



RAMON KENNED DE SOUSA ALMEIDA

**SÍLICAS E CARBONOS MESOESTRUTURADOS ORGANOFUNCIONALIZADOS E
APLICAÇÃO À LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FÁRMACOS**

CAMPINAS

2012



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

RAMON KENNED DE SOUSA ALMEIDA

**SÍLICAS E CARBONOS MESOESTRUTURADOS
ORGANOFUNCIONALIZADOS E APLICAÇÃO À LIBERAÇÃO
CONTROLADA DE FÁRMACOS**

ORIENTADOR: PROF. DR. CLAUDIO AIROLDI

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR RAMON KENNED DE SOUSA ALMEIDA, E ORIENTADA PELO PROF.DR. CLAUDIO AIROLDI.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2012**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

AL64s Almeida, Ramon Kenned de Sousa (1983-).
Sílicas e carbonos mesoestruturados
organofuncionalizados e aplicação à liberação controlada
de fármacos / Ramon Kenned de Sousa Almeida. –
Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Claudio Airoidi.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. Sílicas mesoporosas. 2. Carbonos. 3. Fármacos-
Liberação controlada. I. Airoidi, Claudio. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Mesoporous organofunctionalized silicas and carbons and application to controlled release drug delivery

Palavras-chave em inglês:

Mesoporous silicas

Carbons

Controlled release drug delivery

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Claudio Airoidi [Orientador]

Maria Gardênnia da Fonseca

Edson Cavalcanti da Silva Filho

Alviclér Magalhães

Celso Aparecido Bertran

Data de defesa: 27/08/2012

Programa de pós-graduação: Química

Dedicatória

Ao pessoas mais importantes da minha vida.

Meus pais Raimundo Natércio e Francisca Neide

a quem tanto devo e agradeço pela educação,

apoio e pelo amor incondicional!!!

Aos meus avós Sebastião e Severina Rita,

por terem me acolhido como filho por um longo período da minha vida.

Agradecimentos

- ❖ *Agradeço a Deus por ter concedido momentos de felicidades e de realizações e por ter me confortado nos momentos mais difíceis.*
- ❖ *Ao meu orientador, Prof. Dr. Claudio Airolti, pela atenção, incentivos, dedicação e cobranças durante estes quatro anos de trabalho.*
- ❖ *Aos amigos do laboratório, Adriana, Ana Lúcia, Amanda, Ali Riaz, Cintia, Cléo, Fozia, Gabriel, Júlio, Khalid, Irlene, Luele, Mauricio, Ricardo e Vaeudo.*
- ❖ *Aos amigos que sempre estiveram presentes de alguma forma durante estes quatro anos, Adnan, Alane, Bruno, Fernando, Elaine, Glauciene, Kaline, Lucas, Luiz, Michael, Rômulo, Sayed, Sérgio, Solânia, Thiaguim e Zeine.*
- ❖ *À técnica Dona Alice por ser tão prestativa e eficiente nas suas atribuições. E também por sempre está de bom humor.*
- ❖ *Aos técnicos do instituto, Anderson, Daniel, Fabi, Gustavo, Márcia, Priscila, Raquel, Rita e Sônia pelas realizações das análises das amostras.*
- ❖ *Aos professores, José de Alencar Simoni (Cajá) e Pedro Volpe pela atenção e amizade.*
- ❖ *Ao professor Richard Landers e a técnica Rita Vinhas do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp pelas realizações das análises de XPS.*
- ❖ *Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas análises de espalhamento de raios X a baixo ângulo.*

- ❖ *Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNano) pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.*
- ❖ *Ao Cleo pela obtenção das imagens de microscopia eletrônica de transmissão.*
- ❖ *Ao Instituto de Química da UNICAMP pela infraestrutura.*
- ❖ *Aos funcionários da CPQ, em especial à Bel pela eficiência.*
- ❖ *Aos professores Alvielér Magalhães, Celso Bertran e Ítalo Mazalli pelas contribuições nos exame de qualificação.*
- ❖ *A todos meus familiares que sempre me deram força e que acreditaram em meu potencial.*
- ❖ *Aos meus primos-irmãos Janderson e Jeymisson pela força e admiração.*
- ❖ *A Lair pelo carinho, atenção e paciência.*
- ❖ *Aos primos Josineide e Marcos Alves pela grande ajuda na instalação residencial em Campinas-SP. Meu muito obrigado.*
- ❖ *À Márcia Amélia pelas suas "chateações".*
- ❖ *A Capes, pela bolsa concedida nos primeiros meses de doutorado.*
- ❖ *A FAPESP, pela bolsa concedida – processo: 08/58304-7.*

Súmula Curricular

Dados Pessoais

Nome: Ramon Kenned de Sousa Almeida

Email: Kenned20@gmail.com

Formação Acadêmica

2008 – 2012 Doutorado em Química
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

2006 – 2008 Mestrado em Química
Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, Brasil
Orientadora: Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca

2001 – 2006 Graduação em Química Industrial
Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, Brasil

Atuação Profissional

08/10 – 12/10 Programa de Estágio Docente – PED B
Disciplina: QG109 – Química Geral Experimental
UNICAMP

02/10 – 07/10 Programa de Estágio Docente – PED C
Disciplina: QI543 – Química Inorgânica Experimental II
UNICAMP

08/05 – 02/06 Estágio Supervisionado
Destilaria de Álcool Giasa S/A

Produção Científica

Artigos

1. **ALMEIDA, R.K.S.**, Melo, J.C.P., Airoidi, C., A new approach for mesoporous carbon organofunctionalized with meleic anhydride, Microporous Mesoporous Materials 165 (2013) 168-176.

-
2. **ALMEIDA, R.K.S.**, Pires, C.T.V.M.T., Airoidi, C., The influence of secondary structure directing agents on the formation of mesoporous SBA-15 silicas, *Chemical Engineering Journal* 203 (2012) 36-42.
 3. Silva, M.M.F.; Oliveira, M.M.; Aveline, M.C.; Fonseca, M.G.; **ALMEIDA, R.K.S.**; Silva Filho, E.C.; Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data, *Chemical Engineering Journal* 203 (2012) 259-268.
 4. **ALMEIDA, R.K.S.**, Airoidi, C., Ordered mesoporous materials from silica, carbon and metal oxides – Some synthetic and application features, *Global Journal of Physical Chemistry* 3 (2012) 1-15.
 5. Fonseca, M.G., **ALMEIDA, R.K.S.**; Wanderley, A.F., Ferreira, U.V.S., Arakaki, L.N.H., Simoni, J.A., Airoidi, C., Vermiculite-aliphatic amine interactions at the solid/liquid interface: a thermodynamic approach, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 97 (2009) 453-457.
 6. Fonseca, M.G., **ALMEIDA, R.K.S.**, Arakaki, L.N.H., Espínola, J.G.P., Airoidi, C., Vermiculite as a useful host for guest cyclic aliphatic amine intercalation, followed by cation adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 280 (2006) 39-44.

Resumos Expandidos

1. **ALMEIDA, R.K.S.**; Soares, K.S.; Airoidi, C.; Remoção de Cu(II) de Solução Aquosa por Adsorção em Sílica Mesoporosa SBA-15 organofuncionalizada, 9º Encontro Brasileiro sobre Adsorção & 1º Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção, Recife (2012).

Cursos e Workshos

1. Small Angle Scattering and X-Ray Reflectometry at the "School on Techniques for Materials Characterization with Synchrotron Radiation, 2011.
2. Workshop de Calorimetria Titulação Isotérmica (ITC), 2011.
3. Workshop Internacional on Nanomateriais and Functional Materials, 2009.
4. Materiais para Sensores Químicos e Processos Ambientais, 2009.
5. Vibros II - Curso de Espectroscopia Vibracional "Prof. Oswaldo Sala", 2009.

Sílicas e carbonos mesoestruturados organofuncionalizados e aplicação à liberação Controlada de fármacos

Resumo

As sílicas mesoporosas SBA-15 e SBA-16 sintetizadas através do método hidrotérmico com os copolímeros direcionadores de estrutura P123 e F127 foram organofuncionalizadas com agentes sililantes que contêm grupos funcionais, como nitrogênio, oxigênio e enxofre. As sílicas foram caracterizadas por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de carbono e silício no estado sólido, termogravimetria, área superficial, espalhamento de raios X a baixo ângulo, microscopia eletrônicas de varredura e transmissão. As caracterizações comprovam a efetivação das sínteses das sílicas SBA-15 e SBA-16 com estruturas hexagonal e cúbica, respectivamente. As sílicas organofuncionalizadas, mostraram maiores graus de ancoramento obtido quando funcionalizadas com organossilanos contendo nitrogênio. Além das sílicas, foram sintetizados carbonos mesoporosos usando as sílicas como direcionadores rígidos de estrutura. Os mesmos foram funcionalizados com anidrido maléico e subsequentes reações com água e hidreto de alumínio e lítio resultando em grupos carboxílicos e na redução dos mesmos, respectivamente. A efetividade da funcionalização foi comprovada, sobretudo por espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, ressonância magnética de carbono e espectroscopia de fotoelétrons de raios X. Ensaio de liberação dos fármacos ibuprofeno e genfibrozila foram realizados nas sílicas SBA-15 e SBA-16. Os resultados mostraram que ibuprofeno é liberado de SBA-15 de forma constante e controlada por 77 h. Além disso, os perfis de liberação de genfibrozila mostraram que 67 % do fármaco foram liberados de ambas as sílicas, porém o tempo de equilíbrio foi 70 h quando usada SBA-15 e de 24 h quando usada SBA-16. Além disso, verificou-se que os dados tem um bom ajuste quando aplicado a modelo apropriado e que os mecanismos de liberação são regidos pela influencia da difusão e pelo tempo de liberação.

Mesostructured organofunctionalized silicas and carbons and application to controlled release drug delivery

Abstract

Mesoporous SBA-15 and SBA-16 silicas synthesized by hydrothermal method using P123 and F127 copolymers as structure directing agents were organofunctionalized with silylating agents containing functional groups, such as nitrogen, oxygen and sulfur. The silicas were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance of carbon and silicon nuclei in solid state, thermogravimetry, surface area, X-ray scattering at low angle, scanning electron microscopy and transmission. The characterizations demonstrated the effectiveness of the synthesis of SBA-15 and SBA-16 silicas with hexagonal and cubic structures, respectively. The organofunctionalized silicas showed that the obtained surface modification gave highest degrees of anchoring when functionalized with organosilanes containing nitrogen. Besides the silicas, were also synthesized mesoporous carbons using silicas as hard template, which were functionalized with maleic anhydride and subsequent reaction with water and lithium aluminum hydride, resulting in carboxylic groups due to the reduction process. The effectiveness of the functionalized was proven, mainly by infrared spectroscopy, thermogravimetry, ^{13}C NMR and X-ray photoelectron. Assays with ibuprofen and gemfibrozil releasing were performed on SBA-15 and SBA-16 silicas and the results showed that the ibuprofen is released from SBA-15 in a constant and controlled form for 77 h. Furthermore, release profiles of gemfibrozil gave 67 % of the drug released from both silicas, however the equilibrium time were 70 h when used SBA-15 and 24 h for SBA-16. In addition, it was found that the data has good fitting when applied for appropriate model and the release mechanisms are governed by the influence of diffusion and release time.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	xxi
LISTA DE TABELAS	xxvii
LISTA DE ABREVIATURAS	xxix
1. Introdução	1
1.1 Materiais Mesoestruturados	1
1.2 Sílicas Mesoporosas	2
1.2.1 Surfatantes e agentes direcionadores	4
1.2.2 Principais sínteses das sílicas mesoporosas	5
1.2.3 Sílicas organofuncionalizadas	9
1.3 Carbonos Mesoporosos	10
1.4 Liberação Controlada de Fármacos	16
1.4.1 Cinética de liberação	20
1.4.2 Biocompatibilidade e biodegradabilidade	22
2. Objetivos	26
3. Parte Experimental	27
3.1. Reagentes	27
3.2. Síntese das sílicas mesoporosas	28
3.2.1 Síntese de SBA-15	28
3.2.2. Sínteses das sílicas SBA-16	28
3.3 Organofuncionalização das sílicas mesoporosas	29
3.4. Síntese dos carbonos mesoporosos	30
3.5. Funcionalização dos carbonos mesoporosos	31
3.6 Incorporação de fármacos nas sílicas	33
3.7. Ensaio de liberação controlada dos fármacos	34
4. Caracterizações dos Materiais	36
4.1 Análise elementar	36
4.2 Termogravimetria	37

4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho	37
4.4 Espectroscopia Raman	38
4.5 Espalhamento de raios X a baixo ângulo	39
4.6 Sorção de nitrogênio	41
4.7 Ressonância magnética nuclear no estado sólido	43
4.8 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X	45
4.9 Espectroscopia de energia dispersiva	46
4.10 Microscopia eletrônica de varredura	47
4.11 Microscopia eletrônica de transmissão	48
5. Resultados e Discussões	50
5.1 Sílicas Mesoporosas	50
5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	50
5.1.2 Análise elementar	52
5.1.3 Termogravimetria.....	55
5.1.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido	60
5.1.4.1 Silício.....	60
5.1.4.2 Carbono	67
5.1.5 Espalhamento de raios X a baixo ângulo	69
5.1.6 Sorção de nitrogênio.....	75
5.1.7 Microscopia eletrônica de transmissão	84
5.1.8 Microscopia eletrônica de varredura.....	86
5.2 Carbonos Mesoporosos	90
5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	90
5.2.3 Espectroscopia Raman.....	92
5.2.3 Ressonância magnética nuclear de carbono	96
5.2.4 Espectroscopia de energia dispersiva	98
5.2.5 Espectroscopia fotoeletrônica por raios X	99
5.2.6 Termogravimetria.....	103
5.2.7 Espalhamento de raios X a baixo ângulo	106
5.2.8 Sorção de nitrogênio.....	110

5.2.9 Microscopia eletrônica de transmissão	113
5.2.10 Microscopia eletrônica de varredura	116
5.3 Ensaio de liberação controlada de fármacos	118
5.3.1 Incorporação de fármacos nas sílicas	118
5.3.2 Liberação Controlada	119
6. Conclusões	124
7. Referências	126

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estruturas das sílicas mesoporosas M41S: a) MCM-41 (2D, hexagonal, p6mm), b) MCM-48 (3D, cúbica, Ia3d) e c) MCM-50 (lamelar, p2). 3
- Figura 2.** Esquema da síntese de material mesoporoso a partir do silicato lamelar Kanemita. 3
- Figura 3.** Formação de sílicas mesoporosas por agentes direcionadores (surfatantes) através de a) auto-organização cooperativa e b) mecanismo através de cristais líquidos. 6
- Figura 4.** Interações entre espécies inorgânicas e o surfatante considerando os possíveis caminhos em meio ácido, básico ou neutro. Eletrostático: S^+I^- , $S^+X^-I^+$, $S^+M^+I^-$, S^-I^+ ; ligação de hidrogênio: S^oI^o/N^oI^o , $S^o(XI)^o$ 8
- Figura 5.** Obtenção de sílicas organofuncionalizadas pelas rotas: a) pós-síntese, b) co-condensação e c) síntese direta usando um organo-precursor bissililado. 10
- Figura 6.** Carbonos mesoporosos: a) CMK-1 a partir da sílica mesoporosa MCM-48 e b) CMK-3 a partir de SBA-15. 11
- Figura 7.** Esquema de síntese de carbonos mesoporosos a partir de sílicas mesoporosas hexagonais como direcionadores rígidos. 14
- Figura 8.** Perfis de liberação de fármacos em função do tempo através de (A) liberação controlada e (B) pelo método convencional. 17
- Figura 9.** Esquema de reação de organofuncionalização das sílicas mesoporosas. ... 30
- Figura 10.** Esquema de funcionalização realizada na superfície dos carbonos mesoporosos. 32

Figura 11. Estrutura dos fármacos a) ibuprofeno e b) genfibrozila, usados nos ensaios de liberação.....	33
Figura 12. Curvas de calibração a temperatura ambiente dos fármacos a) ibuprofeno e b) genfibrozila, com coeficientes de correlações 0,9999 e 0,9977, respectivamente....	34
Figura 13. Isoterma de sorção de uma sílica mesoporosa em a) monocamada, b) multicamada e c) condensação capilar.	42
Figura 14. Tipos característicos de histereses associados com a condensação capilar.	42
Figura 15. Emissão de elétrons da superfície de um material pela injeção de raios X.	46
Figura 16. Espectros na região de infravermelho das sílicas SBA-15 (a), SBA-15Am (b), SBA15Et (c), SBA-15Gly (d) e SBA-15Mer (e).	51
Figura 17. Espectros na região de infravermelho das sílicas SBA-16 (a), SBA-16Am (b), SBA16Et (c), SBA-16Gly (d) e SBA-16Mer (e).	52
Figura 18. Curva termogravimétrica e sua derivada da sílica mesoporosa SBA-15....	55
Figura 19. Curva termogravimétrica e sua derivada da sílica mesoporosa SBA-16B. .	56
Figura 20. Curvas termogravimétricas (A) e as derivadas (B) das sílicas mesoporosas SBA-15Am (—), SBA-15Et (—), SBA-15Gly (—) e SBA-15Mer (—).	57
Figura 21. Curvas termogravimétricas (A) e as derivadas (B) das sílicas mesoporosas SBA-16Am (—), SBA-16Et (—), SBA-16Gly (—) e SBA-16Mer (—).	57
Figura 22. Espécies de silício presentes nas estruturas inorgânicas, sendo Q ⁴ (a), Q ³ (b), Q ² (c), T ¹ (d), T ² (e) e T ³ (f).	61
Figura 23. Espectro de RMN de ²⁹ Si HPDEC da sílica SBA-15.	62

Figura 24. Espectros de RMN de ^{29}Si HPDEC decompostos das sílicas SBA-16A (a), SBA-16B (b), SBA-16C (c), SBA-16D (d) e SBA-16E (e). Os espectros regulares (—) foram decompostos em Q^4 (—), Q^3 (—) e Q^2 (—), originando o espectro ajustado (—). ..	63
Figura 25. Espectros de RMN de ^{29}Si das sílicas SBA-15 organofuncionalizadas obtidas por CPMAS para SBA-15Am (a), SBA-15Et (b), SBA-15Gly (c) e SBA-15Mer (d).....	65
Figura 26. Espectros de RMN de ^{29}Si das sílicas SBA-16 organofuncionalizadas obtidas por CPMAS para SBA-16Am (a), SBA-16Et (b), SBA-16Gly (c) e SBA-16Mer (d).....	66
Figura 27. Espectros de RMN de ^{13}C das sílicas funcionalizadas com 3-aminopropiltrimetoxissilano (a), [3-(2-aminoetilamina)propil]trimetoxissilano (b), 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (c) e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (d), obtidos por CPMAS. 68	
Figura 28. Difratoograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa SBA-15.	70
Figura 29. Mesofase hexagonal e os parâmetros a_0 e d.	70
Figura 30. Espalhamento de raios X a baixo ângulo das sílicas organofuncionalizadas SBA-15Am (a), SBA-15Et (b), SBA-15Gly (c) e SBA-15Mer (d).	71
Figura 31. Espalhamento de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa SBA-16A (a), SBA-16B (b), SBA-16C (c), SBA-16D (d) e SBA-16E (e).....	73
Figura 32. Espalhamento de raios X a baixo ângulo das sílicas organofuncionalizadas SBA-16Am (a), SBA-16Et (b), SBA-16Gly (c) e SBA-16Mer (d).	75
Figura 33. Isotermas de sorção de nitrogênio (a) e distribuição de poros (b) das sílicas SBA-15 (—■—), SBA-15Gly (—●—) e SBA-15Mer (—▲—).....	77
Figura 34. Isotermas de sorção de nitrogênio (a) e a distribuição do tamanho de poro pelo método BJH (b) das sílicas SBA-16A (—■—), SBA-16B (—●—), SBA-16C (—▲—), SBA-16D (—▼—) e SBA-16E (—◀—).....	79

Figura 35. Distribuição do tamanho de poro das sílicas SBA-16A (—■—), SBA-16B (—●—), SBA-16C (—▲—), SBA-16D (—▼—) e SBA-16E (—◀—) obtido pelo método NLDFT.....	81
Figura 36. Isotermas de sorção de nitrogênio (a), distribuição de poros obtidos pelo método BJH (b) e NLDFT (c) das sílicas SBA-16B (—■—), SBA-16Gly (—●—) e SBA-16Mer (—▲—).....	83
Figura 37. Microscopias eletrônicas de transmissão da sílica mesoporosa SBA-15 obtidas paralelamente (a) e perpendicularmente (b) aos poros.	85
Figura 38. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das sílicas mesoporosas SBA-16A (a), SBA-16B (b), SBA-16C (c), SBA-16D (d) e SBA-16E (e).....	86
Figura 39. Microscopias eletrônicas de varredura das sílicas SBA-15 (a e b), SBA-15Am (c), SBA-15Et (d), SBA-15Gly (e) e SBA-15Mer (f).....	87
Figura 40. Microscopia das sílicas mesoporosas SBA-16A (a), SBA-16B (b), SBA-16C (c), SBA-16D (d) e SBA-16E (e).....	88
Figura 41. Microscopias das sílicas organofuncionalizadas SBA-16Am (a), SBA-16Et (b), SBA-16Gly (c) e SBA-16Mer (d).	89
Figura 42. Espectros de absorção na região do infravermelho dos carbonos CMK-3 (a), CMK-3AM (b), CMK-3COOH (c) e CMK-3OH (d).	91
Figura 43. Espectros de absorção na região do infravermelho dos carbonos CMK-n (a), CMK-nAM (b), CMK-nCOOH (c) e CMK-nOH (d).	92
Figura 44. Espectros Raman dos carbonos a) CMK-3, b) CMK-3AM, c) CMK-3COOH, d) CMK-3OH, e) CMK-n, f) CMK-nAM, g) CMK-nCOOH e h) CMK-nOH.....	93
Figura 45. Espectros Raman decompostos dos carbonos CMK-3 (a), CMK-3AM (b), CMK-3COOH (c), CMK-3OH (d), CMK-n (e), CMK-nAM (f), CMK-nCOOH (g) e CMK-nOH (h).	94

Figura 46. Espectros de RMN de ^{13}C dos carbonos sintetizados (a), após funcionalização com anidrido maléico (b), após reação com água (c) e após redução dos grupos carboxílicos (d), obtidos por HPDEC.	96
Figura 47. Espectros de XPS de C1s e O1s dos carbonos CMK-3.....	101
Figura 48. Espectros de XPS de C1s e O1s dos carbonos CMK-n.....	102
Figura 49. Curvas termogravimétricas (a) e suas derivadas (b) dos carbonos CMK-3 (—), CMK-3AM (—), CMK-3COOH (—) e CMK-3OH (—).....	104
Figura 50. Curvas termogravimétricas (a) e suas derivadas (b) dos carbonos CMK-n (—), CMK-nAM (—), CMK-nCOOH (—) e CMK-nOH (—).....	105
Figura 51. Espalhamentos de raios X a baixo ângulo dos carbonos CMK-3 (a), CMK-3AM (b), CMK-3COOH (c) e CMK-3OH (d).....	107
Figura 52. Estrutura sugerida para os carbonos mesoporosos CMK-3 (a) e CMK-n (b).	108
Figura 53. Espalhamentos de raios X a baixo ângulo dos carbonos CMK-n (a), CMK-nAM (b), CMK-nCOOH (c) e CMK-nOH (d).....	109
Figura 54. Isotermas de sorção de nitrogênio (a) e a distribuição do tamanho de poro pelo método BJH (b) dos carbonos mesoporosos CMK-3 (—■—), CMK-3AM (—●—), CMK-3COOH (—▲—) e CMK-3OH (—▼—).....	110
Figura 55. Isotermas de sorção de nitrogênio (a) e a distribuição do tamanho de poro pelo método BJH (b) dos carbonos mesoporosos CMK-n (—■—), CMK-nAM (—●—), CMK-nCOOH (—▲—) e CMK-nOH (—▼—).....	112
Figura 56. Microscopias eletrônicas de transmissão dos carbonos mesoporosos CMK-3 (a) e CMK-3OH (b).	114
Figura 57. Microscopias eletrônicas de transmissão dos carbonos mesoporosos a) CMK-n e b) CMK-nOH.	115

Figura 58. Microscopias eletrônicas de varredura dos carbonos mesoporosos CMK-3 (a), CMK-3AM (b), CMK-3COOH (c) e CMK-3OH (d).	116
Figura 59. Microscopias eletrônicas de varredura dos carbonos CMK-n (a), CMK-nAM (b), CMK-nCOOH (c) e CMK-nOH (d).	117
Figura 60. Interação por ligação de hidrogênio entre os grupos silanóis da sílica e os fármacos ibuprofeno (a) e genfibrozila (b).	119
Figura 61. Perfis de liberação de ibuprofeno nos fluidos SBF (a) e SGF (b).	120
Figura 62. Perfis de liberação de genfibrozila em SBF a partir silicas SBA-15 (a) e SBA-16 (b).	121
Figura 63. Linearização das curvas de liberação das amostras: SBA-16-IBU (a), SBA-16-GEN (b) e SBA-15-GEN (c).	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores das razões molares de cada reagente usado nas sínteses das sílicas SBA-16.....	29
Tabela 2. Percentuais de carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S), índice de funcionalização (d) e razões C/N e C/S experimentais e calculados entre parênteses para as sílicas mesoporosas.....	53
Tabela 3. Percentuais de perda de massa (Δm), perda de massa total (ΔmT) e respectivos intervalos de temperatura (ΔT) para as sílicas mesoporosas obtidos por termogravimetria.	59
Tabela 4. Dados de RMN de ^{29}Si das sílica SBA-16N (N = A a E), com as porcentagens de Q^n , grau de condensação (GC) e conteúdo de grupos silanóis (GS), com ajuste do espectro real ao simulado (r^2).	63
Tabela 5. Dados estruturais das sílicas obtidos por espalhamento de raios X a baixo ângulo e por sorção de nitrogênio, como célula unitária (a_0), área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetro de poro BJH (D_{BJH}) e espessura da parede de poro usando D_{BJH} (E_{BJH}).	78
Tabela 6. Dados estruturais das sílicas SBA-16 obtidos por espalhamento raios X a baixo ângulo e por sorção de nitrogênio, como espaçamento d (d_{110}), célula unitária (a_0), área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetros de poro BJH (D_{BJH}) e NLDFT (D_{NLDFT}) e espessura da parede de poro usando D_{NLDFT} (E_p).	80
Tabela 7. Dados estruturais das sílicas SBA-16 obtidos por espalhamento raios X a baixo ângulo e por sorção de nitrogênio como célula unitária (a_0), área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetros de poro BJH (D_{BJH}) e NLDFT (D_{NLDFT}) e espessura da parede de poro usando D_{BJH} (E_{BJH}) e D_{NLDFT} (E_{NLDFT}).....	84

Tabela 8. Porcentagem das bandas D e G e as razões das intensidades (I_D/I_G) para os carbonos mesoporosos.	95
Tabela 9. Percentuais de carbono (C), oxigênio (O) e silício (Si) para os carbonos mesoporosos através da espectroscopia por energia dispersiva.	98
Tabela 10. Porcentagem de grupos funcionais presentes na superfície dos carbonos determinados pela decomposição dos espectros de XPS C1s e O1s.	102
Tabela 11. Dados estruturais dos carbonos mesoporosos obtidos por espalhamento de raios X a baixo ângulo e por sorção de nitrogênio, como célula unitária (a_0), área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetro de poro BJH (D_{BJH}) e espessura da parede (E_p).	112
Tabela 12. Quantidades de fármacos incorporados nas sílicas SBA-15 e SBA-16. ...	118
Tabela 13. Parâmetros cinéticos obtidos aplicando o modelo Ritger & Peppas nas liberações controladas de fármacos em SBA.	122

LISTA DE ABREVIATURAS

IUPAC	-	International Union of Pure and Applied Chemistry
MCM	-	Mobil Composition of Matter
MSU	-	Michigan State University Material
HMS	-	Hollow Mesoporous Silica Spheres
SBA	-	Santa Barbara Amorphous
CMK	-	Carbon Mesostructures from Kaist
PEO	-	Óxido de polietileno
PPO	-	Óxido de polipropileno
TEOS	-	Tetraetilortossilicato
TMOS	-	Tetrametilortossilicato
PMO	-	Periodic Mesoporous Organofunctionalized
OMC	-	Ordered Mesoporous Carbons
DQV	-	Deposição Química de Vapor
PEG	-	Polietilenoglicol
FDA	-	Food and Drug Administration
CTAB	-	Brometo de Cetiltrimetilamônio
Am	-	3-aminopropiltrimetoxissilano
Et	-	[3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxissilano
Gly	-	3-glicidoxipropiltrimetoxissilano
Mer	-	3-mercaptopropiltrimetoxissilano
THF	-	Tetraidrofurano

- SGF** - Simulated Gastric Fluid
- SBF** - Simulated Body Fluid
- SAXS** - Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo
- hkl** - Índices de Miller
- BET** - Brunauer-Emmet-Teller
- BJH** - Baret-Joyner-Halenda
- NLDFT** - Non-Local Density Functional Theory
- RMN** - Ressonância Magnética Nuclear
- XPS** - Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X
- EDS** - Espectroscopia de Energia Dispersiva
- MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MET** - Microscopia Eletrônica de Transmissão
- GC** - Grau de Condensação
- GS** - Grupos Silanóis
- Ar** - Aromático
- IBU** - Ibuprofeno
- GEN** - Genfibrozila

1. Introdução

1.1 Materiais Mesoestruturados

De acordo com a classificação da IUPAC [1], os conhecidos compostos ou materiais mesoporosos são definidos como tendo diâmetro de poros entre 2,0 e 50,0 nm. Recentemente, houve considerável desenvolvimento na preparação desses materiais com estrutura bem ordenadas, que têm auxiliado aos esforços da pesquisa em catálise [2], suporte catalítico [3], sorção [4], sensores [5], usos na medicina [6] e nanotecnologia [7], devido às altas áreas superficiais, grande volume de poros específicos e distribuições estreitas de diâmetro de poro [8]. Porém, as vantagens de estruturas mesoporosas não estão somente limitadas a tais aplicações. Esses materiais se destacam em pesquisas fundamentais, pois a ciência ainda inexplora parte das funções que podem estar localizadas em espaços bem estruturados, ou seja, nos poros [9].

Esses materiais altamente ordenados em mesoescala, com estrutura em duas e três dimensões, conduzem a morfologias externas bem definidas. Um aspecto de destaque é que os mesoporosos ordenados podem ser sintetizados através de uma variedade de procedimentos e por uma gama extensa de composições que usam vários tipos de surfatantes como agentes direcionadores. Além disso, os mecanismos de formação, embora ainda seja um assunto de discussão, são em princípio, compreendidos e a morfologia macroscópica assim como a orientação dos poros, pode ser controlada na maioria dos casos [10,11]. Dentre essa classe de materiais, os que mais despertam interesse são as sílicas MCM-41 [12], MCM-48 [13], MSU [14], HMS [15], FSM-16 [16], várias SBAs [17,18] e mais recentemente os carbonos mesoporosos denominados de CMK [19]. Entretanto, outros óxidos mesoporosos sintetizados são bastante conhecidos como, por exemplo, de titânio [20], de tungstênio [21], de zircônio [22] e de manganês [23]. Além disso, se destaca outra linha de materiais com características de mesoporosos que compreende as argilas, as quais são submetidas ao processo de pilarização [24].

Estes materiais, apesar da aparente diversidade entre eles, apresentam estruturas muito mais parecidas quando se consideram os sistemas de canais e cavidades. Desta forma, podem-se distinguir três grandes grupos: em primeiro lugar, as estruturas que contêm poros unidimensionais, as quais possuem um empacotamento hexagonal de poros longitudinais. Em segundo lugar, destacam as estruturas que possuem um sistema de poros tridimensionais, formados pelas interseções de poros longitudinais ao longo das três dimensões. Finalmente, destacam aquelas estruturas cujo sistema poroso está constituído essencialmente por cavidades pseudo-esféricas conectadas entre si, por diferentes configurações [25].

Por apresentarem grandes áreas superficiais e estrutura de poros uniforme, eles são bastante usados na obtenção de materiais híbridos inorgânicos-orgânicos, passando assim a terem propriedades químicas e físicas superiores aos componentes de partida [26]. A obtenção envolve processos de modificações químicas com o intuito de sintetizar materiais com novas características, unindo, em um só composto, propriedades provenientes de duas ou mais espécies distintas, para atender às mais variadas finalidades, não somente na área acadêmica, mas também em aplicações tecnológicas [27,28].

1.2 Sílicas Mesoporosas

Várias são as razões do estudo intenso sobre as sílicas mesoporosas, destacando a pluralidade de estruturas possíveis com flexibilidade da tetracoordenação dos átomos de silício, num controle preciso das reações de hidrólise-condensação, alta estabilidade térmica, a possibilidade de enxerto de várias funções orgânicas, além de ampla possibilidade de síntese de estruturas de arquiteturas complexas [29].

O surgimento das primeiras sílicas mesoporosas se deu em 1992 pelos pesquisadores da “Mobil Oil Company”, que desenvolveram os aluminossilicatos conhecidos como M41S. Os representantes mais bem conhecidos dessa classe incluem as sílicas: a) MCM (*Mobil Composition of Matter*)-41 com arranjo de mesoporos

hexagonais e grupo espacial $p6mm$, b) MCM-48 com arranjo de mesoporos cúbicos e grupo espacial $la3d$ e c) MCM-50 com estrutura lamelar e grupo espacial $p2$ [30-33], como mostra a Figura 1. Porém, independentemente dos pesquisadores da Mobil, pouco mais cedo através de outro método de preparação de material silícico mesoporoso foi desenvolvido pela intercalação de surfatantes entre as lamelas do polissilicato kanemita [34,35], cujos materiais foram então chamados de FSM. No entanto, este não é o mecanismo atual em que se utilizam direcionadores rígidos, mas sim, uma expansão das lamelas a partir do qual foi obtida estrutura em três dimensões como mostra a Figura 2.

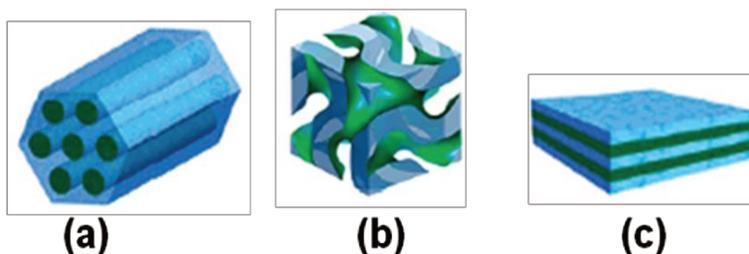


Figura 1. Estruturas das sílicas mesoporosas M41S: a) MCM-41 (2D, hexagonal, $p6mm$), b) MCM-48 (3D, cúbica, $la3d$) e c) MCM-50 (lamelar, $p2$).

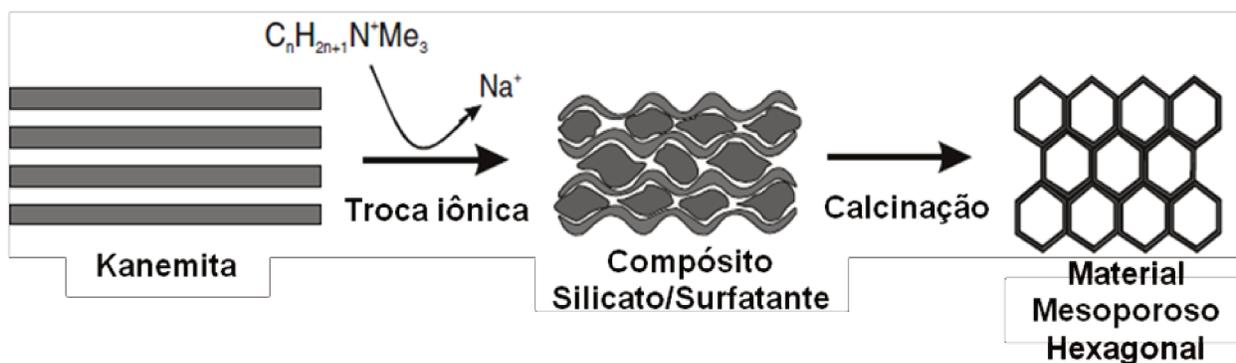


Figura 2. Esquema da síntese de material mesoporoso a partir do silicato lamelar Kanemita.

1.2.1 Surfatantes e agentes direcionadores

Nas sínteses de sílicas mesoestruturadas necessita-se de espécies denominadas surfatantes ou agentes direcionadores, que promovam a organização da estrutura. Os surfatantes são moléculas anfifílicas constituídas, simultaneamente, por partes hidrofílicas, ou polares, que possuem afinidade por solventes polares, como a água, e partes hidrofóbicas apolares ou lipofílicas. Moléculas anfifílicas possuem a tendência de migrarem para interfaces, para reduzir a tensão superficial e a energia livre da superfície [36,37].

As espécies anfifílicas são classificadas de acordo com a carga do grupo polar em surfatantes iônicos e não-iônicos. Os primeiros dissociam em solução aquosa em sua forma carregada e seu contra-íon e podem ainda ser classificados como aniônicos ou catiônicos [38]. Dentre os catiônicos, os mais utilizados como agentes direcionadores são os haletos de alquilamônio [39], enquanto os aniônicos possuem carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos como grupos polares são os mais utilizados nessa área [40]. Já para os não-iônicos os mais frequentes são os oligoméricos alquil-PEO (óxido de polietileno) e os copolímeros em bloco anfifílicos, que são amplamente utilizados na indústria devido as suas características atrativas como baixo preço, não-tóxico e biodegradabilidade [41,42].

Devido à natureza anfifílica das moléculas de surfatante, suas partes distintas interagem diferentemente com um solvente ou uma superfície polar ou ainda um solvente ou uma superfície apolar. Existem duas maneiras diferentes de conferir contatos intermoleculares favoráveis entre surfatantes e solventes/superfícies enquanto eliminam-se as interações desfavoráveis como auto-arranjo em solução e sorção em uma superfície ou interface. Estas conformações ocorrem no intuito de minimizar interações desfavoráveis e, desta maneira, moléculas anfifílicas agregam-se espontaneamente em solução e formam diferentes estruturas ou agregados. As cadeias apolares arranjam-se de tal maneira que ocorra o mínimo contato possível com o solvente polar. Dessa forma, a estrutura mais simples, que se forma em concentrações baixas de moléculas anfifílicas é a micela [43].

Outra família de agentes direcionadores que são de grande importância na química de superfície, bem como na produção de materiais mesoporosos, são os copolímeros anfifílicos não-iônicos poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) – (PEO-PPO-PEO), comercialmente conhecidos como plurônicos. Os polímeros anfifílicos mostram muitas similaridades com surfatantes em solução, situação em que o bloco hidrofílico PEO e o bloco mais hidrofóbico PPO promovem a anfifilicidade [44]. Nas micelas formadas por plurônicos a parte interna consiste de cadeias PPO e uma externa com cadeias PEO. Além disso, a formação de micelas em solução é fortemente dependente da composição da razão PPO/PEO e da temperatura, podendo ser esféricas ou alongadas. Os plurônicos com grande domínio hidrofóbico formam micelas em mais baixas concentrações do que quando com domínio hidrofílico. Porém, alguns plurônicos com cadeias PEO curtas não formam todos os tipos de micelas em toda concentração, por exemplo, estruturas de cristal líquido lamelar e hexagonal podem ser formadas em concentrações altas [45].

1.2.2 Principais sínteses das sílicas mesoporosas

O primeiro passo na preparação de uma sílica mesoporosa através do processo sol-gel, consiste na formação de uma combinação híbrida com uma estrutura periódica na qual as micelas do surfatante são envoltas por uma estrutura de sílica policondensada. Em uma investigação mais profunda no processo de formação são idealizados dois diferentes mecanismos. Por um lado, mecanismos através de cristais líquidos, cuja concentração do surfatante é tão elevada que, nas condições prevalentes de temperatura e pH, uma fase de cristal líquida liotrópica é formada sem a necessidade da presença de precursores inorgânicos como tetraetilortossilicato (TEOS) ou tetrametilortossilicato (TMOS). Por outro lado, é possível também que a formação dessa fase seja formada em baixas concentrações de moléculas de surfatantes, por exemplo, quando há auto-organização cooperativa do agente direcionador e as espécies inorgânicas adicionadas, conforme mostra a Figura 3.

Nesse caso pode desenvolver um cristal líquido com arranjo hexagonal, cúbico ou lamelar [34,46].

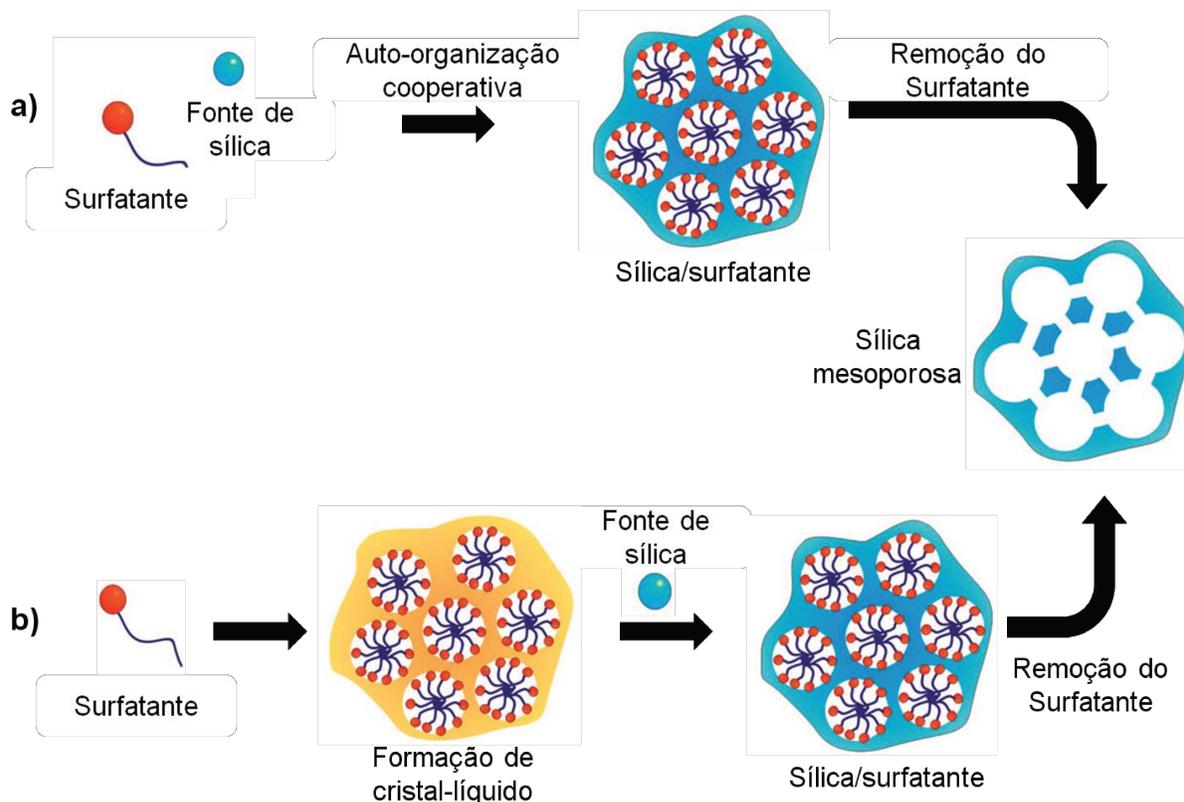


Figura 3. Formação de sílicas mesoporosas por agentes direcionadores (surfatantes) através de a) auto-organização cooperativa e b) mecanismo através de cristais líquidos.

Uma condição fundamental para este método é que uma interação atrativa entre o direcionador e a sílica precursora seja produzida para assegurar inclusão do direcionador sem separação de fase, sendo que diferentes interações podem ocorrer. Estas interações são classificadas [32,47] das seguintes formas: se a reação acontece sob condições básicas para formar espécies de sílica presentes como ânions e os surfatantes catiônicos são também usados como agentes direcionadores, conduz a $S^+ I^-$, sendo S o surfatante e I as espécies inorgânicas. A preparação também pode

acontecer sob condições ácidas em pH próximo a 2, resultando em espécies de sílica carregadas positivamente. Para produzir interação com um surfatante catiônico é necessário um íon mediador X^- , conduzindo a $S^+X^-I^+$. Reciprocamente, quando o surfactante é carregado negativamente e a reação ocorre em meio básico, é necessário adicionar novamente um íon mediador M^+ para assegurar a interação entre as espécies carregadas negativamente em $S^-M^+I^-$ e em alguns casos íons mediadores não são requeridos em meio ácido, conduzindo a S^-I^+ . Assim, as interações que dominam são de naturezas eletrostáticas. Além disso, ainda é possível que interações sejam mediadas por ligações de hidrogênio. Neste caso quando surfactantes não-iônicos são usados, S^0 , e as espécies de sílica estão sem cargas conduz a S^0I^0 e ainda podem estar presentes pares de íons $S^0(XI)^0$. Estes diferentes tipos de interações estão representados na Figura 4.

Outro método de síntese não menos importante é o realizado em condição hidrotérmica, no qual o típico processo sol-gel está envolvido. O procedimento geral inclui várias etapas, iniciando com uma solução homogênea obtida com dissolução do surfatante em água. Uma fonte de sílica é então adicionada à solução que sofre hidrólise catalisada por um ácido ou uma base e transforma-se para um “sol” de oligômeros de sílica. Como resultado da interação entre oligômeros e micelas de surfactantes, uma organização cooperativa e agregação resultam na precipitação de um gel. Durante esse passo, ocorre separação de microfase e condensação contínua de oligômeros de sílica. A subsequente polimerização e reorganização ainda contribuem para formar uma mesoestrutura ordenada. O tratamento hidrotérmico é então realizado para induzir a completa condensação e polimerização, melhorando assim a organização. O produto resultante é resfriado à temperatura ambiente, filtrado, lavado e seco. A sílica mesoporosa é finalmente obtida após a remoção do surfatante [48]. As sílicas mesoestruturadas são geralmente sintetizadas sob condição ácida ou básica, uma vez que condições neutras são inadequadas para obter materiais mesoestruturados, isso porque a taxa de polimerização e ligação cruzada de silicatos é muito rápida em pH de 6,0 a 8,5 para controlar a automontagem no surfatante [49].

O tratamento hidrotérmico é um dos mais eficientes métodos para melhorar a regularidade dos produtos mesoporosos. Isso porque após reação em solução, eles são submetidos à reorganização, crescimento e cristalização. A temperatura de tratamento é relativamente baixa, entre 350 e 420 K, uma vez que altas temperaturas podem resultar na degradação da ordenação e decomposição do surfatante, podendo assim direcionar a formação de materiais microporosos [50,51].

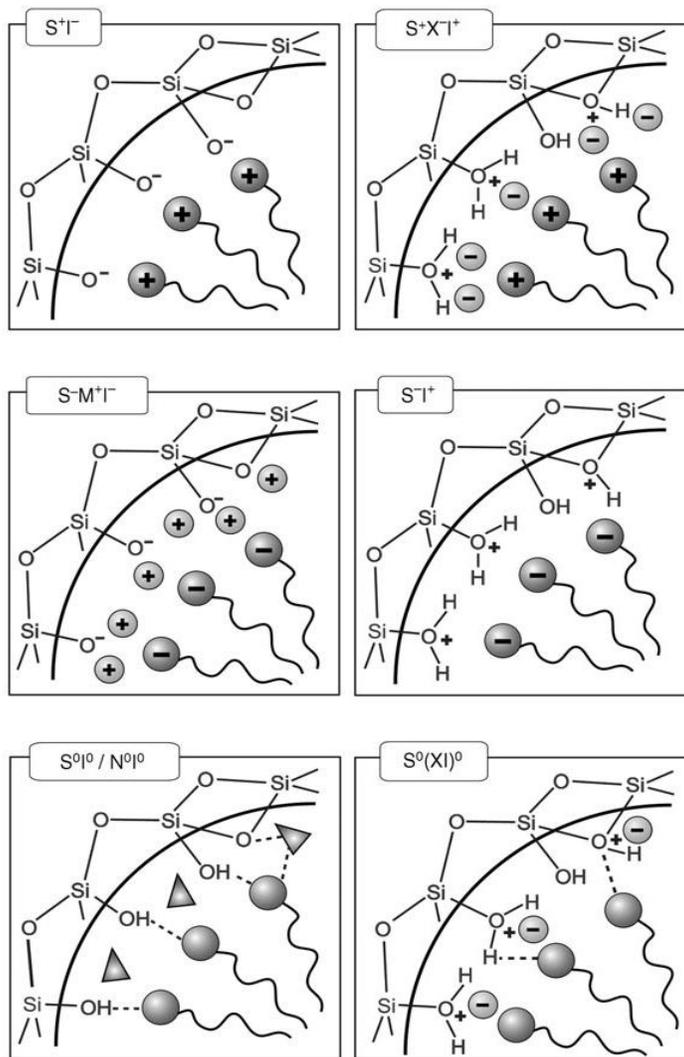


Figura 4. Interações entre espécies inorgânicas e o surfatante considerando os possíveis caminhos em meio ácido, básico ou neutro. Eletrostático: S^+I^- , $S^+X^+I^-$, $S^-M^+I^-$, S^+I^- ; ligação de hidrogênio: S^0I^0/N^0I^0 , $S^0(XI)^0$.

Conforme exposto, observa-se que diferentes mecanismos são propostos devido às variadas possibilidades de condições que podem ser empregadas nos procedimentos de síntese desses materiais. A força motriz na formação desses materiais provém não somente da presença de surfatante e de fonte de silício, mas também de outros fatores como pH do meio, temperatura, presença de ânions ou metais, concentração de componentes, entre outros [52]. Por essa razão, o conhecimento dos métodos de síntese e os parâmetros que influenciam a formação do material final permitiram o controle das propriedades estruturais do material obtido, assim como do tamanho dos poros e da morfologia. Assim, basicamente a síntese de sílicas mesoporosas e seu controle podem ser limitados à alteração da combinação do tipo surfatante escolhido, ao mecanismo de síntese específica e a interação da fonte de sílica com as moléculas de surfatantes [53,54].

1.2.3 Sílicas organofuncionalizadas

Não menos importante e com grande participação na literatura, a síntese de sílicas organofuncionalizadas, é particularmente atrativa do ponto de vista científico e funcional, pois a possibilidade de combinação da enorme quantidade de grupos funcionais da química orgânica com as vantagens da estabilidade térmica e resistência das sílicas mesoporosas, enriquecem as propriedades químicas e físicas desses materiais. A combinação adequada de ambos os componentes, inorgânico e orgânico constitui uma alternativa para produção de novos materiais multifuncionais com uma larga faixa de aplicações. Além disso, esses materiais também conhecidos como híbridos inorgânico-orgânicos, geralmente apresentam propriedades complementares e superiores às sílicas puras [26,55].

Na obtenção de sílicas mesoporosas organicamente funcionalizadas três rotas são possíveis: 1) a pós-síntese consiste na modificação subsequente da superfície das paredes dos poros através da ligação covalente entre grupos orgânicos e a estrutura inorgânica, após a síntese da mesma, 2) na co-condensação ocorre simultaneamente a

organofuncionalização da sílica através de organossilanos, ou seja, acontece a incorporação direta de grupos orgânicos durante a síntese da mesoestrutura [56] e 3) incorporação de grupos orgânicos como pontes diretamente e especificamente nas paredes dos poros através do uso de organossilanos bissililados como fonte precursora de silício, conhecida como organossilica mesoporosa periódica (PMO) [57,58]. Estas três diferentes formas de organofuncionalização estão mostradas na Figura 5.

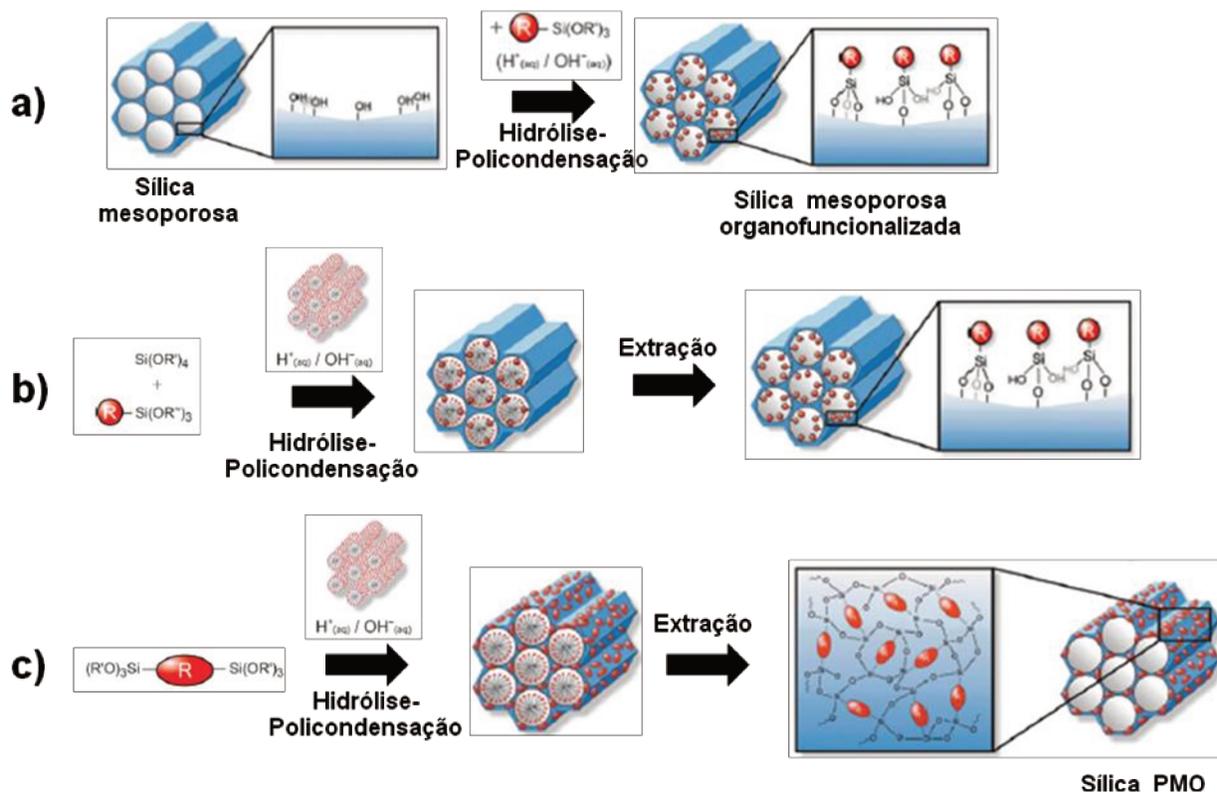


Figura 5. Obtenção de sílicas organofuncionalizadas pelas rotas: a) pós-síntese, b) co-condensação e c) síntese direta usando um organo-precursor bissililado.

1.3 Carbonos Mesoporosos

Os carbonos mesoestruturados ordenados, OMC (Ordered Mesoporous Carbons) apresentam notáveis propriedades como alta área superficial, grandes

volumes de poros, quimicamente inertes e boa estabilidade mecânica. Essa classe de materiais [59] foi relatada primeiramente em 1999, quando foi utilizada uma rota sintética a partir de sílicas mesoporosas como direcionadores rígidos (hard templates), através do processo “nanocasting” [60].

Mais recentemente uma série de OMC conhecidos como CMK (Carbon Mesostructures from Kaist) são relatados pelo mesmo grupo, incluindo CMK-3 [61-63], CMK-5 [64,65], CMK-1 [66-68] e CMK-4 [69]. Sendo que as primeiras sínteses desse novo tipo de material mesoestruturado foram relatadas para os carbonos mesoporosos ordenados, CMK-1 e CMK-3, de estrutura cúbica e hexagonal, por carbonização da sacarose dentro dos poros das sílicas mesoporosas MCM-48 cúbica e SBA-15 hexagonal [60], respectivamente, como mostra a Figura 6.

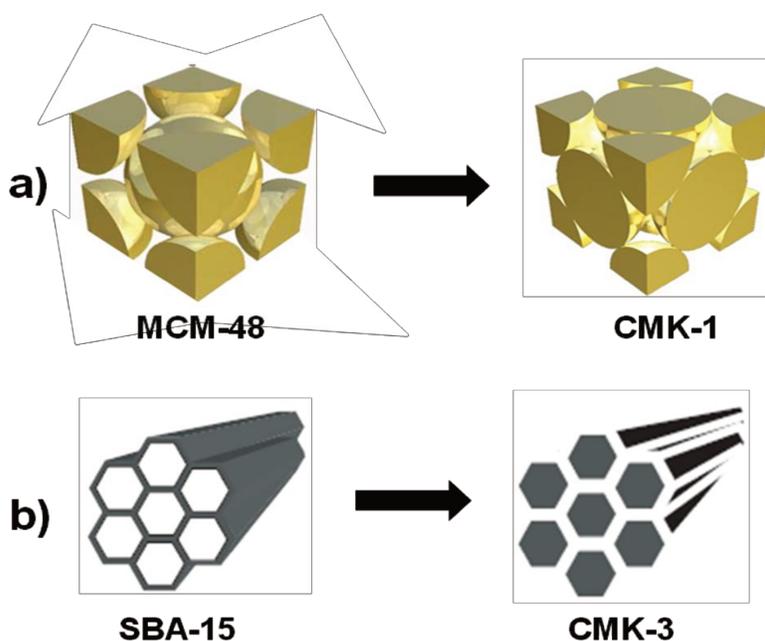


Figura 6. Carbonos mesoporosos: a) CMK-1 a partir da sílica mesoporosa MCM-48 e b) CMK-3 a partir de SBA-15.

O fator chave do método “nanocasting” é aumentar o carregamento dos precursores nos canais do direcionador rígido. Isso porque durante o processo de impregnação, os precursores tendem a ser sorvidos apenas na superfície externa do

direcionador, conseqüentemente, o completo preenchimento dos canais mesoporosos fica bastante dificultado. Além disso, a força motriz para promover a circulação dos precursores nos mesoporos é o efeito capilar e uma fraca interação entre as paredes do direcionador e os precursores pode diminuir a função capilar e fazer com que os precursores permaneçam fora dos mesoporos e/ou bloqueiam os canais [70].

Em termos de características é esperado que os carbonos mesoporosos devessem exibir grandes diferenças nas propriedades físico-químicas, dependendo do detalhe da estrutura. Porém, relatos na formação de réplicas de carbono a partir de materiais mesoporosos tridimensionais como, por exemplo, SBA-16, são raros e permanece mal compreendida. Isto porque em grande parte as aberturas pequenas dos poros da sílica fazem com que o acesso da fonte de carbono seja dificultado, para formar pontes rígidas de carbono, entre nanopartículas de carbono preparado nos poros da sílica. Embora a réplica de carbono a partir de sílica mesoporosa com tamanho de poro pequeno tenha sido previamente relatada, ainda existem muitos fatores que necessitam ser explorados, para avançar no entendimento do mecanismo de formação [71,72].

Os carbonos mesoporosos ordenados podem ser obtidos com várias estruturas assim como as cúbicas $Ia3d$, $Fm3m$, $Im3m$ e as forma hexagonal $P6mm$. SBA-15 com estrutura hexagonal ($p6mm$) usada como direcionador rígido pode originar CMK-3 ($p6mm$) em estrutura tipo bastões e CMK-5 ($p6mm$) em estrutura tipo tubos. O CMK-3 com mesoestrutura na forma de bastões é sintetizado por um preenchimento completo dos canais da SBA-15, enquanto CMK-5 com mesoestrutura na forma de tubos é resultado de um preenchimento incompleto dos canais da SBA-15, que após a dissolução da sílica origina nanotubos interconectados. Desta forma, a síntese de carbono mesoporoso pode ser controlada para produzir ambos os tipos de estrutura, dependendo das condições de síntese [73].

A síntese de carbonos a partir de sílicas mesoestruturadas como direcionador rígido envolve basicamente três passos: a) preenchimento total ou parcial dos poros da sílica com uma fonte de carbono por infiltração ou por deposição química de vapor, b) carbonização do carbono precursor dentro dos poros da sílica, geralmente abaixo de

1300 K e c) remoção da sílica do compósito carbono-sílica por um ácido ou por uma base [74,75].

A síntese de carbonos mesoporosos por “nanocasting” utilizando sacarose como fonte de carbono é provavelmente o mais bem sucedido exemplo de eficiência na preparação desses materiais. Isso pode ser explicado por dois aspectos muito importantes, por um lado, o precursor de carbono como a sacarose, é composto de cadeia polimérica, que são bastante semelhantes a um surfatante e por outro lado, os grupos –OH na sacarose são necessários e úteis. Esse comportamento é favorecido pelo fato da fonte de carbono ser receptora e poder facilmente gerar ligações de hidrogênio entre a sacarose e os grupos –OH da sílica. Conseqüentemente, o precursor de carbono entra nos mesoporos sem muita dificuldade. Outro aspecto é que os grupos –OH são meios essenciais para a migração da sacarose nos mesoporos, ou seja, os precursores se movimentam pelos canais mesoporosos com a ajuda dos grupos silanóis, para alcançar o preenchimento completo. No entanto, não é fácil encontrar um precursor de carbono com abundância de grupos –OH para outras composições, além de carbono. Portanto, é possível supor que quanto mais grupos silanóis nas paredes dos poros da sílica mais eficientes serão as interações entre a sílica e o precursor [70,76,77]. Um esquema ilustrativo da obtenção de carbonos mesoporosos usando sílicas mesoporosas como direcionadores rígidos é mostrado da Figura 7.

Outro fator para que se possa obter êxito na síntese desses materiais utilizando direcionadores rígidos é a combinação perfeita entre a fonte de carbono e molde a ser usado. Várias fontes de carbonos podem ser usadas [78-82], mas nem todas conduzem a carbonos ordenados e com textura de poros bem definidos. Foram obtidas com sucesso as estruturas de carbonos mesoporos sintetizados com sacarose, álcool furfurílico e acenafteno como fonte de carbono [83], usando SBA-16 com estrutura cúbica $Im3m$ como molde. Os resultados mostraram que ao contrário da preparação de carbono a partir de SBA-15 usando sacarose, a impregnação da sílica SBA-16 não produziu carbono mesoporoso com estrutura cúbica $Im3m$. Porém, quando usado álcool furfurílico e acenafteno foi possível obter carbono com estrutura cúbica.

Particularmente, o uso de álcool furfurílico como precursor foi possível controlar o grau de preenchimento dos mesoporos e conseqüentemente, sintetizar carbono com poros ocios e totalmente preenchidos como foi feito no caso dos poros da SBA-15. No caso de acenafteno apenas mesoestrutura com preenchimento completo foi formado e com um grau muito maior de grafitização. Assim, os últimos precursores de carbonos foram mais adequados do que a sacarose para a formação de pontes de carbonos interligados rigidamente através da estreita abertura dos poros da sílica mesoporosa SBA-16. No entanto, através da seleção de um bom direcionador rígido e da fonte de carbono, a estrutura e propriedades dos carbonos mesoporosos podem ser ajustadas para a obtenção de diferentes estruturas mesoporosas com microporosidade e interconectividade.

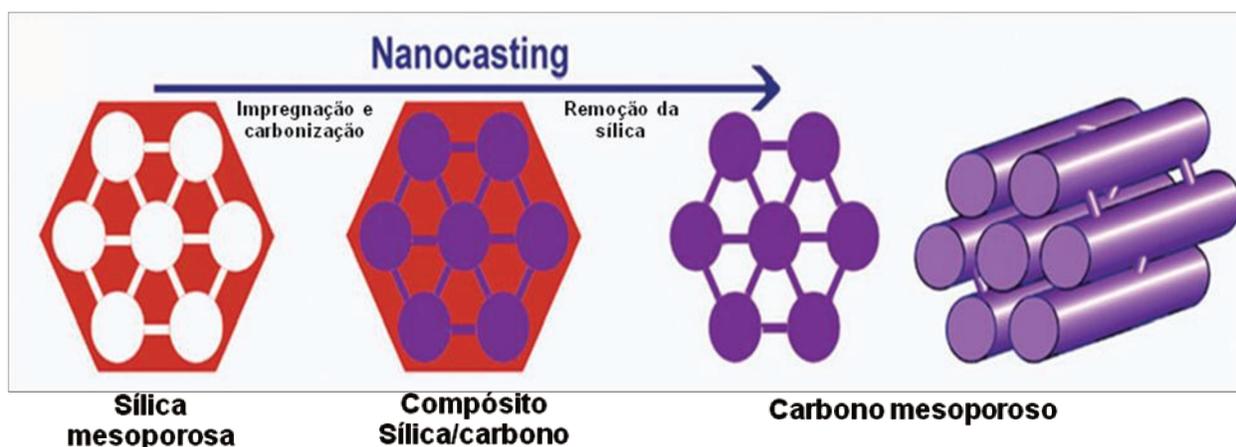


Figura 7. Esquema de síntese de carbonos mesoporosos a partir de sílicas mesoporosas hexagonais como direcionadores rígidos.

Apesar do sucesso comprovado ao longo dos anos, o método de impregnação em fase líquida exposto até agora ainda sofre críticas por alguns grupos de pesquisas, sobretudo, devido ao longo tempo que envolve repetidas impregnações e polimerizações para se obter carbonos mesoestruturados. Por outro lado, a polimerização e pirólise de precursores de carbono durante a carbonização a altas

temperaturas, muitas vezes ocorre a liberação de grande quantidade de pequenas moléculas, como água, o que pode destruir a estrutura porosa dos moldes, causando um efeito negativo sobre a formação de uma estrutura altamente ordenada do carbono. Dessa forma, o método de deposição química de vapor (DQV) tem apresentado vantagens com relação ao de impregnação em fase líquida, tal como maior grau de infiltração de poros, fácil controle sobre a quantidade de carbono pirolítico depositado nos poros do molde, além de evitar a formação de microporosidade excessiva. Além disso, apresentam uma estreita faixa de distribuição e uniforme tamanho de poros [84].

Quando foi usado 2,5 % de propileno [85] como fonte de carbono e o método DQV para realizar a infiltração em MCM-48 a 1050 K obteve carbonos mesoporos com espalhamento de raios X semelhante aos do CMK-1. Utilizando ferroceno como fonte de carbono e a técnica de DQV como método de preparação, foi possível preparar carbono mesoporoso hexagonal na forma de nanotubos [86], com espessura dos tubos variando de 0,8 a 2,6 nm em consequência do tempo de DQV ter variado de 20 a 120 min. Como resultado a área superficial BET variou de 1044 a 2449 m² g⁻¹. Posteriormente, foram também preparados carbonos hexagonais, porém, com forma de esferas e com área superficial de aproximadamente 1450 m² g⁻¹ [87]. No entanto, foi também relatada a síntese de carbono mesoporoso na forma esférica [88] a partir de SBA-15, porém nesse caso tendo o estireno como fonte de carbono.

A obtenção de carbonos mesoporosos utilizando direcionadores rígidos como moldes, não sendo a única maneira de preparar esses materiais, paralelamente têm-se usado outra metodologia de síntese mais adequada e simples. Neste caso, agentes direcionadores orgânicos têm função de agentes estruturantes para sílicas mesoporosas, assim como fonte precursora para a síntese de carbonos. Esse método envolve um auto-arranjo cooperativo do surfatante, por exemplo, copolímeros em blocos, com um precursor de carbono como resina fenólica. Em analogia à síntese de sílicas mesoporosas, o auto-arranjo de surfatante dirige a polimerização e a organização do precursor de carbono, conduzindo à formação de nanocompósitos mesoestruturados polímero-surfatante [89].

Há quatro requisitos essenciais para o sucesso da síntese de carbonos mesoporosos utilizando surfatantes: a) a capacidade dos componentes precursores de auto-organizarem em nanoestruturas micelares, b) a presença de pelo menos um formador de poros e de pelo menos uma fonte de carbono, c) a estabilidade do componente de formação de poros, para que possa suportar a temperatura necessária de cura do precursor de carbono, mas que também possa ser facilmente decomposto com o restante de carbono durante a carbonização e d) a capacidade do precursor de carbono em formar um material polimérico altamente reticulado que possa manter sua nanoestrutura durante a decomposição ou extração do conteúdo de carbono [90].

O primeiro trabalho sobre a síntese de carbono mesoporoso altamente ordenado usando surfatantes foi publicado em 2004 [91]. Desde então este método de síntese tem crescido, sobretudo utilizando copolímeros em bloco. Assim, pela primeira vez foram sintetizados carbonos mesoporosos com poros ultra-largos usando copolímero dibloco (PEO₁₂₅-*b*-PS₂₃₀) como agente direcionador e homopoliestireno de baixa massa molar como espaçador de poros [92], resultando assim, em materiais com diâmetro de poros variando de 22,9 a 37,4 nm.

1.4 Liberação Controlada de Fármacos

Nas últimas três décadas tem sido rápido o crescimento na área de liberação de drogas, sobretudo na busca de novos sistemas que liberam de forma controlada. Com esse intuito, materiais sintéticos e naturais têm sido testados e propostos como tais e muitos esforços são feitos para sintetizar materiais com propriedades biológicas, tecnológicas e mecânicas para diversas aplicações desses sistemas. Sistemas de liberação controlada de drogas são sistemas capazes de liberar um agente bioativo em um local e com taxa específica. A principal característica desses sistemas é facilitar a dosagem e duração do efeito da droga, minimizar os danos aos pacientes e melhorar a saúde, bem como, permitem a redução de frequência de dose [93].

As formas farmacêuticas de liberação controlada, com efeito prolongado, requerem administrações menos frequente do medicamento em relação às formas convencionais, nas quais a concentração do fármaco apresenta um aumento na corrente sanguínea, atinge um pico máximo e então declina, como pode ser observado na Figura 8.

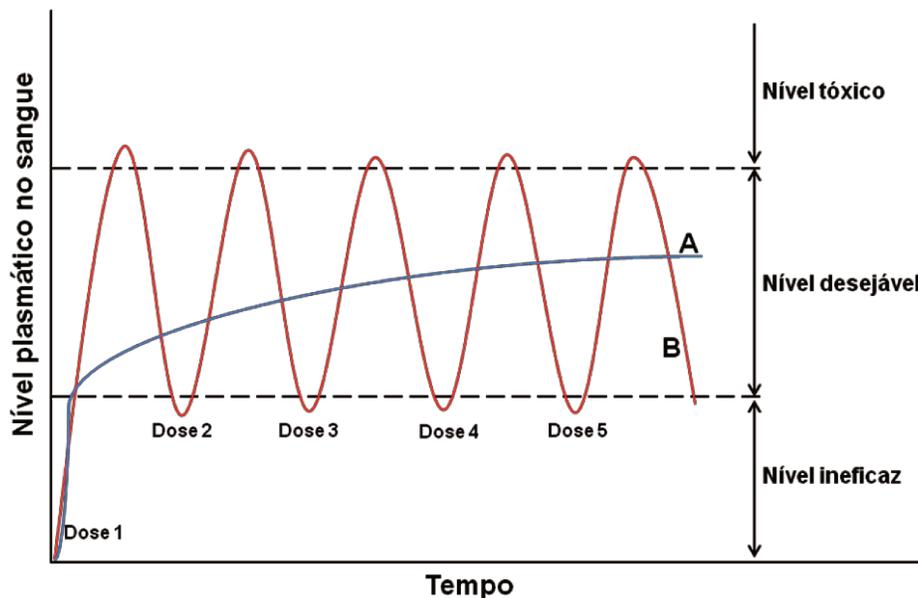


Figura 8. Perfis de liberação de fármacos em função do tempo através de (A) liberação controlada e (B) pelo método convencional.

Desde que cada fármaco possua uma faixa de ação terapêutica acima da qual ele é tóxico e abaixo da qual ele é ineficaz, os níveis plasmáticos são dependentes das dosagens administradas, isso se torna mais crítico se a dose efetiva estiver próxima à dose tóxica. Dessa forma, reside uma das grandes vantagens dos sistemas de liberação controlada sobre os métodos convencionais, com a manutenção da concentração terapêuticamente efetiva de fármacos no sistema circulatório por um extenso período de tempo, as quais são listadas a seguir [94]:

- i. Maior eficiência terapêutica, com liberação progressiva e controlada;

- ii. Impede níveis tóxicos e efeitos colaterais locais e sistêmicos;
- iii. Evita subníveis terapêuticos;
- iv. Aumenta contrações plasmáticas de princípios ativos de meia-vida plasmática relativamente curta;
- v. Diminuição do número de administração diária;
- vi. Possibilidade de direcionamento a alvos específicos.

Um importante pré-requisito para planejar um eficiente sistema de distribuição de drogas é a habilidade para transportar uma molécula “convidada” ao lugar designado e liberar a carga de maneira controlada. Liberação pré-matura é um problema desafiador para as pesquisas, pois é preciso que as moléculas não sejam liberadas até atingir o local desejado [95]. Para tentar minimizar esses problemas têm-se procurado materiais com novas funcionalidades, como exemplo as sílicas mesoporosas, as quais passam a oferecer várias características importantes:

- i. *Ordenada rede de poros*, que é muito homogênea em tamanho e permite o bom controle de carga de fármaco e a cinética de liberação;
- ii. *Grande volume de poros homogêneos*, que permite a sorção de uma maior quantidade de fármaco;
- iii. *Alta área superficial*, que também implica em uma alta sorção de fármaco;
- iv. *Superfície contendo grupos hidroxilas*, que podem ser funcionalizadas para permitir maior controle sobre o carregamento e liberação do fármaco [96].

Entre as propriedades texturais citadas acima, o tamanho de poro desses materiais tem que ser bastante considerado, pois a incorporação de fármacos é geralmente realizada por imersão da matriz em uma solução de fármaco altamente concentrada. Como o processo é por sorção, o tamanho de poro desses materiais determinam o tamanho das moléculas de fármacos que podem ser sorvidas nos mesoporos. Assim a sorção de fármacos é governada pela seletividade do tamanho de poro. Comumente, diâmetro de poro ligeiramente maior que a molécula de fármaco é suficiente para permitir a sorção dentro dos poros. Porém, a área superficial torna-se o fator mais determinante para a quantidade de fármaco sorvido. Em termos gerais, é

conveniente para “hospedar” grandes quantidades de fármacos ou, pelo menos, ter a escolha de incorporação de doses altas ou baixas dessas moléculas.

Como exposto acima, a área superficial e tamanho de poro são fatores críticos para a sorção e liberação de fármacos em materiais mesoporosos. A superfície mais externa dos mesoporosos compostos por grupos silanóis é responsável pela interação com o fármaco carregado. A interação fármaco-mesoporo é um fenômeno de superfície, no entanto, fracas interações fármaco-fármaco podem resultar em menores condições de carregamento, podendo conduzir ao enchimento dos poros. Neste caso, o volume de poro é um fator chave na determinação da quantidade de fármaco sorvido [97].

Além da área superficial, tamanho e volume de poro, outro fator chave no desenvolvimento de sistemas de liberação de fármacos baseados em sílicas mesoporosas é a modificação ou funcionalização através de grupos orgânicos [98,99]. Este processo oferece inúmeras possibilidades para controle de sorção e liberação de fármacos, uma vez que as sílicas mesoporosas apresentam elevada densidade de grupos silanóis, que podem ser utilizados para obter superfícies funcionalizadas para ancoramento de silanos orgânicos.

A funcionalização das paredes da sílica pode ser necessária por diferentes razões. Em alguns casos, existem certos fármacos com certo caráter hidrofóbico que não tem qualquer tendência em penetrar nos poros hidrofílicos das sílicas. Assim, a funcionalização com grupos funcionais hidrofóbicos é, portanto, uma boa alternativa para promover o carregamento de diferentes fármacos hidrofóbicos. Esta estratégia também é utilizada para retardar a cinética de liberação de certos fármacos dos canais mesoporosos para o meio aquoso, devido à diminuição do grau de molhabilidade da superfície do material. Por outro lado, há situações em que a molécula de fármaco pode ser confinada nos canais mesoporosos, conseguindo alto carregamento e baixa cinética de liberação quando as paredes da sílica são funcionalizadas com diferentes grupos funcionais. Entre os grupos funcionais existentes, os grupos amino são bastante empregados, uma vez que melhora a interação fármaco-sílica quando os fármacos

contêm grupos carboxilatos e fosfonados, isto é, grupos funcionais que são facilmente atraídos por grupos amino (-NH₂).

Dessa forma, a organofuncionalização conduz a maiores quantidades de fármacos carregados, redução do efeito “burst” (rápida liberação do fármaco em baixo intervalo de tempo) e melhora o controle sobre liberações subsequentes. Estes ganhos devem-se, sobretudo à forte interação atrativa iônica comparada as fracas interações de ligação por hidrogênio entre os grupos silanóis que cobrem as paredes da sílica e grupos carboxilatos e fosfonados [100].

1.4.1 Cinética de liberação

O perfil de liberação de fármacos é muito importante na concepção de um sistema de liberação, uma vez que entender o processo de liberação ajuda a prover o mecanismo do mesmo, de modo a aperfeiçoar a cinética de liberação. Acredita-se geralmente que o processo de liberação pode ser dividido em quatro etapas consecutivas: a) embebição do meio liberante conduzido por pressão osmótica resultante da diferença de concentração, b) diluição do fármaco, c) difusão do fármaco através da matriz devido à diferença de concentração e d) transporte por difusão e convecção do fármaco dentro do meio de liberação. Nesse processo uma ou mais destas etapas pode controlar o processo de liberação. No entanto, para muitos sistemas de liberação de fármacos, o processo pode ser modelado pela equação clássica de difusão de Fick ou por expressões simplificadas de Higuchi [101].

Higuchi foi o primeiro a obter uma equação para descrever a cinética de liberação de um fármaco a partir de uma matriz sólida insolúvel como sendo a raiz quadrada de um processo dependente do tempo com base na difusão Fickiana, como mostra a equação 1:

$$Q_t = K_H t^{1/2} \quad (1)$$

sendo, Q_t a quantidade total de fármaco liberado em um tempo t e K_H a constante da taxa de liberação do modelo de Higuchi,

Sendo a constante K_H dada por:

$$K_H = [2DS\varepsilon(A-0,5\varepsilon)]^{1/2} \quad (2)$$

onde, D o coeficiente de difusão, S a solubilidade do fármaco no meio, ε a porosidade da matriz e A a quantidade de fármaco presente na matriz.

No entanto, a aplicação deste modelo requer algumas considerações: a concentração inicial do fármaco no sistema deve ser maior que sua solubilidade no meio, a análise matemática é baseada em difusão unidimensional, a dissolução da matriz é desprezível, o coeficiente de liberação do fármaco é constante e é válida somente para os 60 % de liberação.

Uma equação mais compreensiva para descrever a cinética de liberação de fármaco de matrizes sólidas é geralmente explicada usando o modelo Kitger-Peppas [102]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K t^n \quad (3)$$

sendo M_t a quantidade cumulativa de fármaco liberada no tempo t e M_∞ a quantidade cumulativa de fármaco liberada no infinito, K a constante de proporcionalidade que incorpora características da rede macromolecular e da droga e o expoente n é usado para obter informações sobre o mecanismo de liberação.

O valor de n indica o mecanismo que controla a liberação do fármaco que pode ser dividido em três tipos:

a) Difusão Fickiana:

a.1) Caso I – A difusão é mais lenta que o tempo de acomodação das cadeias, sendo este o tempo necessário para a máxima expansão até atingir o equilíbrio solução-gel. Neste caso, a difusão é o fator principal na transferência de massa.

a.2) Caso II – A difusão é mais rápida que o tempo de relaxação das cadeias poliméricas. Neste caso, o tempo é o fator principal.

b) Difusão não Fickiana ou anômala – Nenhum dos fatores predomina, sendo a difusão e o tempo de relaxação comparáveis.

Para sistemas que obedecem a lei de Fick é obtido um valor de n igual a 0,5. Um valor de n entre 0,5 e 1,0 descreve a difusão anômala. Quando $n = 1,0$ corresponde ao Caso II, no qual a liberação de fármaco segue uma cinética de ordem zero.

Os parâmetros da equação 3 podem ser obtidos a partir da equação 4:

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \ln K + n \ln t \quad (4)$$

Semelhante ao modelo de Higuchi, esse modelo só é válido para os primeiros 60 % de fármaco liberado a partir da matriz. O expoente difusional, n , especifica o mecanismo de liberação e esta equação pode ser usada para analisar liberação de fármacos em dispositivos de diferentes geometrias, como filmes, cilindros, esferas, discos (tabletes) e microesferas polidispersas [103].

Em geral, no caso em que a liberação é governada pela difusão do fármaco através da matriz, a liberação segue a relação convencional de Higuchi ($n = 0,5$). Muitos dos trabalhos em cinética de liberação de fármacos de matrizes mesoporosas são frequentemente descrita usando a relação de Higuchi e mostra duas etapas de liberação, uma rápida seguida por uma liberação lenta. Isto pode ser atribuído ao aprisionamento físico ou químico do fármaco [104].

1.4.2 Biocompatibilidade e biodegradabilidade

Biocompatibilidade e biodegradabilidade são os requisitos fundamentais para um sistema de liberação de drogas. No caso de ingestão oral, os sistemas de liberação de drogas tornam-se expostos ao ambiente fisiológico que não requer toxicidade e no

caso de implante, estes sistemas têm que ser considerados como biomateriais, isto é, materiais estranhos que se tornam parte do corpo temporária ou permanentemente para restaurar, aumentar ou substituir as funções naturais dos tecidos vivos ou órgãos. Vários estudos relataram que as sílicas são biocompatíveis, o que significa que eles têm a capacidade de interagir com substâncias sem provocar respostas fisiológicas indesejáveis e que se degradam no corpo após certo período de tempo [105-107]. No entanto, tem-se que ter em mente que a biocompatibilidade e toxicidade de um material depende de vários parâmetros, como local de liberação, tamanho e forma do material, assim como a superfície química. Isso porque em contato com fluidos corporais, sílica mesoporosa (SiO_2) degrada lentamente a ácido ortossilícico [$\text{Si}(\text{OH})_4$], que entra na corrente sanguínea ou no sistema linfático e é excretada pelos rins. O ácido ortossilícico é a forma mais natural de silício e é também a única forma que pode ser absorvido pelo organismo humano, porém é citotóxico em concentrações elevadas, o que dificilmente ocorre, uma vez que a eliminação de $\text{Si}(\text{OH})_4$ pelo corpo é suficientemente rápida para não induzir efeitos tóxicos [108].

O tamanho de partícula é considerado como sendo uma das propriedades mais importantes de nanomateriais. Dessa forma, duas hipóteses distintas são consideradas sobre o efeito do tamanho na biocompatibilidade. Uma hipótese considera que o tamanho de partícula é o parâmetro mais importante para mediação de biocompatibilidade de nanomateriais, e a outra propõe uma conclusão oposta, que o tamanho de partícula tem influencia significativa. Seguindo esta linha, foi observado uma absorção celular 2,5 vezes mais alta para nanopartículas de 50 nm quando comparado com nanopartículas de 30 nm [109]. Este resultado é consistente com a tendência de outras nanopartículas de 50 nm mostrarem máxima absorção celular [110,111]. Sugerindo que nanopartículas de 50 nm podem ser mais efetivas em liberação de drogas no aspecto de absorção celular.

Além do tamanho, as propriedades da superfície são ainda consideradas os aspectos mais importantes que influencia da biocompatibilidade de nanopartículas de sílica. É comumente aceito que nanopartículas com carga catiônica e aniônica induziria uma maior resposta imune e citotoxicidade do que neutras, uma vez que são

vantajosas para o transporte transvascular em tumores, enquanto partículas com carga neutra favorecem longos tempos de circulação e transporte intersticiais em tumores [112].

Embora estima-se que a quantidade de grupos silanóis na superfície externa seja de no máximo 6 %, estes grupos podem interagir com moléculas biológicas, assim como membrana celular de lipídios e proteínas, podendo destruí-las. Sem modificação da superfície, nanopartículas com potencial zeta negativo são rapidamente associadas com soro opsonina e em seguida eliminados da circulação por macrófagos depois de entrar na corrente sanguínea. Dessa forma, a modificação da superfície de nanopartículas de sílica desempenha um papel fundamental na alteração da reatividade da superfície, melhora a biocompatibilidade e aumenta *in vivo* o tempo de circulação [113]. Uma das estratégias mais eficientes de modificações de superfície é com polietilenoglicol (PEG), aprovada pela FDA (Food and Drug Administration). O mesmo forma uma camada hidrofílica em torno das nanopartículas aumentando a dispersão e ainda pode aumentar significativamente o tempo de meia-vida. Outra estratégia tem sido revestir nanopartículas com lipídios que aumenta o tempo de biocompatibilidade em dez vezes mais [115].

Outro fator que tem recebido pouca atenção, mas que é de fundamental importância é a estrutura da sílica. Comparando a toxicidade de nanopartículas de sílicas porosas e não porosas, foi encontrado que nanopartículas mesoporosas esféricas com diâmetro de 100 nm apresentou menos citotoxicidade, resposta inflamatória e hipersensibilidade pelo contato do que sílica coloidal [116]. Recentemente, foi estudado *in vivo* a toxicidade e biodistribuição de nanopartículas e sílica com estrutura mesoporosa e oca. Os autores encontraram que a dose letal (LD_{50}) de nanopartículas de 110 nm em ratos só ocorreu quando foi maior que 1000 mg Kg^{-1} e que nenhuma morte foi observada quando administrado doses intravenosas de 20, 40 e 80 mg Kg^{-1} por 14 dias. Além disso, as nanopartículas foram eliminadas dos ratos ao longo de quatro semanas, sugerindo baixa toxicidade quando administrado em dose única ou de forma repetida [117].

Resumidamente, nanopartículas de sílicas mesoporosas não devem mais ser consideradas apenas como transportadoras de fármaco para aplicações biológicas. Elas também podem desempenhar um papel ativo na mediação de efeitos biológicos. Alguns resultados inconsistentes de estudos separados podem ser atribuídos a várias razões. Primeiro, é importante fixar os parâmetros físico-químicos que não sejam objeto de estudo para fazer uma conclusão válida, o que em alguns estudos não foram considerados. Em segundo lugar, as nanopartículas depois de entrar no corpo podem se agregarem pela absorção de proteínas do soro sanguíneo. A remoção do surfatante por calcinação ou extração com solvente também pode resultar em aglomeração das mesmas. Assim, o tamanho e forma da nanopartícula pode não ser mais parâmetros efetivos no ajuste da biocompatibilidade. Em terceiro lugar, a faixa de tamanho da partícula, a forma e a dose selecionada para avaliação podem não ser a mesma nos diferentes estudos. Nesse caso, pode haver diferenças de biodistribuição e toxicidade em diferentes faixas. Em quarto lugar, o processo de biotranslocação *in vivo* de nanopartículas é tão complicado que o nível atual de avaliação e metodologia ainda é limitado para detectar completamente todas as mudanças causadas por nanomateriais [118].

2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi a síntese de materiais mesoporosos e sua organofuncionalização utilizando silanos e anidrido maléico como agentes funcionalizantes, para ancorar cadeias pendentes nas estruturas, contendo sítios básicos nitrogênio, enxofre e/ou oxigênio. Os materiais sintetizados foram as sílicas mesoporosas utilizando os direcionadores co-polímeros tribloco P123 e F127, e os carbonos mesoporosos sintetizados a partir das sílicas mesoporosas, para atender os seguintes aspectos:

- a) obter as sílicas mesoporosas SBA-15 e SBA-16 através do método hidrotérmico;
- b) obter as estruturas dos carbonos mesoporosos utilizando as sílicas mesoporosas como agentes direcionadores;
- c) funcionalizar as matrizes de sílica através de reação com agentes sililantes que contenham centros básicos como nitrogênio, enxofre e/ou oxigênio nas cadeias pendentes;
- d) funcionalizar a superfície dos carbonos mesoporosos com anidrido maléico;
- e) realizar ensaios de liberação controlada dos fármacos ibuprofeno e genfibrozila pelas sílicas mesoporosas sintetizadas.

3. Parte Experimental

A metodologia para o desenvolvimento da presente tese foi realizada em um primeiro momento pela síntese das sílicas mesoporosas SBA-15 e SBA-16, seguida pela síntese dos carbonos mesoporosos CMK-3 e CMK-n usando as sílicas como direcionadores de estrutura. Após sínteses desses materiais, as sílicas foram organofuncionalizadas com silanos e os carbonos mesoporosos com anidrido malêico. Após diversas caracterizações, as sílicas foram aplicadas em liberação controlada dos fármacos ibuprofeno e genfibrozila.

3.1. Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes e solventes neste trabalho: copolímeros P123 (Aldrich) e F127 (Sigma), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (Aldrich), tetraetilortossilicato (TEOS) (Aldrich), 3-aminopropiltrimetoxissilano (Aldrich), [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxissilano (Aldrich), 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (Aldrich), 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (Aldrich), ácido clorídrico (Synth), ácido sulfúrico (Synth), ácido fluorídrico (Merck), butanol (Vetec), tolueno (Synth), N,N-dimetilformamida (Synth), tetraidrofurano (Synth), acetona (Synth), etanol (Synth), metanol (Synth), sacarose (Synth), NaCl (Aldrich), hidreto de alumínio e lítio (LiAlH_4) (Aldrich), metanol (Synth), anidrido malêico (Vetec), ibuprofeno: ácido 5-(2-(5-dimetilfenóxi)-2,2-dimetilpentanóico (Sigma), genfibrozila: ácido-2-[4-(2-metilpropil)-fenil]propanóico (Sigma) e água desionizada.

3.2. Síntese das sílicas mesoporosas

3.2.1 Síntese de SBA-15

A síntese foi realizada através do método hidrotérmico em meio ácido, uma vez que o tratamento hidrotérmico após o processo sol-gel induz a uma completa condensação e solidificação, além de melhorar a organização da estrutura. A síntese constituiu-se na dissolução de 4,0 g do copolímero P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) em 30,0 cm³ de água e 120,0 g de uma solução de HCl 2,0 mol dm⁻³ sob agitação constante a 308 K. Após completa dissolução, acrescentou-se lentamente 8,50 g de TEOS à solução, sendo a mesma mantida sob agitação a 308 K por 1 h, subseqüentemente, a agitação foi desligada e a solução mantida em repouso por 24 h a 308 K. Após este tempo, a reação seguiu-se em condições estáticas em autoclave de Teflon a 373 K por 24 h. Finalmente, o sólido foi filtrado, lavado com água desionizada e seco a 353 K por 24 h. O material foi calcinado em forno mufla por 5 h a 853 K para remoção do direcionador [119].

3.2.2. Sínteses das sílicas SBA-16

Com o intuito de verificar mudanças nos parâmetros estruturais da sílica SBA-16, a mesma foi sintetizada utilizando diferentes espécies intermediárias como brometo de cetiltrimetilamônio, butanol, NaCl e P123.

As sínteses foram realizadas semelhantemente a síntese da SBA-15, tendo um sistema ternário, copolímero-intermediário-água. Dessa forma, as sínteses realizadas consistiram na dissolução do copolímero F127 (EO₁₀₆-PO₇₀-EO₁₀₆) como direcionador e da espécie intermediária em uma solução aquosa de HCl a 313 K. Depois se adicionou TEOS a esta solução sob forte agitação e deixou-a nessas condições por 1 h. Após esse tempo, a mistura foi mantida em repouso durante 20 h a 313 K. Em seguida, a mistura foi mantida em condições estáticas em autoclave durante 3 dias a 373 K.

Finalmente, o sólido foi recuperado por filtração, lavado com água desionizada, seco por 24 h a 333 K e calcinado por 5 h a 823 K para remoção do direcionador [120]. As razões molares de cada espécie usada estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1. Valores das razões molares de cada reagente usado nas sínteses das sílicas SBA-16.

Sílica	F127	P123	NaCl	CTMABr	Butanol	TEOS	HCl	H ₂ O
SBA-16A	1	-	-	-	-	129	723	26228
SBA-16B	2,3	1	-	-	-	621	2727	89182
SBA-16C	1	-	257	-	-	257	1465	27915
SBA-16D	1	-	-	4	-	200	700	99000
SBA-16E	1	-	-	-	510	286	685	33521

3.3 Organofuncionalização das sílicas mesoporosas

As sílicas mesoporosas SBA-15 e SBA-16 sintetizadas como descrito acima foram funcionalizadas com organossilanos de diferentes funcionalidades: 3-aminopropiltrimetoxissilano, [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxissilano, 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano. A funcionalização de fato foi realizada em uma razão 3/1 em massa de organossilano/sílica, sendo que inicialmente a sílica foi dispersa em 50 cm³ de tolueno, em seguida o organossilano foi adicionado sob atmosfera de nitrogênio seco. A mistura foi agitada mecanicamente e refluxada durante 48 h a 343 K. Após esse tempo, o sólido resultante foi filtrado, lavado com 100 cm³ de tolueno, 100 cm³ de acetona e subsequentemente com 100 cm³ de água

desionizada, seco em estufa por 24 h a 323 K e depois sob vácuo por 8 h a 343 K [121].

Um esquema genérico da organofuncionalização é ilustrado na Figura 9.

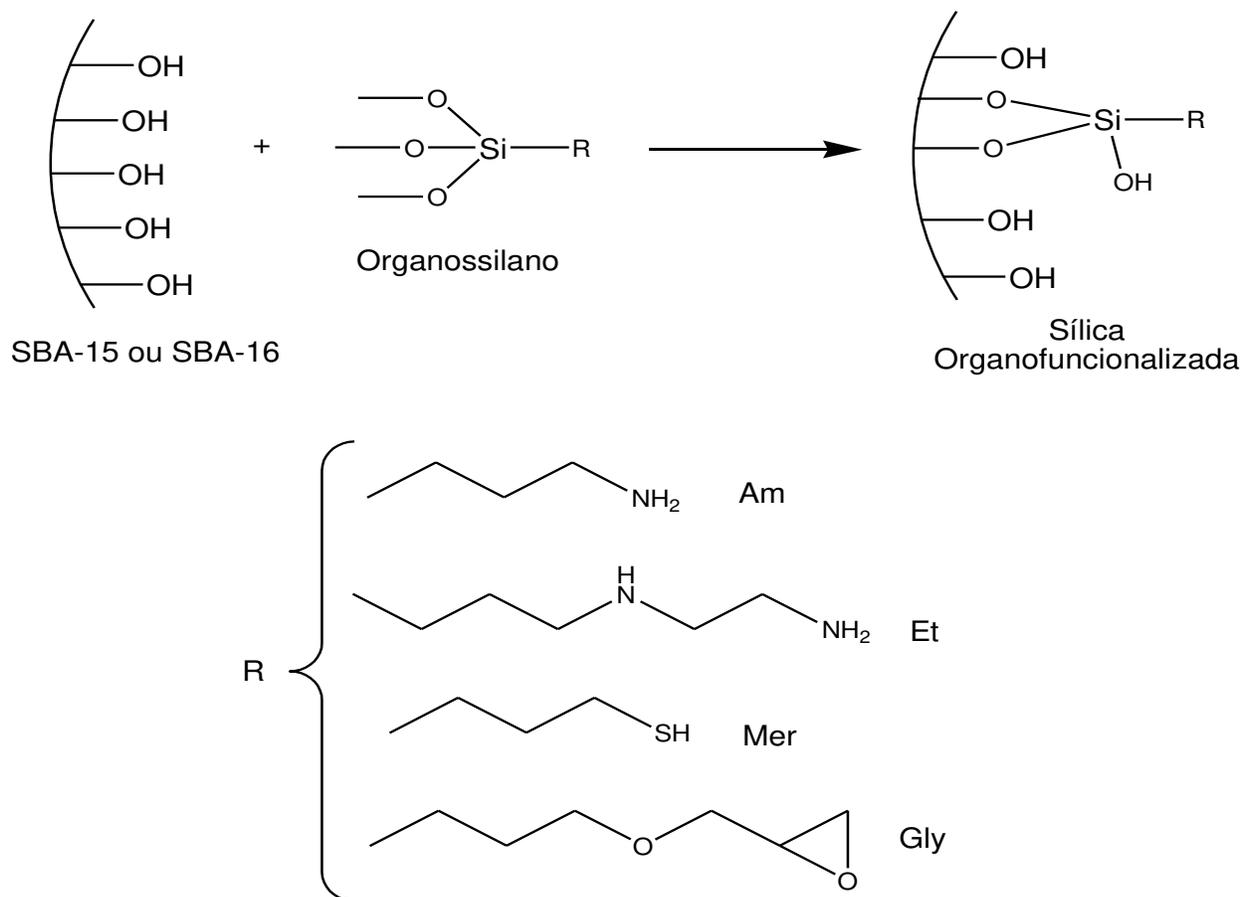


Figura 9. Esquema de reação de organofuncionalização das sílicas mesoporosas.

3.4. Síntese dos carbonos mesoporosos

Os carbonos mesoporosos foram obtidos a partir das sílicas SBA-15 e SBA-16, que foram utilizadas como agentes direcionadores, usando sacarose como fonte de carbono. O método de obtenção utilizado consistiu de dois passos: a) 1,0 g de sílica mesoporosa foram impregnadas com uma solução obtida por dissolução de 1,15 g de

sacarose e 0,14 g de ácido sulfúrico em 5,0 cm³ de água. Essa mistura foi mantida em estufa por 6 h a 373 K e subsequentemente a temperatura foi aumentada para 433 K por mais 6 h; e b) para obter uma completa polimerização e carbonização da sacarose dentro dos poros da sílica foi necessário repetir o procedimento acima usando 0,80 g de sacarose, 0,090 g de ácido sulfúrico e 5,0 cm³ de água com a amostra pré-tratada, em que a mistura resultante foi novamente submetida ao tratamento térmico. Finalmente, o híbrido sílica/carbono foi pirolisado a 1173 K em forno tubular com fluxo de nitrogênio por 6 h para completa carbonização da sacarose. Em seguida o carbono foi recuperado por filtração após dissolução e extração da sílica por uma solução de ácido fluorídrico 11 mol dm⁻³, lavado várias vezes com água deionizada até pH neutro e seca a 373 K [122]. Os carbonos sintetizados a partir da sílica SBA-15 e SBA-16 foram denominados por CMK-3 e CMK-n, respectivamente.

3.5. Funcionalização dos carbonos mesoporosos

A funcionalização dos carbonos foi realizada em três etapas, sendo que a primeira e principal etapa foi realizada através da reação com anidrido malêico, tomando como base uma típica reação de Diels-Alder [123].

A reação foi realizada na ausência de solvente, sendo que 10,0 g de anidrido malêico foi completamente fundido a 373 K, que recebeu a adição de 1,0 g de carbono CMK e o meio foi mantido sob agitação magnética por um período de 7 dias. Após esse tempo, o sólido foi separado por centrifugação e lavado com duas porções de 100 cm³ de N,N-dimetilformamida, seguida de mais duas porções de 100 cm³ de acetona. Por fim, o sólido foi seco em estufa por 24 h a 353 K e subsequentemente seco sob vácuo por mais 8 h a 353 K [124].

O material obtido nessa etapa foi submerso com água desionizada com a finalidade de aumentar a quantidade de grupos –OH na superfície através da abertura do anel do anidrido malêico, sendo que o sólido esteve em contato com água desionizada por 24 h a 343 K. Após o tempo de reação, o mesmo foi novamente lavado

com água desionizada, seco em estufa a 353 K e posteriormente seco a 373 K sob vácuo.

Em uma etapa final, foi realizada uma reação a fim de promover a redução dos grupos carboxílicos. A redução foi realizada dispersando 500 mg de carbono obtido na etapa anterior em 30,0 cm³ de solução 2,0 mol dm⁻³ de hidreto de alumínio e lítio em THF em atmosfera inerte. A mistura permaneceu em reação sob refluxo por 8 h a 333 K. Após esse tempo de reação foi adicionado ao meio reacional 20,0 cm³ de THF seco e em seguida o meio foi acidificado lentamente pela adição de HCl 2,0 mol dm⁻³. O sólido foi separado por filtração, lavado com 50 cm³ de HCl 2,0 M, 100 cm³ de água desionizada e seco em estufa a 333 K por 24 h e mais 8 h sob vácuo a 353 K [125].

As etapas de reações estão representadas no esquema da Figura 10.

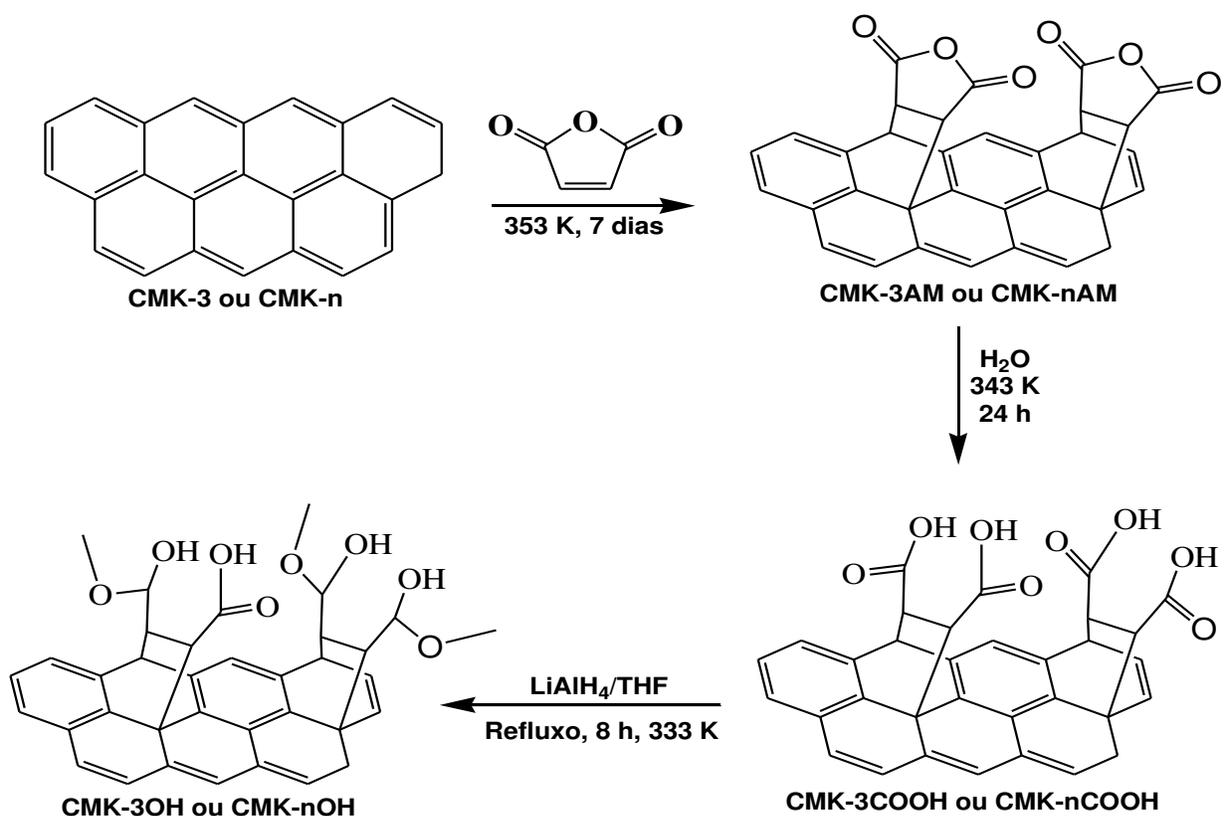


Figura 10. Esquema de funcionalização realizada na superfície dos carbonos mesoporosos.

3.6 Incorporação de fármacos nas sílicas

Nos ensaios de incorporação foram usados dois fármacos diferentes: ibuprofeno e genfibrozila, os quais são mostrados na Figura 11. O genfibrozila foi incorporado na SBA-15 e SBA-16 como sintetizadas. Já o ibuprofeno foi incorporado apenas na sílica SBA-16 devido ao grande número de publicações que o usam em sílica SBA-15, uma vez que é tido como modelo em ensaios de liberação de fármacos.

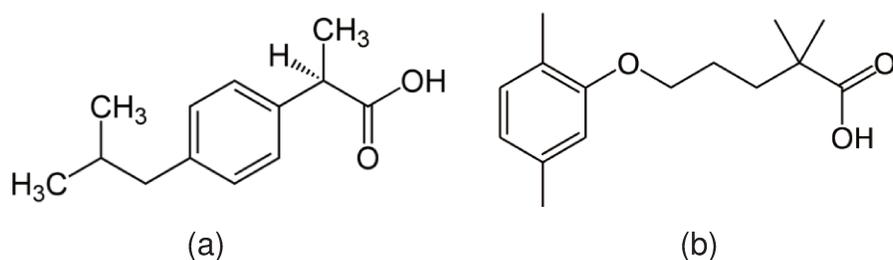


Figura 11. Estrutura dos fármacos a) ibuprofeno e b) genfibrozila, usados nos ensaios de liberação.

A incorporação foi realizada usando cerca de 400 mg de cada sílica em contato com 50,0 cm³ de solução de fármaco em hexano na concentração 10,0 mg cm⁻³. A mistura foi agitada a 200 rpm a temperatura ambiente por 48 h. Em seguida o sobrenadante foi separado por centrifugação e o sólido foi lavado com 20,0 cm³ de hexano para retirar excessos de fármacos da superfície das sílicas, seco em estufa a 308 K por 24 h, seco em linha de vácuo por mais 6 h na mesma temperatura.

Os sobrenadantes foram analisados em um espectrofotômetro UV-VIS MultiSpec-1501 Shimadzu. Para quantificar o fármaco no sobrenadante foram feitas curvas de calibração para ibuprofeno e genfibrozila nos comprimentos de onda fixos em 264 nm e 273 nm, respectivamente, as quais são mostradas na Figura 12. Após quantificar os sobrenadantes, a porcentagem incorporada foi determinada pela seguinte fórmula:

$$\% m = \frac{m_1 - \frac{50}{V_1} CV_2}{m_2 + m_1 - \frac{50}{V_1} CV_2} \times 100 \quad (5)$$

sendo m_1 a massa inicial de ibuprofeno; m_2 a massa de sílica usada; V_1 o volume de alíquota retirada; C a concentração do sobrenadante diluído para $50,0 \text{ cm}^3$ e V_2 o volume de solução de fármaco usada na incorporação [126].

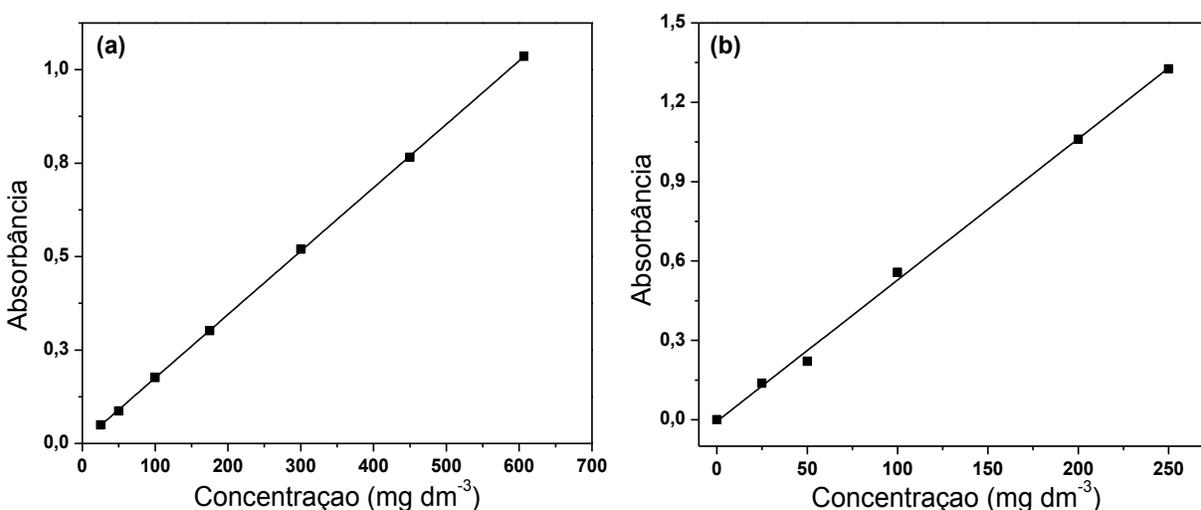


Figura 12. Curvas de calibração a temperatura ambiente dos fármacos a) ibuprofeno e b) genfibrozila, com coeficientes de correlações 0,9999 e 0,9977, respectivamente.

3.7. Ensaios de liberação controlada dos fármacos

O estudo da liberação dos fármacos foi realizado *in vitro*. Sendo utilizadas amostras em forma de pastilhas (13 mm x 3 mm), as quais foram formadas pela prensagem de 150 mg de sílica/fármaco através de pressão uniaxial de 3,0 MPa. Cada pastilha de sílica com fármaco foi imersa em duas espécies de fluidos simulados: a)

intestino (SBF, pH 7,4) e gástrico (SGF, pH 1,2). Dessa forma, a liberação foi realizada em 50,0 cm³ de cada fluido sob agitação lenta a 309 K. Alíquotas de 3,0 cm³ do fluido eram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados e imediatamente outros 3,0 cm³ de fluido eram adicionados para repor o volume removido. A concentração nas amostras de fluidos retiradas foi determinada em espectrofotômetro UV-VIS nos mesmos comprimentos de onda citados anteriormente.

Uma vez que certa quantidade de fármaco foi retirada do meio de liberação, essa quantidade não pode ser refletida em um ponto posterior. Por esse motivo, foi usado um método de correção para calcular a quantidade real de fármaco liberada das sílicas. O cálculo foi realizado empregando a Equação 6:

$$C_{\text{corrigida (t)}} = C_t + \frac{v}{V} \sum_0^{t-1} C_t \quad (6)$$

sendo, $C_{\text{corrigida(t)}}$ a concentração real de fármaco liberado no tempo t, C_t a concentração determinada no espectrofotômetro UV-VIS do fluido de liberação no tempo t, v o volume da alíquota de amostra retirado em tempos pré-determinados e V o volume total do meio de liberação [126,127].

4. Caracterizações dos Materiais

Várias técnicas de caracterizações foram empregadas para analisar os materiais mesoporosos sintetizados, organofuncionalizados e aplicados nos ensaios de liberação dos fármacos. Esses materiais foram examinados com relação à organização das estruturas, organização e volume dos poros, área superficial, os tipos de grupos funcionais na superfície, bem como a quantidade dos mesmos. Para tanto, foram usadas as seguintes técnicas: espectroscopias de absorção na região do infravermelho e Raman, análise elementar, termogravimetria, espalhamento de raios X a baixo ângulo, espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido, sorção de nitrogênio, microscopias eletrônicas de varredura e transmissão, espectroscopias de fotoelétrons de raios X e energia dispersiva.

4.1 Análise elementar

Através da análise elementar é quantificada a porcentagem em massa de elementos em um dado composto. É possível determinar assim a quantidade do mesmo na superfície dos materiais, ou seja, é possível determinar o grau de funcionalização nos materiais. Isso é possível porque porções orgânicas sofrem combustão e os produtos formados, água, dióxido de carbono, dióxidos de enxofre e óxido de nitrogênio passam para uma zona de controle de gases no analisador, onde os mesmos são capturados, misturados e homogeneizados. Após isso, a câmara de mistura é despressurizada através de uma coluna de separação do instrumento. No final, os gases são separados e analisados por meio de um detector de condutividade térmica.

A quantidade de cadeias orgânicas ligadas à superfície dos materiais foi calculada com base nos teores de carbono, nitrogênio e enxofre usando um analisador Perkin Elmer, modelo 2400.

4.2 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas são de suma importância para caracterizações de materiais, principalmente quando se tem organofuncionalizados, uma vez que a técnica dá informações a respeito da estabilidade térmica e também da quantidade de grupos orgânicos em um dado material. Isso é possível porque a amostra é submetida a um programa de temperatura, o qual consiste em um aumento linear da temperatura, sendo que os isotérmicos também podem ser realizados quando as mudanças nas massas das amostras são monitoradas em função do tempo. A dessorção de moléculas de água, a combustão da matéria orgânica ou oxidação da amostra podem ser medidas em termos de mudança do valor da massa. Assim, a curva derivada associada ao registro termogravimétrico pode permitir a identificação desses efeitos e também o ponto no qual a perda de massa acontece.

Dessa forma, as curvas termogravimétricas que serão apresentadas neste texto foram realizadas em um em aparelho TA 5100 da TA Instruments, modelo TGA 2950, com aquecimento da temperatura ambiente a 1200 K e velocidade de $0,167 \text{ K s}^{-1}$, sob fluxo de argônio a $0,167 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho

Esta é uma das mais importantes técnicas de caracterização, pois é empregada para identificar os diferentes grupos funcionais nos materiais, uma vez que está baseada no fato de que as moléculas ou íons têm frequências específicas de vibrações internas, que ocorrem na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Assim, quando essa radiação passa através da amostra, parte da mesma é absorvida. A absorção ocorre quando a espécie sofre uma mudança resultante em seu momento de dipolo em consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. As posições relativas dos átomos em uma espécie não são fixas, o que acarreta uma movimentação com vários tipos de vibrações e rotações da mesma, gerando os estiramentos e as

deformações. Porém, as espécies apenas absorvem em valores de frequência em que a luz da radiação infravermelha afeta seu momento dipolar. A absorção da radiação nessa região espectral, com exceção das moléculas diatômicas homopolares e as monoatômicas, somente absorve luz infravermelha em certos valores de frequência.

Dessa forma, a frequência de vibração de uma ligação química está relacionada com as massas dos átomos que vibram, m_1 e m_2 do átomo 1 e átomo 2, respectivamente e com a constante de força f da ligação [128] vibrante através da Equação 7.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{f \frac{(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad (7)$$

Os espectros de todas as amostras que serão apresentados nesse texto foram realizados usando um espectrofotômetro FTIR Bomem da série MB, pelo método sólido-sólido. Sendo que pastilhas de KBr contendo aproximadamente 2 % de amostra foram prensadas a 7 ton cm^{-2} , seguindo para análise através de 32 varreduras na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

4.4 Espectroscopia Raman

Semelhante à espectroscopia na região do infravermelho, a espectroscopia Raman é usada também para identificar os diferentes grupos funcionais nos materiais, porém a técnica se baseia em princípios diferentes. Existem três mecanismos básicos pelos quais a radiação eletromagnética pode interagir com a matéria: absorção, emissão e espalhamento. No mecanismo por espalhamento, a amostra sofre a colisão de um fóton, o qual não chega a ser absorvido e sim espalhado. Este espalhamento pode ser elástico (Rayleigh) ou inelástico (Raman), quando então ocorre transferência de energia entre o fóton e a amostra. Assim, o espectro Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática (lasers) que incide em um

sistema. Embora como resultado a espécie possa passar de um estado vibracional para outro, o fenômeno é fisicamente diferente da absorção de radiação e deve-se esperar que as regras de seleção sejam distintas das consideradas no infravermelho. No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, diferente do infravermelho que se considera a variação do momento dipolar intrínseco com a vibração. Dessa forma, tanto moléculas diatômicas heteronucleares como homonucleares apresentam atividades, pois em ambos os casos ocorrem a variação de polarizabilidade com a vibração [129].

Devido aos fenômenos expostos acima, a espectroscopia Raman foi empregada nas análises dos carbonos mesoporosos com o intuito de ver o grau de grafitação dos mesmos, uma vez que os modos vibracionais associados a estiramentos de ligações entre dois átomos iguais como C=C, por exemplo, aparecem como bandas intensas, ao contrário do que ocorre no infravermelho.

Os espectros Raman que serão apresentados foram adquiridos usando um espectrofotômetro Horiba T64000 equipado com um microscópio Olympus BX41 e como fonte excitante, laser de He-Ne a 514 nm e com 10 mW de potência. As amostras foram coladas sobre uma placa de vidro e cada espectro foi adquirido na região de 900 a 2000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . O programa PeakFit V4.12 foi empregado para decompor as bandas, sendo utilizado curva Gaussiana-Lorentziana.

4.5 Espalhamento de raios X a baixo ângulo

Difração de raios X é uma das mais importantes e poderosas técnicas para investigar a estruturas de materiais. A técnica baseia-se no espalhamento de raios X pelos elétrons dos átomos. Os comprimentos de onda de raios X são semelhantes às distâncias interatômicas, e assim os raios espalhados por átomos diferentes interferem destrutivamente ou construtivamente, no último caso, dando origem a feixes difratados. A geometria dos correspondentes efeitos de difração pode ser descrito pela lei de Bragg, que combina as medidas do tamanho da estrutura do cristal, ou seja, a distância

d entre os planos de rede, o comprimento de onda λ da radiação de raios X e o ângulo de difração θ :

$$n\lambda = 2d\sin \theta. \quad (8)$$

Dessa forma, os feixes difratados dão informações sobre a distância entre os planos de átomos, ou seja, organização a nível atômico. No caso de materiais mesoporosos nenhum plano de reflexão é observado em valores altos de 2θ . Porém exibem reflexões em baixos ângulos, geralmente na região de $0,7^\circ$ a 5° . A presença destas reflexões não é devido ao arranjo regular periódico de átomos, mas de um arranjo regular de poros com diâmetros em escala nanométrica (2 a 50 nm). Mais precisamente, como são os elétrons que espalham os feixes de raios X, a diferença na densidade de elétrons entre as paredes dos poros e seu espaço vazio dá origem a estas reflexões [128].

No entanto, para se conseguir observar reflexões a baixo ângulo usando raios X há necessidade de equipamentos montados para tal finalidade, ou ainda através da utilização de luz síncrotron. No caso de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), a intensidade espalhada é uma função do vetor de espalhamento q , que está relacionada com as dimensões estruturais do sistema analisado, que são significativamente maiores do que as dimensões atômicas. Portanto, uma equação equivalente à lei de Bragg pode ser descrita como:

$$q = n \left(\frac{2\pi}{d} \right) \quad (9)$$

sendo, n um número inteiro e d a separação entre planos de espalhamento.

Para uma série de planos igualmente espaçados, a intensidade espalhada $I(q)$ é quase zero, exceto quando satisfaz a lei de Bragg. Neste caso, o perfil de difração consiste de uma série de picos igualmente espaçados e o termo n desaparece da Equação 9. Dessa forma, através da distância entre os planos espalhados pode-se

correlacionar as Equações 8 e 9 e obter uma relação entre o vetor de espalhamento q e os ângulos de Bragg [130,131]:

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (10)$$

Dessa forma, as análises de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS através das linhas D11A-SAXS1 e D02A-SAXS2 usando comprimento de onda, $\lambda = 0,1488$ nm e distância entre amostra e detector de 873,6 mm.

4.6 Sorção de nitrogênio

A caracterização por sorção de nitrogênio para materiais porosos é indispensável, uma vez que a análise dá informações sobre as propriedades texturais, ou seja, conhecimento exato da rede de poros (microporos, mesoporos ou macroporos). Dessa forma, a sorção de nitrogênio fornece isotermas de sorção que representam a quantidade de gás sorvida em função da pressão de equilíbrio desse gás a 77 K. De acordo com a IUPAC, a maioria das isotermas de sorção/dessorção pode ser agrupada em seis tipos e a forma das mesmas depende da textura de poros [132]. Em princípio, as isotermas de materiais mesoporosos são do tipo IV e podem apresentar a sorção em monocamada, multicamada, seguida pela condensação capilar, como está representado na Figura 13.

No caso de materiais mesoporosos, os ramos de sorção e dessorção não coincidem ao longo da faixa de pressão relativa, originando padrão de histerese que está associada com a condensação capilar nas estruturas dos mesoporos. A IUPAC classifica os vários tipos de histereses em H1, H2, H3 e H4, como mostra a Figura 14.

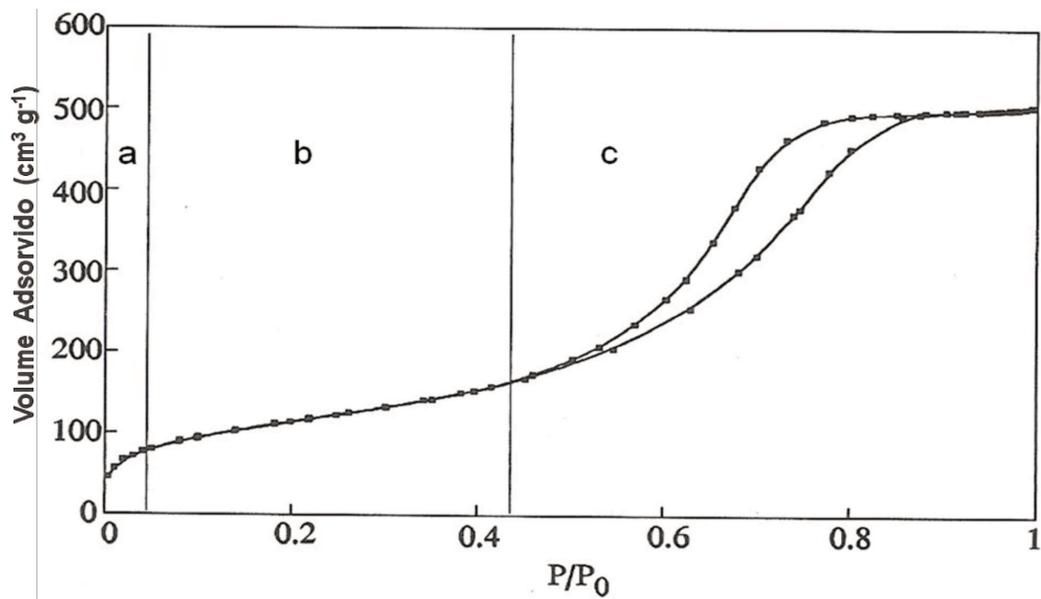


Figura 13. Isotherma de sorção de uma sílica mesoporosa em a) monocamada, b) multicamada e c) condensação capilar.

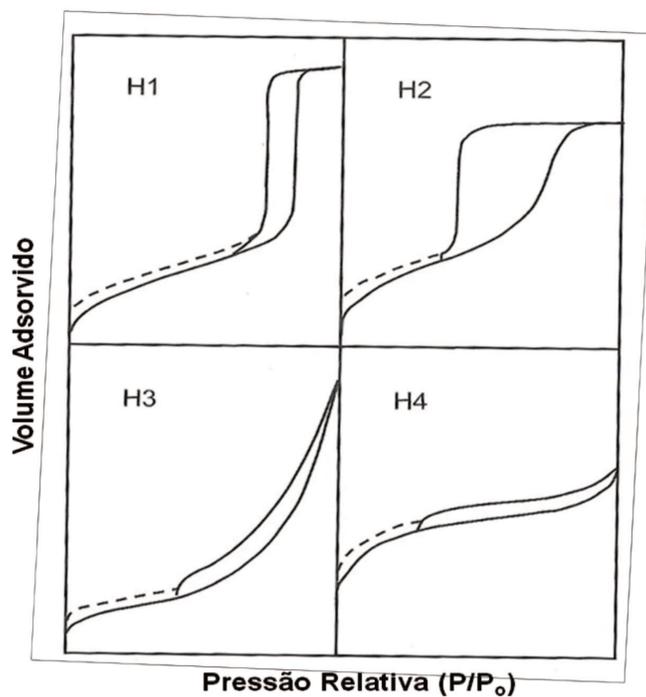


Figura 14. Tipos característicos de histereses associados com a condensação capilar.

O tipo H1 exibe ramos paralelos e aproximadamente verticais, sendo representativo de materiais com estreita distribuição de poros e com canais em forma de cilindros. Já a histerese tipo H2 apresenta um formato triangular e o ramo de dessorção com grande inclinação, sendo tal padrão associado com uma estrutura de poros mais complexa. Este tipo de histerese é mais comum em materiais com poros cilíndrico-esféricos.

O método mais comum para se determinar o diâmetro médio de poros e a distribuição dos volumes é através do método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), o qual envolve uma teoria complexa e uma série de equações, admitindo que os poros apresentam geometria cilíndrica e que estão localizados em uma das extremidades [133]. No entanto, um erro substancial tem que ser considerado uma vez que este método não é o mais adequado para caracterizar poros com geometria esférica ou gaiola”. Para fins de comparação, o diâmetro de poro das sílicas SBA-16 foi obtido empregando o método “Non-Local Density Functional Theory” (NLDFT) que trata os poros como cavidades esféricas [134].

Dessa forma, as análises de área superficial, volume e diâmetro de poro foram obtidos utilizando os equipamentos Quantachrome AUTOSORB 1 e NOVA 4200e, através das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77,3 K, sendo que as amostras puras foram secas a 423 K e as funcionalizadas a 393 K antes da análise, por no mínimo 12 h.

4.7 Ressonância magnética nuclear no estado sólido

Um certo número de átomos na estrutura de materiais sólidos possuem isótopos com spin nuclear, o que torna estes isótopos observáveis por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). As informações obtidas no estado sólido são complementares às das técnicas de difração, tal como raios X, uma vez que é uma de técnica longo alcance, enquanto RMN no estado sólido permite o estudo da estrutura local. Em contraste aos líquidos, onde as moléculas possuem alta mobilidade, as

interações nucleares anisotrópicas em sólidos não são determinadas pela mobilidade, em consequência os espectros apresentam picos muito largos. As interações nucleares que são responsáveis pelo alargamento do sinal nos espectros de RMN de sólidos são interações dipolares dos núcleos ressonantes com spins de núcleos vizinhos e o deslocamento químico anisotrópico, devido ao efeito de blindagem anisotrópica de elétrons.

Sinais suficientemente estreitos são possíveis de se obter pelo uso da técnica MAS (magic angle spinning) que se baseia na rápida rotação da amostra com frequência de rotação entre 3 e 30 kHz. As interações nucleares mencionados acima dependem do termo geométrico $(3\cos^2 \theta - 1)$, sendo que θ indica o ângulo entre a direção do campo magnético externo e o eixo de rotação da amostra. Experimentos mostraram que a quantidade máxima de interações no estado sólido, isto é, quando se tem o sinal mais estreito, é obtido pelo “ângulo mágico” de $\theta = 54,74^\circ$ quando o termo $(3\cos^2 \theta - 1)$ torna-se zero.

Além da técnica MAS é usado também a polarização cruzada (CP) que melhora as intensidades dos sinais de núcleos com baixa concentração. Esta técnica consiste em utilizar a magnetização extra de núcleos como ^1H para melhorar a qualidade dos sinais de núcleos menos abundantes, como o ^{13}C , por exemplo. Essa utilização torna-se bastante útil em materiais organofuncionalizados, que apresentam um pequeno percentual de átomos de carbono. Dessa forma, pode se combinar as duas técnicas obtendo assim a técnica CPMAS (*cross polarization – magic angle spinning*), melhorando assim a qualidade dos sinais através do estreitamento e da intensidade [128].

Outra técnica que ainda pode ser usada para melhorar a largura do sinal é através do Desacoplamento Dipolar Heteronuclear (DEC). O desacoplamento é realizado através da redução do campo magnético efetivo produzido pelo dipolo magnético do núcleo a ser desacoplado, a partir da aplicação de um campo de radiofrequência (RF) contínuo que mantém o momento de dipolo magnético do mesmo. Dessa forma, o valor médio do campo dipolar magnético, torna-se nulo, e a interação dipolar magnética não afeta o espectro do núcleo desejado [135]. Uma das principais

vantagens desta técnica é que se pode usá-la para quantificar um determinado sinal através de sua intensidade, uma vez que não há transferência de magnetização de núcleos vizinhos.

Os espectros do núcleo de ^{13}C das sílicas foram obtidos pela técnica de polarização cruzada com rotação no ângulo mágico (CPMAS) e os do núcleo de ^{29}Si das sílicas e ^{13}C dos carbonos mesoporosos por desacoplamento heteronuclear de nitrogênio em alta potência (HPDEC) à temperatura ambiente. Para os espectros do núcleo de ^{13}C das sílicas organofuncionalizadas utilizou-se intervalo de pulso de 3 s e tempo de contado de 4 ms. Já os espectros de ^{13}C dos carbonos mesoporosos e de ^{29}Si das sílicas foram realizados usando tempo de relaxamento de 60 s. Todos os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker Avance 300 MHz.

4.8 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X é uma técnica usada, sobretudo na análise da composição química de superfícies de materiais, através da análise da energia de elétrons emitidos da amostra quando atingida por raios X monoenergéticos. Os fótons tem uma força de penetração no sólido limitada na ordem de 1 a 10 micrômetros, os quais interagem com os átomos da região da superfície pelo efeito fotoelétrico, causando assim a emissão de elétrons como mostra a Figura 15. A energia de um fotoelétron emitido é uma função da energia de ligação e é característico do elemento do qual foi emitido. Sendo assim, a energia de ligação pode ser inferida pela posição do pico no espectro e a área destes picos pode ser usada para determinar a composição da superfície do material. Além disso, a área de cada pico e a energia de ligação pode ser ligeiramente alterada pelo estado químico do átomo emissor, portanto, a técnica de XPS pode fornecer informações a respeito de ligações químicas também [136].

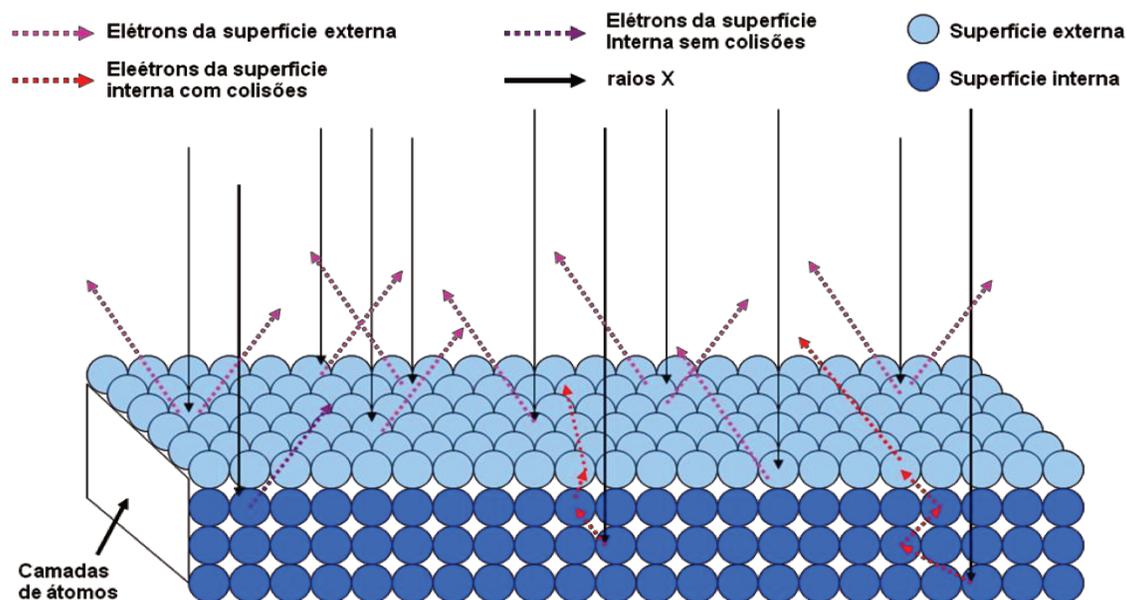


Figura 15. Emissão de elétrons da superfície de um material pela injeção de raios X.

Dessa forma, os espectros de XPS dos carbonos mesoporosos foram obtidos com um analisador esférico VSW HA-100 e radiação $AlK\alpha$ não-monocromática ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). Os espectros de alta resolução foram medidos com passagem de energia constante de 22 eV, que produzem uma largura máxima a meia altura (fwhm) da linha de 1,3 eV para a linha de $Au(4f_{4/7})$. A pressão durante as medidas foi sempre inferior a 2×10^{-8} mbar. As amostras em pó foram prensadas em pastilhas e fixadas a um porta amostra de aço inoxidável com fita de condução de dupla-face e analisada em preparação. O ajuste das curvas foi realizada utilizando curva Gaussiana e um fundo Shirley foi subtraído dos dados. As medidas foram realizados no Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp.

4.9 Espectroscopia de energia dispersiva

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) por raios X pode ser usada para realizar microanálise composicional de pequenas regiões de uma amostra. Este tipo de

espectroscopia utiliza raios X característicos emitidos por uma região da amostra após bombardeamento por um feixe de elétrons, aos quais pode deslocar elétrons de camadas eletrônicas internas dos átomos da amostra. O átomo atingido (ionizado) tende a voltar para o estado fundamental e passa por uma transição, gerando assim, excesso de energia que é acompanhada de produção de raios X característicos que permitem a identificação de elementos da amostra. Além disso, é uma técnica relativamente rápida. Uma amostra contendo elementos da ordem de 10 % ou mais pode ser identificado em apenas 10 s e cerca de 100 s para avaliar um elemento na ordem de 1 % [137].

O resultado final de uma microanálise por EDS é um espectro de energia contendo os elementos químicos presente na amostra. No entanto, outra característica importante desta técnica é a possibilidade de se obter o mapeamento de um determinado elemento na região em observação, permitindo que se correlacione a distribuição desse elemento com a composição geral da amostra.

A composição química dos carbonos mesoporosos foram analisadas no aparelho Noran System Six acoplado com microscópio eletrônico de varredura, utilizando o método semi-quantitativo ZAF, com as análises em triplicatas e com 30 s de contato.

4.10 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é usada na análise de microestruturas de materiais sólidos. Através das micrografias pode-se estudar a morfologia das partículas, suas formas e ainda pode-se estudar seus tamanhos médios. A MEV possui resolução entre 1,5 e 3,0 nm, sendo aproximadamente duas ordens de grandeza maiores que as observadas para microscópio óptico e uma ordem de grandeza menor que a microscopia eletrônica de transmissão.

O princípio é baseado no bombardeamento da superfície do material, produzindo assim vários tipos de sinais, incluindo-se os elétrons retroespalhados e os secundários.

Os elétrons secundários (espalhados inelasticamente) emitidos da amostra são usados para modular a quantidade de luz de raios catódicos na tela, formando assim a imagem. Já os elétrons retroespalhados (elasticamente) são úteis para se obter informações de contraste da imagem [138].

As micrografias dos materiais preparados foram obtidas por detecção de elétrons secundários em um microscópio eletrônico de varredura JOEL JSM 6360-LV, sob vácuo, com aceleração do feixe de 20 kV. As amostras foram suportadas sobre fita de carbono utilizando porta amostras de cobre. Após o preparo, as amostras sofreram metalização com ouro para então serem analisadas.

4.11 Microscopia eletrônica de transmissão

A técnica definitiva para obter informações sobre a estrutura em resolução de escala nanométrica para materiais porosos é a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Enquanto que na MEV os detectores estão montados no mesmo lado da amostra, tal qual o feixe colide a fim de detectar os elétrons secundários espalhados, já na MET os detectores estão montados por trás da amostra para detectar os elétrons transmitidos através de uma secção fina (de preferência inferior a 100 nm) do material. Sendo a imagem o resultado de contraste de difração. A amostra é orientada de modo que alguns feixes sejam transmitidos e outros sejam difratados para fora. Deste modo, qualquer variação local estrutural da amostra faz com que uma fração diferente de intensidade do feixe incidente seja “difratado fora”, conduzindo a uma variação de imagem escura na tela de visualização na base do microscópio. Além disso, a ampliação da imagem é conseguida através da utilização de lentes debaixo da amostra para projetar a imagem obtida pelos elétrons difratados para um dispositivo de armazenamento.

Outra maneira de visualizar o resultado é através da difração de elétrons, que produz um padrão atômico semelhante ao obtido por difração de raios X de monocristais. Neste caso, a análise fornece informações a respeito da estrutura

cristalina, como distâncias entre as repetições do retículo e aspectos sobre o sistema cristalino da estrutura [139].

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão partiram de amostras dispersas em álcool isopropílico, sonicadas e depositadas sobre um filme fino de carbono, o qual foi depositado sobre uma grade de cobre. As micrografias foram coletadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), o microscópio utilizado foi o JEM-MS2010 com voltagem de aceleração de 200 KV e resolução de 0,25 nm.

5. Resultados e Discussões

Para efeito de comparação e organização, os resultados e as discussões dessa parte da tese serão apresentados conforme os materiais sintetizados, como, sílicas mesoporosas, carbonos mesoporosos e aplicações.

5.1 Sílicas Mesoporosas

5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros das sílicas SBA-15 tal qual sintetizada e organofuncionalizadas são mostrados na Figura 16. O espectro da sílica SBA-15 mostra basicamente características da rede polimérica inorgânica. Uma larga banda, situada na região de alta frequência, 3400 a 3600 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos $\nu\text{O-H}$ da água sorvida no material por meio de ligações de hidrogênio e também de grupos silanóis $\nu\text{SiO-H}$. Em torno de 1650 cm^{-1} , referente à deformação de moléculas de água, $\delta\text{O-H}$, proveniente de umidade adquirida pela superfície que é bastante higroscópica. São observados também na região entre 1080 e 800 cm^{-1} os estiramentos assimétricos e simétricos da ligação dos siloxanos $\nu\text{Si-O-Si}$, respectivamente. Em 950 cm^{-1} a banda de baixa intensidade é referente aos estiramentos da ligação $\nu\text{Si-O}$ de grupos silanóis, que estão livres na superfície da sílica [140].

Nos espectros das sílicas funcionalizadas com 3-aminopropiltrimetoxissilano (SBA-15Am), [3-(2-aminoetilamina)propil]trimetoxissilano (SBA-15Et), 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (SBA-15Gly) e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (SBA-15Mer) pode-se observar vibrações de baixa intensidade na região de 2960 a 2850 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos νCH_2 , que estão presentes nas cadeias dos organossilanos utilizados, sendo com mais intensidade em SBA-15Am e com menos nos outros híbridos. É observada também apenas para a sílica SBA-15Am, de 3350 a

3400 cm^{-1} , a banda referente ao estiramento do grupo amino, $\nu\text{N-H}$, presente na cadeia do organossilano. Para a mesma sílica é observada uma banda de baixa intensidade em 1450 cm^{-1} referente às vibrações de deformação angular da ligação $\delta\text{N-H}$ do grupo NH_2 [140]. Além disso, para as sílicas organofuncionalizadas com silanos contendo nitrogênio é possível observar uma banda de baixa intensidade em 690 cm^{-1} que pode ser atribuída a deformação angular fora do plano da ligação C-N. Outra banda que se poderia esperar seria uma banda de deformação axial de S-H na região entre 2600 e 2550 cm^{-1} para a amostra SBA-15Mer, porém essa banda é encontrada com muita dificuldade, além de ser muito fraca mesmo em soluções líquidas [141]. Porém, o que realmente comprova a modificação da superfície das sílicas é o desaparecimento da banda em 950 cm^{-1} referente aos grupos silanóis, indicando que a modificação ocorreu através de ligação covalente entre a superfície e as moléculas dos organossilanos.

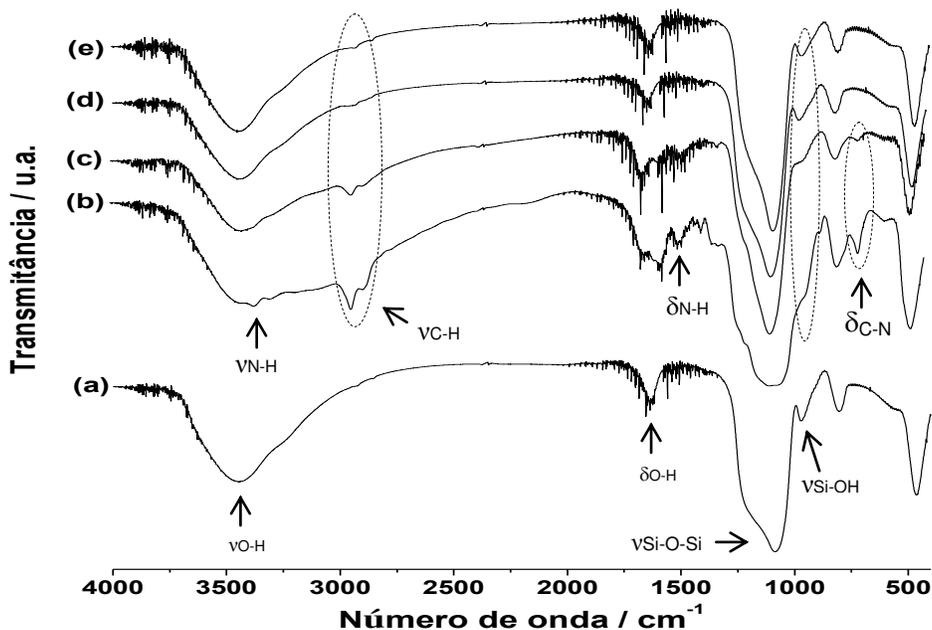


Figura 16. Espectros na região de infravermelho das sílicas SBA-15 (a), SBA-15Am (b), SBA-15Et (c), SBA-15Gly (d) e SBA-15Mer (e).

Os espectros referentes às sílicas mesoporosas SBA-16 são mostrados na Figura 17, onde se observa as mesmas bandas de absorção das sílicas SBA-15, bem como se pode fazer as mesmas atribuições dos grupos funcionais. Porém neste caso, a banda referente à deformação angular da ligação δ N-H do grupo NH_2 podem ser observada claramente nos espectros das sílicas SBA-16Am e SBA-16Et devido a boa relação sinal/ruído.

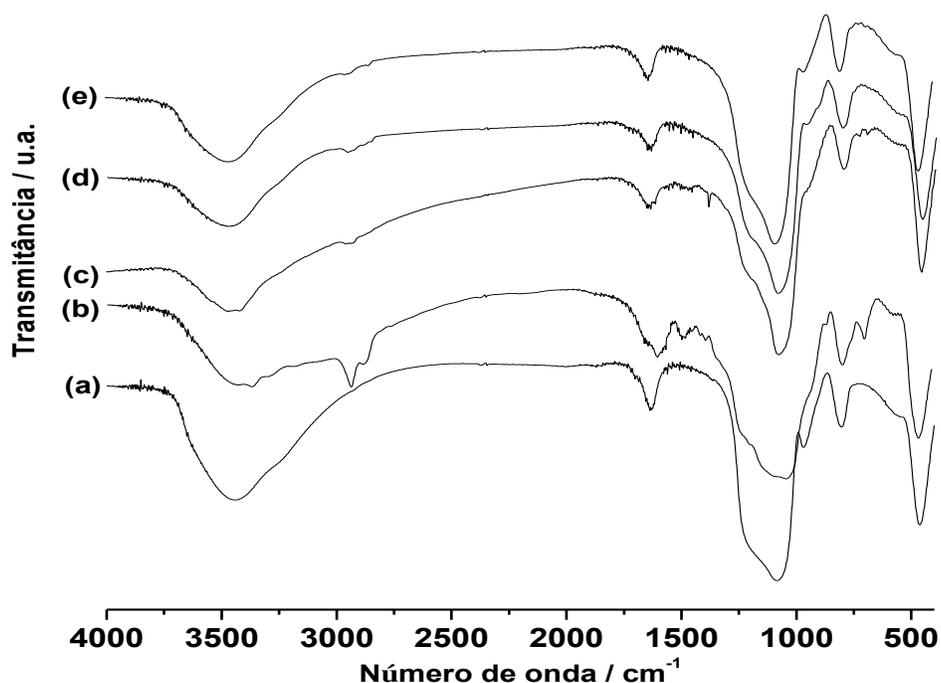


Figura 17. Espectros na região de infravermelho das sílicas SBA-16 (a), SBA-16Am (b), SBA-16Et (c), SBA-16Gly (d) e SBA-16Mer (e).

5.1.2 Análise elementar

A análise elementar é muito útil em relação à estimativa ou cálculo das estruturas das moléculas, ou seja, através dos percentuais de carbono, nitrogênio e enxofre pode-se calcular e comparar as estruturas previstas. As quantidades de moléculas, ou índice de funcionalização das sílicas mesoporosas, foram determinadas

seja por meio dos percentuais de nitrogênio ou de enxofre. Em casos onde não se tem a presença desses heteroátomos, também é possível se calcular com base no teor de carbono, no entanto os resultados apenas podem ser estimados, uma vez que hidrólise incompleta dos grupos alcóxidos dos organossilanos podem afetar a real porcentagem desse átomo na molécula.

Os percentuais de carbono, nitrogênio e enxofre presentes nas sílicas organofuncionalizadas estão mostrados na Tabela 2, com as respectivas quantidades em mol dos elementos existentes nas cadeias orgânicas pendentes, razões molares carbono/nitrogênio e carbono/enxofre experimentais e calculadas. Tais razões entre estes elementos trazem informações úteis a respeito da “integridade” da molécula, ou seja, se a mesma pode ter sofrido quebra ou não durante o processo de reação.

Tabela 2. Percentuais de carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S), índice de funcionalização (d) e razões C/N e C/S experimentais e calculados entre parênteses para as sílicas mesoporosas.

Sílica	C / %	N / %	S / %	C/N	C/S	d / mmol g ⁻¹
SBA-15Am	20,85±0,11	7,60±0,01	-	3,2(3,0)	-	5,42
SBA-15Et	19,51±0,10	7,80±0,02	-	2,9(2,5)	-	2,79
SBA-15Gly	1,61±0,04	-	-	-	-	0,48
SBA-15Mer	4,56±0,01	-	1,34±0,02	-	9,0(3,0)	0,42
SBA-16Am	17,74±0,03	7,05±0,03	-	2,9(3,0)	-	5,04
SBA-16Et	18,95±0,40	8,17±0,22	-	2,7(2,5)	-	2,92
SBA-16Gly	9,56±0,02	-	-	-	-	1,34
SBA-16Mer	4,65±0,001	-	2,03±0,01	-	6,1(3,0)	0,63

Assim a quantidade de moléculas ancoradas determinada em mmol g^{-1} de sílica pode ser calculada [142] com base na seguinte Equação 11:

$$d(\text{mmol/g}) = \frac{(\%X/100)}{nMM} \quad (11)$$

sendo, que d representa as quantidades em mmoles de carbono, nitrogênio e enxofre por grama de sílica, $\%X$ a percentagem do elemento em cada amostra, n o número teórico do heteroátomo na molécula e MM massa molar do heteroátomo.

Observando os valores apresentados para as sílicas funcionalizadas com 3-aminopropiltrimetoxissilano vê-se que o índice de funcionalização, d , para as amostras SBA-15Am e SBA-16Am são bastante satisfatórios, sendo os valores de 5,42 e 5,04 mmol g^{-1} , respectivamente. Além disso, as relações C/N experimentais estão relativamente próximas às esperadas (teóricas), o que indica não ter ocorrido quebra das moléculas ancoradas no processo de síntese. As mesmas observações são válidas para sílicas organofuncionalizadas com [3-(2-aminoetilamina)propil]trimetoxissilano, SBA-15Et e SBA-16Et, sendo o índice de funcionalização menor, 2,79 e 2,92 mmol g^{-1} , respectivamente. Esses valores são quase a metade daqueles encontrados para sílicas SBA-15Am e SBA-16Am, revelando a tendência de redução de ancoramento à medida que se aumenta o tamanho da cadeia carbônica.

Quanto às sílicas funcionalizadas com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano o índice de funcionalização não pode ser considerado tão preciso, uma vez que foi determinado pela percentagem de carbono, isso porque pode ser que existam grupos metoxilas ($-\text{OCH}_3$) do silano sem reagir com a superfície da sílica, como indica a grande diferença entre os valores da relação C/N teórico e experimental. Já as sílicas funcionalizadas com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (SBA-15Mer e SBA-16Mer), o índice de funcionalização foram os menores, sendo 0,42 e 0,63 mmol g^{-1} , respectivamente. Estes baixos valores indicam que o ancoramento não foi tão eficiente, pois a razão C/S experimental apresenta disparidade considerável com relação ao esperado, mas tal diferença na razão C/S experimental e teórica está relacionada a não total hidrólise dos grupos metoxilas.

5.1.3 Termogravimetria

A termogravimetria é de grande importância nas caracterizações de materiais organofuncionalizados, uma vez que auxilia a análise elementar com relação ao grau de funcionalização. Dessa forma, as Figuras 18 e 19 apresentam as curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas das sílicas mesoporosas SBA-15 e SBA-16.

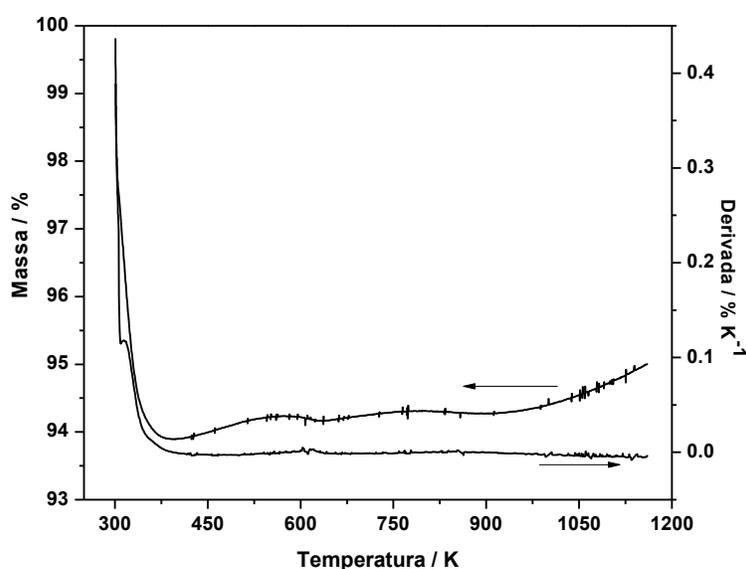


Figura 18. Curva termogravimétrica e sua derivada da sílica mesoporosa SBA-15.

Tratando-se de sílicas mesoporosas calcinadas a 823 K por 6 h, espera-se que uma única perda de massa ocorra devido à dessorção de moléculas de água. Assim, como se pode ver nas Figuras 18 e 19 as perdas em 315 e em 333 K, as quais correspondem a 6 e 15 % para as sílicas SBA-15 e SBA-16, respectivamente. A maior perda de massa referente à saída de água da sílica SBA-16 pode ser explicado pela maior quantidade de grupos silanóis presentes na superfície, os quais interagem com moléculas de água. De forma inesperada a partir 400 K para a SBA-15 ocorre um pequeno ganho de massa menor que 1 %. Tal comportamento é estranho, porém

pode-se sugerir que moléculas do fluxo de nitrogênio sejam não totalmente puro, o que facilita a reação para dar ganho de massa.

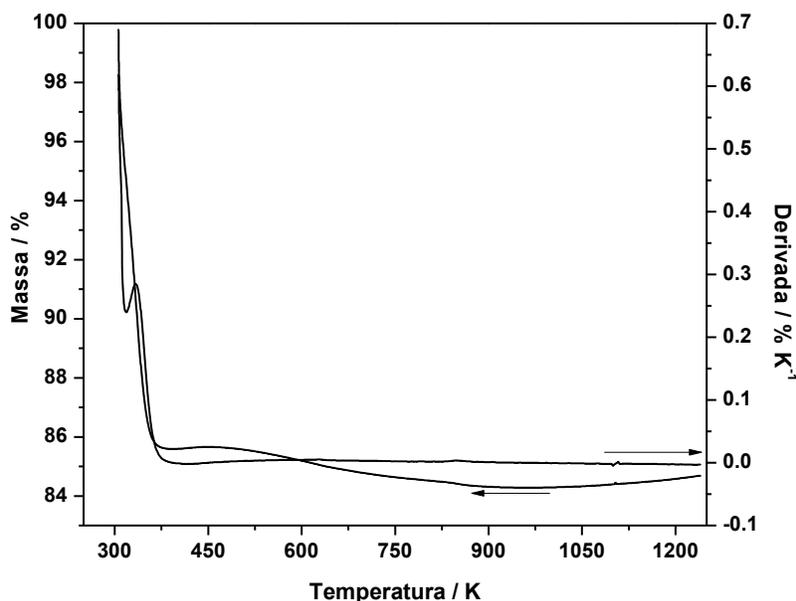


Figura 19. Curva termogravimétrica e sua derivada da sílica mesoporosa SBA-16B.

Para a sílica SBA-16, observa-se ainda uma pequena perda de massa que ocorre de 500 a 900 K, a qual corresponde a 1 %. Tal perda pode ser atribuída à liberação de moléculas de água que estejam retidas no interior do material, o qual apresenta maior microporosidade que SBA-15, uma vez que os microporos dificultam a saída de moléculas de água em função da complexidade desses canais. Da mesma forma da SBA-15, a SBA-16 também apresentou um leve ganho de massa menor 0,5 % que pode ser explicado da mesma forma que a SBA-15. A derivada correspondente a cada curva não apresenta informações significantes, apenas um pico em 315 e em 333 K correspondendo às sílicas SBA-15 e SBA-16, respectivamente.

As curvas termogravimétricas e as respectivas derivadas das sílicas mesoporosas modificadas com os organossilanos são mostradas nas Figuras 20 e 21. São observadas basicamente três regiões diferentes de perda de massa. A primeira

antes de 400 K atribuída à liberação de moléculas de água fisicamente sorvidas. A segunda em uma região mais ampla, 400 a 900 K, correspondente a decomposição das cadeias orgânicas pendentes. A última perda ocorre acima de 900 K, atribuída à condensação dos grupos silanóis, Si-OH, originando grupos siloxanos, Si-O-Si [143].

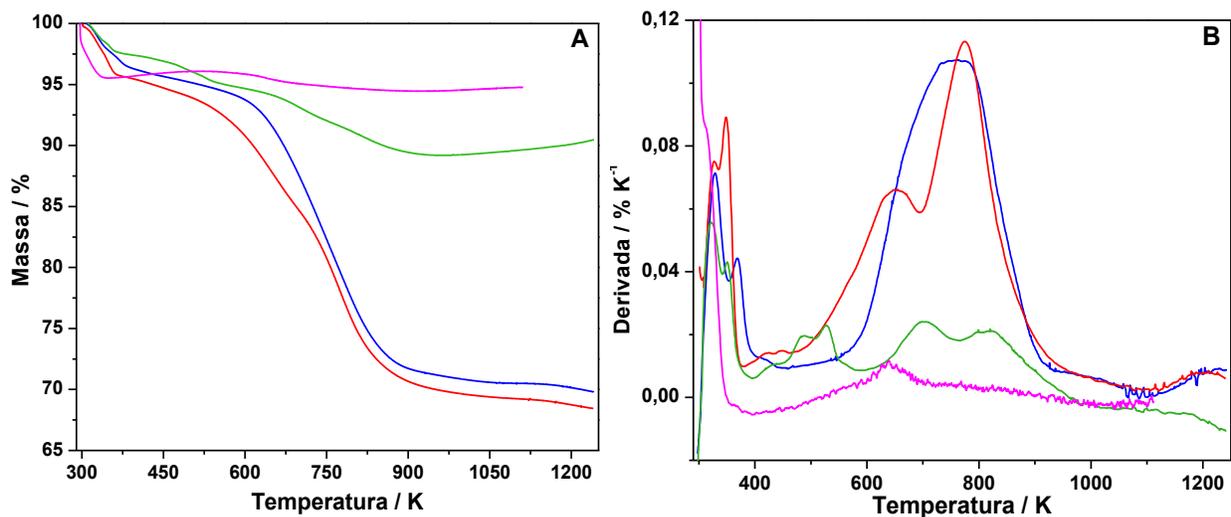


Figura 20. Curvas termogravimétricas (A) e as derivadas (B) das sílicas mesoporosas SBA-15Am (—), SBA-15Et (—), SBA-15Gly (—) e SBA-15Mer (—).

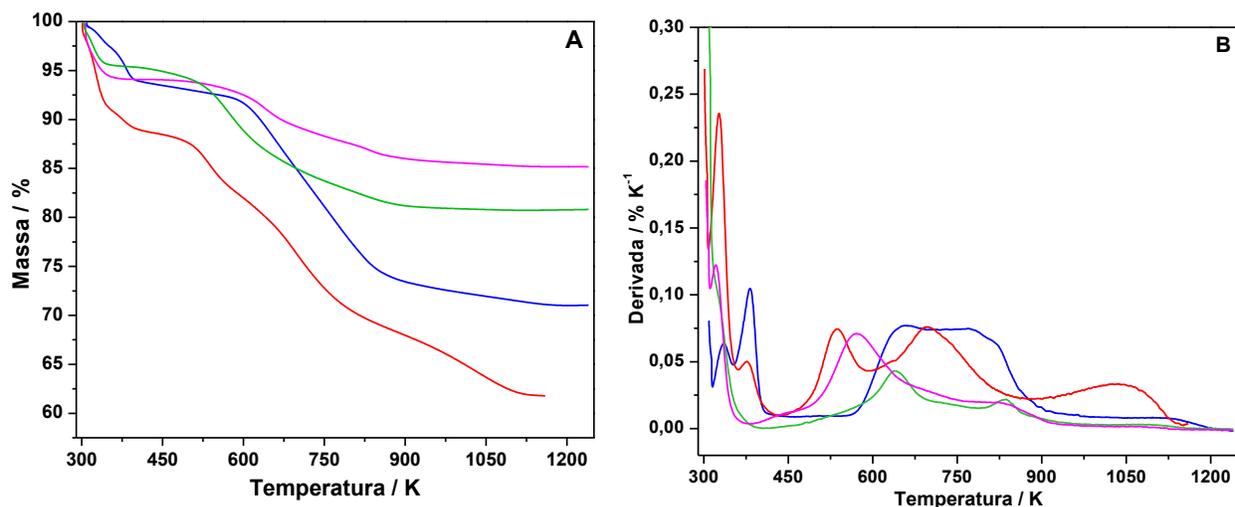


Figura 21. Curvas termogravimétricas (A) e as derivadas (B) das sílicas mesoporosas SBA-16Am (—), SBA-16Et (—), SBA-16Gly (—) e SBA-16Mer (—).

As sílicas SBA-15 e SBA-16 funcionalizadas com grupo amina, apresentam perfis de curvas semelhantes. Sendo as perdas de massa de 30 e 32 % para SBA-15Am e SBA-15Et, e de 29 e 38 % para SBA-16Am e SBA-16Et, respectivamente. Para as sílicas funcionalizadas com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano as perdas de massa foram menores, indicando menor grau de ancoramento quando comparadas com as organofuncionalizadas com grupos amino, onde tais resultados estão de acordo com as análises elementares apresentadas anteriormente.

Para melhor compreensão, a Tabela 3 apresenta o resumo das faixas de temperatura e as respectivas perdas de massa para cada sílica funcionalizada, as quais também podem ser confirmadas pelas derivadas das curvas. Observando-se os valores, verifica-se basicamente três faixas de perdas de massa correspondem a faixas de temperaturas distintas em cada curva termogravimétrica. A primeira faixa de perda de massa correspondendo à saída de água fisicamente sorvida, varia de 2 % a 6 %, com exceção da sílica SBA-16Et que apresentou 11 % de perda de massa. A segunda etapa de perda de massa corresponde à saída dos grupos orgânicos, o que vale destacar às sílicas organofuncionalizadas com grupos amino, cuja perda de massa variou de 20 a 25 %. Tais valores estão relativamente próximos aos percentuais de carbono determinados por análise elementar, conforme os valores da Tabela 2. A terceira e última perda é atribuída à condensação dos grupos silanóis, que varia de 1 a 7% entre todas as sílicas.

Tabela 3. Percentuais de perda de massa (Δm), perda de massa total (ΔmT) e respectivos intervalos de temperatura (ΔT) para as sílicas mesoporosas obtidos por termogravimetria.

Sílica	ΔT / K	Δm / %	ΔmT / %
SBA-15Am	301-389	4,0	30,0
	389-886	24,0	
	886-1240	2,0	
SBA-15Et	300-360	4,0	32,0
	360-890	25,0	
	890-1240	3,0	
SBA-15Gly	301-361	2,0	11,0
	361-545	3,0	
	545-935	6,0	
SBA-15Mer	295-344	4,5	5,5
	344-903	1,0	
SBA-16Am	310-398	6,0	29,0
	398-880	20,0	
	880-1240	3,0	
SBA-16Et	301-403	11,0	38,0
	403-580	6,0	
	580-847	14,0	
	847-1160	7,0	
SBA-16Gly	303-347	4,5	19,5
	347-1073	15,0	
SBA-16Mer	308-391	6,0	15,0
	391-881	8,0	
	881-1240	1,0	

5.1.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido

5.1.4.1 Silício

A ressonância do núcleo de silício (^{29}Si) permite determinar o ambiente químico deste átomo na rede polimérica inorgânica das sílicas com base nos diferentes deslocamentos químicos. Em uma rede polimérica formada apenas de átomos de silício, oxigênio e hidrogênio, quando o átomo de silício está ligado ao átomo de oxigênio, os picos são designados pela letra Q. Assim, quando átomos de silício estão ligados a quatro átomos de oxigênio que por sua vez estão ligados a outros átomos de silício, os mesmos são denominados como espécies Q^4 . Estes átomos de silícios estão presentes na rede interna polimérica, ou seja, siloxanos e seu sinal é observado em aproximadamente -110 ppm. O sinal Q^3 aparece em aproximadamente -100 ppm indicando que um átomo de silício está ligado a três outros átomos de oxigênio, que por sua vez, estão ligados a outros átomos de silício e um oxigênio ligado a um hidrogênio, formando assim um grupo silanol na superfície da estrutura inorgânica. O sinal Q^2 ocorre em aproximadamente -90 ppm e indica que o átomo de silício está ligado a dois oxigênios que estão ligados a outros átomos de silício e dois silanóis. O sinal Q^1 corresponde a um átomo de silício ligado a três silanóis e ocorre por volta de -80 ppm. Já espécies do tipo Q^0 não se observam em sílicas mesoporosas porque apresentam um átomo de silício ligado a quatro hidroxilas [144].

Os sinais do tipo T esperados após a funcionalização com os organossilanos são atribuídos aos átomos de silício que estão ligados covalentemente à rede inorgânica. Após a hidrólise dos alcóxidos dos silanos e a condensação destes à rede, novos ambientes de silício são formados. De acordo com as ligações com outros átomos de oxigênio, estas novas espécies são classificadas como T^1 , T^2 e T^3 , conforme mostrado na Figura 22.

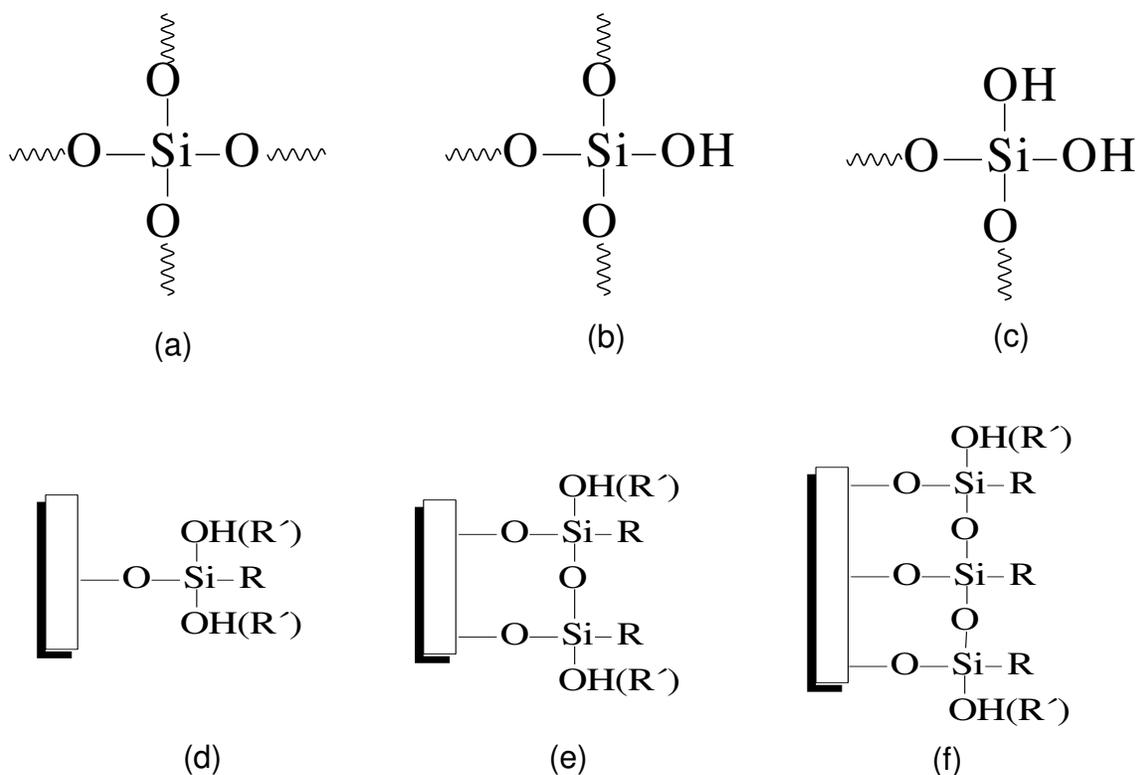


Figura 22. Espécies de silício presentes nas estruturas inorgânicas, sendo Q^4 (a), Q^3 (b), Q^2 (c), T^1 (d), T^2 (e) e T^3 (f).

O espectro de RMN de ^{29}Si da sílica mesoporosa SBA-15 mostra apenas as espécies Q^4 , Q^3 e Q^2 , os quais estão relacionados aos grupos siloxanos $[\text{Si}(\text{OSi})_4]$, silanóis isolados $[(\text{SiO})_3\text{SiOH}]$ e os silanóis geminais $[\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2]$, respectivamente. Estes sinais são observados em -110, -101 e - 91 ppm, respectivamente, como mostra a Figura 23.

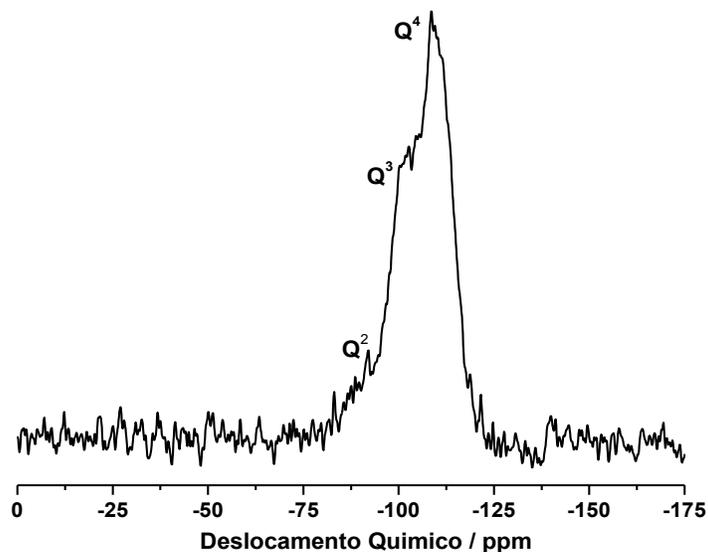


Figura 23. Espectro de RMN de ^{29}Si HPDEC da sílica SBA-15.

Os espectros das sílicas SBA-16 foram decompostos com a finalidade de obter mais informações estruturais, uma vez que as quantidades das espécies Q^4 , Q^3 e Q^2 influencia na estabilidade térmica e na quantidade de $-\text{OH}$ presentes na superfície das sílicas. Dessa forma, a Figura 24 apresenta os espectros decompostos para cada SBA-16 através do programa PeakFit v4.12, usando função composta Gaussiana-Lorentziana.

Como se observa na Figura 24, os espectros apresentam três sítios diferentes de silício, onde foi possível visualizar e quantificá-los para cada sílica. Estes sinais são observados em aproximadamente -110, -101 e - 92 ppm. A percentagem dos sítios foi realizada considerando a área sob cada curva, ou seja, através da integração das mesmas. Dessa forma, as percentagens de cada sítio estão resumidas na Tabela 4.

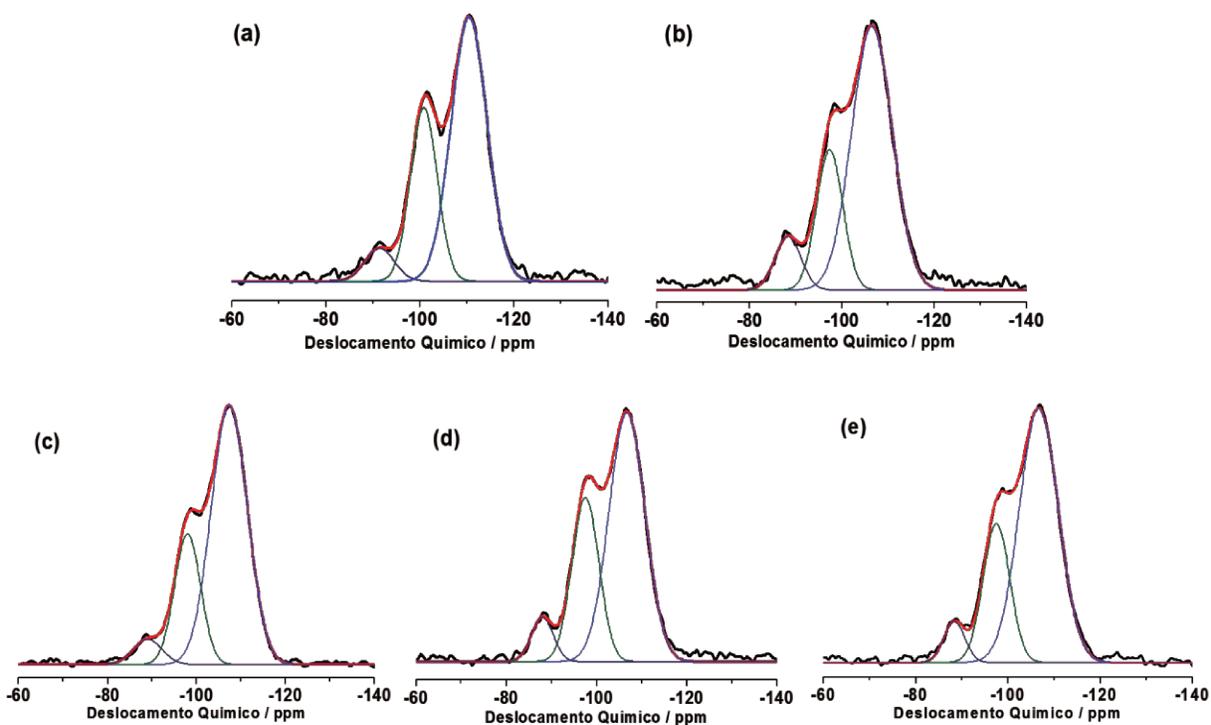


Figura 24. Espectros de RMN de ^{29}Si HPDEC decompostos das sílicas SBA-16A (a), SBA-16B (b), SBA-16C (c), SBA-16D (d) e SBA-16E (e). Os espectros regulares (—) foram decompostos em Q^4 (—), Q^3 (—) e Q^2 (—), originando o espectro ajustado (—).

Tabela 4. Dados de RMN de ^{29}Si das sílica SBA-16N (N = A a E), com as porcentagens de Q^n , grau de condensação (GC) e conteúdo de grupos silanóis (GS), com ajuste do espectro real ao simulado (r^2).

Sílica	Q^4 (%)	Q^3 (%)	Q^2 (%)	r^2	GC	GS (%)
SBA-16A	62,7	30,8	6,5	0,9954	1,68	43,8
SBA-16B	67,8	23,3	8,9	0,9914	2,10	41,1
SBA-16C	69,3	25,2	5,5	0,9987	2,26	36,2
SBA-16D	62,4	30,8	6,8	0,9960	1,65	44,4
SBA-16E	68,5	25,5	5,0	0,9971	2,24	35,5

Através da relativa intensidade de cada linha dos espectros decompostos, o grau de condensação (GC) [145] e a porcentagem de grupos silanóis (GS) [146] relacionados ao conteúdo total de sílica foram calculados pelas Equações 12 e 13:

$$GC = \frac{Q^4}{Q^3 + Q^2} \quad (12)$$

$$GS = \frac{(2Q^2 + Q^3)}{(Q^2 + Q^3 + Q^4)} \quad (13)$$

sendo, os sítios Q^3 associados aos grupos Si-OH isolados livres de ligação de hidrogênio e Q^2 corresponde aos silanóis geminais.

Como já era esperada, a espécie Q^4 é a mais abundante em todas as sílicas, seguida pela espécie Q^3 e Q^2 . Comparando os valores percentuais de Q^4 na Tabela 4, observa-se que a sílica com maior quantidade de Q^4 é a SBA-16C, a qual foi preparada acrescentando NaCl após dissolução do surfatante pluronic F127. Esses quase 70 % de espécies Q^4 conferem uma maior estabilidade hidotérmica ao material, uma vez que tem maior quantidade de siloxanos. Em contrapartida, a quantidade de espécies Q^3 e Q^2 são umas das menores entre as sílicas, conferindo a mesma menor quantidade de Si-OH disponíveis para reação.

Como apresentado na Tabela 4, o grau de condensação foi maior que dois, com exceção das sílicas SBA-16A e SBA-16D, sintetizadas sem um segundo direcionador e com CTAB, respectivamente. Como se observa, estas duas sílicas também apresentam alto conteúdo de grupos silanóis. Tal característica conduz a menor estabilidade hidrotérmica, uma vez que elas têm menor quantidade de grupos siloxanos ((SiO)₄Si). Porém, uma maior quantidade de grupos silanóis é requerida quando se deseja organofuncionalizar a superfície. Além disso, os valores do GC para as outras sílicas indicam um bom ordenamento quando se usa direcionador de estrutura secundário no meio reacional. Os resultados de GC e GS obtidos para cada sílica são influenciados pela formação micelar e pelas interações de cada espécie com o TEOS,

como já mencionados anteriormente [120, 147-149]. Dessa forma, a sílica SBA-16B por apresentar valores de GC e GS intermediários às demais, foi considerada como a melhor para se realizar as organofuncionalizações.

Os espectros das sílicas SBA-15 e SBA-16 funcionalizadas com os organossilanos são mostrados nas Figuras 25 e 26, respectivamente. Observa-se que além dos sinais referentes às espécies “Q” há a presença de sinais das espécies “T” entre -70 e -48 ppm. Os sinais em -68, -59 e -48 ppm correspondem a T³, T² e T¹, respectivamente, os quais são referentes aos silícios ligados a grupos orgânicos, mostrando a efetiva ligação entre os organossilanos e as superfícies das sílicas.

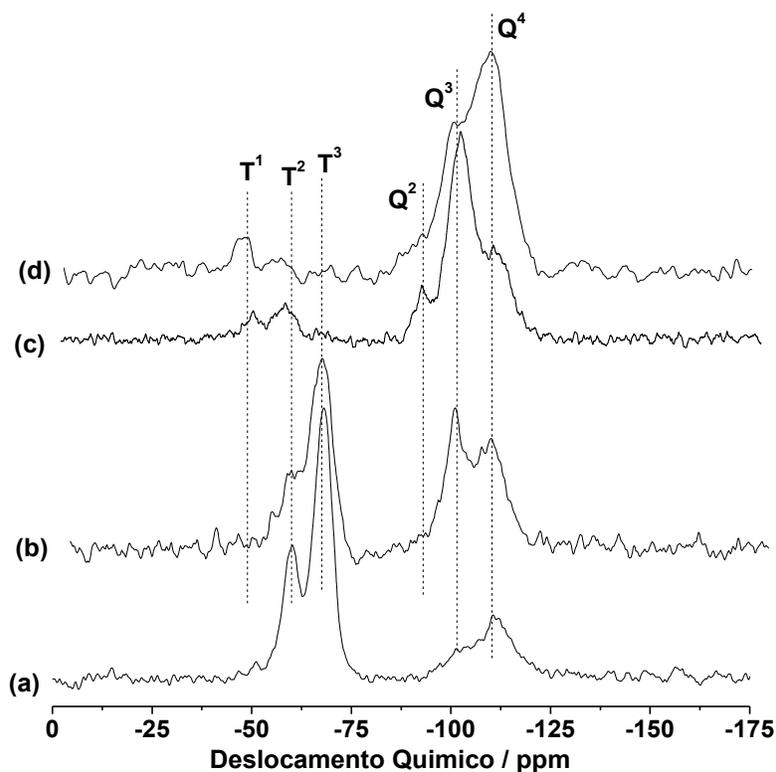


Figura 25. Espectros de RMN de ²⁹Si das sílicas SBA-15 organofuncionalizadas obtidas por CPMAS para SBA-15Am (a), SBA-15Et (b), SBA-15Gly (c) e SBA-15Mer (d).

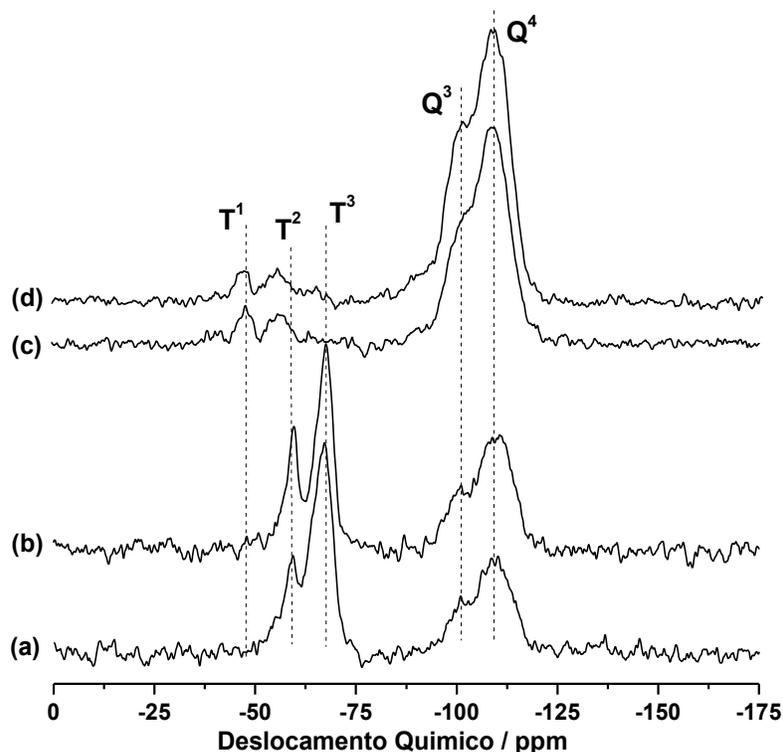


Figura 26. Espectros de RMN de ^{29}Si das sílicas SBA-16 organofuncionalizadas obtidas por CPMAS para SBA-16Am (a), SBA-16Et (b), SBA-16Gly (c) e SBA-16Mer (d).

Os picos em -68 ppm são atribuídos aos átomos de silício representados pela espécie T^3 de fórmula $\text{R-Si}(\text{OSi})_3$, sendo R corresponde à cadeia carbônica do organossilano ancorado. Neste caso o organossilano está ligado à rede inorgânica de maneira tridentada, ou seja, todos seus grupos alcóxidos sofreram reações de condensação. O outro pico em -59 ppm correspondente à espécie T^2 que também pode ser escrita como $\text{R-Si}(\text{OSi})_2(\text{X})$, sendo X um grupo hidroxila ($-\text{OH}$) ou grupo metóxido ($-\text{OCH}_3$) que não sofreu posterior reação de hidrólise após processo de lavagem e secagem das sílicas. Os grupos orgânicos, aqui neste caso, estão ligados de maneira bidentada à rede inorgânica, sendo que apenas dois dos grupos alcóxidos do agente sililante sofreram reações de condensação. E por final, os picos em -48 ppm são referentes às espécies T^1 que podem ser escritas como $\text{R-Si}(\text{OSi})(\text{X})_2$, onde os

grupos orgânicos estão ligados de maneira monodentada, indicando que apenas um dos grupos alcóxidos sofreram reação de condensação [150].

Devido os espectros terem sido obtidos pela técnica CPMAS, não se pode fazer uma análise quantitativa das espécies Q e T. Porém, analisando qualitativamente, se observa a menor intensidade dos sinais Q e a maior intensidade dos sinais T das sílicas funcionalizadas com os silanos contendo grupos amino quando comparadas às demais. A intensidade dos sinais referentes às espécies T dessas sílicas sugere alto grau de funcionalização, concordando com a análise elementar e termogravimetria discutidas anteriormente. Apesar da baixa resolução dos sinais T nos espectros das sílicas SBA-15Gly e Mer, e SBA-16Gly e Mer, é possível observar a presença dessas espécies. A baixa intensidade destes sinais é uma consequência do baixo grau de organofuncionalização, como também mostrado por análise elementar e termogravimetria.

5.1.4.2 Carbono

A espectroscopia de ressonância do núcleo de carbono (^{13}C) no estado sólido nos auxilia a comprovar a presença das moléculas incorporadas, bem como verificar se as mesmas não sofreram quebras durante a reação. Dessa forma, a Figura 27 apresenta os espectros das sílicas organofuncionalizadas. Analisando os espectros, é possível observar nas sílicas modificadas com 3-aminopropiltrimetoxissilano três picos em 10, 27 e 44 ppm referentes aos carbonos da cadeia propil, como indicado na estrutura inserida. Nos espectros das sílicas funcionalizadas com [3-(2-aminoetilamina)propil]trimetoxissilano se observa picos em 11, 23, 41 e 52 ppm referentes aos carbonos da cadeia orgânica da molécula ancorada, como indicado na estrutura inserida. Sendo que o pico em 52 ppm é atribuído aos carbonos C3 e C4, uma vez que estão em ambientes químicos equivalentes.

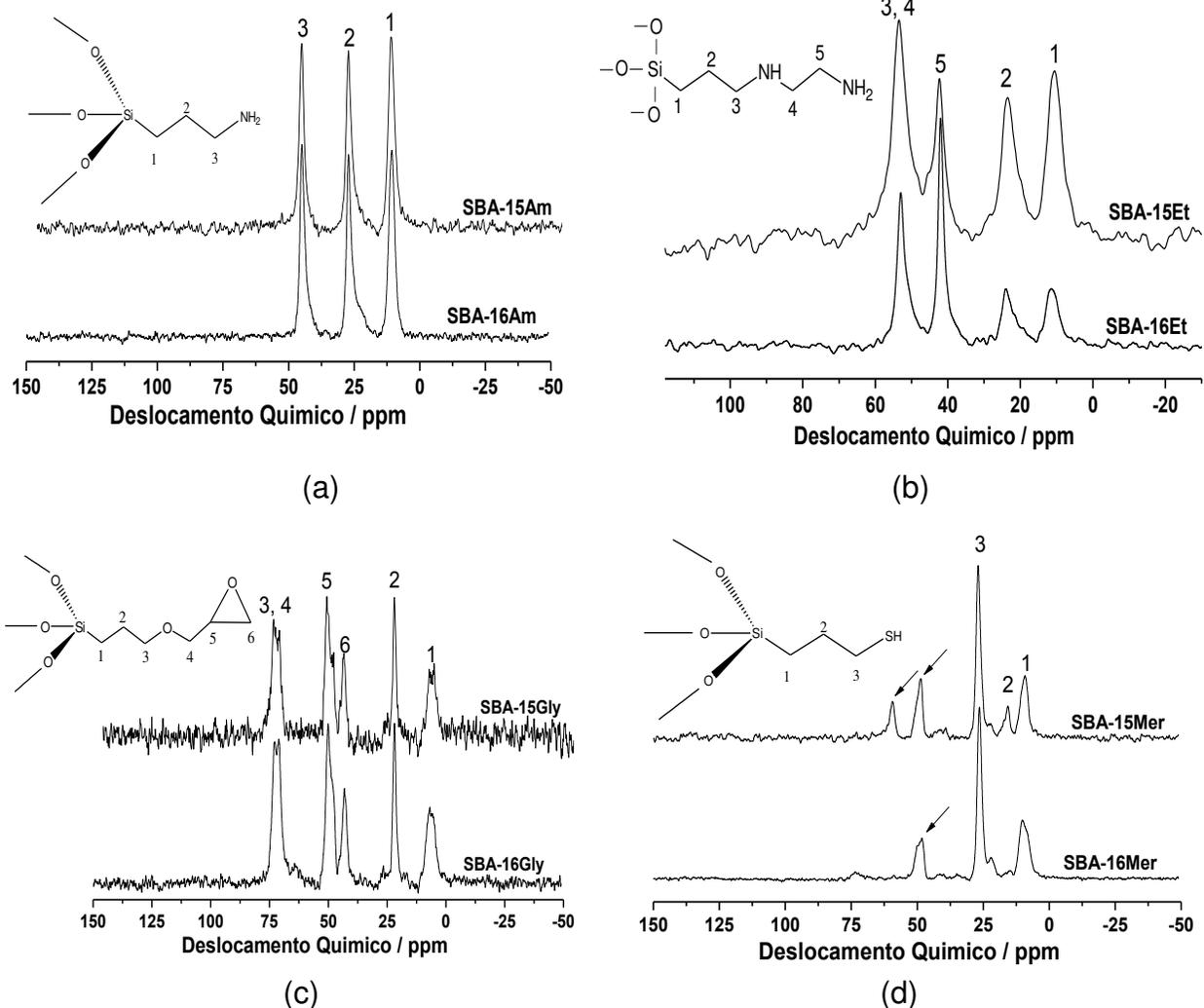


Figura 27. Espectros de RMN de ^{13}C das sílicas funcionalizadas com 3-aminopropiltrimetoxissilano (a), [3-(2-aminoetilamina)propil]trimetoxissilano (b), 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (c) e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (d), obtidos por CPMAS.

Nos espectros das sílicas com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano são mostrados seis picos, sendo o mais alargado em 76 ppm referentes aos carbonos 3 e 4. Teoricamente os picos desses dois carbonos deveriam ser bem separados, mas em RMN do estado sólido acontece o alargamento do sinal devido a efeitos anisotrópicos, o que dificulta a separação desses sinais. Além disso, observa-se também os sinais em 43 e 50 ppm referentes aos carbonos do anel epóxido, indicando que o mesmo não

sofreu abertura durante a síntese [151]. Nos espectros das sílicas funcionalizadas com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano também é possível identificar os três carbonos da cadeia propil em 9, 15 e 27 ppm, porém, além destes três sinais observa-se também mais outros que são destacado pelas setas. O sinal em 49 ppm se observa em ambos os espectros, SBA-15Mer e SBA-16Mer. Tal sinal é característico de metanol oriundo da hidrólise dos grupos metoxilas (-OCH₃), que de alguma forma ficou retido na estrutura do material, mesmo após lavagem e secagem. Já o sinal em 59 ppm é observado apenas na sílica SBA-15Mer, que pode ser atribuído aos grupos metoxilas que não foram hidrolisados na lavagem do material ou ainda à impurezas no organossilano, uma vez que é muita coincidência que esses sinais apareçam apenas nas sílicas funcionalizadas com esse silano.

5.1.5 Espalhamento de raios X a baixo ângulo

Todas as amostras foram analisadas por espalhamento de raios X a baixo ângulo e subsequentemente transformado em difratogramas de raios X para que se pudessem determinar os parâmetros estruturais como o espaçamento d entre os poros e o valor da cela unitária de cada amostra. Dessa forma, a Figura 28 apresenta o difratograma da sílica SBA-15 sintetizada, onde se pode observar três picos bem resolvidos em 0,8, 1,4 e 1,6 indexados aos planos (100), (110), (200) e um pico adicional em 2,2° com baixa resolução que pode ser indexado como (210), respectivamente. Estas reflexões são associadas à simetria hexagonal $p6mm$ [119].

Para uma mesofase hexagonal, o parâmetro de cela da rede inorgânica, a_o , correspondendo à distância entre os centros de dois cilindros micelares adjacentes é igual a $2d_{100}/\sqrt{3}$, sendo d_{100} a posição do pico principal de difração, e os dois picos de menor intensidade são dados por $d_{100}/\sqrt{3}$ e $d_{100}/2$ [152]. Assim, o pico de maior intensidade, (100), reflete a um espaçamento, d , igual a 10,52 nm, correspondendo a um parâmetro de cela unitária $a_o = 12,15$ nm, que estão na média de valores observados na literatura quando se utiliza direcionadores poliméricos não-iônicos [48].

Para melhor entendimento, os valores de d correspondentes aos picos de menor intensidade encontram-se inseridos na Figura 28 e a representação dos parâmetros a_0 e d em materiais mesoporosos com mesofase hexagonal, são mostrados na Figura 29.

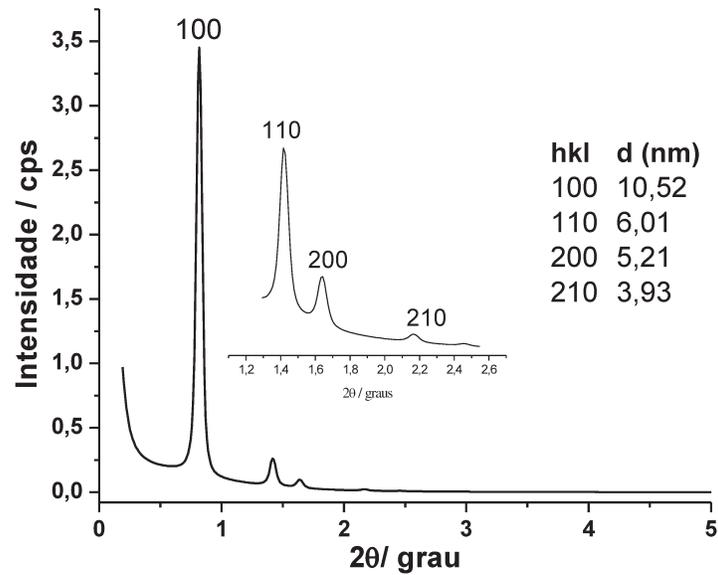


Figura 28. Difratoograma de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa SBA-15.

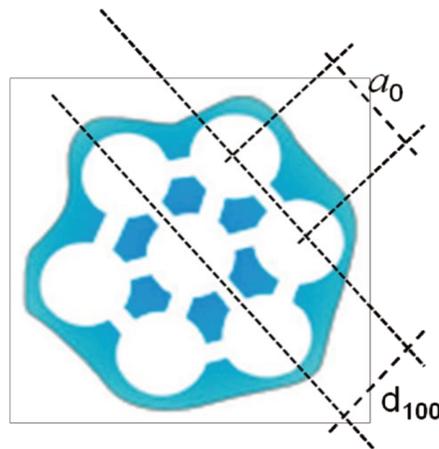


Figura 29. Mesofase hexagonal e os parâmetros a_0 e d .

Os espalhamentos de raios X a baixo ângulo das sílicas SBA-15 organofuncionalizadas são mostrados na Figura 30. Observa-se que o padrão de espalhamento destas amostras é mantido com relação à SBA-15, ou seja, as sílicas modificadas apresentam um pico principal indexado ao plano (100) e dois outros picos de menores intensidades que são indexados aos planos (110) e (200), indicando que a simetria hexagonal dos materiais foi mantida após as imobilizações.

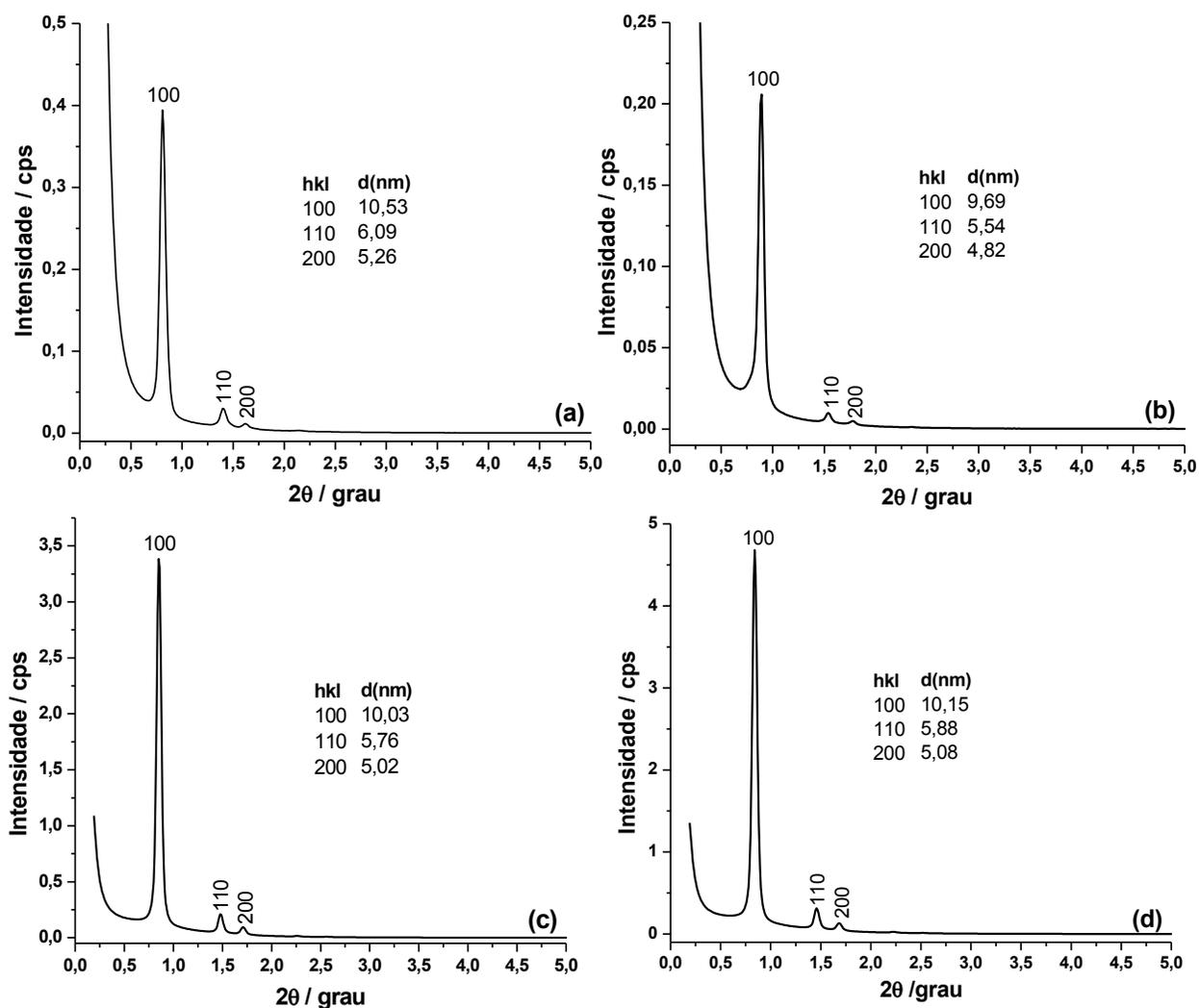


Figura 30. Espalhamento de raios X a baixo ângulo das sílicas organofuncionalizadas SBA-15Am (a), SBA-15Et (b), SBA-15Gly (c) e SBA-15Mer (d).

Os valores de “d” inseridos nos difratogramas de cada sílica correspondem aos planos indicados em cada pico, sendo que os mesmos revelam pequenos deslocamentos dos picos, os quais não apresentam correlação coerente com grau de funcionalização das sílicas. No entanto, o valor de d do pico principal da sílica SBA-15Et é o menor entre as sílicas, mostrando que esse pico está mais deslocado para valores de 2θ maiores que as demais. Com isso, pode-se sugerir que é devido ao tamanho da cadeia orgânica, uma vez que [3-(2-aminoetilamina)propil]trimetoxissilano possui maior cadeia orgânica que os demais. Como a parte orgânica é maior e a quantidade dessa molécula nos poros também é grande, fez com que a densidade eletrônica aumentasse nos poros, conseqüentemente, aumentando o espalhamento de elétrons e diminuindo os valores de d.

Os espalhamentos de raios X a baixo ângulo das sílicas mesoporosas SBA-16 como sintetizadas através da mistura do copolímero tribloco F127 e espécies intermediárias são mostrados na Figura 31. É observado três picos na faixa de $2\theta = 0,7-1,75^\circ$, sendo o de maior intensidade indexado ao plano (110) e os de menor intensidade referente aos planos (200) e (211). Porém, os dois menores caracterizam-se como “ombros” devido à baixa intensidade nos espalhamentos de raios X das sílicas SBA-16C, SBA-16D e SBA-16E. Essas três reflexões correspondem à estrutura cúbica de corpo centrado, pertencente ao grupo espacial $Im\bar{3}m$ [154]. Exceto a sílica SBA-16A não se observa claramente os dois ombros existentes nas outras sílicas, indicando a vantagem de se usar direcionadores de estrutura secundários e espécies intermediárias.

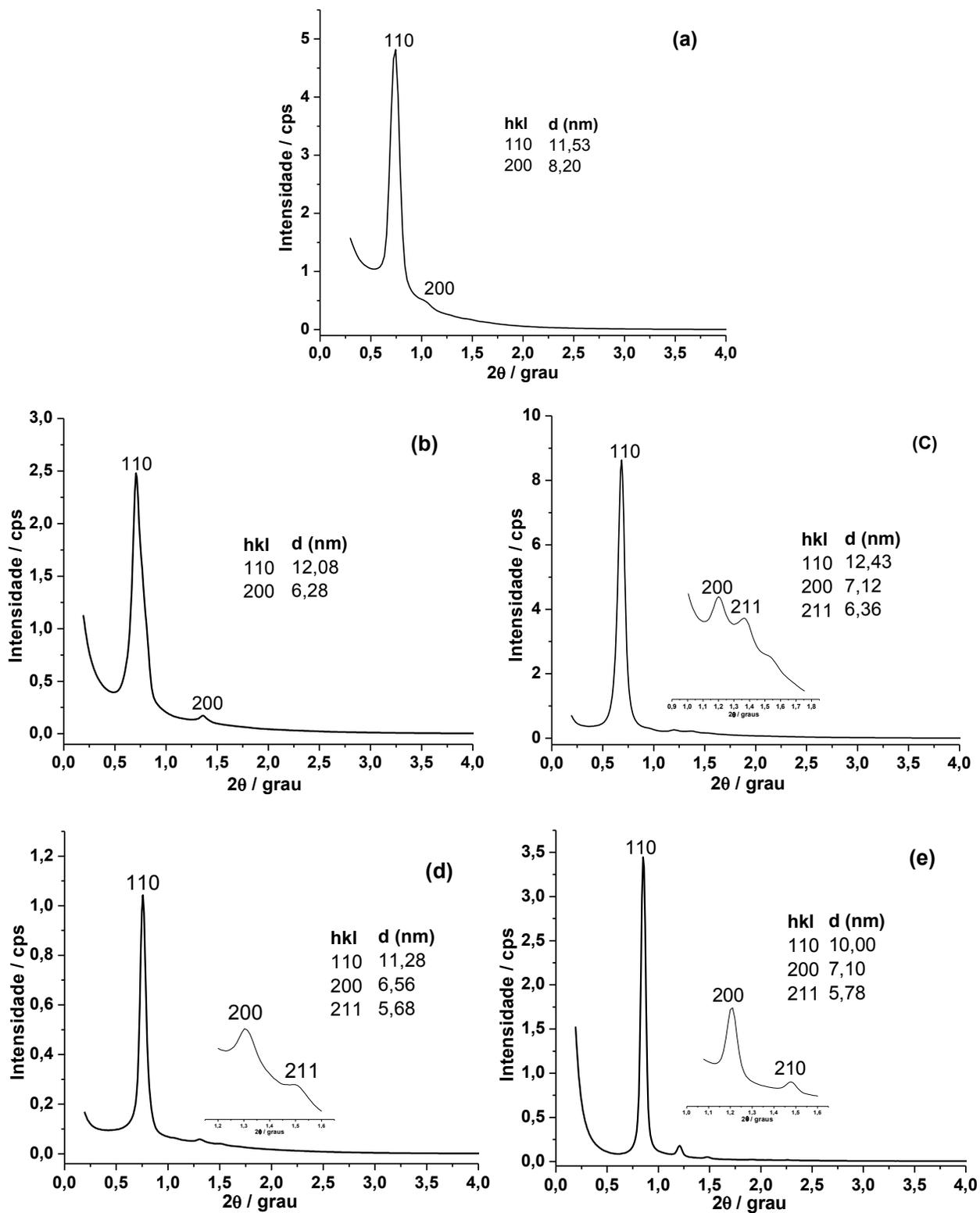


Figura 31. Espalhamento de raios X a baixo ângulo da sílica mesoporosa SBA-16A (a), SBA-16B (b), SBA-16C (c), SBA-16D (d) e SBA-16E (e).

O parâmetro de cela para uma mesofase cúbica de corpo centrado é dada por $d_{110}\sqrt{2}$, sendo d_{110} a posição do principal pico de difração [155]. Dessa forma, através do pico de maior intensidade, 110, obtiveram-se os valores de espaçamento d , os quais estão mostrados em cada espalhamento. Os valores do parâmetro de cela, a_o , obtidos foram 16,57, 17,08, 17,65, 15,95 e 14,14 nm para as sílicas SBA-16A, SBA-16B, SBA-16C, SBA-16D e SBA-16E, respectivamente. Entre as sílicas a que apresentou maiores valores de d e a_o foi a SBA-16C, a qual foi sintetizada empregando NaCl como intermediário. Além disso, a mesma apresenta os dois picos de menores intensidades bem definidos, como destaca pela ampliação.

Os espalhamentos de raios X a baixo ângulo das sílicas SBA-16 organofuncionalizadas são mostrados na Figura 32. Observa-se que o padrão de espalhamento destas amostras é semelhante aos das não funcionalizadas, apresentando um pico principal indexado ao plano (110). Para as sílicas SBA-16Gly e SBA-16Mer é possível observar ainda um ombro de menor intensidade referente ao plano (200), o que não é possível observar nas sílicas SBA-16Am e SBA-16Et. Tal fato pode ser explicado mais uma vez devido ao maior grau de funcionalização das amostras quando se utilizou organossilanos contendo grupos amino.

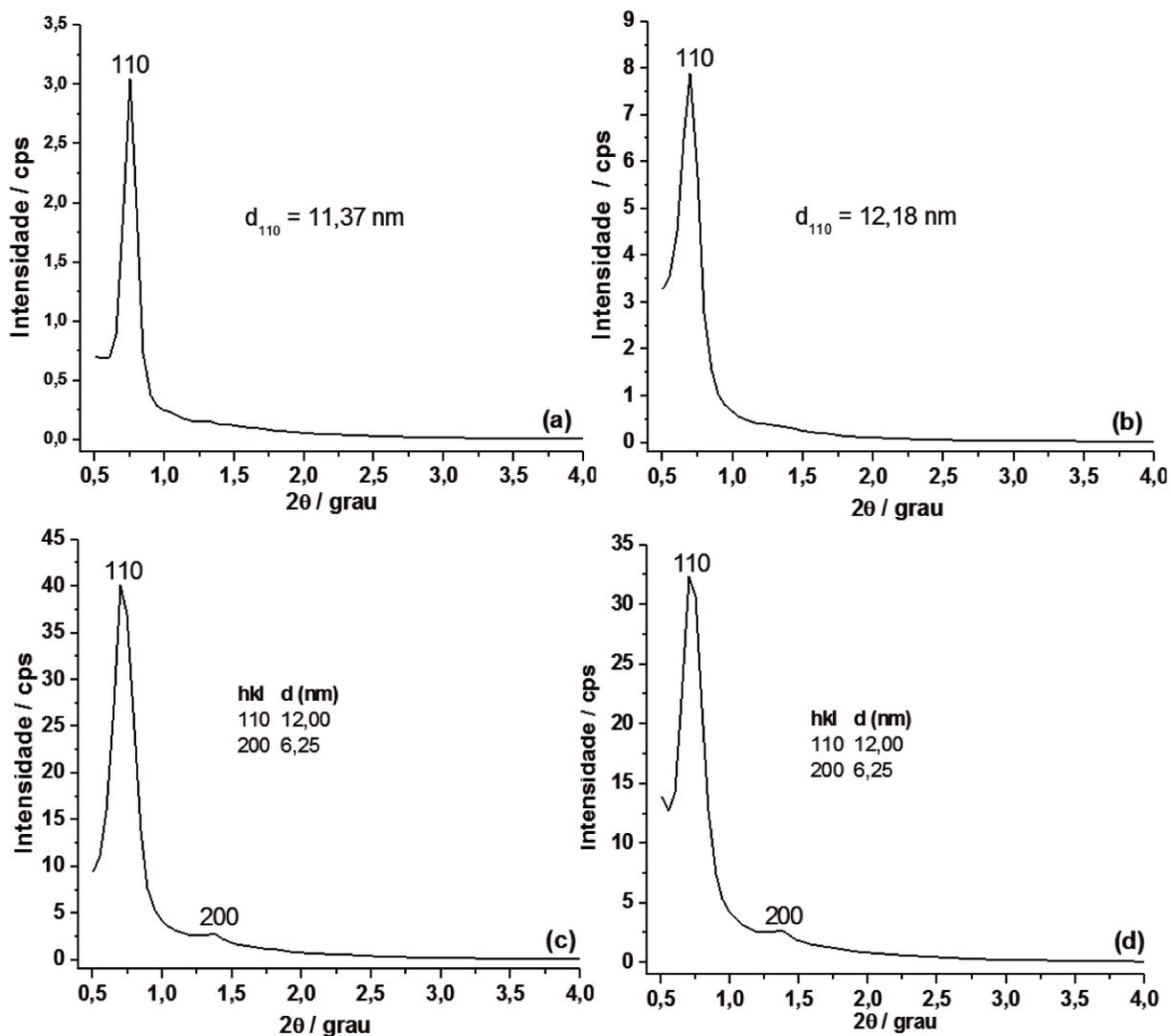


Figura 32. Espalhamento de raios X a baixo ângulo das sílicas organofuncionalizadas SBA-16Am (a), SBA-16Et (b), SBA-16Gly (c) e SBA-16Mer (d).

5.1.6 Sorção de nitrogênio

A sorção de nitrogênio é uma das técnicas mais importantes na caracterização de materiais mesoporosos, uma vez que a partir do perfil das isotermas é possível tirar informações importantes da estrutura destes materiais, como área superficial, tamanho e volume de poro, além de nos permitir analisar a respeito da homogeneidade e do grau de organização dos poros.

Dessa forma, a Figura 33a apresenta as isotermas de sorção-dessorção de nitrogênio para a série de sílica SBA-15, as quais de acordo com os perfis são classificadas pela IUPAC como sendo do tipo IV, que caracteriza materiais com arranjo poroso na faixa mesoporos, compreendidos de 2 a 50 nm. O perfil de cada curva apresenta duas regiões bem distintas: sorção em multicamada e condensação capilar. Porém, não é possível observar a etapa de sorção em monocamada, pois a análise não foi realizada em equipamento que analisa a região de microporos. Além disso, observa-se histerese com ramos de sorção e dessorção paralelos, classificados como H1 e com condensação capilar ocorrendo em altas pressões relativas ($P/P_0 \approx 0,6$), indicando que a rede porosa apresenta alta homogeneidade quanto ao arranjo de poros.

As isotermas de sorção-dessorção das sílicas SBA-15 funcionalizadas, SBA-15Gly e SBA-15Mer, indicam que as propriedades texturais foram mantidas provavelmente devido ao baixo grau de ancoramento dos organossilanos 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, respectivamente. O mesmo não pode ser dito para as sílicas SBA-15Am e SBA-15Et funcionalizadas com 3-aminopropiltrimetoxissilano e [3-(2-aminoetilamina)propil]trimetoxissilano, respectivamente, as quais não foi possível obter isotermas de sorção-dessorção de nitrogênio, revelando-se um material estruturalmente desorganizado com relação aos poros, devido ao alto grau de ancoramento como mostrado através das análises anteriores. As curvas de distribuição do tamanho de poro é mostrado na Figura 33b, sendo do tipo gaussiana monomodal e com estreita faixa de distribuição de poros, revelando homogeneidade com relação ao tamanho deles. Além disso, se observa diminuição do volume de poro, bem como nos valores da área superficial, como mostra a Tabela 5. Estas observações indicam que o ancoramento ocorreu não apenas na superfície, mas também dentro dos poros.

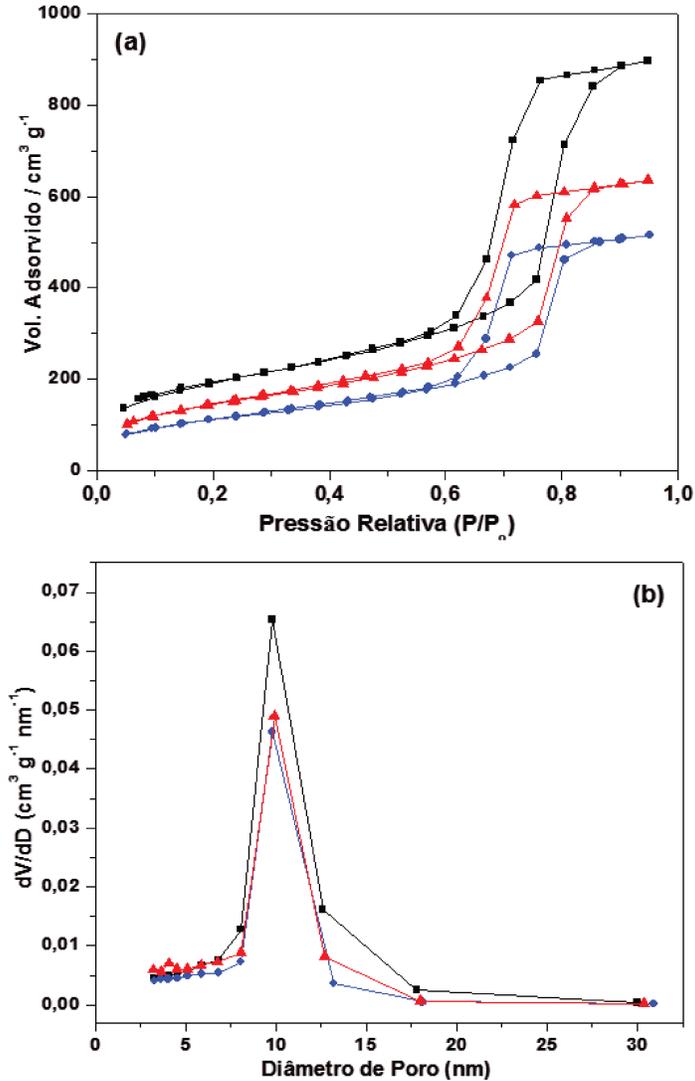


Figura 33. Isotermas de sorção de nitrogênio (a) e distribuição de poros (b) das sílicas SBA-15 (—■—), SBA-15Gly (—●—) e SBA-15Mer (—▲—).

Outro parâmetro importante que se pode calcular é a espessura da parede de poro, E_p , uma vez que ela dá informações sobre a estabilidade da estrutura. No caso das sílicas que possuem estrutura hexagonal esta informação pode ser retirada através do parâmetro de cela, a_o , e do diâmetro de poros, D_p , usando a relação: $E_p = a_o - D_p$. Estes resultados podem ser observados com mais detalhes na Tabela 5.

Tabela 5. Dados estruturais das sílicas obtidos por espalhamento de raios X a baixo ângulo e por sorção de nitrogênio, como célula unitária (a_o), área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetro de poro BJH (D_{BJH}) e espessura da parede de poro usando D_{BJH} (E_{BJH}).

Amostra	a_o (nm)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	D_{BJH} (nm)	E_{BJH} (nm)
SBA-15	12,15	560	1,05	9,83	2,32
SBA-15-Gly	11,58	231	0,43	9,79	1,79
SBA-15-Mer	11,72	523	0,91	9,70	2,02

As isotermas de sorção de nitrogênio e a distribuição do diâmetro de poros obtidos pelo método BJH das sílicas mesoporosas SBA-16 puras estão apresentadas na Figura 34 e as correspondentes propriedades da fisissorção estão resumidas na Tabela 6. Observa-se que todas as isotermas são do tipo IV com ciclos grandes de histerese classificados como H2. A significativa largura das histereses ($P/P_o \approx 0,4-0,8$) sugere uma estrutura de poros semelhantes a uma “gaiola” ou a uma “garrafa”, que é conhecida por ser característica de sílica mesoporosa SBA-16 [156]. Além disso, a distribuição do diâmetro de poro revela através da meia altura do pico uma estreita largura, indicando que os materiais sintetizados possuem uma distribuição de poros uniformes.

Além dos parâmetros obtidos através das isotermas, como área superficial, volume e diâmetro de poro, ainda se pode obter a espessura da parede de poro, que no caso de materiais com estrutura cúbica de corpo centrado é determinada pela relação: $E_p = (a_o\sqrt{3})/2 - D_p$, cujos valores são mostrados na Tabela 6.

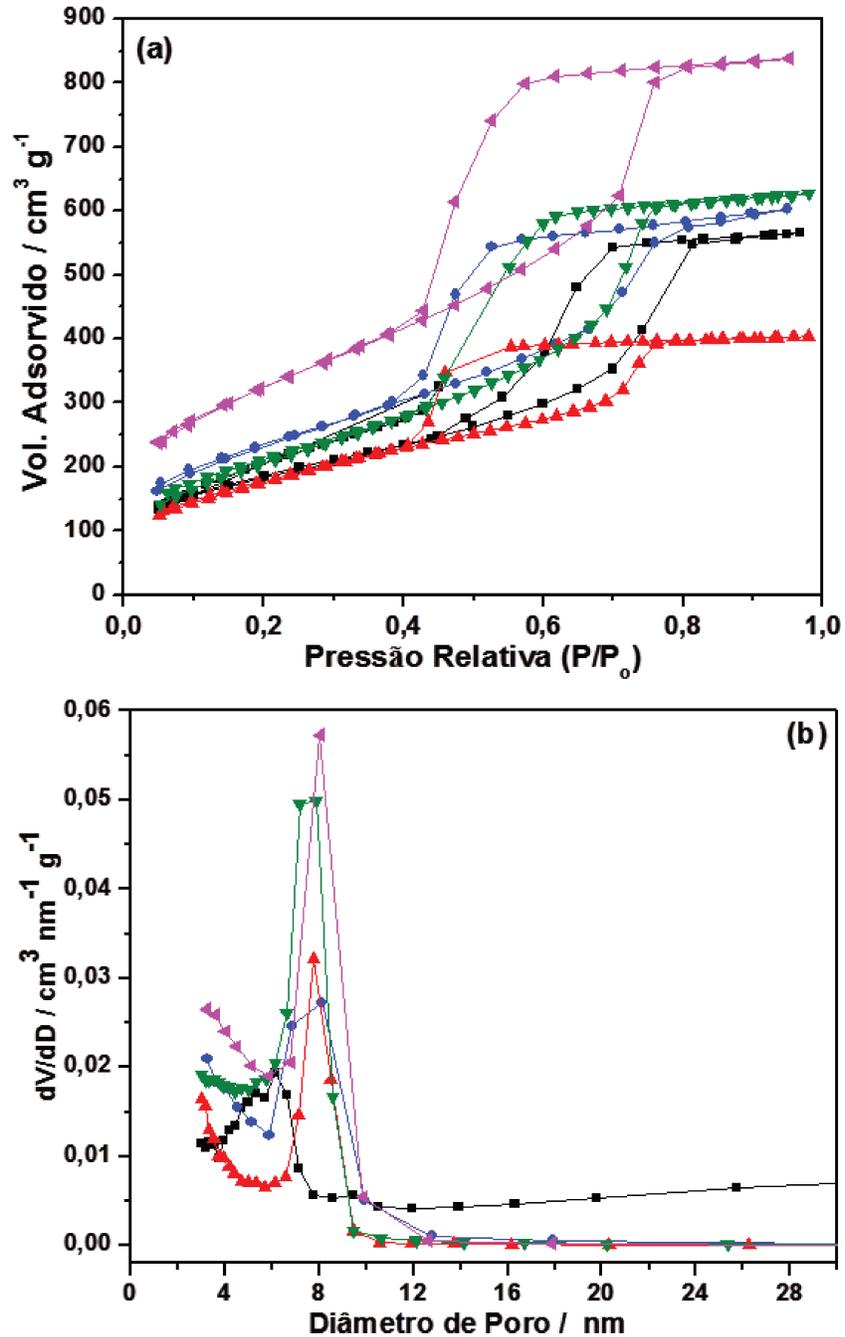


Figura 34. Isotermas de sorção de nitrogênio (a) e a distribuição do tamanho de poro pelo método BJH (b) das sílicas SBA-16A (—■—), SBA-16B (—●—), SBA-16C (—▲—), SBA-16D (—▼—) e SBA-16E (—◄—).

Tabela 6. Dados estruturais das sílicas SBA-16 obtidos por espalhamento raios X a baixo ângulo e por sorção de nitrogênio, como espaçamento d (d_{110}), célula unitária (a_o), área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetros de poro BJH (D_{BJH}) e NLDFT (D_{NLDFT}) e espessura da parede de poro usando D_{NLDFT} (E_p).

Sílica	d_{110} (nm)	a_o (nm)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	D_{BJH} (nm)	D_{NLDFT} (nm)	E_p (nm)
SBA-16A	11,53	16,31	674	1,93	6,14	9,41	4,71
SBA-16B	12,08	17,08	843	0,93	8,13	10,84	3,95
SBA-16C	12,43	17,58	643	0,62	7,77	11,64	3,58
SBA-16D	11,28	15,95	767	0,97	7,88	10,63	3,18
SBA-16E	12,20	17,25	804	0,90	8,05	11,68	3,25

A distribuição de poro e conseqüentemente o tamanho de poro determinado pelo método BJH não é tão preciso para materiais com estrutura de poros não cilíndricos e cúbicos [157]. Dessa forma, para uma melhor avaliação das propriedades geométricas, foi aplicado aqui o método NLDFT que permite calcular a distribuição de poros dos materiais mesoporosos com simetria cúbica. Já que o modelo baseado em cavidades esféricas é considerado ser uma aproximação mais adequada para descrever sistema de poros de materiais mesoporosos como as sílicas SBA-16. No método NLDFT, poros acima de 5 nm são descritos como cavidade esféricas, enquanto poros menores que 5 nm são considerados como cilíndricos [134,158]. Assim, a distribuição de poro, os valores do diâmetro e espessura da parede de poro obtido por este método são mostrados na Figura 35 e na Tabela 6, respectivamente.

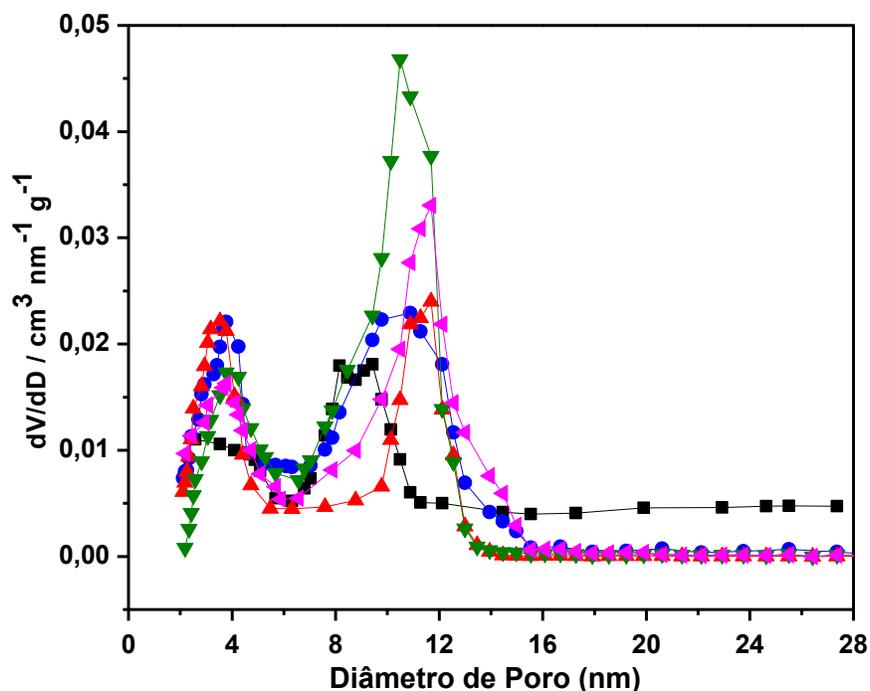


Figura 35. Distribuição do tamanho de poro das sílicas SBA-16A (—■—), SBA-16B (—●—), SBA-16C (—▲—), SBA-16D (—▼—) e SBA-16E (—◄—) obtido pelo método NLDFT.

Observando a distribuição de poros na Figura 35, verifica-se a existência de curvas com dois picos, sendo um centrado em aproximadamente 4 nm e outro em aproximadamente 11 nm, mostrando que as sílicas possuem dois sistemas de mesoporos como proposto pelo método NLDFT, ou seja, uma rede de poros irregulares. Assim, os poros com 4 nm de diâmetro são mesoporos com tendência a ter simetria cilíndrica e os poros com 11 nm de diâmetros possuem simetria esférica, sendo que os mesmos estão interconectados uns aos outros [159].

O resumo dos parâmetros físicos das sílicas mesoporosas SBA-16 apresentados na Tabela 6 mostra que todas as sílicas apresentam valores de cela unitária elevados, que é característica de materiais mesoporosos com simetria cúbica. Além disso, estes materiais possuem elevada área superficial, sendo a media de $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com destaque para a sílica SBA-16B com área superficial de $843 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a qual foi

sintetizada usando a mistura dos copolímeros F127 e P123. Com relação aos diâmetros de poros, estes apresentam valores consideravelmente altos, ao redor de 11 nm, os quais foram obtidos pelo pico principal das curvas de distribuição de poro. Comparando os valores de diâmetro de poro obtidos pelos métodos BJH e NLDFT, verifica-se que o método BJH deu valores aproximados em 30 % menores que para o método NLDFT. A média da espessura mínima da parede de poro é de aproximadamente 3,70 nm, mas a sílica SBA-16A apresentou espessura de 4,71 nm. Este valor mais alto explica o alto volume de poro de $1,93 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para esse material, uma vez que grande parte da porosidade é oriunda dos microporos formados pela oclusão da parte PEO da cadeia do copolímero nas paredes da sílica durante a formação da sílica.

Uma vez que a sílica SBA-16B apresentou maior área superficial e de mãos dos parâmetros grau de condensação (GC) e quantidade de grupos silanóis (GS) obtidos através dos espectros de ressonância magnética de silício, a mesma foi escolhida como a melhor para realizar a organofuncionalização, bem como na síntese de carbono mesoporoso.

As isotermas de sorção de nitrogênio e as distribuições dos diâmetros de poros das sílicas mesoporosas SBA-16B e organofuncionalizadas estão apresentadas na Figura 36 e as correspondentes propriedades da fisissorção estão resumidas na Tabela 7. A distribuição do diâmetro de poro obtido pelo método BJH revela através da meia altura do pico uma estreita largura, indicando que as sílicas possuem uma distribuição de poros uniformes. Porém, nesse caso também não foi possível obter isotermas da sílica funcionalizada com 3-aminopropiltrimetoxissilano e [3-(2-aminoetilamina)propil]-trimetoxissilano devido aos motivos explicados anteriormente.

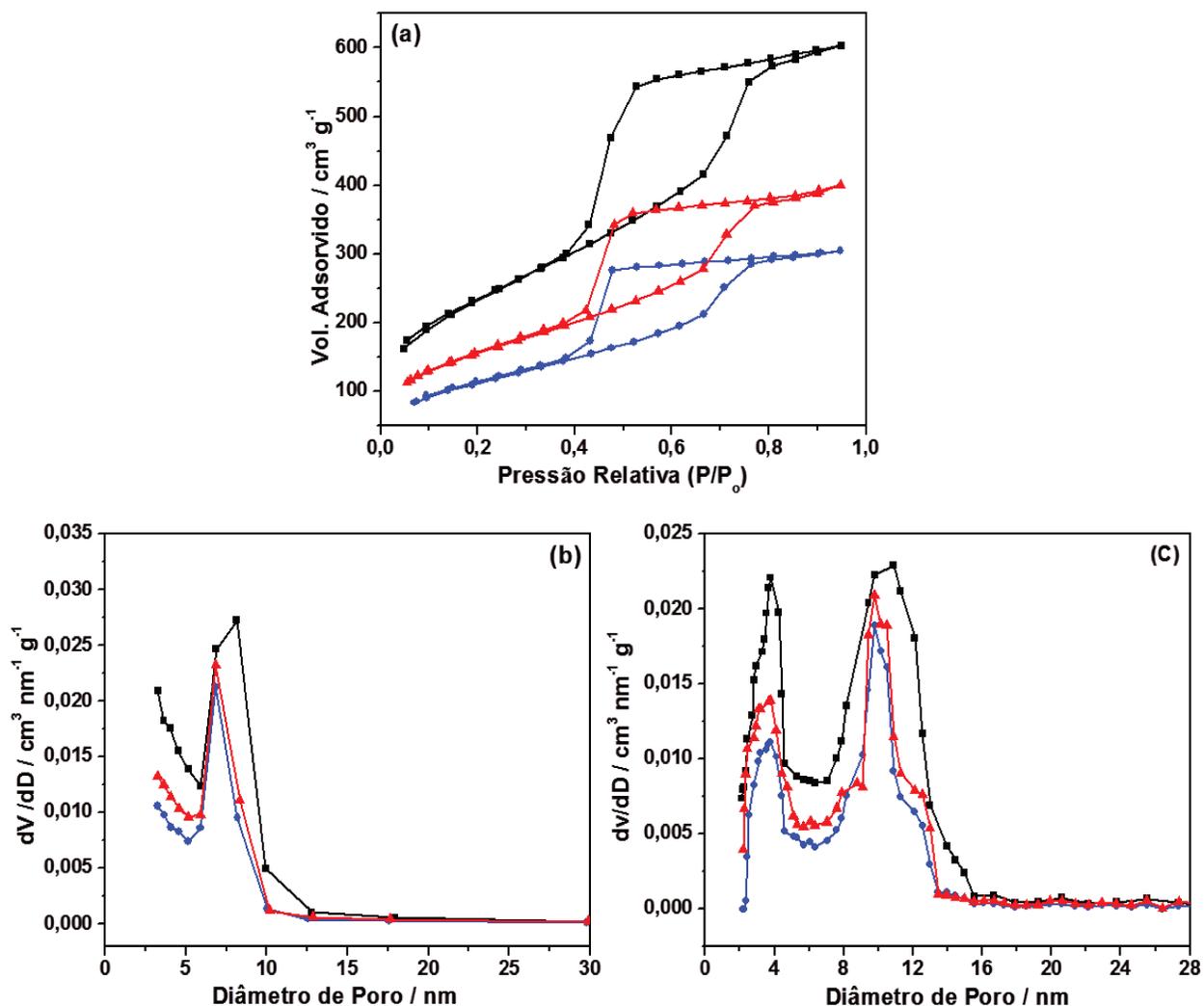


Figura 36. Isothermas de sorção de nitrogênio (a), distribuição de poros obtidos pelo método BJH (b) e NLDFT (c) das sílicas SBA-16B (—■—), SBA-16Gly (—●—) e SBA-16Mer (—▲—).

Tabela 7. Dados estruturais das sílicas SBA-16 obtidos por espalhamento raios X a baixo ângulo e por sorção de nitrogênio como célula unitária (a_o), área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetros de poro BJH (D_{BJH}) e NLDFT (D_{NLDFT}) e espessura da parede de poro usando D_{BJH} (E_{BJH}) e D_{NLDFT} (E_{NLDFT}).

Amostra	a_o (nm)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	D_{BJH} (nm)	D_{NLDFT} (nm)	E_{BJH} (nm)	E_{NLDFT} (nm)
SBA-16B	17,08	843	0,93	8,13	10,84	6,66	3,95
SBA-16Gly	16,97	417	0,47	6,80	9,77	7,90	4,96
SBA-16Mer	16,97	569	0,62	6,84	9,77	7,86	4,96

Através dos dados contidos na Tabela 7 pode-se ver claramente comparando os parâmetros físicos das sílicas puras com as organofuncionalizadas que a diminuição da área superficial após a funcionalização está de acordo com o grau de funcionalização mostrado por análise elementar, bem como pela termogravimetria, ou seja, quanto maior o grau de funcionalização menor a área superficial. Essa tendência também é seguida pela diminuição do volume e diâmetro de poro, sugerindo que funcionalização não ocorreu apenas na superfície, mas também nos poros das sílicas.

5.1.7 Microscopia eletrônica de transmissão

Com o intuito de investigar aspectos estruturais e texturais das sílicas mesoporosas foi utilizado microscopia eletrônica de transmissão como ferramenta para estas finalidades. As imagens referentes à sílica SBA-15 são mostradas na Figura 37. As variações de tons de cinza em função da espessura e profundidade de cada poro, são mostradas na Figura 37a. Neste caso a diferença está na presença dos poros ou da parede do material, que nas imagens correspondem às raias mais escuras e mais

claras, respectivamente. Ainda uma imagem perpendicular à direção dos canais, como mostra a Figura 37b, pode ser visto claramente que a estrutura da sílica consiste em canais cilíndricos empacotados hexagonalmente, confirmando que a amostra têm estruturas 2D-hexagonal [160].

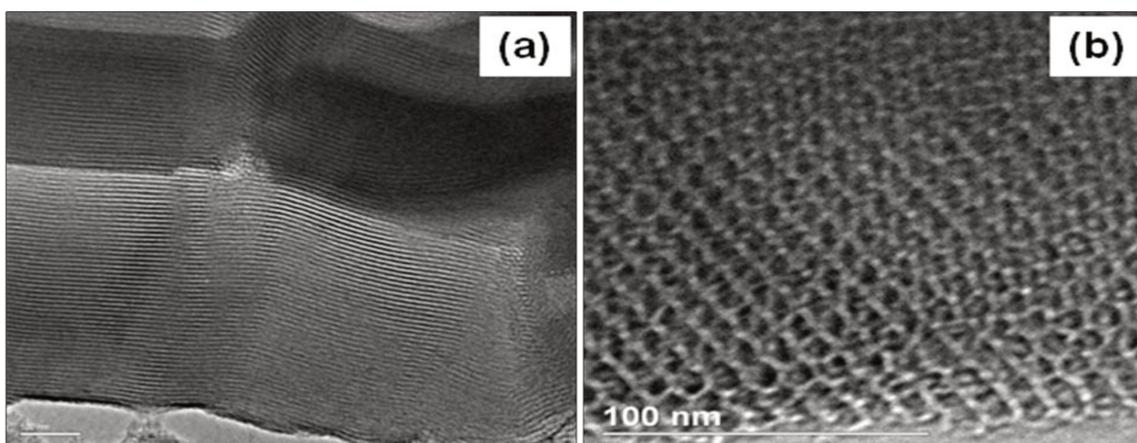


Figura 37. Microscopias eletrônicas de transmissão da sílica mesoporosa SBA-15 obtidas paralelamente (a) e perpendicularmente (b) aos poros.

As imagens referentes às sílicas SBA-16 como sintetizadas estão exibidas na Figura 38. Como se pode observar algumas imagens foram obtidas com o feixe na direção paralela e outras na direção perpendicular ao eixo, mostrando claramente um arranjo de canais uniformes e equidistantes, o que confirma um arranjo altamente ordenado. Essas imagens e descrições são semelhantes às obtidas em outros trabalhos, os quais mostram que esses tipos de características são pertencentes a materiais com estrutura cúbica de corpo centrado ($Im3m$) [161].

Essas imagens apresentam baixos pontos de densidade de elétrons, demonstrando que os poros estão distribuídos ao longo das amostras. Além disso, a uniformidade e o ordenamento em uma ampla faixa refletem grandes mesoporos claramente observados para maioria das amostras. No entanto, a microscopia eletrônica de transmissão da sílica SBA-16C é uma exceção, uma vez que se pode observar a presença de pequenos domínios (regiões) com diferentes orientações de

ordenamento, mas permanecendo com boa organização, tendo valor de d_{110} de aproximadamente 13,9 nm para estes poros. Para as sílicas SBA-16N (N = A, B, D e E) a média dos valores de d_{110} foram 11,4, 12,3, 11,5 e 11,9 nm, respectivamente. Vale ressaltar que estes valores foram estimados através da média de várias imagens utilizando o programa ImageJ. Os mesmos estão relativamente próximos aos obtidos pela difração de raios X a baixo ângulo.

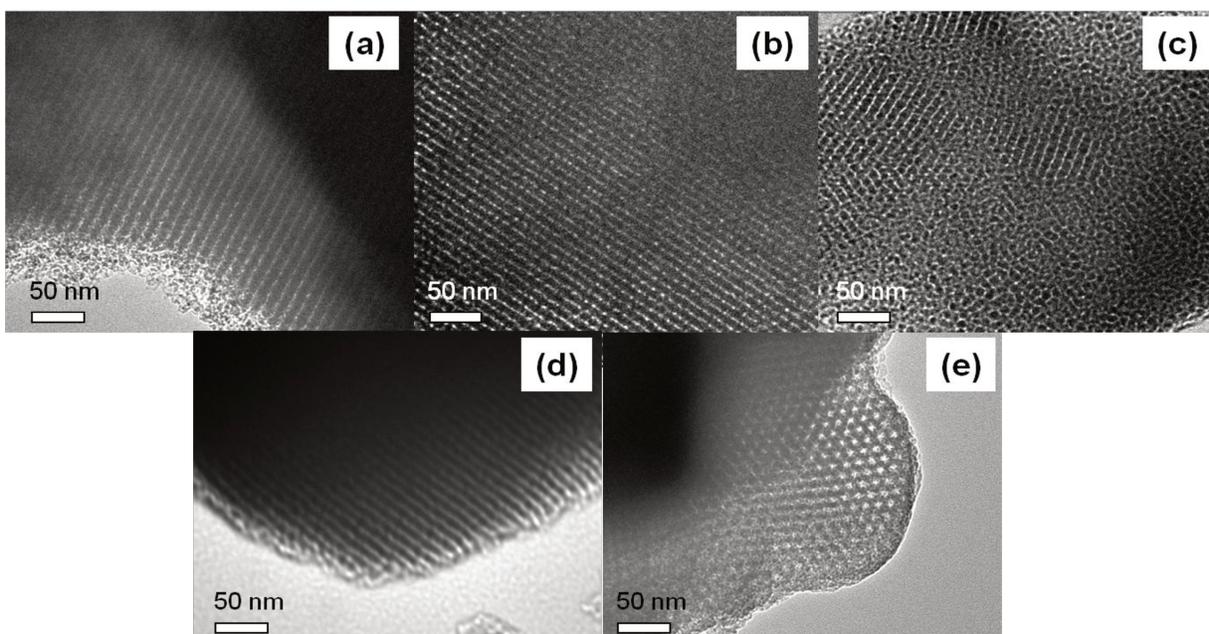


Figura 38. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das sílicas mesoporosas SBA-16A (a), SBA-16B (b), SBA-16C (c), SBA-16D (d) e SBA-16E (e).

5.1.8 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é de extrema importância na avaliação das características morfológicas das amostras, uma vez que pode exibir diferentes aspectos após funcionalização. Dessa forma, a Figura 39 apresenta as micrografias das sílicas SBA-15. O aspecto morfológico da sílica SBA-15 é semelhante a fibras, como mostra a Figura 39a, composta por unidades básicas em forma de partículas que

se aglomeram formando unidades alongadas semelhantes à fita ou corda. Como mostra a Figura 39b. Este aspecto morfológico é típico deste tipo de sílica, quando é preparada empregando copolímero P123 como agente direcionador [162]. No caso das sílicas SBA-15 organofuncionalizadas, como visto na Figura 39c-f, os mesmos aspectos são observados, indicando que o processo de funcionalização não alterou a morfologia das amostras.

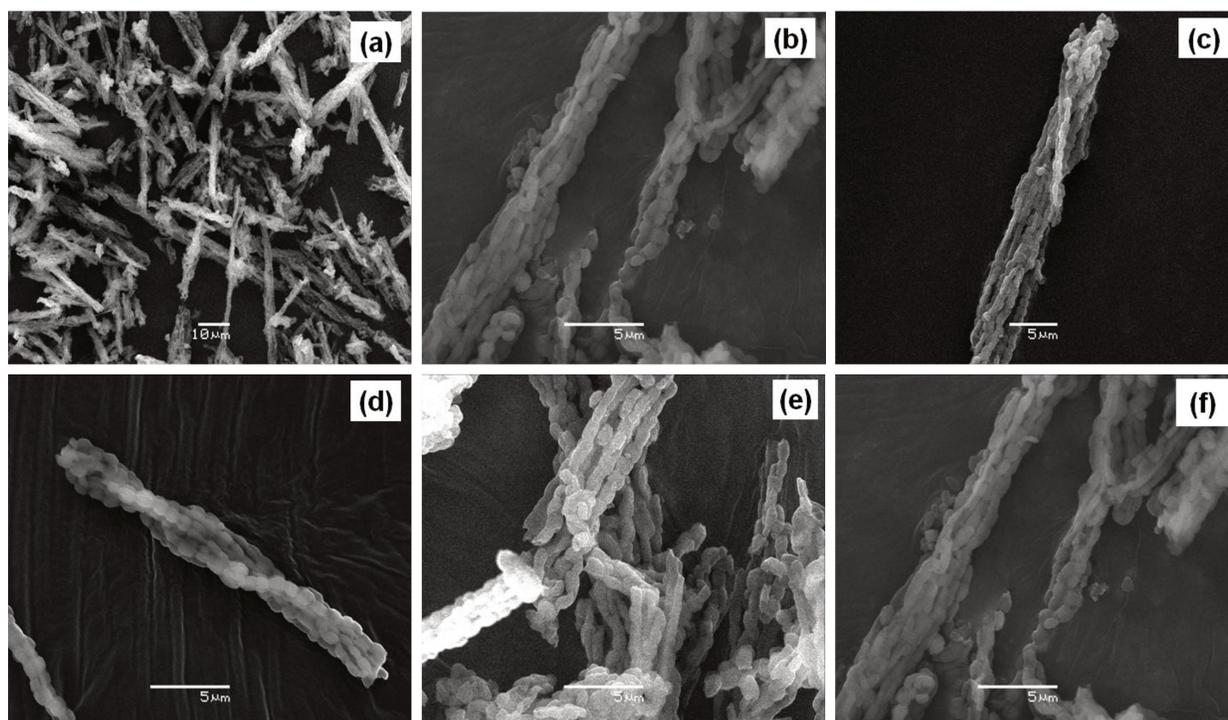


Figura 39. Microscopias eletrônicas de varredura das sílicas SBA-15 (a e b), SBA-15Am (c), SBA-15Et (d), SBA-15Gly (e) e SBA-15Mer (f).

As imagens de microscopia da serie SBA-16 mostradas na Figura 40 revela uma forte influencia do uso de espécies intermediárias na morfologia final. A sílica SBA-16A apresenta morfologia composta por aglomerados de partículas irregulares entre 2 e 5 μm . A utilização dos copolímeros F127 e P123 na síntese da sílica SBA-16B conduziu a duas formas de partículas: quase esféricas com diâmetros de cerca de 10 nm e partículas menos bem definidas e em menor quantidade com dimensões variando entre 0,3 e 5,0 μm . Para sílica sintetizada usando NaCl como intermediário, SBA-16C, foi

obtida morfologia diferente, dando partículas com superfície lisa e com tamanho de aproximadamente 20 μm . O menor volume de poro encontrado para esta sílica provavelmente possui alguma associação com esta morfologia, uma vez que não contribui com poros intrapartículas, apesar das propriedades texturais intrínsecas obtidos para esta amostra. Para a sílica SBA-16D é possível observar que é a amostra com partículas mais regulares dentro da série, apresentando na sua maioria formas poliédricas com tamanho em torno de 5 μm , mas também contendo algumas partículas de simetria menos regulares. Esta morfologia mais homogênea e definida por poliedros pode ser explicada pela presença de surfatante catiônico (CTAB) na presença de moléculas de água protonada, regularizando assim a forma das micelas e suas iterações com o TEOS através da formação de micelas mistas e ajustando a conformação das cadeias hidrofóbicas (PEO) com menos interação de ligação de hidrogênio entre o surfatante e as espécies de sílica [147]. Finalmente, para a sílica sintetizada com F127 e butanol, uma mistura destas morfologias é observado, como também se verificou com as amostras SBA-16A e SBA-16C, porém com aglomerados de até 180 μm .

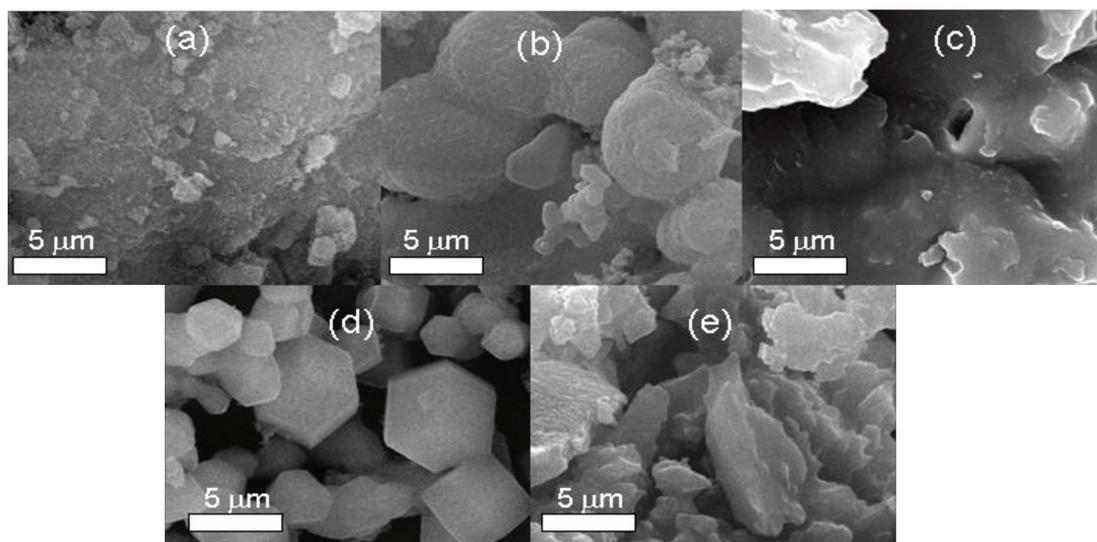


Figura 40. Microscopia das sílicas mesoporosas SBA-16A (a), SBA-16B (b), SBA-16C (c), SBA-16D (d) e SBA-16E (e).

As imagens das sílicas SBA-16 organofuncionalizadas presentes na Figura 41 não revelam mudanças significativas com relação à morfologia da sílica SBA-16B como sintetizada, a qual foi usada para funcionalização. Dessa forma, pode-se observar nas imagens aglomerados de partículas com caráter esféricas e de cerca de 10 μm , tendo estas em suas superfícies partículas de tamanho menores, como se observa nas amostras SBA-16Gly e SBA-16Mer.

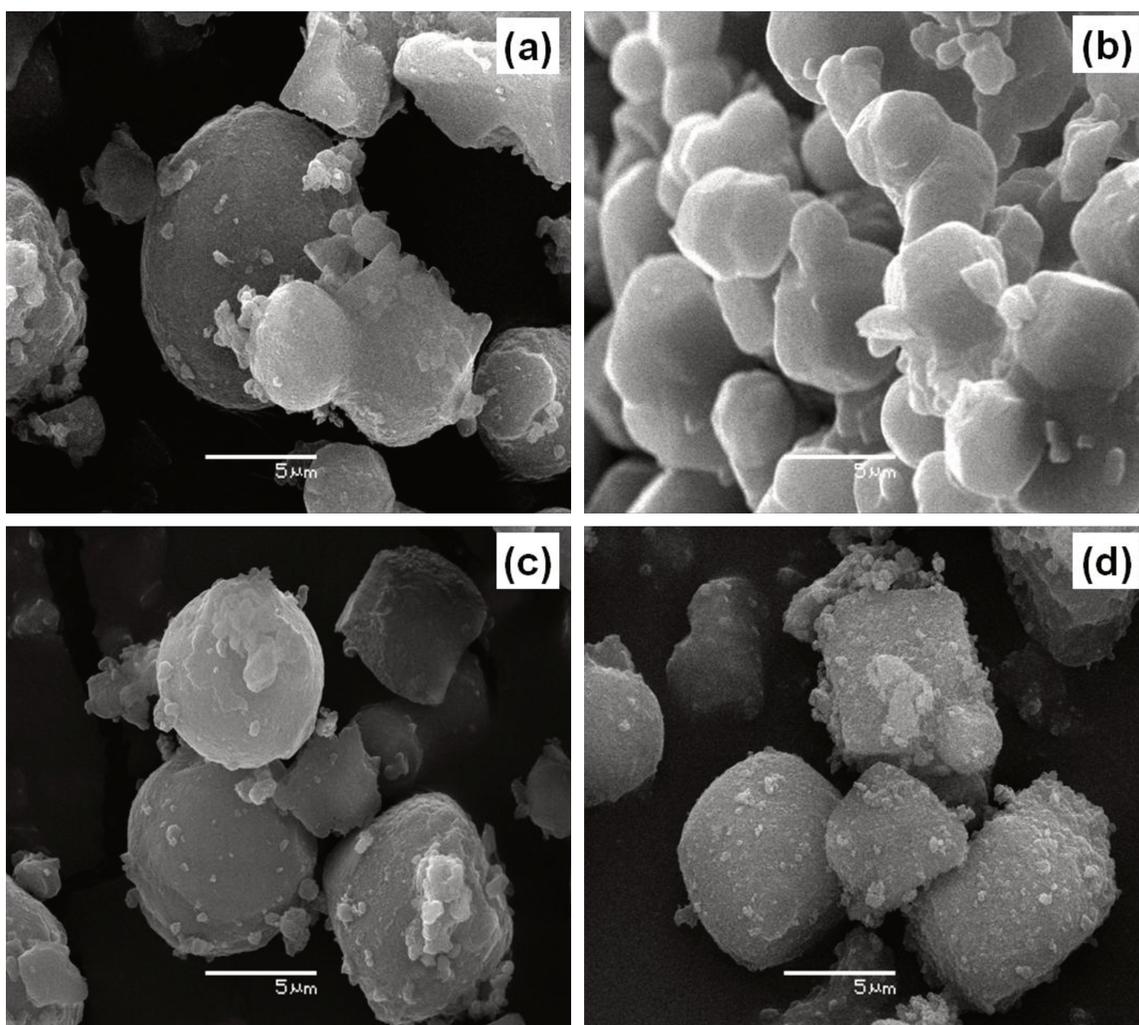


Figura 41. Microscopias das sílicas organofuncionalizadas SBA-16Am (a), SBA-16Et (b), SBA-16Gly (c) e SBA-16Mer (d).

5.2 Carbonos Mesoporosos

5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho para série de carbono CMK-3 são mostrados na Figura 42, na qual se pode observar que a estrutura é composta basicamente por compostos aromáticos policíclicos, que é mostrado através das bandas em 1240 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação entre a parte aromática e as hidroxilas (Ar-OH) e em 1580 cm^{-1} devido ao estiramento da ligação C=C [163]. Além disso, a ausência das bandas que caracterizam os grupos silanóis, confirma que o processo de remoção da sílica neste material foi realizado de forma efetiva. A modificação das superfícies dos carbonos CMK-3 é observado pelo surgimento de uma nova banda em 1728 cm^{-1} a qual é atribuída à grupos carbonil, mais especificamente a carbonila do anidrido malêico em CMK-3AM e a carbonila dos grupos carboxílicos em CMK-3COOH. Além disso, se observa também o aumento da banda em 3430 cm^{-1} referente aos estiramentos da ligação O-H. Tal observação confirma a abertura do anel do anidrido malêico ocorrendo a formação de grupos carboxílicos, indicando uma diminuição da hidrofobicidade destes materiais após organofuncionalização. Para o carbono CMK-3OH, a redução é confirmada pelo desaparecimento da banda de estiramento da carbonila em 1728 cm^{-1} .

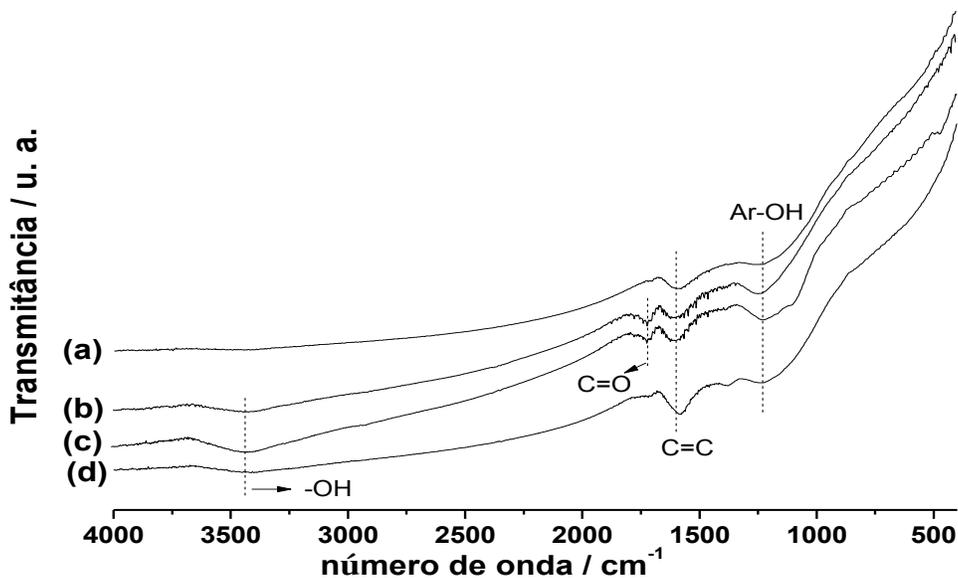


Figura 42. Espectros de absorção na região do infravermelho dos carbonos CMK-3 (a), CMK-3AM (b), CMK-3COOH (c) e CMK-3OH (d).

Os espectros para os carbonos CMK-n são apresentados na Figura 43. Os mesmos são semelhantes aos dos carbonos CMK-3 apresentando as mesmas bandas de absorbância. Porém, nesse caso a banda referente ao estiramento O-H para o carbono CMK-nOH não se observa com tanta intensidade. No entanto, como se pode observar no espectro do carbono CMK-nOH, essa banda aparece bem mais resolvida, indicando o aumento da mesma. Além disso, observa-se ainda que a banda referente aos estiramentos da ligação C=O não desapareceu por completo. Isso pode ter acontecido provavelmente pela pequena quantidade de hidreto de alumínio e lítio usada para fazer a redução dos grupos carboxílicos.

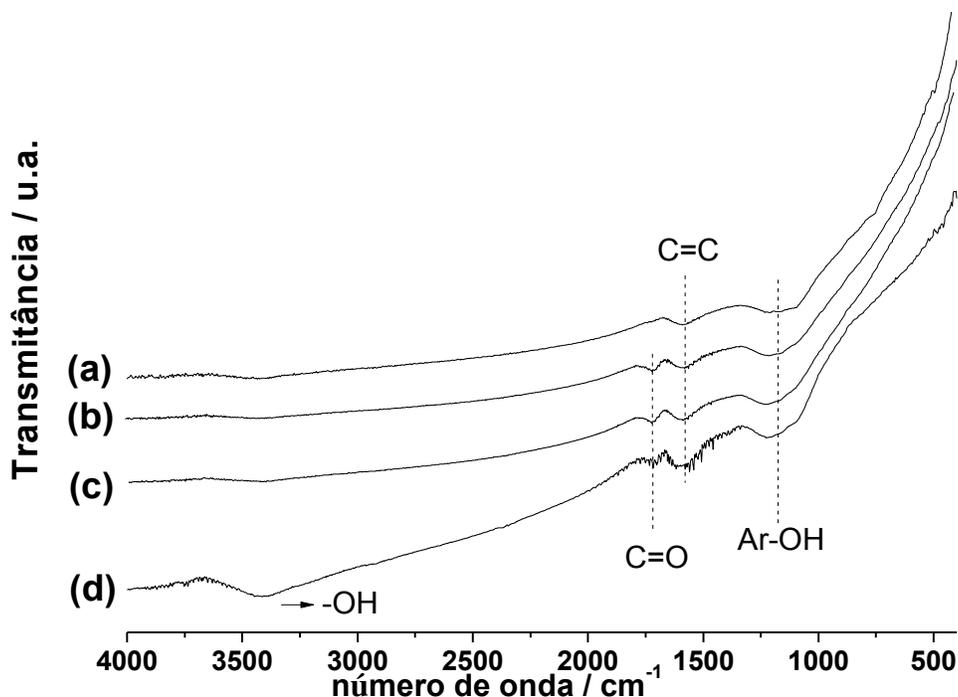


Figura 43. Espectros de absorção na região do infravermelho dos carbonos CMK-n (a), CMK-nAM (b), CMK-nCOOH (c) e CMK-nOH (d).

5.2.3 Espectroscopia Raman

Como mencionado na etapa de caracterizações a espectroscopia Raman foi utilizada para verificar o grau de grafitação dos carbonos mesoporosos, o qual pode ser determinado através das bandas D e G que aparecem no espectro em 1340 e 1590 cm^{-1} , como se observa na Figura 44. A banda D é referente a um modo vibracional com simetria A_{1g} e não é observada em carbonos com estrutura gráfica perfeita e sua intensidade aumenta com a diminuição do grau de ordenamento gráfico [164]. Em outras palavras esta banda é causada por defeitos dentro da microestrutura do carbono, sugerindo a existência de domínios desordenados e formação de paredes semi-grafitizadas. A banda G (E_{2g}) é referente aos estiramentos no plano das ligações dos pares de carbonos sp^2 (C=C) [165], que também indica claramente a existência de estrutura gráfica. A relação entre as intensidades relativas das bandas D e G (I_D/I_G)

reflete uma avaliação aproximada da qualidade gráfica dos carbonos mesoporosos, isto é, quanto menor o valor da razão entre elas, maior o caráter gráfico. Dessa forma, para verificar tal propriedade, todos os espectros Raman foram decomposto nas bandas D e G [166], como mostra a Figura 45 e as percentagens das áreas de cada banda, bem como a razão entre elas são resumidas na Tabela 8.

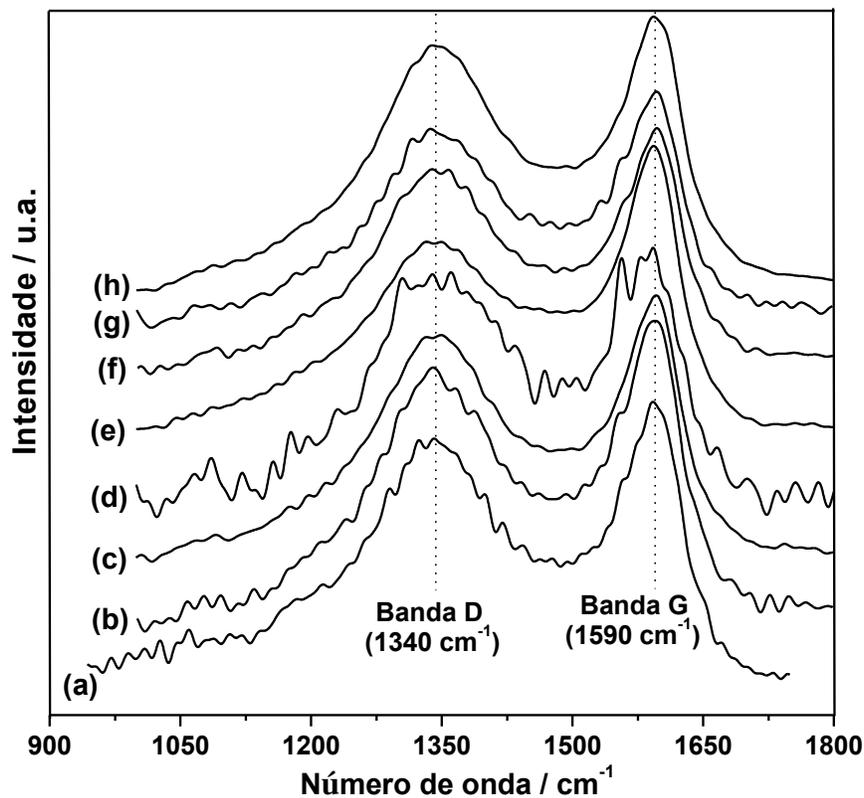


Figura 44. Espectros Raman dos carbonos a) CMK-3, b) CMK-3AM, c) CMK-3COOH, d) CMK-3OH, e) CMK-n, f) CMK-nAM, g) CMK-nCOOH e h) CMK-nOH.

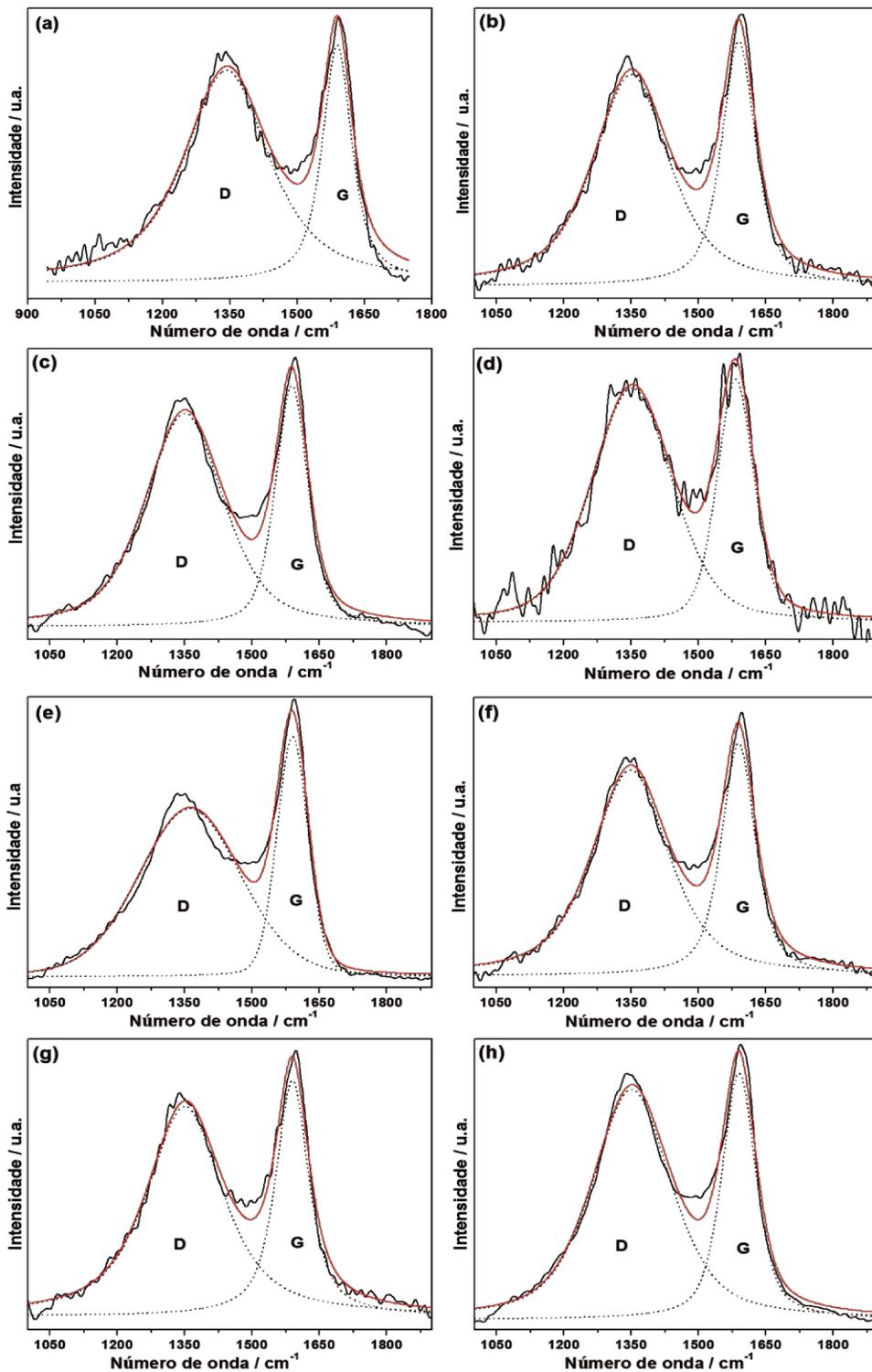


Figura 45. Espectros Raman decompostos dos carbonos CMK-3 (a), CMK-3AM (b), CMK-3COOH (c), CMK-3OH (d), CMK-n (e), CMK-nAM (f), CMK-nCOOH (g) e CMK-nOH (h).

Tabela 8. Porcentagem das bandas D e G e as razões das intensidades (I_D/I_G) para os carbonos mesoporosos.

Amostra	Banda D (%)	Banda G (%)	I_D/I_G
CMK-3	71,9	28,1	2,6
CMK-3MA	65,9	34,1	1,9
CMK-3COOH	67,9	32,1	2,1
CMK-3OH	67,7	32,3	2,0
CMK-n	69,5	30,5	2,3
CMK-nMA	66,6	34,4	2,0
CMK-nCOOH	67,0	33,0	2,0
CMK-nOH	68,2	31,8	2,1

Observando a Tabela 8, verifica-se que os valores da razão entre a intensidade das bandas D e G são relativamente altos quando comparados a outros materiais carbonáceos [167,168], porém, são consistentes, uma vez que estes carbonos amorfos tem um grande número de microcristalitos com poucos defeitos em vez de grandes aglomerados grafíticos [169]. Um aspecto interessante observado é que o grau de ordenamento grafítico dos carbonos aumentam após reação com anidrido malêico, sendo que os valores da razão I_D/I_G diminuíram de 2,6 para 1,9 para o carbono CMK-3 e de 2,3 para 2,0 para o carbono CMK-n. Além disso, percebe-se que essa diminuição ocorre apenas na primeira etapa de reações realizadas, ou seja, os valores não variam muito após reações com água e após redução dos grupos carboxílicos, ficando em torno de 2. Este aumento de organização das microestruturas chega a ser surpreendente, pois se esperava que após a organofuncionalização o grau de ordenamento grafítico diminuísse, uma vez que as condições de reação como tempo, temperatura e agitação conduzissem ao surgimento de defeitos na superfície dos carbonos. Porém, tal observação é possível acontecer, como já descrito anteriormente na literatura [170,171]. Dessa forma, pode-se sugerir que o processo de

funcionalização diminui a quantidade de defeitos na superfície dos carbonos, conseqüentemente, conduz a valores da razão entre I_D e I_G menores.

5.2.3 Ressonância magnética nuclear de carbono

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido de carbono (^{13}C) permitirá observar e comprovar as mudanças na estrutura e na superfície dos materiais carbonáceos após funcionalização. Com isso, os espectros das séries de carbono CMK-3 e CMK-n são apresentados na Figura 46.

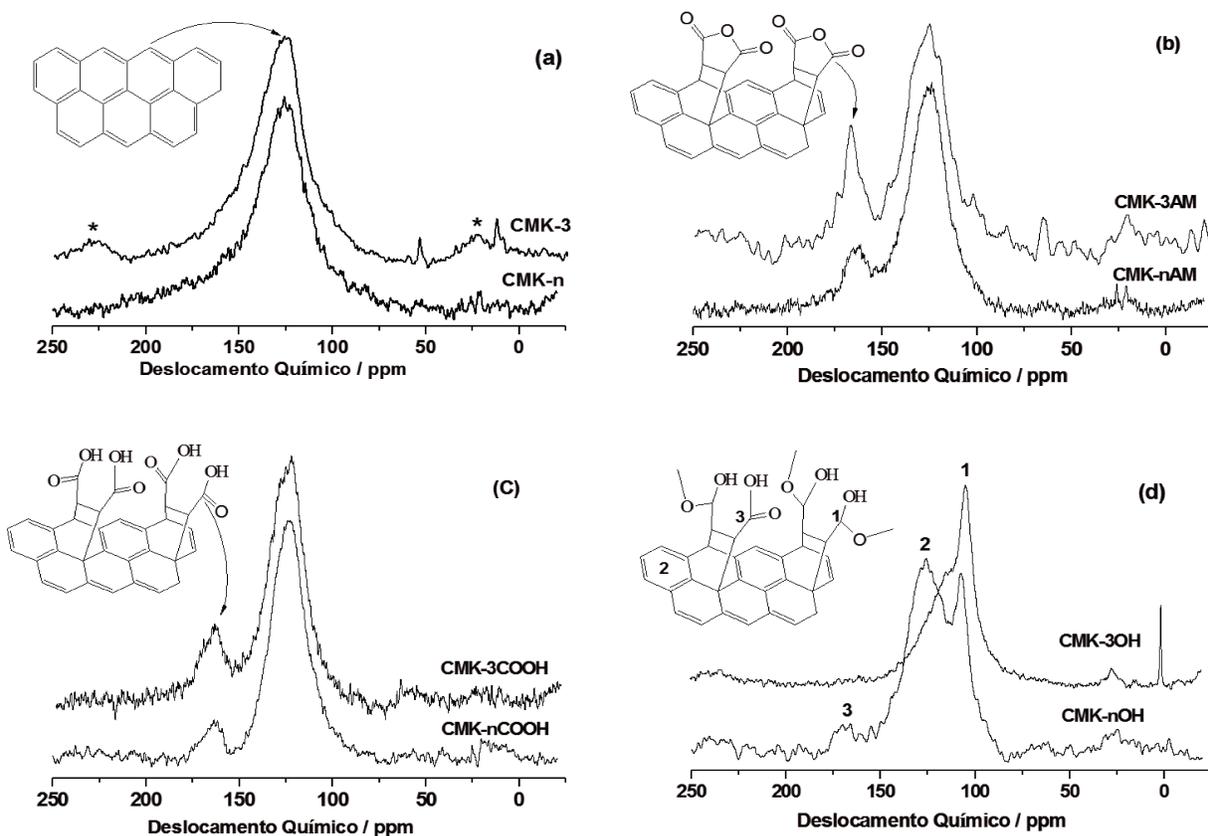


Figura 46. Espectros de RMN de ^{13}C dos carbonos sintetizados (a), após funcionalização com anidrido maléico (b), após reação com água (c) e após redução dos grupos carboxílicos (d), obtidos por HPDEC.

Nos espectros dos carbonos tal quais sintetizados observa-se um pico intenso e largo, o qual abrange faixa espectral de 75 a 200 ppm, porém com o máximo localizado em 128 ppm. Esse pico é referente a átomos de carbono sp^2 em compostos aromáticos que podem absorver de 120 a 140 ppm [141]. Dessa forma, pode-se afirmar que a estrutura apresenta unidades semelhantes às estruturas de naftaleno, antraceno e fenantreno, as quais são unidades intermediárias entre a sacarose e o carbono final, cuja estrutura proposta está inserida na Figura 46a. No entanto, acredita-se que devido à alta temperatura de pirólise grande parte dessas unidades tenha condensado e formados uma rede polimérica similar ao grafeno. Para os carbonos funcionalizados com anidrido malêico, CMK-3AM e CMK-nAM, apesar de bastante ruído, se observa a principal mudança que foi o surgimento de um pico em 168 ppm que é atribuído à carbonila do anidrido malêico. Nos espectros de CMK-3COOH e CMK-nCOOH não se observam mudanças significativas quando comparado com os da Figura 46b. Isso porque a reação não provoca mudanças na estrutura que possa ser diferenciada por essa ressonância, uma vez que a reação com água provoca apenas a abertura do anel do anidrido malêico formando assim grupos carboxílicos separados. Mudança significativa é mostrada no espectro do carbono CMK-3OH na Figura 46d, o qual foi obtido pela redução dos grupos carboxílicos por $LiAlH_4$. No mesmo se observa que a reação provocou redução total, evidenciado pelo desaparecimento do pico em 168 ppm. É observado também quase que total o desaparecimento do pico em 128 ppm e o surgimento de um novo em 105 ppm. Dessa forma, não está claro como ficaram esses grupos reduzidos, uma vez que nessa região absorvem apenas carbonos dioxigenados de hemiacetais (R-O-C-OH) ou ainda dos acetais (R-O-C-O-R) [141]. Assim, uma estrutura sugerida está inserida na Figura 46d.

Vale ressaltar que o espectro do CMK-nOH apresenta diferença significativa quando comparado com o CMK-3OH, pois, como se observa, a reação não promoveu a redução total dos grupos carboxílicos, uma vez que ainda permanece um pico com baixa intensidade em 164 ppm. Além disso, o pico em 126 ppm permanece ao mesmo tempo que surge um novo em 107 ppm referente a carbonos hemiacetais e/ou acetais. A permanência do sinal referente à carbonila do carbono CMK-nOH confirma a

sugestão realizada na discussão do espectro de absorção na região do infravermelho, condição em que se observou uma banda em 1728 cm^{-1} referente à carbonila.

5.2.4 Espectroscopia de energia dispersiva

De modo a investigar a composição química e a quantidade de elementos presentes nas amostras de carbonos como sintetizados, bem como nos funcionalizados, foi realizada análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X. Vale ressaltar que análise elementar por EDS é semi-quantitativa, uma vez que elementos com número atômico menor que cinco podem sofrer interferência, como a sobreposição de energia de elementos com número atômico maior. Além disso, o volume de amostra analisado é muito pequeno, ficando na escala de microns (μ) [172]. Dessa forma, para obter dados mais confiáveis, as análises foram realizadas em triplicatas para cada amostra e os resultados estão listados na Tabela 9.

Tabela 9. Percentuais de carbono (C), oxigênio (O) e silício (Si) para os carbonos mesoporosos através da espectroscopia por energia dispersiva.

Amostra	C (%)	O (%)	Si (%)
CMK-3	$94,83 \pm 1,88$	$3,12 \pm 1,91$	$0,17 \pm 0,03$
CMK-3AM	$90,09 \pm 0,52$	$9,33 \pm 0,36$	$0,58 \pm 0,16$
CMK-3OH	$82,80 \pm 1,86$	$14,69 \pm 1,22$	$2,51 \pm 1,27$
CMK-n	$96,90 \pm 1,61$	$2,86 \pm 1,63$	$0,24 \pm 0,02$
CMK-nAM	$94,16 \pm 0,16$	$5,55 \pm 2,26$	$0,27 \pm 0,00$
CMK-nOH	$91,53 \pm 0,45$	$8,20 \pm 0,44$	$0,30 \pm 0,13$

Observando os valores da Tabela 9, verifica-se que todos os carbonos mesoporosos têm alta percentagem de carbono. Além disso, dentro de uma mesma série a quantidade de carbono sempre diminui enquanto a de oxigênio aumenta. Esses resultados sugerem assim que as reações realizadas aumentam a quantidade de grupos funcionais com oxigênio. No entanto, verifica-se que mesmo após a reação para remover a sílica, ainda permanece uma pequena quantidade indicada pelas percentagens de silício. Dessa forma, sempre uma parte da percentagem de oxigênio está associada à sílica remanescente e não somente aos grupos funcionais na superfície dos carbonos. Além disso, percebe-se que a quantidade de silício aumenta após cada etapa de reação, porém, este aumento se deve a diminuição de carbono, sugerindo perda de massa carbônica. Tal explicação pode ser observada tomando as percentagens de carbono, oxigênio e silício na amostra CMK-3OH como exemplo, a qual apresenta menor quantidade de carbono e, conseqüentemente, maior quantidade de oxigênio e silício quando comparada com as demais amostras. Uma opção para tentar remover ao máximo a quantidade de silício seria aumentar a concentração do ácido fluorídrico, bem como a tempo de extração, porém estes procedimentos poderiam provocar o colapso da estrutura mesoporosa.

Dessa forma, as análises por EDS não são conclusivas com relação à exata quantidade de cada elemento nas amostras, uma vez que a análise é realizada em uma pequena área da amostra, podendo assim conduzir a desvios significantes dos valores. Como exemplo, pode-se observar a percentagem de silício no carbono CMK-3OH que foi de 2,51 % tendo um desvio de 1,27, que é alto quando comparado com percentagem desse elemento nessa amostra. Porém, os resultados presentes na Tabela 8 dão informações úteis para que se possam inferir conclusões posteriores.

5.2.5 Espectroscopia fotoeletrônica por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) é uma das técnicas analíticas que podem fornecer informações úteis sobre a natureza dos grupos funcionais sobre a

superfície de materiais carbonáceos, bem como as ligações químicas presentes. Dessa forma, a análise por XPS de superfície contendo grupos com oxigênio é normalmente realizada de duas maneiras. A linha espectral C1s pode ser examinada e decomposta em função das ligações C-C e C-O. Ou a linha espectral O1s pode ser decomposta em função de cada tipo do grupo que contenha oxigênio, isto é, emissão O1s de átomos de oxigênio em ambientes químicos de quinona, hidroxila e carbonila [173]. Assim, a decomposição de uma linha espectral exige conhecimento prévio dos grupos funcionais que se esperam encontrar na superfície do carbono. Em consequência disso, o processo de decomposição em si é, portanto, apenas semi-quantitativo, pois “quaisquer” número de picos podem ser montados nas linhas espectrais de C1s e O1s, determinados experimentalmente para produzir um bom ajuste aos dados experimentais. Por sua vez, apresenta uma certa incerteza na atribuição na quantidade relativa de cada espécie química na superfície da amostra [174].

Os espectros de XPS dos picos C1s e O1s das series de carbonos CMK-3 e CMK-n são apresentados nas Figuras 47 e 48, respectivamente. Se observa a partir da decomposição dos picos C1s de todos os materiais, a presença de quatro tipos de ligação: Um pico principal em 284,5 eV atribuído às ligações C=C e C-C (C1), bem como a espécies com estrutura gráfica desordenada [175]. Baseado em dados da literatura, os dois picos seguintes de menor intensidade correspondem aos átomos de carbono ligados a diferentes espécies de oxigênio. Os picos em 286,0 e 288,6 eV são atribuídos às ligações C-OH (C2) e C=O (C3), respectivamente. E por último, o pico detectado em 290,7 eV é atribuído as transições $\pi-\pi^*$ (C4), entre as camadas de carbono vizinhas [176].

Os espectros são dominados por uma intensa assimetria, isso por causa da grande intensidade do carbono C1 e pela baixa intensidade do carbono C4. Espectros com esse perfil são característicos de materiais carbonáceos nanoporosos com superfície poliaromática. Tal característica é importante pois fornece informações sobre o caráter poliaromático da superfície dos carbonos, que pode ser obtido a partir da diferença entre os picos, ou seja, com o aumento do caráter poliaromático a área

relativa do pico $\pi-\pi^*$ (C4) aumenta, o pico do carbono C1 torna-se mais assimétrico e, conseqüentemente, o espectro torna-se mais assimétrico [177].

Os espectros do pico O1s dos carbonos foram decompostos em três, os quais correspondem a um átomo de oxigênio ligado através de uma dupla ligação a um átomo de carbono (C=O, O1) com energia 530,6 eV, tendo um átomo de oxigênio de hidroxila com ligação simples a um átomo de carbono (C-OH, O2), com energia de ligação em 533,2 eV e um último pico em 536,6 eV que pode ser atribuído a oxigênio de água sorvida [176,177]. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 10.

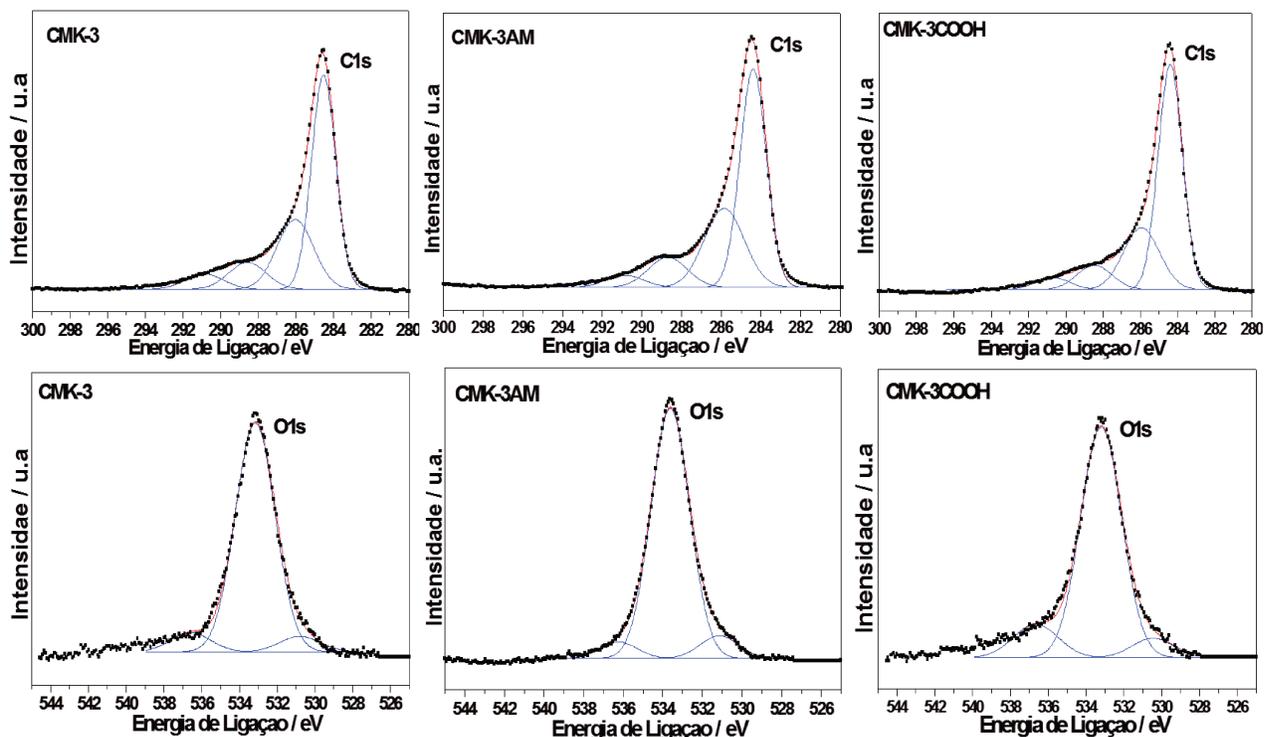


Figura 47. Espectros de XPS de C1s e O1s dos carbonos CMK-3.

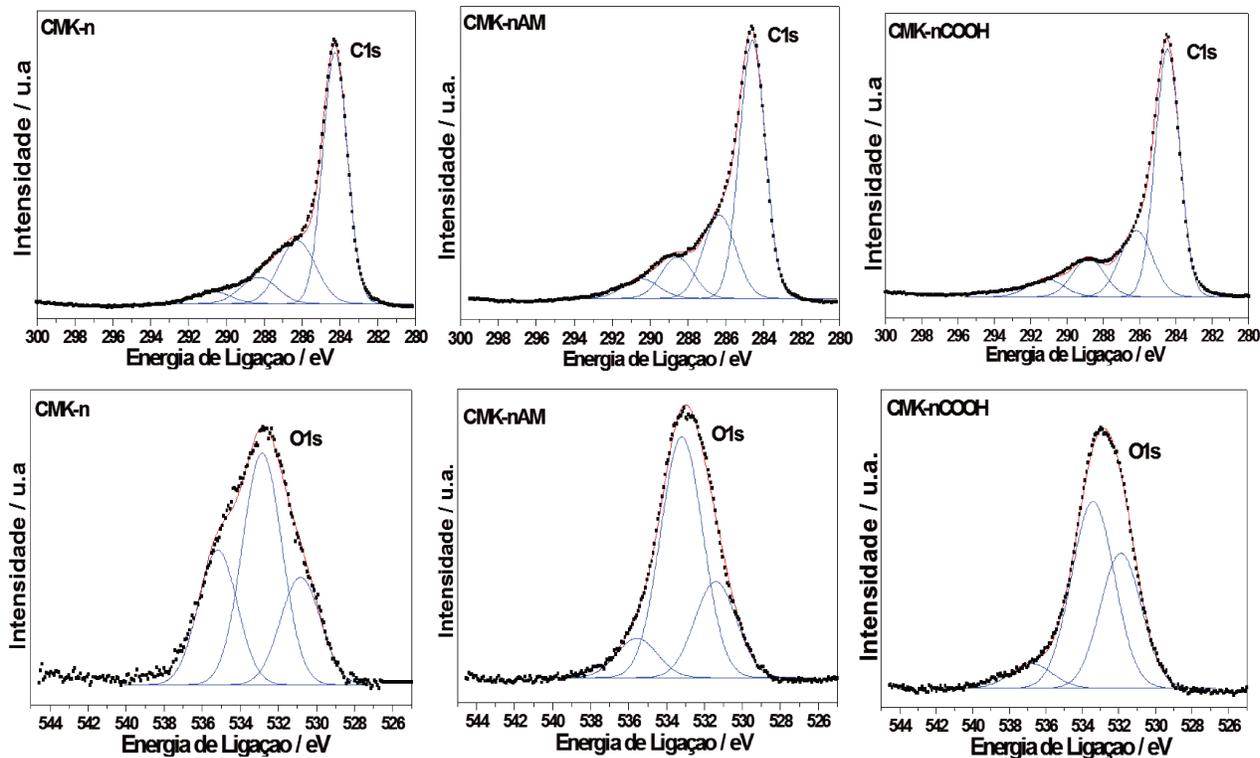


Figura 48. Espectros de XPS de C1s e O1s dos carbonos CMK-n.

Tabela 10. Porcentagem de grupos funcionais presentes na superfície dos carbonos determinados pela decomposição dos espectros de XPS C1s e O1s.

Amostra	C1s (%)				O1s (%)		
	C1 C=C e C-C	C2 C-OH	C3 C=O	C4 π - π^*	O1 C=O	O2 C-OH	O3 H_2O_{ads}
CMK-3	59,2	25,0	9,6	6,2	6,9	86,9	6,2
CMK-3AM	57,5	27,4	10,8	4,3	7,8	86,6	5,6
CMK-3COOH	54,2	30,0	11,1	4,7	7,2	80,4	12,4
CMK-n	64,6	21,3	9,8	4,3	27,9	49,1	23,0
CMK-nAM	58,8	23,4	11,7	6,1	25,3	64,4	10,3
CMK-nCOOH	57,9	23,7	12,2	6,2	38,0	54,9	7,1

Analisando os dados da Tabela 10, verifica-se que a superfície dos carbonos CMK-3 e CMK-n como sintetizados, é composta principalmente por ligações C=C e C-C, como já observado através do pico C1 dos espectros C1s, onde os valores são de 59,2 e 64,6 %, respectivamente. Porém, como pode-se observar, estes carbonos possuem ainda considerável quantidade de C-OH, bem como de C=O. A organofuncionalização pode ser confirmada pela diminuição da porcentagem das espécies C=C e C-C, concomitantemente com o aumento dos grupos funcionais C-OH e C=O, dentro de uma mesma série. Tomando como exemplo os carbonos CMK-n, verifica-se a quantidade de C=O passa de 9,8 para 12,2 % após funcionalização. Tal propriedade é confirmada através dos valores de composição dos espectros de O1s, onde se observa que os valores referentes às espécies C-OH e C=O aumenta dentro da mesma série, após reação de funcionalização. Outra informação interessante observada a partir dos espectros de O1s destes materiais, é que a superfície dos carbonos CMK-3 é composta preponderantemente por espécies C-OH, enquanto que a superfície dos carbonos CMK-n é composta em sua maioria por espécies C=O, quando compara-se apenas oxigênio ligado a carbono. Tal observação sugere que a incorporação de anidrido malêico ocorreu de forma mais eficiente no carbono CMK-n.

5.2.6 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas e as respectivas derivadas dos carbonos CMK-3 são mostradas na Figura 49. Como se pode observar, o carbono CMK-3 apresenta boa estabilidade térmica na faixa de temperatura examinada, onde apenas duas etapas de perda de massa ocorreram, conforme fica evidenciado na curva derivada: a primeira perda de massa ocorreu entre 298 a 423 K que é atribuída a dessorção de água fisicamente sorvida foi de 7,0 %. A segunda perda de massa de 423 a 1173 K é atribuída à decomposição grupos hidroxilas e carboxílicos com 6,0 % de perda, os quais são gerados durante a remoção da sílica com ácido fluorídrico. Após a organofuncionalização com anidrido malêico, além da perda de água que foi de 3 %, ocorreu uma perda de massa de 358 a 547 K

correspondendo a 9 %, que pode ser atribuída à decomposição das cadeias do anidrido malêico. A perda de massa seguinte, que ocorre de 547 a 739 K correspondendo a 7,5 %, que pode ser razoavelmente atribuída à decomposição dos grupos carboxílicos, anidridos e fenólicos presentes inicialmente superfície do carbono CMK-3. A última perda de massa observada ocorre de 739 a 1160 K, pode ser atribuída à decomposição de grupos estáveis contendo oxigênio [178]. Dessa forma, considerando apenas a primeira etapa da reação, a porcentagem de anidrido malêico ancorado pode ser estimado em 9 %.

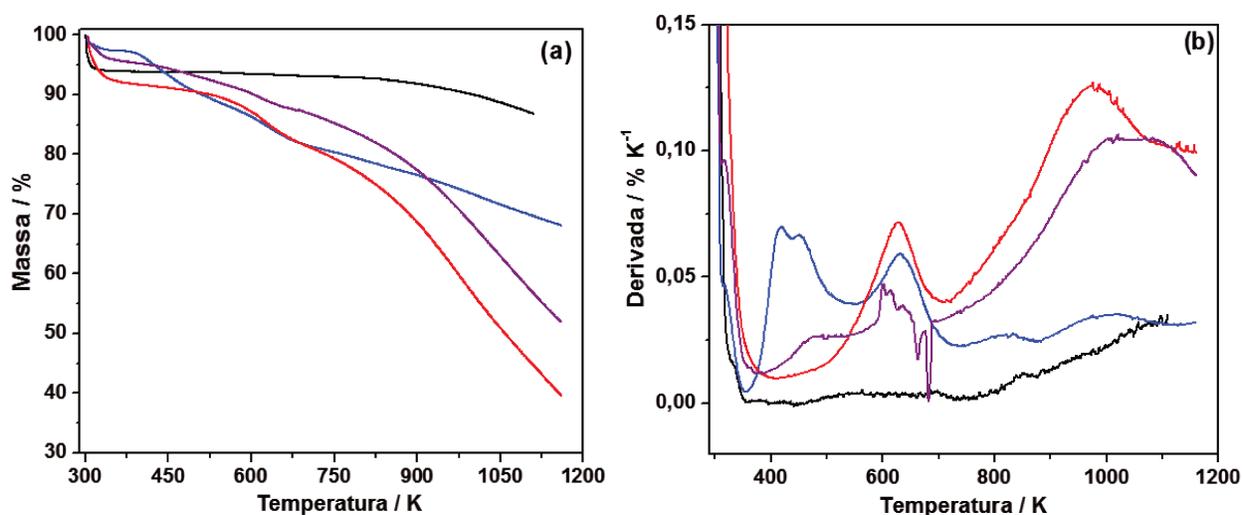


Figura 49. Curvas termogravimétricas (a) e suas derivadas (b) dos carbonos CMK-3 (—), CMK-3AM (—), CMK-3COOH (—) e CMK-3OH (—).

Como se observa, as curvas termogravimétricas dos carbonos após reação com água e redução apresentam as mesmas etapas de perda de massa. A primeira perda de 298 a 400 K é atribuída à saída de água fisicamente sorvida de 8,3 e 4,7 % para os carbonos CMK-3COOH e CMK-3OH, respectivamente. A segunda perda ocorre de 400 a 730 K e é referente à decomposição dos grupos funcionais carboxílicos, anidridos e fenólicos, a qual foi de 11 % para o carbono CMK-3COOH e de 8,3 % para o CMK-

3OH. A terceira e última etapa de perda de massa ocorre de 730 a 1160 K, que é referente à decomposição de grupos estáveis contendo oxigênio.

As curvas termogravimétricas dos carbonos CMK-n são mostrados na Figura 50. A curva do CMK-n é semelhante a do CMK-3, apresenta apenas duas perdas de massa, porém a segunda perda é bem mais acentuada com relação à decomposição dos grupos hidroxilas e carboxílicos, formados durante a remoção da sílica do que no carbono CMK-3, sendo nesse caso a perda foi de 50 %. Esta perda de mais pronunciada do CMK-n após 700 K, pode ser explicada devido a maior quantidade de grupos hidroxilas e carboxílicos, como mostrado pelos espectros de O1s de XPS. A maior quantidade de grupos contendo oxigênio no carbono CMK-n pode ser atribuída à estrutura cúbica do CMK-n, que é menos regular que a do CMK-3 com estrutura hexagonal. Tal sugestão é plausível, uma vez que materiais mesoporosos com estrutura cúbica possuem mais arestas e bordas que conduzem a superfícies mais heterogêneas com respeito a grupos funcionais.

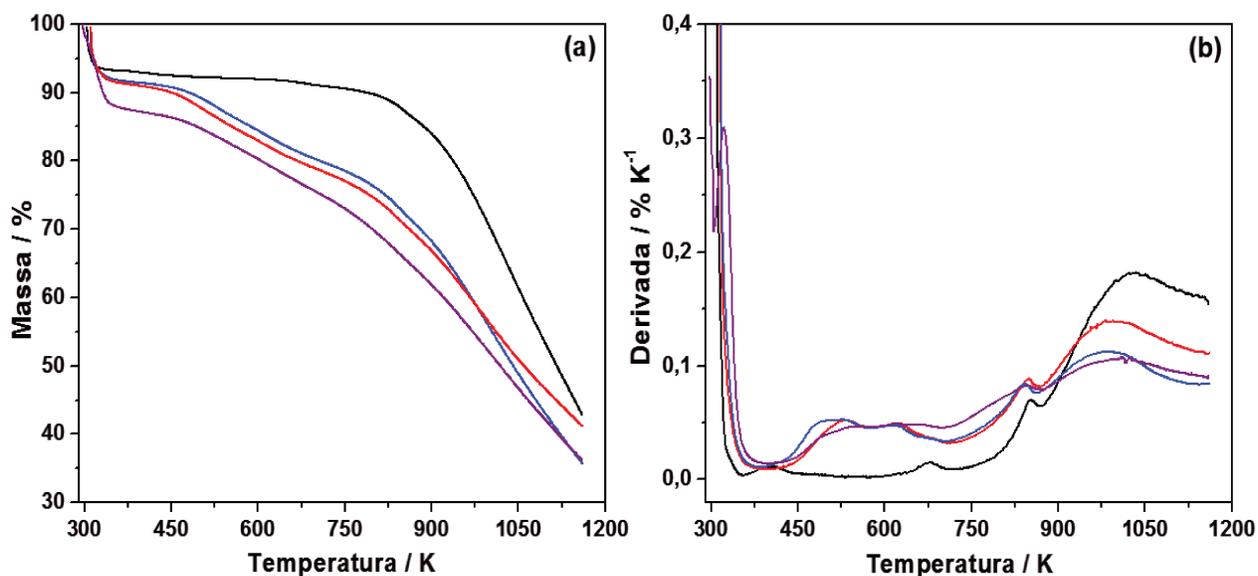


Figura 50. Curvas termogravimétricas (a) e suas derivadas (b) dos carbonos CMK-n (—), CMK-nAM (—), CMK-nCOOH (—) e CMK-nOH (—).

Após funcionalização, verifica-se através das curvas termogravimétricas e das correspondentes derivadas que as etapas de perda de massa são semelhantes para todos os carbonos CMK-n organofuncionalizados. Além disso, apresentam as mesmas perdas de massa dos carbonos CMK-3 organofuncionalizados, sendo que para o CMK-nAM a perda atribuída à decomposição do anidrido maléico foi 11,5 %, indicando maior porcentagem de ancoramento que do CMK-3AM.

5.2.7 Espalhamento de raios X a baixo ângulo

Os espalhamentos de raios a baixo ângulo dos carbonos CMK-3 são mostrados na Figura 50. O difratograma do carbono CMK-3 puro, o qual foi preparado usando a sílica SBA-15 como direcionador rígido, evidencia três picos na região de 2θ entre $0,9$ e $2,15^\circ$, indexados às reflexões (100), (110) e (200), como mostra a Figura 51a. A presença destes planos de reflexões, bem como a região que os mesmo são observados, caracteriza materiais mesoporosos com estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial $p6mm$ [179].

Comparando os difratogramas da sílica SBA-15 e do carbono CMK-3, observa-se semelhanças entre eles, porém com algumas mudanças. No difratograma do carbono CMK-3 os picos referentes aos planos (110) e (200) não são bem definidos como na SBA-15, além de não se observar o pico referente ao plano (210). Além disso, os planos de reflexão estão deslocados para valores maiores de 2θ , conseqüentemente, o valor de d é menor, indicando menor tamanho de poro. Mesmo assim, o carbono CMK-3 pode ser considerado uma réplica inversa da estrutura da SBA-15, ou seja, onde tinha poro na SBA-15, no carbono passou a ser parede após remoção da sílica. Porém, a diminuição da intensidade das reflexões indica que algumas mudanças estruturais ocorreram durante a carbonização ou remoção da sílica. Provavelmente, devido à redução no número e tamanho das “hastes” formadas a partir dos microporos da SBA-15, que conectam os “bastões” de carbono formados através dos poros principais da sílica, como mostra a Figura 52. Outra possibilidade e mais

provável, é devido ao alto grau de enchimento dos poros da sílica com moléculas de sacarose, o que aumenta o seu empacotamento dentro dos poros da sílica, obtendo assim uma estrutura final com parede de poro mais espessa que a SBA-15 de origem [180].

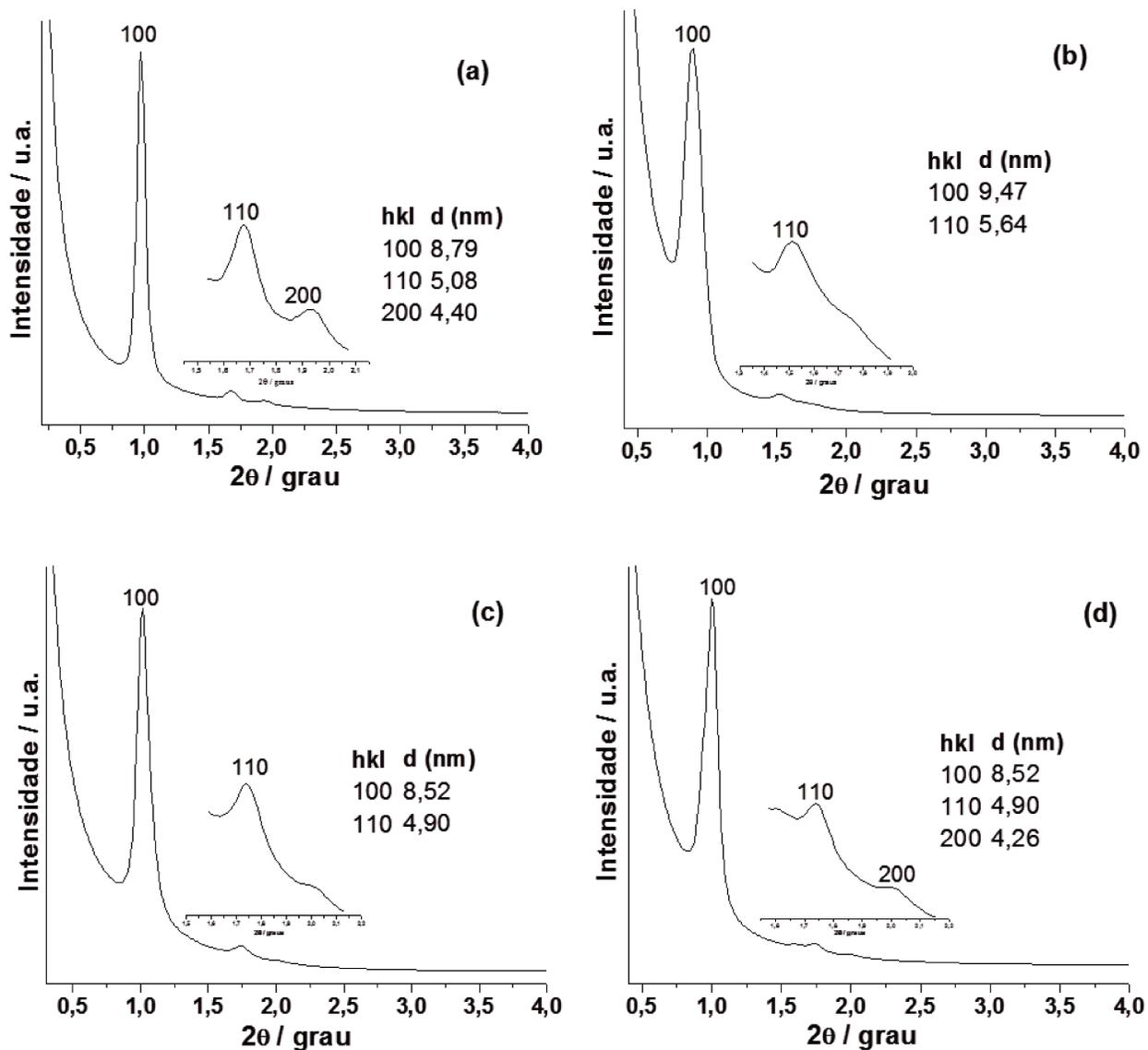


Figura 51. Espalhamentos de raios X a baixo ângulo dos carbonos CMK-3 (a), CMK-3AM (b), CMK-3COOH (c) e CMK-3OH (d).

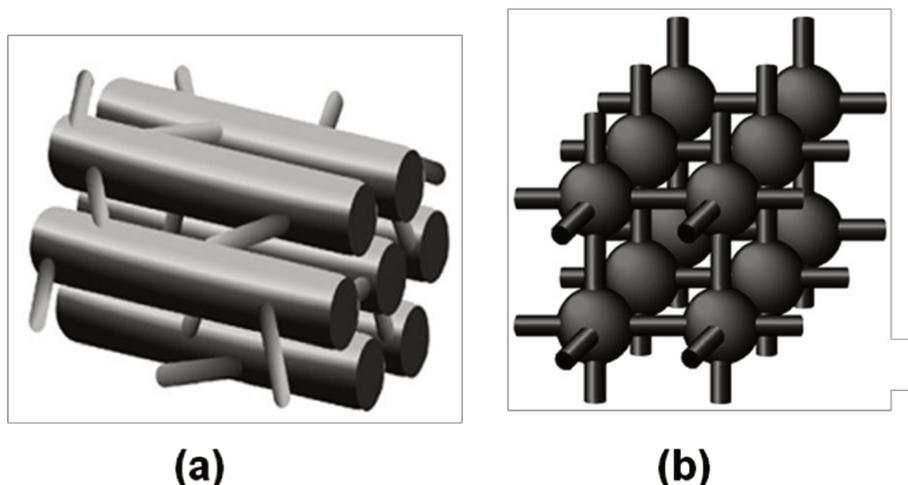


Figura 52. Estrutura sugerida para os carbonos mesoporosos CMK-3 (a) e CMK-n (b).

O espalhamento de raios X do carbono mesoporoso, CMK-n mostrado na Figura 53a, o qual foi preparado através do uso da sílica SBA-16B como direcionador rígido, evidencia um pico de maior intensidade em $2\theta = 0,76^\circ$ indexado ao plano de reflexão (110). Além desse, observa-se também um “ombro” na região de $2\theta = 1,2$ a $1,8^\circ$, provavelmente referente ao plano (200). Apesar da menor definição do difratograma quando comparado com a sílica SBA-16 de origem, este padrão de difração é característica de materiais mesoporosos com estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial $Im3m$ [181], como mostra a Figura 52b. Sendo que, o espaçamento d , obtido através do pico de maior intensidade, (110), é igual a 11,22 nm. A presença de apenas um pico indica perda de ordenamento da estrutura provavelmente pela sacarose não ser o precursor de carbono mais adequado para preparar carbonos com estrutura cúbica, como sugerida anteriormente [83]. Porém, os resultados obtidos aqui, mostram que os mesmos são mais ordenados do que os obtidos em trabalho anterior [83].

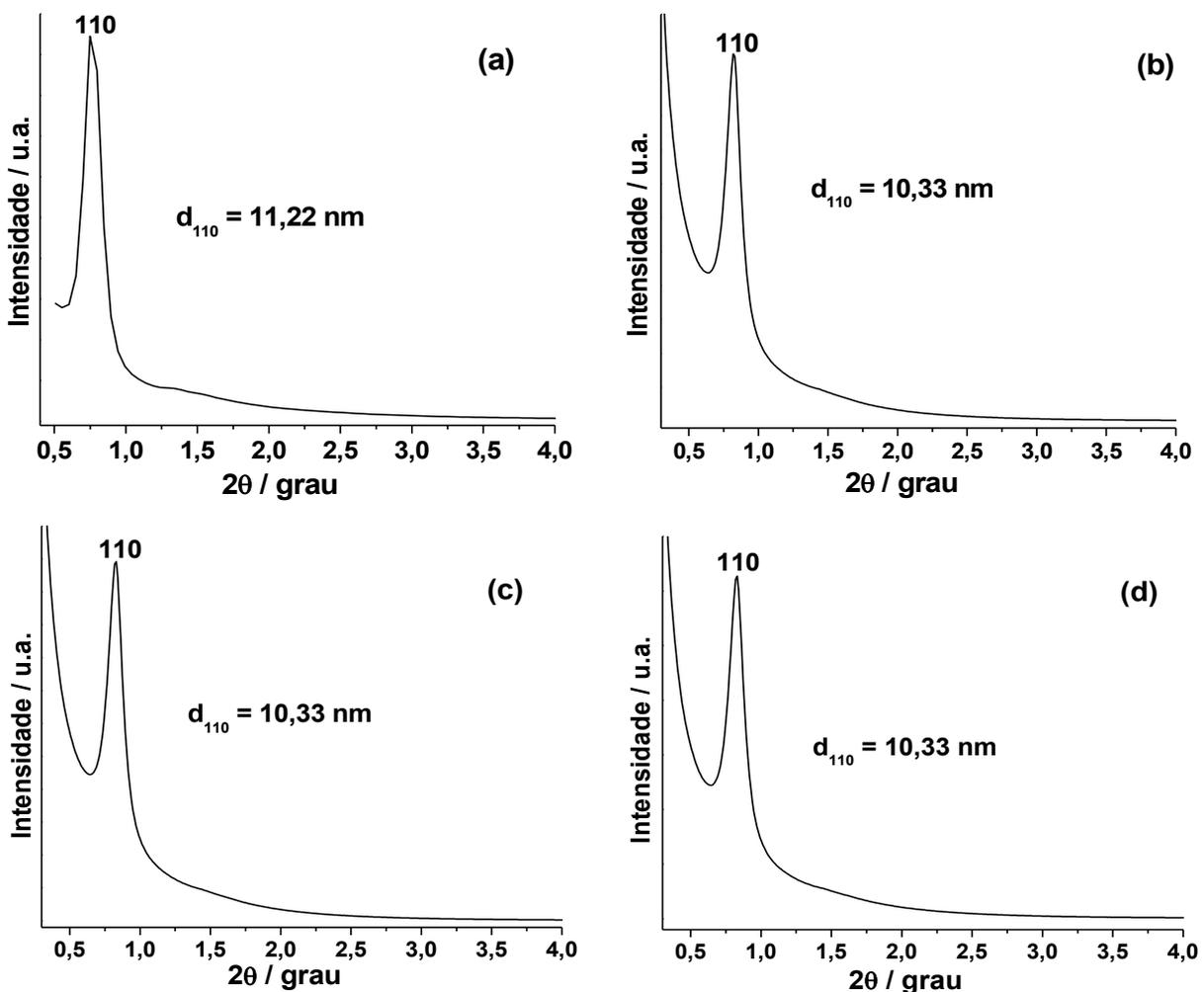


Figura 53. Espalhamentos de raios X a baixo ângulo dos carbonos CMK-n (a), CMK-nAM (b), CMK-nCOOH (c) e CMK-nOH (d).

Para os carbonos organofuncionalizados, não se observa mudanças significativas nos padrões de espalhamentos, indicando que a estrutura dos mesmos foi mantida após as reações realizadas. Porém, vale ressaltar que em ambas as séries de carbono, CMK-3 e CMK-n, após reação com anidrido malêico o pico principal dos espalhamentos sofreu pequeno deslocamento para valores de 2θ menor no caso do carbono CMK-3AM e maior que no caso do CMK-nAM, como se pode ver através dos valores de d_{110} . Diante disso, não se pode explicar esta diferença baseado na

quantidade ancorada na superfície dos carbonos, uma vez que a diferença da quantidade de anidrido maléico não foi tão grande entre os dois materiais. Sendo assim, sugere-se que no caso do carbono CMK-3, a diminuição do valor de d tenha ocorrido por causa da quebra das “hastes” que sustentam os “bastões”, fazendo com que a distância entre poros aumente. Para os materiais obtidos após reação com água e redução dos grupos carboxílicos, não se observou mudanças.

5.2.8 Sorção de nitrogênio

As isotermas de sorção de nitrogênio e a distribuição de poro obtido pelo método BJH das series de carbonos CMK-3 e CMK-n são apresentados nas Figuras 54 e 55, respectivamente, e os parâmetros estruturais obtidos das sorções de nitrogênio e espalhamentos de raios X são mostrados na Tabela 11.

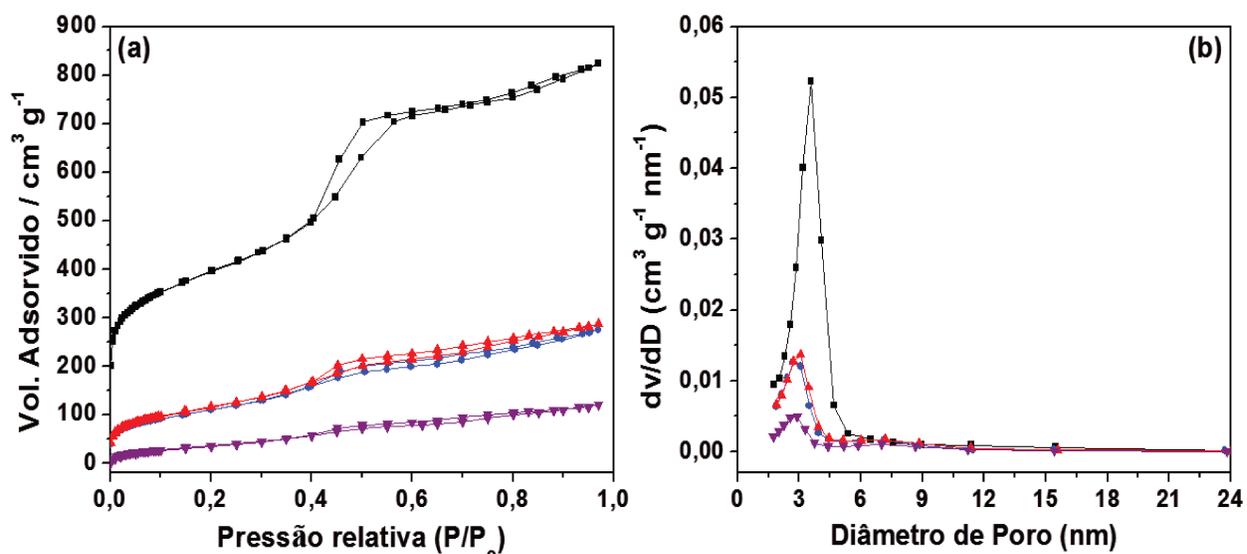


Figura 54. Isotermas de sorção de nitrogênio (a) e a distribuição do tamanho de poro pelo método BJH (b) dos carbonos mesoporosos CMK-3 (—■—), CMK-3AM (—●—), CMK-3COOH (—▲—) e CMK-3OH (—▼—).

A isoterma do carbono CMK-3 apresenta perfil classificado pela IUPAC como sendo do tipo IV e condensação capilar bem definida, a qual varia de 0,4 a 0,6 em pressões relativas, que caracteriza materiais com arranjo poroso na escala de mesoporos com estrutura hexagonal [182]. A área superficial, volume e diâmetro de poros obtidos foram $1351 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $1,27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e 3,76 nm, respectivamente. Vale destacar neste caso, o alto valor da área superficial, o qual é provocado pelo grande volume de microporosos, que é característica destes materiais [183]. Após funcionalização com anidrido maléico, as isotermas mudam completamente, onde se observa um laço (loop) de histerese bem mais suave que a do carbono CMK-3. Além disso, a região de condensação capilar abrange uma região mais ampla de pressões relativas, variando de 0,4 a 0,8. As distribuições de poro destes materiais são apresentadas na Figura 54b, na qual se verifica curvas com largura a meia altura estreita, caracterizando estes carbonos mesoporos com uma rede de poros homogênea e com tamanho de poro entre 3 e 4 nm. Além disso, pôde-se determinar a espessura da parede de poro, que no caso de materiais com estrutura hexagonal é obtida através da diferença entre o parâmetro de cela e diâmetro de poro: $E_p = a_o - D_p$, onde os valores são mostrados na Tabela 11.

As isotermas de sorção de nitrogênio e a distribuição de poro da série de carbono CMK-n são mostradas na Figura 55. Como se pode observar a isoterma é do tipo IV com a etapa de condensação capilar sendo menos acentuada quando comparada a SBA-16B de origem, tendo os mesmos ramos de histereses intermediários entre H1 e H2, mas com maior caráter H2, onde varia de 0,4 a 0,8 em pressões relativas. Dessa forma, pode-se sugerir que estes perfis de isotermas são semelhantes às de carbonos mesoporosos com estrutura cúbica. Além disso, observa-se na Figura 55b que as distribuições do tamanho de poro são uniformes, ou seja, apresenta apenas um pico que varia de 3 a 4 nm, indicando que os carbonos CMK-n possuem uma rede de poro homogênea. No caso destes carbonos a espessura da parede de poro foi determinada pela seguinte relação: $E_p = (a_o\sqrt{3})/2 - D_p$, cujo os valores estão resumidos na Tabela 11.

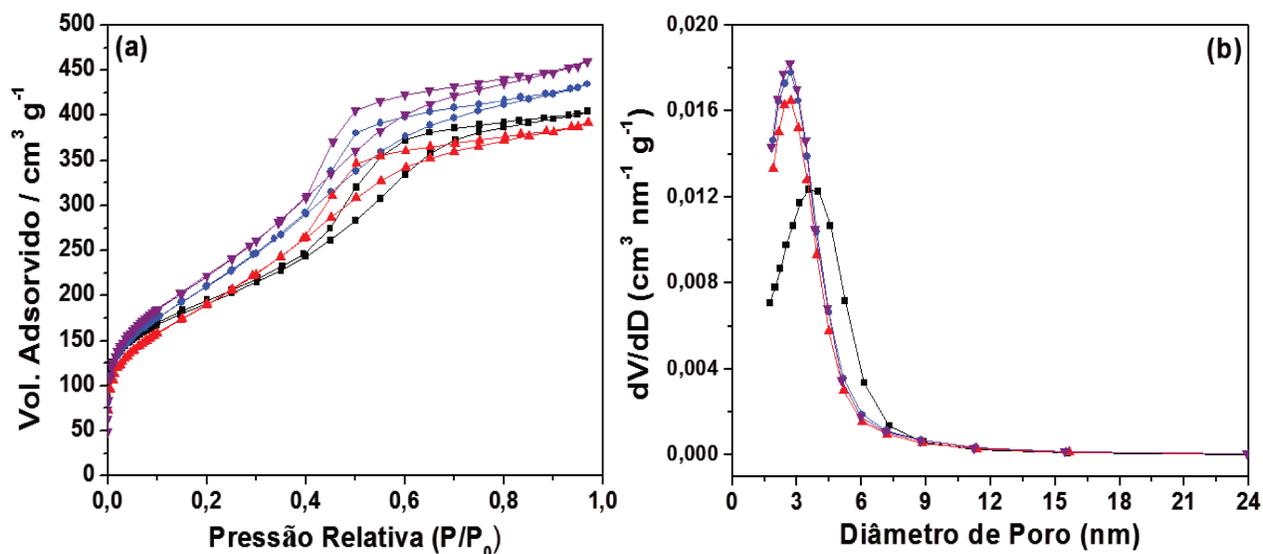


Figura 55. Isotermas de sorção de nitrogênio (a) e a distribuição do tamanho de poro pelo método BJH (b) dos carbonos mesoporosos CMK-n (—■—), CMK-nAM (—●—), CMK-nCOOH (—▲—) e CMK-nOH (—▼—).

Tabela 11. Dados estruturais dos carbonos mesoporosos obtidos por espalhamento de raios X a baixo ângulo e por sorção de nitrogênio, como célula unitária (a_o), área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetro de poro BJH (D_{BJH}) e espessura da parede (E_p).

Material	a_o (nm)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	D_{BJH} (nm)	E_p (nm)
CMK-3	10,15	1351	1,27	3,76	6,39
CMK-3AM	10,94	402	0,62	3,14	7,80
CMK-3COOH	9,84	428	0,44	3,08	6,76
CMK-3OH	9,84	142	0,19	2,19	7,65
CMK-n	15,87	942	0,87	3,73	10,01
CMK-nAM	14,61	771	0,67	3,38	9,27
CMK-nCOOH	14,61	699	0,61	3,33	9,32
CMK-nOH	14,61	813	0,71	3,30	9,35

Analisando os dados da Tabela 11, verifica-se que o carbono CMK-3 apresenta menor parâmetro de cela unitária, menor diâmetro e maior espessura da parede de poro que a sílica SBA-15 que o originou, cujos valores são 12,15 nm, 9,83 nm e 2,32 nm, respectivamente. Tais características mostram que o diâmetro de poro é quase três vezes menor e que a espessura da parede de poro é quase duas vezes maior do que a da SBA-15, confirmando assim que o volume da cela unitária do CMK-3 é menor do que o da SBA-15, como sugerido através da distância entre poros, d , determinado através do espalhamento de raios X a baixo ângulo. Para o carbono CMK-n, as mesmas observações são válidas, porém, vale destacar que neste caso que o tamanho de poro foi determinado pelo método BJH e não por NLDFT, isso porque os perfis das isotermas de sorção de nitrogênio não apresentam histereses puramente H2 e sim uma mistura de H1 com H2. Conseqüentemente, a espessura da parede desses carbonos é bem mais espessa que às da sílica de origem, SBA-16B.

A organofuncionalização dos carbonos CMK-3 e CMK-n, podem ser verificadas através da diminuição da área superficial, volume e tamanho de poro. No caso do CMK-3, após funcionalização com anidrido malêico a área superficial passou de 1351 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para 402 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e o volume de poro passou de 1,27 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ para 0,62 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, indicando que as moléculas de anidrido malêico incorporadas obstruem a entrada das moléculas de nitrogênio nos poros do carbono. Para o carbono CMK-n, as mudanças foram menos acentuadas do que no caso do carbono CMK-3, onde se observa através das isotermas de sorção de nitrogênio e pelos dados da Tabela 9, que após funcionalização a área superficial passou de 942 para 771 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e o volume de poro passou de 0,87 para 0,67 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. Dessa forma, a sorção de nitrogênio mostra que após a funcionalização os carbonos continuam com uma rede de poros ordenados.

5.2.9 Microscopia eletrônica de transmissão

As microscopias eletrônicas de transmissão dos carbonos CMK-3 e CMK-3OH são apresentadas na Figura 56. Nas imagens observam-se as variações de tons de

cinza em função da espessura e profundidade de cada poro. Neste caso a diferença está na presença dos poros ou da parede do material, que nas imagens correspondem as linhas mais escuras e mais claras, respectivamente. Através da imagem na Figura 56a, observa-se que o carbono CMK-3 possui longos canais paralelos uns aos outros, mostrando ser um material com ordenamento em “alto alcance” e que a estrutura consiste em canais cilíndricos empacotados hexagonalmente, confirmando que a amostra têm estruturas 2D-hexagonal [184]. Após duas etapas de reação para promover a funcionalização e redução de grupos carboxílicos, observa-se nas imagens da Figura 56b que a estrutura do CMK-3OH foi mantida, uma vez que é possível observar a estrutura de canais paralelos uns aos outros. No entanto, neste caso o contraste entre parede e poro não é tão nítido, indicando leve perda de ordenamento.

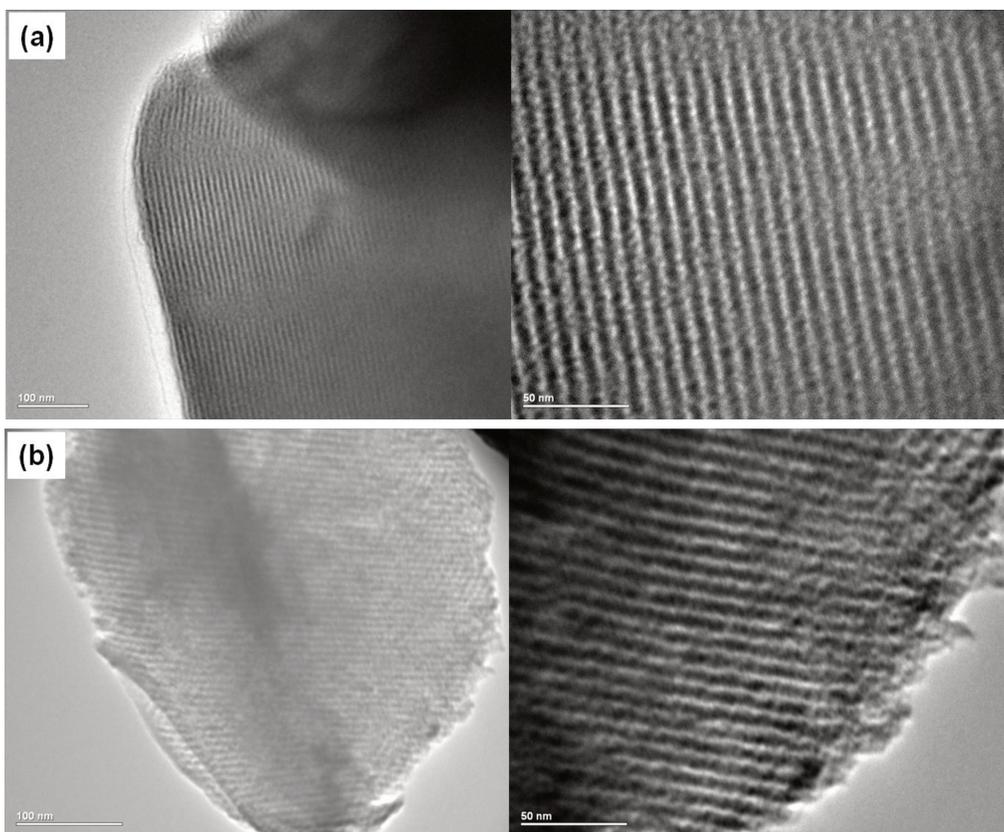


Figura 56. Microscopias eletrônicas de transmissão dos carbonos mesoporosos CMK-3 (a) e CMK-3OH (b).

As microscopias eletrônicas de transmissão dos carbonos CMK-n são mostradas na Figura 57, sendo que as mesmas foram obtidas com o feixe na direção paralela e perpendicular ao eixo dos poros, mostrando claramente um arranjo de canais uniformes e equidistantes, o que confirma um arranjo altamente ordenado mesmo após as etapas de funcionalizações. Essas imagens e descrições são semelhantes às obtidas anteriormente, os quais mostram que esses tipos de características são pertencentes a materiais com estrutura cúbica de corpo centrado [185].

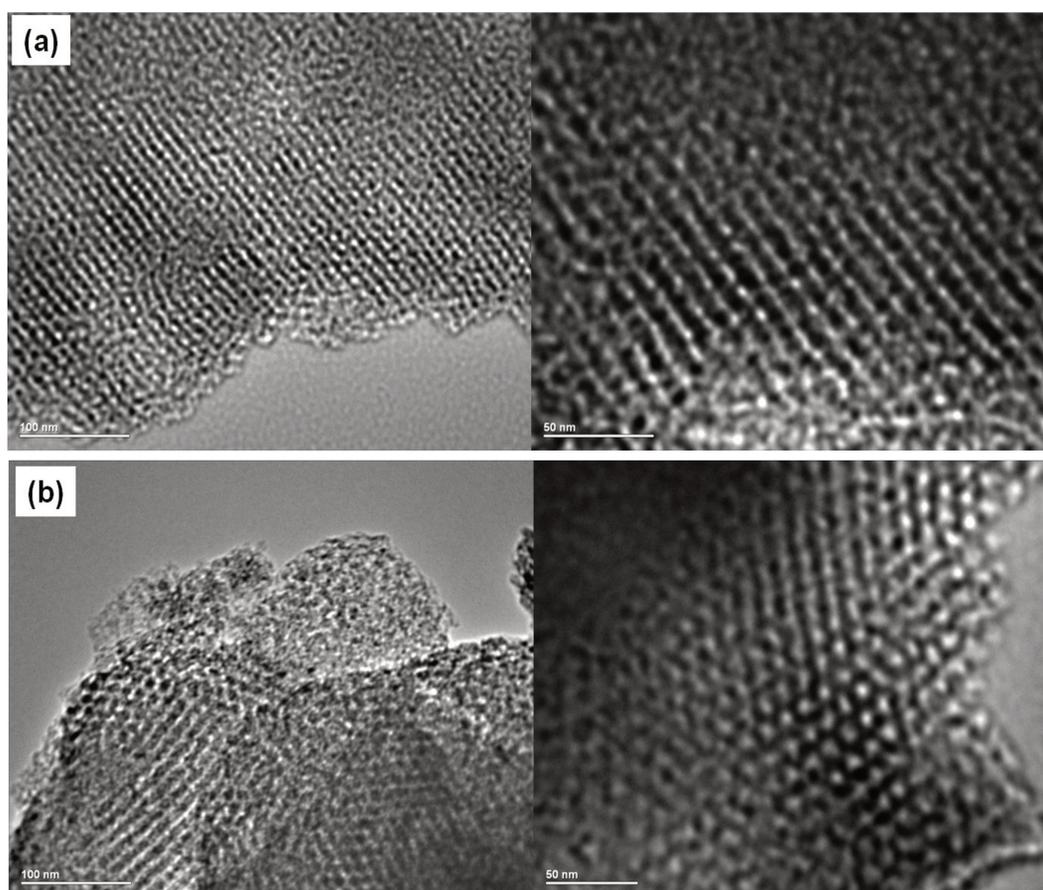


Figura 57. Microscopias eletrônicas de transmissão dos carbonos mesoporosos a) CMK-n e b) CMK-nOH.

5.2.10 Microscopia eletrônica de varredura

As microscopias eletrônicas de varredura da série dos carbonos mesoporos CMK-3 são apresentados na Figura 58. Observando a imagem do carbono CMK-3 na Figura 58a, verifica-se que a morfologia é semelhante da sílica SBA-15, ou seja, semelhante a fibras, compostas por unidades básicas em forma de partículas que se aglomeram formando unidades alongadas semelhantes à fita ou corda. Tal morfologia confirma mais ainda a sugestão de que o CMK-3 é uma réplica inversa ou “cópia negativa” da SBA-15.

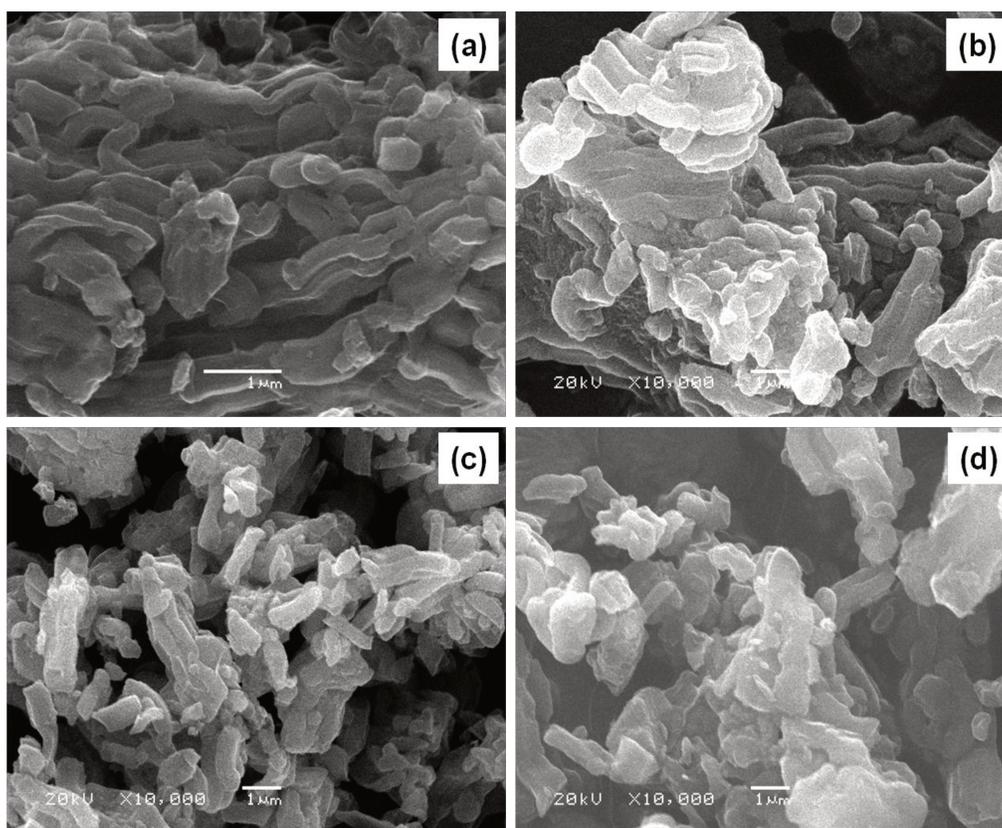


Figura 58. Microscopias eletrônicas de varredura dos carbonos mesoporos CMK-3 (a), CMK-3AM (b), CMK-3COOH (c) e CMK-3OH (d).

Para os carbonos funcionalizados, CMK-3COOH e CMK-3OH, ocorreram leves mudanças no aspecto morfológico, pois as partículas em forma de bastões são menores e não estão aglomerados de forma homogênea e organizados como no caso do CMK-3, como mostra a Figura 58c e d. Para o carbono CMK-3OH, observa-se que tal morfologia bem definida não se observa mais, uma vez que os bastões passam a partículas sem formas definidas. A perda de uniformidade no tamanho e na forma das partículas é devido às etapas de organofuncionalização, uma vez que à medida que se realiza reação a organização do material se torna cada vez menor.

As imagens presentes na Figura 59 são referentes à série de carbonos CMK-n. As mesmas não apresentam morfologia definida, ou seja, partículas sem formatos constantes e tamanhos irregulares. Porém, observa-se que algumas partículas apresentam arestas e que a maioria delas apresenta superfície lisa. A falta de morfologia uniforme pode estar relacionada com o fato de que estes carbonos possuem um sistema de poros menos organizado, como sugerido pelas isotermas de sorção de nitrogênio.

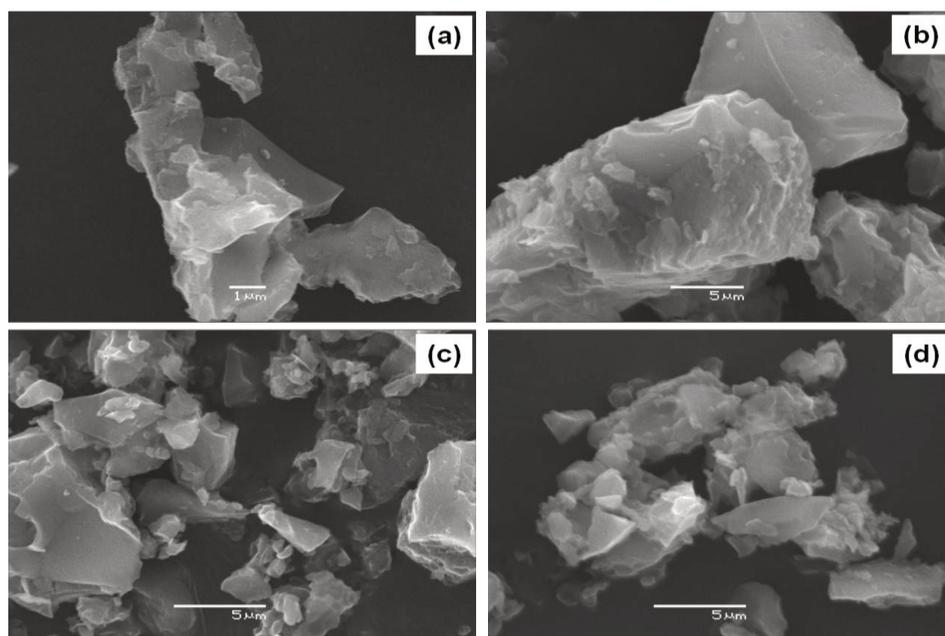


Figura 59. Microscopias eletrônicas de varredura dos carbonos CMK-n (a), CMK-nAM (b), CMK-nCOOH (c) e CMK-nOH (d).

5.3 Ensaios de liberação controlada de fármacos

5.3.1 Incorporação de fármacos nas sílicas

A massa de ibuprofeno incorporada na sílica SBA-16 foi de 172 mg por grama de sílica, a qual corresponde a 17 %. Quando usado genfibrozila, foi incorporado 200 mg por grama de sílica SBA-15, ou seja, 20 %. Já usando a sílica SBA-16, foi incorporada 220 mg, a qual corresponde a 22 %, sendo estes valores resumidos na Tabela 12. Tais valores parecem serem baixos, mas estão de acordo com resultados descritos anteriormente [126,186]. A força motriz que governa o processo de inclusão de fármaco dentro dos poros das sílicas é a interação através de ligação de hidrogênio entre grupos carboxílicos do fármaco e os grupos silanóis na superfície da sílica, como mostra a proposta ilustrada na Figura 60. Porém a quantidade de grupos silanóis não é o único fator que afeta a sorção de fármacos, parâmetros texturais como área superficial, tamanho e volume de poro também têm muita importância nesse processo.

Tabela 12. Quantidades de fármacos incorporados nas sílicas SBA-15 e SBA-16.

Sílicas	Ibuprofeno		Genfibrozila	
	mg g ⁻¹	%	mg g ⁻¹	%
SBA-15	-	-	200	20,0
SBA-16	172	17,2	220	22,0

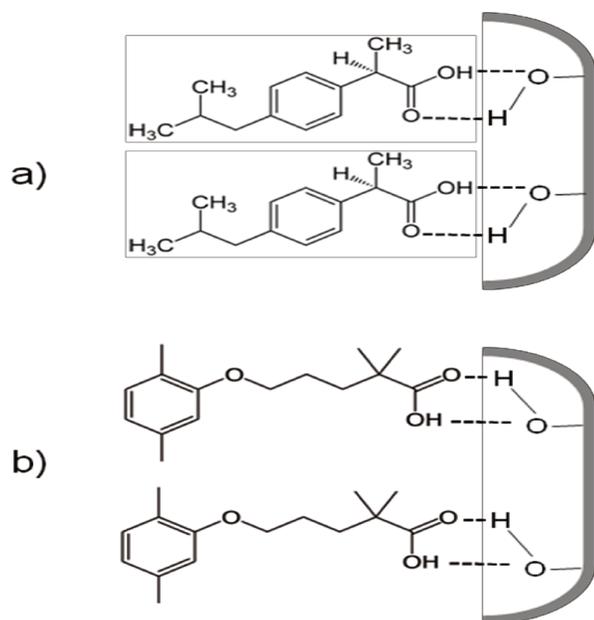


Figura 60. Interação por ligação de hidrogênio entre os grupos silanóis da sílica e os fármacos ibuprofeno (a) e genfibrozila (b).

5.3.2 Liberação Controlada

Os ensaios de liberação dos fármacos a partir das sílicas SBA-15 e SBA-16 foram realizados analisando a cinética de liberação, ou seja, a quantidade liberada em função do tempo. Dessa forma, os perfis de liberação de ibuprofeno por SBA-16 nos fluidos corpóreos estão mostrados na Figura 61. Como se pode ver, a liberação segue de maneira controlada por um bom período de tempo em ambos os fluidos, sendo de 96 h em SBF e 76 h em SGF, atingindo 65 e 25 % de liberação máxima, respectivamente. Além disso, o equilíbrio de liberação é atingido após 12 h quando ibuprofeno é liberado em SGF e 77 h quando liberado em SBF. A maior quantidade de ibuprofeno liberado em SBF pode ser explicado com base na dissolução do mesmo, pois quando é dissolvido em SBF, os grupos $-\text{COOH}$ são ionizados em $-\text{COO}^-$ e H^+ , favorecendo assim cada vez mais a dissolução, uma vez que os íons H^+ são “consumidos” pela solução tampão. Tal dissolução não ocorre quando ibuprofeno é

liberado em SGF (pH = 1,2), pois o equilíbrio tende para a associação dos grupos – COOH.

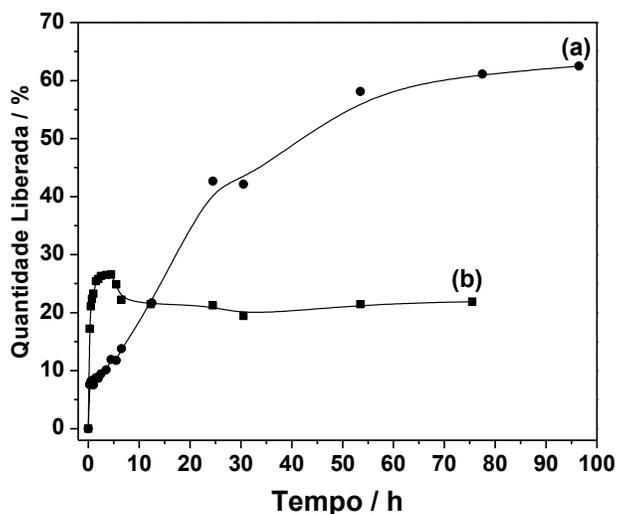


Figura 61. Perfis de liberação de ibuprofeno nos fluidos SBF (a) e SGF (b).

Tomando como base a baixa porcentagem de liberação de ibuprofeno no fluido SGF, os ensaios de liberação de genfibrozila foram realizados apenas em SBF. Os perfis de liberação estão mostrados na Figura 62, onde se observam que a porcentagem máxima liberada foi de 67 % para ambas as sílicas SBA-15 e SBA-16. Porém, a maior diferença entre os dois perfis de liberação está no tempo máximo em que a liberação é feita de maneira controlada, uma vez que esse tempo é de 70 h quando a liberação é realizada a partir da sílica SBA-15 e de 24 h quando realizada a partir da SBA-16. Tal fato pode estar relacionado com a diferença da estrutura de poros entre as duas sílicas. A estrutura de mesoporos da SBA-15 é formada de canais alongados e de “alto alcance” (2D-hexagonal), o que faz com que o processo de difusão do genfibrozila pelos canais seja mais lento que em SBA-16 que tem uma estrutura de poros em três dimensões (3D-cúbica), facilitando assim o processo de difusão. Além disso, se observa que a quantidade de fármaco é bem maior nas primeiras horas dos ensaios, provavelmente devido à dissolução e liberação imediata

de genfibrozila localizada na superfície dos discos, mesmo após ter lavado as sílicas após incorporação para retirar excesso do fármaco.

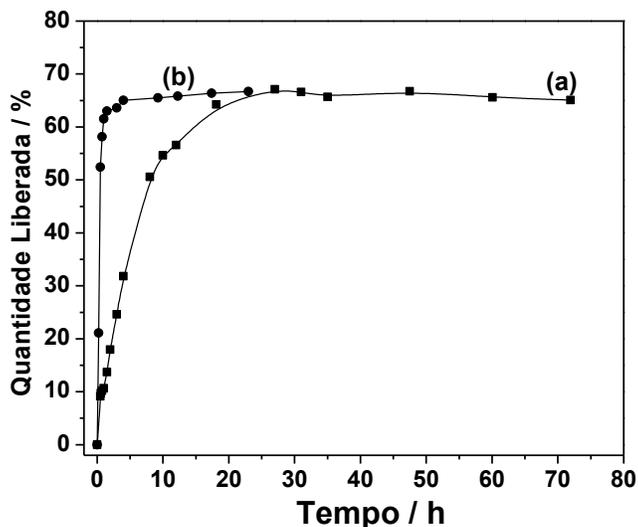


Figura 62. Perfis de liberação de genfibrozila em SBF a partir sílicas SBA-15 (a) e SBA-16 (b).

Para investigar melhor os perfis de cinética de liberação dos fármacos ibuprofeno e genfibrozila, os dados foram analisados de acordo com o modelo de Ritger & Peppas, conforme a Equação 3, que é derivado do método de Higuchi, no entanto, pode ser usado para tratar liberação que não é regida através de processo de difusão Fickiana. Através da linearização deste modelo, mostrado através da Equação 4, pode-se encontrar os parâmetros cinéticos, como a constante K que diz respeito à velocidade de liberação nos primeiros 60 % de massa de fármaco, além do parâmetro n que indica o mecanismo de liberação. Quando $n = 0,5$ o sistema obedece a lei de Fick, que se baseia em uma liberação mais lenta através da difusão das moléculas fármacos pelos poros dos materiais. Quando $0,5 < n < 1,0$, o sistema segue mecanismo anômalo ou não Fickiano. Dessa forma, a Figura 63 apresenta as linearizações dos sistemas de liberação usando o modelo de Ritger & Peppas e os correspondentes parâmetros cinéticos são mostrados na Tabela 13.

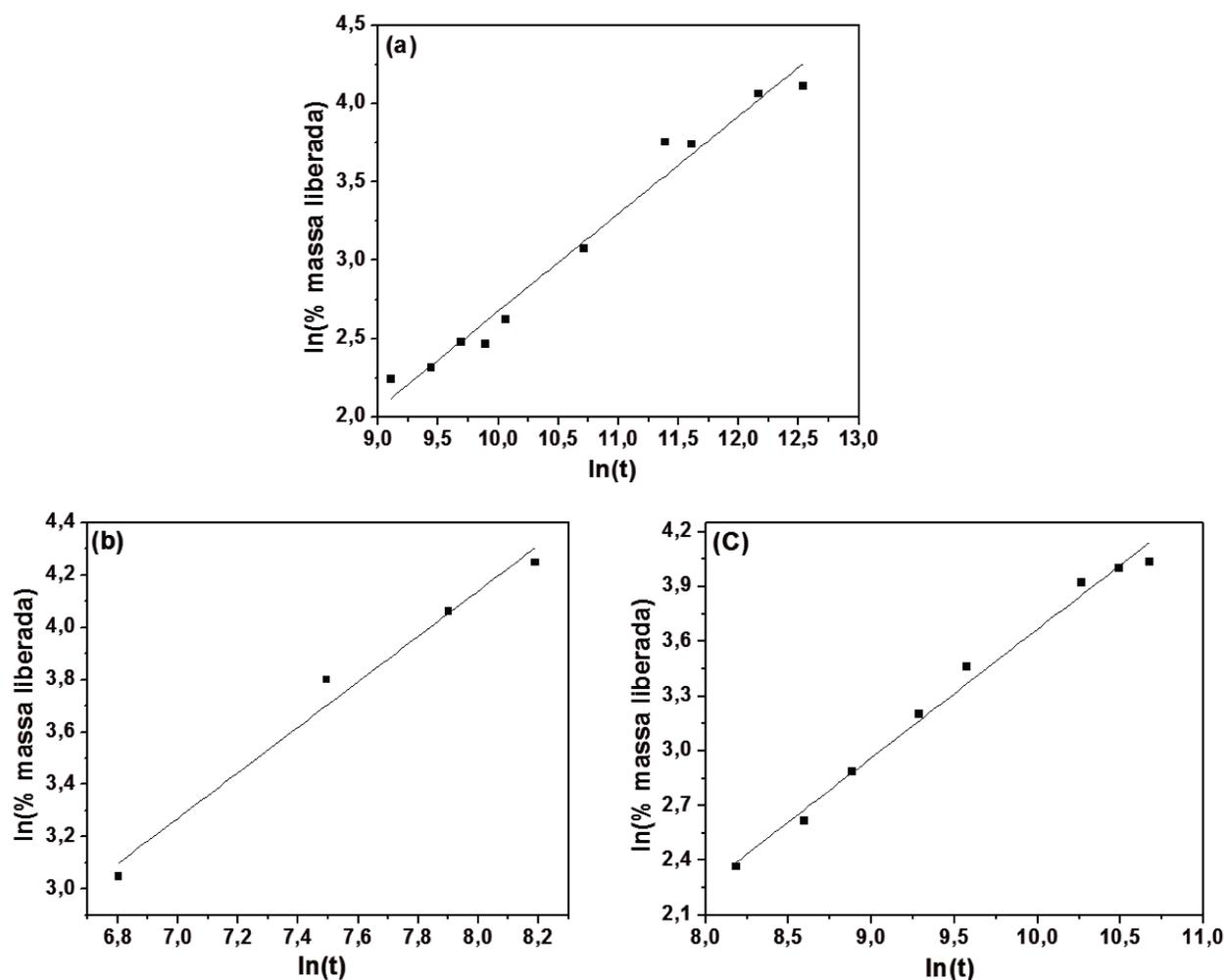


Figura 63. Linearização das curvas de liberação das amostras: SBA-16-IBU (a), SBA-16-GEN (b) e SBA-15-GEN (c).

Tabela 13. Parâmetros cinéticos obtidos aplicando o modelo Ritger & Peppas nas liberações controladas de fármacos em SBA.

Amostra	K	n	r ²
SBA-16-IBU	0,0289	0,62	0,9741
SBA-16-GEN	0,0603	0,87	0,9719
SBA-15-GEN	0,0345	0,70	0,9882

Observando os valores da Tabela 13, verifica-se que dentre os sistemas estudados, o que apresentou maior valor de K foi a amostra SBA-16-GEN, cujo valor é de 0,0603, indicando que a liberação para este sistema ocorreu mais rapidamente do que para os outros. Este resultado vai de encontro à análise anterior realizada apenas pelos perfis da liberação, ou seja, comprova que o fármaco genfobrizila é liberado mais rapidamente em sílica SBA-16 do que em SBA-15. Além disso, verifica-se que os valores de n para estes sistemas estão entre 0,5 e 1,0, sugerindo que o mecanismo que controla as liberações é não Fickiano ou anômalo, ou seja, é governado pela influência da difusão e do tempo que os fármacos levam para passarem ao meio de liberação. Entre as amostras, o mecanismo que mais se aproxima da difusão de Fick é a SBA-16-IBU, cujo valor de n é 0,62, e a que mais se distancia deste mecanismo é a amostra SBA-16-GEN, cujo valor é 0,87. Tal valor está próximo de 1,0, e mecanismos com $n = 1$ segue a cinética de ordem zero. Os parâmetros obtidos para os sistemas de liberação estão de acordo com resultado obtidos em publicações anteriores [187,188].

6. Conclusões

De maneira geral, todos os materiais mesoporosos propostos inicialmente foram sintetizados e caracterizados pelas requeridas técnicas. As sílicas estruturadas pelos copolímeros tribloco P123 e F127, apresentaram propriedades estruturais típicas de sílicas SBA-15 e SBA-16. Sendo a estrutura obtida para SBA-15 denominada 2D-hexagonal com respectivo grupo espacial $p6mm$ e para as SBA-16 cúbica de corpo centrado pertencentes ao grupo espacial $Im3m$, como mostrado sobretudo pelas técnicas de sorção de nitrogênio, SAXS e TEM. Além disso, verificou-se que o emprego da combinação do copolímero F127 com outras espécies, como NaCl, copolímero P123, CTMABr e butanol nas sínteses de sílica SBA-16 foi um dos fatores chaves para obtenção desses materiais com propriedades estruturais bem definidas e superiores às preparadas apenas com o copolímero F127, como foi visto através dos parâmetros de rede, área superficial e diâmetros de poro.

As modificações da superfície das sílicas por pós funcionalização puderam ser comprovadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise elementar, termogravimetria e ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido. Através da absorção na região do infravermelho puderam-se observar as bandas referentes aos estiramentos dos grupos metilenos, $-\text{CH}_2-$. Pelas percentagens de nitrogênio e enxofre determinou-se o grau de funcionalização das amostras, sendo os maiores para as sílicas funcionalizadas com 3-aminopropiltrimetoxissilano e [3-(2-aminoetilamina)propil]trimetoxissilano, porém a desorganização da estrutura de poros desses materiais foi verificada pela sorção de nitrogênio.

As sínteses dos carbonos mesoporosos CMK-3 e CMK-n, obtidos a partir das sílicas SBA-15 e SBA-16 como direcionadores rígidos, respectivamente, foram comprovadas por SAXS, sorção de nitrogênio e TEM, onde foram observadas propriedades estruturais superiores às sílicas de origem, como alta área superficial. Além disso, as imagens de TEM confirmaram as análises de SAXS com relação ao tipo de estrutura de cada carbono, ou seja, hexagonal ($p6mm$) e cúbica ($Im3m$) para os carbonos CMK-3 e CMK-n, respectivamente. A etapa de funcionalização da superfície

dos mesmos com anidrido malêico bem como as etapas subsequentes foram realizadas com êxito como comprovada, sobretudo por termogravimetria, que mostrou que a quantidade de anidrido malêico ancorada foi de 9 % para o carbono CMK-3 e 11,5 % para CMK-n, RMN de ^{13}C e espectroscopia na região do infravermelho, onde ficou clara a presença de carbonila nos espectros. A análise da superfície desses materiais por espectroscopia de fotoelétrons de raios X mostrou que as mesmas são compostas por quatro diferentes tipos de carbono e três diferentes tipos de oxigênio e que a quantidade de oxigênio ligado a carbono aumenta com as etapas de funcionalização, indicando o aumento dos grupos funcionais C=O e C-OH proveniente do anidrido malêico. Além disso, a análise por espectroscopia Raman sugere que o processo de funcionalização diminui a quantidade de defeitos na superfície dos carbonos, conseqüentemente conduz a valores da razão entre I_D e I_G menores.

No carregamento e liberação de fármacos, ibuprofeno foi usado como modelo para efeito de comparação com genfibrozila. Dessa forma, as porcentagens de incorporação de ambos os fármacos nas sílicas foram considerados bons de acordo com dados já publicados. Além disso, a liberação de ibuprofeno em SBF apresentou resultados melhores, uma vez que o equilíbrio foi atingido acima 77 h, liberando assim quase 65 % do fármaco. Já 67 % de genfibrozila foi liberado das sílicas SBA-15 e SBA-16, sendo que os tempos de liberação controlada foram até 70 h e 24 h quando a liberação foi realizada a partir da sílica SBA-15 e SBA-16, respectivamente. Além disso, através da linearização das curvas de liberação dos fármacos, verificou-se que os dados tem um bom ajuste quando aplicado o modelo de Ritger & Peppas, comprovando a rápida liberação de genfibrozila pela sílica SBA-16 e que os mecanismos de liberação são regidos pela influência da difusão e pelo tempo de liberação.

Dessa forma, o conjunto de dados apresentados neste texto mostra que os mesmos estão coerentes e que os objetivos iniciais foram atingidos.

7. Referências

- [1] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [2] E. Kockrick, F. Smomki, K. Gedrich, M. Rose, T.A. George, T. Kraehnert, R. Skomski, D.J. Sellmyer, S. Kaskel, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1624.
- [3] S. Wang, J.A. Guin, *Energy Fuels* 15 (2001) 666.
- [4] J.L. Blin, C. Carteret, R. Bleta, M.J. Stébé, *Colloids Surf. A* 357 (2010) 128.
- [5] H.-X. Zhang, A.-M. Cao, J.-S. Hu, L.-J. Wan, S.-T. Lee, *Anal. Chem.* 78 (2006) 1967.
- [6] M.J.K. Thomas, I. Slipper, A. Walunj, A. Jain, M.E. Favretto, P. Kallinteri, D. Douroumis, *Int. J. Pharm.* 387 (2010) 272.
- [7] X. Hu, G. Li, J.C. Yu, *Langmuir* 26 (2010) 3031.
- [8] A. Vinua, T. Moria, K. Ariga, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 7 (2006) 753.
- [9] K. Muller, T. Bein, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2950.
- [10] U. Ciesla, F. Schuth, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 131.
- [11] K. Ariga, A. Vinu, J.P. Hill, T. Mori, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 2562.
- [12] Z. Zhou, A.W. Franz, M. Hartmann, A. Seifert, T.J.J. Muller, W.R. Thiel, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4986.
- [13] U.S. Taralkar, M.W. Kasture, P.N. Joshi, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 2075.
- [14] M. Casagrande, E. Moretti, L. Storaro, M. Lenard, J. Gersich, L. Stievano, F.E. Wagner, *Microporous Mesoporous Mater.* 91 (2006) 261.
- [15] T. Chiranjeevi, G.M. Kumaran, J.K. Gupta, G.M. Dhar, *Thermochim. Acta* 443 (2006) 87.
- [16] K.-Y. Shimizu, E. Hayashi, T. Hatamachi, T. Kodama, A. Satsuma, Y. Kitayama,

- J. Catal.* 231 **(2005)** 131.
- [17] W. Tanglumlert, T. Imae, T.J. White, S. Wongkasemjit, *Mater. Lett.* 62 **(2008)** 4545.
- [18] C.-L. Lina, Y.-S. Panga, M.-C. Chaob, B.-C. Chenb, H.-P. Lina, C.-Y. Tang, C.-Y. Linc, *J. Phys. Chem. Solids* 69 **(2008)** 415.
- [19] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, S.H. Joo, *J. Phys. Chem. B* 104 **(2000)** 7960.
- [20] T. Hongo, A. Yamazaki, *J. Mater. Sci.* 45 **(2010)** 275.
- [21] J. Yuan, Y. Zhang, J. Le, L. Song, X. Hu, *Mater. Lett.* 61 **(2007)** 1114.
- [22] V.I. Pârvulescu, H. Bonnemannb, H. Pârvulescu, U. Endrudchat, A. Rufinska, C.W. Lehmann, B. Tesche, G. Poncelet, *Appl. Catal. A* 214 **(2001)** 273.
- [23] M. Liu, G.-J. Zhang, Z.-R. Shen, P.-C. Sun, D.-T. Ding, T.-H. Chen, *Solid State Sci.* 11 **(2009)** 118.
- [24] M. Polverejan, T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 12 **(2000)** 2698.
- [25] G.J.A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* 102 **(2002)** 4093.
- [26] M.G. Fonseca, C. Airoidi, *Quim. Nova* 26 **(2003)** 699.
- [27] M. Richard-Plouet, S. Vilminot, M. Guillot, *New J. Chem.* 28 **(2004)** 1073.
- [28] P. Gómez-Romero, C. Sanchez, *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH, Weinheim **(2004)**, pp. 45-56.
- [29] J.-T. Luo, H.-C. Wen, Y.-M. Chang, W.-F. Wu, C.-P. Chou, *J. Colloid Interface Sci.* 305 **(2007)** 275.
- [30] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 **(1992)** 710.
- [31] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 **(1992)** 10832.

- [32] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3216.
- [33] Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2821.
- [34] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 988.
- [35] N. Husing, U. Schubert, *Porous Inorganic-Organic Hybrid Materials* em P. Gómez-Romero, C. Sanches, *Functional Hybrid Materials*. Willey-VCH, Weinheim (2004) pp. 86-121.
- [36] R. Jain, R. Mishra, A. Dwivedi, *Colloid Surf. A* 337 (2009) 74.
- [37] Q. Xu, M. Nakajima, M. Ichikawa, N. Nakamura, P. Roy, H. Okadome, T. Shiina, *J. Colloid Interface Sci.* 332 (2009) 208.
- [38] D.N. Rubingh, P.M. Holland, *Cationic Surfactants – Physical Chemistry*, Marcel Dekker, New York (1991).
- [39] B. Alonso, E. Véron, D. Durand, D. Massiot, C. Cloinard, *Microporous Mesoporous Mater.* 106 (2007) 76.
- [40] R. Colorado Jr., S.Y. Zeigler, A.R. Barron, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 1911.
- [41] D. Long, W. Qiao, L. Zhan, X. Liang, L. Ling, *Microporous Mesoporous Mater.* 121 (2009) 58.
- [42] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science* 269 (1995) 1242.
- [43] M.J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, Hoboken (2004), pp. 105-167.
- [44] P. Alexandridis, U. Olsson, B. Lidman, *Langmuir* 14 (1998) 2627.
- [45] K. Bryskhe, K. Schillén, J.-E. Lofroth, U. Olsson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1303.
- [46] G.J.A.A. Soler-Illita, O. Azzaroni, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 1107.

- [47] G.D. Stucky, Q. Firouzi, B.F. Chmelka, S. Schacht, I.G. Voigt-Martin, F. Schüth, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 3.
- [48] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [49] E.V. Benvenuti, C.C. Moro, T.M.H. Costa, M.R. Gallas, *Quim. Nova* 32 (2009) 1926.
- [50] A. Galarneau, H. Cmabon, F.D. Renzo, R. Ryoo, M. Chooib, F. Fajula, *New J. Chem.* 27 (2003) 73.
- [51] C.-L. Lin, Y.-S. Pang, M.-C. Chao, B.-C. Chen, H.-P. Lin, C.-Y. Tang, C.-Y. Lin, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 415.
- [52] Y. Shao, L. Wang, J. Zhang, M. Anpo, *Microporous Mesoporous Mater.* 105 (2008) 271.
- [53] R.K.S. Almeida, C. Airoidi, 33rd Annual Meeting of the Brazilian Chemical Society, Águas de Lindóia, Brasil, abstract MAT-257 (2010).
- [54] R.K.S. Almeida, C. Airoidi, X International Conference on Nanostructured Materials, Rome, Italy, abstract Th-005 (2010).
- [55] N.M. José, L.A.S. de A. Prado, *Quim. Nova* 28 (2005) 288.
- [56] A. Calvo, M. Joselevich, G.J.A.A. Soler-Illia, F.J. Williams, *Microporous Mesoporous Mater.* 121 (2009) 67.
- [57] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 174 (2008) 55.
- [58] F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 608.
- [59] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *Phys. Chem. B* 103 (1999) 7743.
- [60] H. Yang, D. Zhao, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1217.
- [61] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10712.

- [62] W. Makowski, M. Lezanska, M. Makon, J. Wloch, *J. Porous Mater.* 17 **(2010)** 737.
- [63] T.-W. Kim, I.-N. Park, R. Ryoo, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 **(2003)** 4375.
- [64] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Teraki, R. Ryoo, *Nature* 412 **(2001)** 169.
- [65] A.-H. Lu, W.-C. Li, W. Schimidt, W. Kiefer, F. Schuth, *Carbon* 42 **(2004)** 2939.
- [66] L.A. Solovyov, V.I. Zaikoskii, A. Shmakov, O.V. Belousov, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B* 106 **(2002)** 12198.
- [67] S.H. Joo, S. Jun, R. Ryoo, *Microporous Mesoporous Mater.* 44 **(2001)** 153.
- [68] X. Peng, D. Cao, W. Wang, *J. Phys. Chem. C* 112 **(2008)** 13024.
- [69] M. Kaneda, T. Tsubakiyama, A. Carlsson, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, O. Teraki, *J. Phys. Chem. B* 106 **(2002)** 1256.
- [70] B.J. Scott, G. Wirnsberger, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 13 **(2001)** 3140.
- [71] H. Li, Y. Sakamoto, Y. Li, O. Terasaki, M. Thommes, S. Che, *Microporous Mesoporous Mater.* 95 **(2006)** 193.
- [72] A. Sayari, Y. Yang, *Chem. Mater.* 17 **(2005)** 6108.
- [73] W. Schmidt, *Microporous Mesoporous Mater.* 117 **(2009)** 372.
- [74] K.P. Gierszal, M. Jaroniec, T.-W. Kim, J. Kimb, R. Ryoo, *New J. Chem.* 32 **(2008)** 981.
- [75] Y. Xia, R. Mokaya, *Chem. Mater.* 17 **(2005)** 1553.
- [76] H. Yang, D. Zhao, *J. Mater. Chem.* 15 **(2005)** 1217.
- [77] Y. Shi, Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* 40 **(2011)** 3854.
- [78] K. Lund, N. Muroyama, O. Tarasaki, *Microporous Mesoporous Mater.* 128 **(2010)** 71.
- [79] W.M. Qiao, Y. Song, S.H. Hong, S.Y. Lim, S.-H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida,

Langmuir 22 **(2006)** 3797.

- [80] Y. Huaang, S. Hu, S. Zuo, Z. Xu, C. Han, J. Shen, *J. Mater. Chem.* 19 **(2009)** 7759.
- [81] C.R. Silva, M. Wallau, E.A. Urquieta-González, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 **(2006)** 1170.
- [82] M. Choi, R. Ryoo, *J. Mater. Chem.* 17 **(2007)** 4204.
- [83] T.-W. Kim, R. Ryoo, K.P. Gierszal, M. Jaroniec, L.A. Solovyov, Y. Sakamoto, O. Terasaki, *J. Mater. Chem.* 15 **(2005)** 1560.
- [84] X.S. Zhao, F. Su, Q. Yan, W. Guo, X.Y. Bao, Z. Zhou, *J. Mater. Chem.* 16 **(2006)** 637.
- [85] C. Vix-Guterl, S. Boulard, J. Parmentier, J. Werckmann, J. Patarin, *Chem. Lett.* **(2002)** 1062.
- [86] Z. Lei, S. Bai, Y. Xiao, L. Dang, L. An, G. Zhang, Q. Xu, *J. Phys. Chem. C* 112 **(2008)** 722.
- [87] Z. Lei, Y. Cao, L. Dang, L. Na-Ya, N. Yu, S.-B. Liu, *J. Colloid Interface Sci.* 339 **(2009)** 439.
- [88] Y.D. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.* 16 **(2004)** 886.
- [89] X. Wang, C. Liang, S. Daí, *Langmuir* 24 **(2008)** 7500.
- [90] C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 **(2008)** 3696.
- [91] C. Liang, K. Hong, G.A. Guiochon, J.W. Mays, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 **(2004)** 5785.
- [92] Y. Deng, J. Liu, D. Gu, Z. Sun, J. Wei, J. Zhang, L. Zhang, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Mater.* 20 **(2008)** 7281.
- [93] P.B. Malafaya, G.A. Silva, E.T. Baran, R.L. Reis, *Curr. Opin. Solid St. Mater.* 6 **(2002)** 283.
- [94] M.A.M. Lyra, J.L. Soares-Sobrinho, M.T. Brasileiro, M.F La Roca, J.A. Barraza,

- O.S. Viana, P.J. Rolim-Neto, *Lat. Am. J. Pharm.* 26 (2007) 784.
- [95] B.G. Trewyn, S. Giri, I.I. Slowing, V.S.-Y. Lin, *Chem. Comm.* (2007) 3236.
- [96] J.C. Doadrio, E.M.B. Sousa, I. Izquierdo-Barba, A.L. Doadrio, J. Perez-Pariente, M. Vallet-Regí, *J. Mater. Chem.* 16 (2006), 462.
- [97] M. Vallet-Regí, F. Balas, D. Arcos, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7548.
- [98] L. Gao, J. Sun, Y. Li, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 1909.
- [99] B.G. Trewyn, I.I. Slowing, S. Giri, H.-T. Chen, V.S.-Y. Lin, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 846.
- [100] M. Vallet-Regí, M. Colilla, B. González, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 596.
- [101] T. Higuchi, *J. Pharm. Sci.* 52 (1963) 1145.
- [102] P.L. Ritger, N.A. Peppas, *J. Control. Release* 5 (1987) 37.
- [103] G.F. Andrade, Funcionalização de sílica mesoporosa para aplicação em sistemas de liberação controlada de fármaco. Dissertação de Mestrado. Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear – CDTN, Belo Horizonte - MG, 2011.
- [104] S. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.* 117 (2009) 1.
- [105] L.D.H. Song, S. Liao, *Microporous Mesoporous Mater.* 147 (2012) 200.
- [106] B.G. Trewyn, J.A. Nieweg, Y. Zhao, V.S.-Y. Lin, *Chem. Eng. J.* 137 (2008) 23.
- [107] I. Izquierdo-Barba, S. Sánchez-Salcedo, M. Colilla, M.J. Feito, C. Ramírez-Santillán, M.T. Portolés, M. Vallet-Regí, *Acta Biomater.* 7 (2011) 2977.
- [108] T. Ukmar, O. Planinsek, *Acta Pharm.* 60 (2010) 373.
- [109] F. Lu, S.H. Wu, Y. Hung, C.Y. Mou, *Small* 5 (2009) 1408.
- [110] B.D. Chithrani, A.A. Ghazani, W.C. Chan, *Nano Lett.* 6 (2006) 662.
- [111] F. Osaki, T. Kakamori, S. Sando, T. Sera, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 6520.

- [112] A.E. Nel, L. Madler, D. Velegol, T. Xia, E.M.V. Hoek, P. Somasundaran, F. Klaessig, V. Castranova, M. Thompson, *Nat. Mater.* 7 (2009) 543.
- [113] I.I. Slowing, C.W. Wu, J.L. Vivero-Escoto, V.S.Y. Lin, *Small* 5 (2009) 57.
- [114] F.M. Veronese, G. Pasut, *Drug Discov. Today* 10 (2005) 1451.
- [115] M.M. van Schooneveld, E. Vucic, R. Koole, Y. Zhou, J. Stocks, D.P. Cormode, C.Y. Tang, R.E. Gordon, K. Nicolay, A. Meijerink, Z.A. Fayad, W. J.M. Mulder, *Nano Lett.* 8 (2008) 2517.
- [116] S. Lee, H.S. Yun, S.H. Kim, *Biomaterials* 32 (2011) 9434.
- [117] T.L. Liu, L.L. Li, X. Teng, X.L. Huang, H.Y. Liu, D. Chen, J. Ren, J.Q. He, F.Q. Tang, *Biomaterials* 32 (2011) 1657.
- [118] F. Tang, L. Lin, D. Chen, *Adv. Mater.* 24 (2012) 1504.
- [119] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelke, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [120] R.K.S. Almeida, C.T.G.V.M.T. Pires, C. Airoidi, *Chem. Eng. J.* 203 (2012) 36.
- [121] V.V. Oliveira, C. Airoidi, *J. Solid State Chem.* (2012)
DOI:10.106/j.jssc.2012.05.042.
- [122] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 7743.
- [123] F.A. Carey, *Organic Chemistry*, 4th ed. McGraw-Hill, USA (2001) p. 382-390.
- [124] J.W. Larsen, D.M. Quay, J.E. Roberts, *Energy Fuels* 12 (1998) 856.
- [125] R. Morrison, R. Boyd, *Química Orgânica*, 13^a ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1996) Cap. 19.
- [126] W. Xu, Q. Gao, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, W. Shen, F. Deng, *Powder Technol.* 191 (2009) 13.
- [127] Y. Zhu, J. Shi, Y. Li, W.X. Shen, *Microporous Mesoporous Mater.* 85 (2005) 75.
- [128] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vasant, *Microporous Mesoporous Mater.* 125 (2009)

170.

- [129] E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects*, Elsevier, Oxford (2009).
- [130] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London (1982).
- [131] N. Stribeck, *X-Ray Scattering of Soft Matter*, Springer, New York (2007).
- [132] E.F. Vasant, P. van der Voort, K.C. Vranken, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Elsevier, Amsterdam (1995).
- [133] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore size and Density*, Springer, Dordrecht (2004).
- [134] P.I. Ravikovith, A.V. Neimark, *Langmuir* 18 (2002) 1550.
- [135] D.D. Laws, H.-M.L. Bitter, A. Jerschow, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 3096.
- [136] T.L. Barr, *Modern ESCA: The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton (1994).
- [137] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D. Romig Jr., C.E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2nd ed., Plenum Press, New York (1992).
- [138] J.E. Macur, J. Marti, S.-C. Lui em *Materials Characterization and Chemical Analysis*, J.P. Sibilía, 2nd ed., Wiley-VHC, New York (1996).
- [139] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1996).
- [140] F.J.V.E. Oliveira, E.C. Silva Filho, M.A. Melo Jr, C. Airoidi, *Surf. Sci.* 603 (2009) 2200.
- [141] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7^a Ed, LTC, Rio de Janeiro (2007), p.101.

- [142] D. Pérez-Quintanilla, I. Del Hierro, I. Sierra, *Microporous Mesoporous Mater.* 89 (2006) 58.
- [143] R.F. Farias, C. Airoidi, *J. Therm. Anal. Calorim.* 12 (1998) 51.
- [144] M.E. Smith, E.R.H. Van Eck, *Progr. Nucl. Magn. Res. Spectr.* 34 (1999) 159.
- [145] Y. Du, X. Lan, S. Liu, Y. Ji, Y. Zhang, W. Zhang, F.-S. Xiao, *Microporous Mesoporous Mater.* 112 (2008) 225.
- [146] Q. Tang, Y. Chen, J. Chen, J. Li, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 76.
- [147] M. Mesa, L. Sierra, J. Patarin, J.-L. Guth, *Solid State Sci.* 7 (2005) 990.
- [148] C. Chaibundit, N.M.P.S. Ricardo, F.M.L.L. Costa, S.G. Yeates, C. Booth, *Langmuir* 23 (2007) 9229.
- [149] F. Kleitz, T. Czuryzkiewicz, L.A. Solovyov, M. Lindén, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5070.
- [150] D.E. Leyden, *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science, London, (1986).
- [151] R.I.R. Blyth, H. Buqa, F.P. Netzer, M.G. Ramsey, J.O. Besenhard, P. Golob, M.J. Winter, *Appl. Surf. Sci.* 167 (2000) 99.
- [152] T. Dabadie, A. Ayrat, C. Guizard, L. Cot, P. Lacanb, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1789.
- [153] N. Petkov, N. Stock, T. Bein, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10737.
- [154] A. Vinu, P. Srinivasu. M. Takahashi, T. Mori V.V. Balasubramanian, K. Ariga, *Microporous Mesoporous. Mater.* 100 (2007) 20.
- [155] A.B. Mohamed, J.M. Córdoba, M. Odén, *Microporous Mesoporous. Mater.* 129 (2010) 106.
- [156] M.A. Ballem, E.M. Johansson, J.M. Córdoba, M. Odén, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1066.

- [157] O.C. Gobin, Y. Wan, D. Zhao, F. Kleitz, S. Kaliaguine, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 3053.
- [158] F. Kleitz, T. Czuryzkiewicz, L.A. Solovyov, M. Lindén, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5070.
- [159] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sink, *Adsorption by Powers & Porous Solids*, Academic Press, London (1999).
- [160] M.V. Lombard, M. Videla, A. Calvo, F.G. Requejo, G.J.A.A. Soller-Illia, *J. Hazard. Mater.* 223-224 (2012) 53.
- [161] F. Carniato, G. Paul, C. Bisio, S. Caldarelli, L. Marchese, *RSC Adv.* 2 (2102) 1153.
- [162] T. Benamor, L. Vidal, B. Lebeau, C. Marichal, *Microporous Mesoporous Mater.* 153 (2012) 100.
- [163] W. Zhou, M. Yoshino, H. Kita, K. Okamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4801.
- [164] A.C Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095.
- [165] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126.
- [166] N. Gokulakrishnan, N. Knia, B. Léger, C. Lancelot, D. Grosso, E. Monflier, A. Ponchel, *Carbon* 49 (2011) 1290.
- [167] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon* 46 (2008) 833.
- [168] V.H. Pham, T.V. Cuong, S.H. Hur, E. Oh, E.J. Kim, E.W. Shin, J.S. Chung, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3371.
- [169] P.K. Chu, L. Li, *Mater. Chem. Phys.* 96 (2006) 253.
- [170] M. Rose, Y. Korenblit, E. Kickrick, L. Borchardt, M. Oschatz, S. Kaskel, G. Yushin, *Small* 7 (2011) 1108.
- [171] Y. Korenblit, M. Rose, E. Kickrick, L. Borchardt, A. Kvit, S. Kaskel, G. Yushin,

- ACS Nano* 4 **(2010)** 1337.
- [172] A.R. Clarke, C.H. Eberhardt, *Microscopy Techniques for Materials Science*, CRC Press, Boca Raton **(2002)**.
- [173] R.I.R. Blyth, H. Buqa, F.P. Netzer, M.G. Ramsey, J.O. Besenhard, P. Golob, M.J. Winter, *Appl. Surf. Sci.* 167 **(2000)** 99.
- [174] G.G. Wildgoose, P. Abiman, R.G. Compton, *J. Mater. Chem.* 19 **(2009)** 4875.
- [175] M. Lezanska, O. Pietrzyk, Z. Sojka, *J. Phys. Chem. C* 114 **(2010)** 1208.
- [176] H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaguine, S.J. Choi, R. Ryoo, *Carbon* 40 **(2002)** 2673.
- [177] P. Karandikar, K.R. Patil, A. Mitra, B. Kakade, A.J. Chandwadkar, *Microporous Mesoporous Mater.* 98 **(2007)** 189.
- [178] Z. Wu, P.A. Webley, D. Zhao, *Langmuir* 26 **(2010)** 10277.
- [179] C.-C. Ting, H.-Y. Wu, S. Vetrivel, D. Saikia, Y.-C. Pan, G.T.K. Fey, H.-M. Kao, *Microporous Mesoporous Mater.* 128 **(2010)** 1.
- [180] Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D.Y. Zhao, J.M. Kim, G.D. Stucky, H.J. Shin, R. Ryoo, *Nature* 408 **(2000)** 449.
- [181] M. Li, J. Xue, *J. Colloid Interface Sci.* 377 **(2012)** 169.
- [182] Y.R. Liu, *J. Mater. Sci.* 44 **(2009)** 3600.
- [183] T. Onfroy, F. Guenneau, M.-A. Springuel-Huet, A. Gédéon, *Carbon* 47 **(2009)** 2352.
- [184] K. Wang, B. Huang, D. Liu, D. Ye, *J. Appl. Polym. Sci.* 125 **(2012)** 3368.
- [185] Z. Peng, D. Zhang, L. Shi, T. Yan, S. Yang, H. Li, R. Gao, J. Fang, *J. Phys. Chem. C* 115 **(2011)** 17068.
- [186] I. Izquierdo-Barba, E. Sousa, J.C. Doadrio, A.L. Doadrio, J.P. Pariente, A. Martínéz, F. Babonneau, M. Vallet-Regí, *J. Sol-Gel Sci. Technol* 50 **(2009)** 421.

- [187] F. Qu, G. Zhu, H. Lin, J. Sun, D. Zhang, S. Li, S. Qiu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **(2006)** 3943.
- [188] R.B. Restani, V.G. Correia, V.D.B. Bonifácio, A. Aguir-Ricardo, *J. Supercrit. Fluids* **55 (2010)** 333.



*"Quem decidir se colocar como juiz da verdade e do conhecimento será naufragado
pela gargalhada dos deuses".*

Albert Einstein