

## Influência da concentração do agente precipitante (NaOH) e teor de ferro( $y$ ) na obtenção de $Mn_{0,75}Zn_{0,25}Fe_yO_4$

Raphaella Navarro<sup>[1]</sup>; Tiago F.A. de Moura<sup>[1]</sup>; Rodrigo I. Uchida<sup>[2]</sup>; Walter K. Yoshito<sup>[2]</sup>; Luis G. Martinez<sup>[2]</sup>; Margarida J. Saeki<sup>[1]</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Biociências de Botucatu – IBB, Botucatu, Brasil.

<sup>2</sup>Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais-IPEN, São Paulo, Brasil.

**Introdução:** A aplicação de nanopartículas magnéticas na medicina tem se destacado, pois estas servem como marcadores no diagnóstico de câncer por técnicas como biossusceptometria de corrente alternada (BAC) e ressonância magnética nuclear (RMN), que não usam radiação ionizante. Servem também como agentes de terapia uma vez que são passíveis de manipulação por um gradiente de campo magnético e podem carrear medicamentos antitumorais e/ou gerar calor (hipertermia) quando submetidas a um campo magnético alternado [1]. As ferritas de manganês e zinco apresentam alta resposta magnética, mas as propriedades finais de suas nanopartículas são alteradas por variáveis de síntese como a concentração do agente precipitante (NaOH) e composição de Fe, Mn e Zn. Levando em conta esses fatos, neste trabalho, variou-se a concentração do agente precipitante  $\{0,1 \leq [\text{NaOH}] \leq 0,25 \text{ mol/L}\}$  e teor de ferro  $\{1,5 \leq y \leq 2,8\}$  para estudar a influência dessas variáveis na estrutura das ferritas. Os materiais foram sintetizados por coprecipitação e caracterizados por difração de raios X (DRX) e energia dispersiva de raios X (EDX).

**Métodos:** Foram usados como reagentes de partida os sais de  $Mn(\text{NO}_3)_2$  (Sigma, 97,0%),  $Zn(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99,0%) e  $\text{FeCl}_3$  (Aldrich, 98%). Em uma quantidade suficiente para obter  $Mn_{0,75}Zn_{0,25}Fe_yO_4$  (onde  $1,5 \leq y \leq 2,8$ ), os sais foram dissolvidos em água (18,3 MΩ.cm) e gotejados em solução de NaOH que estava a 0,15; 0,20 e 0,25 mol/L em ebulição. O precipitado foi mantido sob agitação por 60 min e, após resfriar, a suspensão foi decantada com o auxílio de uma imã e lavadas até o sobrenadante apresentar o pH ~ 7,0. As partículas foram caracterizadas mediante difratometria de raios X (DRX) num equipamento da Rigaku (Ultima-IV), com fonte de Cu ( $K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ ), monocromador de grafite pirolítica e goniômetro theta/theta com raio de 285mm. Os dados foram refinados (Rietveld) usando Material Studio versão 6.0 para determinação de parâmetro de rede e cristalinidade. A análise composicional semiquantitativa foi feita num EDX da Oxford, Inca 250P20.

**Resultados e Discussões:** A difratometria mostrou que as ferritas sintetizadas sob composições nominais de:  $y=1,5$ ; 1,7; 2,0; 2,4 e 2,8 com soluções de concentração de NaOH a 0,15 e 0,20 mol/L se apresentam monofásicas, com estrutura cúbica de face centrada (espinélio, ICSD 28515). Quando a concentração é de 0,25 mol/L, as amostras são monofásicas somente quando  $y > 2,0$ . Para  $y \leq 2,0$  observa-se a formação de fase secundária de hematita. A Fig.1 mostra os padrões de difração da ferrita na composição  $Mn_{0,75}Zn_{0,25}Fe_{2,0}O_4$ , ou seja, amostra com o teor a partir da qual se nota a presença da fase secundária. O parâmetro de rede da maioria das amostras variou entre 8,43 a 8,48 Å sendo que foi maior para aquelas precipitadas com [NaOH] a 0,15 mol/L. Uma vez que resultados de EDX mostram que a composição é próxima à nominal para  $[\text{NaOH}] \leq 0,15 \text{ mol/L}$ , pode-se afirmar que o parâmetro de rede aumenta com o aumento da [NaOH] até 0,15 mol/L; à partir dessa concentração o parâmetro diminui, o que pode ser atribuído ao empobrecimento em zinco (comprovado por EDX) cujo raio iônico é maior que o do ferro e manganês. O tamanho do cristalito variou entre 73 e 257 Å, sendo maior quando  $y=2,4$ , independente da [NaOH].

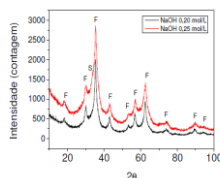


Fig.1 - Padrão de difração da amostra de composição nominal  $Mn_{0,75}Zn_{0,25}Fe_{2,0}O_4$ .

**Conclusão:** Os resultados de DRX mostraram que amostras de ferritas sintetizadas sob composições de  $y=1,5$ ; 1,7; 2,0; 2,4 e 2,8 são monofásicas se a concentração de NaOH utilizado for igual ou menor que 0,2 mol/L. Quando essa concentração é maior, são monofásicas somente se  $y > 2,0$ . O fato indica que o ferro assegura a ocupação do sítio deixado pelo de zinco se estiver em excesso, impedindo a segregação (fase secundária).