

## ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE MATERIAIS POROSOS COM APTEs SEGUIDA PELA INCORPORAÇÃO DE HEMATOPORFIRINA

LARA M. P. MONETENEGRO<sup>1</sup>; LUANA V. DE SOUZA<sup>2</sup>; EDILSON V.  
BENVENUTTI<sup>3</sup> DANIELA BIANCHINI<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Pelotas – mp\_lara@yahoo.com.br

<sup>2</sup> Universidade Federal de Pelotas – luanavohlbrecht@yahoo.com.br

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul- benvenuti@ufrgs.br

<sup>4</sup> Universidade Federal de Pelotas– danielabianchini.ufpel@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

Materiais silicáticos tem sido intensamente investigados ao longo dos anos nos mais diversos ramos da pesquisa e muitos já tem sido explorados comercialmente devido a sua capacidade adsorptiva conferida pelos grupos silanóis (Si-OH) presentes na superfície (SCHWANKE, *et al.*, 2012). Os materiais silicáticos são comumente sintetizados pelo método conhecido como sol-gel, onde as etapas de hidrólise e condensação de alcóxidos podem ocorrer simultaneamente (HIRATSUKA *et al.* 1994), (MELÉNDEZ-ORTIZ *et al.*, 2014). Dentro da classe de materiais silicáticos, tem-se a MCM (*Mobil Composition Matter*®), que se caracteriza pelo seu ordenamento de poros. (KRESGE *et al.*, 1992), (GRU *et al.*, 1999). Sólidos porosos do tipo MCM-41 possuem algumas características peculiares, tais como uma estrutura de poros hexagonal, composta de mesoporos regulares cujo diâmetro varia de 1,5 a 20 nm e possuem uma elevada superfície específica (até 1400 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). (LUIGI PASQUA, 2011). Tais características tornam a MCM-41 potencialmente muito interessante, possibilitando sua utilização como agente catalítico, como suporte para catalisadores, como adsorvente de metais, suportes para modificação com grupos amino, entre outras aplicações.

Alguns estudos mostram boa viabilidade de incorporação de porfirinas em sílicas porosas modificadas e não modificadas, sendo utilizadas para diferentes aplicações, por exemplo, porfirinas metaladas imobilizadas em suportes sólidos para reações de oxidação. Uma característica das porfirinas é que elas apresentam propensão à degradação fotooxidativa do anel, devido ao fato da molécula ser fotossensível, o que facilita a aplicação em terapia fotodinâmica, mas uma limitação para reações na presença de luz. (TRYTEK *et al.*, 2012); (MILAEVA *et al.*, 2007). Neste contexto, este trabalho apresenta um estudo de modificação de materiais porosos do tipo MCM-41 com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) seguida da incorporação de hematoporfirina (Hp).

### 2. METODOLOGIA

#### 2.1. Síntese MCM-41:

A síntese da MCM-41 foi realizada pelo método sol-gel. Para esse procedimento foram utilizados os reagentes (e razão molar): tetraetilortossilicato (1) (TEOS), surfactante hexadeciltrimetilamoniobrometo, (0,3) (C<sub>16</sub>TMABr), água Milli-Q (144), etanol absoluto (58) e catalisador básico hidróxido de amônio (11) (NH<sub>4</sub>OH). 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. 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 a 550°C durante 5 horas.

## 2.2 Modificação da superfície da MCM com grupos amino: (MCM-APTES):

A sílica previamente preparada, cerca de 0,200g, foi adicionada juntamente com 6 mmol de APTES (razão molar 1:2) em um balão de fundo redondo de 25 mL. Deixou-se reagir por 1 h e 30 min. O sólido contendo APTES foi filtrado, lavado com etanol absoluto e seco em estufa a 80°C.

## 2.3 Incorporação de Hematoporfirina:

### 2.3.1 MCM-Hp:

Em um balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados 0,200 g de MCM-41 e 3 mL de uma solução de Hp de concentração  $5,27 \times 10^{-5}$  mol/L, utilizando como solvente uma mistura de MeOH/CHCl<sub>3</sub> (20:80 v/v), 1 h e 30 min. de agitação. Após, a suspensão foi filtrada a vácuo e lavada com o mesmo solvente da reação. O sólido foi seco em estufa a 80 °C durante a noite.

### 2.3.2 MCM-APTES-Hp:

Pesou-se 0,200 g de MCM-41-APTES em um balão de fundo redondo de 25 mL e após adicionou-se 3 mL da solução de Hp de mesma concentração e mistura de solventes já utilizados. A reação foi mantida sob agitação constante por 1 h e 30 min. Após, a mesma foi filtrada a vácuo, lavada com MeOH/CHCl<sub>3</sub> e colocada em estufa a 80 °C para secagem durante a noite.

### 2.3.3 Hp-APTES-MCM:

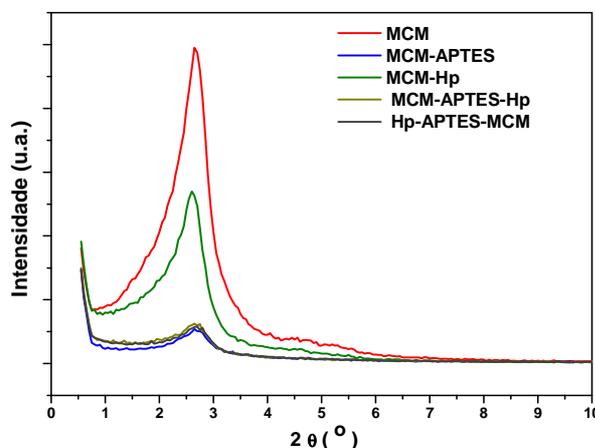
Em um balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados 3 mL de uma solução de Hp ( $5,27 \times 10^{-5}$  mol/L) e 6 mmol de APTES. Deixou-se reagir por 1 h e 30 min. Após esse período, adicionou-se 0,200 g da MCM-41 previamente sintetizada. A suspensão ficou reagindo por mais 1 h e 30 min. O sólido foi filtrado a vácuo e lavado MeOH/CHCl<sub>3</sub>. O sólido obtido foi submetido à secagem em estufa a 80 °C durante a noite.

## 2.4 Caracterização:

Os sólidos sintetizados foram submetidos à caracterização com relação às propriedades texturais (Fisissorção de N<sub>2</sub>), e quanto às propriedades estruturais (DRX).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras sintetizadas foram submetidas à análise por DRX. A Figura 1 apresenta os difratogramas obtidos.

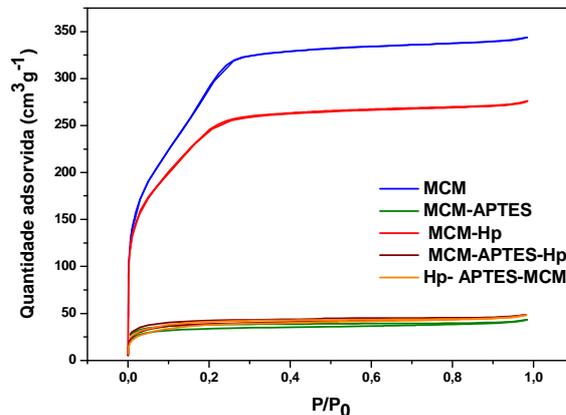


**Figura 1:** Difratograma das amostras sintetizadas.

Em relação aos difratogramas da Figura 1 observa-se a presença de apenas um pico para todas as amostras em um ângulo  $2\theta$  próximo de  $2,65^\circ$ , correspondente a uma distância interplanar de aproximadamente de 3,4 nm. Não há diferenças nesses resultados em relação à modificação ou não da superfície

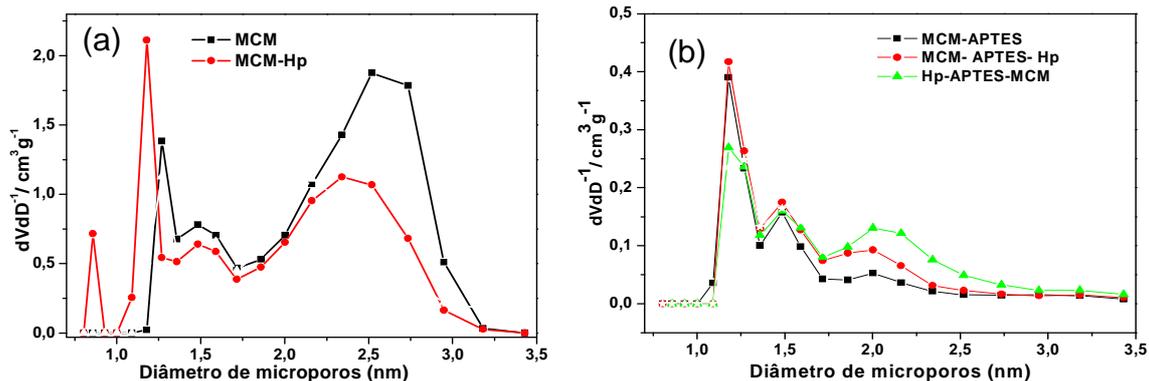
porosa com APTES. Com esse resultado não é possível afirmar que o material seja do tipo MCM-41, no entanto a presença do pico indica que o material possua um ordenamento de poros.

A Figura 2 mostra as isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub>, as quais apresentam perfil do tipo I, com predominância de microporos em todas as amostras. As amostras que contem o modificador observa-se que quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido é muito pequena, o que pode ser atribuído ao volume de reagente APTES utilizado na modificação da superfície do material poroso.



**Figura 2:** Isotermas de adsorção/ dessorção de N<sub>2</sub>.

Na Figura 3a, observa-se a distribuição de diâmetro dos poros para as amostras de MCM e MCM-Hp. Na amostra contendo somente sílica, há três picos em 1,26 nm, 1,48 nm e 2,73 nm, havendo um alargamento deste último pico. Um resultado semelhante foi observado para a amostra contendo Hp, com uma pequena diminuição nos picos na região de 1,5 a 2,5 nm. Na Figura 3b, amostras contendo APTES, são mostradas três picos, menores que 2,3 nm, além disso, observa-se uma diminuição no volume de N<sub>2</sub> adsorvido, sugerindo assim que a superfície com microporos foi saturada com as moléculas de APTES, especialmente para microporos com diâmetro próximo a 2,5 nm.



**Figura 3:** Perfil de distribuição do diâmetro de microporos das amostras, pelo método DFT.

A Tabela 1 mostra os valores da área específica para amostras. Na qual pode ser observado que para as amostras que não possuem o modificador, esse valor é relativamente grande. Embora não seja possível afirmar que a molécula esteja quimicamente ligada, os valores da área específica das amostras MCM pura e a MCM com incorporação de Hp, há uma pequena diminuição na área específica, de 997 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para 806 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Já para as amostras contendo APTES esse valor diminui significativamente, sugerindo que houve recobrimento dos microporos com o APTES.

**Tabela 1:** Dados texturais das amostras, obtidos por fisissorção de N<sub>2</sub>.

Amostra	$S_{BET}$ área / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$BJH$ volume de poros / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
MCM	997 ± 25	0,23 ± 0,02
MCM-APTES	129 ± 5	0,02 ± 0,01
MCM-Hp	806 ± 25	0,16 ± 0,01
MCM-APTES-Hp	145 ± 5	0,02 ± 0,01
Hp-APTES-MCM	132 ± 5	0,02 ± 0,01

#### 4. CONCLUSÕES

Há evidência de formação de um material ordenado, observado por DRX, no entanto não é possível afirmar que o mesmo seja do tipo MCM-41. Por fisissorção de N<sub>2</sub>, observa-se que o material tem predominância de microporos, e os valores de  $S_{BET}$  foram relativamente grandes para os materiais sem modificação, no entanto na presença de APTES esse valor diminui significativamente, supondo que houve saturação dos microporos da superfície do material, dificultando assim a incorporação de Hp nessas amostras. A amostra com incorporação direta de hematoporfirina em MCM, o valor encontrado de  $S_{BET}$  é reduzido. Além disso, não foi possível ainda verificar se houve efetivamente a incorporação da hematoporfirina, nas amostras com e sem modificação. Sendo assim, há a necessidade de estudos mais avançados para a modificação com APTES bem como a incorporação de hematoporfirina em materiais porosos.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GRU, M., UNGER, 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.
- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. **Química Nova** v. 18, n. 2, p. 171–180, 1994.
- KRESGE, C. T. LEONOWICZ, M.E., ROTH, W.J., VARTULLI, J.C. E BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Letters to Nature** v. 359, p. 710–712, 1992.
- PASQUA, L. **Update on Silica-based Mesoporous Materials for Biomedical Application**. 1. ed. [S.l.]: Smithers, 2011. p. 1–168.
- MELÉNDEZ-ORTIZ, H., PERERA-MERCADO, Y., MERCADO-SILVA, J.A., OLIVARES-MALDONADO, Y., CASTRUITA, G. e GARCIA-CERDA, L.A.; Functionalization with amine-containing organosilane of mesoporous silica MCM-41 and MCM-48 obtained at room temperature. **Ceramics International**, fev. 2014.
- MILAEVA, E. R., GERASIMOVA, O. A., MAXIMOV, A. L., IVANOVA, E. A., KARACHANOV, E. A., HADJILIADS, N. e LOULOU DI, M.; The catalytic activity of immobilized on modified silica metalloporphyrins bearing antioxidative 2,6-di-tert-butylphenol pendants. **Catalysis Communications** v. 8, n. 12, p. 2069–2073, dez. 2007.
- SCHWANKE, A. J. e PERGHER, S. B. C.; Peneira Molecular: Mesoporos MCM-41 Uma Pesquisa Histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização. **Erechim**. v. 36, p. 115–125, 2012.
- TRYTEK, M. MAJDAN, M., LIPKE, A.; e FIEDUREK, J.; Sol-gel immobilization of octaethylporphine and hematoporphyrin for biomimetic photooxidation of  $\alpha$ -pinene. **Journal of Catalysis** v. 286, p. 193–205, fev. 2012.