanopartículas de maghemita, logo reforçando a indicação dos espectros de IV que obteve-se nanopartículas de maghemita nas sínteses realizadas.

3.1.4 – Microscopia eletrônica de transmissão

Através das micrografias das partículas pode-se obter o diâmetro médio (D_m) de cada amostra, bem como seu índice de polidispersão (S) e também analisar a morfologia de cada uma.

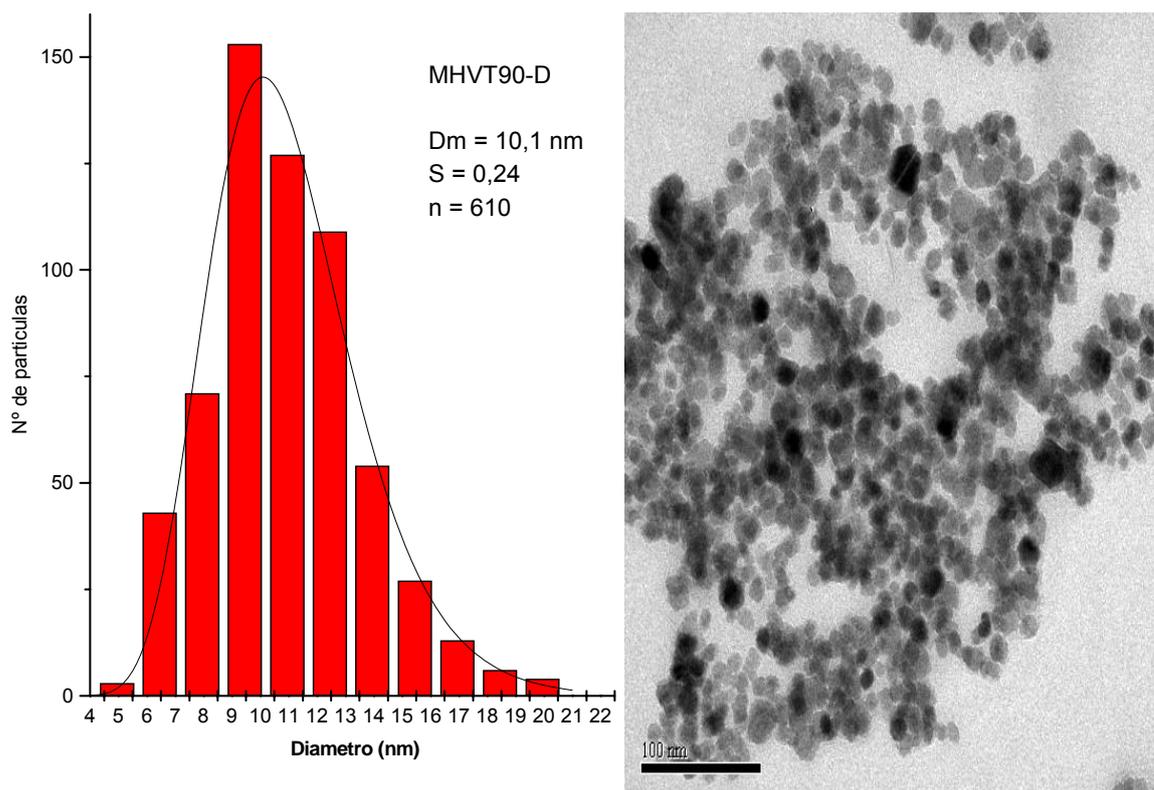


Figura 3.10: Histograma e micrografia do fluido MHVT90-D

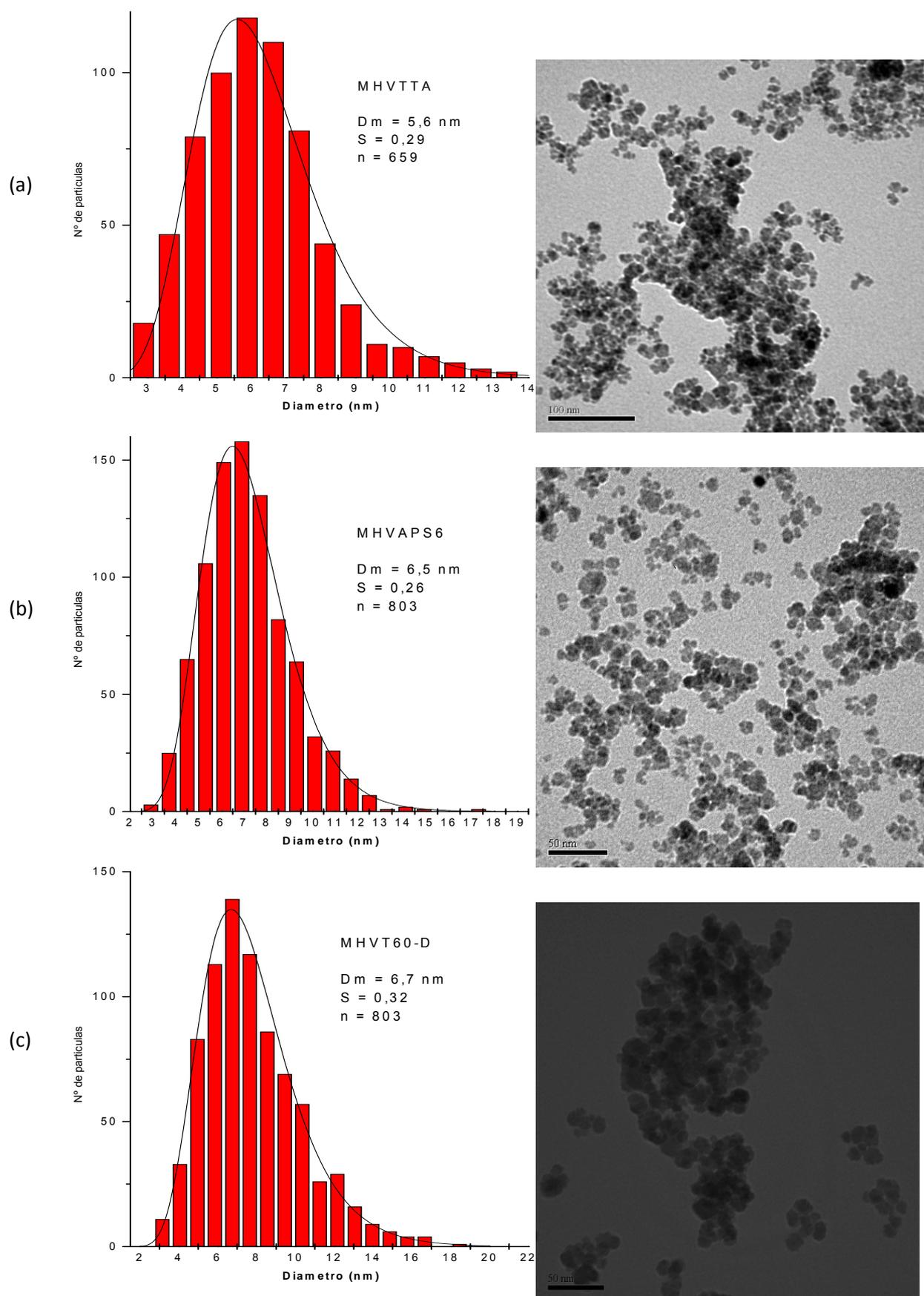


Figura 3.11: Histograma e micrografia dos fluidos (a) MHVTTA, (b) MHVAPS6 e (c) MHVT60-D.

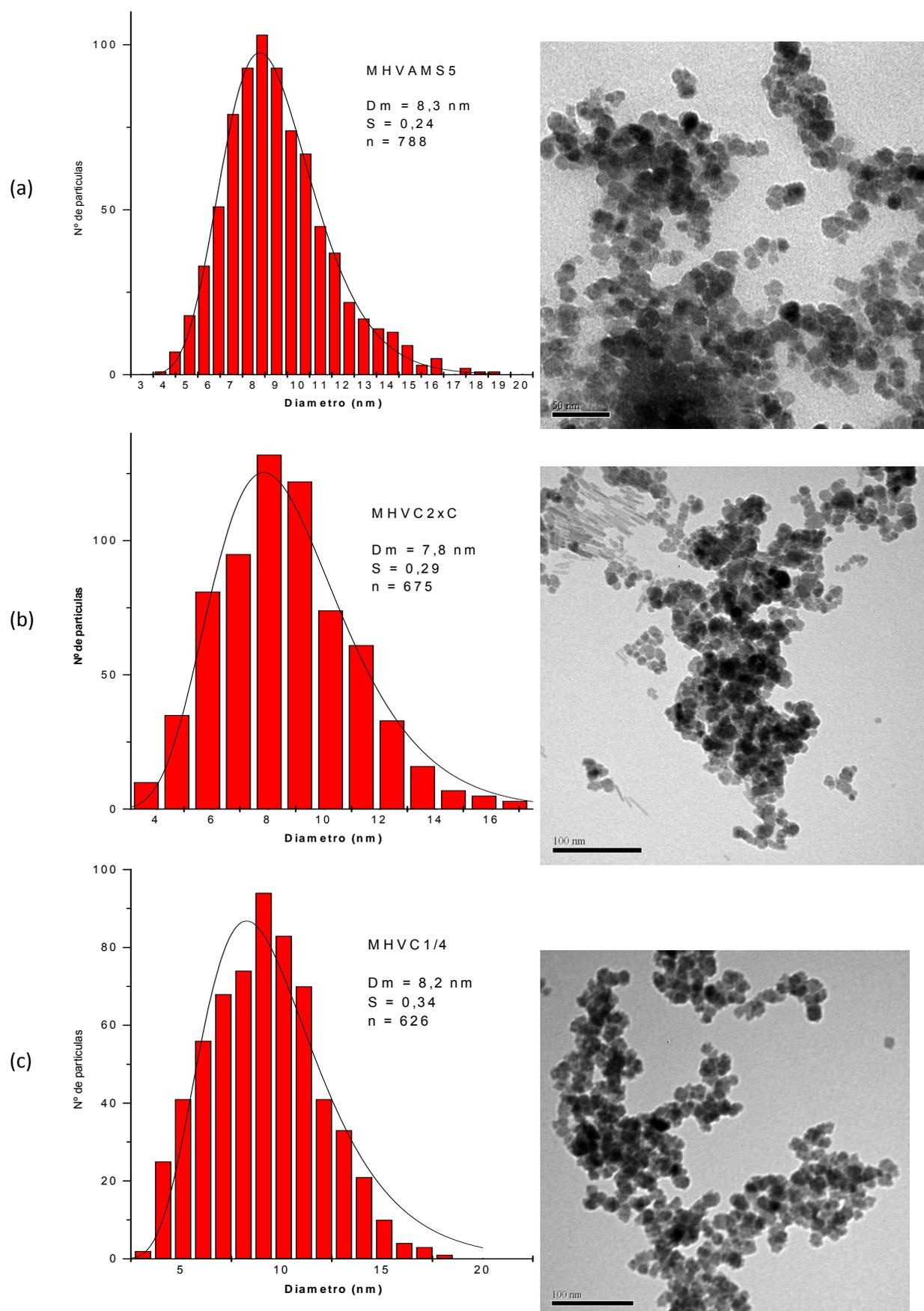


Figura 3.12: Histograma e micrografia dos fluidos (a) MHVAMS5, (b) MHVC2xC e (c) MHVC1/4.

Analisando as micrografias obtidas de cada fluido (figuras 3.10, 3.11 e 3.12) e fazendo-se a contagem do número de partículas (n) utilizando o programa IPEXP4 para medir o diâmetro das partículas e gerando o histograma com o auxílio do programa Origin 7.0 e fazendo os tratamentos estatísticos de acordo com a equação log-normal (1.4) utilizando o programa SCIENTIST para gerar a curva de distribuição e os valores de diâmetro médio (Dm) e polidispersão (S) apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Valores de diâmetro médio (Dm), índice de polidispersão (S) para cada fluido.

Fluido	Dm (nm)	S
MHVTTA	5,6	0,29
MHVT60-D	6,7	0,32
MHVT90-D	10,1	0,24
MHVAMS5	8,3	0,24
MHVAPS6	6,5	0,26
MHVCx2C	7,8	0,29
MHVC1/4	8,2	0,34

Pela análise dos resultados obtidos, nota-se que todos os fluidos apresentam formato quase esférico. No fluido MHVCx2C também ocorre a presença de partículas em forma de agulha, com tamanhos na ordem de 30 nm, junto com as quase esféricas. Essas partículas foram também encontradas por Kang et al (1996)⁷¹ ao oxidar partículas de magnetita para maghemita e de acordo com o autor correspondem a agulhas de maghemita. No caso das amostras obtidas, como não foi feito um estudo destas agulhas não podemos afirmar a composição química das mesmas.

Ao se comparar os resultados obtidos dos diâmetros médios pela DRX (tabela 3.1) com os obtidos pela MET (tabela 3.3), observa-se que, salvo em MHVT90-D, os Dm apresentam-se maiores ao serem obtidos pela DRX, o que era esperado¹.

Contudo, o resultado de Dm (DRX) da amostra MHVT90-D representa a limitação da técnica, pois de acordo com Berkovski¹, partículas menos polidispersas e mais cristalinas apresentam Dm menores. O contrário também é válido e esse fato se pode notar ao se analisar os Dms obtidos da amostra

MHVTTA. Ela apresenta D_m (MET) de 8,2 nm e D_m (DRX) de 9,9 nm e essa diferença ocorre devido ao valor de S (polidispersão) ser alto (0,34) fazendo com que haja essa grande diferença de diâmetros médios.

3.1.5 – Conclusão desta etapa

Pela análise dos difratogramas, dos espectros no IV e dos pontos isoeletrônicos obtidos vimos que todos os fluidos produzidos são compostos de partículas de maghemita. Por essas técnicas, as diferenças entre eles não justificam a escolha de qualquer um deles para servir de modelo para as sínteses com substituição de ferro por gadolínio, mas quando se olha os resultados da MET têm-se informações suficientes para se escolher os parâmetros que serão utilizados como modelo.

De acordo com estudos de saturação de magnetização da maghemita²⁴ para partículas de diâmetro igual a 10 nm, a saturação de magnetização é cerca de 20% maior do que partículas de diâmetro igual a 8 nm, além de que partículas com diâmetro próximo de 9nm⁵³ são melhores como agentes de contrastes para ressonância magnética (RM) do que partículas de diâmetros menores ou maiores. Também quer se obter partículas que apresentem um índice de polidispersão pequeno, dessa forma será menos provável que existam partículas maiores que 15 nm que é o diâmetro crítico para a existência de paredes de domínios¹⁰, a fim de que se tenha um fluido composto por partículas com monodomínio de magnetização.

Assim, espera-se que as partículas do fluido MHVT90-D tenham um maior valor de saturação de magnetização, devido ao seu diâmetro médio²⁴. Seu diâmetro médio é próximo do diâmetro ideal para partículas usadas em RM e são as que apresentam menor índice de polidispersão (S), por isso, as condições de preparação utilizadas para este fluido foram as escolhidas para se preparar as ferritas de gadolínio.

3.2 – Caracterização dos fluidos iônicos de ferritas de gadolínio

Utilizando as condições reacionais usadas em MHVT90-D, ou seja, velocidade de agitação igual a 1300 rpm, concentração de Fe^{2+} igual a 0,5 mol/L, a concentração de Fe^{3+} mais Gd^{3+} igual a 1,0 mol/L e a temperatura do sistema igual a 90°C, com 5% e 25% de Fe^{3+} substituído por Gd^{3+} , obtiveram-se fluidos iônicos em pH ácido (~1,5-2,0) que eram atraídos por um campo magnético aplicado sobre eles. Contudo, com 50% de substituição não se obteve partículas que fossem atraídas por um campo magnético.

Em seguida, os fluidos foram caracterizados a fim de se atestar que realmente se obteve nanopartículas de ferrita de gadolínio.

3.2.1 – Caracterização por difração de raios X

Através da difração de raios X, objetivava-se identificar a estrutura cristalina das partículas sintetizadas, no intuito de constatar se sua estrutura era compatível com a de uma ferrita magnética, ou seja, cúbica do tipo espinélio.

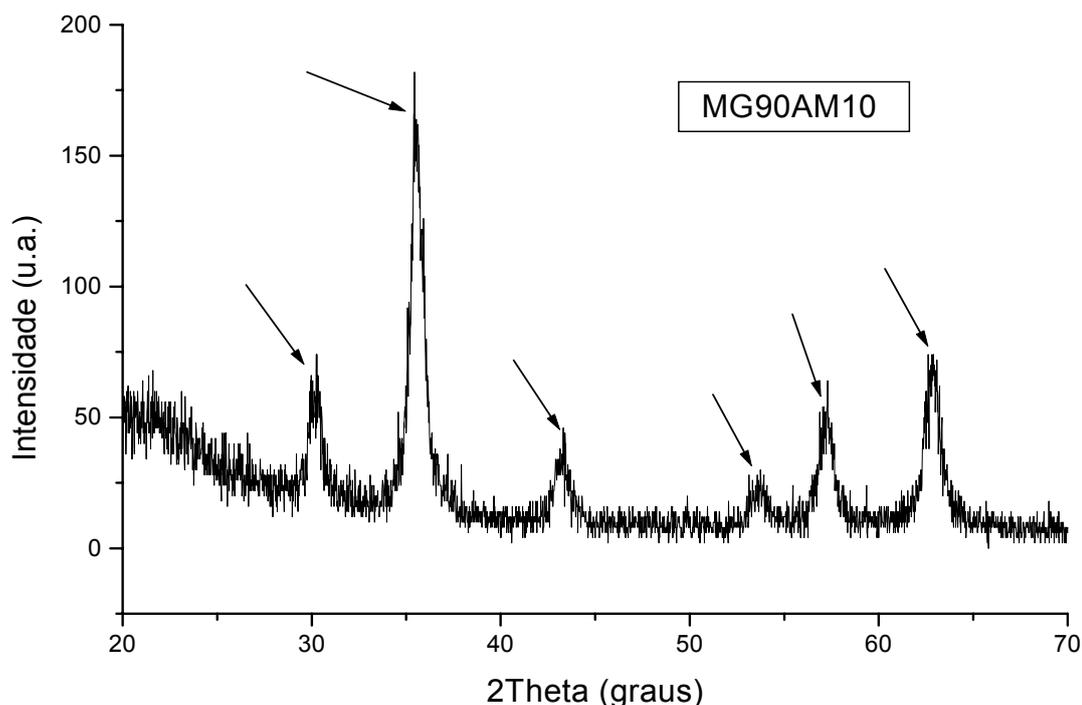


Figura 3.13: DRX do fluido de magnetita MG90AM10.

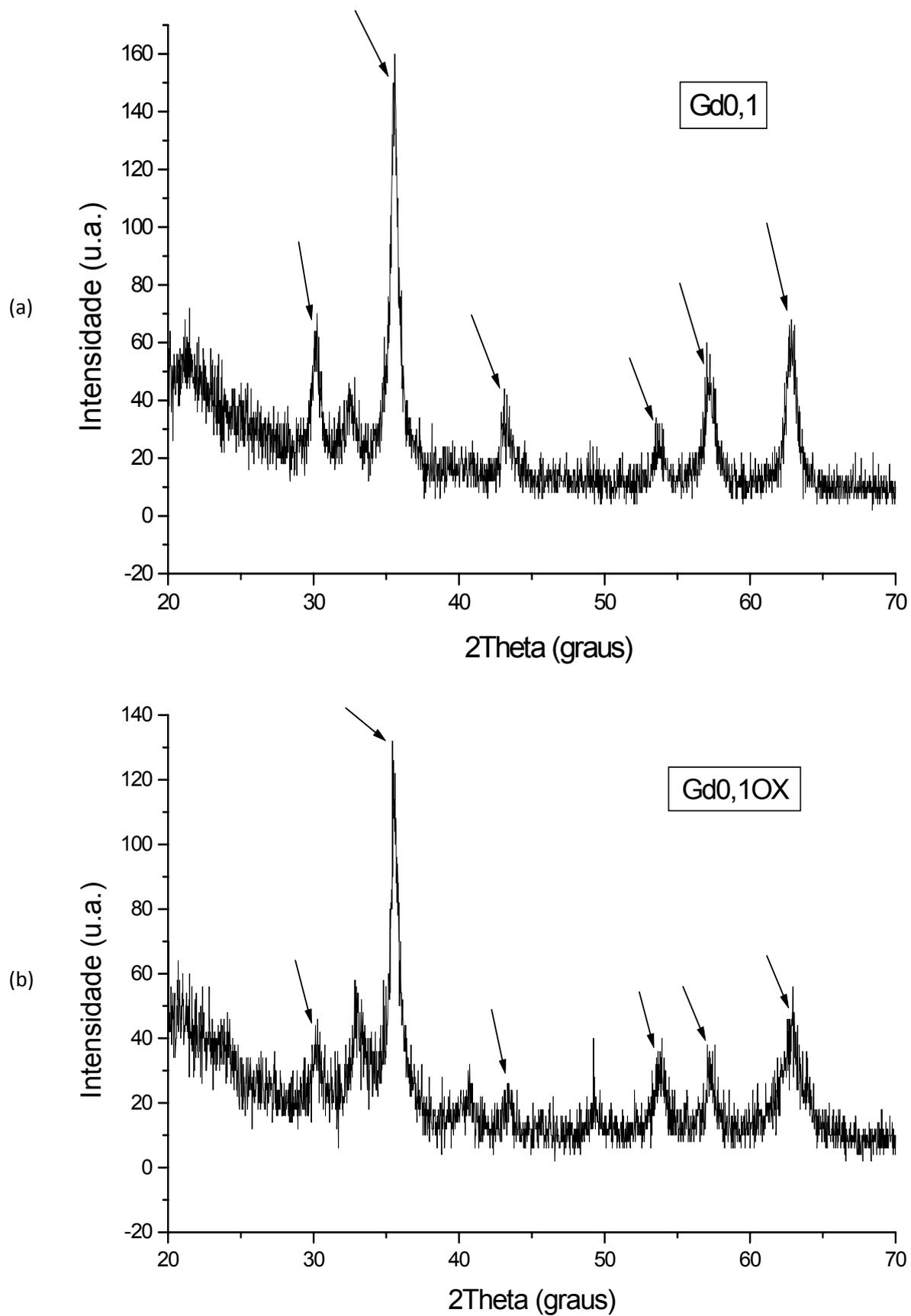


Figura 3.14: DRX dos fluidos de ferritas de gadolínio preparados (a)Gd_{0,1} e (b) Gd_{0,1OX}.

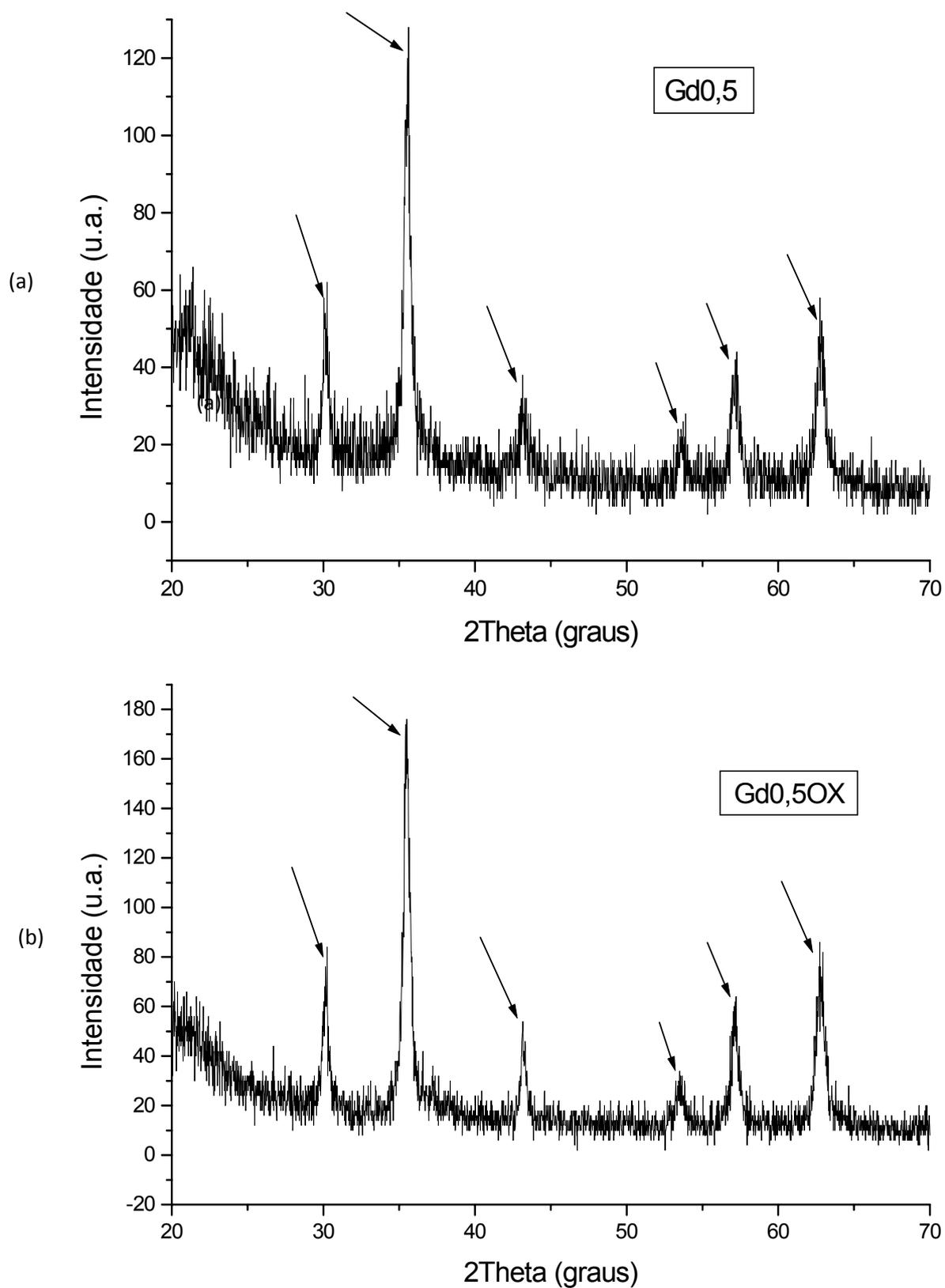


Figura 3.15: DRX dos fluidos de ferrita de gadolínio preparados (a) $Gd_{0,5}$ e (b) $Gd_{0,5OX}$.

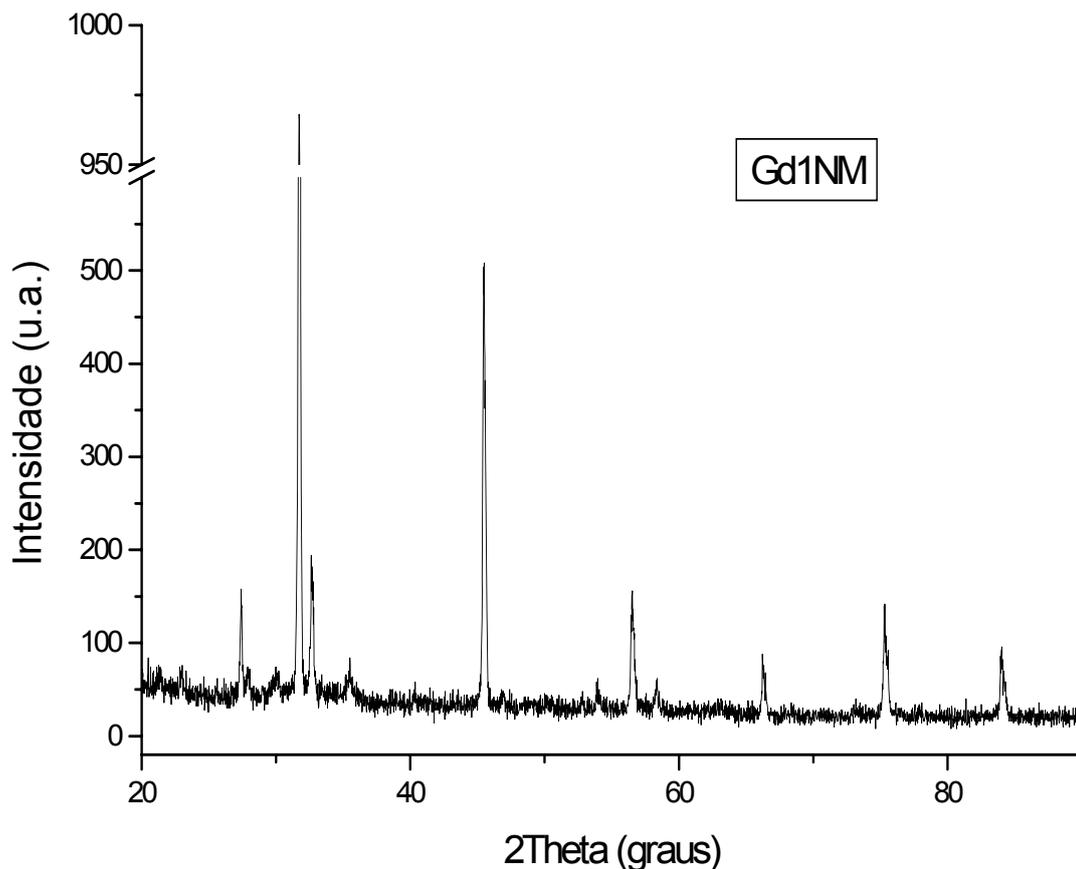


Figura 3.16: DRX da amostra não magnética Gd1NM.

Analisando os difratogramas das figuras 3.13, 3.14, 3.15 e 3.16, pode-se afirmar que as partículas dos fluidos de ferrita de gadolínio Gd0,1; GD0,1OX; Gd0,5; GD0,5OX e a magnetita MG90AM10 têm a estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio, pois se consegue observar os planos cristalográficos (220), (311), (400), (422), (511) e (440), respectivamente mostrados por setas.

Contudo, pelo difratograma de Gd1NM, observa-se outra estrutura completamente diferente das ferritas (espinélio) e estima-se que esse difratograma represente uma mistura dos compostos $GdFeO_3$ (grupo espacial Pcmn) e $Gd_3Fe_5O_{12}$ (grupo espacial Ia3d)^{72,73}. A explicação do porque do composto Gd1NM não apresentar magnetização quando exposto a um campo magnético vem de que os constituintes do composto ($GdFeO_3$ e $Gd_3Fe_5O_{12}$) não apresentam um dos 90 grupos de ponto nos quais apresentam magnetização devido às operações de simetria que os constituem⁷.

Em Gd0,1 e Gd0,1OX, apesar de se observar a estrutura do tipo espinélio, tem-se um pico em cada difratograma que não é característico dessa

estrutura (2θ igual a $33,04^\circ$ para $Gd_{0,1}XO$ e $32,52^\circ$ para $Gd_{0,1}$). Esse fato sugere que seja característico de uma estrutura de perovskita de $GdFeO_3$ ^{72,73}, mas como tem-se somente esse ponto não é possível afirmar-se com certeza. Outro fato interessante é que esse pico não se apresenta em $Gd_{0,5}$ ou em $Gd_{0,5}OX$, já que pela maior substituição de ferro deveria ser mais susceptível a formação de uma fase estrangeira ao espinélio (como a perovskita de $GdFeO_3$), mas pelo contrário, obteve-se picos bem definidos para os planos mais usuais observados para o espinélio

Ainda deverá ser confirmado se realmente são ferritas de gadolínio, já que o gadolínio pode ou não fazer parte da estrutura do cristal, e para se confirmar tal fato faz os cálculos do parâmetro de rede. Tahar et al^{56,58} ao analisar ferritas de cobalto nas quais se substituiu ferro (III) por terras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb e Ho), comparou os parâmetros de rede das partículas de ferrita substituídas com o parâmetro da ferrita de cobalto pura e pela diferença entre os parâmetros, afirmou que as terras raras faziam parte da estrutura cristalina. Esses dados são explicados pelo fato de que os raios iônicos das terras raras (raio do Gd^{3+} é igual a $0,94 \text{ \AA}$) serem muito maiores do que o do Fe^{3+} (raio igual a $0,64 \text{ \AA}$) e ao substituí-lo por esses íons maiores há uma distorção no retículo cristalino e por isso há essa diferença no parâmetro de rede.

Calculou-se o parâmetro de rede destas amostras com o programa UnitCel obtido no site do Department of Earth Sciences da Universidade de Cambridge. Este programa desenvolvido por Holland e Redfern em 1997, faz cálculos dos parâmetros de redes de cristais que pertencem a qualquer sistema cristalino pela simples identificação dos planos cristalográficos com seus índices de Miller (hkl) associados ao ângulo de difração que corresponde a cada plano.

A tabela 3.4 mostra os valores do parâmetro de rede para as nanopartículas sintetizadas e o diâmetro médio das partículas de cada amostra.

Tabela 3.4: Valores do parâmetro de rede (a) para as ferrita de gadolínio, maghemita e magnetita preparadas com as mesmas condições e os diâmetros médios (Dm) calculados pela equação de Debye-Scherrer.

Amostra	a (Å)	Erro de a (Å)	Dm (nm)
MG90AM10	8,35970	0,00032	12,4
Gd0,1	8,36649	0,00033	17,6
Gd0,5	8,36667	0,00033	20,1
MHVT90-D	8,34392	0,00032	8,5
Gd0,1OX	8,35167	0,00032	14,1
Gd0,5OX	8,37260	0,00033	20,1

Analisando a Tabela 3.4, compararam-se entre si os parâmetros de rede das espécies oxidadas (MHVT90-D, Gd0,1OX e Gd0,5OX) e os das não oxidadas (MG90AM10, Gd0,1 e Gd0,5). A diferença do parâmetro de rede (a) das partículas Gd0,1 e Gd0,5 são suficientemente diferentes dos parâmetros das partículas MG90AM10, logo pode-se supor que ambos têm realmente gadolínio em sua estrutura cristalina. Contudo, comparando-se seus parâmetros de rede entre si não se pode afirmar que as partículas em Gd0,1 têm menos gadolínio em sua estrutura do que as em Gd0,5 devido à pequena diferença nos parâmetros de rede que fica na faixa do erro da medida.

Em relação às amostras MHVT90-D, Gd0,1OX e Gd0,5OX, devido aos valores dos parâmetros de rede supõe-se que as duas últimas tem gadolínio em sua estrutura cristalina e que Gd0,1OX tem menos gadolínio na estrutura do que Gd0,5OX devido à boa diferença entre seus parâmetros de rede.

Os resultados mostram que a estrutura de Gd0,1 não se apresenta diferente da amostra Gd0,5 sendo que Gd0,1 e Gd0,5 foram os precursores de Gd0,1OX e Gd0,5OX, respectivamente, e ainda analisando os resultados mostrou-se que as estruturas dos dois últimos são consideravelmente diferentes. Conseguiu-se obter ferritas de gadolínio, mas não pode-se afirmar com certeza que todo o gadolínio adicionado fez parte da estrutura da ferrita.

3.2.2 – Caracterização por Espectroscopia no IV

Como se sabe os espectros na região do IV da magnetita e da maghemita são diferentes devido ao fato de que alguns modos vibracionais na magnetita não são ativos no IV. Tal fato se atribui a maior simetria da magnetita. No caso das ferritas de gadolínio, devido à existência de gadolínio na estrutura, seus espectros no IV se assemelham aos da maghemita, mesmo as ferritas não oxidadas, devido justamente a sua menor simetria.

Nessa faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , há uma semelhança dos espectros das ferritas de gadolínio com o espectro da maghemita, como mostrado no gráfico da figura 3.6 (b), mas elas apresentam deslocamentos nas bandas^{74,75} características da maghemita (picos em cerca 432 cm^{-1} , 580 cm^{-1} e 635 cm^{-1}) devido justamente à substituição de íons Fe^{3+} por íons do Gd^{3+} . Além dos fatos expostos, não se consegue observar nenhum modo vibracional da ligação Gd-O, devido ao fato de que essas vibrações só aparecem em números de onda menores que 400 cm^{-1} ⁷³.

Analisando os espectros obtidos mostrados nas figuras 3.17, 3.18, 3.19 e 3.20, obtêm-se os valores dos números de onda dos modos vibracionais mais importantes mostrados na tabela 3.5.

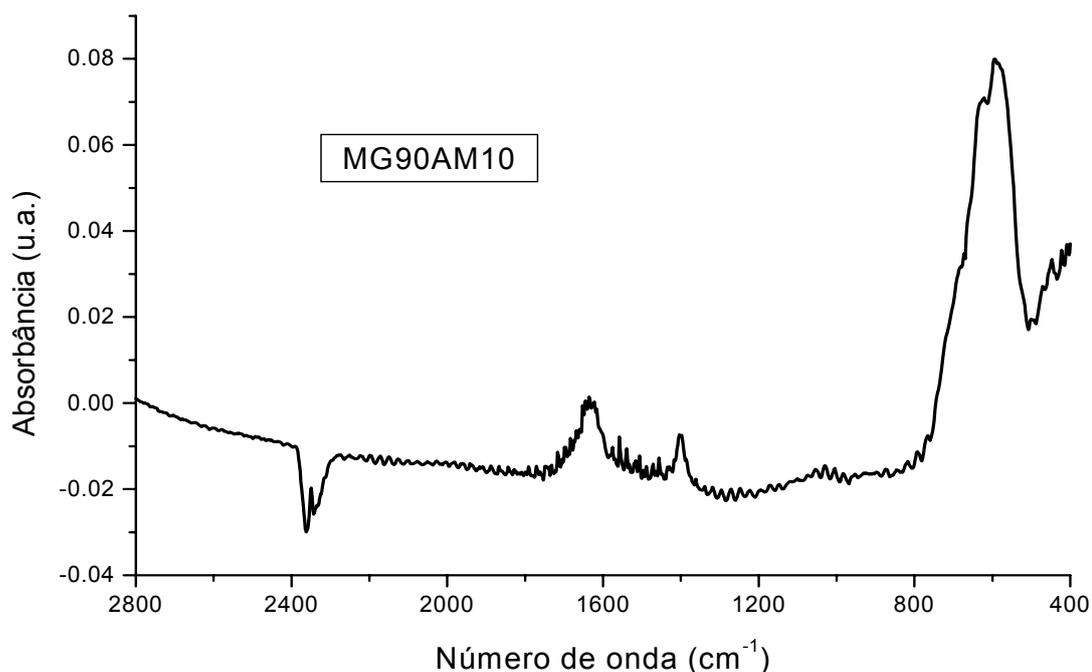


Figura 3.17: Espectro no IV da amostra MG90AM10.

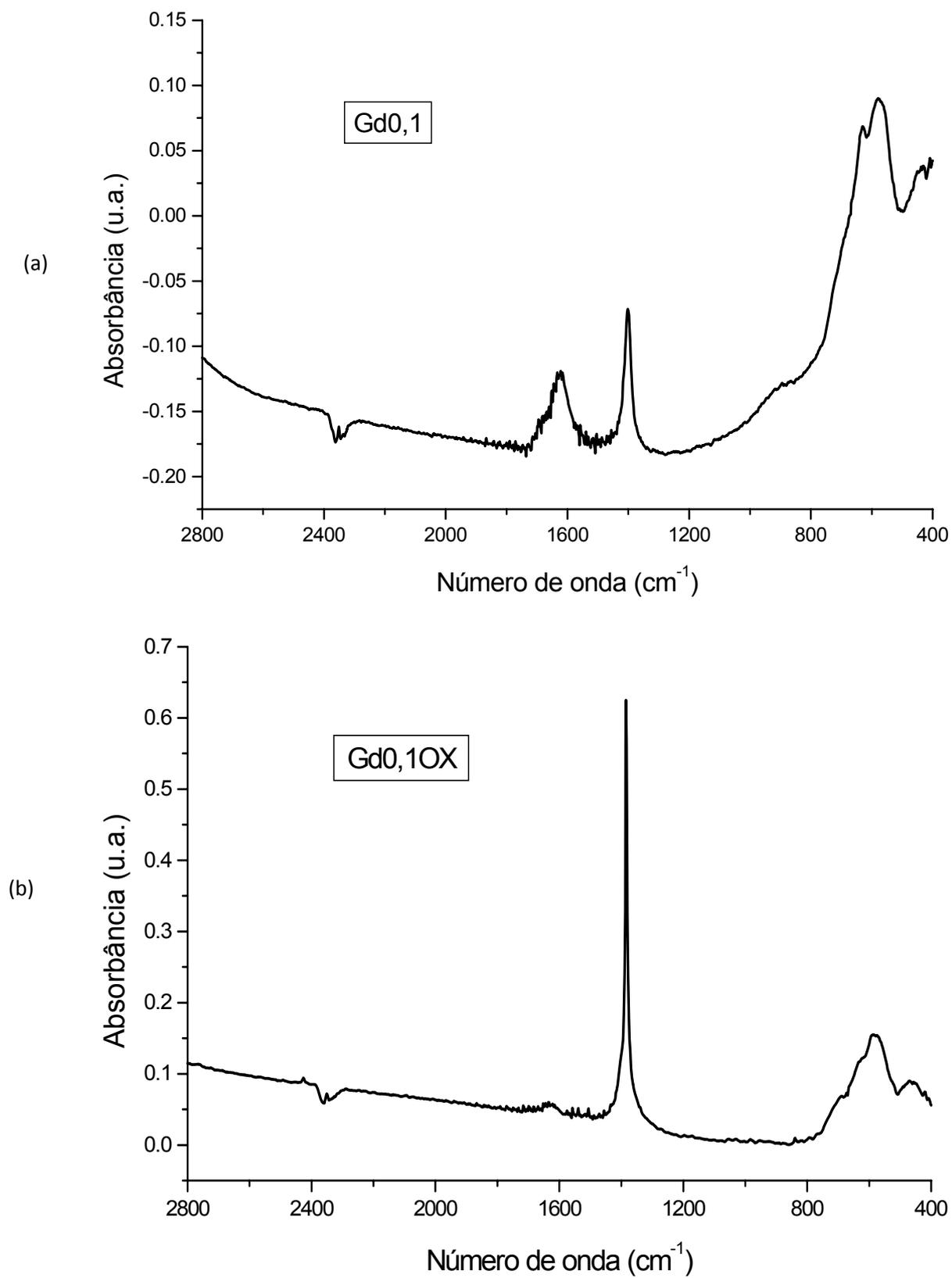


Figura 3.18: Espectros no IV das amostras (a) Gd_{0,1} e (b) Gd_{0,1OX}.

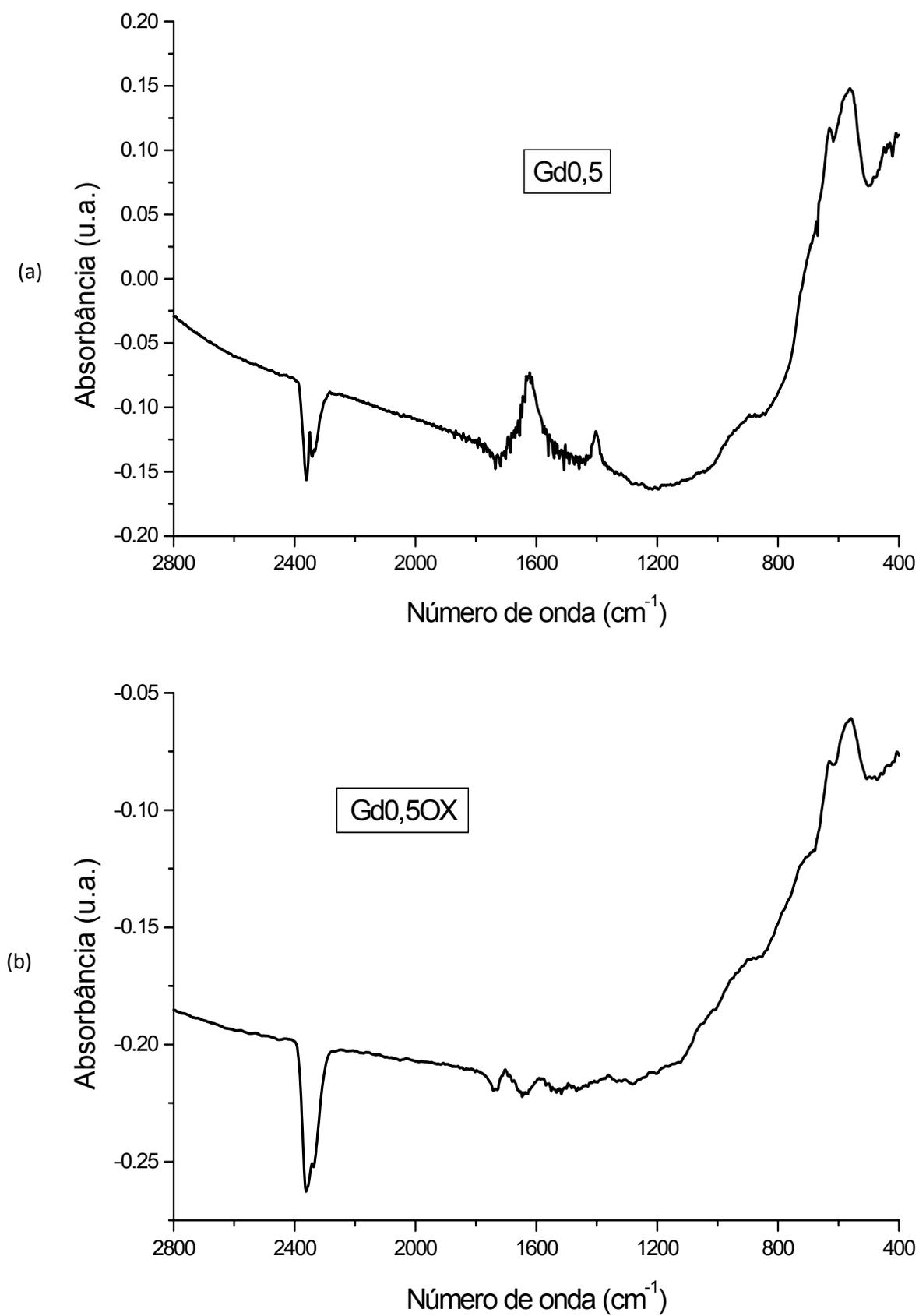


Figura 3.19: Espectros no IV das amostras (a) Gd_{0,5} e (b) Gd_{0,5}OX.

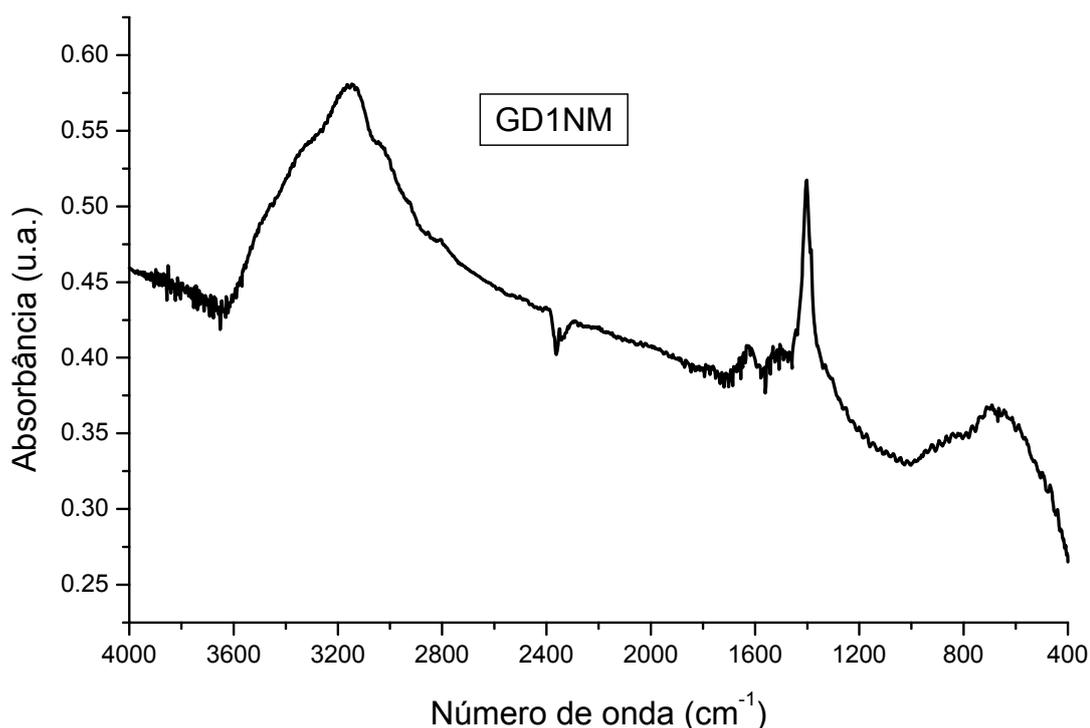


Figura 3.20: Espectros no IV da amostra Gd1NM.

Tabela 3.5: Valores dos três modos vibracionais característicos das partículas.

Partícula	v1 (cm ⁻¹)	v2 (cm ⁻¹)	v3 (cm ⁻¹)
MHVT90-D	634	580	430
Gd0,1	632	576	432
Gd0,5	632	565	455, 441, 434
Gd0,1OX	624	580	461, 420
Gd0,5OX	628	563	460, 437, 408
MG90AM10	621	592	445

Analisando o espectro da magnetita (MG90AM10) observam-se as três bandas características da maghemita (aqui chamadas de v1, v2 e v3), uma banda em aproximadamente 580 cm⁻¹ e uma banda que tem início em 400 cm⁻¹. Essas duas últimas são características da magnetita, o que se leva a crer que houve uma oxidação dos íons Fe²⁺ presentes na magnetita formando-se maghemita, logo tem-se uma mistura de magnetita e maghemita. O fato que v1 no MG90AM10 tem o valor de número de onda menor pode ser um

indicador dessa mistura juntamente com a presença da banda iniciada em 400 cm^{-1} .

Sabe-se que a banda ν_3 é devido à ligação dos íons ferro do sítio octaédrico com oxigênio, ν_2 está associada aos íons ferro do sítio tetraédrico e ν_1 da organização das vacâncias nos sítios octaédricos da maghemita. Ao substituir íons ferro(III) por íons gadolínio(III), que são cerca de 50% maiores, tem-se uma distorção do retículo cristalino⁷⁴, já provado pelos difratogramas de raios X, e por causa dessa distorção há diferenças nos comprimentos das ligações entre os íons de oxigênio e os íons dos metais.

Analisando a tabela 3.5, observa-se que com a substituição de íons Fe^{3+} por íons Gd^{3+} ouve uma diminuição do número de onda de ν_1 , o que deve ocorrer devido ao menor ordenamento das vacâncias nos sítios octaédricos⁷⁴. Nota-se também a diminuição de ν_2 , que deve significar um aumento no comprimento da ligação de Fe-O do sítio tetraédrico devido à distorção do retículo cristalino da partícula, e nessa banda observa-se que há uma maior diminuição em seu número de onda quando se aumenta a quantidade de ferro substituído⁷⁵.

No caso de ν_3 há um aumento no valor do número de onda dessa banda, mas como está dentro do limite de resolução do aparelho (4 cm^{-1}) não se pode tirar conclusões a respeito desse dado e a banda obtida em $\text{Gd}_{0,1}\text{OX}$ apresenta dois picos em 461 e 420 cm^{-1} que podem vir de contribuições de misturas de maghemita, magnetita e ferrita de gadolínio da partícula em questão. Além disso, as partículas $\text{Gd}_{0,5}$ e $\text{Gd}_{0,5}\text{OX}$ apresentam vários picos na banda ν_3 que devem ser devido à grande substituição de ferro por gadolínio que alterou a simetria do composto para uma simetria menor, e dessa forma com mais modos vibracionais ativos.

Ao se observar em todas as ferritas de gadolínio (menos a $\text{Gd}_{0,1}\text{OX}$) o início de uma banda em 400 cm^{-1} , que é característica de magnetita, supomos que nesses compostos tem-se mistura de maghemita, magnetita e ferrita de gadolínio.

Nos espectros das ferritas não oxidadas (MG90AM10 , $\text{Gd}_{0,1}$ e $\text{Gd}_{0,5}$) notam-se dois picos em cerca de 1600 e 1400 cm^{-1} que são característicos do grupo carboxila (C=O) e que se estima que sejam impurezas, já que ao se oxidar $\text{Gd}_{0,1}$ para $\text{Gd}_{0,1}\text{OX}$ com nitrato férrico e em temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$,

esses picos sumiram o que evidencia que os contaminantes foram destruídos pelo processo de oxidação utilizado, tanto que se consegue ver a banda de absorção do íon NO_3^- em 1400 cm^{-1} no espectro de Gd0,1OX e não se observa as bandas do contaminante.

Em se tratando do espectro de Gd1NM vê-se que se trata de algo que não é maghemita, magnetita ou ferrita de gadolínio, pode tratar-se de uma mistura de GdFeO_3 e $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ o que reforça o resultado obtido pela difração de raios X.

3.2.3 – Medidas do potencial Zeta e do ponto isoeletrico

Assim como se fez para as amostras de maghemita, a fim de se obter o ponto isoeletrico dos fluidos preparados, fez-se uma curva de variação do potencial Zeta em função do pH do meio e obteve-se a figura 3.21.

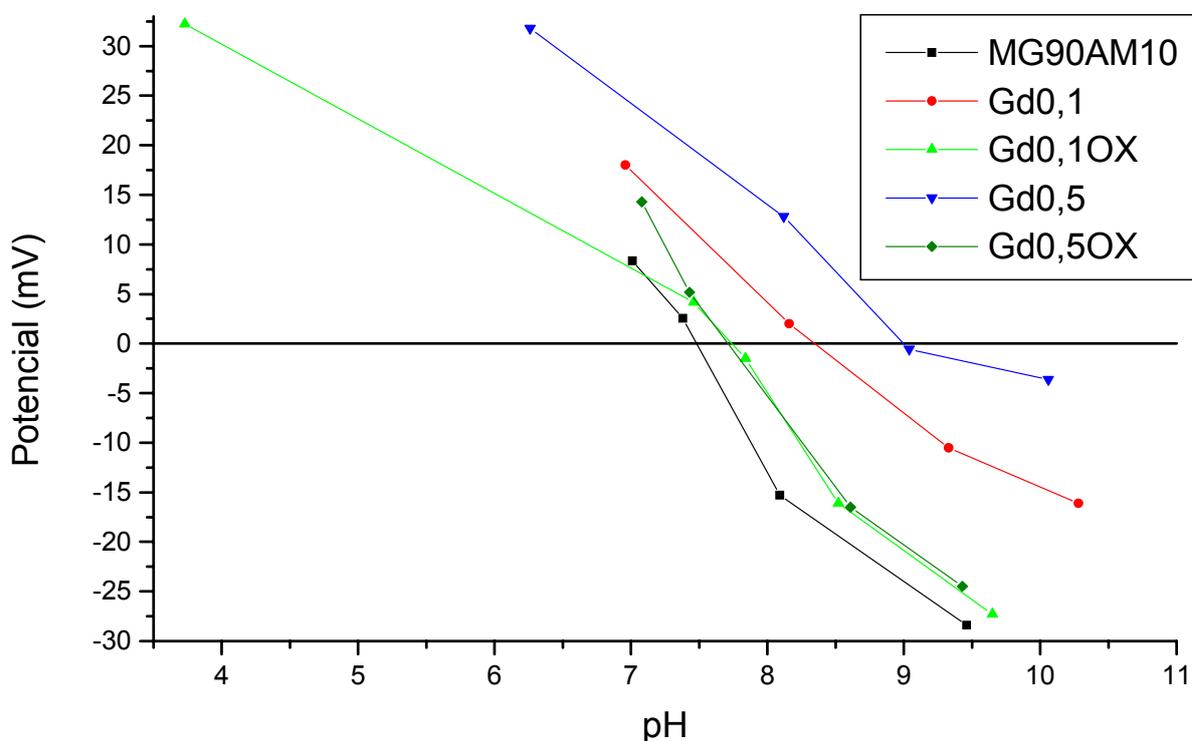


Figura 3.21: Medidas dos potenciais Zeta em função do pH de cada fluido preparado.

E pelo gráfico da figura 3.21, pode-se determinar o ponto isoelétrico de cada fluido, com isso a tabela 3.6 foi construída.

Tabela 3.6: Valores do ponto isoelétrico para os fluidos de maghemita, ferritas de gadolínio e magnetita.

Fluido	Ponto isoelétrico (valor de pH)
MG90AM10	7,47
Gd0,1	8,34
Gd0,5	8,99
MHVT90-D	7,73
Gd0,1OX	7,74
Gd0,5OX	7,70

Os resultados apresentados na tabela 3.6 mostram que os pontos isoelétricos dos fluidos de ferrita de gadolínio não oxidados (Gd0,1 e Gd0,5) são muito diferentes do ponto isoelétrico da magnetita (MG90AM10) o que significa que a distribuição de cargas na superfície dessas partículas é muito diferente, e isso pode ser atribuído a quantidade de gadolínio que está presente na superfície da partícula, tanto que quando se compara Gd0,1 com Gd0,5 vê-se que a diferença do valor do ponto isoelétrico aumentou com o aumento da quantidade de gadolínio contido na ferrita dessa forma podemos supor que há uma maior quantidade de gadolínio na superfície.

Contudo, quando se compara as espécies oxidadas (Gd0,1OX e Gd0,5OX) com a maghemita (MHVT90-D) nota-se uma pequena diferença entre os pontos isoelétricos de cada fluido, diferença essa tão pequena que pode até estar dentro do intervalo de erros das medidas. O fato de esses pontos serem próximos pode ser explicado pela etapa de oxidação das partículas. Por se tratar de uma oxidação com nitrato férrico em meio muito ácido e à temperatura de ebulição da água, haveria a formação de uma camada de óxido de ferro na superfície⁸¹ deixando os íons de gadolínio em camadas mais internas da partícula, assim formando uma superfície composta somente de íons de ferro e oxigênio se assemelhando com a superfície da maghemita. Logo, os valores dos PI seriam semelhantes.

Nota-se também que o ponto isoelétrico (PI) da magnetita (MG90AM10) é muito próximo do PI da maghemita (7,5), o que significa que a superfície dessa partícula esta quase totalmente oxidada, existindo praticamente só maghemita na superfície, lembrando que já foi mostrado pela espectroscopia no IV que existe uma mistura de magnetita com maghemita nessa amostra.

3.2.4 – Microscopia eletrônica de transmissão

Para as partículas de maghemita optou-se por fazer a medida de diâmetro médio (D_m) das partículas utilizando a microscopia eletrônica de transmissão, pois através dessa técnica obtêm-se resultados mais acurados e também se consegue aferir o índice de polidispersão e ter informações sobre a morfologia das partículas. Assim, têm-se as micrografias eletrônicas das partículas nas figuras 3.22, 3.23 e 3.24 e os dados obtidos por elas na tabela 3.7.

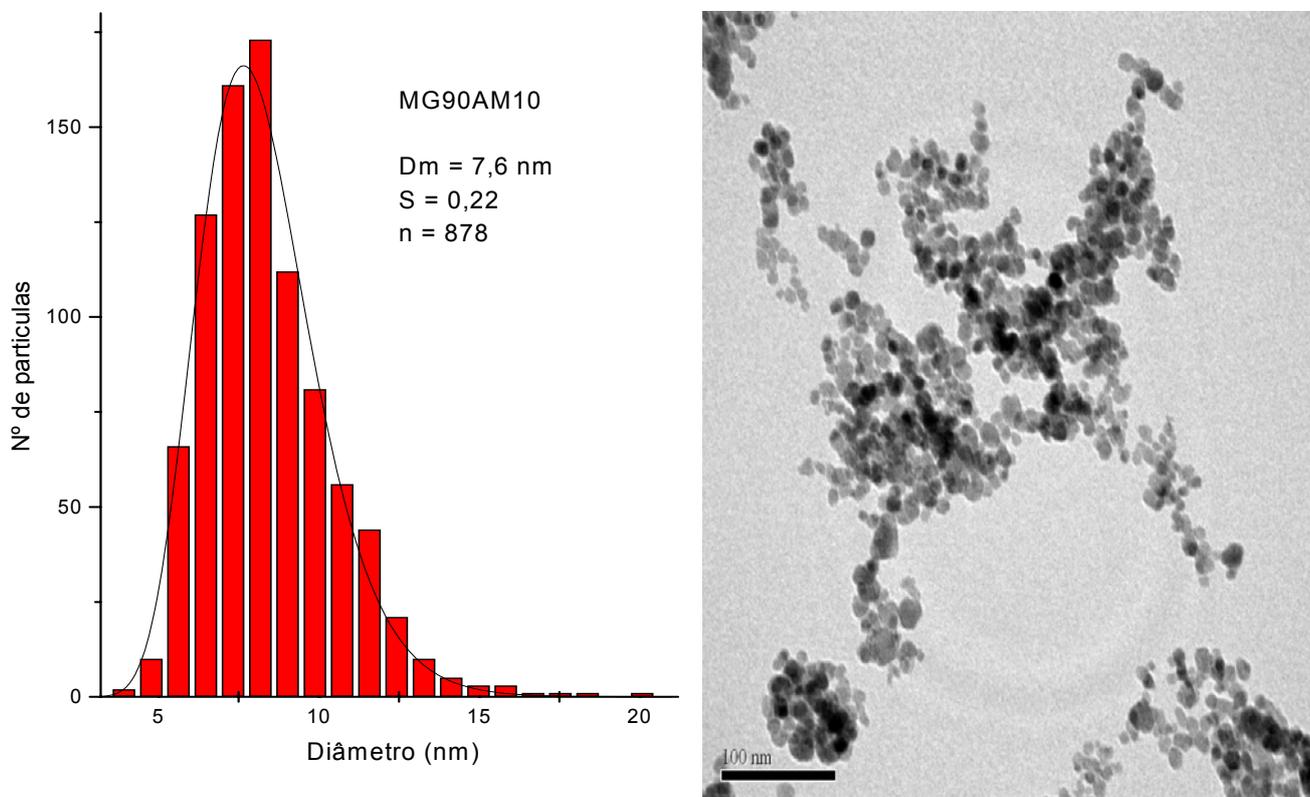


Figura 3.22: Histograma e micrografia do fluido MG90AM10.

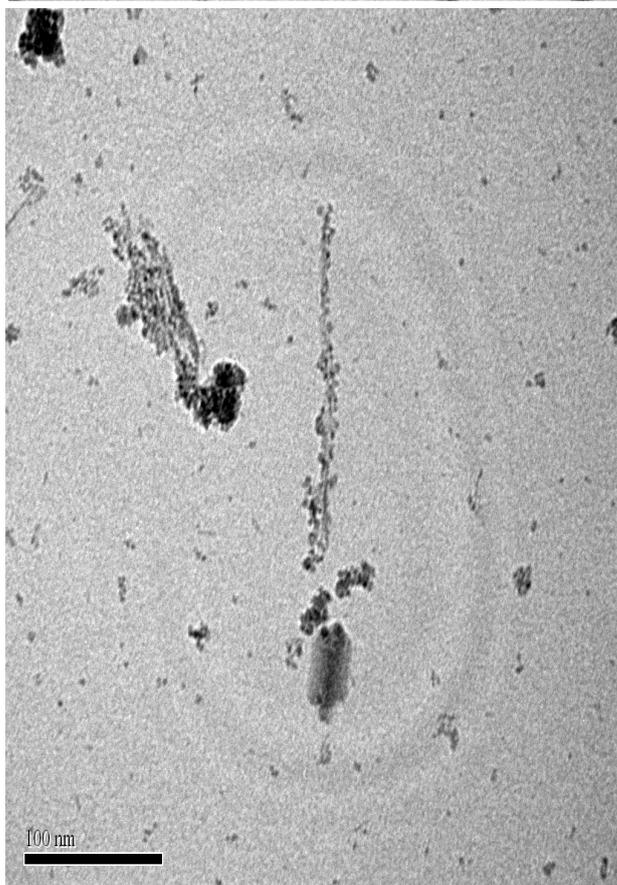
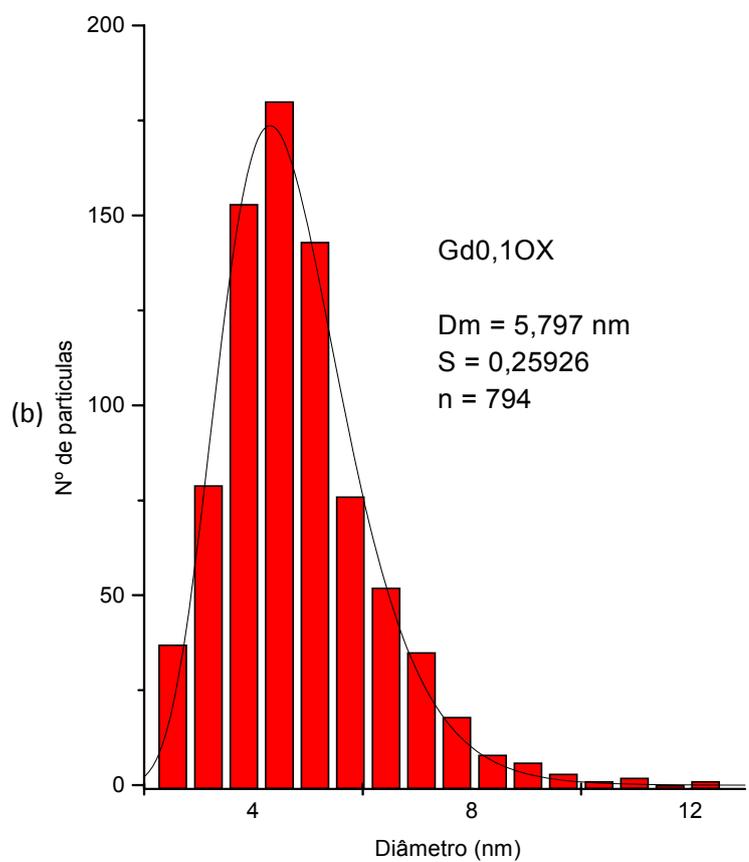
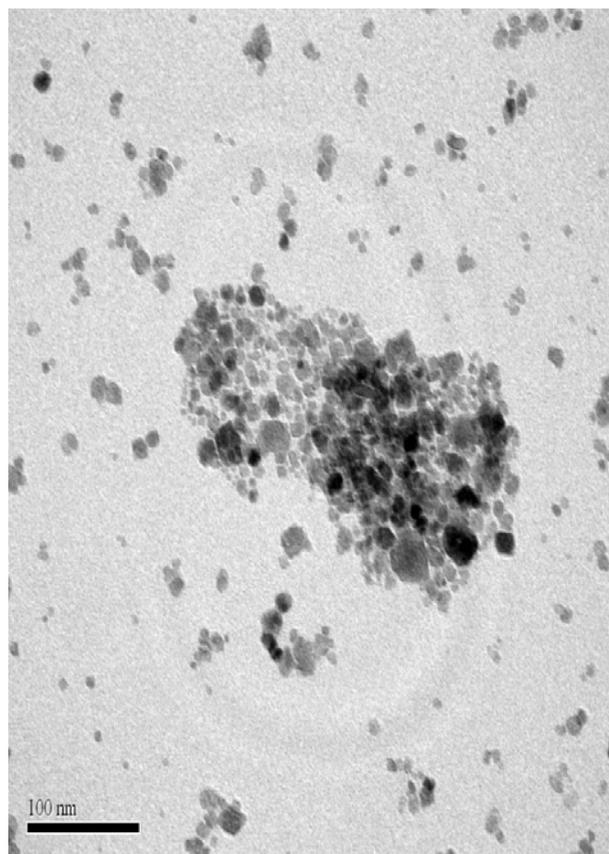
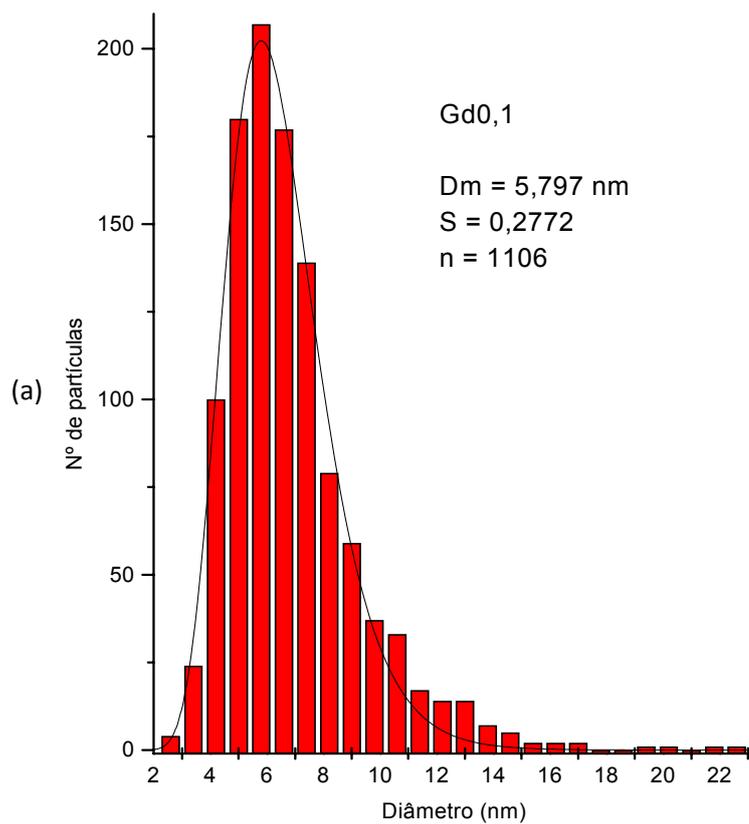


Figura 3.23: Histograma e micrografia dos fluidos (a) Gd0,1 e (b) Gd0,1OX.

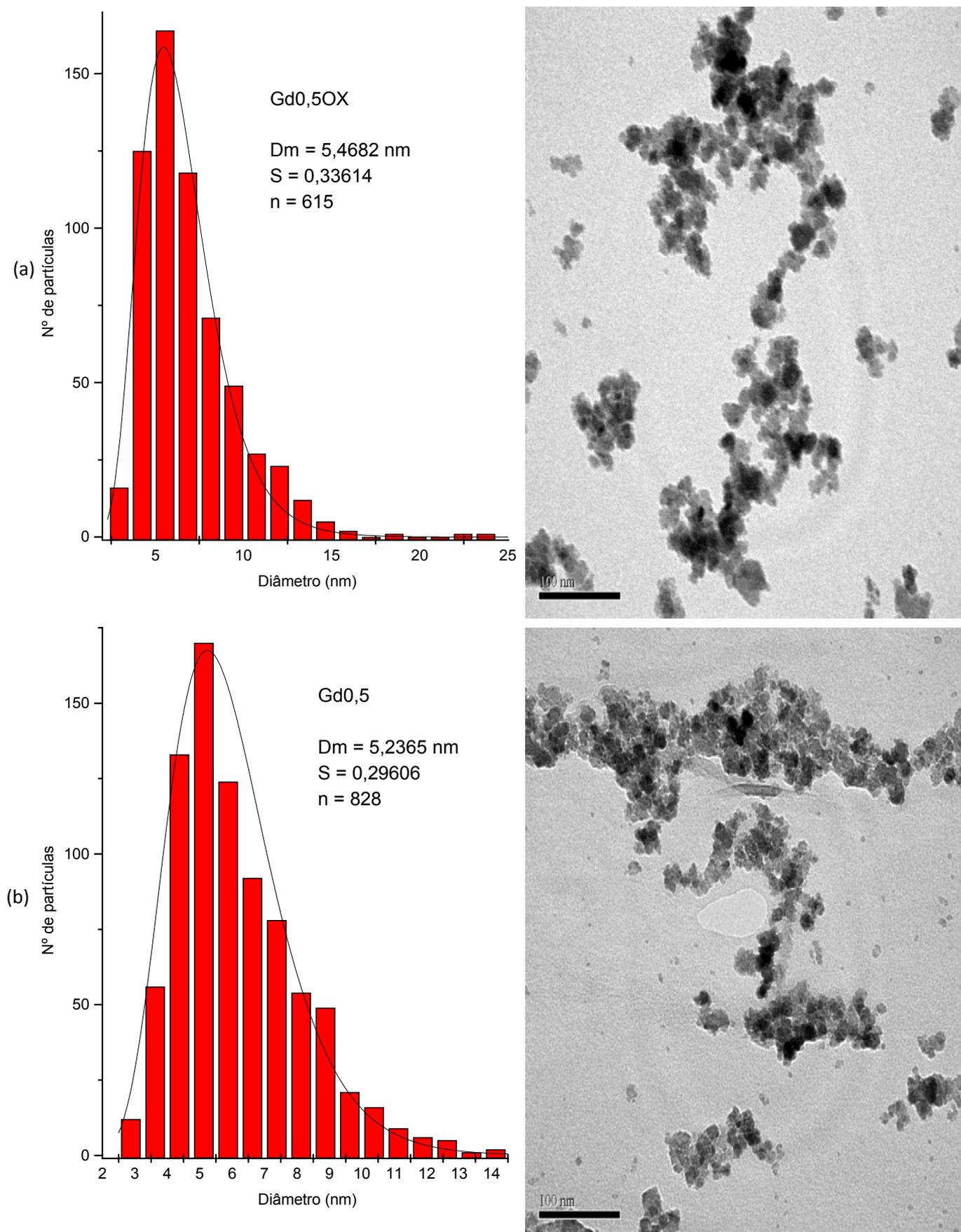


Figura 3.24: Histograma e micrografia dos fluidos (a) Gd0,5 e (b) Gd0,5OX.

Tabela 3.7: Valores de diâmetro médio (Dm) e índice de polidispersão (S) dos fluido preparados.

Fluido	Dm (nm)	S
MHVT90-D	10,1	0,24
MG90AM10	7,6	0,22
Gd0,1	5,8	0,28
Gd0,1OX	4,3	0,26
Gd0,5	5,2	0,30
Gd0,5OX	5,4	0,34

Analisando os dados obtidos através das micrografias e apresentados na tabela 3.7 vê-se que essas partículas tiveram um diâmetro médio expressivamente menor ao que seria esperado que é o diâmetro de MHVT90-D. Esse fato pode ser atribuído primeiro pela diminuição de escala da síntese e pela presença do gadolínio adicionado à estrutura das partículas.

Comparando-se o diâmetro médio de MHVT90-D com o MG90AM10 observa-se que o primeiro tem um diâmetro bem maior que o segundo, os que deveriam apresentar valores próximos, visto que os parâmetros de síntese utilizados em ambas foram iguais. Poderia-se até esperar que a maghemita apresentasse um Dm ligeiramente maior (por volta de 1 nm) devido à formação da camada de oxido de ferro na superfície na etapa de oxidação⁸¹, mas a diferença foi grande. Para explicar esse resultado atribui-se o fato à diminuição da escala, pois mesmo fazendo-a com diminuição proporcional (as medidas do béquer menor proporcionais às medidas do béquer maior, por exemplo) ainda assim haveriam fatores que não se poderia ter um controle preciso (como o gradiente de concentração ou a velocidade de aquecimento que poderiam ser diferentes).

Agora, comparando MG90AM10, Gd0,1, Gd0,1OX, Gd0,5 e Gd0,5OX, que foram preparadas nas mesmas condições e escala, vê-se que o diâmetro médio das ferritas de gadolínio é significativamente menor que o da maghemita, isso pode ser explicado por causa da adição do gadolínio. O gadolínio(III) é um íon bem maior que o ferro(III) que substitui (cerca de 50% maior) e com isso a sua velocidade de difusão na solução deve ser consideravelmente menor que o ferro(III), portanto a velocidade de crescimento

das partículas se torna menor do que deveria ser, já que o material (gadolínio) necessário para que a partícula crescesse demorava a atingir a semente do cristal devido a sua menor velocidade de difusão, então esse gadolínio era incorporado em partículas que se formavam próximo dele, ocorrendo mais partículas pequenas do que o observado na magnetita.

Ao se analisar os índices de polidispersão observa-se que tanto a maghemita quanto a magnetita tem índices parecidos, mas os índices das ferritas de gadolínio aumentam bastante e com o Gd_{0,5} e Gd_{0,5}OX aumentam ainda mais. Isso pode ser creditado à baixa velocidade de difusão do gadolínio(III) em solução, que pelo mesmo motivo que faz com que as partículas sejam menores e faz também com que tenham diâmetros mais espalhados.

Outro fato que se pode observar nas micrografias das figuras 3.23 e 3.24 é que apesar das partículas das ferritas de gadolínio ainda apresentarem-se quase esféricas, elas são menos esféricas do que as partículas de maghemita e magnetita observadas. Esse fato deve ser creditado ao tamanho do gadolínio(III) que por ser muito maior que o ferro(III), distorce o retículo cristalino da partícula, obrigando-a a adotar formas menos simétricas.

Ao se comparar os D_m obtidos pela DRX (D_{mDRX}) mostrados na tabela 3.4 com os obtidos pelo MET (D_{mMET}) mostrados na tabela 3.7, observa-se que de todas as amostras os D_{mDRX} apresentam-se muito maiores do que os D_{mMET} . Para ilustrar, na amostra Gd_{0,1} o D_{mDRX} obtido foi de 17,6 nm enquanto o D_{mMET} foi 5,8. Essa diferença ocorre devido a alta cristalinidade das amostras (picos dos difratogramas bem estreitos) e por isso os valores D_{mDRX} são significativamente maiores¹.

3.2.5 – Conclusão desta etapa

Ao se analisar os difratogramas de raios X, os espectros no IV e o fato de que essas partículas são atraídas por um campo magnético, pode-se afirmar que realmente obteve-se ferritas de gadolínio magnéticas, contudo, o máximo de substituição de ferro(III) para a formação de partículas magnéticas

ficou em 25%, já que com 50% de substituição obtiveram-se partículas não magnéticas que se estima que sejam compostas de uma mistura de $GdFeO_3$ e $Gd_3Fe_5O_{12}$.

Outro fato a considerar é que utilizar a maghemita como base para se obter as condições para a síntese da ferrita de gadolínio se mostrou inadequado, já que obteve-se resultados bem diferentes aos esperados, principalmente em relação ao diâmetro médio das partículas e o índice de polidispersão.

3.3 – Caracterização dos fluidos cobertos com ADMS

Ao se cobrir as nanopartículas dos fluidos com ADMS quer-se tornar os fluidos biocompatíveis, ou seja, estáveis em ambientes de pH fisiológico (próximo de 7,4). Por isso, se pegou os seis fluidos iônicos magnéticos de interesse (MHVT90-D; MG90AM10; Gd0,1; Gd0,1OX; Gd0,5 e Gd0,5OX) e cobriram-se suas nanopartículas com ADMS, obtendo-se seis fluidos biocompatíveis (MHVT90-D-DMSA; MG90AM10-DMSA; Gd0,1-DMSA; Gd0,1OX-DMSA; Gd0,5-DMSA e Gd0,5OX-DMSA) estáveis em pH em torno de 7,4.

A fim de se provar que o ADMS realmente se ligou à superfície das nanopartículas, mediu-se o espectro na região do IV e o ponto isoelétrico dos fluidos cobertos.

3.3.1 – Caracterização por Espectroscopia no IV

Mediu-se os espectros de absorção no IV dos fluidos biocompatíveis. Esses espectros são mostrados nas figuras 3.25, 3.26 e 3.27.

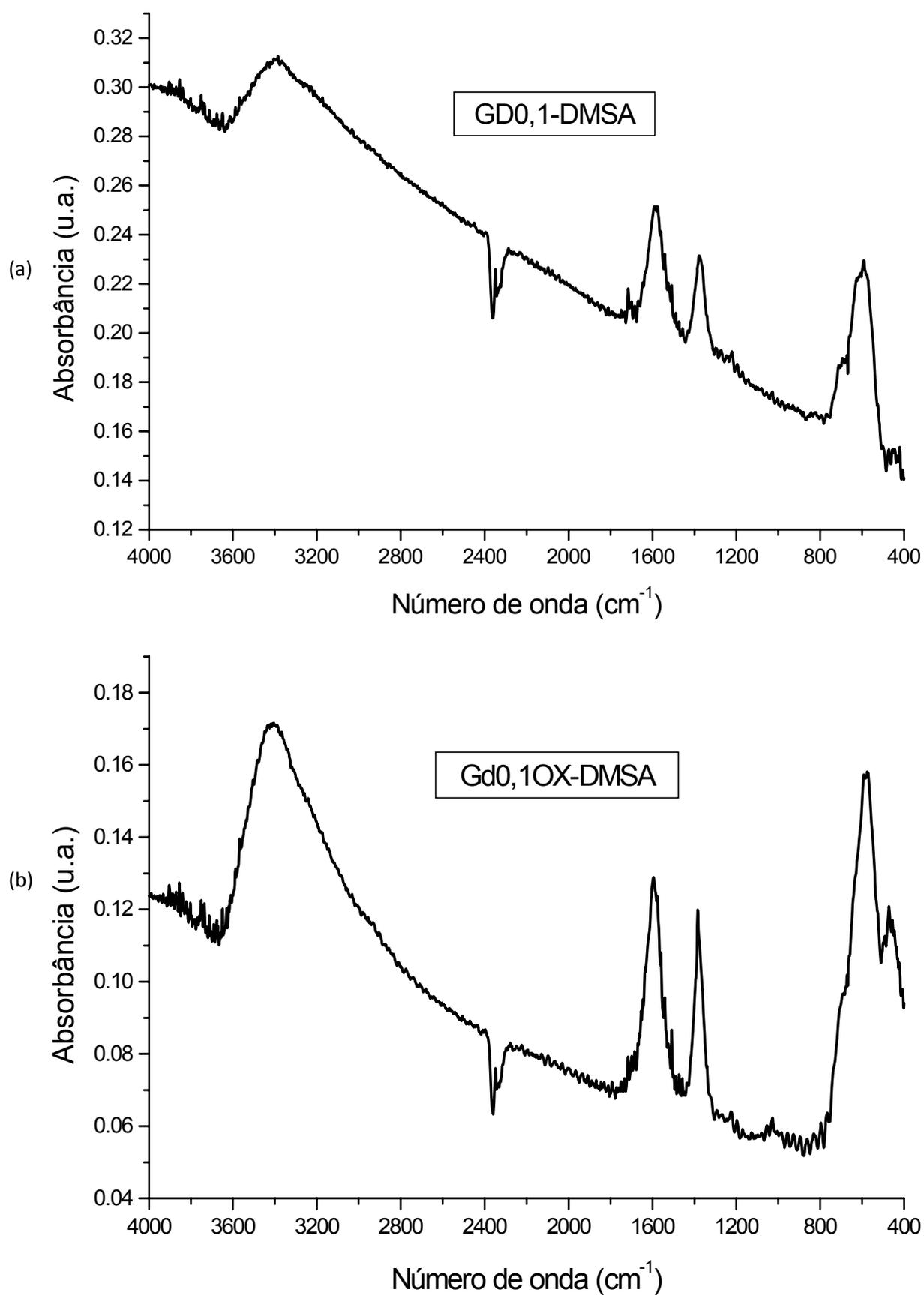


Figura 3.25: Espectros no IV dos fluidos biocompatíveis (a) Gd_{0,1}-DMSA; (b) Gd_{0,1}OX-DMSA.

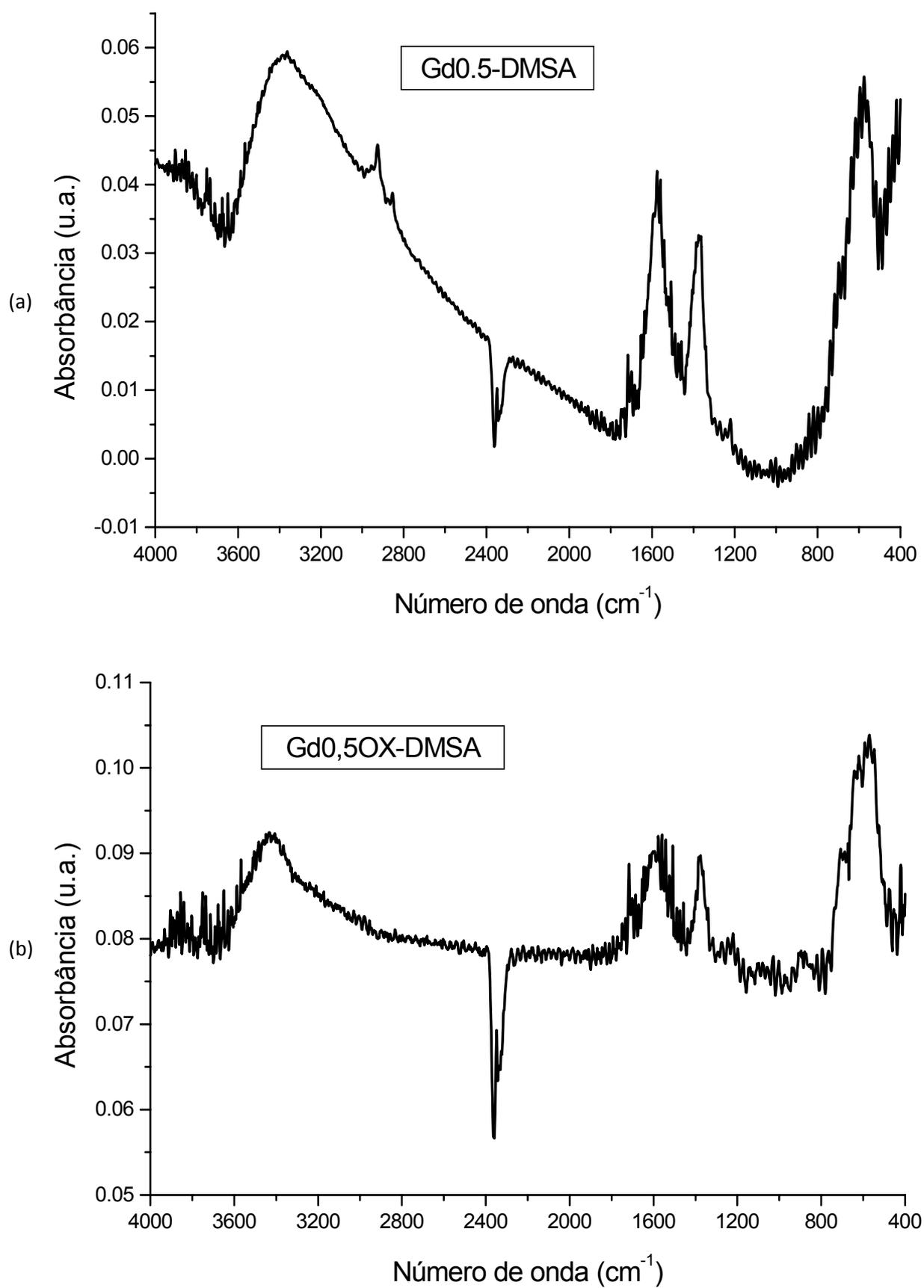


Figura 3.26: Espectros no IV dos fluidos biocompatíveis (a) Gd0,5-DMSA; (b) Gd0,5OX-DMSA.

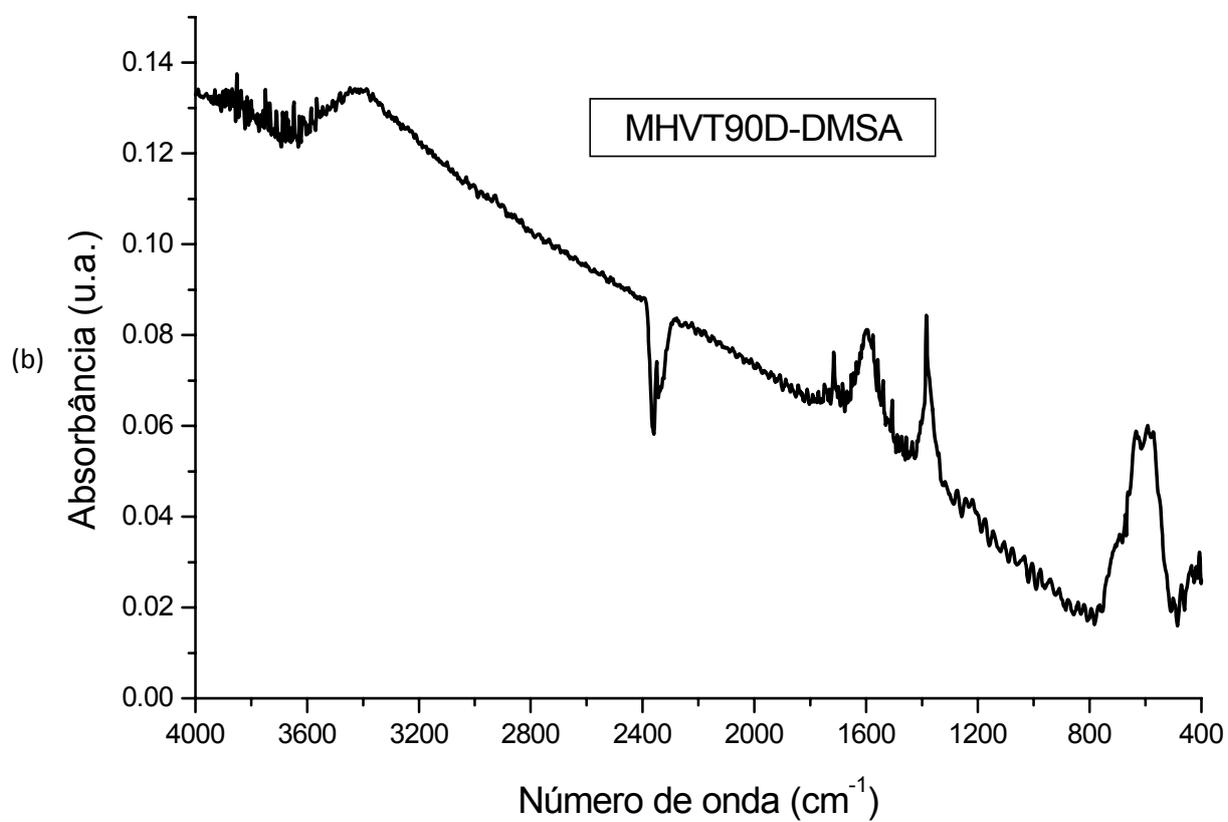
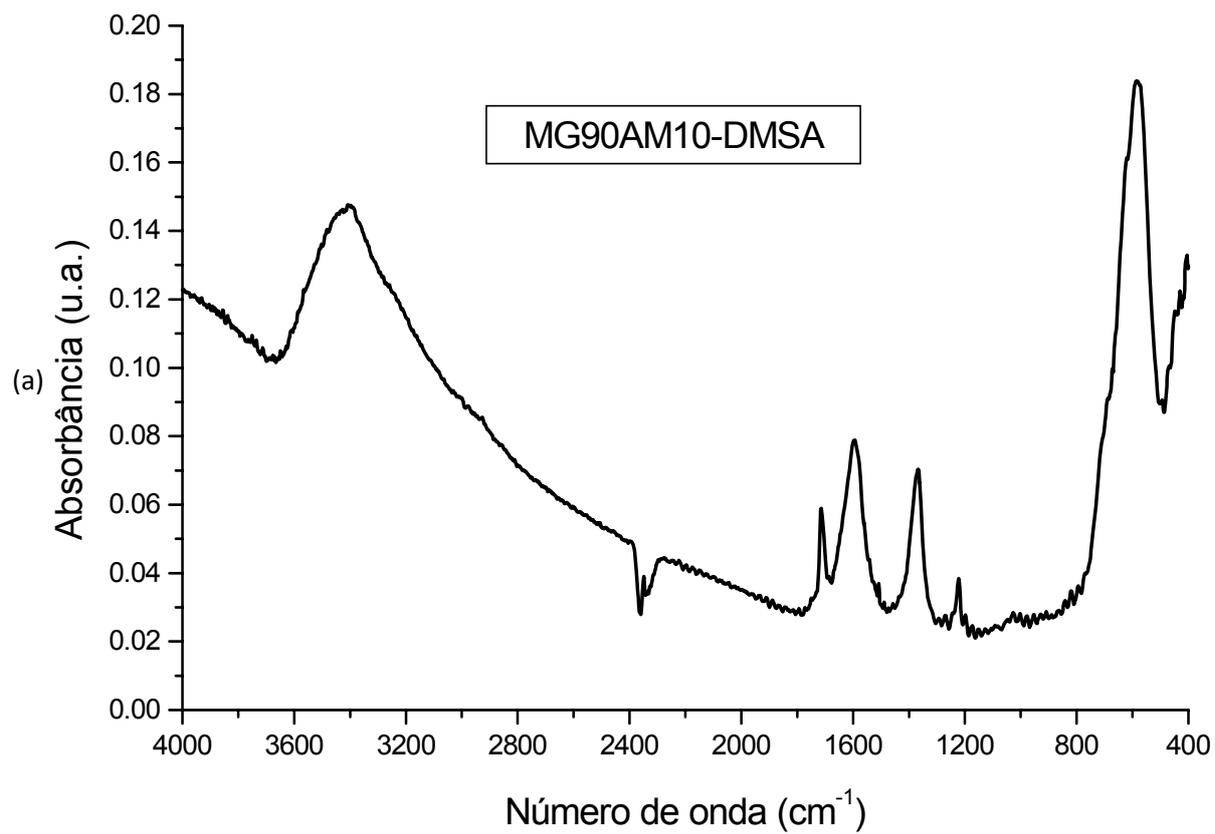


Figura 3.27: Espectros no IV dos fluidos biocompatíveis (a) MHVT90-D-DMSA e (b) MG90AM10-DMSA.

Analisando os espectros apresentados nas figuras 3.25, 3.26 e 3.27, nota-se dois picos de absorção, um em 1650-1550 cm^{-1} e outro em torno de 1400 cm^{-1} que são característicos da deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente, do íon carboxilato $-\text{COO}^-$ o que mostra que as moléculas de ADMS estão ligadas a superfície das partículas pelo íon carboxilato^{77,78}. Salvo na amostra Gd0,1OX-DMSA, nota-se nos espectros um pico em torno de 1700 cm^{-1} que é característico da deformação axial de C=O, o que pode significar que há carbonilas não ligadas à superfície da partícula, mas devido à baixa intensidade das bandas não se pode fazer tal afirmação.

Pela espectroscopia no IV, conseguem-se identificar picos de absorção de radiação no IV característicos de compostos com enxofre⁷⁸, com a banda de deformação axial da ligação C-S ficando entre 700 e 600 cm^{-1} . Contudo, devido à baixa intensidade da banda, ela acaba ficando sobreposta à banda de deformação da ligação Fe-O em cerca de 630 cm^{-1} (característica das ferritas).

Também estima-se que as moléculas de ADMS dimerizam-se através de pontes dissulfeto (S-S)⁵⁹, mas como a banda de vibração dessa ligação é fraca e fica entre 500 e 400 cm^{-1} , ela também é sobreposta pela banda em cerca de 430 cm^{-1} que também é uma característica das ferritas.

3.3.2 – Medidas do potencial Zeta e do ponto isoelétrico

Para os fluidos de ferrita de gadolínio utilizou-se o mesmo procedimento usado para os fluidos de maghemita. Foi plotada uma curva de variação do potencial Zeta em função do pH do meio e obteve-se a figura 3.28 e dela gerou-se a tabela 3.8 com os valores dos pontos isoelétricos de cada fluido.

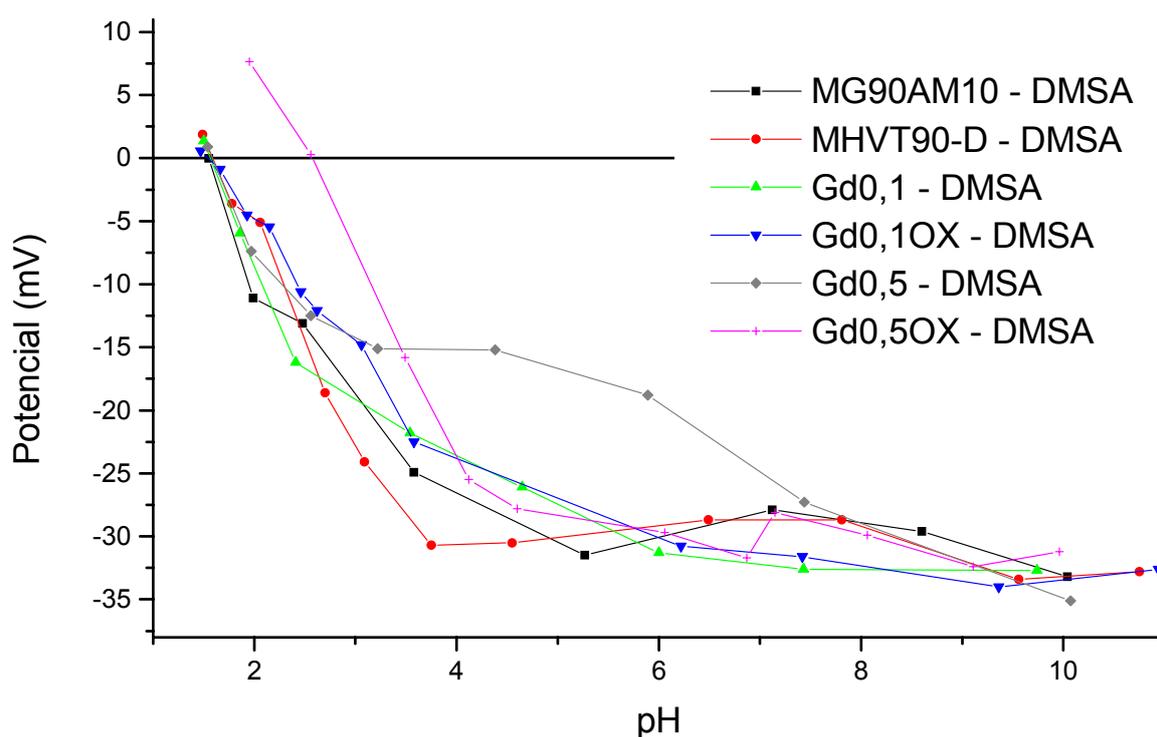


Figura 3.28: Medidas dos potenciais zeta em função do pH de cada fluido preparado.

Tabela 3.8: Pontos isoeletrônicos obtidos pela análise da figura 3.14 para os fluidos biocompatíveis preparados.

Fluido	Ponto isoeletrônico (valor de pH)
MHVT90-D-DMSA	1,58
Gd0,1-DMSA	1,56
Gd0,5-DMSA	1,588
Gd0,1OX-DMSA	1,56
Gd0,5OX-DMSA	2,57
MG90AM10-DMSA	1,55

Os resultados vistos na tabela 3.8 mostram que os valores dos pontos isoeletrônicos nestes fluidos estão de acordo com o que se esperava. Devido ao ponto isoeletrônico ser bem diferente de 7,4 (valor de pH) significa que estando nesse pH as partículas terão uma carga superficial que ajudará na estabilização do fluido, juntamente com a repulsão estérica devido as

moléculas de ADMS presas à superfície das partículas, fazendo com que ocorra repulsão eletrostática entre as partículas e elas assim não coagularão.

Contudo, o valor do ponto isoelétrico do fluido Gd0,5OX-DMSA apresentou-se bem superior aos valores dos outros fluidos biocompatíveis (1 unidade de pH que representa uma concentração de íons H^+ 10 vezes menor).

Estima-se que essa diferença seja devido ao fato de que se tem menos ADMS ligado à superfície e também com o fato de se ter uma maior área superficial da partícula exposta. Apesar do procedimento de cobertura das partículas por ADMS ter sido igual em todos os fluidos preparados, uma menor quantidade de ADMS deve ter se ligado à superfície das partículas em Gd0,5OX-DMSA.

Em fluidos biocompatíveis obtidos com o ADMS, os grupos carboxila ($-COOH$) do ADMS em pH básico apresentam-se desprotonados ($-COO^-$), logo no pH que corresponde ao PI desses fluidos, esses grupos devem estar protonados de forma que não gerarão cargas na superfície da partícula, dessa maneira devem ser neutralizados com H^+ e formar $-COOH$, então em partículas cobertas com menos ADMS que em outras, necessitará menos H^+ para neutralizar esses grupos, por conseqüência o valor do PI será maior. Logo, também terá uma maior área superficial da partícula exposta, então deve ocorrer uma elevação do valor do PI, já que o PI da partícula pura é 7,70.

Contudo, mesmo tendo menos ADMS ligados à superfície de suas partículas, o fluido Gd0,5OX-DMSA ainda se apresentou bastante estável em pH fisiológico.

3.3.3 – Conclusão desta etapa

Através das medidas da espectroscopia na região do IV provou-se que realmente há moléculas de ADMS cobrindo as nanopartículas. Pela análise do ponto isoelétrico obtido através da curva de potencial Zeta em função do pH, mostra-se que seu valor é muito distante de 7,0 e essa é uma importante característica para que as partículas cobertas por ADMS sejam estáveis em pH fisiológico.

Capítulo 4 – Conclusões finais e perspectivas de trabalhos futuros

4.1 – Conclusões

Sintetizaram-se as nanopartículas de maghemita variando-se os parâmetros da reação, com a finalidade de se obter uma rota para a síntese de nanopartículas de ferrita de gadolínio. Os parâmetros obtidos foram os seguintes: concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} iguais a 0,5 mol/L e 1,0 mol/L, respectivamente; temperatura do sistema igual a 90°C e velocidade de agitação igual a 1300 rpm.

Com tais parâmetros obteve-se nanopartículas de maghemita com boa qualidade cristalina, como PI em faixa adequada, espectro na região do IV como esperado, com diâmetro médio na ordem de 10 nm e uma boa polidispersão, características essas que influenciam as propriedades magnéticas das partículas.

Já na síntese das ferritas de gadolínio, mostrou-se que se consegue obter índices de substituição com um limite de 25% de substituição de ferro (III) por gadolínio (III), já que com 50% de substituição não se obteve compostos magnéticos. Mostrou-se, também, que nas sínteses das ferritas de gadolínio, não há a necessidade de se controlar a atmosfera, pode-se sintetizá-las em contato com o ar que ainda obtêm-se bons resultados.

Contudo, não foi possível obter partículas de ferritas de gadolínio com o mesmo diâmetro e polidispersão que as partículas de maghemita ou magnetita, esse fato foi atribuído ao grande tamanho dos íons de Gd(III) que devem ter uma velocidade de difusão no líquido bem menor que a do Fe(III) e por isso a taxa de crescimento das partículas ficou muito menor que a taxa de nucleação obtendo-se partículas menores e com distribuição de diâmetros maior. Apesar disso, as ferritas de gadolínio magnéticas apresentaram boa cristalinidade e foram identificadas como ferritas por possuírem a estrutura do tipo espinélio e terem os espectros no IV semelhantes aos da maghemita.

Conseguiu-se preparar os fluidos magnéticos de ferritas de gadolínio biocompatíveis utilizando o ADMS como cobertura das partículas e esses fluidos apresentam-se bastante estáveis por um bom período de tempo, prontos para possíveis aplicações biológicas.

4.2 – Perspectivas de trabalhos futuros

Devido aos resultados praticamente iguais no valor do parâmetro de rede das partículas Gd_{0,1} e Gd_{0,5} vê-se a necessidade de se estudar mais detalhadamente como se comporta a estrutura cristalina desses compostos e isto pode ser feito com um refinamento nos difratogramas com a possível utilização de difração de nêutrons que conferem resultados mais acurados.

Também, espera-se quantizar a quantidade de gadolínio que realmente foi incorporado à estrutura de espinélio, pela medição por espectroscopia de emissão por plasma indutivamente acoplado (ICP) para obter-se a quantidade exata de gadolínio versus a de ferro e analisando juntamente com os parâmetros cristalográficos mais acurados obtidos pela difração de nêutrons.

Espera-se avaliar a utilidade dos fluidos biocompatíveis de ferrita de gadolínio como agentes de contraste para a ressonância magnética e suas outras possíveis aplicações biológicas.

As técnicas de espectroscopia Mössbauer e fotoacústica também serão utilizadas.

Referencias Bibliográficas

- 1- Berkovski, B.; Bashtovoy, V.; *Magnetic Fluids and Applications Handbook*; Begell House: New York, **1996**.
- 2- Rosensweig, R.E.; *Ferrohydrodynamics*; 1ª edição, John Wiley & Sons: New York, **1985**.
- 3- Blums, E.; Cebers, A.; Maioriv, M. M.; *Magnetic Fluids*; W De Gruyter: New York, **1997**.
- 4- Cullity, B.D.; *Introduction to magnetic materials*; Addison Wesley Publishing Company, **1972**.
- 5- Jiles, D.; *Introduction to magnetic and magnetic materials*; Chappman & Hall, **1991**.
- 6- <http://www.daviddarling.info/encyclopedia/F/ferromagnetism.html> , ultimo acesso em 10 de junho de 2009.
- 7- Bloss, F.D. In *Crystallography and Crystal Chemistry*; Mineralogical Society of America: Washinington, 1994.
- 8- Ferguson, G.A.; Hass, M.; Phys. Rev. **1958**, 112, 1130-1131.
- 9- <http://www.cbpf.br/~labmag/miguel.pdf>
- 10-Frenkel, J.; Dorfman, J.; Nature. **1930**, 126, 274.
- 11-Standley, K.J.; *Oxide Magnetic Materials*; Oxford University Press: Belfast, **1972**.
- 12-Chinnasamy, C.N.; Narayanasamy,A.; Ponpadian, N.; Chattopadhyay, K.; Shinoda, K.; Jeyadevan, B.; Thohju, K.; Nakatsuka, T.; Furubayashi, T.; Nakatani, I.; Phys. Rev. **2001**, 63, 184108.
- 13- Messing, G.L.; Zhang, S.; Jayanthi, G.V.; J. Am. Ceram. Soc. **1993**, 76, 2707.
- 14-Cannon, W.R.; Danforth, S.C.; Flint, J.H.; Haggerty, J.S.; Marra, R.A.; J. Am. Ceram. Soc. **1982**, 65, 324.
- 15-Borges, S.S.; Korn, M.; Quim. Nov. **2002**, 25, 558.
- 16-Feltin, N.; Pileni, M.P. Langmuir, **1997**, 13, 3927.
- 17-Fievet, F.; Lagier, J.P.; Blin, B.; Beaudoin, B.; Figlarz, M.; Solid State Ion. **1989**, 32/33, 198.
- 18-Hyeon, T.; Lee, S.S.; Park, J.; Chung, Y.; Na, H.B.; J. Am. Chem. Soc. **2001**, 123, 12798.
- 19-Khalafala, S.; Reimers, G.; US patent 3764540.
- 20-Massart, R.; IEEE Trans. on Magn. **1981**, 17, 1247.
- 21-Da Silva, M.F.; Bacri, J.C.; Sabolovic, D.; Perzynski, R.; Roger, J.; Pons, J.N.; Halbreich, A.; Scie. Clin. Appl. Magn. Car. **1997**, 1, 597.
- 22-Haruta, M.; Delmon, B.; J. Chim. Physi. **1986**, 83, 859.
- 23-Pierre, A.C.; *Introduction to Sol-Gel Processing*; Kluwer Academic Publishers: Norwell, **2002**.
- 24-Morales, M.P.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Montero, M.I.; Serna, C.J.; Roig, A.; Casas, L.; Martinez, B.; Sandiumenge, F.; Chem. Mater. **1999**, 11, 3058.
- 25-Adamson, A.W.; *Phisical Chemistry os Surfaces*, John Wiley: New York, **1982**.
- 26-Cabuil, V.; Massart, R.; Bacri, J.C.; Perzynski, R.; Salin, D.; J. Chem. Resear. **1987**, S, 130.

- 27-Sahoo, Y.; Goodarzi, A.; Swihart, M. T.; Ohulchanskyy, T. Y.; Kaur, N.; Furlani, E. P.; Prasad, P. N. J. *Phys. Chem. B* **2005**, 109, 3879.
- 28-Hough, D.B.; Rendall, H.M.; *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*; Academic Press: New York, **1983**.
- 29-Jain, T.; Morales, M.; Sahoo, S.; Leslie-Pelecky, D.; Labhasetwar, V.; *Mol. Pharm.* **2005**, 2, 194.
- 30-Anônimo, *Fluid-based magnetoresistance devices*; Product Design, **1985**.
- 31-Kent, A.S.; Midgley, D.; *Elect. Lett.* **1984**, 20, 960.
- 32-Rosensweig, R.E.; US Patent 3620584.
- 33-Raj, K.; Moskowitz, R.; *Magnet. Magn. Mater.* **1990**, 85, 233.
- 34-Olah, E.E.; US Patent 3863249.
- 35-Rosensweig, R.E.; Resler, E.L.; *AIAA J.*; **1964**, 2, 1418.
- 36-Rosensweig, R.E.; US Patent 3612630.
- 37-Bolt, R.H.; Cooper, F.S.; Flanagan, J.G.; McKnight, T.G.; Stockhan, Jr.; Weiss, M.R.; US Government Printing Office, **1974**.
- 38-Koenig, B.E.; *J. Audio Eng. Soc.* **1990**, 38, 3.
- 39-Tchikov, V.; Winoto-Morbach, S.; Kabelitz, D.; Krönke, M.; Schütze, S.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, 225, 285.
- 40-Jordan, A.; Scholz, R.; Wust, P.; Fähling, H.; Felix, R.; *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 201, 413.
- 41-Beata ,C.; Bradford, A. M.; Allan, E. D.; Faquan, Y.; Christian, B.; Brian, D. R.; Victor, C.Y.D.; *Biomater.* **2007**, 29, 487.
- 42-Coroiu, I.; *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 201, 449.
- 43-Morales, M.P.; Bomati-Miguel, O.; Pérez de Alejo, R.; Ruiz-Cabello, J.; Veintemillas-Verdaguer, S.; O'Grady, K.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**.
- 44-Cullity, B.D.; *Elements of X-ray Diffraction*, Addison Wesley: Reading, **1978**.
- 45-Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A.; *Princípios de Análise Instrumental*; Bookman: Porto Alegre, **2002**.
- 46-Shebanova, O.N.; Lazor, P.; *J. Sol. Sta. Chem.* **2003**, 174, 424.
- 47-Piekarz, P.; Parlinski, K.; Oles, M.A.; *Phys. Rev.* **2007**, 76, 165124.
- 48-Gasparov, L.V.; Tanner, D.B.; Romero, D.B.; Berger, H.; Margaritondo, G.; Forró, L.; *Phys. Rev.* **2000**, 62, 7939.
- 49-Tartaj, J.; Zarate, J.; Tartaj, P.; Lachowski, E.E.; *Adv. Eng. Mater.* **2002**, 4, 17.
- 50-Sum, Y.; Ma, M.; Zhang, Y.; Ning, G.; *Coll. And Surf.* **2004**, 245, 15.
- 51-Kaiser, R.; Miskolczy, G.; *J. Appl. Phys.* **1970**, 41, 1064.
- 52-Merbach, A. E.; Tóth, E.; *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging*; Wiley: Chichester, **2001**.
- 53-Kobayashi, H.; Kawamoto, S.; Bernardo, M.; Brechbiel, M.W.; Knopp, M.V.; Choyke, P.L.; *J. Contr. Relea.* **2006**, 111, 343-351.
- 54-Sestier, C.; Da Silva, M.F.; Sabolovic, D.; Roger, J.; Pons, N.J.; *Electrop.* **1998**, 19, 1220.
- 55-Drake, F.; Cho, H.; Shih, P.; Kao, C.; Lee, K.; Kuo, C.; Lin, X.; Lin, Y.; *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 4914.
- 56-Tahar, L.B.; Smiri, L.S.; Artus, M.; Joudrier, A.L.; Herbst, F.; Vaulay, M.J.; Ammar, S.; Fiévet, F.; *Mater. Res. Bul.* **2007**, 42, 1888-1896.
- 57-Garcell, L.; Morales, M.P.; Andres-Vergés, M.; Tartaj, P.; Serna, C.J.; *J. Col. Inter. Sci.* **1998**, 205, 470.

- 58-Tahar, L.B.; Artus, M.; Ammar, S.; Smiri, L.S.; Herbst, F.; Vaulay, M.J.; Richard, V.; Grenèche J.; Villain, F.; Fiévet, F.; J. Mag. Magn. Mater. **2008**, 320, 3242-3250.
- 59-Fauconnier, N.; Pons, J. N.; Roger, J.; Bée, A.; J. Col. Int. Scie. **1997**, 194, 427.
- 60-Fauconnier, N.; Roger, J.; Bée, A.; Pons, J. N.; J. Mol. Liq. **1999**, 83, 233.
- 61-Auffan, M.; Decome, L.; Rose, J.; Orsiere, T.; De Meo, M.; Briois, V.; Chaneac, C.; Olivi, L.; Berge-Lefranc, J.; Botta, A.; Wiesner, M. R.; Bottero, J.; Environ. Sci. Technol. **2006**, 40, 4367.
- 62-Fang, J.; Kumbhar, A.; Zhou, L.W.; Stokes, K.L.; Mater. Res. Bull. **2003**, 38, 461.
- 63-Fang, J.; Kumbhar, A.; Zhou, W.L.; Stokes, K. L.; Mater. Res. Bulle. **2003**, 38, 461-467.
- 64-Jing, Z.; Wu, S. J. Solid State Chem. **2004**, 177, 1213-1218.
- 65-Belin, T.; Guigue-Millot, N.; Caillot, T.; Aymes, D.; Niepce, J.C.; J. Sol. Sta. Chem. **2002**, 163, 459.
- 66-Jarlbring, M.; Gunneriusson, L.; Hussmann, B.; Forsling, W. J. Col. Inter. Scie. **2005**, 285, 212-217.
- 67-Tartaj, P.; Morales, M.P.; Veintemillas-Verdaguer, S.; González-Carrenõ, T.; Serna, C.J.; J. Phys. D. Appl. Phys. **2003**, 36, 182-197.
- 68-White, W.B.; DeAngelis, B.A. Spectrochim. **1967**, 985-995.
- 69-Gillot, B.; Nouaim, H. Mater. Chem. Phys. **1991**, 28, 389-397.
- 70-Ishii, M.; Nakahira, M.; Yamanaka, T. Solid State Commun. **1972**, 11, 209-212.
- 71-Kang, Y.S.; Risbud, S.; Rabolt, J.F.; Stroeve, P.; Chem. Mater. **1996**, 81 2209-2211.
- 72-Bedekar, V.; Jayakumar, O.D.; Manjanna, J.; Tyagi, A.K. Mater. Let. **2008**, 62, 3793-3795.
- 73-Söderlind, F.; Selegard, L.; Nordblad, P.; Uvdal, K.; Käll, P. J. Sol-Gel. Sci. Technol. **2009**, 49, 253-259.
- 74-Ahmed, M.A.; Ateia, E.; El-Dek, S.I. Vibr. Spect. **2002**, 30, 69-75.
- 75-Yu, L.; Wang, J.; Cao, S.; Yuan, S.; Zhang, J. J. Mater. Sci. **2007**, 42, 5335-5339.
- 76-Hofmeister, A.M.; Campbell, K.R.; J Appl Phys, **1992**, 72, 638.
- 77-Nunes, E.S.; Lima, E.C.D.; da Silva, T.G.; In 29º Congresso da Sociedade Brasileira de Química, **2006**.
- 78-Silverstein, R.M.; Webster, F.X. In *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; 6ª edição, Editora LTC: Rio de Janeiro, 2000.
- 79-Guedes, M.H.A.; Sadeguiani, N.; Azevedo, R.B.; Da Silva, M.F.; Morais, P.C.; Lacava, Z.G.M.; J. Magn. Magn. **2005**, 293, 283.
- 80-Guedes, M.H.A.; Guedes, M.; Morais, P.C.; Da Silva, M.F.; Santos, T.S.; Azevedo, R.B.; Lacava, Z.G.M.; J. Magn. Magn. **2004**, 272, 2406.
- 81-Gomes, J. A.; Sousa, M.H.; Tourinho, F. A.; Aquino, R.; Silva, G. J.; Depeyrot, J.; Dubois, E.; Perzynski, R.; J. Phys. Chem. **2008**, 112, 6220.