



**Universidade Federal de Pelotas**  
**Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação**  
**Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Tese de Doutorado**

**Síntese e Caracterização de MCM-41 e SBA-15,  
Imobilizadas com Hematoporfirina e Metaloporfirinas  
com Cobre II**

Lara Machado Pereira Montenegro  
(Msc. em Química)

Pelotas, 8 de julho de 2016.

Lara Machado Pereira Montenegro  
(Msc. em Química)

**Síntese e Caracterização de MCM-41 e SBA-15,  
Imobilizadas com Hematoporfirina e Metaloporfirinas  
com Cobre II**

Defesa de doutorado  
apresentado ao Programa de Pós-  
Graduação em Química da  
Universidade Federal de Pelotas  
como requisito para obtenção do  
título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Daniela Bianchini  
Co-Orientador: Prof. Dr. Hueder Paulo Moisés de Oliveira

Pelotas, 8 de julho de 2016.

*“Apesar dos nossos defeitos, precisamos enxergar que somos pérolas únicas no teatro da vida e entender que não existem pessoas de sucesso ou pessoas fracassadas. O que existe são pessoas que lutam pelos seus sonhos ou desistem deles.”*

*Augusto Cury.*

*Dedico esse trabalho ao meu pai, meus irmãos, ao meu marido, a minha filha Elisa, que está chegando. Mas principalmente aquela que sempre esteve do meu lado, me incentivando a nunca desistir, e sempre buscar amadurecer e compreender que, adquirir conhecimento nunca é demais. A ela, que não se faz mais presente, mas sempre no meu coração, minha mãe, Vera Lúcia.*

A banca examinadora, abaixo assinada \_\_\_\_\_ a TESE de doutorado, intitulada **Síntese e Caracterização de MCM-41 e SBA-15, Imobilizadas com Hematoporfirina e Metaloporfirinas com Cobre II**, de autoria da aluna Lara Machado Pereira Montenegro,

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Daniela Bianchini (Orientadora)

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Roberta Cargnelutti (UFSM)

---

Prof. Dr. Wilson João Cunico Filho ( UFPel)

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Aline Joana Rolina Wohlmuth Alves Dos Santos (UFPel)- Suplente

## Agradecimentos

Agradeço a Deus, por iluminar meus passos e me dar forças para seguir com o trabalho acadêmico com perseverança.

A minha orientadora, DANIELA BIANCHINI, pelo aprendizado adquirido, pela confiança no trabalho e nas tarefas de liderança desenvolvidas no laboratório.

A minha família, meu pai JOÃO PAULO, que foi um grande incentivador para meu crescimento acadêmico juntamente com minha mãe Vera Lúcia *in memoriam* a quem eu dedico esse trabalho. Aos meus irmãos, DAVI E ISMAEL. Em especial ao meu marido, THIAGO MONTENEGRO, pelo apoio incondicional e compreensão durante minha jornada acadêmica.

Ao prof. Dr. ADJACI UCHOA, pela ajuda inicial e aprendizado durante o período na USP.

Ao Prof. Dr. EDILSON BENVENUTTI, laboratório de sólidos e superfícies da UFRGS, pelas análises de fisssorção de N<sub>2</sub>, e utilização do seu espaço para realização de algumas atividades.

Ao prof. JOÃO HENRIQUE Z. dos SANTOS e ao colega MARCIUS A. ULLMAMM, pela preparação das amostras de SAXS, e ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), Campinas-SP, pela realização dessas análises.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. LÉLIZ TICONA, pelas análises eletroquímicas.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. ROBERTA BUSSAMARA, pelos testes preliminares em fungos, e a colega LUANA V. de SOUZA pela amizade e disponibilidade de realizar algumas atividades na UFRGS.

Ao laboratório de Metrologia Química, LabMeQui, pelas análises de MP- AES, em especial a amiga Dr<sup>a</sup>. ALINE MEDINA, pela realização das medidas.

Ao projeto casadinho, MCT/CNPq/MEC/CAPES-Ação transversal nº 06/2011 - Casadinho/Procad – Processo nº 552197/2011-4, pelo apoio financeiro e a CAPES pelo período da bolsa concedido.

Ao programa de PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, PPGQ da UFPel em especial ao coordenador DIEGO ALVES, pelo auxílio concedido e pelo apoio durante o período final do doutorado.

Aos amigos do LASIR, KARINA, SILVIA, HELEN, GABRIELA, em especial a minha IC HELOÍSA, pela ajuda e dedicação na finalização nesse trabalho.

Aos amigos do LabMeQui, ALINE, ANE, CAMILA, EMANOELLI, CAROL, JANAÍNA, e em especial a LEILA pelas conversas e encontros, e a MEIBEL, pela amizade desde a época da graduação na FURG.

A CARLA e a DAIANE pela amizade desde o mestrado, e com certeza irá se perdurar para a vida.

As amigas, KATIÚCIA E DANIELA, pela troca de experiências e ajuda quando o assunto era Q. orgânica.

À NAIANA e CÁTIA pela amizade e as “caronas” até o campus durante um bom período da minha jornada acadêmica.

Aos amigos que conquistei durante todo o período que estive nesta universidade, em especial: JORDANA e FABIELE (ICs no mestrado), CAROLINA e BRUNA por estarem sempre do meu lado.

A DJANIRA, secretária do PPGQ.

Aos profs. Do CCQFA aos quais tive contato, em especial ALINE JOANA e MARCIA MESKO.

E a todos aqueles de uma forma ou de outra contribuíram para a finalização desse trabalho e também para a minha formação. O minha muito obrigada.

## Resumo

Montenegro, Lara Machado Pereira, **Síntese e Caracterização de MCM-41 e SBA-15, Imobilizadas com Hematoporfirina e Metaloporfirinas com cobre II**, 2016, TESE de Doutorado- Programa de Pós Graduação em Química- Universidade Federal de Pelotas.

O presente trabalho consiste em três etapas para de imobilização de hematoporfirina e metaloporfirina em materiais porosos do tipo MCM- 41 e SBA-15. A primeira etapa consiste na síntese do material poroso, utilizando a rota de síntese pelo método sol-gel. A síntese da MCM-41 foi realizada em meio básico com surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio, enquanto a síntese da SBA-15 foi realizada em meio ácido na presença do surfactante polimérico P-123. A segunda etapa consiste na metalação da hematoporfirina com cobre e funcionalização com aminopropiltrietoxissilano (APTES). A terceira etapa deste trabalho é a imobilização do macrociclo funcionalizado e/ou metalada em material poroso do tipo MCM-41 e SBA-15. As amostras foram submetidas a análise do teor de metal e a caracterizações complementares para determinação de propriedades espectroscópicas, estruturais, morfológicas, térmicas e texturais. As amostras silicáticas apresentaram a presença de microporos para MCM-41, e mesoporos com tamanho aproximado de 4,5 nm, para a SBA-15. As amostras imobilizadas em material poroso em relação ao resultado do teor de metal foram maiores para as amostras contendo o grupo amino. Com o intuito de avaliar o potencial do material imobilizado fizeram-se testes biológicos preliminares com dois fungos que atuam diretamente na contaminação de alimentos e de plantas, *Aspergillus oryzae* e *Penicillium citrinum*, o qual se mostrou promissor.

Palavras- chave: *Hematoporfirina, MCM-41, SBA-15, imobilização, cobre II.*

## Abstract

Montenegro, Lara Machado Pereira, **Synthesis and characterization of MCM-41 and SBA-15, Immobilized Hematoporphyrin and Metalloporphyrins with copper II.** 2016, TESE de Doutorado- Programa de Pós Graduação em Química- Universidade Federal de Pelotas.

This work consists of three steps for immobilizing hematoporphyrin and metalloporphyrin in porous materials of the type MCM- 41 and SBA-15. The first step is the synthesis of porous materials, using sol-gel method. The synthesis of MCM-41 was carried out in basic medium with a cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide, while the synthesis of SBA-15 was carried out in acid medium in the presence of the polymeric surfactant P-123. The second step is the metallation of hematoporphyrin with copper II and functionalization with aminopropyltriethoxysilane (APTES). The third stage of this work is the immobilization of the macrocycle functionalized and / or metalated on porous material, MCM-41 and SBA-15. The samples were subjected to analysis of metal content and further characterization of spectroscopic , structural, morphological, thermal and textural properties. MCM-41 material showed microporous profile and SBA-15 showed mesoporous profile with 4.5 nm of diameter Metal content was higher for immobilized samples containing the amino group of APTES. In order to evaluate the potential of the immobilized material in biological tests, preliminary I tests were done with two fungi that act directly on the contamination of food and plants, *Aspergillus oryzae* and *Penicillium citrinum*, which have shown promising results.

Key words: *Hematoporphyrin, MCM-41, SBA-15, immobilization, copper II.*

## Sumário

|  |    |
|--|----|
| Agradecimentos.....  | 6  |
| Resumo .....   | 8  |
| Abstract .....   | 9  |
| 1. Introdução: .....   | 19 |
| 2. Revisão Bibliográfica.....  | 22 |
| 2.1 Sílica: .....  | 22 |
| 2.2 Rota de síntese pelo método <i>sol-gel</i> :.....  | 24 |
| 2.3 Materiais silicáticos porosos: .....   | 27 |
| 2.4 Hematoporfirina e metaloporfirinas: .....  | 33 |
| 2.5 Métodos de imobilização de hematoporfirina e metaloporfirina em materiais porosos: ..... | 38 |
| 3. Objetivos .....   | 40 |
| 3.1 Objetivo Geral:.....   | 40 |
| 3.2 Objetivos Específicos:.....  | 40 |
| 4. Materiais e Métodos:.....   | 41 |
| 4.1 Materiais: .....   | 41 |
| 4.2 Metodologia: .....   | 41 |
| 4.2.1. Síntese da MCM-41:.....   | 41 |
| 4.2.2 Síntese da SBA-15 .....  | 42 |
| 4.2.3 Metodologia para a funcionalização e metalação de hematoporfirina .....                | 43 |
| 4.2.4 Imobilização de hematoporfirina funcionalizada e/ou metalada em material poroso:.....  | 45 |
| 4.2.5 Procedimento para avaliação antifúngica do material imobilizado: .....                 | 47 |
| 4.3 Instrumentação para caracterização:.....   | 48 |
| 4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier acoplado: (FT-IR).....     | 48 |

|  |    |
|--|----|
| 4.3.2 Espectroscopia de Ultravioleta- Visível (UV-Vis) (amostras Líquidas):                          | 48 |
| 4.3.3 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta- Visível (UV-Vis-DRS) (amostras sólidas): | 48 |
| 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):   | 49 |
| 4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET):   | 49 |
| 4.3.6 Difração de Raios- x em pó (DRX):  | 50 |
| 4.3.7 Fissão de N <sub>2</sub> :   | 50 |
| 4.3.8 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido por micro-ondas (MP-AES):                | 51 |
| 4.3.9 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>13</sup> C e <sup>29</sup> Si:                     | 52 |
| 4.3.10 Espalhamento de raios- X de baixo ângulo (SAXs):  | 52 |
| 5. Resultados e Discussões:  | 54 |
| 5.1 Funcionalização e Metalação de hematoporfirina:  | 54 |
| 5.1.1 Espectroscopia na região do Ultravioleta- Visível (UV-Vis):                                    | 54 |
| 5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier das amostras líquidas (FT-IR):     | 58 |
| 5.2 Imobilização de Hematoporfirina e Metaloporfirinas em Material Poroso:                           | 62 |
| 5.2.1 Composição das amostras, teor de metal:  | 62 |
| 5.2.2 Caracterização quanto às propriedades estruturais: DR-X e SAXS:                                | 64 |
| 5.2.3 Caracterização quanto às propriedades texturais:   | 70 |
| 5.2.4. Caracterização quanto à morfologia (MEV):   | 77 |
| 5.2.5 Caracterização quanto ao ordenamento das amostras puras sintetizadas por MET:                  | 83 |
| 5.2.6 Caracterização quanto à natureza da superfície: (FT-IR):                                       | 84 |
| 5.2.7 Caracterização quanto à natureza das espécies (UV-Vis- DRS):                                   | 87 |
| 5.2.8 Ressonância Magnética Nuclear de <sup>29</sup> Si:   | 89 |
| 5.2.9 Ressonância Magnética Nuclear <sup>13</sup> C:   | 91 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 6.    | Aplicação.....   | 94  |
| 6.1   | Avaliação Antifúngica:.....                            | 94  |
| 6.1.1 | Testes com o fungo <i>Penicillium citrinum</i> : ..... | 94  |
| 6.1.2 | Testes com o fungo <i>Aspergillus oryzae</i> :.....    | 96  |
| 7.    | Conclusões .....                                       | 99  |
| 8.    | Perspectivas futuras:.....                             | 101 |
| 9.    | Referências Bibliográficas:.....                       | 102 |

## Índice de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1- Estrutura representativa da superfície da sílica com grupos silanóis associados por ligações de hidrogênio, e moléculas de água adsorvidas. ....                | 22 |
| Figura 2- Esquema representativo da estrutura da sílica com os grupos silanol isolado (1), silanol geminal (2) e siloxanos (3). ....                                      | 23 |
| Figura 3- Esquema da etapa de gelatinização (a) de sistemas coloidais e (b) de sistemas poliméricos. Adaptado de Hiratsuka et al. 1994. ....                              | 25 |
| Figura 4- Esquema e imagem de microscopia eletrônica de varredura de materiais silicáticos sintetizados pela rota sol-gel: (a) catálise ácida e (b) catálise básica. .... | 27 |
| Figura 5- Ordenamento dos materiais da família M41S. ....   | 28 |
| Figura 6- Mecanismo proposto por Kresge e colaborador para a formação de MCM- 41. (adaptada da referência Kresge, et al.; 2013). ....                                     | 29 |
| Figura 7- Estrutura do surfactante polimérico, P123. (adaptado de SUN et al., 2005) ....  | 30 |
| Figura 8- Mecanismo de obtenção da SBA-15 proposto por Zhao e colaboradores. (Adaptado de Zhao, et al 1998). ....   | 30 |
| Figura 9- Difratogramas de materiais ordenados (a) MCM-41 e (b) SBA-15. (adaptado de Kresge et al. 1992 e Zhao et al., 1998). ....  | 32 |
| Figura 10- Micrografias dos materiais porosos, (a) MCM-41 e (b) SBA-15. (WANG, L. et al., 2012)(RIVERA-JIMÉNEZ et al., 2010). ....  | 33 |
| Figura 11- Estrutura da porfirina com as posições dos substituintes. ....   | 35 |
| Figura 12- Estruturas da hematoporfirina (a) e protoporfirina-IX (b). ....  | 35 |
| Figura 13- Geometria dos agregados do tipo H e do tipo J. ....  | 38 |
| Figura 14- Espectro de UV-Vis da Hematoporfirina. ....  | 54 |
| Figura 15- Metalização da hematoporfirina com cobre em DMF. ....  | 55 |
| Figura 16- Espectros de UV-Vis da reação de metalização e funcionalização de hematoporfirina com APTES, em DMF. ....  | 56 |
| Figura 17- Funcionalização de Hematoporfirina com APTES em DMF. ....  | 57 |
| Figura 18- Espectro na região do infravermelho da hematoporfirina, depositada como um filme em KBr, após evaporação do solvente. ....                                     | 58 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 19- Espectro de infravermelho da hematoporfirina funcionalizada com APTES .....  | 59 |
| Figura 20- Espectro de infravermelho da hematoporfirina metalada com cobre. ....  | 60 |
| Figura 21- Espectro de infravermelho da hematoporfirina metalada com cobre e funcionalizada com APTES.....  | 61 |
| Figura 22- Difratogramas de raios- X das amostras com MCM-41 .....  | 65 |
| Figura 23- Gráfico de SAXS da amostra pura de MCM- 41. ....   | 66 |
| Figura 24- Indexação dos picos obtidos a partir da análise de SAXS da amostra pura de MCM.....  | 67 |
| Figura 25- Difratogramas de raios- X das amostras com SBA-15.....   | 68 |
| Figura 26- Indexação dos picos obtidos a partir da análise de DRX para o sistema hexagonal. ....  | 69 |
| Figura 27- Isotermas de adsorção e dessorção das amostras com MCM. ....   | 71 |
| Figura 28- Diâmetro de microporos das amostras de MCM pura e imobilizadas, pelo método DFT.....   | 72 |
| Figura 29- Diâmetro de mesoporos das amostras de MCM pura e imobilizadas, pelo método BJH.....  | 72 |
| Figura 30- Isotermas de adsorção e dessorção das amostras com SBA-15....  | 74 |
| Figura 31- Diâmetro de microporos das amostras com SBA-15 pura e imobilizadas, pelo método DFT.....   | 75 |
| Figura 32- Diâmetro de mesoporos das amostras contendo SBA-15 pura e imobilizadas, pelo método BJH. ....  | 75 |
| Figura 33- Micrografia da amostra de MCM pura, $\times 5000$ .....  | 78 |
| Figura 34- Micrografia da amostra de MCM imobilizada com metaloporfirina funcionalizada, MCM(HP: $\text{Cu}^{2+}$ :APTES), $\times 5000$ .....                            | 78 |
| Figura 35- Micrografia da amostra imobilizada com hematoporfirina, MCM(HP:APTES), $\times 5000$ .....   | 79 |
| Figura 36- Micrografia da amostra de MCM após imobilização com metaloporfirina, MCM(HP: $\text{Cu}^{2+}$ ), $\times 5000$ .....   | 79 |
| Figura 37- Micrografia da amostra de MCM com adição de metal após a imobilização de hematoporfirina funcionalizada, MCM(HP:APTES)+ $\text{Cu}^{2+}$ , $\times 5000$ ..... | 80 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 38- Micrografia das amostras de SBA-15 pura, $\times 5000$ .....  | 80 |
| Figura 39- Micrografia da amostra de SBA-15 após immobilização com metaloporfirina funcionalizada, SBA-15(HP: $\text{Cu}^{2+}$ :APTES), $\times 5000$ .....  | 81 |
| Figura 40- Micrografia da amostra de SBA-15 após immobilização com hematoporfirina, SBA-15(HP:APTES), $\times 5000$ .....  | 81 |
| Figura 41- Micrografia da amostra de SBA-15 após immobilização com metaloporfirina, SBA-15(HP: $\text{Cu}^{2+}$ ), $\times 5000$ .....   | 82 |
| Figura 42- Micrografia da amostra de SBA-15 com adição de metal após a immobilização de hematoporfirina funcionalizada, SBA-15(HP:APTES)+ $\text{Cu}^{2+}$ , $\times 5000$ .....   | 82 |
| Figura 43- Imagens de MET da amostra de MCM pura.....  | 83 |
| Figura 44- Imagens de MET da amostra de SBA-15 pura. ....  | 83 |
| Figura 45- Espectro de infravermelho para a hematoporfirina pura. ....   | 84 |
| Figura 46- Espectros de FT-IR das amostras de MCM pura e immobilizadas. ....   | 85 |
| Figura 47- Espectros de FT-IR das amostras de SBA-15 pura e immobilizadas. ....  | 86 |
| Figura 48- Espectros de absorção UV-Vis das amostras com MCM-41 pura e immobilizadas.....  | 87 |
| Figura 49- Espectros de absorção UV-Vis das amostras com SBA-15 pura e immobilizadas.....  | 88 |
| Figura 50- Espectro de RMN $^{29}\text{Si}$ das amostras com SBA-15. ....  | 90 |
| Figura 51- Espécies de Si correspondentes aos picos de RMN de $^{29}\text{Si}$ mostrados na Figura 50. ....  | 90 |
| Figura 52- Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ da Hematoporfirina. ....  | 91 |
| Figura 53- Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ das amostras immobilizadas: SBA(HP: $\text{Cu}^{2+}$ :APTES) e SBA(HP:APTES).....  | 92 |
| Figura 54- Expansão do espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ mostrando o deslocamento de pico.....   | 93 |
| Figura 55- Imagem do meio de cultura com o fungo <i>P. citrinum</i> .....  | 94 |
| Figura 56- Resultado da ação inibitória do crescimento do fungo <i>Penicillium citrinum</i> para (a) SBA-15 e (b) Hematoporfirina. ....  | 95 |
| Figura 57- Imagens da ação do fungo <i>Penicillium citrinum</i> nas amostras, a) SBA(HP: $\text{Cu}^{2+}$ :APTES), b) SBA-15( HP: APTES), c) SBA-15( HP: $\text{Cu}^{2+}$ ) e d) SBA-15( HP: APTES )+ $\text{Cu}^{2+}$ ..... | 95 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 58- Imagem da ação do fungo <i>Aspergillus oryzae</i> na placa contendo SBA-15 pura.....  | 97 |
| Figura 59- Imagens da ação do fungo <i>Aspergillus oryzae</i> nas placas contendo a) SBA-15(HP:APTES), b) SBA-15( HP:Cu <sup>2+</sup> ) e c) SBA-15 (HP:APTES)+Cu <sup>2+</sup> .<br>..... | 97 |

## Índice de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1- Razão dos reagentes utilizados na síntese da MCM-41: .....      | 42 |
| Tabela 2- Razão dos reagentes utilizados na síntese da SBA-15:.....       | 43 |
| Tabela 3- Relação das amostras imobilizadas em material poroso: .....     | 46 |
| Tabela 4- Teor de cobre em % (m/m) nas amostras imobilizadas: .....       | 63 |
| Tabela 5- Área específica e volume de poros das amostras com MCM: .....   | 73 |
| Tabela 6- Dados texturais e volume de poros das amostras com SBA-15. .... | 76 |

## **Lista de abreviaturas e siglas**

APTES: 3-aminopropiltrietoxisilano.

BET: (*Braunauer, Emmitt and Teller*) método de análise de fissão de N<sub>2</sub>

BJH: (*Barrett, Joyner and Halena*) método de análise do diâmetro de poros.

DFT: (*Density Funcional Theory*) método de análise de diâmetro microporos.

DRX: Difração de raios-X

FT-IR: Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

HP: Hematoporfirina.

MEV: Microscopia eletrônica de varredura.

MET: Microscopia eletrônica de transmissão.

MCM: *Mobil Composition Matter*®.

MP-AES: (Microwave Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) Espectrometria de Emissão Atômica- Plasma Microondas.

RMN <sup>29</sup>Si: Ressonância magnética nuclear de silício 29.

RMN <sup>13</sup>C: Ressonância magnética nuclear de carbono 13.

SAXS: (*Small Angle X-ray Scattering*) Espalhamento de raios-X em baixo ângulo.

SBA-15: *Santa Barbara Amorphous 15*.

TEOS: Tetraetilortossilicato.

UV-Vis: Espectroscopia na região do ultravioleta visível.

UV-Vis-DRS: Espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta-visível.

ν: estiramento.

δ: deformação.

## 1. Introdução:

Desde a descoberta de materiais silicáticos ordenados, como sílicas mesoporosas, em 1992, a síntese, caracterização e aplicação desses materiais tem se tornado de grande interesse na área de Química Inorgânica e na ciências de materiais (KRESGE et al., 1992). Materiais mesoestruturados continuam sendo amplamente estudados pois possuem características únicas, como poros regulares, alta superfície específica, morfologia e tamanho. Essas características podem ser controladas de acordo com a finalidade do material sintetizado (WANG et al., 2014). Com isso, esses materiais, se tornam capazes de imobilizar outras moléculas em sua estrutura, podendo ser na superfície ou ainda nos poros (SCHWANKE; PERGHER, 2012).

Os primeiros materiais ordenados descobertos foram denominados de MCM (*Mobil Composition Matter*®) fazendo parte da família M41S, e desenvolvidos por cientistas da empresa *Mobil Oil Corporation* (KRESGE et al., 1992), (GRU et al., 1999), (CAI et al., 2011). Os mais conhecidos são MCM-41, MCM-48 e MCM-50, que se diferenciam de acordo com a sua estrutura de poros (DOYLE; HODNETT, 2003).

No final da década de 90 começaram a surgir novos materiais, dentre eles a classe SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*), sintetizada pela primeira vez em 1998. Este material possui boa estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica, quando comparado aos materiais da família M41S (ZHAO et al., 1998).

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).

Esforços consideráveis vêm sendo dedicados para desenvolver novas metodologias que propiciem ajustar o tamanho e o diâmetro dos poros durante o processo de síntese, de acordo com sua finalidade. O fato de que as estruturas à base de sílica tem boa biocompatibilidade, alta tolerância a muitos solventes orgânicos, além de fácil funcionalização e incorporação de moléculas

na sua superfície, tornam o material ainda mais promissor (BALANTSEVA et al., 2014).

A incorporação de moléculas orgânicas em materiais porosos possibilita um largo espectro de aplicação do material. Neste contexto, a utilização de porfirinas e derivados dessa molécula incorporados em materiais porosos, como a SBA-15 e MCM, possibilitam a sua aplicação em diferentes áreas da ciência (BALANTSEVA et al., 2014).

Em geral, as porfirinas são uma classe de compostos macrocíclicos fotossensíveis, os quais desempenham um papel muito importante no metabolismo dos organismos vivos. (JACOB, 1975). A aplicabilidade da porfirina é vasta e a mais conhecida é a sua utilização em terapia fotodinâmica (TFD), (DEDA et al., 2009). Essas moléculas possuem um centro hidrofílico contendo átomos de nitrogênio, o que possibilita a coordenação de metais de transição. As porfirinas que possuem um metal coordenado no centro do anel são denominadas de metaloporfirinas (TEMELLI e UNALEROGLU 2009),(TRYTEK et al., 2012), (MILAEVA et al., 2007).

Dentre a classe de porfirinas, tem-se a hematoporfirina, sua estrutura se diferencia de outras pelos substituintes hidroxila no anel porfirínico, o que possibilita a solubilização dessa molécula em solventes aquosos e orgânicos, além de uma maior afinidade com materiais silicáticos (JACOB, 1975).

Inúmeras são as possibilidades de utilização de moléculas porfirínicas como, por exemplo, na preparação de catalisadores (RADHA RANI et al., 2005), na sua imobilização em sílica gel (PESSÔA; GUSHIKEM, 1999), entre outros. Neste contexto, a hematoporfirina também pode ser utilizada em imobilização em material silicático poroso, MCM-41 e SBA-15 (TRYTEK et al., 2012).

Algumas pesquisas envolvendo o material silicático modificado com moléculas de estruturas semelhantes à hematoporfirina tem se mostrado promissoras como agente antifúngico, no entanto pouco há na literatura sobre a ação de materiais porosos imobilizado com a macrociclo para esse princípio. No entanto materiais orgânicos contendo nitrogênio (azo) se mostram muito eficazes na ação antifúngica (BERGOLD; GEORGIADIS, 2004).

Pensando nisso, este trabalho mostra a síntese de materiais ordenados com estrutura hexagonal, MCM-41 e SBA-15, apresentando um estudo de algumas metodologias para incorporação de hematoporfirina e metaloporfirinas funcionalizadas com APTES, para posterior avaliação como agente antifungico.

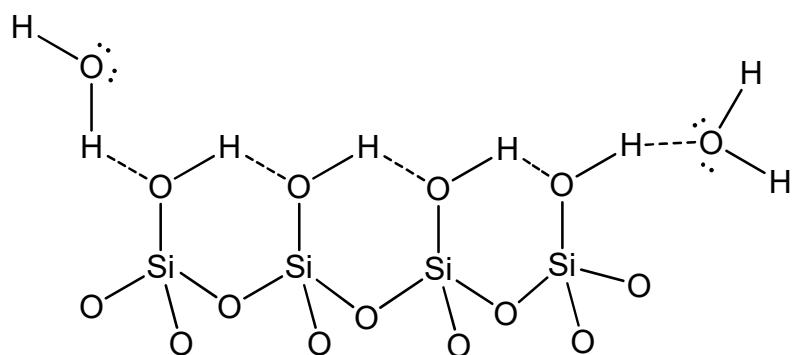
## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 Sílica:

Os sólidos inorgânicos do tipo sílica,  $\text{SiO}_2$ , são materiais amorfos e constituem cerca de 60% da crosta terrestre, o átomo de silício é capaz de se ligar covalentemente a quatro átomos de oxigênio, formando assim uma estrutura tetraédrica. De modo geral, as sílicas são caracterizadas por apresentarem uma baixa acidez de Bronsted e tem uma área específica que varia de 200 a 800  $\text{m}^2/\text{g}$  (PASCOA, 2011).

A sílica é um polímero inorgânico inerte e bastante resistente, e além da área específica possui uma certa porosidade, sendo assim é utilizada em muitas aplicações tecnológicas, fabricação de vidros, isolantes térmicos, materiais cerâmicos, entre outros (PRADO et al., 2005).

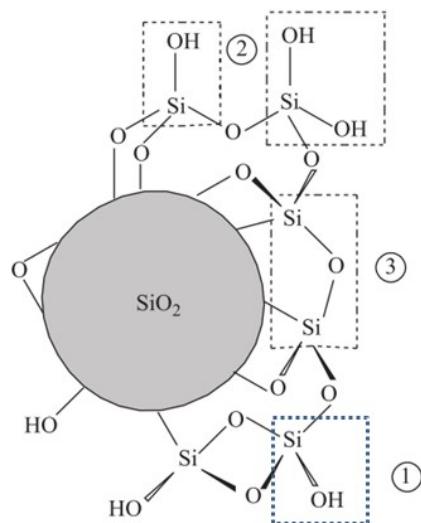
Os grupos silanóis permitem a modificação química na superfície da sílica, sendo capazes de dar origem a novos materiais para novas aplicações, e consequentemente materiais com propriedades específicas relacionadas às espécies que estão ligadas na superfície da sílica (PRADO et al., 2005). As sílicas possuem uma superfície hidrofílica, capaz de adsorver fisicamente moléculas de água, devido a presença de grupos silanóis, Figura 1.



**Figura 1- Estrutura representativa da superfície da sílica com grupos silanóis associados por ligações de hidrogênio, e moléculas de água adsorvidas.**

Na superfície da sílica podem ser encontrados grupos silanóis isolados, Si-OH (1), silanóis geminais HO-Si-OH (2), unidos por pontes de siloxanos Si-O-Si (3), como pode ser observado na Figura 2.

A presença de hidroxilas na superfície da sílica a torna suscetível à adsorção de moléculas de água, assim dependendo da modificação que se deseja realizar na superfície silicática, a mesma pode ser submetida a um tratamento térmico para ativá-la, o que consiste em uma desidratação para eliminar a umidade presente, ou ainda uma desidroxilação da superfície a temperaturas mais altas para ativar o material e assim a sua superfície tem a presença maior de silanóis isolados e grupos siloxanos.



**Figura 2- Esquema representativo da estrutura da sílica com os grupos silanol isolado (1), silanol geminal (2) e siloxanos (3).**

Esse tratamento térmico consiste na eliminação das moléculas de água adsorvidas fisicamente na superfície da sílica, podendo haver desidratação, desidroxilação e reidroxilação. Na desidratação ocorre a remoção das moléculas de água a uma temperatura que varia de 25 a 150 °C. A partir desta temperatura, ocorre a desidroxilação da superfície e o teor de hidroxilas diminui à medida que a temperatura aumenta de 150 a 400 °C, havendo predominantemente silanóis isolados e siloxanos em 400 °C. Com a reidroxilação é possível fazer com que a superfície da sílica volte a adsorver

moléculas de água. A reidroxilação pode ser realizada também com uma solução aquosa de ácido diluído, fazendo com que ocorra um aumento de grupos silanóis. (FARIAS, DE; AIROLDI, 2000)

## **2.2 Rota de síntese pelo método *sol-gel*:**

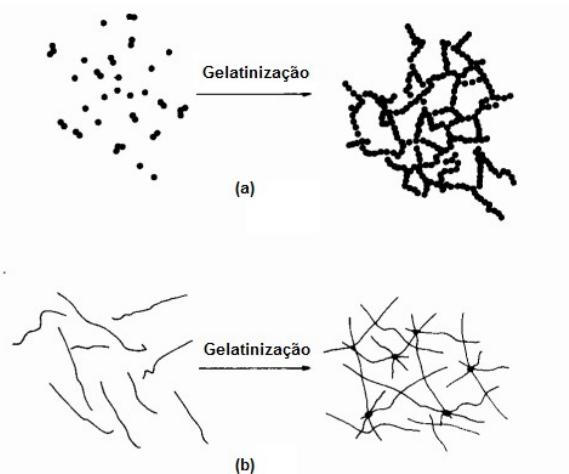
Para a síntese de materiais micro e mesoestruturados, por exemplo, MCM-41 e SBA-15, tem-se o processo *sol-gel*, utilizado desde 1939 (MANEESUWAN et al., 2013)(HIRATSUKA, et al., 1994). Esse método é muito utilizado devido sua facilidade na homogeneidade, controle no tamanho das partículas, síntese a baixas temperaturas, além de ser de baixo custo. As principais desvantagens são o tempo de formação do material sólido, que geralmente é longo e a reproduzibilidade da síntese só é alcançada devido a um controle minucioso das condições experimentais adotadas (BENVENUTTI et al., 2009).

O processo *sol-gel* é baseado em reações de polimerização inorgânica, nas quais são utilizados precursores oriundos de sais inorgânicos ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solvente orgânico (HIRATSUKA et al., 1994).

A reação que ocorre no processo *sol-gel* se dá, a partir da transição das duas fases, *sol* → *gel* essas ocorrem durante a síntese, assim esses sistemas podem ser coloidais ou poliméricos. O termo *sol* é atribuído para definir a dispersão das partículas coloidais, variando a dimensão das partículas entre 1 e 100 nm. Na etapa da condensação ocorre a formação de um *gel*, este se refere à formação de estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios.

Então, os géis coloidais são resultantes de partículas primárias, Figura 3a, na qual só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão, já os géis poliméricos são preparados e a partir de uma solução que promove a polimerização 3b. A gelatinização é um processo intermediário para a formação da rede polimérica, tanto com sistemas

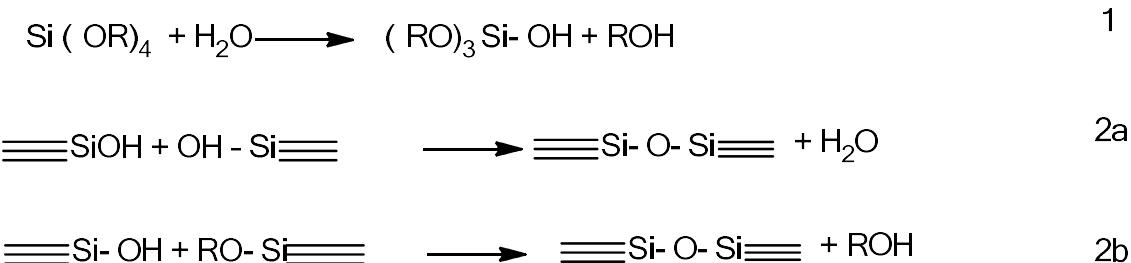
lineares quanto com os sistemas poliméricos (BENVENUTTI et al., 2009) (HIRATSUKA et al., 1994).



**Figura 3- Esquema da etapa de gelatinização (a) de sistemas coloidais e (b) de sistemas poliméricos. Adaptado de Hiratsuka et al. 1994.**

Para a síntese de sílicas pelo método sol-gel, onde ocorre a transição uma fase líquido para uma fase sólido, são utilizados precursores dos componentes inorgânicos que contém grupos alcóxidos de silício e se baseia na formação de uma rede polimérica inorgânica por reações de gelatinização. Essa característica decorre do fato de que os precursores alcóxidos de silício apresentam cinética lenta nas reações de gelificação, sendo possível interferir no meio reacional de forma a idealizar as propriedades finais do material de interesse, como tamanho e forma de partículas, volume e distribuição de tamanho de poros, superfície específica, etc.

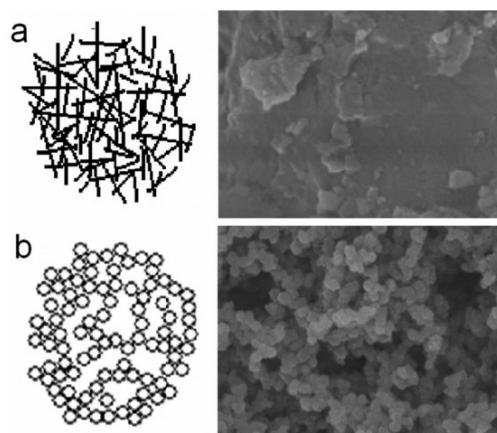
As reações químicas envolvidas na síntese de sílicas pelo processo *sol-gel* estão representadas nas Equações 1, 2a e 2b. (BENVENUTTI et al., 2009).



**Esquema 1.**

Geralmente, as reações com grupos alcóxidos de silício oriundos de precursores inorgânicos são lentas, sendo necessário o uso de catalisadores ácidos ou básicos. Na catálise ácida ocorre a protonação do oxigênio ligado ao silício, Si-OH ou Si-OR, propiciando a saída de água ou álcool, consequentemente, facilitando o ataque nucleofílico ao silício por moléculas de água, no caso da hidrólise, ou por grupos Si-OH no caso da condensação. Portanto, na gelificação as cadeias se ligam para formar géis poliméricos, e geralmente sólidos amorfos, Figura 4a.

Por outro lado, quando se utiliza catalisador básico o ataque nucleofílico ao silício ocorre inicialmente por  $\text{OH}^-$  na hidrólise, e  $\text{Si-O}^-$  na condensação, assim o gel tende a formar partículas primárias esféricas, Figura 4b. Alguns fatores reacionais afetam a síntese pelo processo sol-gel, como o pH, o solvente, o precursor inorgânico, a temperatura da reação, além da concentração dos reagentes utilizados. (BENVENUTTI et al., 2009), (HIRATSUKA et al., 1994).



**Figura 4- Esquema e imagem de microscopia eletrônica de varredura de materiais silicáticos sintetizados pela rota sol-gel: (a) catálise ácida e (b) catálise básica.**

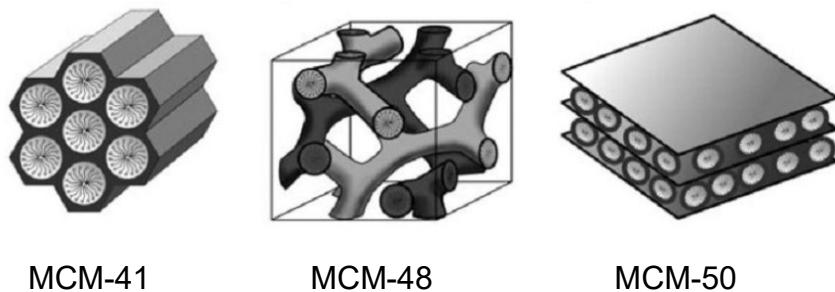
### **2.3 Materiais silicáticos porosos:**

A presença de poros na superfície ou no interior de materiais silicáticos possibilita a modificação do material através da imobilização de outras moléculas dentro dos poros. No entanto para se obter um material com poros definidos, uma série de fatores reacionais são importantes, como por exemplo, o controle do tamanho das partículas formadas. Segundo a literatura, a escolha do método de síntese e a quantidade de reagentes são essenciais para a formação desses poros, e a partir disso, são necessárias inúmeras caracterizações, definir o tipo de material silicático que foi então obtido (THOMMES et al., 2002).

De acordo com a IUPAC, os materiais podem ser classificados de acordo com o diâmetro de poros: microporosos (< 2nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (> 50 nm) (PASCOA, 2011).

Os primeiros materiais ordenados foram descobertos nos anos 90 por Kresge e colaboradores, e em seguida patenteada pela empresa *Mobil Corporation*®, denominando esse material como MCM (sigla em inglês para *Mobil Composition Matter*) (KRESGE et al., 1992), (HUI, et al., 2006), (WANG, et al., 2012). Os tipos mais conhecidos que se enquadram na família M41S são MCM-41, MCM-48 e MCM-50, os quais possuem um ordenamento de poros

hexagonal, cúbico e lamelar, respectivamente, conforme mostrado na Figura 5. (GRU et al., 1999).



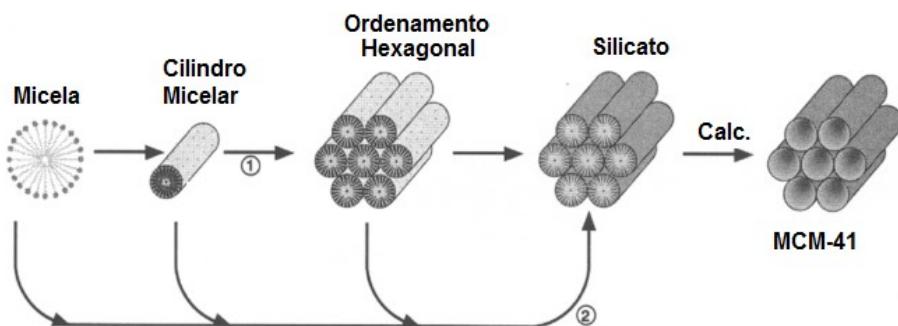
**Figura 5- Ordenamento dos materiais da família M41S.**

As sílicas do tipo MCM-41 são mesoporosas e possuem uma elevada superfície específica, de até  $1400\text{ m}^2/\text{g}$ , e uma uniformidade no diâmetro dos poros, que variam de 2 a 10 nm, (TRINDADE et al., 2012) (LUIGI PASQUA, 2011). A MCM-41 possui um arranjo hexagonal de poros unidimensionais. Nesse sentido, tem sido empregada em diversas áreas, (REDDY, et al., 2002) tais como a catálise (LI et al., 2011), modificação de superfícies silicáticas (YASMIN; MÜLLER, 2010), tratamento de água para adsorção de metais (PUANNGAM; UNOB, 2008), carreador de fármacos, (MANZANO et al., 2008), imobilização de metaloporfirinas (SHI et al., 2011), entre outros exemplos.

O processo de formação de estruturas do tipo MCM-41 envolve meio básico, com  $\text{pH} \geq 9$ , utilizando um surfactante catiônico como direcionador na formação de poros na estrutura (KRESGE; ROTH, 2013).

De acordo com o mecanismo demonstrado na Figura 6, o material mesoporoso do tipo MCM-41 é obtido a partir da micela formada pelo surfactante e o solvente (etanol e água destilada), iniciando a formação da fase cristal líquido. Assim, na rota (1) demonstrada acima, a formação do cilindro micelar é a etapa em que a o cilindro micelar se forma a partir da adição do tetraetilortossilicato (TEOS) e do solvente, formando assim, uma parede inorgânica em torno do cilindro. Com a organização prévia da estrutura é obtida então o ordenamento hexagonal, servindo como molde para o silicato. Na rota (2) poderá ocorrer a interação da micela com o precursor inorgânico, TEOS, de

forma direta, obtendo-se assim o silicato que formará a estrutura hexagonal. Por ambas as rotas, o surfactante é eliminado por calcinação. (GONÇALVES, 2006), (KRESGE; ROTH, 2013).

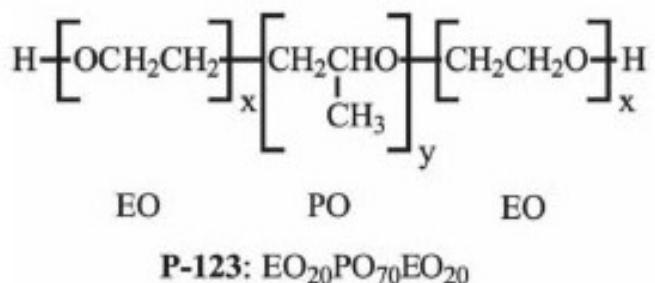


**Figura 6- Mecanismo proposto por Kresge e colaborador para a formação de MCM- 41. (adaptada da referência Kresge, et al.; 2013).**

Outro material silicático que vem se destacando é a  $SBA_n$  (*Santa Barbara Amorphous*), especialmente a SBA-15, que possui algumas semelhanças com a estrutura da MCM-41, como o método de síntese, a estrutura hexagonal e o tamanho de poros. Diferenciam-se pela morfologia, tamanho dos poros, área específica, entre outros. A primeira síntese desse material foi realizada por Zhao e colaboradores (ZHAO et al., 1998).

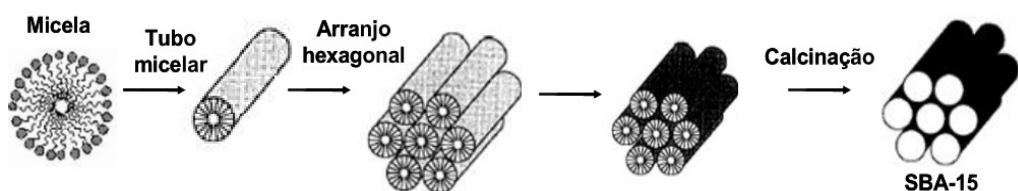
Materiais do tipo SBA-15, são caracterizados por possuírem uma estrutura mesoporosa hexagonal, seus poros variam de 2 a 30 nm, além de apresentar uma área específica de 690 a 1040  $m^2/g$ . Este material necessita de um controle maior dos parâmetros reacionais durante a síntese. Além disso, o produto apresenta uma boa estabilidade térmica quando comparada a MCM-41 (ZHAO et al., 1998) (CHONG; ZHAO, 2003).

A síntese desse material é diferente daquela relatada anteriormente para a MCM-41. A síntese da SBA-15 emprega meio ácido, geralmente  $pH < 2$ , e como direcionador de estrutura é utilizado um copolímero em bloco, cuja escolha desse depende do tipo de material que quer se obter. No caso de formar SBA-15, se faz necessário o uso do P123, composto de um bloco central de poli(óxido de propileno)- PO- e blocos terminais de poli (óxido de etileno)- EO-, Figura 7 (ZHAO et al., 1998)(SUN et al., 2005).



**Figura 7- Estrutura do surfactante polimérico, P123. (adaptado de SUN et al., 2005)**

A Figura 8 apresenta o mecanismo de formação do material do tipo SBA-15, que ocorre quando o surfactante polimérico é dissolvido em uma solução ácida, com temperatura de 40 a 50 °C, para a formação da micela. Com a fase da reação em estado líquido é adicionado o TEOS para a formação das partículas inorgânicas, no meio reacional encontra-se então a fase líquida e as partículas silicáticas. Por fim, a mesma fase é submetida aos procedimentos de aquecimento, filtração, secagem e calcinação, para a obtenção da SBA-15.



**Figura 8- Mecanismo de obtenção da SBA-15 proposto por Zhao e colaboradores. (Adaptado de Zhao, et al 1998).**

Muitos estudos abordam o uso de SBA-15 em diferentes ramos da pesquisa, como materiais adsorventes (ESPARZA et al., 2005), catalisadores heterogêneos (AIDER et al., 2014) (MOHAMMADI ZIARANI et al., 2015), sensores eletroquímicos (BOUAZIZI et al., 2015), imobilização e modificação da sua superfície (ESPINOSA et al., 2007), (BORDONI et al., 2015).

Estruturas silicáticas que possuem um ordenamento, como MCM-41 e SBA-15, podem ser caracterizadas por difração de raios-x de pó. A técnica permite a determinação da estrutura de materiais cristalinos. No caso de materiais silicáticos, essa determinação se dá através dos picos referentes aos planos cristalográficos, observados nos difratogramas, gerados na análise. Com a identificação desses planos e auxiliados pela *Lei de Bragg* (Equação 1), podemos relacionar o ângulo de difração com a distância entre os planos no espaço recíproco, e atribuir assim ao material o seu ordenamento (DAVID et al., 2006).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen}\theta_{hkl} \quad (\text{Equação 1})$$

n= número inteiro

$\lambda$ = comprimento de onda dos raios- x incidentes

d= distância interplanar

$\theta$ = ângulo de incidência da radiação sobre o plano

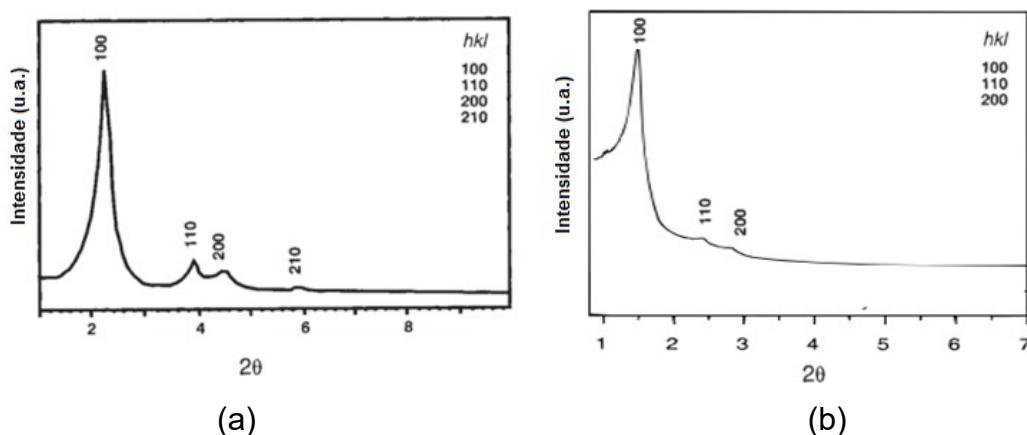
Os planos cristalográficos são representados pelos *índices de Miller, hkl*. Cada sistema cristalino associa esses índices a distância interplanar (d) e aos parâmetros da cela unitária (a). A distância entre os planos de átomos pode ser obtida a partir de uma amostra sólida em pó, no caso dos materiais silicáticos já mencionados. A distância entre os átomos de um mesmo plano aumenta com o aumento dos valores dos índices de Miller. Utilizando-se estes índices, é possível calcular a distância interplanar  $d_{hkl}$ , levando em consideração os parâmetros de cela (a) e o sistema cristalino. Para o cálculo da distância interplanar real ( $d_{hkl}$ ) (Equação 2), utiliza-se o resultado obtido na Equação 1, para a distância interplanar no espaço recíproco.

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (\text{Equação 2})$$

Materiais ordenados apresentam picos que representam esses planos cristalográficos característicos. Por exemplo, materiais que apresentam

na estrutura de poros uma cela unitária hexagonal possuem um padrão de picos havendo um pico muito intenso com ângulo  $2\theta$  baixo, atribuído ao plano (100), e outros três picos que podem ser observados em ângulos maiores, atribuídos ao planos (110), (200) e (210). Este último plano é representado por um pico muito fraco, e raramente é observado (PASCOA, 2011).

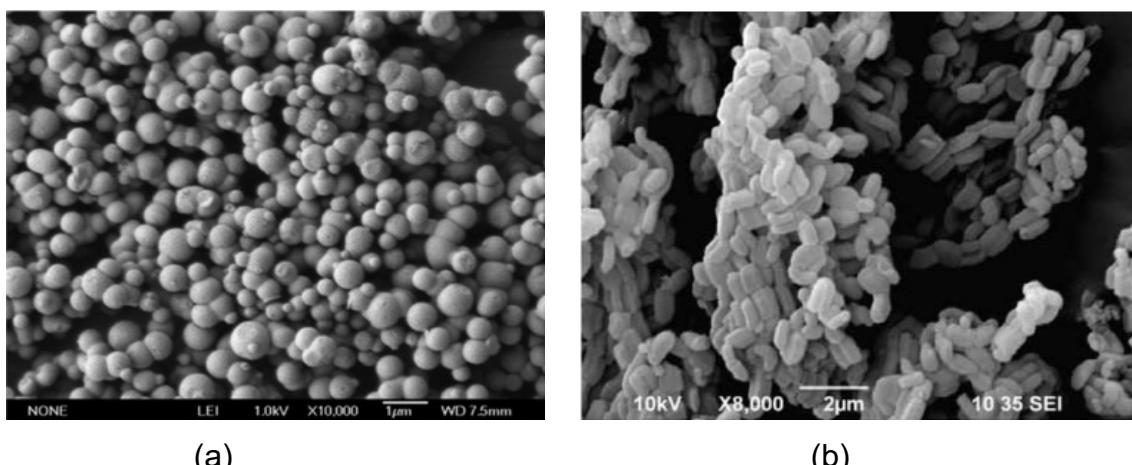
A Figura 9 apresenta os difratogramas de raios-x em pó característicos de amostras com ordenamento de poros hexagonal, MCM-41 e SBA-15.



**Figura 9- Difratogramas de materiais ordenados (a) MCM-41 e (b) SBA-15. (adaptado de Kresge et al. 1992 e Zhao et al., 1998).**

Os difratogramas mostrados na Figura 9 apresentam, além dos planos cristalográficos, as distâncias interplanares onde usualmente os picos são observados (KRESGE et al., 1992)(ZHAO et al., 1998).

Além do perfil de difração de raios-x em pó, a MCM-41 e a SBA-15 apresentam uma morfologia diferente, conforme mostrado na Figura 10 (WANG, L. et al., 2012)(RIVERA-JIMÉNEZ et al., 2010).



**Figura 10- Micrografias dos materiais porosos, (a) MCM-41 e (b) SBA-15. (WANG, L. et al., 2012)(RIVERA-JIMÉNEZ et al., 2010).**

De acordo com as micrografias apresentadas acima, os materiais estruturados do tipo MCM e SBA mostram morfologias diferentes. A MCM-41 apresenta usualmente aglomerados de partículas esféricas de tamanhos diferentes. Já a SBA-15 apresenta uma morfologia de polígonos regulares com tamanho de partículas geralmente uniformes (MANZANO et al., 2008),(BOUAZIZI et al., 2015).

#### **2.4 Hematoporfirina e metaloporfirinas:**

As porfirinas são uma classe de compostos aromáticos, constituídas de um centro tetrapirrólico, capaz de coordenar metais de transição. Sua descoberta foi em 1912, sugerida por Kuster (CHOU et al., 2000), no entanto não foi aceita perante outros pesquisadores, só em 1929 essa estrutura foi provada através da síntese de hemina (SILVA; CAVALEIRO, 2002).

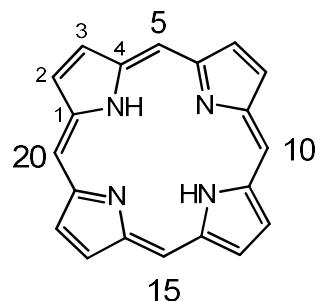
Desde a segunda guerra mundial, os químicos têm procurado metodologias mais eficientes para a síntese de porfirinas de forma a compreender como esses compostos são biossintetizados e como atuam no meio biológico. Com o advento das porfirinas sintéticas, as potenciais aplicações em medicina, em catálise e em outras áreas tornaram-se possíveis (SILVA; CAVALEIRO, 2002).

O anel macrocíclico da porfirina apresenta um caráter hidrofílico no centro, conferido pela presença dos átomos de nitrogênio que doam pares de elétrons para os íons metálicos. Por outro lado, a parte externa da estrutura apresenta um caráter hidrofóbico que protege o sítio ativo metálico de reações não desejadas no meio biológico. A estabilidade do composto é resultante da formação de um complexo do tipo quelato (FARIAS, 2009).

Em meio biológico, os complexos de porfirina são responsáveis por armazenamento e transporte de oxigênio, absorção de luz e transporte de elétrons no processo de fotossíntese. Essas propriedades aprimoraram a utilização do macrociclo em aplicações não biológicas, como os processos dependem das interações envolvidas com a molécula de porfirina, entre ela mesma ou outro material na qual a mesma possa estar imobilizada, por exemplo, estudos de armazenamento de energia solar, sensores na detecção de O<sub>2</sub>. Seu campo de aplicação é muito vasto, podendo ser utilizadas em terapia fotodinâmica (TFD), como sensores em dispositivos eletrônicos (WIEHE et al., 2005). Além disso, a possibilidade de coordenação com metais de transição possibilita sua utilização como catalisadores, além de serem muito utilizados na eletroquímica. (TEMELLI; UNALEROGLU, 2009), (DEDA et al., 2009)(CHOU et al., 2000).

O anel macrocíclico planar pode ancorar uma variedade de metais e pode ser quimicamente funcionalizado a fim de ajustar a solubilidade, além de evitar a agregação química que reduz o potencial de aplicação do material, (BALAZ et al., 2005).

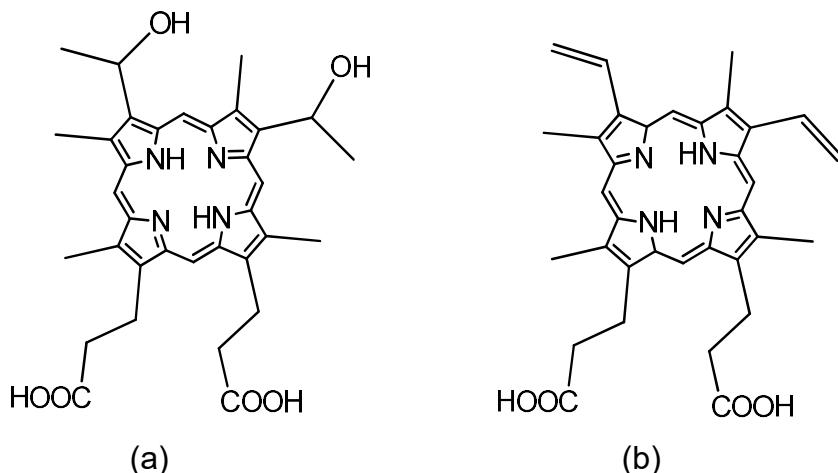
A Figura 11 apresenta a estrutura da porfirina e a Figura 12, as estruturas da hematoporfirina e da protoporfirina-IX.



**Figura 11- Estrutura da porfirina com as posições dos substituintes.**

A Figura 11 mostra a estrutura geral da porfirina, na qual podem ser observadas as posições numeradas dos substituintes do anel: quando os átomos de hidrogênio dos átomos de carbonos das posições 5, 10, 15 e 20 do anel porfirínico são substituídos, são denominadas mesoporfirinas e quando os átomos de hidrogênio substituídos são aqueles das posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18, que recebem a denominação de carbonos- $\beta$ , as porfirinas são denominadas  $\beta$  substituídas (JACOB, 1975) (SMITH, 1997).

Dentre a classe de compostos porfirínicos tem-se a hematoporfirina (HP) que é derivada da protoporfirina IX (Pp IX), Figura 12 (YANG et al., 2013).



**Figura 12- Estruturas da hematoporfirina (a) e protoporfirina-IX (b).**

A protoporfirina é de origem natural, constituinte da hemoglobina, ambas possuem o interior hidrofílico e o exterior hidrofóbico (FARIAS, 2009). A

hematoporfirina e a protoporfirina IX diferem em relação aos substituintes ao redor do anel tetrapirrólito. Sendo assim, tem-se uma afinidade maior da hematoporfirina com a superfície hidrofílica de materiais porosos inorgânicos, como a sílica, devido à presença de hidroxilas.

A hematoporfirina desperta grande interesse devido a sua comercialização ser de baixo custo quando comparada a protoporfirina IX, por exemplo. Sendo assim, diversos pesquisadores apostam em novas aplicações.

As propriedades fotofísicas da HP dependem fortemente do seu estado de agregação, acarretando na diminuição da eficiência do material para as aplicações em TFD, por exemplo (UCHOA, 2007), (JACOB, 1975).

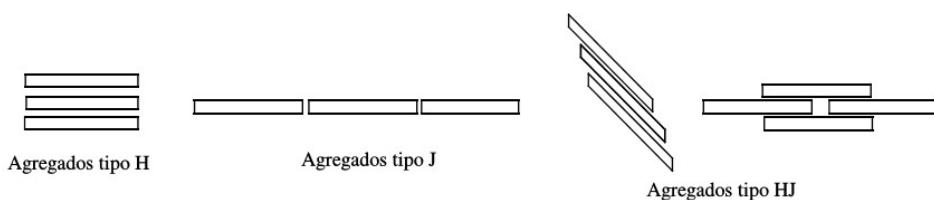
De modo geral, as porfirinas apresentam um grupo cromóforo responsável pela cor característica, vermelho intenso, e envolvem transições eletrônicas, na qual é capaz de absorver energia na região do ultravioleta-visível, originando assim um espectro. Essa molécula possui um único grupo cromóforo, que está situado no centro da molécula, e apresenta transições fortes de natureza  $\pi \rightarrow \pi^*$  na região dos 400 nm conhecida como banda de *Soret* ou banda B, e outras quatro bandas Q na região do visível, cuja baixa intensidade indica que se trata de transições eletrônicas proibidas. Estas bandas são numeradas por algarismos romanos, em ordem crescente de comprimento de onda, ou decrescente de energia. (DOLPHIN, 1983) Quando as moléculas de porfirinas são coordenadas a metais, as quatro bandas Q são convertidas em duas, denominadas  $\alpha$  e  $\beta$ .

No centro do anel porfirínico, dois nitrogênios pirrólicos são doadores de pares de elétrons, os outros dois são classificados como *N-piridínicos*, resultando no anel tetrapirrólito, uma vez que os elétrons estão deslocalizados, devido ao tautomerismo da molécula, o que possibilita a coordenação metais de transição com tamanho adequado para a formação das metaloporfirinas. As metaloporfirinas são geradas quando um íon metálico ocupa o centro da cavidade da porfirina, coordenando-se através dos pares de elétrons nos átomos de nitrogênio da porfirina base livre e substituindo os dois átomos de hidrogênio de dois nitrogênios pirrólicos (NETA, 2001)(CHOU et al., 2000).

Segundo a literatura, a complexidade da molécula de porfirina e a rota na qual foi adotada para estudos, como modificação de substituintes e coordenação com o anel tetrapirrólico, há uma grande probabilidade de a molécula formar agregados (XI et al., 2007). Esses agregados podem afetar o desempenho da molécula na eficácia da sua aplicação, podendo assim modificar a estrutura do seu estado eletrônico, alterando também as características dos seus estados espectrais e energéticos. Esse processo de agregação é afetado pelas condições adotadas para a síntese da macromolécula, como a escolha do solvente, concentração de porfirina, temperatura e pH, além da mesma interagir com outras moléculas envolvidas no meio reacional (XI et al., 2007).

Basicamente, o mecanismo de agregação ocorre através de interações intermoleculares, podendo ser eletrostáticas, ligações de hidrogênio, ou ainda interações eletrônicas do tipo  $\pi$ - $\pi$ . No entanto, essas interações são fracas quando comparadas a ligações covalentes, mesmo assim os agregados podem afetar a estabilidade da molécula, bem como a aplicação final das porfirinas. Além disso, a molécula é plana apresentando uma deslocalização eletrônica, e permite interações do tipo  $\pi$ -stacking entre as moléculas aromáticas, associando assim a agregados empilhados (BRAGA et al., 2014), (XI et al., 2007).

Diante disso, a orientação vetorial dessas unidades de agregados pode então influenciar nas diferenças de energia e probabilidades de transição dos elétrons, do estado fundamental para o estado excitado. A Figura 13 apresenta essas orientações, sendo do tipo H os agregados ditos empilhados, e do tipo J, agregados lado a lado. Quando ocorre agregação do tipo H, há um deslocamento da banda para maior energia, atribuindo-se assim um deslocamento hipsocrômico. Já para o agregado do tipo J a transição produz um deslocamento para menores energias, um deslocamento batocrômico (BRAGA et al., 2014).



**Figura 13- Geometria dos agregados do tipo H e do tipo J.**

## 2.5 Métodos de imobilização de hematoporfirina e metaloporfirina em materiais porosos:

A imobilização de moléculas orgânicas em suportes inorgânicos como MCM e SBA tem favorecido muito as aplicações desses materiais em diversos ramos da ciência. Com relação à imobilização, alguns métodos são estudados:

- Método de impregnação;
- Método de ligante flexível;
- Método da síntese *template*;
- Método de enxerto ou ancoramento em materiais porosos;

O método de impregnação e o método de ligante flexível ocorrem em conjunto, ocorre primeiramente uma troca iônica para que as moléculas de interesse fiquem impregnadas nos poros do suporte. No caso da molécula de interesse ter dimensões maiores que o poro, se utiliza o método da síntese *template*, que consiste na adição da molécula durante a síntese, no entanto a etapa de calcinação do material puro não é a realizada, sendo necessários outros meios de síntese do material inorgânico.

No método de ancoramento, a imobilização ocorre de forma mais eficaz, devido a cavidade dos materiais porosos serem mais suscetíveis a inserção de moléculas orgânicas no interior do poro. No caso de imobilizar metais, o mesmo pode ser realizado durante a síntese do material silicátilco (PARIDA et al., 2010).

Diante disso, o ancoramento se torna uma vantagem na imobilização de hematoporfirina em materiais porosos, podendo ocorrer uma

funcionalização através de ligações covalentes na superfície ou nos poros do material (LI et al., 2006). No entanto, essa imobilização pode ocorrer de diversas formas, dependendo da interação das moléculas orgânicas com o material poroso. Por exemplo, a partir de ligações de hidrogênio proveniente das hidroxilas presentes na estrutura da molécula orgânica. Uma limitação deste método para o ancoramento da porfirina poderia ser a cauda da hematoporfirina, a qual é constituída por uma cadeia hidrocarbonada com um grupo funcional de ácido carboxílico na extremidade.

A superfície levemente ácida da sílica não é totalmente favorável para promover o ancoramento da molécula de porfirina, sendo assim pode haver a necessidade de adicionar outra molécula para que a interação com a sílica seja mais efetiva. Neste caso, pode ser adicionado agente compatibilizante, como o aminopropiltrietoxissilano (APTES), que vai funcionalizar a molécula de hematoporfirina para facilitar sua imobilização na estrutura silicática (BOLZON et al., 2013).

### **3. Objetivos**

#### **3.1 Objetivo Geral:**

Imobilizar hematoporfirina e metaloporfirina funcionalizadas com APTES em estruturas silicáticas do tipo MCM-41 e SBA-15.

#### **3.2 Objetivos Específicos:**

- Sintetizar um material silicático do tipo MCM-41 e SBA-15 pela rota sol-gel;
- Funcionalizar a molécula de hematoporfirina com APTES;
- Realizar a metalação da hematoporfirina com cobre;
- Imobilizar as moléculas funcionalizadas e/ou metaladas nos materiais silicáticos MCM-41 e SBA-15;
- Caracterizar as amostras funcionalizadas, metaladas e imobilizadas;
- Avaliar o material imobilizado como agente antifúngico.

## 4. Materiais e Métodos:

### 4.1 Materiais:

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: tetraetilortossilicato-98% (TEOS) (Sigma-Aldrich), Brometo de hexadeciltrimetilamônio-98% ( $C_{16}$ TMA<sub>Br</sub>) (Sigma-Aldrich), 3-aminopropiltriethoxilano-98% (APTES), (Sigma-Aldrich), Álcool Etílico-99,5% (Synth), H<sub>2</sub>O Milli-Q (Millipore), Hidróxido de amônio – 27% (NH<sub>4</sub>OH) (Synth), ácido clorídrico (HCl) (Synth), Dimetilformamida (DMF) (Synth), Poli(etilenoglicol)-B-Poli(propilenoglicol) (P-123) (Sigma-Aldrich), Ácido Fluorídrico – 40% (Synth), Ácido Nítrico bidestilado (Synth), Peróxido de Hidrogênio – 30% (Synth), H<sub>2</sub>O deionizada, Nitrato de cobre tri-hidratado-98% (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O) (Sigma-Aldrich).

### 4.2 Metodologia:

O trabalho experimental está dividido em três etapas, a primeira consiste na síntese dos materiais porosos, MCM-41 (seção 4.2.1) e SBA-15 (seção 4.2.2), ambos utilizando a rota sol-gel.

A segunda etapa descreve as metodologias para a funcionalização e metalização de hematoporfirina (seção 4.2.3).

A terceira etapa experimental se refere à imobilização de hematoporfirina funcionalizada e/ou metalada em material poroso (seção 4.2.4).

#### 4.2.1. Síntese da MCM-41:

A síntese da MCM-41 foi realizada pelo método sol-gel e baseada na literatura (GRU et al., 1999). Para esse procedimento foram utilizados os reagentes: TEOS como precursor da sílica, o surfactante  $C_{16}$ TMA<sub>Br</sub> como agente direcionador para a formação dos poros, água Milli-Q, etanol absoluto e

catalisador básico NH<sub>4</sub>OH. A razão molar e os volumes utilizados estão mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1- Razão dos reagentes utilizados na síntese da MCM-41:**

| Reagentes          | TEOS | C <sub>16</sub> TMABr | NH <sub>4</sub> OH | H <sub>2</sub> O | EtOH  |
|--------------------|------|-----------------------|--------------------|------------------|-------|
| <b>Razão Molar</b> | 1    | 0,3                   | 11                 | 144              | 69,95 |

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 horas. 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 para remoção do surfactante. O material foi pesado depois da estufa, e após a calcinação, 3,0395 g e 1,9589 g, respectivamente. O material foi submetido à caracterização estrutural, textural, morfológica e natureza da superfície.

#### 4.2.2 Síntese da SBA-15

Para a obtenção de SBA-15, utilizou-se a metodologia adaptada da literatura (ZHAO et al., 1998). Na qual se utilizou TEOS como precursor de sílica e o surfactante P-123 como agente direcionador da estrutura, em meio ácido com uma solução de ácido clorídrico 2 M. Para essa síntese o polímero, P-123, foi dissolvido em meio a solução ácida, deixando sob agitação constante por 1 hora. TEOS foi adicionado gota-a-gota e deixou-se reagir 24 horas a 40 °C.

A mistura reacional foi submetida a aquecimento em estufa, durante a noite a 80 °C para favorecer a precipitação do material silicático. Seguindo, o material foi filtrado à vácuo e lavado abundantemente com H<sub>2</sub>O destilada e submetido a secagem em estufa a 100 °C durante a noite, e calcinado a 550 °C por 5 horas. Pesou-se o material após a secagem em estufa e logo depois da calcinação 5,74 g e 2,92 g, respectivamente. O material obtido foi caracterizado

quanto as propriedades estrutural, textural, morfológica e natureza da superfície.

**Tabela 2- Razão dos reagentes utilizados na síntese da SBA-15:**

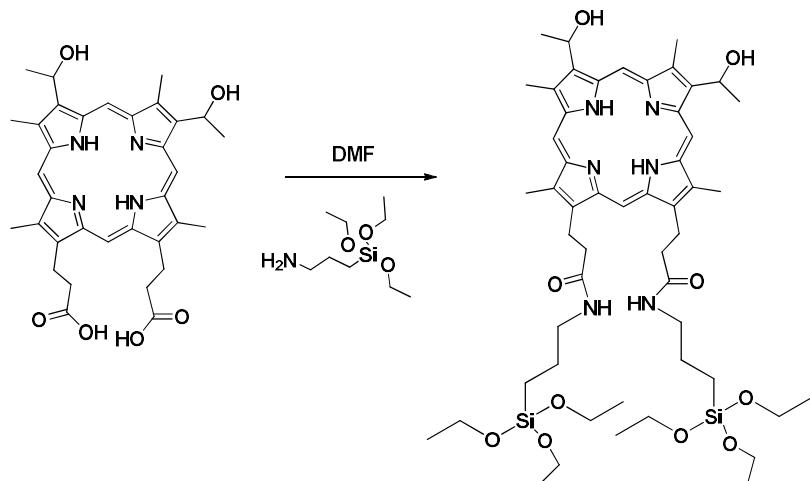
| Reagentes          | TEOS | P-123  | HCl |
|--------------------|------|--------|-----|
| <b>Razão molar</b> | 1    | 0,0017 | 2 M |

#### 4.2.3 Metodologia para a funcionalização e metalação de hematoporfirina

Nesta seção será descrita a etapa de funcionalização e metalação de hematoporfirina, utilizando o APTES como agente da funcionalização e uma razão de HP: APTES de 1:8. Na etapa de metalação foi utilizada a razão 1:1.

##### 4.2.3.1 Funcionalização de Hematoporfirina: (HP: APTES)

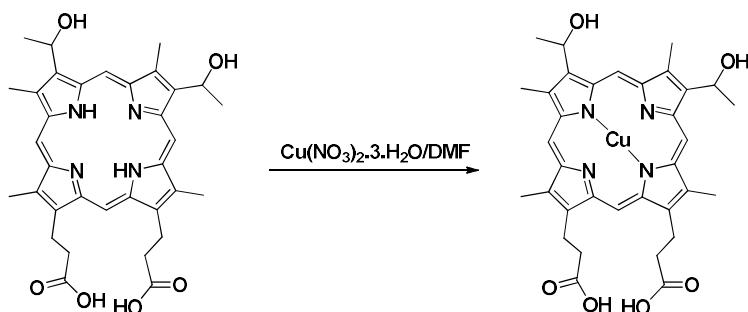
Pesou-se cerca de 0,008 g ( $1,34 \times 10^{-5}$  mol) de hematoporfirina e dissolveu-se em 5 mL de DMF, retirou-se uma alíquota para análise em UV-Vis, e após adicionou-se 25  $\mu$ L de APTES. A reação foi mantida sobre agitação constante e ausência de luz por 24 horas, com acompanhamento de UV-Vis, durante 1, 2 e 24h de reação. O Esquema 3 mostra a reação e estrutura desejada.



**Esquema 3.**

#### 4.2.3.2 Metalização de hematoporfirina: (HP: Cu<sup>2+</sup>)

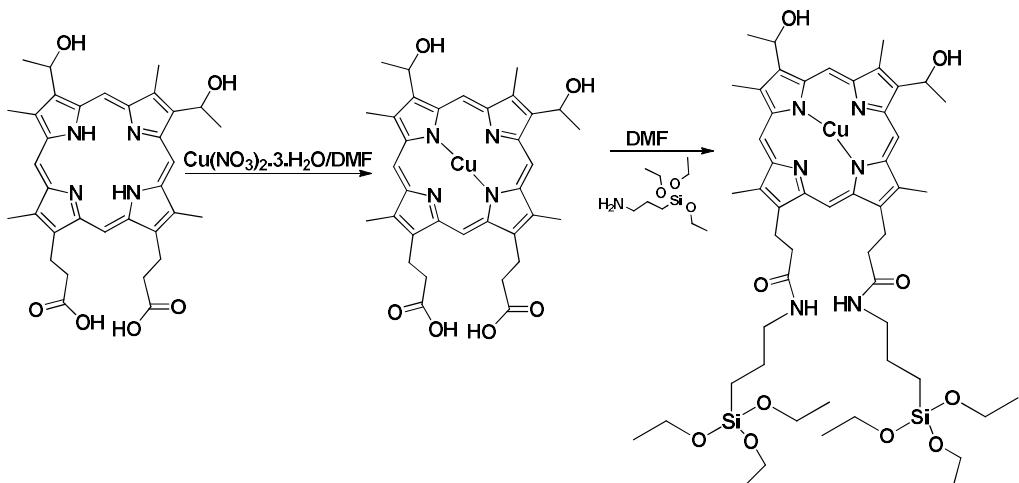
Pesou-se cerca de 0,008 g ( $1,34 \times 10^{-5}$  mol) de hematoporfirina e dissolveu-se em 5 mL de DMF, retirou-se uma alíquota para análise em UV-Vis, e após adicionou-se 0,0033 g ( $1,33 \times 10^{-5}$  mol) de nitrato de cobre tri-hidratado. A reação foi mantida sobre agitação constante e ausência de luz por 24 horas, com acompanhamento de UV-Vis durante 1, 2 e 24h de reação. O Esquema 4 mostra a reação e estrutura desejada.



Esquema 4.

#### 4.2.3.3 Metalização e funcionalização de hematoporfirina: (HP: Cu<sup>2+</sup>: APTES)

Pesou-se cerca de 0,008 g ( $1,34 \times 10^{-5}$  mol) de hematoporfirina e dissolveu-se em 5 mL de DMF, retirou-se uma alíquota para análise em UV-Vis, e após adicionou-se 0,0033 g ( $1,33 \times 10^{-5}$  mol) nitrato de cobre tri-hidratado. Deixou-se reagir por 2 horas, após adicionou-se 25 µL APTES. A reação foi mantida sobre agitação constante e ausência de luz por 24 horas, com acompanhamento de UV-Vis durante 1, 2 e 24h de reação. O Esquema 5 mostra a reação e estrutura desejada.



**Esquema 5.**

*4.2.4 Imobilização de hematoporfirina funcionalizada e/ou metalada em material poroso:*

A partir da etapa de funcionalização e metalação de hematoporfirina, foi realizada a imobilização das mesmas em material poroso, MCM-41 e SBA-15.

*4.2.4.1 Imobilização de hematoporfirina e metaloporfirina em material silicátilco poroso:*

Neste subitem será relatado o procedimento para a imobilização de hematoporfirina e metaloporfirinas funcionalizadas ou não, em material poroso, para tal pesou-se 0,5 g de material poroso, adicionou-se 5 mL do solvente DMF e 500 µL de HP funcionalizada e/ou metalada com cobre, deixou-se sob agitação constante por 4 horas.

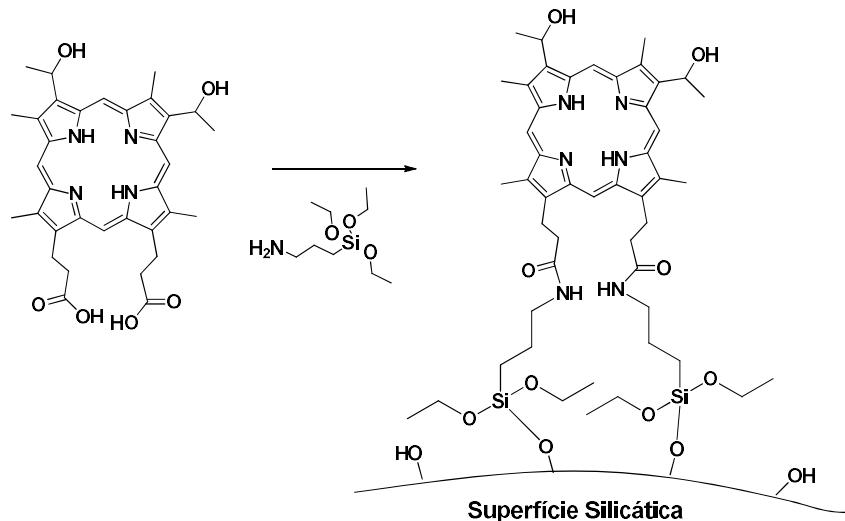
Em seguida o material foi filtrado a vácuo e lavado com o mesmo solvente abundantemente. Foi realizado UV-Vis da última alíquota de lavagem, para verificar que a imobilização foi efetiva. O material filtrado foi submetido à secagem em estufa a 60 °C por toda noite.

A tabela 3 apresenta o material silicátilco, e a denominação de cada amostra realizada na imobilização do material poroso.

**Tabela 3- Relação das amostras imobilizadas em material poroso:**

| Material Poroso | Amostra (HP)               | Denominação                        |
|-----------------|----------------------------|------------------------------------|
| MCM             | HP:APTES                   | MCM(HP:APTES)                      |
| MCM             | HP:Cu <sup>2+</sup>        | MCM(HP:Cu <sup>2+</sup> )          |
| MCM             | HP:Cu <sup>2+</sup> :APTES | MCM(HP:Cu <sup>2+</sup> :APTES)    |
| SBA-15          | HP:APTES                   | SBA-15 (HP:APTES)                  |
| SBA-15          | HP:Cu <sup>2+</sup>        | SBA-15 (HP:Cu <sup>2+</sup> )      |
| SBA-15          | HP:Cu <sup>2+</sup> :APTES | SBA-15(HP:Cu <sup>2+</sup> :APTES) |

O Esquema 6 apresenta de modo representativo a reação da hematoporfirina com APTES interagindo com a superfície da sílica, no processo de imobilização, no caso da reação metalada o metal está coordenado no centro, como já foi mostrado anteriormente nos Esquemas 4 e 5.



**Esquema 6.**

*4.2.4.2 Imobilização de hematoporfirina em material silicático poroso com posterior adição de metal:*

Pesou-se 0,5 g de material poroso, adicionou-se 5 mL de solvente DMF e uma alíquota de 500  $\mu$ L de HP, com concentração de  $2,81 \times 10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup> funcionalizada (HP: APTES), deixou-se sob agitação constante por 4 horas. Após o material foi filtrado a vácuo e lavado com o mesmo solvente abundantemente. Foi realizado UV-Vis de uma alíquota da última lavagem. O material filtrado foi submetido à secagem em estufa a 60 °C, durante toda a noite. Após, ao material seco foi adicionado 0,0033 g nitrato de cobre tri-hidratado, diluído com 5 mL de DMF, obedecendo à razão molar de 1:1 (HP:Cu<sup>2+</sup>). A denominação das amostras foi a seguinte: MCM (HP: APTES)+ Cu<sup>2+</sup> e SBA-15 (HP: APTES)+ Cu<sup>2+</sup>.

#### 4.2.5 Procedimento para avaliação antifúngica do material imobilizado:

Primeiramente foram pesadas as quantidades necessárias, 20g de glicose, 10 g de peptona e 18 de ágar num bêquer e adicionou-se 1000 mL de água destilada, deixou em agitação constante até a completa dissolução. Após a dissolução o meio de cultura foi transferido para um erlenmeyer, colocado uma rolha e envolver a mesma com papel alumínio.

O meio de cultura e as placas petri foram autoclavados, após a esterilização, o meio de cultura, preparado em micro-ondas, foi distribuído em placas de petri. Após a solidificação, foi espalhada uma solução contendo o fungo sobre o meio de cultura em condições assépticas, fez o branco do fungo, e foram testadas amostras contendo hematoporfirina e metaloporfirinas e/ ou funcionalizadas imobilizadas em material poroso do tipo SBA-15. Essas foram adicionadas no centro da placa e colocadas em estufa a 39°C. Os testes foram supervisionados durante uma semana. O método utilizado foi por halo de inibição, os esporos de fungo foram colocados na placa por alça de platina, e logo em seguida a amostra. Os fungos testados foram: *Penicillium citrinum* e *Aspergillus oryzae*.

Esses testes foram realizados na UFRGS, sob supervisão da Prof. Dr<sup>a</sup>. Roberta Bussamara.

#### **4.3 Instrumentação para caracterização:**

##### *4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier acoplado: (FT-IR)*

A técnica de FT-IR foi realizada para analisar a natureza da superfície das amostras. Os espectros das amostras foram obtidos por espectroscopia na região do infravermelho utilizando um equipamento da marca SHIMADZU, modelo IR-Prestige 21.

Esses espectros foram obtidos no modo absorbância, no intervalo de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando 32 varreduras e uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras em pó foram preparadas pelo método de pastilhas utilizando KBr na proporção 5 mg de amostra para 100 mg de KBr previamente seco. As amostras líquidas foram realizadas por análise direta em cristal de KBr. Essa caracterização foi realizada na Central Analítica do CCQFA-UFPel.

##### *4.3.2 Espectroscopia de Ultravioleta- Visível (UV-Vis) (amostras Líquidas):*

As alíquotas contendo as amostras de hematoporfirina e das metaloporfirinas e/ ou funcionalizadas, utilizando o mesmo solvente da reação, DMF, foram analisadas por UV- Vis de líquido a fim de observar as bandas de absorção características. Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV-Vis da PerkinElmer, modelo Lambda 25. Para essa análise, utilizou-se o modo varredura, com intervalo de comprimento de onda de 200-800 nm e velocidade de varredura de 240 nm/min. Essa caracterização foi realizada na Central Analítica do CCQFA-UFPel.

##### *4.3.3 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta- Visível (UV-Vis- DRS) (amostras sólidas):*

A fim de observar as bandas características de absorção da hematoporfirina e metaloporfirina e/ ou funcionalizadas e imobilizadas em material poroso, realizou-se a espectroscopia molecular no UV-Vis no estado sólido, na qual cerca de 0,05 g de amostra foram dispersas em uma célula de quartzo. Essas amostras foram analisadas de forma direta em espectofotômetro Varian (modelo Cary 100) com acessório DRA-CA-301, acoplado para análise no modo refletância difusa, na UFRGS. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente, com faixa espectral de 200- 800 nm, com velocidade de varredura de 240 nm/ min.

#### *4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):*

Esta técnica foi realizada para analisar as propriedades morfológicas das amostras. A morfologia das amostras foi visualizada utilizando um microscópio de varredura eletrônica da marca JEOL, modelo JSM 6610LV. Foi incidido sobre as amostras um feixe de elétrons com voltagem de aceleração de 10kV. As imagens foram obtidas com magnificação de 5000x.

Para a preparação, utilizou-se uma quantidade mínima de amostra. Estas foram colocadas em *eppendorf* com etanol P.A. e sonicadas em ultrassom da marca Ultra Cleaner, modelo USC-800 A, por 30 minutos. Em seguida, com o auxílio de uma micropipeta, duas alíquotas de 10  $\mu$ L foram adicionadas sobre a fita de cobre junto ao *stub* de alumínio e metalizadas com ouro pelo método *sputtering* por 120 segundos, utilizando uma corrente de 20 mA em um metalizador da marca Denton Vacuum, modelo DeskV. Esta técnica de caracterização foi realizada no Centro Especializado em Microscopia Eletrônica na Fundação Universidade de Rio Grande, CEME-FURG.

#### *4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET):*

Para se observar os canais formados pelos poros hexagonais do material poroso sintetizado, foi realizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Para esta foi utilizado o equipamento MET de 120 KeV, marca

JEOL e modelo JEM 1400. A análise foi realizada utilizando um *grid* coberto com carbono, na qual as amostras foram previamente preparadas utilizando um ultrassom da marca Ultra Cleaner, modelo USC-800 A, por 30 minutos com solvente etanol P.A. para desagregar as partículas do sólido de interesse, em seguida com auxílio da micropipeta foram adicionados uma gota de 10  $\mu\text{L}$  sobre o *grid*.

Esta técnica de caracterização foi realizada no Centro Especializado em Microscopia Eletrônica na Fundação Universidade de Rio Grande, CEME-FURG.

#### *4.3.6 Difração de Raios- x em pó (DRX):*

Análises estruturais das sílicas foram obtidas por um difratômetro de raios- x da marca Siemens, modelo D500, usando como fonte de raios- x o  $\text{K}_\alpha$  do Cu ( $\lambda = 0,154056 \text{ nm}$ ), e um gerador de tensão e de corrente de 40kV e 1,75mA, respectivamente. Essa caracterização foi realizada em dois centros, no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, IF-UFRGS, e na Fundação Universidade de Rio Grande, CEME-Sul-FURG.

#### *4.3.7 Fissorção de $\text{N}_2$ :*

As propriedades texturais, superfície específica, diâmetro de poros e volume de poros, foram analisados por fissorção de  $\text{N}_2$  e obtidas na temperatura de ebulição de  $\text{N}_2$  líquido, usando um equipamento Tristar II 3020 Kr Micromeritics. As amostras de sílica pura, MCM- 41 e SBA-15 foram previamente degasadas a 120 °C por 10 horas, já para as amostras imobilizadas foi utilizada a temperatura de 60 °C, no mesmo tempo.

A área específica foi determinada usando-se o método BET multiponto. As curvas de distribuição de poros foram obtidas usando-se os métodos BJH (Barret, Joyner, and Halenda) para mesoporos e DFT (Density Functional Theory) para microporos. As medidas foram realizadas no

Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

#### *4.3.8 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido por micro-ondas (MP-AES):*

As determinações de cobre foram realizadas utilizando espectrometro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas, MP-AES 4200 da Agilent Technologies (Melbourne, Austrália), equipado com uma câmara de pulverização ciclônica de vidro de dupla passagem (Agilent Technologies, Melbourne, Austrália). O nitrogênio utilizado é extraído do ar atmosférico usando um gerador de nitrogênio (4107 Nitrogen Generator - Agilent Technologies, Melbourne, Austrália).

O alinhamento da tocha e calibração do comprimento de onda de cada elemento foi realizado utilizando uma solução de calibração em meio ácido semelhante às amostras e otimizados automaticamente pelo instrumento com o MP Expert Software (versão 1.5.1.0, Agilent Technologies, Melbourne, Australia).

Para verificação da exatidão do método foi realizado teste de recuperação com adição de concentração intermediária à curva de calibração para o Cobre.

Primeiramente foi preparada a curva de calibração, utilizando 2 mL da solução estoque de cobre (Merck, Darmstadt, Germany), com concentração de 1000 mg. L<sup>-1</sup>, com variação de pontos de 0; 0,5 ; 1; 2; 3,5 e 5 ppm.

As amostras foram preparadas pelo método de micro digestão, no qual cerca de 1 mg da amostra foi colocado em *eppendorf* de 2 mL, junto a 15 µL de ácido fluorídrico (HF 40% (v/v)), 15 µL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> 65% (v/v)) e por último 7,5 µL de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % (v/v)). Em seguida, as amostras foram colocadas, uma de cada vez, em um porta amostra de isopor, no interior do micro-ondas também foi colocado um béquer de 250 mL contendo água para ocorrer a absorção de parte da radiação, em virtude da massa da amostra ser muito pequena. O micro-ondas da Panasonic®, na

potência 5 (800W) e tempo de 120 segundos. Após a digestão em micro-ondas, foram adicionados 39  $\mu$ L de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ).

Essa análise foi realizada no Laboratório de Metrologia Química-CCQFA- UFPel.

#### *4.3.9 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de $^{13}C$ e $^{29}Si$ :*

Os espectros de RMN  $^{29}Si$  e  $^{13}C$  foram obtidos em espectrômetros Marca Agilent, que operam na frequência de 500MHz (11,4 T); modelo 500/54 DD2. Para a análise de  $^{29}Si$  utilizou-se um tempo de aquisição de 0,016 s, com “Recycle Delay” de 10 s, varredura de 15000, pulso de 3,2  $\mu$ s e um tempo de contato de 7 ms. Para a análise de  $^{13}C$ , utilizou-se tempo de aquisição também de 0,016 s, com “Recycle Delay” de 5 s, varredura de 4000, pulso de 2,55  $\mu$ s e tempo de contato de 7 ms.

Esta análise foi realizada no Laboratório Regional de Nanotecnologia (LRNANO), vinculado ao Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O programa utilizado para análise dos dados foi o MestReC<sup>®</sup>, e posteriormente tratados no Origin<sup>®</sup>.

#### *4.3.10 Espalhamento de raios- X de baixo ângulo (SAXs):*

As medidas foram realizadas nas linhas de SAXS D2A e D11A do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, SP, Brasil), utilizando  $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$ . O feixe de raios- x foi monocromatizado por um monocromador de silício e colimado por um conjunto de fendas definindo uma geometria tipo *pin-hole*.

O feixe incidente foi detectado em duas distâncias diferentes para a amostra em relação ao detector: 496,1 mm e 1653,1 mm, com o intuito de aumentar a faixa coletada do vetor de espalhamento ( $q$ ). Para a análise, a amostra foi colocada diretamente no porta amostra de aço inoxidável e coberta com fita de poliamida tipo *Kapton*<sup>®</sup>. As medidas foram executadas a temperatura ambiente. Pó de behenato de prata foi utilizado como padrão de calibração para as distâncias detector-amostra, para a inclinação e para a

posição do feixe direto. Correções da transmissão, da radiação de fundo e da fita de poliamida tipo *Kapton*<sup>®</sup> foram realizadas na imagem 2D.

Os resultados foram tratados primeiramente com o programa Mathematica 9<sup>®</sup> para unir as curvas, e posteriormente no Origin<sup>®</sup> para montar o gráfico.

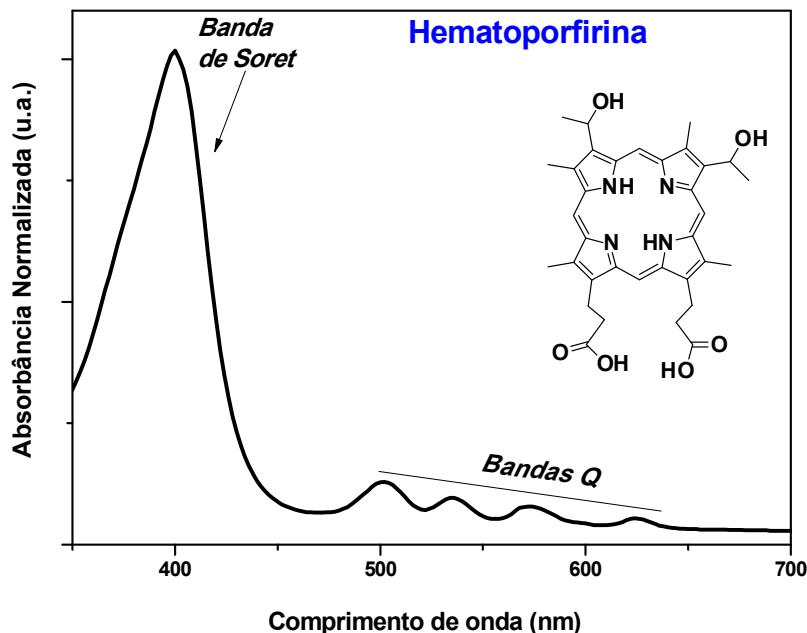
## 5. Resultados e Discussões:

Os resultados obtidos nesse trabalho serão discutidos em relação às técnicas de caracterização utilizadas, divididas em duas partes: a primeira sobre a funcionalização e metalação da hematoporfirina, e a segunda sobre a caracterização de MCM-41 e SBA-15 juntamente com a etapa de immobilização dessas em materiais porosos.

### 5.1 Funcionalização e Metalação de hematoporfirina:

#### 5.1.1 Espectroscopia na região do Ultravioleta- Visível (UV-Vis):

A Figura 14 apresenta o perfil característico do espectro da molécula orgânica de hematoporfirina, para isso realizou-se primeiramente a análise por ultravioleta- visível.

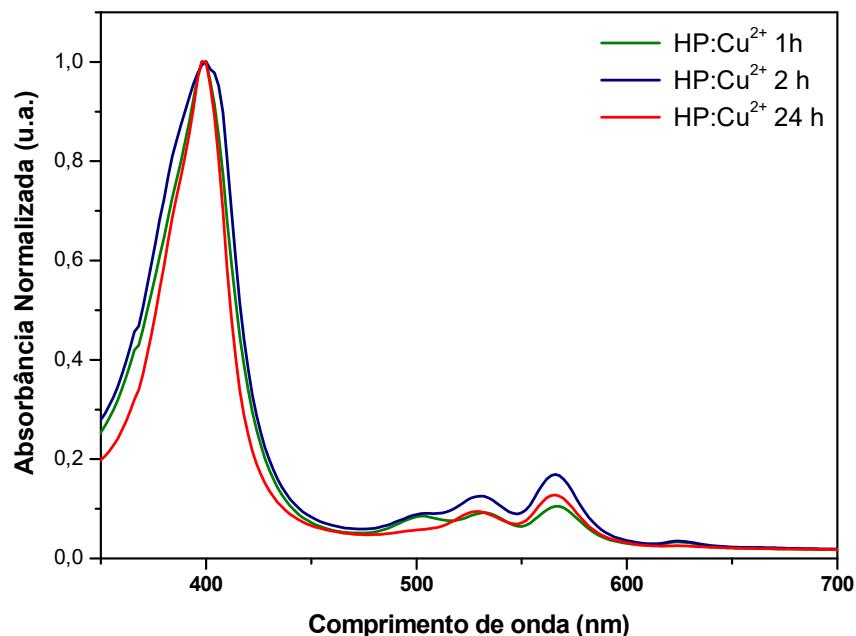


**Figura 14- Espectro de UV-Vis da Hematoporfirina.**

Neste espectro (Figura 14) é possível observar uma banda larga e intensa centrada no comprimento de onda de 400 nm, correspondente às

transições eletrônicas fortes  $\pi-\pi^*$ , denominada banda de *Soret*. Também são observadas outras quatro bandas de baixa absorbância, em 501, 535, 573 e 624 nm, respectivamente denominadas de: *QI*, *QII*, *QIII*, e *QVI* essas bandas correspondem às transições proibidas  $n-\pi^*$  (SILVA, 2008).

Os espectros da Figura 15 se referem ao procedimento de metalação da hematoporfirina com cobre.

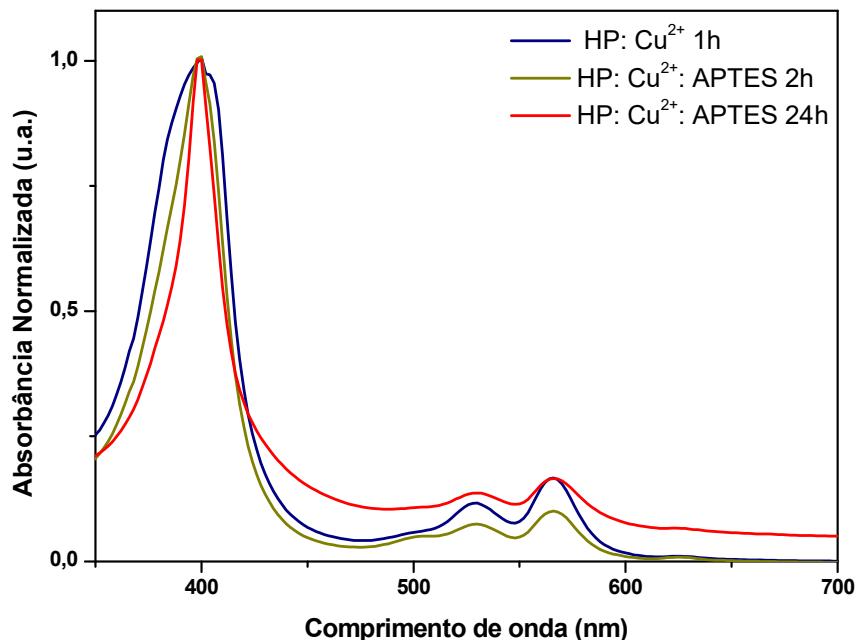


**Figura 15- Metalação da hematoporfirina com cobre em DMF.**

Na Figura 15 é possível observar as bandas de absorção nos espectros de UV-Vis durante as etapas de metalação da hematoporfirina, que consiste na coordenação do metal ao centro tetrapirrólico, e é indicada pelas mudanças nas *bandas Q* do espectro. Na região de 400 nm, se observa a *banda de Soret*, e não há nenhum deslocamento da mesma em relação à solução de hematoporfirina em DMF (Figura 14). Após uma hora de reação com o metal já nota-se o início da coordenação do centro porfirínico com o cobre, no entanto, com uma e duas horas a reação de metalação não é efetiva e são observadas três *bandas Q* na região de 500, 530 e 568 nm. Sendo necessário deixar mais tempo reagindo para a coordenação completa do centro tetrapirrólico da hematoporfirina com o metal.

Assim, com 24 horas de reação observam-se a coordenação completa, e a formação da metaloporfirina é indicada pelas presença apenas de duas *bandas Q*, presentes em 530 e 568 nm. Dessa forma, o tempo de 24 horas e a quantidade de metal na razão 1:1 (HP:Cu<sup>2+</sup>) foi eficiente para a formação de metaloporfirinas.

A Figura 16 apresenta os espectros obtidos da reação de metalação da hematoporfirina com adição do cobre II, e após 1 hora a adição do APTES. Nos espectros observa-se que a banda de *Soret* apresentou um leve deslocamento hipsocrômico, e é mostrada em 398 nm.



**Figura 16- Espectros de UV-Vis da reação de metalação e funcionalização de hematoporfirina com APTES, em DMF.**

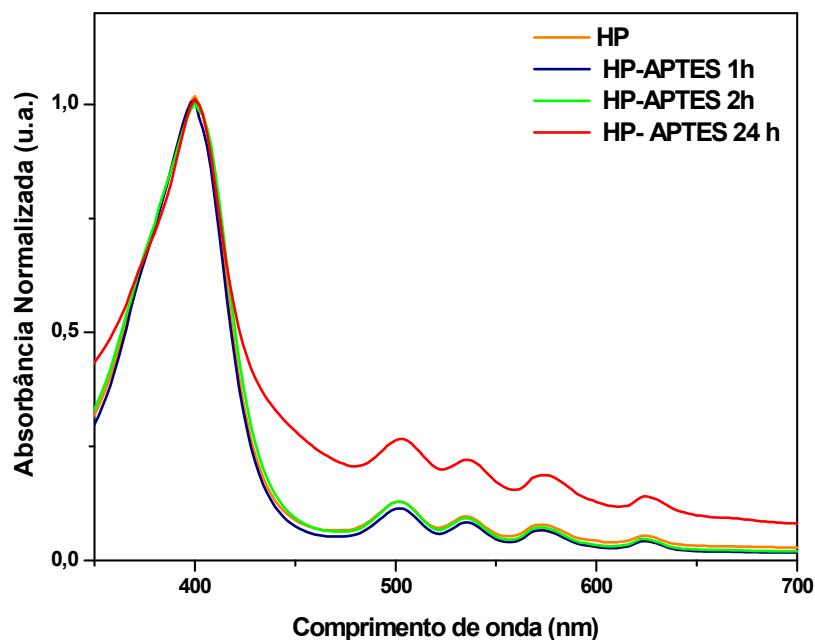
Com uma hora de reação, a adição do metal não acarretou na coordenação completa com o centro porfirínico, na sequencia da reação foi adicionado o APTES. Assim, com duas horas de reação tem-se o metal e o grupo amino no meio reacional. As *bandas Q* são mostradas em 498, 528 e 565 nm, portanto não houve a efetiva formação da metaloporfirina.

Passada às 24 horas de reação há então a presença somente das duas *bandas Q* em 528 e 565 nm, que indicam a metalação do centro

tetrapirrólico da hematoporfirina com cobre. Não houve deslocamentos de bandas nos espectros ao longo da reação, somente o desaparecimento de uma das bandas evidenciadas após duas horas de reação.

Destaca-se também que a adição de APTES não interferiu na metalação da hematoporfirina, observado através do perfil da posição das bandas, mesmo assim é observado um leve deslocamento das *bandas Q* em relação às bandas apresentadas na figura 15 sem a adição do grupo amino.

Para comprovar então que o APTES não afeta significativamente as absorções do anel porfirínico, a hematoporfirina foi mantida em contato com APTES por 1, 2 e 24h de reação em DMF, Figura 17. Após os quais fez-se a análise de UV-Vis.



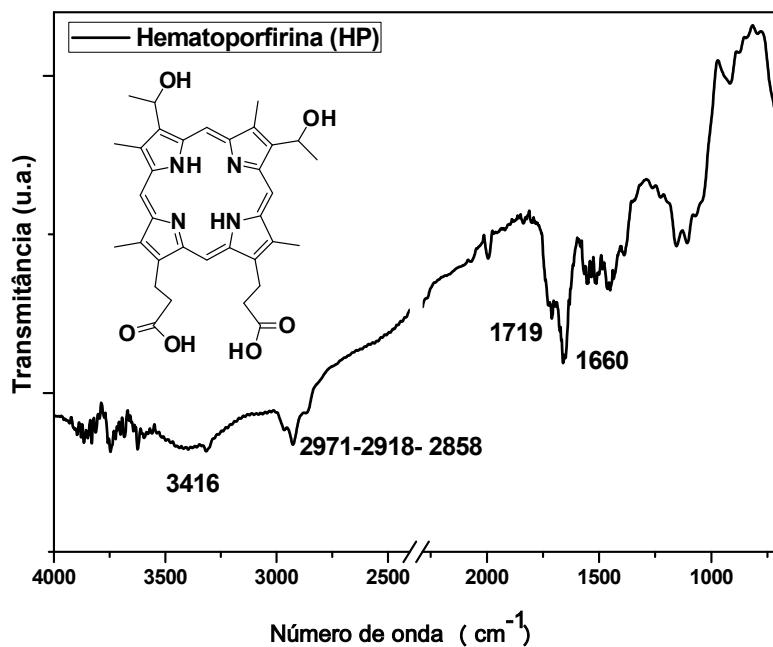
**Figura 17- Funcionalização de Hematoporfirina com APTES em DMF.**

Na Figura 17 têm-se os espectros de UV-Vis das reações de funcionalização da hematoporfirina com APTES. Observa-se que a adição de APTES não afeta a banda de *Soret* e as bandas *Q*, sendo observada no mesmo comprimento de onda da hematoporfirina pura, Figura 14, também não há deslocamentos e nem formação de agregados, mesmo decorrendo às 24 horas de reação.

O esperado seria ocorrer a ligação do grupo amino do APTES ao ácido carboxílico da cauda da hematoporfirina, formando uma amida, o que facilitaria assim a posterior etapa de imobilização em material poroso. No entanto, a técnica de UV-Vis não é adequada para este tipo de investigação. Assim, é necessária outra técnica de caracterização para observar a ligação covalente entre o ácido carboxílico e o APTES, como o infravermelho.

*5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier das amostras líquidas (FT-IR):*

A fim de verificar as bandas características da hematoporfirina em solvente, o resultado da interação dessa molécula com APTES e também com o metal, fez-se a análise na região do infravermelho nas amostras líquidas, depositadas como um filme em cristal de KBr, com eliminação do solvente antes da análise. O espectro está mostrado na Figura 18:

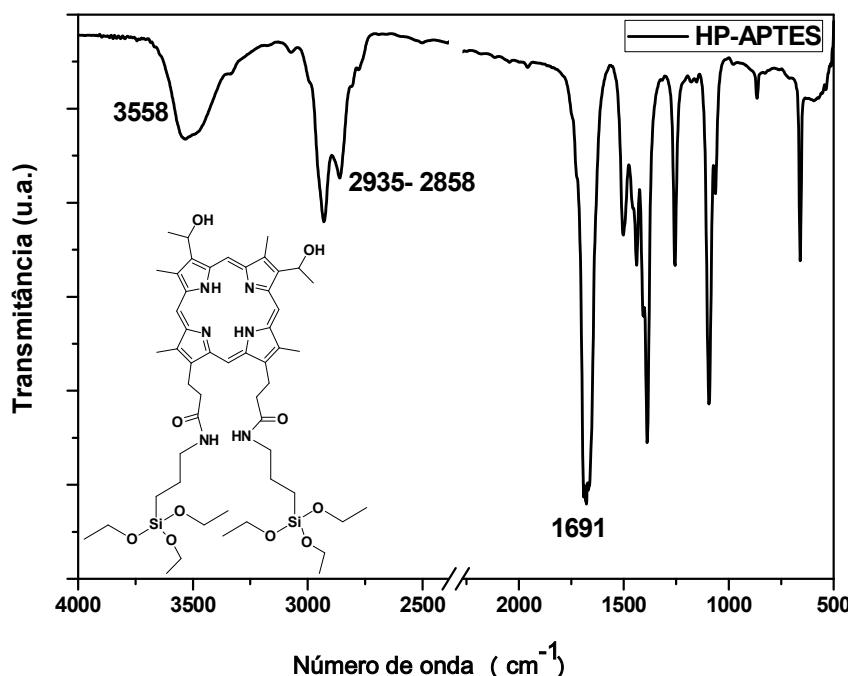


**Figura 18- Espectro na região do infravermelho da hematoporfirina, depositada como um filme em KBr, após evaporação do solvente.**

Espectro de infravermelho da hematoporfirina, Figura 18, apresenta uma banda alargada centrada em  $3416\text{ cm}^{-1}$ , atribuída de estiramento OH dos substituintes do anel porfirínico e de OH do ácido carboxílico presente na cauda da hematoporfirina. Na mesma região,  $3400\text{ cm}^{-1}$  usualmente é observado uma banda de estiramentos  $\nu(\text{NH})$  do anel tetrapirrólico. Entretanto, estes modos vibracionais possivelmente estão sobrepostos pelos estiramentos  $\nu(\text{OH})$ . A sobreposição dos modos vibracionais OH e NH, além das ligações de hidrogênio entre estes grupamentos leva a um alargamento da banda.

Em  $2971$ ,  $2918$  e  $2858\text{ cm}^{-1}$ , são evidenciados  $\nu(\text{CH})$ . Já em  $1719$  e  $1660\text{ cm}^{-1}$  tem-se as bandas referentes a  $\nu(\text{C=O})$  da carbonila do ácido carboxílico, presente na cauda da molécula.

Na Figura 19, tem-se o espectro da hematoporfirina supostamente funcionalizada com APTES.



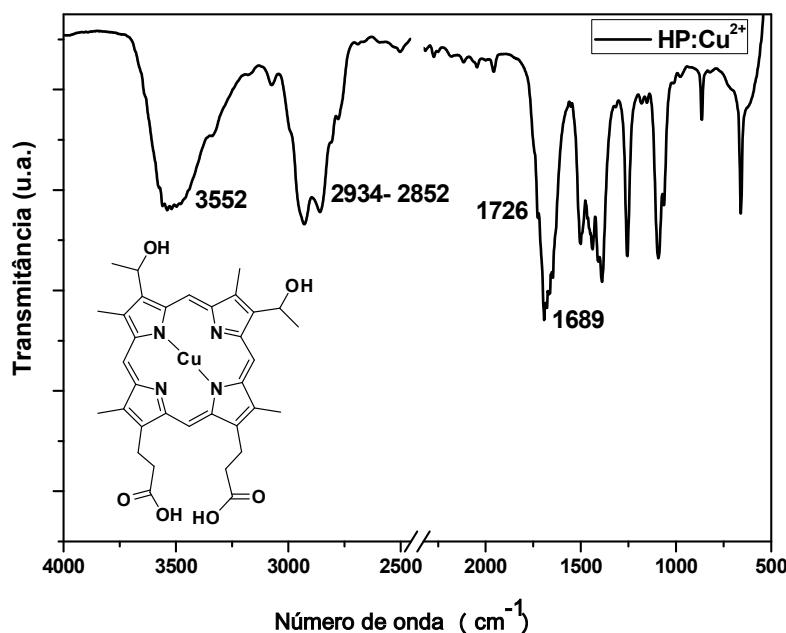
**Figura 19- Espectro de infravermelho da hematoporfirina funcionalizada com APTES.**

No espectro acima, as bandas de  $\nu(\text{OH})$  e de  $\nu(\text{CH})$  oriundas da hematoporfirina, agora são evidenciadas em  $3558$  e  $2935-2858\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Em relação ao espectro da amostra pura, Figura 18, essas bandas aparecem mais definidas. A banda de  $\nu(\text{OH})$  não se mostra tão

alargada quanto no espectro da porfirina pura, o que sugere que a adição de APTES esteja reduzindo as ligações de hidrogênio entre os ácidos carboxílicos da hematoporfirina.

Não há mais a presença das bandas da carbonila do ácido carboxílico em  $1719$  e  $1660\text{ cm}^{-1}$ , porém há uma banda intensa em  $1690\text{ cm}^{-1}$ , indicando uma perturbação nos modos vibracionais da carbonila e uma possível interação do APTES com a estrutura da hematoporfirina, sugerindo a formação da amida, devido a atribuição dessa banda em  $1690\text{ cm}^{-1}$  de  $\nu(\text{C=O})$  (COLTHUP, 2003).

A hematoporfirina metalada com cobre também foi caracterizada por infravermelho, o espectro está apresentado na Figura 20.

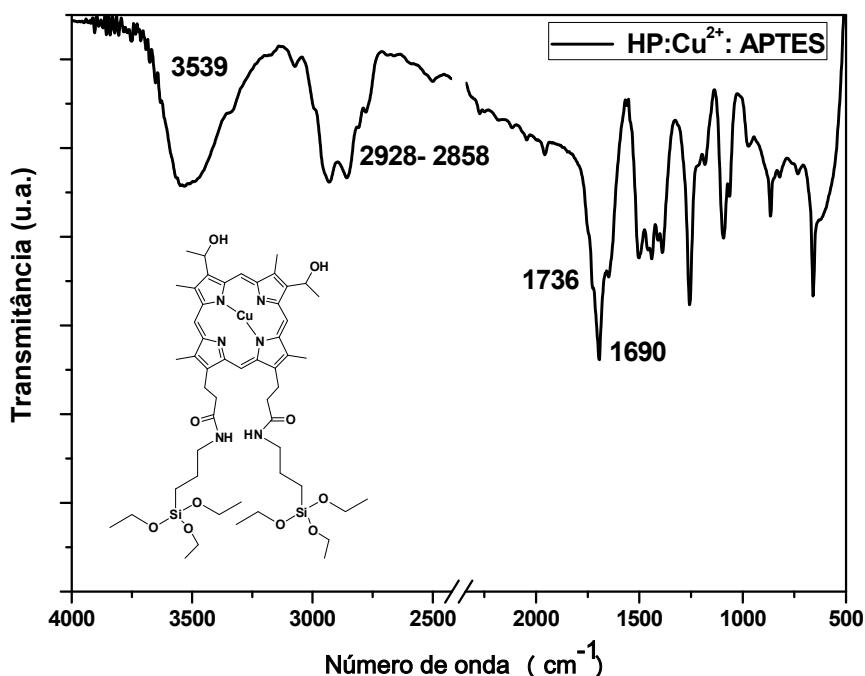


**Figura 20- Espectro de infravermelho da hematoporfirina metalada com cobre.**

Quando o metal é coordenado no centro do anel porfirínico, observa-se uma redução na perturbação nas bandas de  $\nu(\text{OH})$ , em  $3552\text{ cm}^{-1}$  com relação ao espectro da Figura 18, bem como um alargamento da banda da carbonila com relação ao espectro da Figura 19. Em relação aos grupos metilenos, também são observados um leve deslocamento, sendo evidenciados na região do espectro em  $2934\text{--}2852\text{ cm}^{-1}$ .

Um ombro em  $1726\text{ cm}^{-1}$ , o qual é atribuído a carbonila do ácido carboxílico da molécula de hematoporfirina, pode ser observado próximo a banda em  $1689\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1689\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a carbonila da hematoporfirina perturbada pela presença do cobre. Vários modos vibracionais em menores números de onda podem ser observados sugerindo também uma complexação do metal com a carbonila ( $\text{COOCu}^{2+}$ ). A presença do metal afeta o estado de agregação do macrociclo, aumentando a intensidade da banda com relação à hematoporfirina pura (Figura 18) e deslocando a banda. Ao se complexar com o carboxilato da hematoporfirina, o metal desloca a densidade eletrônica da carbonila, o que resulta em uma absorção do  $\nu(\text{C=O})$  em menores números de onda.

A Figura 21 mostra o espectro de absorção de infravermelho da amostra contendo hematoporfirina metalada e funcionalizada com APTES.



**Figura 21- Espectro de infravermelho da hematoporfirina metalada com cobre e funcionalizada com APTES.**

Na Figura 21 observa-se que o perfil do espectro de modo geral não muda muito com relação ao espectro da Figura 20, no entanto algumas bandas se mostram deslocadas. São evidenciadas as bandas de  $\nu(\text{OH})$  em  $3539\text{ cm}^{-1}$ ,

e não são mais observados os estiramentos (NH), devido à inserção do metal no centro do anel. A banda de metileno também é observada em 2928- 2858  $\text{cm}^{-1}$ .

Neste espectro são observadas as bandas em 1736  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a carbonila da hematoporfirina, de intensidade fraca, e em 1690  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a interação do APTES para a formação da amida, mas também com a presença do cobre, que pode além de estar coordenado no centro do anel, estar perturbando a banda nessa região. Ao mesmo tempo, observa-se que o formato e intensidade das bandas apresentadas na região de 1730-1690  $\text{cm}^{-1}$  não são semelhantes ao mostrado na Figura 20, indicando mais uma vez que o APTES e o cobre II interagem com a carbonila do ácido carboxílico.

## **5.2 Imobilização de Hematoporfirina e Metaloporfirinas em Material Poroso:**

Neste tópico serão discutidos os resultados das imobilizações da hematoporfirina metalada e/ou funcionalizada, em MCM e SBA-15, de acordo com a composição das amostras com relação ao teor de metal e carbono, além das caracterizações quanto à estrutura, tamanho de poros e superfície específica, morfologia, natureza das espécies na superfície.

### *5.2.1 Composição das amostras, teor de metal:*

Foi avaliado o teor de metal por espectroscopia de emissão atômica com plasma gerado por micro-ondas após micro digestão da amostra. Os resultados estão dispostos na tabela 4. Além disso, foi realizada a validação do método, na qual foi obtido um valor de 103 % de recuperação, o que está dentro da faixa analítica, que recomenda de 80 a 120%, assim o método de análise escolhido foi validado (INMETRO, 2007) (RIBANI et al., 2004).

De acordo com os resultados obtidos, observa-se uma semelhança nos valores de teor de metal nas amostras imobilizadas em MCM-41 e SBA-15. Os maiores valores de metal são encontrados nas amostras que foram

funcionalizadas com APTES, indicando assim uma maior fixação sobre a sílica, além disso, essas amostras apresentam uma coloração rosa claro, o que também sugere a eficiência de imobilização. Destacam-se as amostras nas quais o metal foi adicionado posteriormente à funcionalização da superfície do material silicático, assim as amostras MCM-41(HP: APTES)+Cu<sup>2+</sup> e SBA-15 (HP: APTES)+Cu<sup>2+</sup>, apresentaram maior concentração de metal, 22,4 % e 22,2 %, respectivamente.

**Tabela 4- Teor de cobre em % (m/m) nas amostras imobilizadas:**

| Amostra                             | Teor de metal (%) |
|-------------------------------------|-------------------|
| <b>MCM</b>                          | --                |
| MCM -41(HP:Cu <sup>2+</sup> :APTES) | 17,6              |
| MCM-41 (HP: APTES)                  | < 0               |
| MCM-41 (HP: Cu <sup>2+</sup> )      | 4,7               |
| MCM-41 (HP: APTES)+Cu <sup>2+</sup> | 22,4              |
| <b>SBA-15</b>                       |                   |
| SBA-15 (HP:Cu <sup>2+</sup> :APTES) | 13,2              |
| SBA-15 (HP: APTES)                  | 1,6               |
| SBA-15 (HP: Cu <sup>2+</sup> )      | 4,4               |
| SBA-15 (HP: APTES)+Cu <sup>2+</sup> | 22,2              |

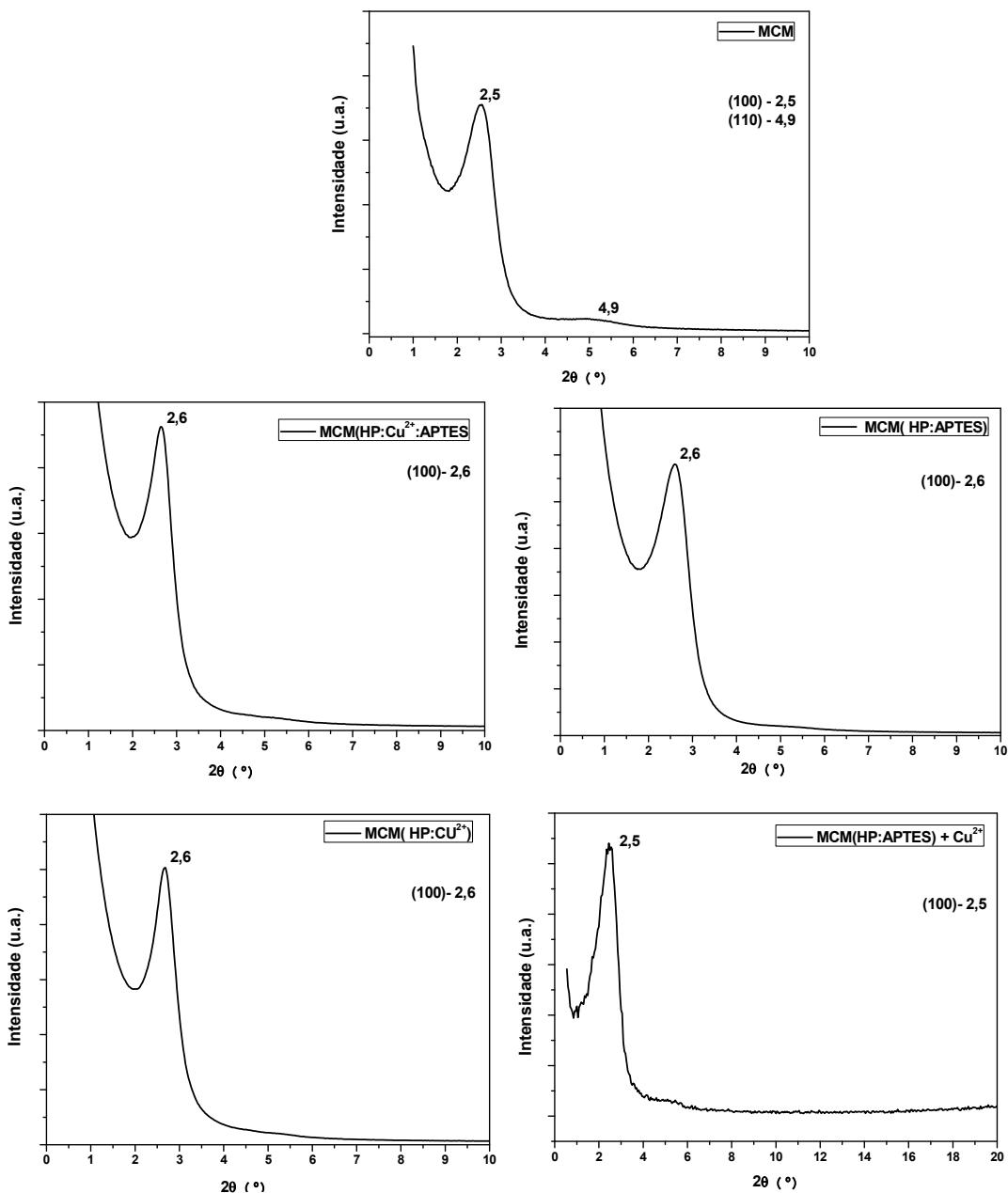
Já nas amostras que não foram funcionalizadas com APTES, mas o metal foi adicionado para a formação da metaloporfirina, observa-se um teor menor de cobre fixado, de 4,7 % e 4,4 %, para MCM-41(HP: Cu<sup>2+</sup>) e SBA-15 (HP: Cu<sup>2+</sup>), respectivamente. O que pode ser explicado pela etapa de funcionalização com APTES nessas amostras e que não havendo uma afinidade da hematoporfirina pela superfície da sílica, o macrociclo pode ter sido lixiviado durante a etapa de lavagem.

Foram analisadas também as amostras sem adição de metal, MCM (HP: APTES) e SBA-15 (HP: APTES), nessas os valores encontrados foram < 0 e 1,6 %, respectivamente.

Em relação ao tipo de material poroso, as amostras com MCM-41 apresentaram um teor de metal um pouco maior do que os valores obtidos para a SBA-15, podendo ser justificado em função da superfície específica, que será discutida posteriormente, serem maiores para a MCM-41. No entanto, não se observa valores tão diferentes, isso porque a SBA-15, mesmo tendo uma área menor, possui um volume de poros maior, o que possibilitaria a imobilização de mais moléculas da porfirina no interior dos poros do material silicálico. Indicando assim que ambos os materiais se mostraram promissores na imobilização, salientando mais uma vez que as amostras na qual o metal foi inserido seguido da imobilização de HP: APTES sobre o material poroso apresentou maior teor de cobre.

#### *5.2.2 Caracterização quanto às propriedades estruturais: DR-X e SAXS:*

A Figura 22 mostra os difratogramas das amostras com MCM, nos quais se pode observar um pico estreito com alta intensidade em todas as amostras, em um ângulo  $2\theta$  entre de  $2,5^\circ$  e  $2,6^\circ$ , correspondente ao plano cristalográfico (100).



**Figura 22- Difratogramas de raios- X das amostras com MCM-41**

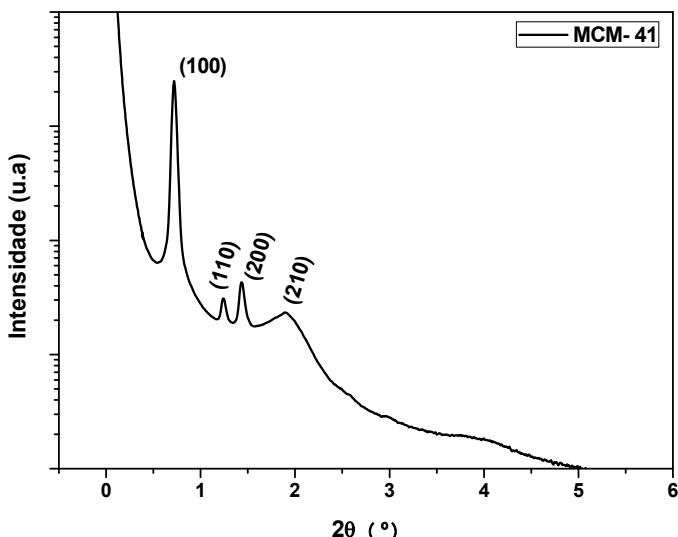
Nas amostras imobilizadas não se observa deslocamento significativos nos picos atribuídos aos planos cristalográficos (100), podendo ser concluído que o estudo de imobilização e a presença ou não do metal não afeta a organização estrutural do material poroso.

O difratograma da MCM pura mostra também um pico largo em menor ângulo,  $2\theta$  de  $4,9^\circ$ , o qual pode ser atribuído ao plano cristalográfico (110) (ROIK; BELYAKOVA, 2013), (SCHWANKE; *et al.*, 2012). Nas amostras

imobilizadas somente um pico é mostrado, no entanto um segundo pico aparece em  $5,1^\circ$ , referente a amostra MCM (HP:APTES) +  $\text{Cu}^{2+}$ , no último gráfico da Figura 22.

No entanto em relação ao DRX não é possível atribuir que esse material seja uma MCM-41, pois não apresentou a quantidade de picos cristalográficos necessários, que seriam atribuídos aos planos (100), (110) e (200), conforme a literatura (BERLIER et al., 2013).

Com isso, para aprofundar o estudo estrutural das amostras, as mesmas foram analisadas por espalhamento de raios-x de baixo ângulo, SAXS, observando-se assim esses picos.

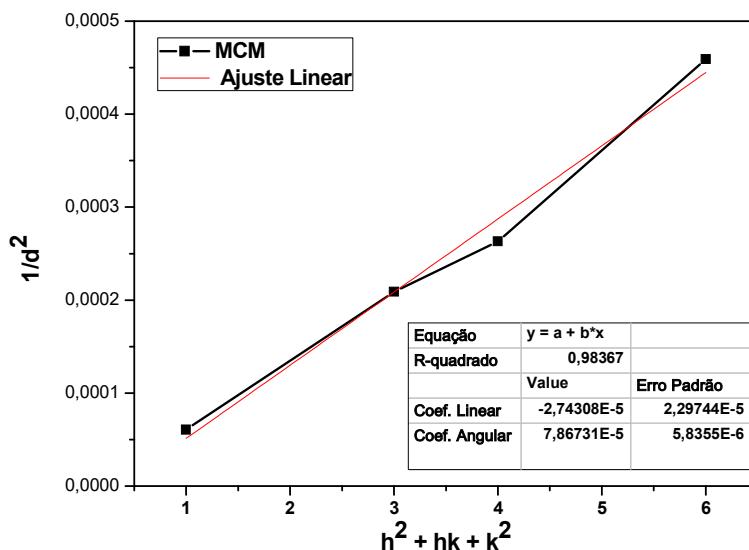


**Figura 23- Gráfico de SAXS da amostra pura de MCM- 41.**

A Figura 23 apresenta o gráfico de SAXS da amostra de MCM pura, é possível observar a presença de picos cristalográficos bem definidos, sendo apresentados os planos (100), (110), (200) e (210). Com os índices de Miller ( $hkl$ ) dos planos cristalográficos, pode ser realizado o cálculo das distâncias interplanares, e subsequentemente, realizar a indexação desses planos.

A Figura 24 apresenta o gráfico da indexação dos planos cristalográficos da amostra de MCM pura, para tal foi adotado o sistema de ordenamento hexagonal devido a presença de mais de três picos no gráfico de SAXS (Figura 23).

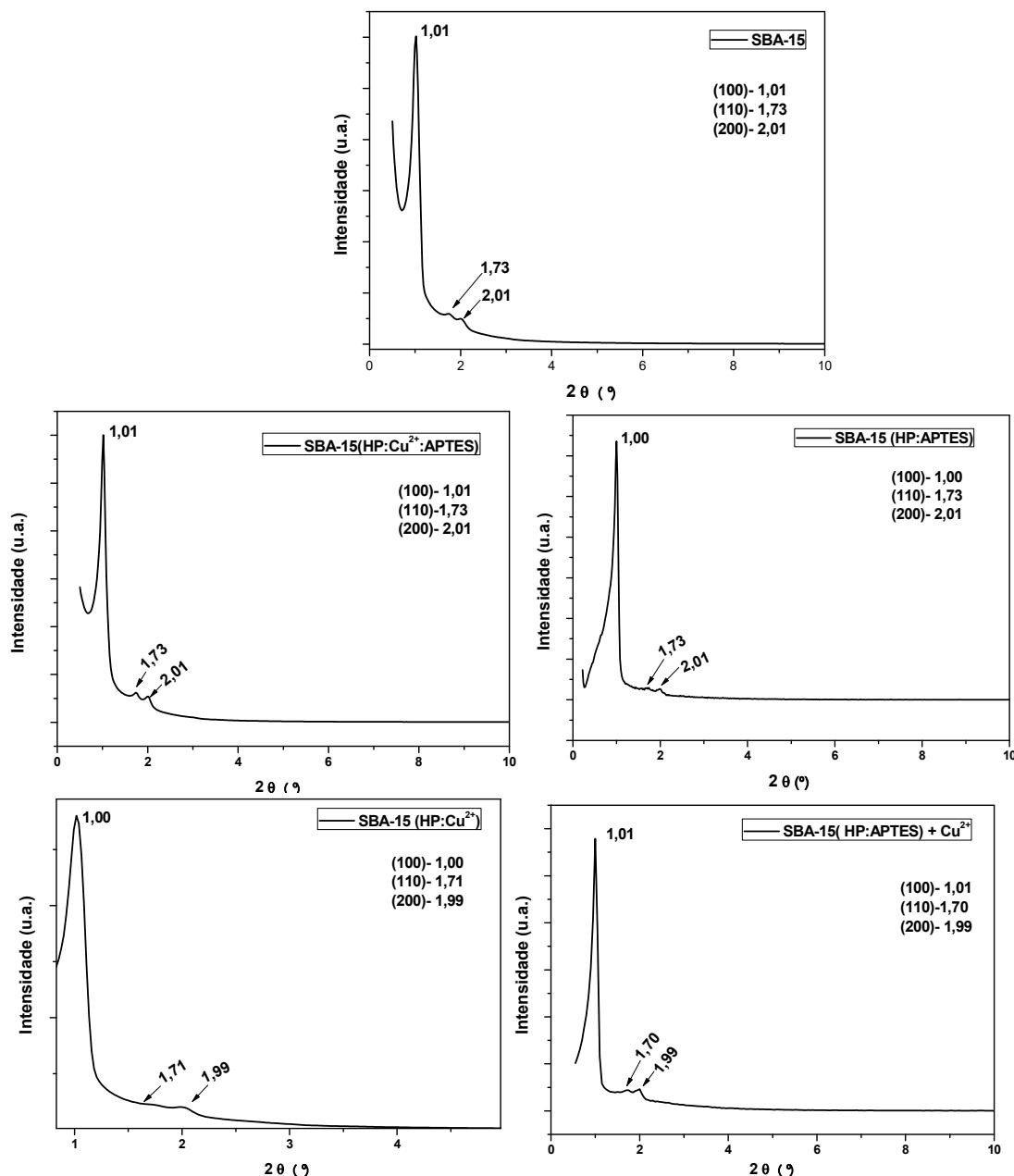
No entanto, mesmo com a presença dos planos cristalográficos obtidos por análise de SAXS, não há como afirmar que o material sintetizado possua um sistema hexagonal, embora sugere-se que o mesmo possua um certo ordenamento.



**Figura 24- Indexação dos picos obtidos a partir da análise de SAXS da amostra pura de MCM.**

Na Figura 25 estão mostrados os difratogramas de DRX das amostras contendo SBA, com os valores de  $2\theta$  destacados.

Nestes difratogramas são observados três picos que correspondem aos planos cristalográficos 100, 110 e 200 nas regiões próximas a 1,01, 1,73, e 2,00° respectivamente. A presença dos planos cristalográficos mencionados acima indica que a amostra é SBA-15, concluindo que a síntese para esse material foi eficiente.

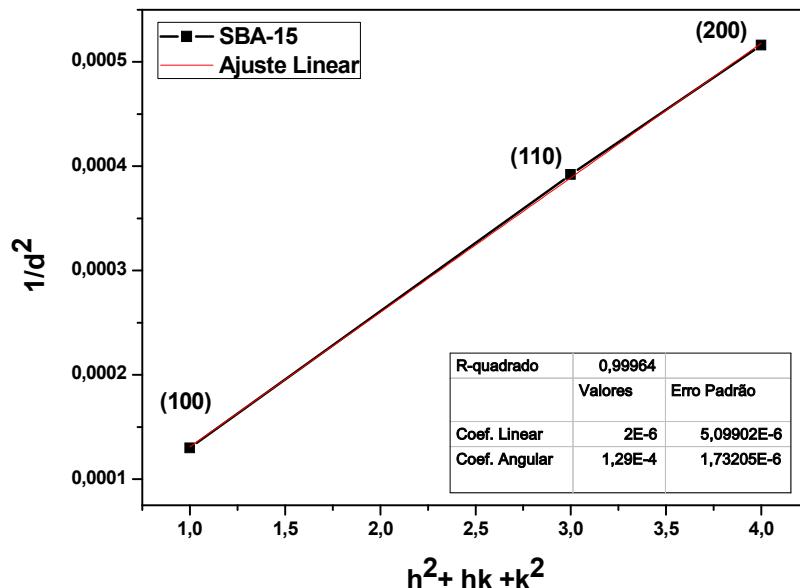


**Figura 25- Difratogramas de raios- X das amostras com SBA-15.**

Como a molécula metalada e funcionalizada não foi adicionada durante o procedimento da síntese do material silicático, não são observados deslocamentos de ângulo  $2\theta$  que sejam significativos. Assim, essa caracterização indica que a inserção de hematoporfirina e metaloporfirina não afetam a estrutura da SBA-15.

Com a presença dos picos que indicam os planos cristalográficos característicos de material com estrutura hexagonal, foi realizado o cálculo das

distâncias entre esses planos através da equação da *lei de Brag*, atribuindo a um arranjo hexagonal ( $h^2 + hk + k^2$ ) para a indexação. A Figura 26 apresenta o gráfico obtido para um arranjo hexagonal.



**Figura 26- Indexação dos picos obtidos a partir da análise de DRX para o sistema hexagonal.**

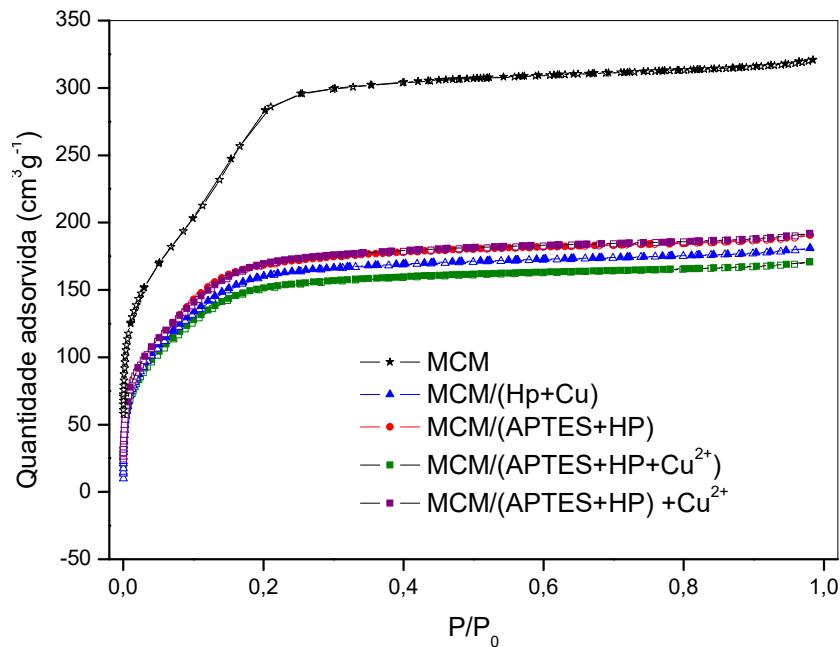
De acordo com a Figura 26 observa-se que a inclinação da reta, com coeficiente de correlação 0,99964 indica que o material sintetizado é do tipo SBA-15, e possui um arranjo hexagonal. Devido às amostras apresentarem os três picos referentes aos planos cristalográficos, não havendo disparidade nos deslocamentos dos mesmos, o resultado se aplica também às amostras que foram imobilizadas com hematoporfirina e metaloporfirina, funcionalizadas ou não. Indicando mais uma vez que as amostras imobilizadas não influenciam na estrutura do material, garantindo assim as características do mesmo. Em relação aos materiais silicáticos sintetizados e caracterizados por difração de raios- X permite indexar os picos por DRX na amostra SBA-15, ao contrário da MCM-41, que só pode ser indexada a partir dos dados de SAXS, indicando que a SBA-15 apresenta uma maior organização da estrutura hexagonal do que a MCM-41.

### *5.2.3 Caracterização quanto às propriedades texturais:*

A Figura 27 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> das amostras imobilizadas em MCM, as quais, segundo a literatura, apresentam o perfil do tipo I, o que indica a presença de microporos. Para sólidos microporosos, a isoterma do tipo I mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva. As curvas de adsorção e dessorção das amostras se sobrepõem no tipo I, o que se deve à grande facilidade de adsorção do gás N<sub>2</sub> em microporos, em pressões relativas (P/Po) muito baixas (Condon, 2006).

Os microporos normalmente são observados em regiões de P/Po menor que 0,2 nas isotermas. No entanto de acordo com o resultado para a MCM-41 pura, observam-se duas inclinações, começando em 0,05, e a outra na região próxima a 0,2, essas regiões são responsáveis pela grande superfície específica do material.

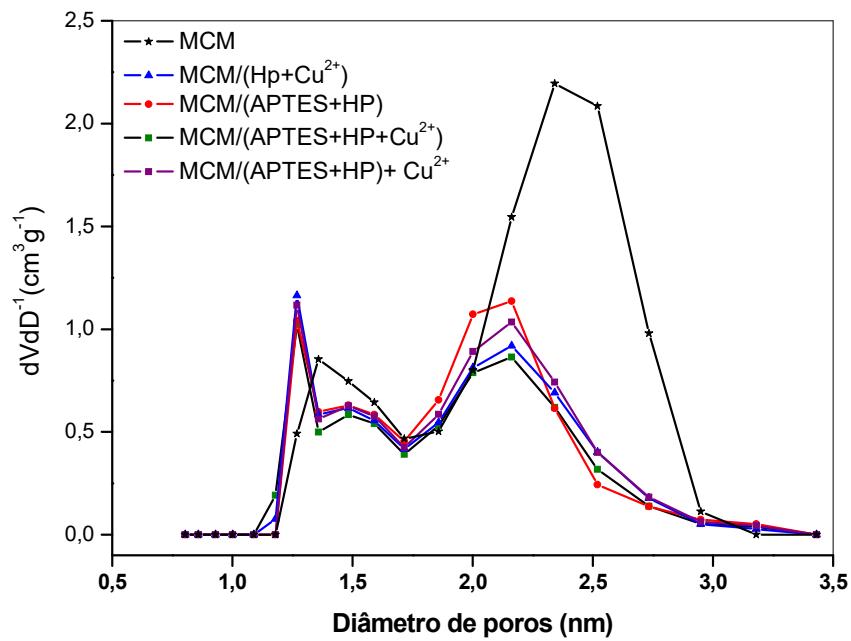
Em relação às amostras imobilizadas observa-se uma diminuição na quantidade de nitrogênio gasoso adsorvida na região abaixo de 0,2, sugerindo que as moléculas de hematoporfirina e metaloporfirinas foram imobilizadas na superfície da sílica.



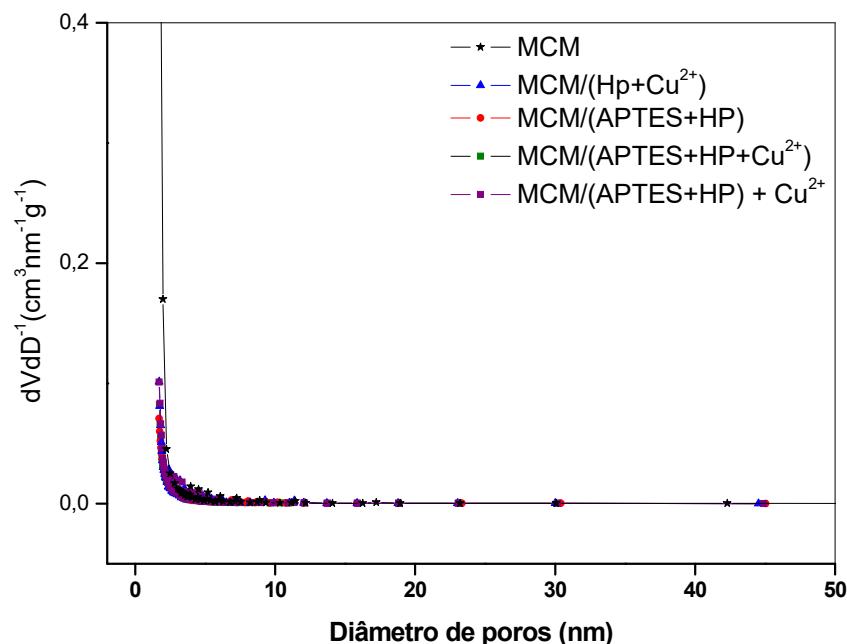
**Figura 27- Isotermas de adsorção e dessorção das amostras com MCM.**

A Figura 28 apresenta o perfil de distribuição dos microporos, o qual foi obtido pelo método DFT. Para a amostra de MCM-41 pura, observam-se picos na região de 1,38 e 2,5 nm, os quais podem ser correlacionados com as diferentes regiões observadas na isoterma de adsorção abaixo de 0,2.

Nas amostras immobilizadas são observados poros com três diâmetros diferentes: 1,25 1,47 e 2,16 nm. O gráfico também mostra que os poros apresentados na MCM-41 pura em 1,38 nm são parcialmente consumidos, ocasionando o aparecimento de poros ainda menores. Os poros com diâmetro de 2,5 nm sofrem uma diminuição significativa em seu diâmetro, deslocando-se para 2,16 nm, e no volume de N<sub>2</sub> adsorvido, o que se deve a presença de hematoporfirina e metaloporfirinas funcionalizadas nos poros. No entanto não há diferenças entre as amostras immobilizadas, todas elas apresentaram o mesmo perfil de diâmetro de poros.



**Figura 28- Diâmetro de microporos das amostras de MCM pura e immobilizadas, pelo método DFT.**



**Figura 29- Diâmetro de mesoporos das amostras de MCM pura e immobilizadas, pelo método BJH.**

A Figura 29 mostra o perfil de distribuição do diâmetro de poros pelo método BJH, o qual é usualmente utilizado para determinar o diâmetro de

mesoporos. No entanto, não são observados picos em nenhuma curva na Figura 29, indicando que as amostras não apresentam mesoporosos em sua superfície.

Com os dados obtidos pela técnica de fisissorção de  $N_2$ , é possível calcular a área específica,  $S_{BET}$ , e o volume de poros. Assim, a Tabela 5 mostra esse resultado tanto para a amostra de MCM pura, como para as amostras imobilizadas com hematoporfirina e metaloporfirinas. Pode ser observada uma área de  $960\text{ m}^2/\text{g}$  e um volume de poros de  $0,23 \pm 0,01\text{ cm}^3/\text{g}$  para a MCM pura

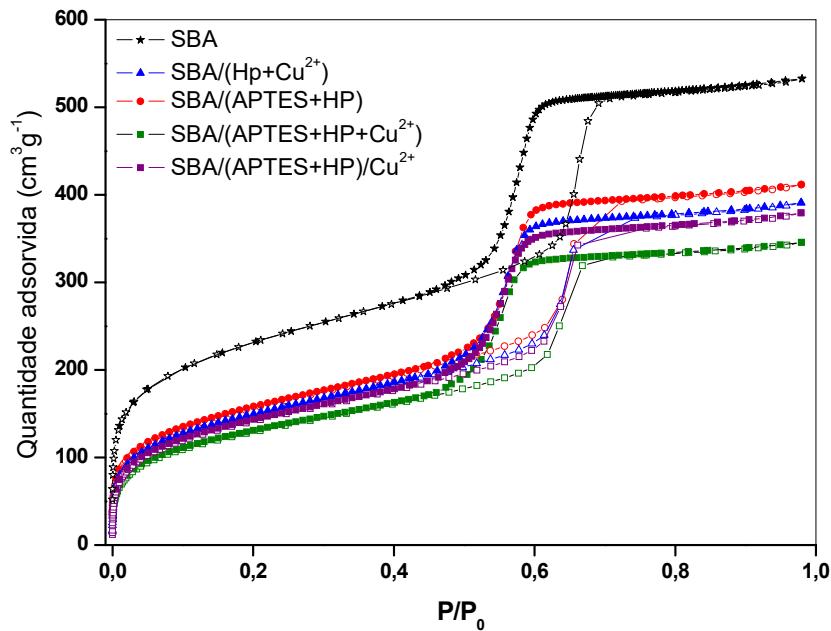
No entanto, para as amostras que foram imobilizadas com cobre, funcionalizadas ou não, ocorre uma diminuição significativa na área específica, bem como no volume de poros, assim como foi observado anteriormente pelas isotermas e pelo perfil de distribuição de microporos, sugerindo assim que a molécula de hematoporfirina funcionalizada e/ou metalada tenha se fixado à superfície da sílica e está cobrindo os microporos.

**Tabela 5- Área específica e volume de poros das amostras com MCM:**

| Amostra*         | Área BET<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ )** | BJH volume<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ )*** |
|------------------|---|---|
| MCM-41           | $960 \pm 20$                            | $0,23 \pm 0,01$                             |
| MCM(HP:Cu:APTES) | $497 \pm 10$                            | $0,05 \pm 0,01$                             |
| MCM(HP:APTES)    | $557 \pm 10$                            | $0,06 \pm 0,01$                             |
| MCM(HP:Cu)       | $530 \pm 10$                            | $0,06 \pm 0,01$                             |
| MCM(HP:APTES)+Cu | $560 \pm 10$                            | $0,06 \pm 0,01$                             |

\* Pré-tratamento realizado a  $120^\circ\text{C}/12\text{h}$  para MCM e  $60^\circ\text{C}/12\text{h}$  para as demais amostras; \*\* Método BET; \*\*\* Método BJH

A mesma técnica de fisissorção de  $N_2$  foi utilizada para caracterizar o material SBA-15 sintetizado. O resultado quanto às propriedades texturais das amostras está apresentado na sequência.



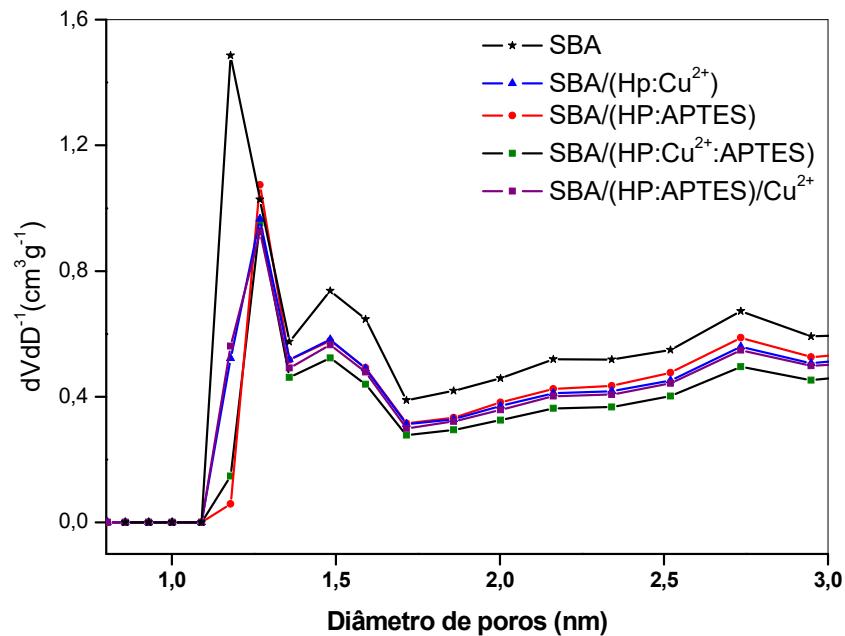
**Figura 30- Isotermas de adsorção e dessorção das amostras com SBA-15.**

Na Figura 30 pode ser observado um perfil de isoterma característico de materiais mesoporosos, devido à histerese apresentada nas isotermas e ao degrau nas curvas de adsorção em pressões relativas de 0,5  $P/P_0$ . Além disso, esse material possui um início vertical na curva de adsorção da isoterma, o que indica a presença também de microporos no material. Comparativamente ao degrau atribuído aos mesoporos, a fração de microporos é pequena, o que resulta em uma área específica menor para a SBA-15, o que já era esperado.

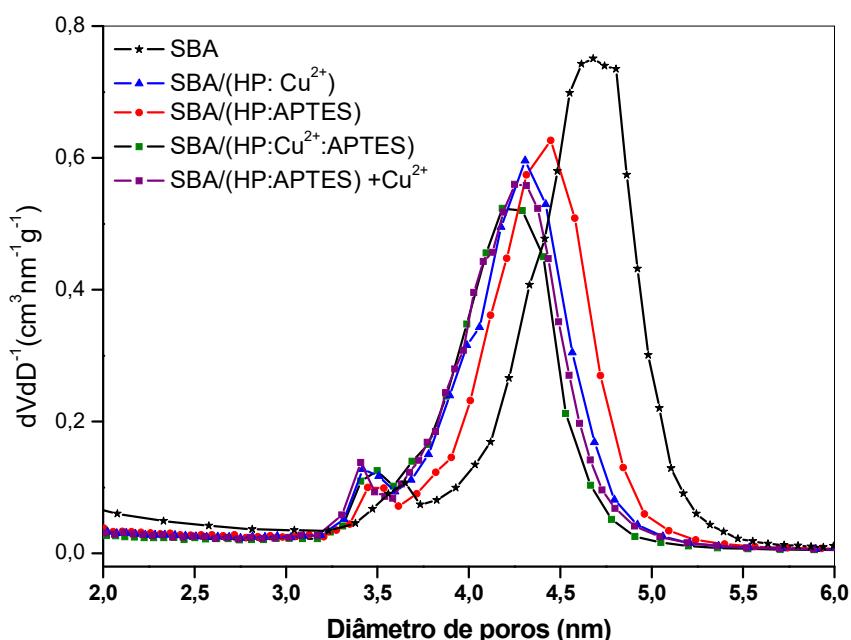
A quantidade de  $N_2$  adsorvida foi maior para a amostra pura de SBA-15, na região de mesoporos, 0,5  $P/P_0$ . Em relação às amostras imobilizadas, observa-se um decréscimo na quantidade de  $N_2$  adsorvido, assumindo-se assim que a hematoporfirina, metalada ou não, funcionalizada ou não, está presente no material sintetizado. A menor quantidade de  $N_2$  adsorvida no começo das isotermas das amostras imobilizadas sugere que também os microporos foram parcialmente preenchidos.

A Figura 31 apresenta o gráfico com a distribuição do diâmetro de microporos, obtido pelo método DFT. Como foi observado na isoterma, o

material apresenta também uma fração de microporos, com diâmetros médios em 1,17 e 1,48 nm.



**Figura 31- Diâmetro de microporos das amostras com SBA-15 pura e imobilizadas, pelo método DFT.**



**Figura 32- Diâmetro de mesoporos das amostras contendo SBA-15 pura e imobilizadas, pelo método BJH.**

O gráfico de distribuição do diâmetro de mesoporos das amostras com SBA-15, pelo método BJH, Figura 32, mostra um tamanho de poros maior do que aquele observado para as amostras de SBA imobilizadas. Na amostra pura de SBA-15 é observado um pico muito pequeno em 3,6 nm e outro maior em 4,7 nm. O primeiro pico corresponde a uma fração de mesoporos que contribui pouco para o volume de poros da SBA-15. O segundo pico corresponde a poros com maior diâmetro e também maior contribuição para o volume de mesoporos.

Após a imobilização da hematoporfirina modificada apenas com APTES (SBA(HP:APTES)), observa-se um deslocamento desses picos para valores menores, em 3,4 nm, e o outro pico em 4,4 nm. Para as amostras metaladas, observa-se um ligeiro deslocamento deste último pico para 4,23 nm

Essa diminuição no diâmetro de poros se deve a inserção das moléculas de hematoporfirina funcionalizadas/metaladas na superfície do material, sugerindo assim que houve a imobilização sobre o material poroso, mesmo para a amostra (SBA-15(Hp:Cu<sup>2+</sup>)), cujo teor de metal observado por emissão atômica foi pequeno. Além do deslocamento no diâmetro dos mesoporos, pode ser observada também uma diminuição no volume de mesoporos, bem como a área específica.

A Tabela 6 expressa os dados texturais das amostras, área específica e o volume dos poros.

**Tabela 6- Dados texturais e volume de poros das amostras com SBA-15.**

| Amostra*           | Área BET<br>(m <sup>2</sup> /g)** | BJH volume<br>(cm <sup>3</sup> /g)*** |
|--------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| SBA-15             | 788 ± 16                          | 0,70 ± 0,01                           |
| SBA/(HP+Cu)        | 520 ± 10                          | 0,52 ± 0,01                           |
| SBA/(APTES+HP)     | 546 ± 10                          | 0,55 ± 0,01                           |
| SBA/(APTES+HP+Cu)  | 454 ± 10                          | 0,46 ± 0,01                           |
| SBA/(APTES+HP)/Cu) | 499 ± 10                          | 0,50 ± 0,01                           |

\* Pré-tratamento realizado a 120°C/12h para MCM e 60°C/12h para as demais amostras; \*\* Método BET; \*\*\* Método BJH

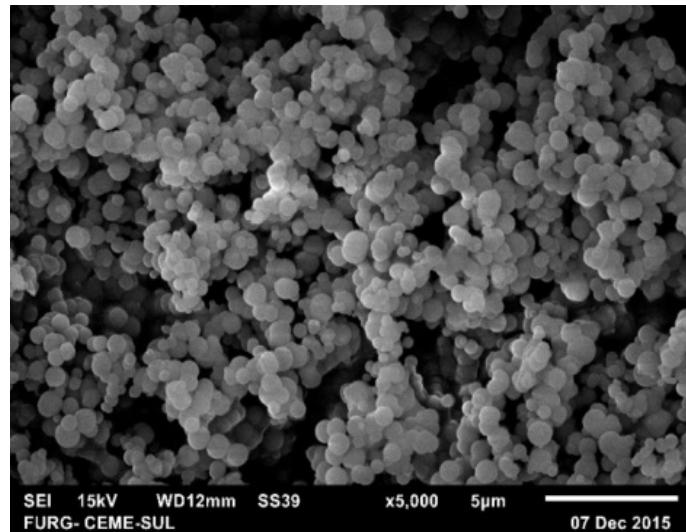
Segundo a Tabela 6, é possível destacar a área específica da amostra de SBA-15 pura de  $788 \pm 16 \text{ m}^2/\text{g}$ , e para as amostras nas quais foram imobilizadas com hematoporfirina funcionalizada e/ou metalada, a área específica mostrada apresenta uma diminuição, além do volume de poro também apresentar um decréscimo, assumindo-se assim, mais uma vez, que houve imobilização do macrociclo nesse material.

De acordo com os resultados obtidos a partir da análise por fisissorção de  $\text{N}_2$ , a amostra de MCM apresenta apenas microporos em sua superfície, enquanto a SBA-15 apresenta microporos e mesoporos, sendo que a fração de mesoporos é muito maior do que a fração de microporos, o que confere a este material a característica de mesoporoso. A contribuição no uso dos diferentes métodos de cálculo da distribuição de tamanho de poros e do cálculo da área específica está em traçar um perfil da amostra. Embora a MCM possua uma área específica maior, ela é dada apenas por poros de pequeno volume, enquanto a SBA-15 apresenta uma área específica menor e um grande volume de poros. Conhecer estas propriedades da amostra pode auxiliar na escolha da aplicação para o material.

#### *5.2.4. Caracterização quanto à morfologia (MEV):*

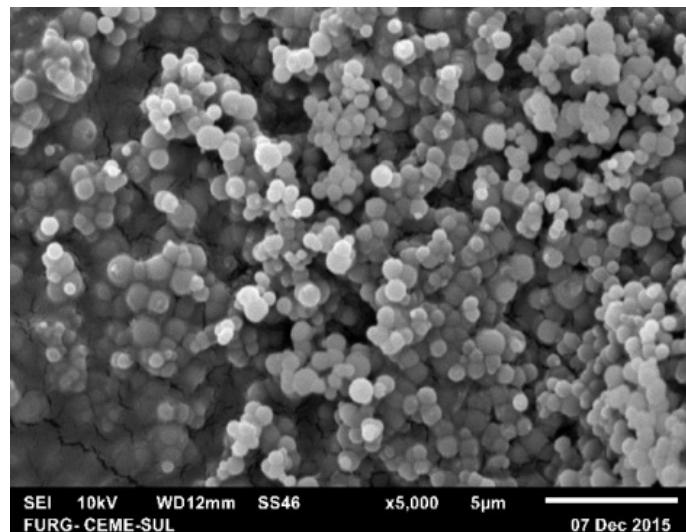
Abaixo estão apresentadas as micrografias das amostras de MCM pura e imobilizadas.

Na Figura 33, tem-se a micrografia da amostra de MCM pura, sintetizada neste trabalho, podem ser observadas partículas com morfologia esférica. Segundo a literatura, a MCM-41 possui morfologia esférica (YASMIN; MÜLLER, 2010).

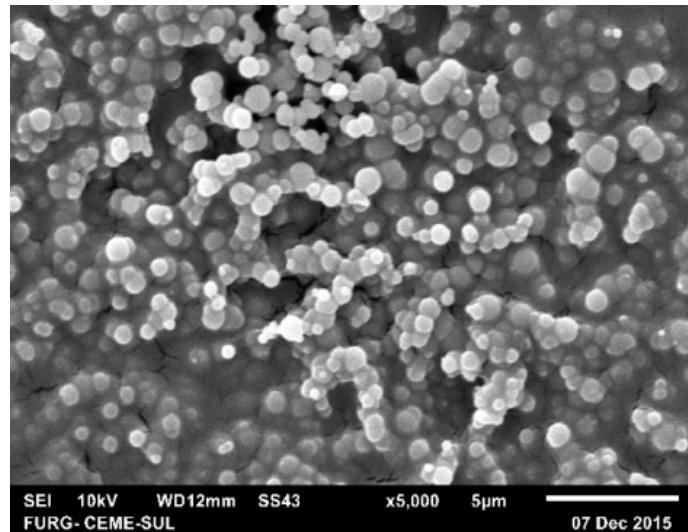


**Figura 33- Micrografia da amostra de MCM pura, ×5000.**

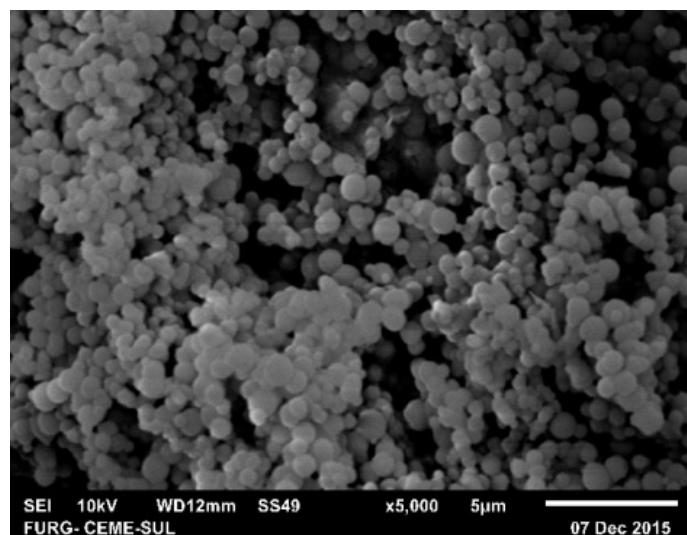
As Figuras 34 a 37 mostram as micrografias das amostras de MCM immobilizadas pelas diferentes procedimentos estudados nesse trabalho. Assim como na amostra de MCM pura, a morfologia das amostras immobilizadas também é esférica, apresentando partículas pequenas e aglomeradas, não havendo diferença nas amostras com APTES e com metal.



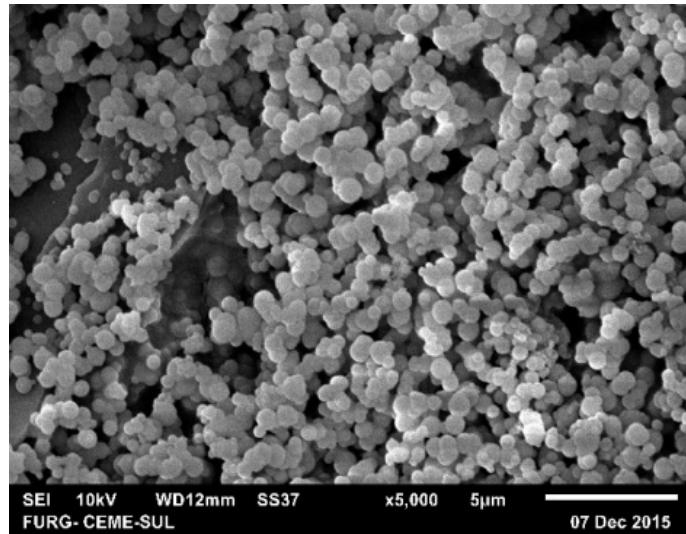
**Figura 34- Micrografia da amostra de MCM immobilizada com metaloporfirina funcionalizada, MCM(HP:Cu<sup>2+</sup>:APTES), ×5000.**



**Figura 35- Micrografia da amostra immobilizada com hematoporfirina, MCM(HP:APTES), ×5000.**

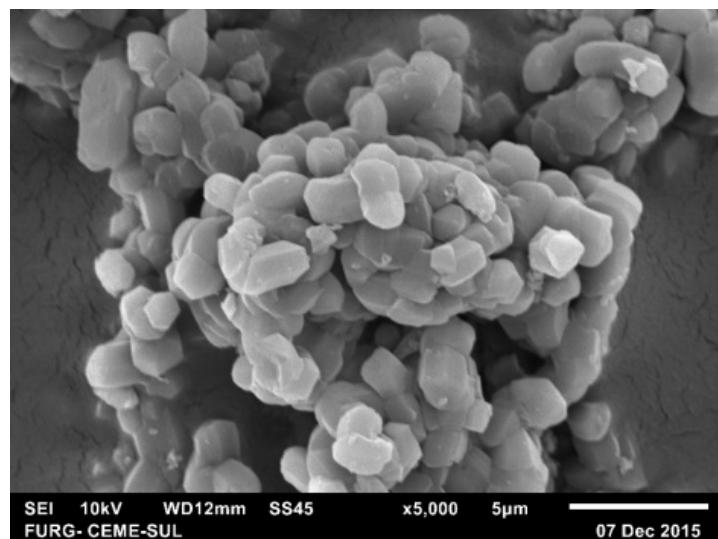


**Figura 36- Micrografia da amostra de MCM após immobilização com metaloporfirina, MCM(HP: Cu<sup>2+</sup>), ×5000.**



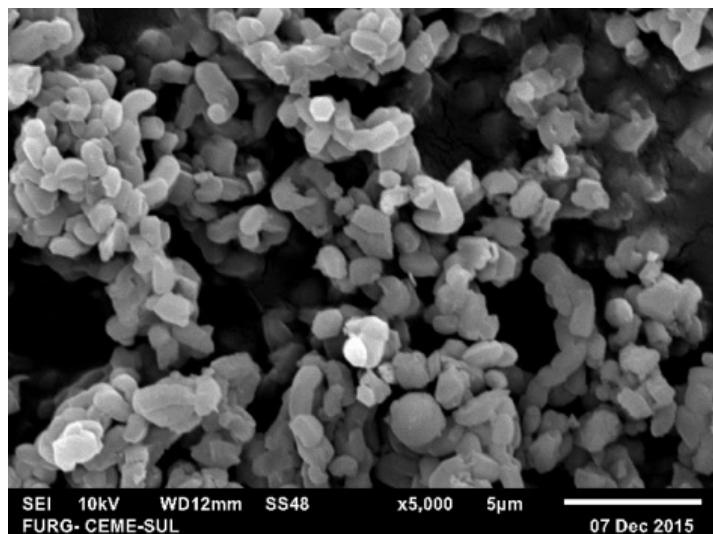
**Figura 37- Micrografia da amostra de MCM com adição de metal após a imobilização de hematoporfirina funcionalizada, MCM(HP:APTES)+ $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\times 5000$ .**

A Figura 38 apresenta as micrografias da amostra de SBA-15 pura, na qual são observadas partículas com forma de polígonos hexagonais com tamanho irregular e aglomeradas.

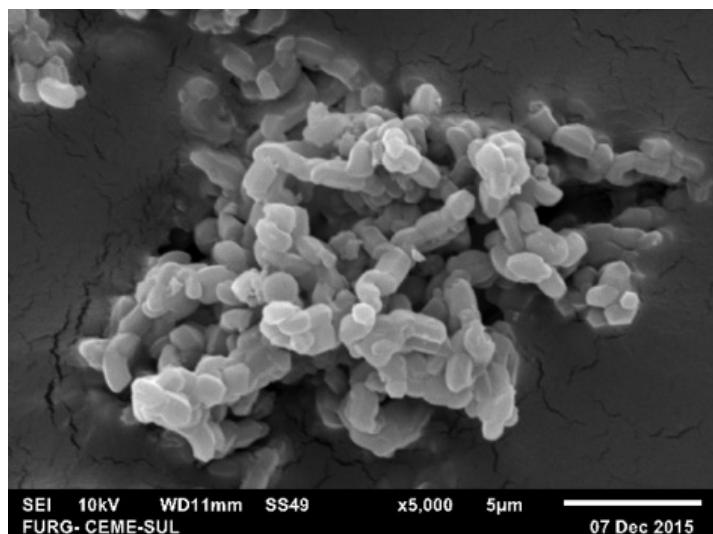


**Figura 38- Micrografia das amostras de SBA-15 pura,  $\times 5000$ .**

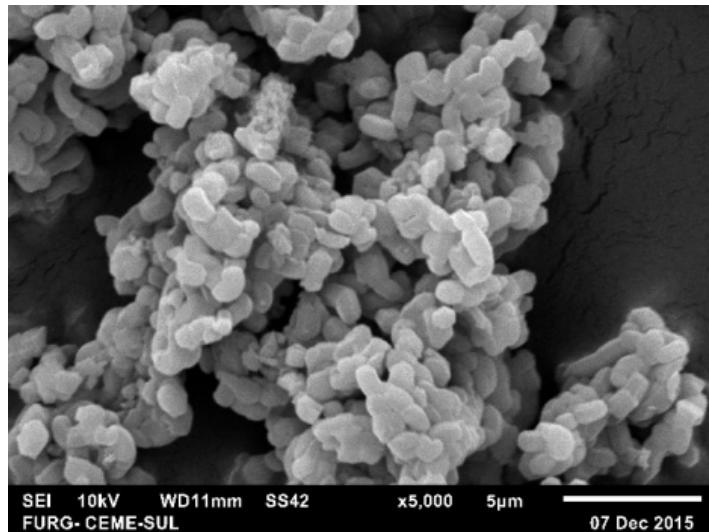
Segundo a literatura essa morfologia é característica de materiais mesoporosos do tipo SBA-15 (BOUAZIZI et al., 2015). Para as amostras nas quais as porfirinas modificadas foram immobilizadas em material do tipo SBA-15, a morfologia não foi alterada. As imagens estão mostradas nas Figuras 39 a 42.



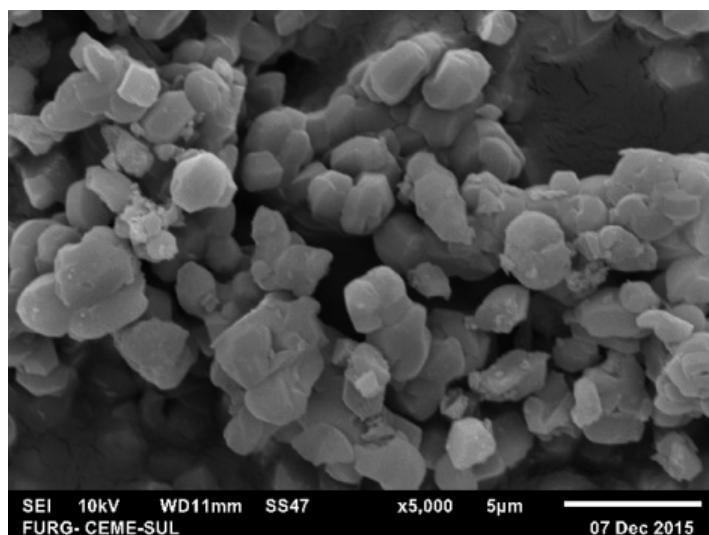
**Figura 39- Micrografia da amostra de SBA-15 após immobilização com metaloporfirina funcionalizada, SBA-15(HP: $\text{Cu}^{2+}$ :APTES), x5000.**



**Figura 40- Micrografia da amostra de SBA-15 após immobilização com hematoporfirina, SBA-15(HP:APTES), x5000.**



**Figura 41- Micrografia da amostra de SBA-15 após imobilização com metaloporfirina, SBA-15(HP: Cu<sup>2+</sup>), ×5000.**



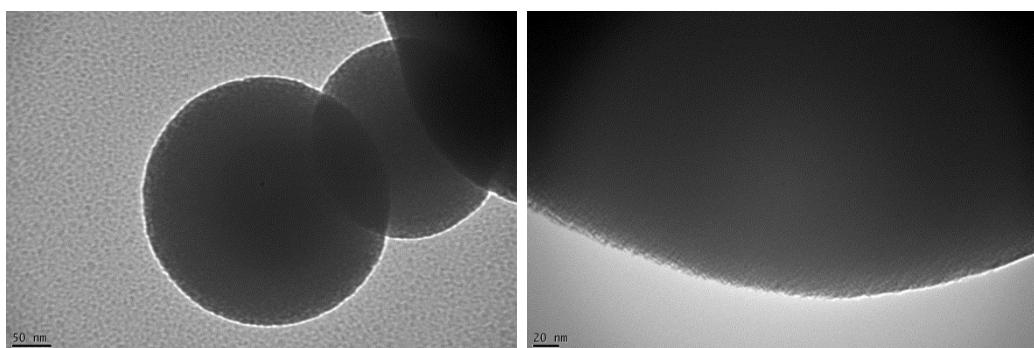
**Figura 42- Micrografia da amostra de SBA-15 com adição de metal após a imobilização de hematoporfirina funcionalizada, SBA-15(HP:APTES)+ Cu<sup>2+</sup>,×5000.**

Na caracterização por MEV, os diferentes métodos de imobilização não afetaram a morfologia das amostras de MCM-41 e SBA-15. No entanto, em relação ao tipo de morfologia, as amostras de MCM-41 apresentaram morfologia esférica, enquanto as amostras de SBA-15 apresentaram morfologia

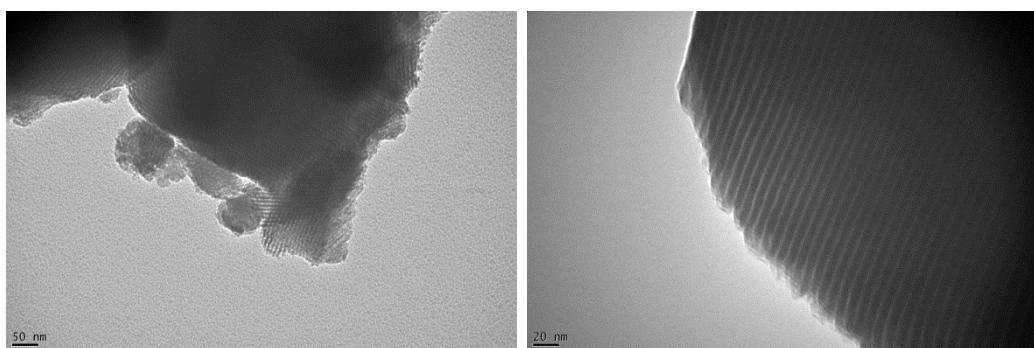
de polígonos irregulares. Ressaltando que esses resultados estão de acordo com a literatura para esse tipo de material poroso sintetizado, (BOUAZIZI et al., 2015).

#### *5.2.5 Caracterização quanto ao ordenamento das amostras puras sintetizadas por MET:*

Abaixo, estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras puras dos materiais porosos sintetizados nesse trabalho, MCM-41 e SBA-15. Segundo as imagens de microscopia eletrônica de transmissão, é possível observar a amostra com uma resolução muito maior do que aquela mostrada anteriormente por MEV. A técnica permite visualizar a estrutura interna das partículas.



**Figura 43- Imagens de MET da amostra de MCM pura.**



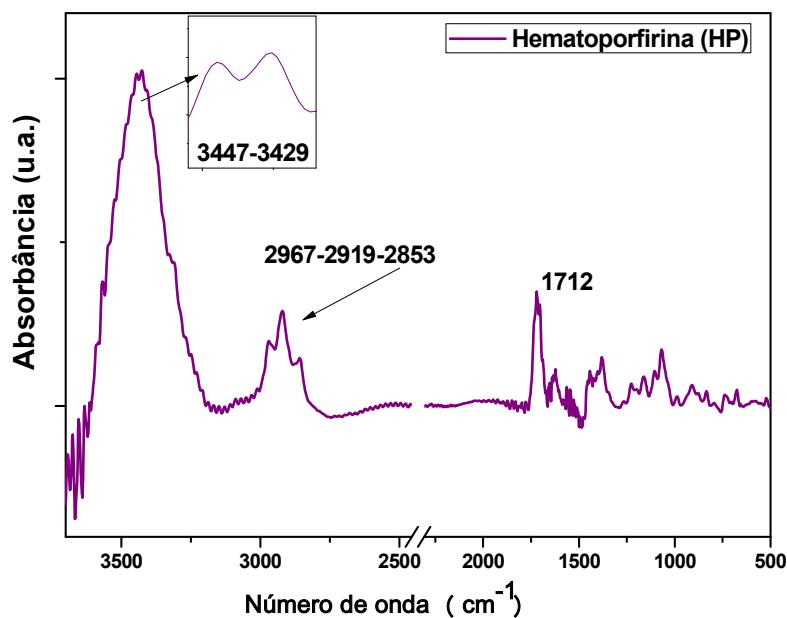
**Figura 44- Imagens de MET da amostra de SBA-15 pura.**

Assim, na Figura 43 observam-se as imagens de MET para MCM pura, nas quais são mostradas esferas densas. Apesar da alta resolução, não foi possível verificar a presença dos canais unidimensionais da MCM-41.

A Figura 44 mostra as imagens de MET para a amostra de SBA-15, e nesta sim são observados canais alinhados, confirmando que o material tem poros unidimensionais, e assim como foi evidenciado pela análise estrutural de difração de raio- X, a presença de um ordenamento hexagonal (SHI et al., 2011), (YU et al., 2015).

#### 5.2.6 Caracterização quanto à natureza da superfície: (FT-IR)

Na Figura 45 são apresentados os espectros de infravermelho da hematoporfirina pura.

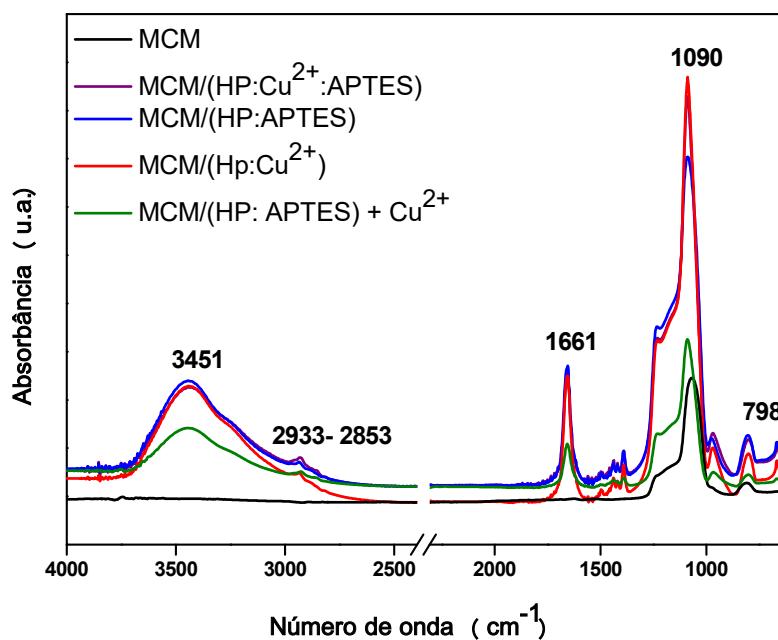


**Figura 45- Espectro de infravermelho para a hematoporfirina pura.**

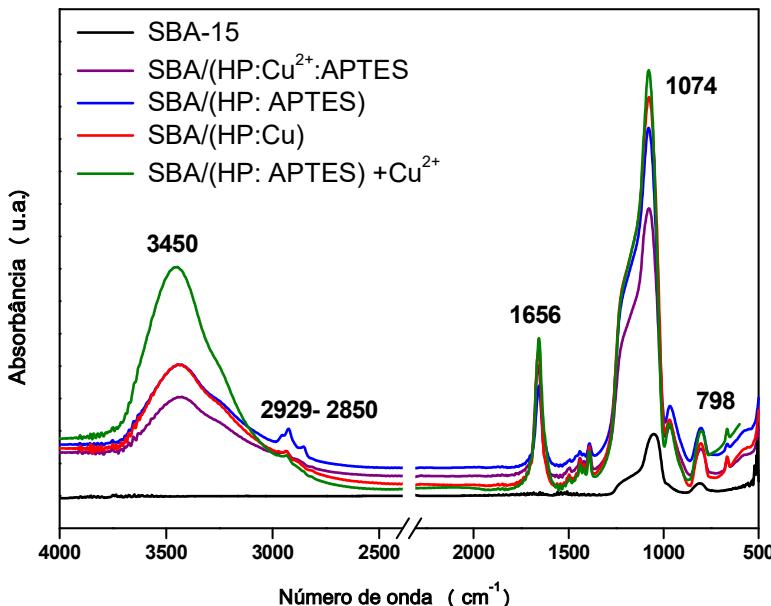
Na figura 45 está mostrado o espectro do infravermelho da amostra de hematoporfirina, no qual observa-se uma banda alargada na região de 3500- 3200  $\text{cm}^{-1}$ , oriunda de estiramento OH do ácido carboxílico e das hidroxilas ao redor do anel tetrapirrólico. Além disso, nessa mesma região tem-

se a banda de  $\nu(\text{NH})$ , que no gráfico se encontra destacada em 3447 e 3429  $\text{cm}^{-1}$ . Todos estes modos vibracionais se sobrepõem e causam um alargamento devido às ligações de hidrogênio.

Na região próxima a 2967  $\text{cm}^{-1}$  tem-se a banda referente as metilas. Em 2919  $\text{cm}^{-1}$  tem-se a banda de estiramento assimétrico de metilenos, e em 2853  $\text{cm}^{-1}$ , a banda de estiramento simétrico de metilenos. Em 1712  $\text{cm}^{-1}$  tem-se a banda referente à carbonila do ácido carboxílico.



**Figura 46- Espectros de FT-IR das amostras de MCM pura e imobilizadas.**



**Figura 47- Espectros de FT-IR das amostras de SBA-15 pura e immobilizadas.**

Nas Figuras 46 e 47 estão mostrados os espectros das amostras de MCM-41 e SBA-15, respectivamente, immobilizadas com hematoporfirina e metaloporfirina, funcionalizadas ou não.

As bandas apresentadas nos gráficos são semelhantes tanto para MCM-41 como para a SBA-15 puras, não havendo distinção em relação ao material poroso.

As bandas características de sílica em  $1074\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento assimétrico,  $\nu_a(\text{Si-O})$ , e em  $798\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento simétrico,  $\nu_s(\text{Si-O})$ . Estes modos vibracionais são observados tanto nas sílicas puras quanto nas modificadas e fazem parte do esqueleto da cadeia inorgânica de Si-O-Si, e indicam que os precursores inorgânicos dos materiais silicáticos sintetizados foram condensados em grande extensão.

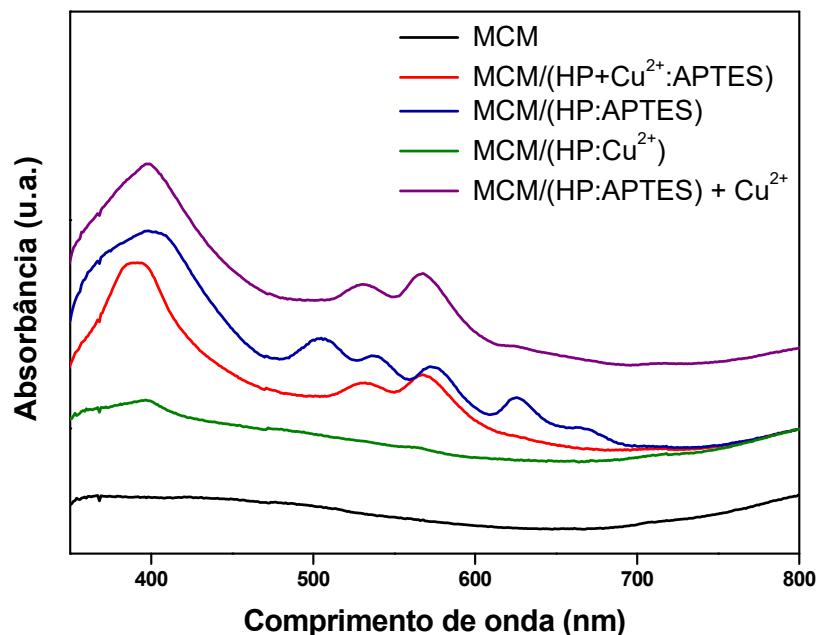
A immobilização do material orgânico sobre a MCM-41 e SBA-15 pode ser evidenciada pela presença das bandas atribuída aos estiramentos  $\nu(\text{CH})$  de metilenos das moléculas orgânicas entre  $3000$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, bandas de  $\nu(\text{OH})$  na região de  $3450\text{ cm}^{-1}$  indicam uma perturbação dos modos vibracionais OH e NH devido às ligações de hidrogênio. Modos de estiramento

$\nu(\text{Si-O})$  de silanóis podem ser observados em torno de  $970\text{ cm}^{-1}$ . Em todos os espectros das sílicas modificadas, bandas de deformação  $\delta(\text{HOH})$  de água adsorvida na superfície, devido a alta afinidade desta com água, podem ser observadas em  $1661$  e  $1653\text{ cm}^{-1}$ , para MCM-41 e SBA-15, respectivamente (COLTHUP, 2003).

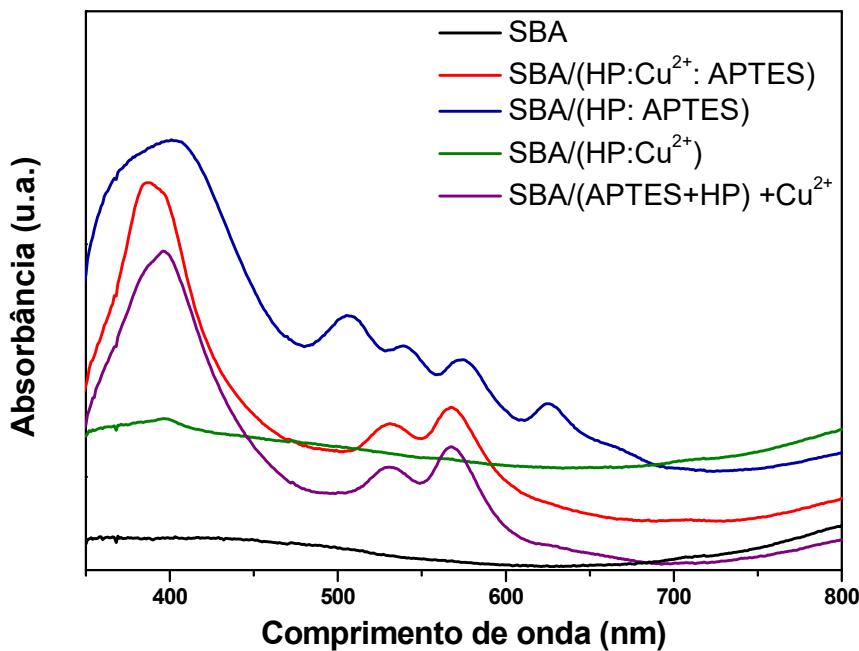
#### 5.2.7 Caracterização quanto à natureza das espécies (UV-Vis-DRS):

As Figuras 48 e 49 mostram os espectros nas regiões do ultravioleta e visível, obtidos no modo de refletância, das amostras no estado sólido, onde são observadas as mesmas bandas já mencionadas para os espectros de absorção das amostras líquidas de hematoporfirina.

Nos espectros do material silicático, MCM-41 e SBA-15 puras, observa-se que o material poroso não apresenta bandas, o que indica que não há absorção nesta região do espectro.



**Figura 48- Espectros de absorção UV-Vis das amostras com MCM-41 pura e immobilizadas.**



**Figura 49- Espectros de absorção UV-Vis das amostras com SBA-15 pura e imobilizadas.**

Nas amostras de MCM-41 e SBA-15 modificadas com a hematoporfirina funcionalizada com APTES, são observadas as *bandas de Soret*, em 399 nm, e as *bandas Q* na região de 506, 539, 576 e 628 nm, essas últimas apresentaram um deslocamento em relação às bandas observadas nas amostras líquidas de hematoporfirina na seção 5.1.1 sugerindo assim que pode haver alguma interação com a superfície do material silicático.

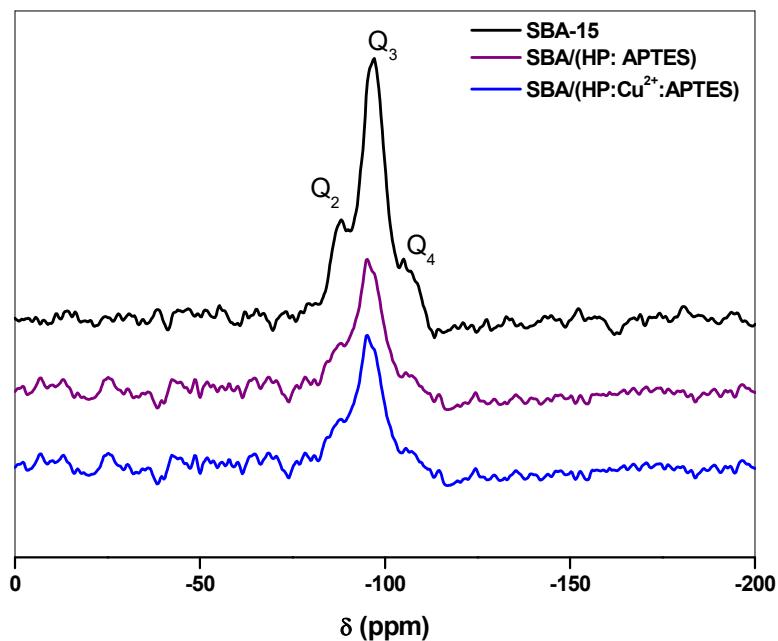
Nas amostras onde o cobre foi complexado a hematoporfirina, não houve deslocamento na *banda de Soret*, observada em 399 nm. Porém, as *bandas Q* sofreram alteração em seu perfil devido à coordenação do metal, e podem ser observadas em 530 e 567 nm, confirmando que na etapa de imobilização da metaloporfirina não houve descoordenação do metal do centro tetrapirrólico da hematoporfirina. Cabe salientar que para a amostra onde a imobilização se deu somente com a metaloporfirina (HP:Cu<sup>2+</sup>) nos sólidos porosos, sem a funcionalização com APTES, apenas *banda de Soret* muito fraca em 399 nm é observada. A ausência das *bandas Q* provavelmente ocorre devido a baixa concentração de metaloporfirina fixada na superfície, de acordo com os resultados de emissão atômica para o cobre.

Na amostra onde o metal foi adicionado após a imobilização prévia de HP:APTES sobre os sólidos porosos, tem-se a *banda de Soret* em 399 nm e duas *bandas Q* em 530 e 567 nm, atribuídas a hematoporfirina metalada. A superfície da sílica parece não exercer impedimento estéreo à metalação da hematoporfirina em seus poros.

#### 5.2.8 Ressonância Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$ :

As análises de RMN de  $^{29}\text{Si}$  permite-nos obter resultados importantes em relação a presença das espécies de silício no material silicático e observar se houve ligação covalente na etapa de imobilização de moléculas orgânicas nestas espécies. Algumas amostras, apenas da série SBA-15, foram caracterizadas por RMN de  $^{29}\text{Si}$ . Segundo o espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  da amostra de SBA-15, observa-se a presença dos picos característicos de material silicático em estudo, onde o silício está ligado a quatro átomos de oxigênio (espécies denominadas Q).

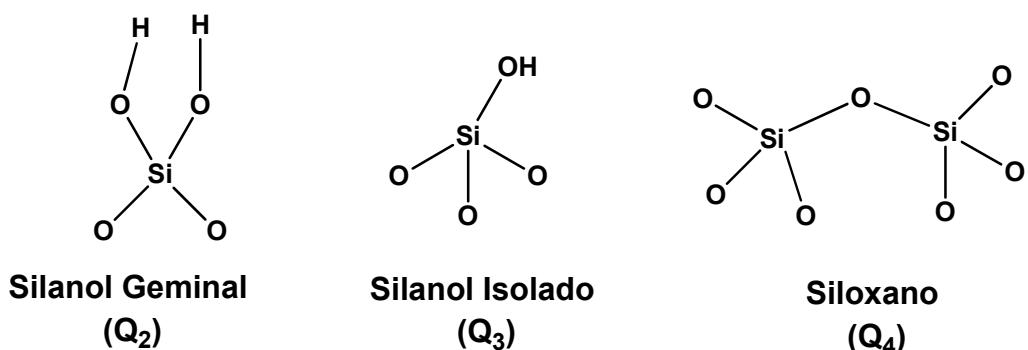
A Figura 50 mostra as espécies Q presentes no espectro são  $Q_2$ ,  $Q_3$  e  $Q_4$ , que aparecem nas posições -87,8, -96,7 e -104,8 ppm, respectivamente. Relativamente às outras espécies, a espécie  $Q_3$  parece estar presente em maior proporção tanto na SBA-15 pura quanto nas modificadas, indicando a presença de uma grande quantidade de silanóis  $Q_3$  na SBA-15 funcionalizada. Dessa forma, não se observa, relativamente à outras espécies Q, um decréscimo significativo dos silanóis do tipo  $Q_3$  da superfície do material poroso após a funcionalização e a metalação. Não é possível inferir que houve ligação covalente entre o material poroso e o APTES ou APTES/Cu, a menos que as quantidades adsorvidas quimicamente tenham sido muito pequenas, de modo que o RMN de sólido não possa identificar., o que poderia ser observado, por exemplo, pelo decréscimo das espécies  $Q_3$  e um aumento das espécies  $Q_4$ .



**Figura 50- Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  das amostras com SBA-15.**

Não foram observados picos do tipo T em torno de -60 a -90 ppm, onde o silício está ligado a três átomos de oxigênio. Estas espécies seriam oriundas da ligação da hematoporfirina funcionalizada com APTES, mas provavelmente o teor deste é muito baixo com relação à quantidade de espécies Q da sílica, não havendo sensibilidade suficiente para identificá-las.

Na figura 51 são mostrados as espécies de sílica que correspondem aos picos de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para o material em estudo.

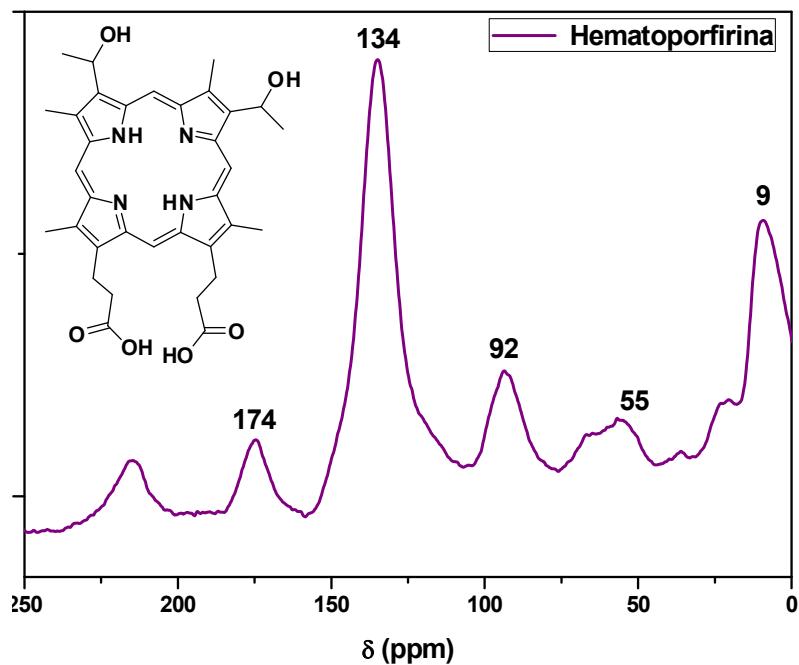


**Figura 51- Espécies de Si correspondentes aos picos de RMN de  $^{29}\text{Si}$  mostrados na Figura 50.**

### 5.2.9 Ressonância Magnética Nuclear $^{13}\text{C}$ :

Para se observar a imobilização da hematoporfirina em SBA-15, fez-se a análise de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido da hematoporfirina pura, Figura 52, e das amostras imobilizadas, Figura 53.

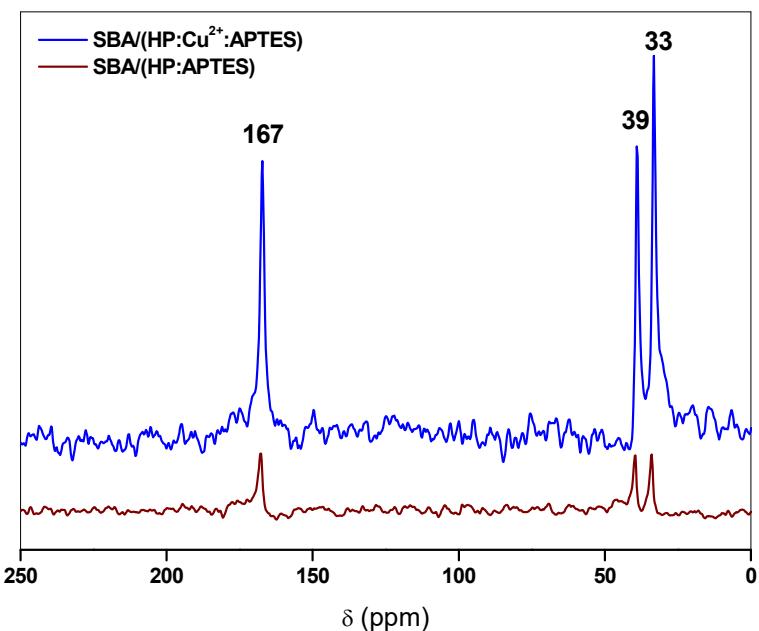
No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da hematoporfirina pura, podem ser observado picos em 174 ppm, o qual é atribuindo ao carbono carbonílico (COOH); em 134 ppm, atribuído a carbono (-C=C-) do anel pirrólico, em 92 ppm, atribuído ao carbono das posições 5, 10, 15 e 20 do macrociclo; em 55 ppm, atribuído ao carbono de etilenos; e em 9 ppm, atribuído ao carbono das metilas.



**Figura 52- Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da Hematoporfirina.**

Os espectros das Figuras 53 e 54 são referentes às amostras cuja metaloporfirina funcionalizada, metalada ou não, foi imobilizada sobre a SBA-15.

De acordo com os resultados obtidos e comparando-se com o espectro de HP pura discutido anteriormente, observa-se que o pico corresponde ao carbono da carbonila não é mostrado em 174 ppm.

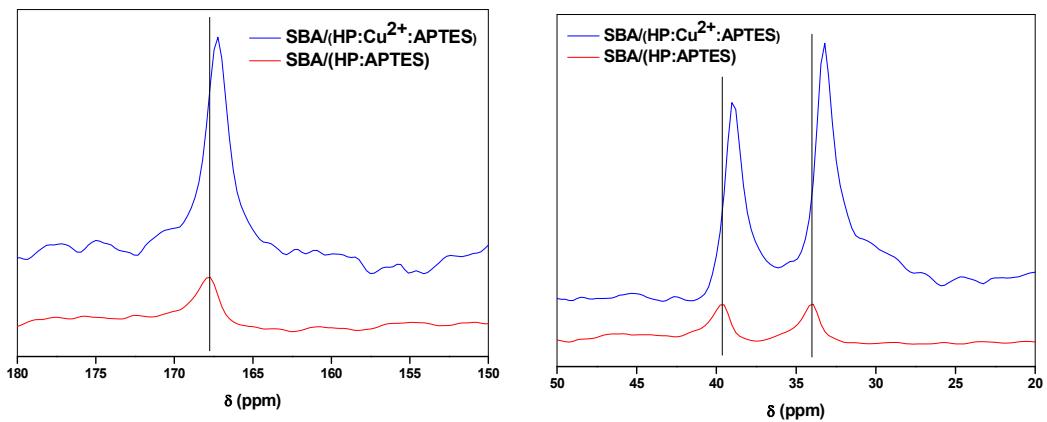


**Figura 53- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  das amostras imobilizadas: SBA(HP: $\text{Cu}^{2+}$ :APTES) e SBA(HP:APTES).**

Na Figura 53, são mostrados os picos de RMN de  $^{13}\text{C}$  para as amostras imobilizadas e funcionalizadas com APTES em SBA-15, uma contendo cobre II, e a outra somente com APTES. Os mesmos picos são observados para ambas as amostras, na região de 167 ppm, que segundo a literatura pode ser atribuído a formação da amida, sugerindo a eficiência na funcionalização (SILVERSTEIN et al., 2007). Os picos 39 e 33 ppm se referem aos etilenos, antes apresentados em 55 ppm. Esses resultados indicam a imobilização da molécula funcionalizada sobre a superfície da sílica.

Na amostra de metaloporfirina funcionalizada, os picos apresentam um pequeno deslocamento para campo baixo após a adição do cobre, acarretando no efeito de blindagem. Esse deslocamento pode ser uma influência do cobre coordenado ao anel tetrapirrólico. Cabe salientar que o cobre interfere também em todos os picos associados diretamente ao anel tetrapirrólico, suprimindo-os no espectro.

A Figura 54 mostra o deslocamento dos picos relatados no parágrafo acima.



**Figura 54- Expansão do espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  mostrando o deslocamento de pico.**

## 6. Aplicação

Na literatura não são encontrados relatos de hematoporfirina immobilizada em material poroso como agente antifúngico, no entanto moléculas de porfirina, de modo geral, tem ação antifúngica (PERUSSI, 2007). Sendo assim realizou-se a avaliação da ação antifúngica das amostras immobilizadas em SBA-15 sintetizadas neste trabalho.

### 6.1 Avaliação Antifúngica:

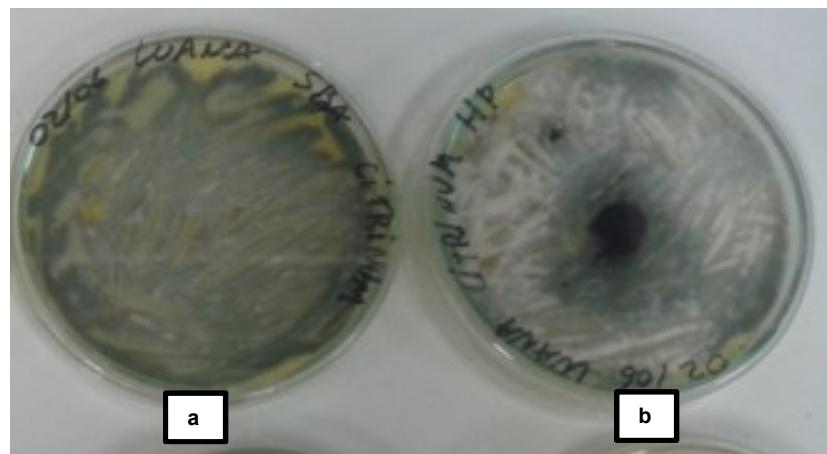
#### 6.1.1 Testes com o fungo *Penicillium citrinum*:

O fungo *P. citrinum* é um contaminante muito comum em alimentos e plantas, e algumas espécies de *Penicillium* ssp. são capazes de produzir toxinas que podem prejudicar o ser humano. A formação desse fungo se dá pelo aparecimento de coloração preta (BERGOLD; GEORGIADIS, 2004).

Abaixo, as imagens são referentes aos testes realizados para o fungo *P. citrinum*. A Figura 55 apresenta o branco do fungo contendo apenas o meio de cultura e os esporos fungo. Esses testes foram realizados de forma preliminar apenas para observar se há crescimento ou não do fungo.



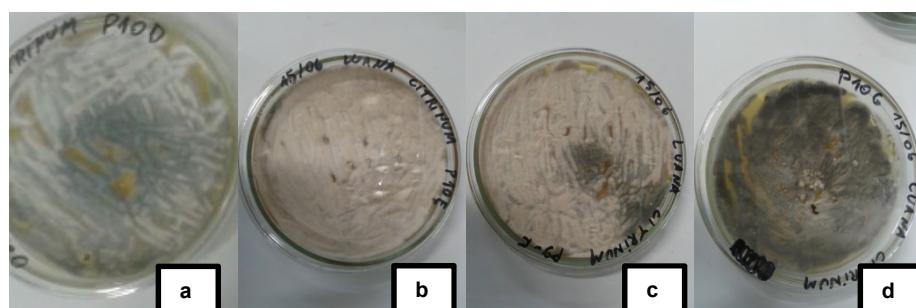
**Figura 55- Imagem do meio de cultura com o fungo *P. citrinum*.**



**Figura 56- Resultado da ação inibitória do crescimento do fungo *Penicillium citrinum* para (a) SBA-15 e (b) Hematoporfirina.**

Os resultados preliminares de ação antifúngica para o fungo *P. citrinum* mostram que a amostra de SBA-15 pura (Figura 56. a), praticamente não inibiu o crescimento do fungo. Por outro lado, a amostra de hematoporfirina pura (Figura 56. b) inibe parcialmente o fungo indicando assim uma possível ação positiva para que a colônia do fungo não se desenvolva.

A Figura 57 apresenta os resultados da avaliação da ação inibitória para as amostras imobilizadas em SBA-15.



**Figura 57- Imagens da ação do fungo *Penicillium citrinum* nas amostras, a) SBA(HP: $\text{Cu}^{2+}$ :APTES), b) SBA-15( HP: APTES), c) SBA-15( HP: $\text{Cu}^{2+}$ ) e d) SBA-15( HP: APTES) + $\text{Cu}^{2+}$**

As amostras imobilizadas em SBA-15 mostradas na Figura 57 apresentam diferenças no halo de inibição. A Figura 57.a

(SBA(HP:Cu<sup>2+</sup>:APTES), se mostrou semelhante a amostra de sílica pura, sendo observada a formação do fungo.

A amostra na qual metaloporfirina funcionalizada foi adicionada ao SBA (Figura 57. b) inibiu parcialmente o fungo. Já na amostra onde a imobilização sobre a SBA-15 foi somente da hematoporfirina funcionalizada com APTES, observa-se que não há proliferação do fungo, sugerindo assim a ação inibitória dessa amostra para o fungo *P. citrinum*.

Na Figura 57. c observa-se que houve inibição do fungo, mesmo que não completamente, pois a presença das manchas escuras na placa de amostragem resulta na proliferação do mesmo.

A última imagem (Figura 57. d) apresenta a amostra na qual o metal foi adicionado pós-síntese da hematoporfirina funcionalizada com APTES. Pode ser observado que não houve inibição do crescimento do fungo.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que da amostras contendo SBA-15 modificadas, sintetizada neste trabalho, a única que apresentou eficácia e tem potencial para inibição do fungo *P. citrinum* foi a SBA-15( HP: APTES). No entanto novos testes são necessários para a confirmação da ação antifúngica dessa amostra.

#### 6.1.2 Testes com o fungo *Aspergillus oryzae*:

Outro fungo testado foi o *Aspergillus oryzae*, que é muito utilizado na culinária japonesa e chinesa para fermentação do grão de soja e também de algumas bebidas típicas, como o saquê. A importância desse fungo se deve pela obtenção da enzima  $\beta$ - galactosidase, que é usada para hidrolisar a proteína do leite, a lactose (MACHIDA et al., 2005). Esse fungo possui ação diferente do *P. citrinum*, enquanto o *A. oryzae* é benéfico e utilizado na alimentação, o outro é um contaminante que pode produzir toxinas.

A ação desse fungo é confirmada com a visualização da formação de um fungo filamentoso (“bolor”), confirmando a atividade para a fermentação ou a hidrólise enzimática.

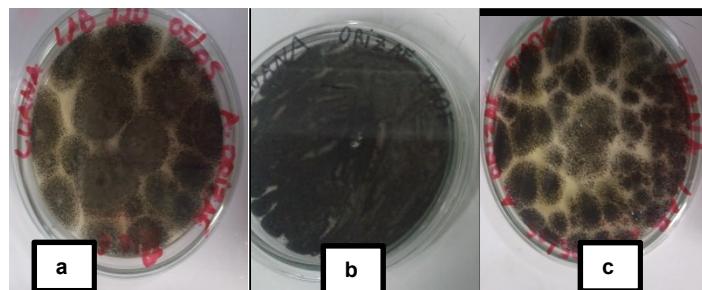
Na imagem da Figura 58, o fungo *A. oryzae* ficou em contato com a amostra de SBA-15 pura, e observa-se que não houve a produção de bolor, e

sim a formação de um tipo contaminante, como houve assepsia e esterilização na fase do preparo essa contaminação pode ter sido influencia da amostra com o meio de cultura e a presença do fungo, impedindo a ação de fermentação do fungo e indicando que a amostra pura de SBA-15 não contribui para estimular a ação do mesmo.



**Figura 58- Imagem da ação do fungo *Aspergillus oryzae* na placa contendo SBA-15 pura.**

Foram testadas também as amostras de hematoporfirina e metaloporfirina funcionalizadas, imobilizadas em SBA-15, a fim de observar a ação do fungo conforme mostrado na Figura 59.



**Figura 59- Imagens da ação do fungo *Aspergillus oryzae* nas placas contendo a) SBA-15(HP:APTES), b) SBA-15( HP:Cu<sup>2+</sup>) e c) SBA-15 (HP:APTES)+Cu<sup>2+</sup>.**

Na Figura 59, são mostradas as imagens da ação do fungo *Aspergillus oryzae* nas amostras de SBA-15 modificadas. Na Figura 59. a, cuja amostra contém somente a hematoporfirina funcionalizada com APTES, imobilizada sobre o material poroso, e na Figura 59. c, cuja imobilização ocorreu primeiramente com hematoporfirina funcionalizada com APTES,

seguida da adição do metal pós síntese, são evidenciados a formação do fungo filamentoso, indicando a ação desse fungo em contato com a amostra, contribuindo para fermentação, a qual é a de interesse no uso deste fungo.

Por outro lado, não se observa o crescimento do fungo na amostra 59. b, seguindo o mesmo padrão da amostra de SBA-15 pura, esse resultado se deve a baixa quantidade de hematoporfirina imobilizada, já que na mesma não foi adicionada APTES para a imobilização.

Apesar das amostras apresentarem resultados promissores, mais testes são necessários para confirmar a ação dessa amostra contribuindo para a fermentação.

## 7. Conclusões

De acordo com a primeira proposta deste trabalho a etapa de síntese do material silicático, MCM-41 e SBA-15, pode-se averiguar que a MCM formada não possui um ordenamento de longo alcance, embora por fisissorção de  $N_2$ , MEV e SAXS, atribui-se que o material sintetizado é do tipo MCM-41.

Já a obtenção do material silicático do tipo SBA-15 se mostrou bastante eficaz, pois dentro o conjunto de caracterizações realizadas pode-se perceber que a mesma possui um ordenamento e arranjo hexagonal, há presença predominante de mesoporos, além da confirmação das espécies de sílica por RMN de  $^{29}Si$ .

Outro objetivo desde trabalho foi à funcionalização de hematoporfirina com APTES e a complexação com cobre II para a obtenção da metaloporfirina. Foi observada através do UV-Vis que houve a metalização da hematoporfirina com cobre II, e que a adição do APTES como agente compatibilizante não afetou a coordenação do metal no centro tetrapirrólico.

Com o material silicático sintetizado e a etapa da funcionalização da hematoporfirina e metaloporfirina, a finalização desse trabalho é a imobilização do material orgânico sobre a sílica sintetizada. Pelo teor de cobre observou-se que as amostras nas quais foram funcionalizadas com APTES apresentaram maior porcentagem do metal. Por fisissorção de  $N_2$  a imobilização foi observada através da diminuição da área específica e do volume de poros. Além disso, a adição do macrociclo não influencia na estrutura, no ordenamento e na morfologia, que são essenciais para que o material silicático mantenha suas propriedades. Outra caracterização importante para o resultado da imobilização efetiva foi a análise de UV-Vis de sólido, cujas bandas de absorção características da hematoporfirina e metaloporfirina foram evidenciadas por UV-Vis-DRS.

Com a ressonância magnética nuclear de  $^{29}Si$  pode ser observado que na amostra pura, estão presentes os picos das espécies silicáticas  $Q_2$ ,  $Q_3$  e  $Q_4$ , no entanto não se observa uma diminuição significativa dos silanóis do tipo  $Q_3$  da superfície do material poroso. No entanto, devido a quantidade de

APTES usada para a funcionalização da porfirina e a sensibilidade da técnica, não foi possível observar por RMN as espécies *T* do APTES, onde o silício está ligado a três átomos de oxigênio.

Com o RMN de  $^{13}\text{C}$ , comparando os resultados da amostra de hematoporfirina pura observou-se a presença do pico da carbonila, no entanto nas amostras imobilizadas em SBA-15, submetidas a essa análise, tem-se a presença de outro pico sugerindo a interação do APTES com a hematoporfirina e acarretando na formação da amida. Além disso, a presença do metal coordenado na porfirina mostra um deslocamento dos picos, associado a coordenação deste no centro tetrapirrólico do macrociclo.

Em relação a avaliação do material como agente antifúngico, os resultados se mostraram promissores, no entanto as amostras imobilizadas apresentaram ação diferenciada para os dois fungos testados. No teste para o fungo *Penicillium citrinum*, as amostras SBA-15(HP:APTES) e SBA-15(HP: $\text{Cu}^{2+}$ ) se mostraram inibitórias para o crescimento, o que para esse fungo é um ponto positivo. Já para o segundo teste, realizado com o fungo *Aspergillus oryzae*, as amostras SBA-15(HP:APTES) e SBA-15(HP:APTES)+ $\text{Cu}^{2+}$ , o crescimento do fungo filamentoso nas placas indica que essas amostras propiciam a ação benéfica deste. Mesmo assim, novos testes quantitativos deverão ser realizados com novos parâmetros para a confirmação da ação antifúngica das amostras imobilizadas.

## **8. Perspectivas futuras:**

- Testar a metalação da hematoporfirina com outros metais de transição;
- Aprofundar o estudo de avaliação antifúngica das amostras para os fungos testados;
- Avaliar o potencial das amostras immobilizadas em material poroso MCM-41 e SBA-15 como sensor eletroquímico;

## 9. Referências Bibliográficas:

- AIDER, N.; SMUSZKIEWICZ, A.; PÉREZ-MAYORAL, E.; et al. Amino-grafted SBA-15 material as dual acid–base catalyst for the synthesis of coumarin derivatives. **Catalysis Today**, v. 227, p. 215–222, 2014.
- BALANTSEVA, E.; MILETTO, I.; COLUCCIA, S.; BERLIER, G. Immobilisation of Zinc porphyrins on mesoporous SBA-15: Effect of bulky substituents on the surface interaction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 193, p. 103–110, 2014.
- BALAZ, M.; HOLMES, A. E.; BENEDETTI, M.; PRONI, G.; BEROVA, N. Porphyrin substituted phosphoramidites: new building blocks for porphyrin-oligonucleotide syntheses. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, v. 13, n. 7, p. 2413–21, 2005.
- BENVENUTTI, E. V; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais Híbridos à Base de Sílica Obtidos pelo Método Sol- gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926–1933, 2009. scielo.
- BERGOLD, A. M. ;; GEORGIADIS, S. New antifungic drugs: A Review. **Visão Acadêmica**, v. 5, n. 15185192, p. 159– 172, 2004.
- BERLIER, G.; GASTALDI, L.; UGAZIO, E.; et al. Stabilization of quercetin flavonoid in MCM-41 mesoporous silica: positive effect of surface functionalization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 393, p. 109–18, 2013.
- BOLZON, L. B.; AIROLDI, H. R.; ZANARDI, F. B.; GRANADO, J. G.; IAMAMOTO, Y. Metalloporphyrin-functionalized hexagonal mesoporous silica: Synthesis, structural properties and catalytic activity as cytochrome P450 model. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, p. 37–45, 2013.
- BORDONI, A. V; LOMBARDO, M. V.; REGAZZONI, A. E.; SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; WOLOSIUK, A. Simple thiol-ene click chemistry modification of SBA-15 silica pores with carboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface science**, v. 450, p. 316–24, 2015.
- BOUAZIZI, N.; OUARGLI, R.; NOUSIR, S.; SLAMA, R. BEN; AZZOUZ, A. Properties of SBA-15 modified by iron nanoparticles as potential hydrogen adsorbents and sensors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 77, p. 172–177, 2015.
- BRAGA, G.; APARICIO, J. L.; VILSINSKI, B. H.; et al. Autoagregação da 5,10,15,20-tetrakis(4-metoxifenil)porfirina (tmpp): Estudos espectroscópicos e análises multivariadas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 648–652, 2014.
- CAI, C.; WANG, H.; HAN, J. Synthesis and characterization of ionic liquid-functionalized alumino-silicate MCM-41 hybrid mesoporous materials.

**Applied Surface Science**, v. 257, n. 23, p. 9802–9808, 2011. Elsevier B.V.

CHONG, A. S. M.; ZHAO, X. S. Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 46, p. 12650–12657, 2003.

CHOU, J.-H.; KOSAL, M. E.; NALWA, H. S.; RAKOW, N. A. Applications of Porphyrins and Metalloporphyrins to Materials Chemistry. (K. M. Kadish, K. M. Smith, & R. Guilard, Eds.) **The Porphyrin Handbook**, v. 6, p. 44–131, 2000.

COLTHUP, N. B. **Encyclopedia of Physical Science and Technology**. Elsevier, 2003.

CONDON, J. B. **Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption, Measurements and Theory**. USA: Elsevier B.V., 2006.

DAVID, W. I. F.; SHANKLAND, K.; MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. **Structure Determination from Powder Diffraction Data**. Oxford, University press, 2006.

DEDA, D. K.; UCHOA, A. F.; CARITÁ, E.; et al. A new micro/nanoencapsulated porphyrin formulation for PDT treatment. **International journal of pharmaceutics**, v. 376, n. 1-2, p. 76–83, 2009.

DOLPHIN, D. **Chromatography Fundamentals and Applications of Chromatographic and Electrophoretic Methods - Part B: Applications**. Elsevier, 1983.

DOYLE, A.; HODNETT, B. K. Synthesis of 2-cyanoethyl-modified MCM-48 stable to surfactant removal by solvent extraction: Influence of organic modifier, base and surfactant. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 58, n. 3, p. 255–261, 2003.

ESPARZA, J. M.; OJEDA, M. L.; CAMPERO, A.; et al. Development and sorption characterization of some model mesoporous and microporous silica adsorbents. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 228, n. 1-2, p. 97–110, 2005.

ESPINOSA, M.; PACHECO, S.; RODRIGUEZ, R. Synthesis and characterization of NH<sub>2</sub>-porphyrins covalently immobilized on modified-SBA-15. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 26, p. 2573–2581, 2007.

FARIAS, R. F. DE. **Química de Coordenação, Fundamentos e Atualidades**. 2<sup>a</sup> Edição ed. Campinas-SP, 2009.

FARIAS, R. F. DE; AIROLDI, C. Síntese e reatividade de sílica lamelar. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 88–93, 2000.

GONÇALVES, M. L. **SÓLIDOS MICRO - MESOESTRUTURADOS TIPO ZEÓLITA ZSM-5 / PENEIRA MOLECULAR MCM-41 - SÍNTESE E ESTUDO DE PROPRIEDADES**, 2006.

GRU, 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.

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.

HUI, K. S.; CHAO, C. Y. H. Synthesis of MCM-41 from coal fly ash by a green approach: influence of synthesis pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 1135–48, 2006.

INMETRO. **Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO)- ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS DE ENSAIOS QUÍMICOS**. 2007.

JACOB, K. Porphyrins. **Porphyrins and Metalloporphyrins**. p.335–362, 1975.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Letters to Nature**, v. 359, p. 710– 712, 1992.

KRESGE, C. T.; ROTH, W. J. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. **Chemical Society reviews**, v. 42, n. 9, p. 3663–70, 2013.

LI, M.; HUI, K. N.; HUI, K. S.; et al. Influence of modification method and transition metal type on the physicochemical properties of MCM-41 catalysts and their performances in the catalytic ozonation of toluene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 3-4, p. 245–252, 2011.

LI, X.; ZHANG, L.; MU, J. Synthesis and characterization of silica microspheres functionalized with porphyrin monolayer. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 2, p. 525–529, 2006.

LUIGI PASQUA. **Update on Silica- based Mesoporous Materials for Biomedical Application**. 1st ed. Smithers, 2011.

MACHIDA, M.; ASAI, K.; SANO, M.; TANAKA, T.; KUMAGAI, T. Genome sequencing and analysis of *Aspergillus oryzae*. **Nature Letters**, v. 438, n. 22/29, p. 1157– 1161, 2005.

MANEESUWAN, H.; LONGLOILERT, R.; CHAISUWAN, T.; WONGKASEMJIT, S. Synthesis and characterization of Fe-Ce-MCM-48 from silatrane precursor via sol–gel process. **Materials Letters**, v. 94, p. 65–68, 2013.

MANZANO, M.; AINA, V.; AREÁN, C. O.; et al. Studies on MCM-41 mesoporous silica for drug delivery: Effect of particle morphology and amine functionalization. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, n. 1, p. 30–37, 2008.

MELÉNDEZ-ORTIZ, H. I.; PERERA-MERCADO, Y.; MERCADO-SILVA, J. A.; et al. Functionalization with amine-containing organosilane of mesoporous silica MCM-41 and MCM-48 obtained at room temperature. **Ceramics International**, 2014.

MILAEVA, E. R.; GERASIMOVA, O. A.; MAXIMOV, A. L.; et al. 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, 2007.

MOHAMMADI ZIARANI, G.; LASHGARI, N.; BADIEI, A. Sulfonic acid-functionalized mesoporous silica (SBA-Pr-SO<sub>3</sub>H) as solid acid catalyst in

organic reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 397, p. 166–191, 2015.

NETA, P. Radiation Chemical Studies of Porphyrins and Metalloporphyrins. **P. Radiation Chemistry: Present Status and Future Trends**. p.453–479, 2001. C.D. Jonah and B.S.M. Rao.

PARIDA, K. M.; RATH, D.; DASH, S. S. Synthesis, characterization and catalytic activity of copper incorporated and immobilized mesoporous MCM-41 in the single step amination of benzene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 318, n. 1-2, p. 85–93, 2010.

PASCOA, L. **Update on Silica- based Mesoporous Materials for biomedical Application**. 1<sup>a</sup> Ed. ed. United Kingdom: iSmithers, 2011.

PERUSSI, J. R. Inativação Fotodinâmica de microrganismos. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 988–994, 2007.

PESSÔA, C. A.; GUSHIKEM, Y. Cobalt(II) metallated hematoporphyrin IX and protoporphyrin IX immobilized on niobium(V) oxide grafted on a silica gel surface: electrochemical studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 477, n. 2, p. 158–163, 1999.

PRADO, A. G. ; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e Modificação Química da Sílica Gel obtida de Areia. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 544– 547, 2005.

PUANNGAM, M.; UNOB, F. Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg(II) ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p. 578–87, 2008.

RADHA RANI, V.; RADHA KISHAN, M.; KULKARNI, S. J.; RAGHAVAN, K. V. Immobilization of metalloporphyrin complexes in molecular sieves and their catalytic activity. **Catalysis Communications**, v. 6, n. 8, p. 531–538, 2005.

REDDY, E. P.; DAVYDOV, L.; SMIRNIOTIS, P. G. Characterization of Titania Loaded V- , Fe- , and Cr-Incorporated MCM-41 by XRD , TPR , UV - vis , Raman , and XPS Techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, p. 3394–3401, 2002.

RIBANI, M.; BEATRIZ, C.; BOTTOLI, G.; et al. VALIDAÇÃO EM MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS E ELETROFORÉTICOS. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

RIVERA-JIMÉNEZ, S. M.; MÉNDEZ-GONZÁLEZ, S.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. Metal (M=Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cu<sup>2+</sup>) grafted mesoporous SBA-15: Effect of transition metal incorporation and pH conditions on the adsorption of Naproxen from water. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 3, p. 470–479, 2010.

ROIK, N. V.; BELYAKOVA, L. A. Sol-gel synthesis of MCM-41 silicas and selective vapor-phase modification of their surface. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 207, p. 194–202, 2013.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. Peneira Molecular: Mesoporous MCM-41 Uma Pesquisa Histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização. **Erechim.**, v. 36, p. 115–125, 2012.

SHI, J. H.; ZHANG, Q.; LIU, W. Y.; YU, M. Incorporation of an asymmetry gadolinium porphyrin into mesoporous SBA-15 and the study of luminescence property. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 5, p. 1102–1107, 2011. Elsevier Masson SAS.

SILVA, A. M. G.; CAVALEIRO, J. A. S. Porphyrins in Diels-Alder 1,3-dipolar. **Porphyrins**. p.44–69, 2002. Aveiro, Portugal.

SILVA, P. R. DA. **Estudo da imobilização de porfirinas em sílica nanoparticulada e da sua interação com oxigênio e ferro: possíveis aplicações biomédicas e analíticas**, 2008. São Paulo: Universidade de São Paulo- Programa de Pós- graduação em Química.

SILVERSTEIN, R. M.; FRANCIS, X. W.; DAVID, J. K. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7<sup>a</sup> Edição ed. 2007.

SMITH, K. M. Pyrrole Pigments. **Rodd's Chemistry os Carbon Compounds**. M. Sainsbu ed., p.277–357, 1997.

SUN, D.; LIU, Z.; HE, J.; et al. Surface sol-gel modification of mesoporous silica molecular sieve SBA-15 with TiO<sub>2</sub> in supercritical CO<sub>2</sub>. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 80, n. 1-3, p. 165–171, 2005.

TEMELLI, B.; UNALEROGLU, C. Synthesis of meso-tetraphenyl porphyrins via condensation of dipyrromethanes with N-tosyl imines. **Tetrahedron**, v. 65, n. 10, p. 2043–2050, 2009.

THOMMES, M.; KÖHN, R.; FRÖBA, M. Sorption and pore condensation behavior of pure fluids in mesoporous MCM-48 silica, MCM-41 silica, SBA-15 silica and controlled-pore glass at temperatures above and below the bulk triple point. **Applied Surface Science**, v. 196, n. 1-4, p. 239–249, 2002.

TRINDADE, F. J.; REY, J. F. Q.; BROCHSZTAIN, S. Modification of molecular sieves MCM-41 and SBA-15 with covalently grafted pyromellitimide and 1,4,5,8-naphthalenediimide. **Journal of colloid and interface science**, v. 368, n. 1, p. 34–40, 2012.

TRYTEK, M.; MAJDAN, M.; LIPKE, A.; FIEDUREK, J. Sol-gel immobilization of octaethylporphine and hematoporphyrin for biomimetic photooxidation of  $\alpha$ -pinene. **Journal of Catalysis**, v. 286, p. 193–205, 2012. Elsevier Inc.

UCHOA, A. F. **Síntese , Caracterização e Fotoatividade de Fotossensibilizadores Derivados de Protoporfirina IX e de Clorofilina**, 2007. Intituto de Química- USP.

WANG, B.; ZHANG, L.; LI, B.; et al. Synthesis, characterization, and oxygen sensing properties of functionalized mesoporous silica SBA-15 and MCM-41 with a Pt(II)-porphyrin complex. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 190, p. 93–100, 2014. Elsevier B.V.

WANG, L.; HAN, X.; LI, J.; QIN, L.; ZHENG, D. Preparation of modified mesoporous MCM-41 silica spheres and its application in pervaporation. **Powder Technology**, v. 231, p. 63–69, 2012.

WANG, S.; SHI, Y.; MA, X. Microwave synthesis, characterization and transesterification activities of Ti-MCM-41. **Microporous and Mesoporous**

**Materials**, v. 156, p. 22–28, 2012. Elsevier Inc.

WIEHE, A.; SHAKER, Y. M.; BRANDT, J. C.; MEBS, S.; SENGE, M. O. Lead structures for applications in photodynamic therapy. Part 1: Synthesis and variation of m-THPC (Temoporfin) related amphiphilic A2BC-type porphyrins. **Tetrahedron**, v. 61, n. 23, p. 5535–5564, 2005.

XI, M. G.; JIANG, C.; TONG, S. S. Prepared chiral nanorods of a cobalt(II) porphyrin dimer and studied changes of UV-vis and CD spectra with aggregate morphologies under different temperatures. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 12, p. 4766–4768, 2007.

YANG, Y.-T.; CHEN, C.-T.; TSAI, T. Absorption and fluorescence spectral properties of hematoporphyrin in liposomes, micelles, and nanoparticles. **Dyes and Pigments**, v. 96, n. 3, p. 763–769, 2013. Elsevier Ltd.

YASMIN, T.; MÜLLER, K. Synthesis and surface modification of mesoporous mcm-41 silica materials. **Journal of chromatography. A**, v. 1217, n. 20, p. 3362–74, 2010.

YU, L.; YANG, X.; WANG, D.  $\text{TiO}_2$  incorporated in magnetic mesoporous SBA-15 by a facile inner-pore hydrolysis process toward enhanced adsorption-photocatalysis performances for As(III). **Journal of colloid and interface science**, v. 448, p. 525–32, 2015.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **Journal. American Chemistry Society.**, v. 120, n. 24, p. 6024–6036, 1998.