

IMOBILIZAÇÃO DE PROTOPORFIRINA IX EM SÍLICA DO TIPO MCM-41

LARA M. P. MONTENEGRO¹; LUANA V. DE SOUZA²; ADJACI U. FERNANDES³
DANIELA BIANCHINI⁴

¹Universidade Federal de Pelotas-UFPEL- mp_lara@yahoo.com.br

²Universidade Federal de Pelotas- UFPEL- luanavohlbrecht@yahoo.com.br

³Universidade Camilo Castelo Branco- UNICastelo- adjaci@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas- UFPEL- danielabianchini.ufpel@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

As porfirinas são uma classe de compostos macrocíclicos aromáticos, os quais desempenham um papel muito importante no metabolismo dos organismos vivos. Seu campo de aplicação é muito vasto, podendo ser utilizado em terapia fotodinâmica (PDT), como catalisadores, como sensores em dispositivos eletrônicos. Além disso, o centro da molécula contendo nitrogênios possibilita a coordenação com metais de transição. (TEPELLI et al, 2009; KADISH et al, 2000).

Esses compostos apresentam 18 elétrons π ressonantes e mais quatro elétrons π conjugados. Possuem uma baixa solubilidade em solventes orgânicos e em água. Essa solubilidade pode ser aumentada por inserção de grupos polares na molécula. Dentre a classe de compostos porfirínicos tem-se a hematoporfirina (Hp) que é derivada da protoporfirina IX (Pp IX), esta é de origem natural, constituinte da hemoglobina. (FERNANDES, 2007). A hematoporfirina e a protoporfirina IX diferem em relação aos substituintes do anel porfirínico, Figura 1. Dependendo do grupo ligado, há a possibilidade de sua imobilização em estruturas mesoporosas, como a MCM-41. Macromoléculas porfirínicas imobilizadas em materiais porosos têm inúmeras aplicações, dentre elas na catálise heterogênea. (TANAKA et al, 2005).

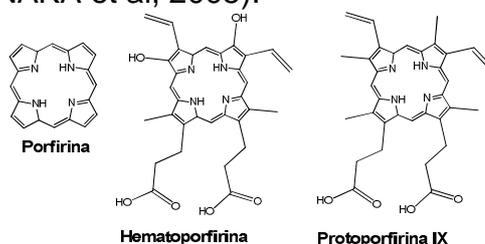


Figura 1. Estrutura química da porfirina, da hematoporfirina e da protoporfirina IX.

Materiais do tipo MCM-41 fazem parte da família M41S e se caracterizam por apresentar elevada superfície específica e estrutura de mesoporos regulares com dimensões de 2-50 nm. Esses materiais contêm grupos silanóis (Si-OH) na superfície, permitindo a incorporação e/ou imobilização de outras moléculas, o que confere diferentes características aos materiais mesoporosos (MELÉNDEZ-ORTIZ et al, 2012; GRUN et al, 1999).

Diante disso, a fim de aumentar a gama de aplicações de materiais porosos, o objetivo desse trabalho é realizar a síntese de material do tipo MCM-41, seguida da imobilização de Pp IX.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese MCM-41:

A síntese da MCM-41 foi realizada pelo método sol-gel, onde foram utilizados os reagentes tetraetilortossilicato (TEOS), surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio (C₁₆TMABr), água Milli-Q, etanol absoluto e catalisador

básico hidróxido de amônio (NH_4OH). A razão molar utilizada está mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Razão Molar dos Reagentes Utilizados na Síntese da MCM-41.

Reagentes	TEOS	$\text{C}_{16}\text{TMABr}$	NH_4OH	H_2O	EtOH
Razão molar	1	0,3	11	144	58

Primeiramente, o surfactante foi dissolvido em água Milli-Q, etanol e hidróxido de amônio. Deixou-se agitando por um período de 15 minutos. Após este período, foi adicionado o TEOS gota-a-gota, a fim de formar o precipitado. Deixou-se agitando por um período de 2 h. O sólido formado foi filtrado a vácuo, lavado com água Milli-Q e etanol, submetido à secagem em estufa a 100°C durante a noite e calcinado à 550°C durante 5 horas.

2.2. Imobilização de Pp IX:

Em 0,5g de MCM-41, adicionou-se 5% (*m/m*) de Pp IX e deixou-se reagindo por 1 hora e 30 minutos, em temperatura ambiente, utilizando como solvente 3 mL de diclorometano em meio ácido (H_2SO_4). O sólido contendo protoporfirina foi filtrado a vácuo, lavado com diclorometano e seco em estufa a 100°C .

2.3. Caracterização:

Os sólidos sintetizados foram submetidos à caracterização com relação às propriedades texturais (Fisissorção de N_2), à morfologia (MEV), às propriedades estruturais (DRX) e quanto à natureza das espécies (UV-Vis).

2.4 Testes de Lixiviação:

Cerca de 30mg da amostra com Pp IX foi colocada em *ependorf* contendo 2 mL de solvente. Foram utilizados solventes com diferentes polaridades: diclorometano, hexano, H_2O Milli-Q, clorofórmio, etanol e uma mistura metanol/clorofórmio (20/80). Cada *ependorf* contendo a amostra com o solvente foi submetida à agitação constante em temperatura ambiente por 1 hora e centrifugada por 30 minutos. Os sobrenadantes foram analisados por UV-Vis.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra os difratogramas obtidos por DRX em pó, nos quais se pode observar um pico estreito com intensidade alta. Além desse, são evidenciados outros dois picos de baixa intensidade para ambos os difratogramas. Segundo a literatura, esse perfil de picos corresponde a um sólido do tipo MCM-41. Nessa mesma figura observa-se que, quando ocorre a imobilização da Pp IX, a intensidade dos picos diminui, mas eles ainda estão presentes, indicando que a adição da macromolécula não acarreta na mudança estrutural do sólido.

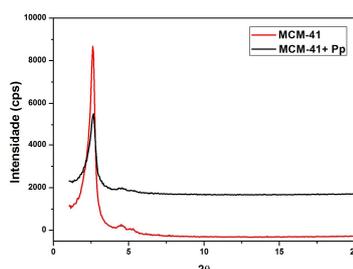


Figura 2. Difratograma dos materiais MCM-41 e MCM-41+Pp.

A Figura 3 “a” mostra as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos compostos, os quais, segundo a literatura, apresentam o perfil do tipo I, o que indica a presença de uma grande quantidade de microporos. Para sólidos microporosos, a isoterma do tipo I mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva. Isto se deve à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 Å. (CONDON et al, 2006). Na mesma figura são mostrados os valores da área específica, S_{BET} . Para a MCM-41+Pp, a área diminui significativamente em relação a MCM-41, sugerindo que a macromolécula ficou imobilizada nos poros do material silicático.

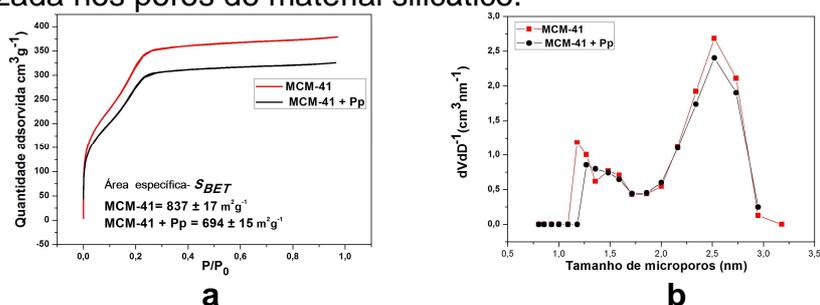


Figura 3. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (a); Perfil de distribuição do diâmetro de microporos, método DFT (b).

O tamanho dos microporos dos compostos é evidenciado na Figura 3 “b”, onde pode ser observado um pico em aproximadamente 1,20 nm, indicando a microporosidade dos sólidos. Além disso, ambos os compostos apresentam um alargamento na distribuição de poros, com máximos na região de 2,5 nm.

Os compostos apresentam uma morfologia esférica para MCM-41, Figura 4 “a”, embora não seja observada uma regularidade quanto ao tamanho das esferas. Na Figura 4 “b” do composto MCM-41+Pp também é observada uma morfologia esférica, indicando que a incorporação da macromolécula não afeta as propriedades morfológicas da MCM-41.

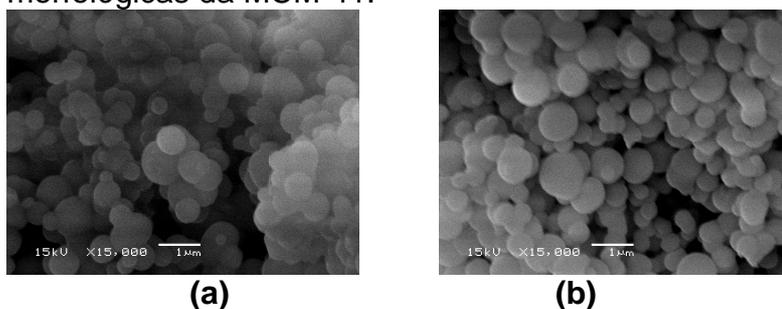


Figura 4. Micrografias dos compostos MCM-41 (a) e MCM-41+Pp, 15000x.

A Figura 5 “a” mostra o espectro da Pp IX através da análise por ultravioleta-visível (UV-Vis), no qual podemos evidenciar as características espectrais com fortes transições $\pi \rightarrow \pi^*$ na região de 400 nm, denominada banda de *Soret*. Na região de 480 a 650 nm têm-se as bandas de transições proibidas denominadas de bandas Q. (KADISH, et al 2000; FERNANDES, 2007).

O teste de lixiviação foi realizado a fim de mostrar se a Pp IX está quimicamente ligada na MCM-41 ou somente agregada na superfície. Na Figura 5 “b” são mostrados os espectros dos sobrenadantes com os diferentes solventes utilizados para esse teste, onde é observado que houve lixiviação da macromolécula com etanol e com a mistura de metanol/clorofórmio (20/80). Este resultado indica que a Pp IX estava agregada sobre a MCM-41, necessitando de

uma análise no sólido para verificar o quanto da macromolécula ficou realmente imobilizado.

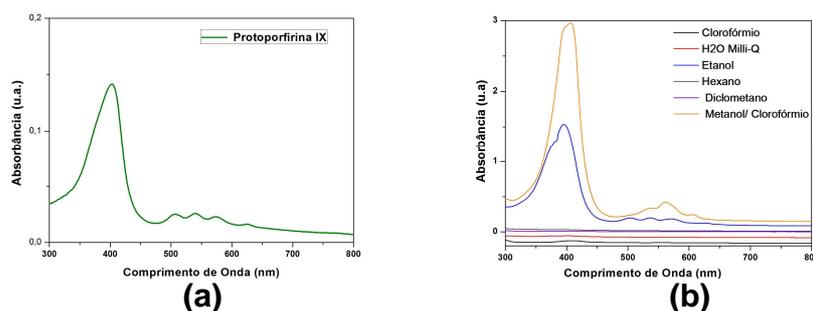


Figura 5. Espectros de UV-Vis da protoporfirina IX (solvente: MeOH/Clorofórmio, $1,4 \times 10^{-2}$ mol/L) (a) e dos testes de lixiviação da MCM-41+Pp em diferentes solventes (b).

4. CONCLUSÕES

A síntese de um material do tipo MCM-41 foi observada pelo método de difração de raios X em pó. Entretanto, o perfil do tipo I observado para as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 indica a presença de um material altamente microporoso.

A imobilização de protoporfirina IX não afeta as propriedades estruturais ou a morfologia esférica da sílica, mas a diminuição da área específica sugere o recobrimento dos microporos pela macromolécula. Os testes de lixiviação indicam que a Pp IX está apenas agregada sobre a superfície, podendo ser removida, em parte, pela adição de determinados solventes. Novas metodologias de imobilização devem ser desenvolvidas para garantir a fixação da Pp IX na superfície da sílica. Ainda estão sendo realizadas análises desse material em função da quantificação da amostra imobilizada sobre o material microporoso.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CONDON, J. B. Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory. **Elsevier's Science & Technology Rights**. Elsevier, 2006, 1 ed., 65- 72.
- FERNANDES, A. U.; *Síntese, Caracterização e Fotoatividade de Fotossensibilizadores derivados de Protoporfirina IX e Clorinas*. Out/2007. **Tese de Doutorado em Química (Quím. Orgânica)**. PPGQ, Universidade de São Paulo, USP.
- GRUN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K.; *Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology*. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.27, p. 207-216, 1999.
- KADISH, K. M.; SMITH, K. M.; GUILARD, R.; **The Porphyrin Handbook**. Academic Press, 2000. 6v.
- MELÉNDEZ-ORTIZ, H. I.; GARCIA-CERDA, L. A.; OLIVARES-MALDONADO, Y.; CASTRUITA, G.; SILVA, J. A.; PEREIRA, Y. A. *Effects of the structure of the entrapped substitute porphyrins of the textural characteristic of sílica networks*. **Ceramics international**, v. 38, p.6353-6358, 2012.
- TANAKA, H.; USUI, T.; SUGIYAMA, S.; HORIBE, S.; SHIRATORI, H.; HINO, R.; *Incorporation of porphyrins into mesopores of MCM-41*. **Journal of Colloids and Interface Science**. v. 291, p. 465- 470, 2005.
- TEPELLI, B.; UNALEROGLU, C.; *Synthesis of meso-tetraphenyl porphyrins via condensation of dipyrromethanes with N-tosyl imines*. **Tetrahedron**. v 65, p. 2043-2050 2009.