

Síntese, caracterização e cinética de um polímero com impressão molecular a base de hemina para o reconhecimento seletivo do 4-APh.

Wilney J. R. Santos¹ (PG), Phabyanno R. Lima¹ (PG), César R. T. Tarley² (PQ) e Lauro T. Kubota¹ (PQ)*

¹Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP 13084-971, Brasil, *kubota@iqm.unicamp.br

²Departamento de Ciências Exatas, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG 37130-000, Alfenas-MG, Brasil.

Palavras Chave: Polímero com impressão molecular, hemina, 4-aminofenol, Michaelis-Menten.

Introdução

A técnica de impressão molecular para preparar materiais poliméricos vem atraindo considerável interesse, pois são capazes de reconhecer uma molécula alvo desejada com alta afinidade e seletividade, semelhante aos sistemas específicos enzima-substrato e/ou antígeno-anticorpo. Estes polímeros são atualmente conhecidos como MIP ("Molecularly Imprinted Polymers") e também designados de materiais biomiméticos^{1,2}. Apresentam vantagens em relação aos materiais biológicos (enzima e anticorpos) como, fácil preparo; baixo custo; possibilidade de síntese em situações onde nenhuma biomolécula (receptor ou enzima) se encontra disponível; resistência a ambientes adversos, como na presença de ácidos, bases, íons metálicos, solventes orgânicos, altas temperaturas e alta pressão¹. Assim sendo, o presente trabalho apresenta a síntese, caracterização e cinética de um MIP impresso com 4-aminofenol (4-APh) como "template" e a Fe(III)protoporfirina(IX) (Hemina, Fe(III)PPIX) introduzida como centro catalítico para mimetizar o sítio ativo da peroxidase.

Resultados e Discussão

Inicialmente, preparou-se um MIP a base de FePPIX como peroxidase sintética, cuja síntese foi baseada na polimerização convencional em "bulk". O template (4-APh) foi dissolvido em clorofórmio/DMSO (1:1, 2 mL) em uma cela de vidro com paredes espessas. Em seguida, quantidades de FePPIX (atuando como grupo prostético), ácido meta-acrílico (MAA – monômero), etileno glicol dimetacrilato (EGDMA – reagente de ligação cruzada) e o iniciador radicalar 2,2'-azo-bis-iso-butironitrila (AIBN) foram adicionados à solução. Após etapa de síntese do MIP, foi obtido um pó com partículas com diâmetro = 106 µm. Posteriormente, realizou-se a extração do "template" (4-APh) usando solvente apropriado com monitoramento via técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD). A fim de avaliar a seletividade do material, foram preparados, paralelamente, polímeros sem a impressão molecular (NIP – non imprinted polymers). As partículas do MIP e NIP foram

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

caracterizadas pelas técnicas de IR, TGA, DTA, MEV e BET. Observou-se partícula com um formato irregular (não esférico), devido a adoção da polimerização em bulk. No entanto, tal característica não compromete o desempenho do MIP, principalmente porque o MIP apresentou superfície bastante porosa, condições propícias em processos adsorptivos. Os respectivos valores para área superficial e volume dos poros do MIP foram 172 m² g⁻¹ e 0,283 cm³ g⁻¹. Baseados nas análises de Michaelis-Menten, parâmetros cinéticos incluindo valores de velocidade máxima: V_{max} (0,463 µA) e constante aparente de Michaelis-Menten, K_m (0.195 mmol L⁻¹), foram obtidas pelo gráfico Lineweaver-Burk para o MIP catalítico (Figura 1). Estes valores quando comparados com os da enzima horseradish peroxidase-HRP, mostram-se semelhantes para oxidação do 4-APh.

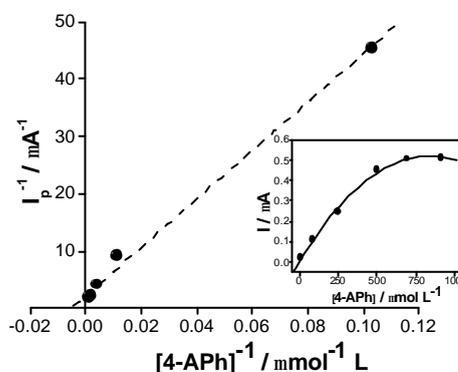


Figura 1. Gráfico Lineweaver-Burk para o MIP na presença de diferentes concentrações de 4-APh em 0,1 mmol L⁻¹ em tampão Tris-HCl pH 8,0 para obtenção dos parâmetros cinéticos.

Conclusões

De acordo com o resultado obtido na síntese, o MIP apresentou características satisfatórias para mimetização da peroxidase, evidenciando que a hemina não só serviu como centro catalítico mas também fez papel essencial no reconhecimento molecular do 4-APh.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e FAPEMIG.

¹ Tarley, C. R. T.; Sotomayor, M. D. P. T. e Kubota, L. T. *Quim. Nova* **2005**, 28, 1076.

² Santos, W. J. R.; Lima, P. R.; Tarley, C. R. T. e Kubota, L. T. *Anal Bioanal Chem* **2007**, 389, 1919.