

Nanopartículas antiferromagnéticas de MnO monodispersas com controle morfológico para aplicação como agente de contraste em MRI.

Herbert Rodrigo Neves (IC), Laudemir C. Varanda* (PQ).

Instituto de Química de São Carlos – USP, Grupo de Materiais Coloidais, CP 780, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil
*lvaranda@iqsc.usp.br

Palavras Chave: nanopartículas magnéticas, MnO, antiferromagnetismo, nanobiossensores, biomedicina.

Introdução

A ressonância magnética por imagem (MRI) é uma poderosa técnica de imagem para organismos vivos, fornecendo detalhes anatômicos baseados no contraste de tecidos-macios e na informação funcional de maneira não-invasiva e em tempo real. Complexos paramagnéticos ou nanopartículas magnéticas (NPM) são utilizados como agentes de contraste. Os complexos são baseados em Gd^{3+} ou Mn^{2+} , os quais aceleram o tempo de relaxação longitudinal (T_1) de prótons da água, levando a um contraste brilhante nas regiões onde se localizam, mas com elevada toxicidade. NP ferromagnéticas embora tenham surgido como excelentes substitutas influenciam no tempo de relaxação T_2 apresentando contraste escuro, confundido frequentemente com sinais de sangramento, calcificação, ou depósitos de metal e a elevada susceptibilidade distorce a imagem de fundo^{1,2}. Potenciais candidatos a resolver esses problemas mantendo as principais características dos óxidos nanoparticulados são materiais antiferromagnéticos, os quais apresentam comportamento similar aos complexos, mas com baixa toxicidade e facilidade de funcionalização. Nesse trabalho, NP antiferromagnéticas de MnO monodispersas de diferentes tamanhos foram sintetizadas com vista a aplicação em MRI

Resultados e Discussão

A síntese de nanopartículas de MnO foi realizada a partir da decomposição térmica do acetilacetato de manganês (II) em meio orgânico utilizando-se o método poliol modificado³. Em um balão de três bocas foram adicionados 1 mmol de $Mn(acac)_2$ e 3 mmol de 1,2-hexadecanodiol em 20 mL de octiléter. A reação foi realizada sob agitação e atmosfera de N_2 ou H_2 . A temperatura do sistema foi elevada a uma taxa de 3 °C/min até 160 °C, permanecendo por 20 min até a completa dissolução dos sais. Ácido oleico (AO) e oleilamina (OAm) foram adicionados ao sistema e a temperatura elevada até o refluxo (~290 °C) por 40 min. Após o resfriamento do sistema, as NP obtidas foram purificadas por centrifugação através de repetidas lavagens com mistura de hexano e etanol. O tamanho das NP foi controlado pela variação na proporção de $Mn^{2+}/AO/OAm$ no meio reacional. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), difratometria de raios X (DRX) e

medidas magnéticas (curvas de magnetização, FC e ZFC). A amostra sintetizada na proporção 1:1:1 ($Mn^{2+}/AO/OAm$) em atmosfera de N_2 resultou em NP com tamanho médio de $4,1 \pm 0,3$ nm e exibiu uma mistura de fases de MnO e Mn_3O_4 . Esse resultado mostrou que mesmo na presença do diol ocorreu a oxidação parcial do íon Mn^{2+} e indicou a necessidade de uma atmosfera redutora ao invés da inerte, acarretando na substituição do N_2 por H_2 . A síntese em H_2 sob as mesmas condições resultou na formação apenas da fase MnO com NP de 18 ± 2 nm e morfologia irregular. A utilização de diferentes proporções dos reagentes, a saber: 1:0,5:0,5, 1:1,5:1,5 e 1:0,25:0,25 manteve a formação da fase MnO e resultou em NP esféricas com caráter monocristalino e tamanho médio de 11 ± 1 nm, $2,8 \pm 0,2$ nm e 26 ± 8 nm, respectivamente. A caracterização magnética confirma a fase antiferromagnética típica de MnO, e as curvas FC/ZFC infere diminuição da temperatura de bloqueio magnético com o aumento do tamanho de partícula. Curvas de histerese magnética indicam fraco caráter ferromagnético a baixas temperaturas e antiferromagnético a temperatura ambiente. Esse comportamento é atribuído a presença de uma estrutura ferromagnética na superfície das nanopartículas devido à ausência de coordenação completa dos átomos da superfície, a qual leva a uma superfície de spins não compensados sobre o núcleo antiferromagnético. As propriedades magnéticas e morfológicas de alguns sistemas sintetizados conferem elevado potencial para futuras aplicações como agente de contraste para ressonância magnética de imagem em biomedicina.

Conclusões

As modificações na síntese pelo processo poliol modificado resultou na formação de NP de MnO cujo tamanho pode ser controlado pela variação da proporção de $Mn^{2+}/AO/OAm$ no meio reacional. Todos os sistemas de MnO se apresentam antiferromagnéticos a temperatura ambiente apresentando elevado potencial para aplicações como agentes de contraste em MRI.

Agradecimentos

À FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro.

¹ Na, B. H., Et AL., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5397.

² Bulte, J. W. M. e Kraitchaman, D. L. *NMR Biomed.* **2004**, 17, 484.

³ Varanda, L. C. e Jafelicci Jr., M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11062.