



VAEUDO VALDIMIRO DE OLIVEIRA

**SÍLICAS MESOPOROSAS E SILICATOS LAMELARES
CONTENDO AGENTES ORGANOFUNCIONALIZADOS:
SORÇÃO E LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FÁRMACOS**

**CAMPINAS
2012**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

VAEUO VALDIMIRO DE OLIVEIRA

**SÍLICAS MESOPOROSAS E SILICATOS LAMELARES
CONTENDO AGENTES ORGANOFUNCIONALIZADOS:
SORÇÃO E 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
VAEUO VALDIMIRO DE OLIVEIRA, 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

OL4s Oliveira, Vaeudo Valdimiro de (1982-).
 Sílicas mesoporosas e silicatos lamelares contendo
 agentes organofuncionalizados: sorção e liberação
 controlada de fármacos / Vaeudo Valdimiro de Oliveira. –
 Campinas, SP: [s.n.], 2012.

 Orientador: Claudio Airoidi.

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

 1. Sílica mesoporosa. 2. SBA-16. 3. Fármacos.
 4. Silicato kanemita. I. Airoidi, Claudio. II. Universidade
 Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Mesoporous silicas and layered silicates containing organofunctionalized agents: sorption and drug delivery system

Palavras-chave em inglês:

Mesoporous silica
SBA-16
Drugs
Silicate kanemite

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Claudio Airoidi [Orientador]
Denise de Oliveira Silva
Marcos Augusto Bizeto
Alvicleir Magalhães
Pedro Faria dos Santos Filho

Data de defesa: 23/08/2012

Programa de pós-graduação: Química

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Valdimiro e Francisca

São essas duas pessoas, a quem serei grato eternamente por todo carinho, amor e incentivo a minha formação. Pra mim é um motivo de orgulho em poder compartilhar este momento que representa uma conquista pessoal. Hoje sei o quanto vocês dois foram imprescindíveis para consolidar momentos como este e certamente nunca imaginei vivenciar!

Aos meus irmãos

Por sempre me apoiarem nesta caminhada, pela amizade e que também foram imprescindíveis para consolidar momentos como este!

A minha avó, Dona Maria.

Por sempre colocar nas suas preciosas orações o meu nome e que apesar da idade avançada, nunca deixou de fazer aquilo que mais gosta, ou seja, orar incansavelmente todas as noites por todos os seus familiares e que assim seja por muito mais tempo, Graças a Deus!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado à vida, me iluminado e por ter me dado à oportunidade de conquistar esta grande vitória.

Ao Prof. Dr. Claudio Airoidi pela oportunidade de realização deste trabalho e pela amizade, grande consideração e respeito que tenho pela sua pessoa, pelas sugestões e orientações que foram de grande contribuição para este trabalho. Obrigado!

Ao Prof. Dr. Alvicler por ter realizado o estudo de ressonâncias nos materiais lamelares e também pela amizade, grande consideração e respeito que tenho pela sua pessoa, obrigado!

Ao Prof. Richard Landers (IFGW/Unicamp) pelas análises de XPS e também pelas sugestões na interpretação dos resultados, então meu muito obrigado.

Aos professores da banca por aceitarem prontamente avaliar esta tese.

Aos professores Pedro Volpe, Pedro Corbi por suas sugestões durante o exame de qualificação geral, então meu muito obrigado.

Aos professores Alvicler, André Formiga e Celso Bertran por suas contribuições no exame de qualificação de área.

A todos do Laboratório de Termoquímica de Materiais, em especial aos amigos Ramon, Cléo, Maurício, Ricardo, Adriana, Irlene, Cíntia, Ana Lúcia, Fozzia, Ali e também aqueles que já deixaram este laboratório, como Kaline, Elaine, Alane, Fernando, Syed, Adnan pelas valiosas sugestões a esse trabalho.

Aos amigos do Laboratório Química de Superfície, Lucas, Sérgio, e Abdur.

Ao Instituto de Química da Unicamp e à CPG pelo apoio.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncritron (LNLS) pelas análises de SAXS.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), pelas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

A equipe da secretária da CPG, Bel, Seu Miguel e Gabriela.

Aos técnicos do Instituto de Química.

Aos amigos da UFPB, Profa. Maria Gardênia, Profa. Luiza Arakaki e também a todos aqueles que um dia conviveram comigo durante o mestrado, como, Albaneide, Ana Fernanda, Ana Paula, Ane Josana, André, Aline, Evandro, Handerson, Hudemberg, Hugo, Hulici, Israel, Jackeline, Josiane, Kátia, Márcia, Michelle, Oberto, Verinha, Dariston, Haryane, Camyla, Saloana, Édson e Evelyne.

A todos os meus amigos da UEPB, em especial aos Professores Carlos Antônio, Pires, Arimatéia, Josué e a Vandeci.

Aos amigos de todas as horas: Ramon, Bruno, Vinicius, Moisés, Galdino, Henrique e George Sarmiento pelo apoio e pelo ombro amigo.

A todos meus familiares, primos tios, sobrinhos e em especial minhas sobrinhas Valéria, Gabriela e Rafaela.

Aos meus amigos espirituais que sempre me acompanharam nesta jornada e que me auxiliaram nos momentos decisivos da minha vida, então meu muito Obrigado!

Ao CNPq pela bolsa concedida!

A todos que ajudaram na realização deste sonho seja direta ou indiretamente.
Muito obrigado!

Súmula Curricular

Nome: Vaeudo Valdimiro de Oliveira

E-mail: yaoliveira@iqm.unicamp.br

Formação

2002 -2006	Graduação em Licenciatura Plena em Química Universidade Estadual da Paraíba – UEPB
2006 - 2008	Mestrado em Química Inorgânica Universidade Federal da Paraíba - UFPB
2008 - 2012	Doutorado em Ciências/Química Inorgânica Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Histórico profissional.

Estágio realizado

Cargo: Professor de Química

Instituição: Escola de Ensino Fundamental e Médio Assis Chateaubriand

Cidade: Campina Grande/PB

Período: 07/2004 - 12/2004

Cargo: Professor de Química

Instituição: Escola Estadual de Ensino Médio e Técnico Dr. Epídio de Almeida

Cidade: Campina Grande/PB

Período: 03/2006 - 06/2006

Atividades de Participação em Projeto

PROGRAMA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - PROINCE/UEPB

Projetos de pesquisa: Redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) pelo Processo Fotocatalítico

Instituição: Universidade Estadual da Paraíba – UEPB

Período: 2004/2005

PROGRAMA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - PIBIC/CNPq/UEPB

Projetos de pesquisa: Avaliação do Poder Neutralizante de Acidez Ativa e Potencial do Solo pelas Cinzas de Fornos de Cerâmica

Instituição: Universidade Estadual da Paraíba – UEPB

Período: 2005/2006

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos completos publicados em periódicos

1. A. L. P. Silva; K. S. Sousa; A. F.S. Germano; Vaeudo V. Oliveira; J. G. P. Espínola; M. G. Fonseca; C. Airoidi; T. Arakaki; L. N. H. Arakaki; A new organofunctionalized silica containing thioglycolic acid incorporated for divalent cations removal A thermodynamic cation/basic center interaction. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 332, p. 144-149, 2009.

Artigos aceitos para publicação

1. Vaeudo V. Oliveira; C. Airoidi; Assistant template and co-template agents in modeling mesoporous silicas and post-synthesizing

organofunctionalizations. *Journal of Solid State Chemistry* (Print), 2012, DOI/10.1016/j.jssc.2012.05.042

Curso / Workshop

1. VIBROS II – Curso de Espectroscopia Vibracional Prof. Oswaldo Sala

Instituição: Instituto de Química da USP/ São Paulo - SP

Período: 20/07/2009 – 22/07/2009

2. Workshop – Materiais para Sensores Químicos e Processos Ambientais

Instituição: Instituto de Química da Unicamp/ Campinas – SP

Ano: 2009

3. Workshop International on Nanomaterials and Functional Materials

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Unicamp/ Campinas – SP

Ano: 2009

Participação e Apresentação de Trabalhos em Congressos

34ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA/SBQ

Título: SÍLICA MESOPOROSA SBA-16 ORGANOFUNCIONALIZADA

Local: Florianópolis/SC

Ano: 2011

SIXTEENTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SILICON
CHEMISTRY

Título: Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica SBA-16
Obtained Using a Ternary System of Copolymer- F127/Ethanol/TEOS
Local: Hamilton/Ontário/Canadá
Ano: 2011

11º INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS -
ICAM2009

Título: Syntesis and Characterization of copper and cobalt kanemite
Local: Rio de Janeiro/RJ
Ano: 2009

30ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE UÍMICA/SBQ

Título: Silicas Derivadas da Vermiculita como Suportes em Reações de
Silanização
Local: Águas de Lindóia/SP
Ano: 2007

Web MyResearcherID

ResearcherID: E-149-2012

URL: <http://www.researcherid.com/rid/E-1492-2012>

Lattes

<http://lattes.cnpq.br/7638293069726608>

SÍLICAS MESOPOROSAS E SILICATOS LAMELARES CONTENDO AGENTES ORGANOFUNCIONALIZADOS: SORÇÃO E LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FÁRMACOS

Na presente investigação foram sintetizados os híbridos inorgânico-orgânicos micro/mesoestruturados: a) silicato lamelar do tipo kanemita sódica, b) sua forma quimicamente modificada com cobre e c) sílica mesoporosa SBA-16. A combinação dos reagentes $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}/\text{etanol}$ e $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{etanol}$ propiciaram a obtenção de kanemita sódica e sua forma contendo o cobre incorporado na estrutura inorgânica, através da substituição isomórfica do silício nas razões molares $\text{Si}/\text{Cu} = 50, 100$ e 200 . Para as sílicas mesoporosas foram usados sistemas formados por copolímeros F127/TEOS/ H_2O , F127/TEOS/etanol/ H_2O e F127/TEOS/butanol/ H_2O em meio ácido. Os materiais organofuncionalizados previamente intercalado com dimetilsulfóxido (DMSO) e etilenodiamina (EN) formam os sólidos lamelares Na-KN-DMSO, Na-KN-EN e Cu-KN-EN, através do processo de pós-síntese com o agente sililante 3-iodopropiltrimetoxissilano, que reagiu subsequentemente com dietil iminodiacetato e benzidina, formando os híbridos mesoporosos. Os híbridos lamelares foram aplicados na sorção de metais e corantes em soluções aquosas. Dentre os cátions bário, cobalto e cobre, o cobre foi mais facilmente sorvido em Na-KN-EN quando comparado com Na-KN-DMSO. No caso dos corantes verde brilhante e azul reativo 15, o primeiro foi também mais eficiente na sorção. No processo de liberação de fármacos amoxicilina e omeprazol foram utilizados os híbridos mesoporosos. Os dados de liberação mostram que o primeiro fármaco apresentou uma

cinética de liberação satisfatória no fluido intestinal simulado (FIS), enquanto que o omeprazol liberou em maior quantidade no fluido gástrico simulado (FGS).

MESOPOROUS SILICAS AND LAYERED SILICATES CONTAINING ORGANOFUNCTIONALIZED AGENTS : SORPTION AND DRUG DELIVERY SYSTEM

The present investigation deals with the syntheses of inorganic-organic nano/mesostructured hybrids: a) sodic lamellar silicate kanemite, b) its chemically modified form with copper and c) SBA-16 mesoporous silicas. The reagents combination $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}/\text{ethanol}$ and $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ethanol}$ enabled to obtain sodic kanemite and its synthesized form containing incorporated copper in the inorganic structure, through the isomorphic substitution of silicon using the molar ratio $\text{Si}/\text{Cu} = 50, 100$ and 200 . For mesoporous silicas the copolymers $\text{F127}/\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{F127}/\text{TEOS}/\text{ethanol}/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{F127}/\text{TEOS}/\text{butanol}/\text{H}_2\text{O}$ in acidic condition were used. The synthesized organofunctionalized materials were previously intercalated with dimethylsulfoxide (DMSO) and ethylenediamine (EN) in the Na-KN-DMSO, Na-KN-EN and Cu-KN-EM lamellar solids, through the post-synthesis process with the silylating agent 3-iodopropyltrimethoxysilane, which subsequently reacted with diethyl iminodiacetate and benzidine. The lamellar hybrids were applied for cation and dye sorption processes. Among barium, cobalt and copper, the last cation was more favorable sorbed in Na-KN-EN, when compared with Na-KN-DMSO. In case of brilliant green and reactive blue 15 dyes, the first one was also more efficient in sorption. The controlled drug delivery process, amoxicillin and omeprazole were applied with mesoporous hybrid systems. The delivery data demonstrated that the first

drug presented a satisfactory kinetic in the simulated intestinal fluid (SIF), while omeprazole presented high amount in the simulated gastric fluid (SGF).

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxxiii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxxv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Silicatos lamelares.....	1
1.2. Classificação dos silicatos lamelares.....	3
1.3. Filossilicatos.....	6
1.4. Silicatos lamelares hidratados.....	9
1.5. Intercalação em sólidos lamelares.....	12
1.6. Sílicas mesoporosas.....	14
1.6.1. Síntese e mecanismo de formação das sílicas.....	19
1.6.2. Métodos de modificação de superfície.....	22
a) Funcionalização por pós-síntese ou enxertia.....	23
b) Funcionalização por co-condensação.....	24
1.7. Sistemas de liberação controlada de fármacos.....	26
1.8. Principais tecnologias utilizadas para prolongar a liberação de fármacos.....	28
a) Sistemas matriciais.....	28
b) Sistemas reservatório.....	30
c) Bombas osmóticas.....	31
1.9. Sorção.....	32

2. OBJETIVOS.....	35
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
3.1. Reagentes e solventes.....	37
3.2. Síntese de Na-kanemita.....	37
3.3. Síntese de Cu-kanemita.....	38
3.4. Síntese da sílica mesoporosa SBA-16.....	38
3.5. Intercalações de moléculas orgânicas nas kanemitas.....	39
3.5.1. Intercalação de dimetilsulfóxido no silicato Na-kanemita.....	39
3.5.2. Intercalação de etilenodiamina nos silicatos Na-kanemita e Cu-kanemita.....	40
3.6. Funcionalização química das sílicas mesoporosas.....	41
3.6.1. Reação das sílicas SBA-16-IP com dietiliminodiacetato.....	42
3.6.2. Reação das sílicas SBA-16-IPD com benzidina.....	43
3.7. Sorção.....	44
3.7.1. Metal.....	44
3.7.2. Corante.....	44
3.8. Processo de carregamento e liberação controlada de fármaco.....	45
3.8.1. Procedimento de carregamento.....	46
3.8.2. Procedimento de liberação.....	47
a) Preparação do fluido gástrico simulado (SGF, pH 1,2).....	49

b) Preparação do fluido intestinal simulado (SIF, PH 7,4).....	49
3.9. Técnicas de caracterização.....	49
3.9.1. Difratometria de raios X.....	49
3.9.2. Espalhamento de raios X a baixo ângulo.....	50
3.9.3. Sorção/dessorção de nitrogênio.....	52
3.9.4. Microscopias eletrônicas de varredura e transmissão.....	55
3.9.5. Espectroscopia na região do infravermelho.....	57
3.9.6. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X	59
3.9.7. Ressonância magnética nuclear no estado sólido.....	60
3.9.8. Termogravimetria.....	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1. Kanemitas.....	63
4.1.1 Difratometria de raios X	63
4.1.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	66
4.1.3. Ressonância magnética nuclear.....	69
Silício.....	69
Sódio.....	71
Carbono.....	73
4.1.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.....	74
XPS de oxigênio.....	74
XPS de silício.....	76
XPS de cobre.....	78
4.1.5. Microscopia eletrônica de varredura.....	80

4.1.6.	Aplicações.....	82
	Sorção de metais.....	82
	Sorção de corantes.....	94
4.2.	Sílicas mesoporosas.....	95
4.2.1.	Espalhamento de raios X a baixo ângulo.....	95
4.2.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	100
4.2.3.	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	102
4.2.4.	Sorção/dessorção de Nitrogênio.....	103
4.2.5.	Ressonância Magnética Nuclear.....	108
	Silício.....	108
	Carbono.....	110
4.2.6.	Espectroscopia na região do infravermelho.....	114
4.2.7.	Termogravimetria.....	116
4.2.8.	Aplicações.....	123
	Liberação Controlada de Fármaco.....	123
5.	CONCLUSÃO.....	131
6.	REFERÊNCIAS.....	135

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de um sólido lamelar.....	2
Figura 2. Unidades estruturais dos silicatos conforme arranjos dos tetraedros isolados (a), duplos (b), anéis (c), cadeias simples (d), cadeias duplas (e) e folhas (f).....	5
Figura 3. Estruturas dos filossilicatos tipo 2:1 (a) e 1:1 (b).....	8
Figura 4. Representação esquemática da intercalação de uma espécie em um sólido lamelar.....	14
Figura 5. Estruturas das sílicas mesoporosas M41S: MCM-41 (2D, hexagonal) (a), MCM-48 (3D, cúbica) (b) e MCM-50 (lamelar) (c).....	16
Figura 6. Estruturas das sílicas mesoporosas SBA-15 (2D, hexagonal) (a) e SBA-16 (3D, cúbica) (b).....	17
Figura 7. Representação esquemática de duas rotas de síntese de sílica mesoporosa: Auto-arranjo cooperativo (A) e formação de cristais líquidos (B).....	21
Figura 8. Funcionalização da sílica SBA-15 com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e peróxido de hidrogênio.....	24
Figura 9. Representação esquemática da obtenção de sílica mesoporosa por co-condensação com ou sem trimetilbenzeno (TMB).....	25
Figura 10. Representação esquemática dos sistemas de liberação convencional (—) e controlada (—).....	28

Figura 11. Matriz insolúvel: após a administração, a água presente nos fluidos do TGI penetra na FF e dissolve o fármaco. Como consequência, são formados canais na estrutura da matriz, através dos quais o fármaco é gradualmente liberado por difusão.....	29
Figura 12. Matriz hidrofílica: a água presente no TGI penetra na superfície da FF, hidrata o polímero, que intumescce e forma uma camada gelificada. O fármaco contido nessa camada dissolve e difunde a partir da matriz ou é liberado quando ela sofre erosão. Quando a camada gelificada erode, expõe a superfície da FF novamente e o processo se repete.....	30
Figura 13. Sistema reservatório: a água penetra na FF e dissolve o fármaco, o qual difunde através da membrana de revestimento presente na superfície da FF.....	31
Figura 14. Bomba osmótica “push-pull”: a água penetra na FF por osmose, desintegra o núcleo e intumescce o polímero hidrofílico. A expansão da camada osmótica do polímero hidrofílico promove a liberação do fármaco através do orifício no revestimento.....	32
Figura 15. Representação esquemática da intercalação de DMSO no silicato Na-kanemita.....	40
Figura 16. Representação esquemática da intercalação de EN no silicato Na-kanemita (a) e Cu-kanemita (b).....	41
Figura 17. Incorporação do precursor 3-IPTMS nas estruturas das sílicas SBA-16.....	42
Figura 18. Incorporação da molécula de dietil iminodiacetato na estrutura da sílica SBA-16-IP.....	43

Figura 19. Incorporação da molécula de benzidina na estrutura da sílica SBA-16-IPD.....	43
Figura 20. Representação das estruturas dos corantes verde brilhante (a) e azul reativo-15 (b).....	45
Figura 21. Representação das estruturas dos fármacos amoxicilina (a) e omeprazol (b).....	46
Figura 22. Representação esquemática da geometria de transmissão para o espalhamento de raios X, sendo 2θ o ângulo de espalhamento, $\mathbf{q}_0$ o vetor da onda incidente e $\mathbf{q}$ o vetor de espalhamento ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$).....	51
Figura 23. Classificação IUPAC dos tipos de histerese.....	55
Figura 24. Difratoograma de raios X de Na-kanemita (a) e Cu-kanemita com razão molar Si/Cu 50 (b), 100 (c) e 200 (d).....	63
Figura 25. Difratoograma de raios X de Na-kanemita (a) e Na-KN-DMSO (b).....	64
Figura 26. Difratoograma de raios X de Na-kanemita (a) e Na-KN-EN (b).....	65
Figura 27. Difratoograma de raios X de Cu-kanemita (a) e Cu-KN-EN (b).....	66
Figura 28. Espectros de absorção no infravermelho para Na-kanemita (a) e Cu-kanemita (b).....	67
Figura 29. Espectros de absorção no infravermelho para Na-kanemita (a), Na-KN-DMSO (b) e Na-KN-EN (c).....	68
Figura 30. Espectros de absorção no infravermelho para Cu-kanemita (a) e Cu-KN-EN (b).....	68

Figura 31. Espectros de RMN de ^{29}Si (CP/MAS) dos silicatos Na-kanemita (a) e Cu-kanemita com razão molar Si/Cu = 200 (b), 100 (c) e 50 (d).....	70
Figura 32. Espectros de RMN de ^{23}Na (HPDEC) dos silicatos Na-kanemita (a) e Cu-kanemita com razão molar Si/Cu = 200 (b), 100 (c) e 50 (d).....	72
Figura 33. Espectros de RMN de ^{13}C (CPMAS) do sólido Na-KN-DMSO...	73
Figura 34. Espectros de RMN de ^{13}C (HPDEC) do sólido Na-KN-EN.....	74
Figura 35. Espectros de XPS do O 1s para Na-kanemita (a) e Cu-kanemita (b).....	75
Figura 36. Espectros de XPS do Si 2p para Na-kanemita (a) e Cu-kanemita (b).....	77
Figura 37. Espectros de XPS do Cu 2p para Cu-kanemita (a) e Cu-kanemita ácida (b).....	79
Figura 38. Microscopia eletrônica de varredura para kanemita sódica (a) e Cu-kanemita com razão molar Si/Cu = 50 (b).....	80
Figura 39. Isoterma de interação de Ba^{2+} (a), Co^{2+} (b) e Cu^{2+} (c) com Na-KN-DMSO (■) e Na-KN-EN (●).....	87
Figura 40. Isotermas da sorção do corante verde brilhante (a) e azul reativo-15 (b), com Cu-KN-EN.....	94
Figura 41. Os resultados de SAXS da sílica mesoporosa SBA-16A.....	96
Figura 42. Os resultados de SAXS da sílica mesoporosa SBA-16B.....	97
Figura 43. Os resultados de SAXS da sílica mesoporosa SBA-16C.....	97
Figura 44. Os resultados de SAXS da sílica mesoporosa SBA-16A-IP.....	99
Figura 45. Os resultados de SAXS da sílica mesoporosa SBA-16B-IP.....	99

Figura 46. Os resultados de SAXS da sílica mesoporosa SBA-16C-IP.....	100
Figura 47. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das sílicas mesoporosas SBA-16A (a), SBA-16B (b) e SBA-16C (c).....	101
Figura 48. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das sílicas SBA-16A (a), SBA-16B (b) e SBA-16C (c).....	102
Figura 49. Isotermas de sorção/dessorção de nitrogênio (a) e distribuição do tamanho de poro obtido pelo método BJH (b) para as sílicas SBA-16A (■), SBA-16B (●) e SBA-16C(◆).....	104
Figura 50. Isotermas de sorção/dessorção de nitrogênio (a) e distribuição do tamanho de poro obtido pelo método BJH (b) para as sílicas SBA-16A (■), SBA-16A-IP (●), SBA-16A-IPD (◆) e SBA-16A-IPDB (▲).....	106
Figura 51. Espectros de RMN de ^{29}Si /HPDEC das sílicas SBA-16A-IP (a), SBA-16B-IP (b) e SBA-16C-IP (c).....	109
Figura 52. Espectros de RMN de ^{13}C /CPMAS das sílicas SBA-16A-IP (a), SBA-16B-IP (b) e SBA-16C-IP (c).....	110
Figura 53. Espectros de RMN de ^{13}C /CPMAS das sílicas SBA-16A-IPD (a), SBA-16B-IPD (b) e SBA-16C-IPD (c).....	111
Figura 54. Espectros de RMN de ^{13}C /CPMAS das sílicas SBA-16A-IPDB (a), SBA-16B-IPDB (b) e SBA-16C-IPDB (c).....	113
Figura 55. Espectros de absorção no infravermelho para as sílicas SBA-16 (a), SBA-16-IP (b) e SBA-16-IPD (c).....	115
Figura 56. Espectros de absorção no infravermelho para as sílicas SBA-16 (a) e SBA-16-IPDB (b).....	115

Figura 57. Curvas termogravimétricas das sílicas SBA-16A (—), SBA-16A-IP (—), SBA-16A-IPD (—) e SBA-16A-IPDB (—).....	117
Figura 58. Curva termogravimétrica (—) e Derivada para (—) a sílica SBA-16A-IPDB.....	118
Figura 59. Curvas termogravimétricas das sílicas SBA-16B (—), SBA-16B-IP (—), SBA-16B-IPD (—) e SBA-16B-IPDB (—).....	119
Figura 60. Curvas termogravimétricas das sílicas SBA-16C (—), SBA-16C-IP (—), SBA-16C-IPD (—) e SBA-16C-IPDB (—).....	120
Figura 61. Perfil de liberação de amoxicilina nos fluidos SGF (a) e SIF (b), para SBA-16A-IPD (■) e SBA-16A-IPDB (●).....	124
Figura 62. Representação esquemática do carregamento de amoxicilina nas sílicas SBA-16A-IPD (a) e na SBA-16A-IPDB (b).....	125
Figura 63. Perfil de liberação de omeprazol nos fluidos SGF (a) e SIF (b) para SBA-16B (■), SBA-16B-IPD (●) e SBA-16B-IPDB (◆).....	128
Figura 64. Representação esquemática do carregamento de omeprazol nas sílicas SBB-16A-IPD (a) e SBA-16B-IPDB (b).....	129
Figura A1. Cinética da sorção de Ba^{2+} através dos sólidos lamelares Na-KN-DMSO (■) e Na-KN-EN (●).....	149
Figura A2. Cinética da sorção de Co^{2+} através dos sólidos lamelares Na-KN-DMSO (■) e Na-KN-EN (●).....	150
Figura A3. Cinética da sorção de Cu^{2+} através dos sólidos lamelares Na-KN-DMSO (■) e Na-KN-EN (●).....	151
Figura B1. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16A.....	155

Figura B2. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16A-IP.....	155
Figura B3. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16A-IPD.....	156
Figura B4. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16A-IPDB.....	156
Figura B5. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16B.....	157
Figura B6. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16B-IP.....	157
Figura B7. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16B-IPD.....	158
Figura B8. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16B-IPDB.....	158
Figura B9. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16C.....	159
Figura B10. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16C-IP.....	159
Figura B11. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16C-IPD.....	160
Figura B12. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16C-IPDB.....	160

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos silicatos de acordo com os arranjos dos tetraedros SiO_4	4
Tabela 2. Dados estruturais dos cinco silicatos (Silicato) alcalinos hidratados, suas composições (Fórmula), espaçamento basal (d) e razão das espécies ($\text{Q}^3:\text{Q}^4$).....	11
Tabela 3. Resultados experimentais (Exp) do equilíbrio químico referentes aos processos de sorção de Ba^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} com Na-KN-DMSO e Na-KN-EDA, segundo o modelo linear de Langmuir.....	88
Tabela 4. Resultados experimentais (Exp) do equilíbrio químico referentes aos processos de sorção de Ba^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} com Na-KN-DMSO e Na-KN-EDA, segundo o modelo não linear de Langmuir.....	89
Tabela 5. Resultados experimentais (Exp) do equilíbrio químico referentes aos processos de sorção de Ba^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} com Na-KN-DMSO e Na-KN-EDA, segundo o modelo linear de Freundlich.....	90
Tabela 6. Resultados experimentais (Exp) do equilíbrio químico referentes aos processos de sorção de Ba^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} com Na-KN-DMSO e Na-KN-EDA, segundo o modelo não linear de Freundlich.....	91
Tabela 7. Resultados experimentais (Exp) do equilíbrio químico referentes aos processos de sorção de Ba^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} com Na-KN-DMSO e Na-KN-EDA, segundo o modelo linear de Temkin.....	92

Tabela 8: Resultados experimentais (Exp) do equilíbrio químico referentes aos processos de sorção de Ba^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} com Na-KN-DMSO e Na-KN-EDA, segundo o modelo não linear de Temkin.....	93
Tabela 9. Dados estruturais das sílicas SBA-16A, SBA-16B e SBA-16C, como espaçamento (d), parâmetro de cela (a_0), área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetro de poro (D_p) e espessura da parede do poro (W_p).....	105
Tabela 10. Dados estruturais das sílicas, como área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro de poro (D_p).....	107
Tabela 11. Intervalos de temperatura ΔT e respectivos percentuais de perda de massa (Δm) e perda total de massa (Δm_t) das sílicas.....	121

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

d	Espaçamento basal
2D	Estrutura bidimensional
O e T	octaedro e Tetraedro
TEOS	Tetraetilortossilicato
DMF	N-N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EN	Etilenodiamina
BENZ	Benzidina
IPTMS	3-iodopropiltrimetóxisilano
F127	Copolímero tribloco de (PEO-PPO-PEO)
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
RMN	Ressonância magnética nuclear
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X
SAXS	Espalhamento de raios X a baixo angulo
PEO	Poli(óxido de etileno)
PPO	Poli(óxido de propileno)
SBA	Santa Bárbara Amorfa

TGI	Trato gastrointestinal
SIF	Fluido intestinal simulado
GF	Fluido gástrico simulado
FF	Forma farmacêutica
FFSO	Forma farmacêutica sólida de uso oral
Na-KN	Kanemita sódica
Cu-KN	Kanemita dopada com cobre
D_p	Diâmetro de poro
W_p	Espessura da parede do poro
N_f	Número de mol sorvido do sorvato
C_i	Concentração inicial
C_s	Concentração sobrenadante
Exp.	Experimental
R^2	Coeficiente de determinação
χ^2	Qui-quadrado

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais híbridos é um campo de pesquisa que vem apresentando um crescimento considerável nos últimos anos, devido principalmente ao fato de combinar o conhecimento tradicional com as novas abordagens e as modernas tecnologias. Esse desenvolvimento tem como objetivo atender a crescente demanda por novos materiais multifuncionais, com variadas aplicações em Física, Química, Biologia, Agricultura e Medicina¹. Uma forma importante de modificar as propriedades físicas e químicas dos materiais, principalmente os silicatos microporosos e mesoporosos tem sido através da incorporação de componentes orgânicos, quer na superfície ou aprisionado dentro dos canais². No caso dos silicatos lamelares, esta modificação química se dá por meio do processo de intercalação que consiste na inserção reversível de espécies dentro do espaço interlamelar de uma estrutura lamelar. A espécie intercalante é denominada hóspede e o composto lamelar, hospedeiro ou matriz³.

1.1. Silicatos lamelares

Os materiais inorgânicos lamelares são muito atraentes por causa de uma ampla variedade de aplicações, tais como, sorventes, suporte para catalisadores, obtenção de materiais porosos, além de servir como unidades estruturais na construção de materiais nano/meso-estruturados⁴.

Os silicatos são compostos formados por unidades estruturais altamente estáveis contendo tetraedros de silicato (SiO_4), e neste caso, dependendo do tipo de polimerização envolvido pode formar diferentes compostos⁵. A estrutura dos silicatos pode apresentar tetraedros independentes, de cadeia simples, cadeias duplas ou ainda com folhas arrumadas numa estrutura tridimensional⁶.

Uma característica importante nos materiais lamelares é o espaço interlamelar, também chamado de região interlamelar, pois este espaço pode acomodar moléculas orgânicas através do processo denominado de intercalação. A região interlamelar é definida como à distância existente entre duas camadas adjacentes de silicato, enquanto à distância interplanar ou o espaço basal (d) é a distância compreendida entre o espaço interlamelar e a espessura da lamela⁶, como pode ser observado através da ilustração esquemática da Figura 1.

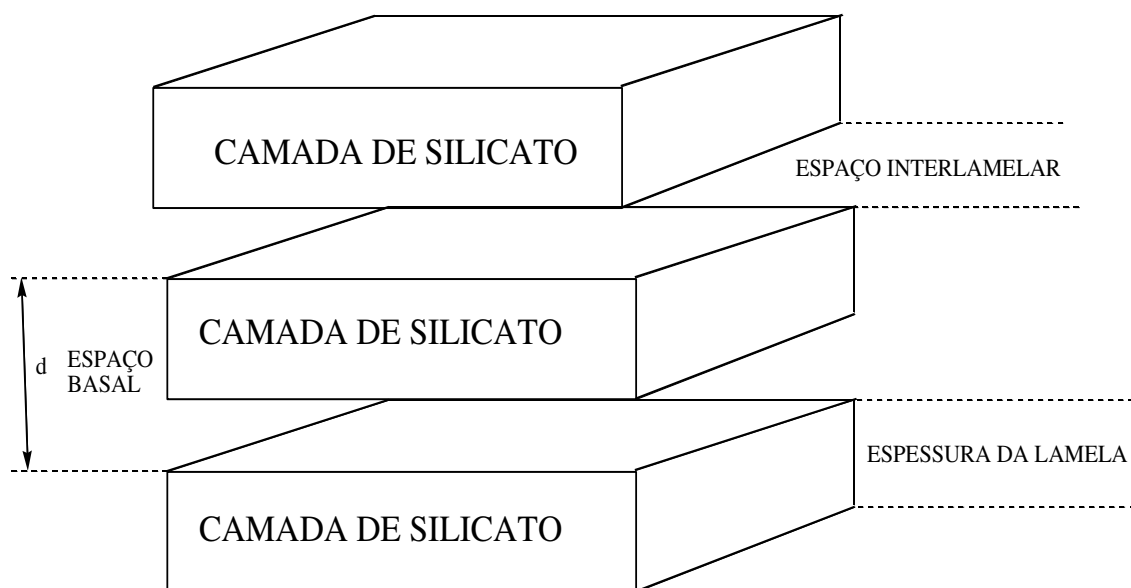


Figura 1. Representação esquemática de um sólido lamelar.

A estrutura desses sólidos lamelares é formada através do empilhamento de folhas, formando assim as lamelas, as quais são constituídas principalmente por ligações covalentes. Essas ligações covalentes ocorrem apenas com os átomos que estão em uma mesma folha. Não existem ligações químicas entre uma lamela e outra, o que mantém o empilhamento das lamelas são apenas interações do tipo de van der Waals e/ou ligações hidrogênio^{7,8}. Considerando um composto lamelar

como sendo um material cristalino em que os átomos de uma mesma lamela estão ligados por ligações covalentes, enquanto os átomos das lamelas adjacentes interagem apenas por meio de interações eletrostáticas. Dessa forma, uma única lamela pode ser considerada como sendo uma macromolécula planar, já o composto lamelar como um todo, pode ser considerado como um cristal formado através do empilhamento dessas macromoléculas planares⁷.

Os compostos lamelares são materiais extremamente versáteis e, além disso, podem ser sintetizados por diversos métodos em diferentes composições. Um método muito utilizado para obtenção dos materiais lamelares tais como, silicatos, aluminossilicatos e óxidos de metais pesados, é o método hidrotérmico. A versatilidade dos compostos lamelares está relacionada a sua aplicação em diferentes áreas tais como, materiais para sensores e nanocompósitos, em processos de troca iônica, suportes para catalisadores e como sorventes^{4,9-12}.

1.2. Classificação dos silicatos lamelares

Os silicatos podem ser classificados de acordo com os arranjos dos tetraedros de SiO_4 , uma vez que esses podem se apresentar como tetraedros independentes, de cadeia simples, cadeias duplas ou ainda com folhas arrumadas numa estrutura tridimensional^{6,13}. A classificação dos silicatos conforme os arranjos dos tetraedros são apresentados na Tabela 1. Uma representação esquemática das classes dos silicatos conforme o arranjo do tetraedro é mostrada na Figura 2.

A estrutura dos minerais pertencentes aos nesossilicatos apresenta tetraedros isolados, ou seja, sem nenhum contato direto uns com os outros. Para esta classe de materiais, as ligações tetraedro/tetraedro ocorrem através de metais, fazendo com os tetraedros pareçam ilhados de metais. Os representantes dos nesossilicatos são zirconita, topázio e olivina^{13,14}.

Os sorossilicatos apresentam estruturas formadas através de tetraedros ligados aos pares entre si. Cada tetraedro compartilha um oxigênio com outro tetraedro, ou seja, um oxigênio comum ao tetraedro vizinho. Representam essa classe os silicatos de condensação mais simples, ou seja, o ânion $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, tendo como exemplo o mineral hemimorita^{13,14}.

Tabela 1. Classificação dos silicatos de acordo com os arranjos dos tetraedros SiO_4 .

Classe	SiO_4
Nesosilicato	Isolado
Sorossilicato	Duplo
Ciclossilicato	Anel
Inossilicato	Cadeia simples ou dupla
Filossilicato	Folha
Tectossilicato	Estrutura tridimensional

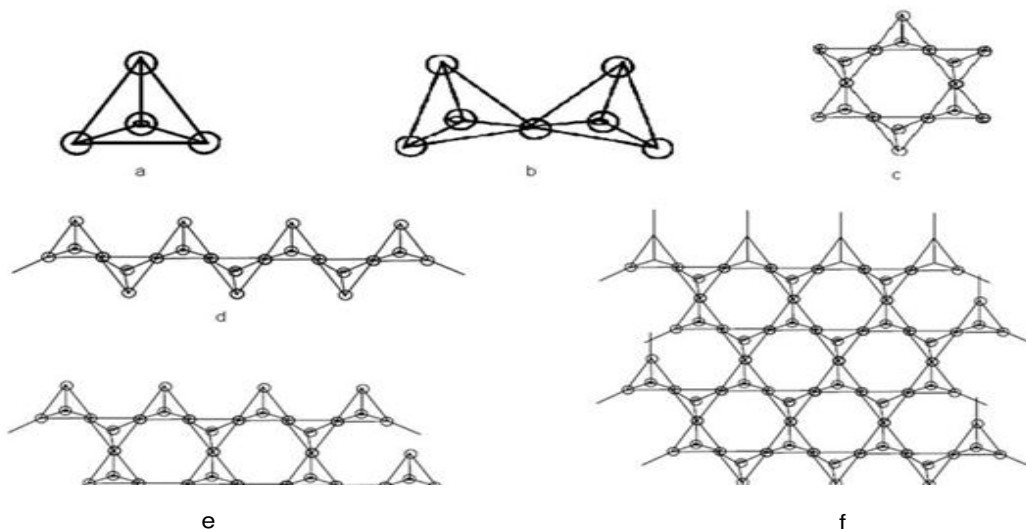


Figura 2. Unidades estruturais dos silicatos conforme arranjos dos tetraedros isolados (a), duplos (b), anéis (c), cadeias simples (d), cadeias duplas (e) e folhas (f).

Os ciclossilicatos ou silicatos cíclicos são formados quando as unidades tetraédricas se polimerizam formando anéis ou cadeias fechadas, sendo que neste caso cada tetraedro compartilha dois oxigênios com os tetraedros adjacentes, ou seja, há dois oxigênios comuns aos tetraedros vizinhos. Os anéis podem ser formados através da polimerização de 3, 4 ou 6 unidades tetraédricas, representado pelo ânion $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$ e é representante a wollastonita, o berilo e a turmalina^{13,14}.

Os inossilicatos são formados quando as unidades tetraédricas se combinam formando cadeias longitudinais de tetraedros com dois oxigênios comuns, de modo que outras cadeias simples se ligam através dos metais como, por exemplo, o hiperstênio $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$. Além disso, os inossilicatos podem se apresentarem na forma de cadeias duplas, neste caso várias cadeias simples se unem através do compartilhamento de oxigênios. Logo, a ligação entre duas cadeias simples forma uma cadeia dupla. Dessa forma, podem existir tetraedros compartilhando dois e ou

três oxigênios, de modo que as cadeias duplas se ligam a outras por intermédio de metais. O ânion fundamental dessa classe é o $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$, sendo que um representante da classe de cadeia dupla é a tremolita $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2 \cdot (\text{OH})_2$.^{13,14}

O compartilhamento de três átomos de oxigênio dos vértices do tetraedro por átomo de silício resulta em estruturas lamelares, que são representados pelos filossilicatos, que apresentam o ânion $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, tendo como exemplos as argilas e as micas¹⁵.

Os tectossilicatos se caracterizam por algo semelhante ao crescimento dos tetraedros. Nessa classe os quatro oxigênios do tetraedro são compartilhados com os tetraedros vizinhos, formando assim um cristal tridimensional. Os tectossilicatos podem ser representados pela composição (SiO_2) , sendo assim quando não houver substituição de silício por alumínio nos tetraedros, dessa forma haverá apenas o SiO_2 , que é representado pelo quartzo^{13,14}.

Dentre as classes citadas acima, a dos filossilicatos é a que apresenta maior participação dentro da química de materiais. Esses minerais são silicatos que contêm basicamente alumínio e magnésio, podendo conter outros elementos, como ferro, cálcio, sódio, potássio e outros, sendo que na composição geral, invariavelmente acompanham moléculas de água e se apresentam em uma estrutura lamelar ou fibrosa⁶.

1.3. Filossilicatos

Os filossilicatos, ou silicatos de folha são um importante grupo de minerais que inclui as micas, clorito, serpentina, talco, e as argilas. Dentre esses minerais, o grupo das argilas recebe uma atenção especial, pois é considerada como sendo um dos produtos primários do intemperismo químico e um dos constituintes mais abundantes de rochas sedimentares^{16,17}.

A estrutura básica dos filossilicatos é bidimensional (2D) e baseia-se em anéis de seis membros interligados composto por tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Três dos quatro oxigênios de cada tetraedro são compartilhados com outros adjacentes, formando assim uma unidade composta por $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ ^{18,19}. Existem dois tipos de folhas, a folha octaédrica e a tetraédrica, designadas por O e T, respectivamente. Cada folha é composta de planos de átomos, auto arranjados uns sobre os outros, tendo um plano de hidroxilas e/ou oxigênios seguido de um plano contendo alumínio e/ou magnésios ou silícios, e assim por diante. Dessa forma, em função das variações na composição e das várias combinações das folhas tetraédricas e octaédricas acarretam diferenças em suas propriedades físicas e químicas, tais como, área superficial, intumescimento e permutação de cátions^{6,20}.

Os filossilicatos também são subdivididos convencionalmente em oito grupos principais com base nos tipos de camada que pode ser de 1:1 (T-O) e/ou 2:1 (T-O-T)²¹. Essas camadas ou folhas do tipo T-O ou T-O-T podem se ligar a outra folha idêntica formando a estrutura lamelar, através de interações de van der Waals²². As estruturas 1:1 e 2:1 que nos ocorrem argilominerais²³ são mostradas na Figura 3.

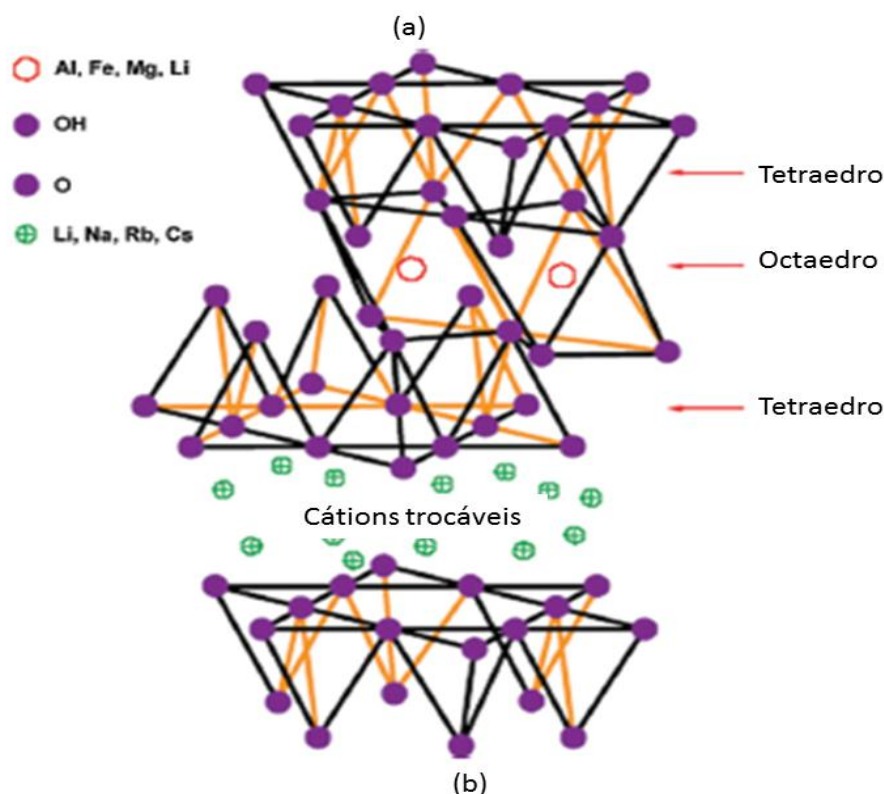


Figura 3. Estruturas dos filossilicatos tipo 2:1 (a) e 1:1 (b)

As estruturas cristalinas dos argilominerais de camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e octaédricas de alumínio (hexacoordenado), geralmente se apresentam da seguinte forma: os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são formados por átomos ou íons oxigênio e por íons hidroxila, que estão ao redor de cátions menores, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} . Às vezes são encontrados Fe^{3+} e Fe^{2+} nos grupos tetraédricos e já nos grupos octaédricos pode ocorrer os seguintes íons Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} e ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^{+} . A presença desses íons nas estruturas cristalina dos argilominerais possibilita a ocorrência de substituição isomórfica, as quais são responsáveis pelo excesso de cargas elétricas negativas na superfície das plaquetas. Todas as posições da camada octaédrica

podem ser preenchidas (formas tri octaédricas) ou apenas dois terços delas podem estar preenchidos (formas di octaédricas)^{23,24}.

1.4. Silicatos lamelares hidratados

Uma das classes de materiais lamelares mais estudadas é a dos silicatos lamelares hidratados, a qual têm como fórmula geral $\text{Na}_2\text{O} \cdot (4-22)\text{SiO}_2 \cdot (5-10)\text{H}_2\text{O}$, são formados pelos materiais makatita, kanemita, magadeíta, keniaíta e RUB-18, também conhecido como octossilicato ou ilerita. Podem ser encontrados naturalmente em lagos de alta alcalinidade e também podem ser obtidos em laboratório através de sínteses hidrotérmicas, com exceção do RUB-18 que é obtido somente sinteticamente²⁵.

Os silicatos lamelares alcalinos hidratados podem ser obtidos em laboratório através de síntese hidrotérmica com período de síntese de 50 a 400 h em altas temperaturas. Uma síntese típica de um silicato lamelar alcalino consiste numa reação de uma solução de hidróxido de sódio com sílica ou um sal contendo silício em várias razões molares Si/NaOH. A variação da pressão, tempo, temperatura e relação estequiométrica dos reagentes determinam a formação do produto final^{8,26}.

Os silicatos lamelares hidratados possuem estrutura formada pela sobreposição organizada de camadas bidimensionais chamadas de lamelas. Entre essas camadas, existe um espaço livre denominado de região interlamelar, sendo que esse espaço é ocupado por cátions alcalinos, os quais mantêm a eletro neutralidade, sendo que a superfície das lamelas apresenta como sítios ativos, os grupos silanóis (Si-OH)^{27,28}. Estes grupos silanóis são os locais de reação, como por exemplo, reação de pilarização com alcóxido metálico como tetraetilortossilicato (TEOS). Além disso, é possível substituir outros átomos metálicos por parte dos átomos de silício das folhas de sílica. Estas características dos silicatos alcalinos

hidratados são muito úteis para controlar a pilarização e também para modificar a superfície interlamelar²⁹. Devido a estas propriedades e da disponibilidade de vários meios de síntese, estes minerais sugerem possíveis aplicações práticas tais como trocadores iônicos, sorventes, catalisadores ou peneiras moleculares³⁰.

As lamelas dos silicatos alcalinos hidratados são eletricamente neutras e consequentemente o empilhamento das camadas se dá através de interações de van der Waals, mas se as lamelas se apresentarem com excesso de carga, esta por sua vez será compensada por cátions que se encontram solvatados no espaço interlamelar³⁰⁻³².

Dentre os silicatos lamelares alcalinos hidratados, apenas a makatita tem a estrutura totalmente determinada. A principal dificuldade está relacionada ao fato de que esses materiais possuem partículas agregadas, as quais apresentam dimensões de um cristal e através da difratometria de raios X de cristal torna-se difícil obter uma determinação precisa³³. Porém, através de estudos usando a técnica de difratometria de raios X de pó foi possível determinar as estruturas dos silicatos kanemita e ilerita, mas as estruturas da magadeíta e keniaíta ainda não foram totalmente determinadas^{33,34}.

Um resumo das principais características dos silicatos alcalinos hidratados, tais como, fórmula molecular, espaçamento basal e relação entre grupos siloxanos e silanóis são mostrados na Tabela 2. Observa-se que há um aumento do espaçamento basal e também as camadas dos silicatos tornam mais espessas, indo da makatita para a keniaíta. Isto pode ser relacionado com um aumento na condensação dos grupos silanóis para formação dos siloxanos, que foi confirmada por estudos de ressonância magnética nuclear (RMN) do núcleo de silício (²⁹Si). Através dessa técnica foi possível quantificar os tipos de espécies de silício

presente nesses materiais em termos da sua conectividade, tais como, $Q^3[(SiO)_3Si-OH]$ e $Q^4[(SiO)_4Si]$ ^{33,35}.

Tabela 2. Dados estruturais dos cinco silicatos alcalinos hidratados, suas composições (Fórmula), espaçamento basal (d) e razão das espécies ($Q^3:Q^4$).

Silicato	Fórmula	d/nm	$Q^3:Q^4$
Makatita	$Na_2O \cdot 4SiO_2 \cdot 5H_2O$	0,903	1:0
Kanemita	$Na_2O \cdot 4SiO_2 \cdot 7H_2O$	1,03	1:0
RUB-18	$Na_2O \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$	1,10	1:1
Magadeíta	$Na_2O \cdot 14SiO_2 \cdot 10H_2O$	1,56	1:3
Keniaíta	$Na_2O \cdot 22SiO_2 \cdot 10H_2O$	2,00	Desconhecido

Entre os silicatos lamelares alcalinos hidratados que se destaca é a kanemita de fórmula ($Na_2O \cdot 4SiO_2 \cdot 7H_2O$), que foi sintetizado pela primeira vez em laboratório em 1977³⁶. A kanemita é um silicato composto por folhas individuais de (SiO_4) e íons de sódio hidratado no espaço interlamelar³⁷. A kanemita é de especial interesse, não só devido a sua reatividade, mas também em função de sua relação com outros silicatos de sódio, além de possui um método fácil de obtenção^{38,39}.

Uma das propriedades que se busca em sólido lamelar são as propriedades catalíticas^{40,41}. No entanto, a kanemita não possui sítios ácidos na sua superfície interlamelar que é uma desvantagem para tais aplicações. Uma maneira eficiente de gerar acidez nas camadas de silicato é por meio da substituição isomórfica de

alguns átomos de silício da rede inorgânica por metais trivalentes (M^{3+}) ou bivalentes (M^{2+})⁴². Dessa forma, foi proposto no presente trabalho a substituição isomórfica de íons de silício (Si^{4+}) por íons de cobre (Cu^{2+}).

Uma das aplicações muito interessante da kanemita é seu uso na obtenção de materiais mesoporosos ordenados quando combinada com surfactante. O uso de kanemita na formação da sílica mesoporosa bidimensional (2D) hexagonal (FSM-16) já é bastante utilizado através da reação direta da kanemita com o surfatante alquiltrimetilamônio (C_nTMA)^{43,44}. Esse silicato também é usado em procedimento sintético para a obtenção das sílicas mesoporosas e alguns derivados, tais como MCM-48, SBA-1 e SBA-2, foram sintetizadas com sucesso⁴⁵. A formação das sílicas mesoporosas tanto KSW-1 como FSM-16 foram obtidas pela reação direta de kanemita com surfatantes alquiltrimetilamônio (C_nTMA)^{43,44}.

A kanemita, também é utilizada para preparar silicatos microporosos como, por exemplo, zeólitos. Neste caso o processo se dá através da transformação de kanemita em zeólitos microporosos usando o método hidrotérmico e geralmente na presença de alumínio em uma série de publicações⁴⁵⁻⁵¹.

1.5. Intercalação em sólidos lamelares

O processo de intercalação consiste na inserção reversível de espécies dentro do espaço interlamelar de uma estrutura lamelar. A espécie intercalante é denominada hóspede e o composto lamelar, hospedeiro ou matriz⁵². A reação de intercalação em materiais lamelares inorgânicos é reconhecida como um método promissor na preparação de nanocompósitos inorgânico-orgânicos em multicamadas⁵³. A intercalação em materiais lamelares inorgânicos pode ser utilizada para facilitar a esfoliação das nanocamadas inorgânicas em uma rede

polimérica, o que maximiza o contato interfacial entre as fases orgânicas e inorgânicas⁵⁴.

As propriedades do espaço interlamelar, tais como tamanho, polaridade e volume livre são fatores importantes para determinar se o tal espaço é útil. Sendo assim, o espaço interlamelar é quem determina quantas e/ou o tipo de moléculas hóspedes podem ser introduzidas e também a mobilidade das moléculas introduzidas⁵⁵. Dessa forma, um fator muito importante no processo de intercalação é a escolha da molécula intercalante, uma vez que esta pode modificar as propriedades do espaço interlamelar, por exemplo, a hidrofobicidade e hidrofiliabilidade da região interlamelar podem ser controladas por intercalação de diversas substâncias orgânicas e dependendo do tipo de tais substâncias orgânicas intercaladas pode ser crucial para determinar as interações com sorvatos ou reagentes³². Portanto, a escolha da temperatura ou o uso de um solvente conveniente, muitas vezes acelera o processo de intercalação.

Dentre as moléculas orgânicas de natureza polar mais utilizada no processo de intercalação têm sido N-N-dimetilformamida (DMF) e dimetilsulfóxido (DMSO), as quais interagem com a parede da lamela através de interações de ligação hidrogênio, principalmente devido ao processo de solvatação dos grupos hidroxilas presentes nas superfícies das lamelas. A ligação hidrogênio desempenha um papel importante, pois essas ligações melhoram a miscibilidade do composto entre o hospedeiro e o hóspede⁵⁶.

Uma representação esquemática das possíveis maneiras de uma espécie ser acomodada no espaço livre entre as camadas de um sólido lamelar é mostrada na Figura 4. Nota-se que de início a espécie intercalante, aqui representado por uma molécula se acomoda no espaço interlamelar de maneira paralela às lamelas, mas com o aumento da concentração vai tomando posições inclinadas até haver o

perfeito ajuste em forma perpendicular às lamelas. Claro que para chegar a esta situação é necessário que o intercalante possa caber perfeitamente dentro do espaço livre da estrutura lamelar. O sucesso da intercalação depende de como os centros básicos dos convidados podem interagir com as funções químicas disponíveis nas camadas da estrutura inorgânica do hospedeiro.

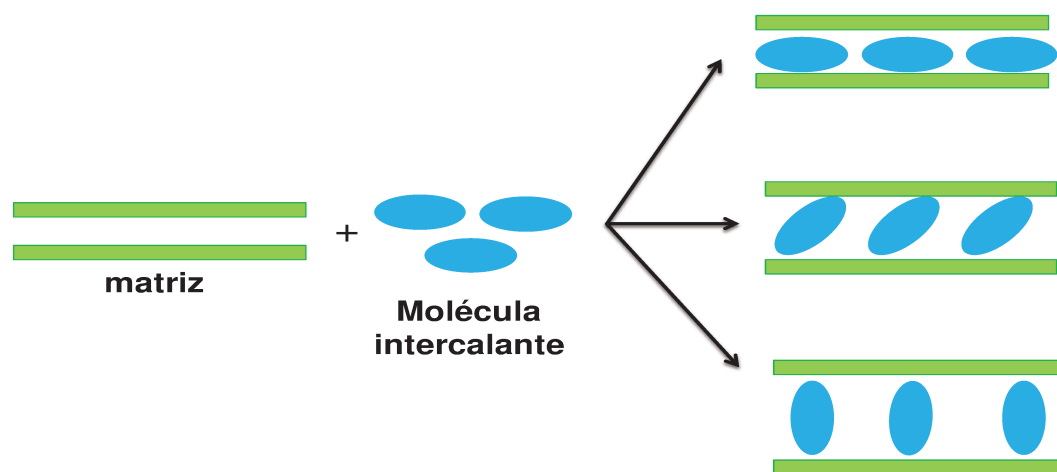


Figura 4. Representação esquemática da intercalação de uma espécie em um sólido lamelar.

1.6. Sílicas mesoporosas

A sílica mesoporosa ordenada ou OMS (Ordered Mesoporous Silica) são materiais muito atrativos, devido a uma série de características importantes, tais como, área superficial elevada, mesoporo de tamanho uniforme, distribuição ordenada dos poros e tamanho dos poros facilmente controlados^{56,57}. Esses materiais mesoporosos, com tamanhos e formato de poros bem definidos na faixa de 2 a 50 nm, ultrapassaram a barreira de tamanho de poros dos zeólitos

microporosos. Dessa forma, os materiais mesoporosos podem ser considerados como uma conexão entre os zeólitos e sistemas amorfos, tais como, sílica e sílica-alumina. A obtenção de materiais com características semelhantes aos zeólitos, mas que apresentam poros e área superficial maiores, é vantajoso porque aumentam as possibilidades de aplicações desse material em processos que envolvam moléculas maiores como, por exemplo, algumas moléculas de interesse farmacológico não são acessíveis aos poros dos zeólitos⁵⁹.

O surgimento das primeiras sílicas mesoporosas se deu em 1992 pelos cientistas da *Mobil Oil Company*, que desenvolveram as sílicas conhecidas como M41S. A síntese dessa sílica mesoporosa pode ser feita através do uso de surfatante de cadeia longa, tal como, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), por exemplo. Nesta síntese o CTAB foi empregado como agente direcionador de estrutura em condições básicas, onde a carga elétrica correspondente entre o surfatante catiônico (S^+) e precursores inorgânicos aniônicos (I^-) podem gerar mesoestrutura híbrido inorgânico-orgânico⁶⁰. As sínteses dessas sílicas também podem ser realizadas através de outras combinações, tais como, S^-I^+ (surfatantes aniônicos como sulfonatos e precursores inorgânicos catiônicos), $S^-M^+I^-$ (M^+ = íon metálico) e $S^+X^-I^+$ (X^- = contra ânion) para sintetizar materiais mesoporosos, com várias composições⁶¹. Além dos surfatantes catiônicos e aniônicos estudos demonstraram que os surfatantes neutros⁶² à base de amina (S^0) e precursores inorgânicos neutros (I^0) poderiam ser usados para preparar óxidos metálicos mesoporosos pelo caminho S^0I^0 . As representantes mais bem conhecidas dessa classe incluem as sílicas MCM (*Mobil Composition of Matter*)-41 com arranjo de mesoporos hexagonais, grupo espacial $p6mm$, MCM-48 com arranjo de mesoporos cúbicos, grupo espacial $Ia3d$ e MCM-50 com estrutura lamelar, grupo espacial p^2 ,⁶³⁻⁶⁵ como mostra a Figura 5.

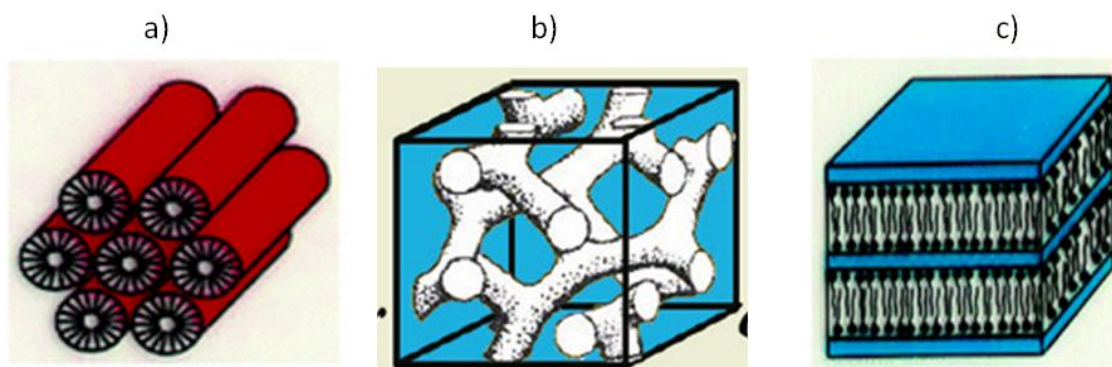


Figura 5. Estruturas das sílicas mesoporosas M41S: MCM-41 (2D, hexagonal) (a), MCM-48 (3D, cúbica) (b) e MCM-50 (lamelar) (c).

Em 1998 foi reportada a síntese de uma nova classe de materiais mesoporosos: SBA-15 e SBA-16⁶⁶, os mesoporos das sílicas MCM-41 e SBA-15 apresentam uma simetria hexagonal, enquanto as sílicas MCM-48 e SBA-16 apresentam uma simetria cúbica. Embora as sílicas MCM-48 e SBA-16 apresentem a mesma simetria, a orientação dos mesoporos é diferente. A família da SBA (Santa Bárbara Amorfa) apresenta diâmetros de poro e espessuras de paredes maiores do que as da família MCM, proporcionando maior estabilidade térmica e hidrotérmica. Além disso, os agentes que dirigem a formação da estrutura desses materiais, os copolímeros tribloco PEO-PPO-PEO são baratos, não tóxicos e biodegradáveis.

A descoberta da SBA-15 trouxe um progresso significativo no campo dos materiais mesoporosos. O arranjo hexagonal dos poros e estrutura altamente ordenada faz com que a sílica SBA-15 apresente uma série de vantagens: a síntese é fácil e o tamanho de poro e a espessura da parede dos poros são ajustáveis⁶⁷. A estrutura porosa e as excelentes propriedades texturais permitem uma fácil difusão das moléculas alvo para os sítios ativos. Por essas e outras razões que a SBA-15 tem sido utilizada para várias aplicações, tais como suportes para confinamento de

nanopartículas e catálise, em dispositivos ópticos e eletrônicos⁶⁸, em biossensores, em eletroquímica e na liberação controlada de fármaco⁶⁷⁻⁷².

Entre os materiais mesoporosos do tipo SBA, outra sílica que se destaca é a SBA-16, que apresenta uma mesoestrutura com diâmetros de poros grandes e uma estreita distribuição de poros. Os mesoporos formam um arranjo cúbico 3D com grupo espacial $Im3m$ ⁷³. A sílica SBA-16 parece ser mais promissora em relação às outras sílicas, quando utilizada como sistema de entrega de medicamentos, uma vez que é caracterizada por uma rede tridimensional ordenada de poros interligados, proporcionando uma melhor acessibilidade aos fármacos⁷⁴⁻⁷⁶. Assim, é de fundamental importância realizar investigações mais sistemáticas e detalhadas no sentido de explorar o potencial da SBA-16 como transportador de fármaco.

Uma representação esquemática das sílicas SBA-15 com arranjo de mesoporos hexagonal com grupo espacial $p6mm$ ⁷⁷ e SBA-16 de estrutura cúbica, com grupo espacial $Im3m$ ⁷⁸ é mostrado na Figura 6.

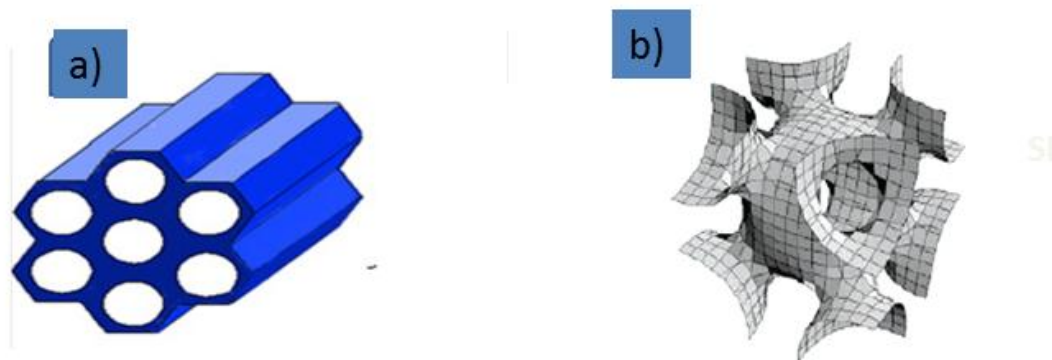


Figura 6. Estruturas das sílicas mesoporosas SBA-15 (2D, hexagonal) (a) e SBA-16 (3D, cúbica) (b).

A sílica mesoporosa SBA-16 pode ser sintetizada com diferentes formas tais como, partículas cúbicas e esféricas⁷⁹. A síntese típica da SBA-16 se dá através da

hidrólise e condensação do tetraetilortossilicato (TEOS) usado como fonte de sílica em meio ácido e combinado com o agente direcionador de estrutura o copolímero plurônico F127⁸⁰. Com o intuito de se obter uma sílica com maiores tamanho de partículas, maior espessura da parede de poro e uma melhor estabilidade mecânica, então os pesquisadores passaram a utilizar sais alcalinos⁸¹, alcoóis⁸² e alcanos⁷⁹ como co-direcionador de estruturas. O agente co-direcionadores de estruturas nesse tipo de síntese interage com uma das cabeças do surfatante (direcionador) por meio de interações eletrostáticas, de modo que o co-direcionador é condensado sobre a superfície dos mesoporos. Além do uso de sais, álcoois e alcanos, muitos trabalhos reportam a síntese da SBA-16 usando o direcionador F127 e um surfatante tal como, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)^{73,75,83} ou P123 como co-direcionador⁸⁴.

A síntese da sílica SBA-16 usando o copolímero F108 como direcionador e o sal inorgânico K_2SO_4 como co-direcionador foram também utilizados⁸⁵. Através da difração de raios X observaram que essa sílica apresentou quatro picos bem definidos indexados aos planos (110), (200), (211) e (220), os quais são típicos de material cúbico e grupo espacial $Im\bar{3}m$ e que também foi confirmado pela microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Além dessas combinações entre direcionador e co-direcionador outros parâmetros que influenciam nas propriedades físico-químicas das sílicas mesoporosas são período de envelhecimento do gel, a fonte de sílica tais como TEOS, TMOS e kanemita, controle da espuma, o método de síntese, calcinação e pH^{43,44,86}.

1.6.1. Síntese e mecanismo de formação das sílicas mesoporosas

As sílicas mesoporosas podem ser obtidas por uma série de procedimentos através de uma extensa faixa de composições que se dá por meio da combinação entre surfatantes catiônicos, aniônicos ou neutros e a fonte de sílica. Os surfatantes agem como agentes direcionadores, os quais são responsáveis pelo direcionamento da formação da mesofase. A mesofase é formada por meio de interações eletrostáticas entre o surfatante e a fonte de sílica, que geralmente é um alcóxido metálico ou por interações do tipo ligação hidrogênio^{58, 87, 88}.

Dentre os surfatantes catiônicos, os mais utilizados como agentes direcionadores são os haletos de alquilamônio²⁸, enquanto os surfatantes aniônicos que possuem carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos como grupos polares são os mais utilizados nessa área⁸⁹. No caso dos não iônicos (neutros) os mais utilizados são os oligoméricos alquil-PEO e os copolímeros em bloco anfifílicos, que são amplamente utilizados na indústria devido as suas características atrativas tais como baixo preço, não toxicidade e biodegradabilidade^{78, 90, 91}. As interações dos surfatantes iônicos (S) em solução com as espécies inorgânicas (I) tanto em meio ácido ($S^+ X^- I^+$) quanto em meio básico ($S^+ I^-$) são mais fortes do que as interações de ligação de hidrogênio que ocorrem com os surfatantes neutros em condições ácidas ($S^0 H^+)(X^- I^0)$ ⁸⁵. De acordo com a natureza do surfatante, a síntese das sílicas mesoporosas se baseia em dois tipos de rotas: a rota básica e a rota ácida. Por exemplo, as sílicas mesoporosas MCM-41, MCM-48 e MCM-50 são obtidas através da rota básica, enquanto as sílicas da família da SBA são obtidas usando a rota ácida⁸⁸.

Desde a descoberta das sílicas da família da M41S, vários modelos foram propostos para explicar o processo de formação da mesofase líquido-cristalino. Os

pesquisadores da Mobil propuseram um mecanismo denominado de direcionamento por cristal líquido ou LCT do inglês (Liquid Crystal Templating)^{57,92-94}. O mecanismo de direcionamento por cristal líquido se divide em duas rotas: a rota (A) ou auto-arranjo cooperativo, esta rota propõe a interação da fonte de sílica que é aniônica com as micelas catiônicas do surfatante, esta interação leva à formação de cilindros e, subsequentemente, o arranjo silicato/micela forma uma mesofase hexagonal. Nesse processo, ao adicionar o surfatante em água, este por sua vez fica em equilíbrio dinâmico de tal forma que seus arranjos micelares formam estruturas esféricas e/ou cilíndricas.

Após a adição da fonte de sílica, então os ânions do silicato deslocam os contra-íons do surfatante, este deslocamento proporciona uma diminuição na área ocupada pela cabeça polar do surfatante e, conseqüentemente, diminuirá a repulsão entre elas. Portanto, a interação entre fonte de sílica e surfatante promove a formação de estruturas inorgânico-orgânicas, as quais se organizam em uma mesofase hexagonal, e a polimerização da fonte de sílica na superfície das micelas leva à formação da parede inorgânica e após a remoção do surfatante tem-se como produto a sílica mesoporosa^{78,94}.

Na rota (B) forma os cristais líquidos, ocorrendo a formação da mesofase líquido-cristalina apenas com o surfatante disperso em água. Ao adicionar a fonte de sílica, ou seja, as espécies inorgânicas, esta por sua vez sofrem polimerização na superfície das micelas e originando assim as paredes inorgânicas do material e após a remoção do surfatante é obtido a sílica mesoporosa^{60,78}. Uma representação esquemática do mecanismo de formação de sílica mesoporosa através das rotas por cristal-líquido e auto-arranjo cooperativo é mostrado na Figura 7. O arranjo ordenado de poro de longo alcance, ou seja, a mesofase é uma característica única dos surfatantes direcionadores de mesoestruturas. Essas mesoestruturas ordenadas

podem apresentar fase lamelar, cúbica e hexagonal. Valem salientar que apesar desses materiais apresentarem ordenação dos poros de longo alcance, ao contrário dos zeólitos, eles não são cristalinos⁹⁵.

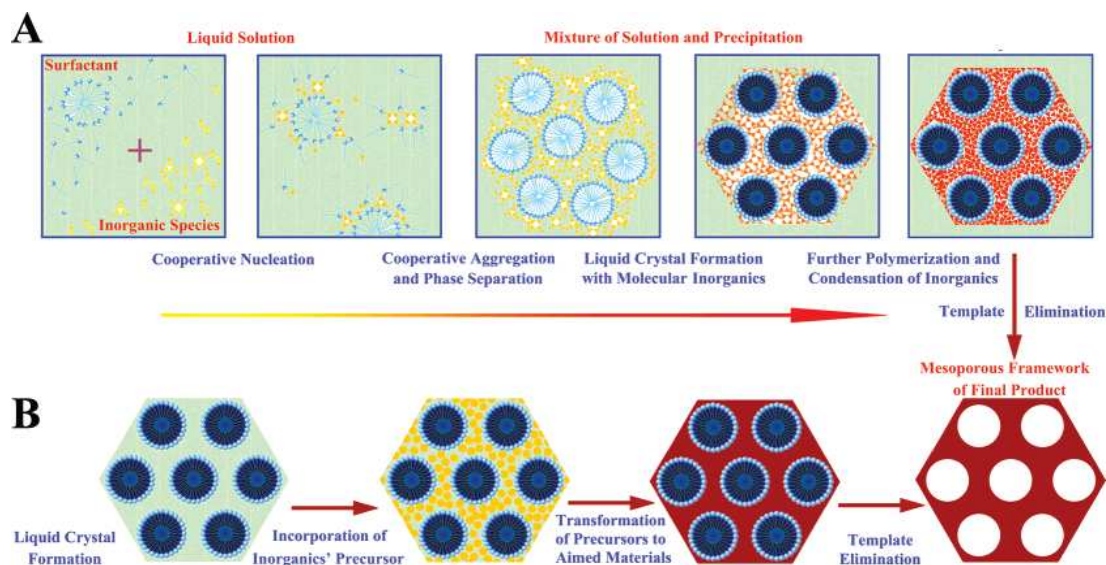
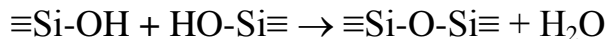
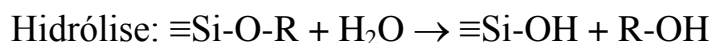


Figura 7. Representação esquemática de duas rotas de síntese de sílica mesoporosa: Auto-arranjo cooperativo (A) e formação de cristais líquidos (B).

Além das duas rotas citadas acima, na prática o primeiro passo na preparação de uma sílica mesoporosa se dá através do processo sol-gel, que consiste na combinação entre um surfatante e uma fonte de silício, geralmente alcóxidos tetrafuncionais, $\text{Si}-(\text{OR})_4$ ⁷⁸. Então, em solução, os alcóxidos são primeiramente hidrolisados e polymerizados, para formar a rede de sílica que consiste de átomos de silício e oxigênio ligados por ligações siloxano (Si-O-Si). O processo de polymerização pode ser descrito esquematicamente pelas seguintes reações:



em que R é um grupo alquila.

A condensação inicia-se, em muitos casos, antes da hidrólise estar completa. A taxa de hidrólise varia dependendo do grupo alcóxido presente. Na reação de polimerização sob condições ácidas, há a protonação rápida dos substituintes OR ou OH ligados ao silício, enquanto que, na reação catalisada por base, os grupos hidroxila atacam diretamente o átomo de silício ⁹⁶.

Outro método de síntese muito utilizado nos dias atuais para obtenção de sílica mesoporosa é o método hidrotérmico convencional. Este método tem como parâmetros chave o tempo e a temperatura de tratamento. Inúmeros métodos são desenvolvidos para a síntese de OMS, a fim de reduzir o tempo de reação e temperatura para economizar energia e custos sem afetar a qualidade dos materiais ^{97,98}.

1.6.2. Métodos de modificação de superfície

Há um crescente interesse na pesquisa de modificação de superfície e no caso desses materiais não é diferente. Os materiais mesoporosos organofuncionalizados, também denominado de materiais mesoporos híbridos, é um campo de pesquisa muito interessante, uma vez que estes quando funcionalizados, são usados na catálise, sorção, separação, sensores químicos, como dispositivo na liberação controlada de fármaco e na imobilização de biomoléculas ⁹⁹⁻¹⁰⁴.

A incorporação dos grupos orgânicos funcionais em materiais porosos pode ser realizada através do emprego de diferentes estratégias sintéticas, como será mostrado.

a) Funcionalização por pós-síntese ou enxertia

A funcionalização por pós-síntese ou enxertia em sílica mesoporosa pode ser feita utilizando organossilanos que contêm grupos alcóxidos e em solvente apropriado. Os grupos silanóis da superfície da sílica sofrem reações de condensação com os grupos alcóxidos do silano funcional para formar ligações covalentes e, conseqüentemente, formar o siloxano. A exclusão cuidadosa do excesso de água evita a hidrólise dos grupos alcóxidos e, subsequentes, homo condensação e polimerização do organossilano¹⁰⁵. Muitos trabalhos têm relatado a funcionalização da sílica por este método, por exemplo, a funcionalização da sílica MCM-41, em que moléculas de ácido sulfônico e de mercaptopropiltrimetoxissilano foram enxertadas na superfície¹⁰⁶. Também é descrito a funcionalização da sílica mesoporosa SBA-16 com 3-aminopropiltrimetoxissilano (APS) para formar APS-SBA-16, em seguida esta sílica foi modificada com HAuCl_4 formando nanopartículas (NPs) de ouro ancorada na superfície da sílica, tendo como produto resultante $\text{Au}(\text{NP})/\text{SBA-16}$ ⁷³. Uma representação esquemática do método de funcionalização por pós-síntese é mostrada na Figura 8, em que a sílica mesoporosa SBA-15 é funcionalizada com o silano 3-mercaptopropiltrimetoxissilano para formar a sílica SBA-15-SH. Em seguida esta sílica foi tratada com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) à temperatura ambiente por 12 h e tendo como produto final a sílica $\text{SBA-15-SO}_3\text{H}$ ¹⁰⁷.

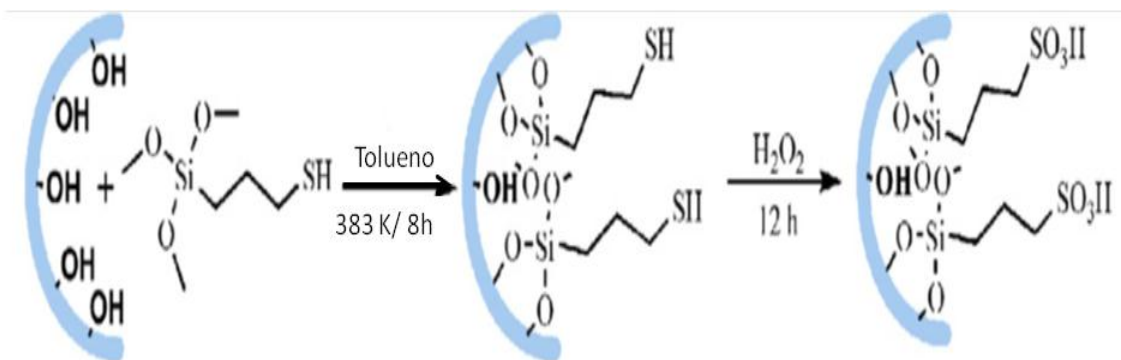


Figura 8. Funcionalização da sílica SBA-15 com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e peróxido de hidrogênio.

b) Funcionalização por co-condensação

A incorporação de grupos funcionais em materiais porosos também pode ser conseguida através da adição de silanos funcionais durante a etapa da fase inicial da síntese. Nesse método o precursor (alcoxissilano) é submetido à condensação formando uma matriz sólida e esta por sua vez encapsula os surfatantes supramoleculares. A metodologia de co-condensação é também, conhecida como "síntese direta" ou "síntese única". Para obtenção de sílica por co-condensação, nesse processo os precursores inorgânicos tais como, TMOS e TEOS funcionam como blocos de construção para formação da estrutura inorgânica, enquanto os organossiloxanos com o(s) grupo(s) funcional (is) não hidrolisados são integrados na rede da sílica e formando assim uma sílica com grupos orgânicos pendentess na superfície¹⁰⁸.

Este método é aplicado na síntese de algumas sílicas como, por exemplo, a síntese da sílica mesoporosa SBA-16 funcionalizada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (TMMPS), a qual foi realizada através de um sistema formado pelo surfatante (CTMABr), direcionador (F-127), TEOS e

TMMPS. As sílicas foram obtidas em função das seguintes razões molares (4.5, 4.0, 3.5, 3.0, 2.5) de TMMPS/TEOS. Os produtos resultantes das amostras de SBA-16 funcionalizadas foram denominados de SH-SBA-16-A, B, C, D, E, respectivamente⁸³. Nessa direção, o nosso grupo reportou a síntese da sílica mesoporosa funcionalizada com N-dodecilamina¹⁰⁹. Uma representação esquemática da rota da síntese de sílica mesoporosa por co-condensação é mostrada na Figura 9. Nessa síntese a sílica mesoporosa foi funcionalizada com 5-trimetilbenzeno (TMB) e o direcionador de estrutura utilizado foi o cloreto de trimetoxipropil-octadecildimetilamônio (TPODAC) e TEOS como fonte de sílica¹¹⁰.

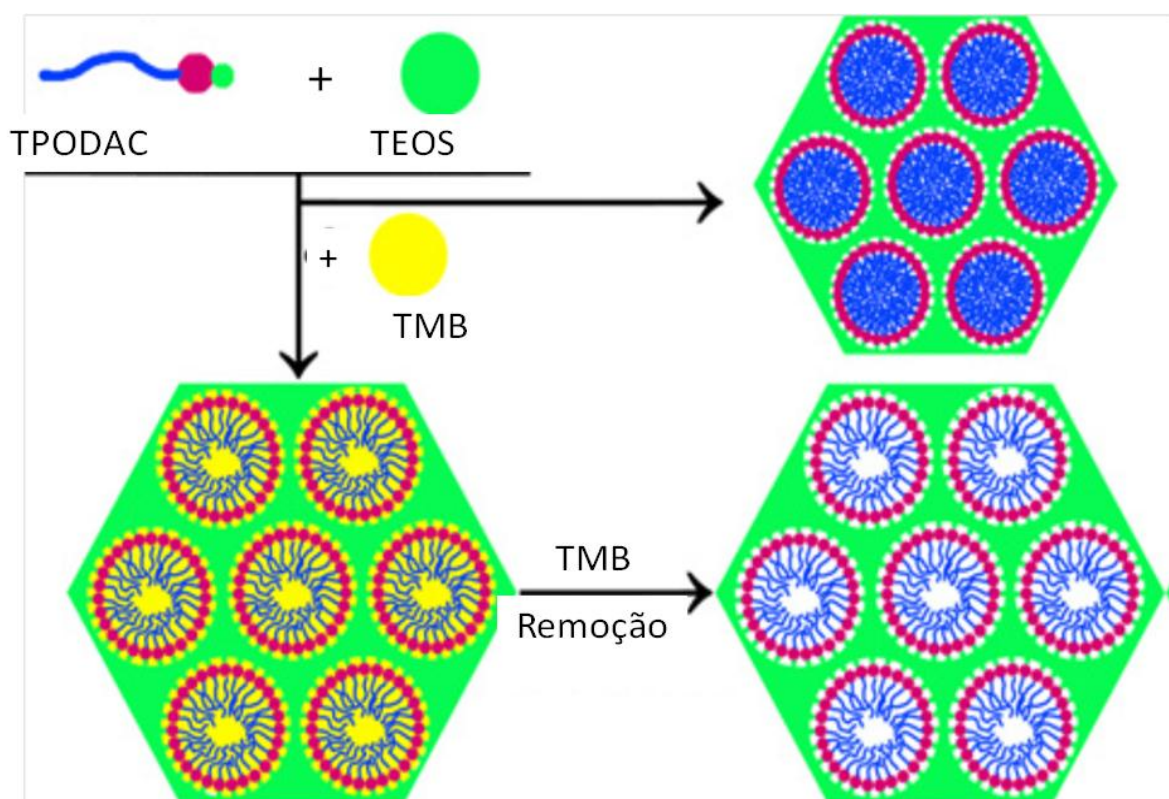


Figura 9. Representação esquemática da obtenção de sílica mesoporosa por co-condensação com ou sem trimetilbenzeno (TMB).

1.7. Sistemas de liberação controlada de fármacos

A liberação controlada de fármacos é uma forma farmacêutica concebida para se atingir um efeito terapêutico prolongado por liberação continuada do fármaco por um período de tempo prolongado após a administração de uma única dose do medicamento¹¹¹. Dessa forma, a tecnologia de liberação controlada representa uma das fronteiras da ciência, a qual envolve diferentes aspectos multidisciplinares e que pode contribuir muito para o avanço da saúde humana. Os sistemas de liberação, geralmente são descritos como “Drug Delivery Systems” (DDS), os quais oferecem inúmeras vantagens quando comparados aos sistemas de dosagem convencional¹¹².

Os medicamentos são utilizados com finalidade profilática, terapêutica ou diagnóstica. Contêm uma ou mais substâncias ativas que devem ser administradas ao paciente. Após a administração de uma forma farmacêutica sólida de uso oral (FFSO), o fármaco deve ser liberado e dissolvido nos fluidos gastrointestinais para que seja absorvido e exerça a ação farmacológica esperada¹¹³. No entanto, dependendo da solubilidade em água, cada fármaco possui um perfil diferente e único de liberação e de ação no alvo. Dessa forma, os fármacos pouco solúveis em água, assim como os que apresentam sérios efeitos colaterais, requerem uma tecnologia para a sua liberação em um alvo-específico. Outros problemas como lenta absorção e a aplicação de volumes excessivos como, por exemplo, em administrações intravenosas podem ser melhorados através do uso de sistemas de liberação controlada, que agem como sistemas inteligentes¹¹⁴.

A maioria das técnicas disponíveis para controlar a taxa de liberação do fármaco dentro do trato gastrointestinal (TGI) é de formulação dependente e baseia-se na velocidade de dissolução ou de difusão da forma farmacêutica (FF) a partir da forma de dosagem¹¹⁵.

Ao longo dos últimos anos, várias técnicas de liberação vêm sendo desenvolvidas e aplicadas no sentido de promover uma liberação controlada do fármaco, com o objetivo de regular a sua velocidade de liberação, manter seu nível terapêutico constante por um maior período de tempo, no processo conhecido como liberação de ordem zero, além de direcionar sua ação a um tecido específico¹¹⁶.

Os sistemas de liberação controlada fornecem uma série de vantagens sobre os sistemas convencionais. Por exemplo, após a ingestão ou injeção do fármaco usando uma dosagem padrão, observa-se que nos primeiros minutos ocorrem elevados picos de concentração do fármaco na corrente sanguínea e, em seguida ocorre um declínio. Uma vez que cada droga tem um intervalo terapêutico, acima do qual é tóxica e abaixo do qual são ineficazes, os níveis da droga oscilantes podem causar períodos alternados de ineficácia e toxicidade. Por outro lado, o sistema de liberação controlada mantém a droga na faixa terapêutica desejada por um longo período de tempo através de uma única administração^{1,116,117}, como mostrado na Figura 10.

Dentre outras vantagens potenciais do sistema de liberação controlada sobre o sistema convencional pode-se destacar as seguintes:

(a) Maior eficácia terapêutica, com liberação progressiva e controlada do fármaco, a partir da degradação da matriz; (b) Diminuição significativa da toxicidade e maior tempo de permanência na circulação; (c) Natureza e composição dos veículos variada e, ao contrário do que se poderia esperar, não há predomínio de mecanismos de instabilidade e decomposição do fármaco (bio-inativação prematura); (d) Administração segura sem reações inflamatória local e conveniente menor número de doses; (e) Direcionamento a alvos específicos, sem imobilização significativa das espécies bioativas e (f) Tanto substâncias hidrofílicas quanto lipofílicas podem ser incorporadas^{112,117}.

FÁRMACOS CONVENCIONAIS (livres) x NANOFÁRMACOS

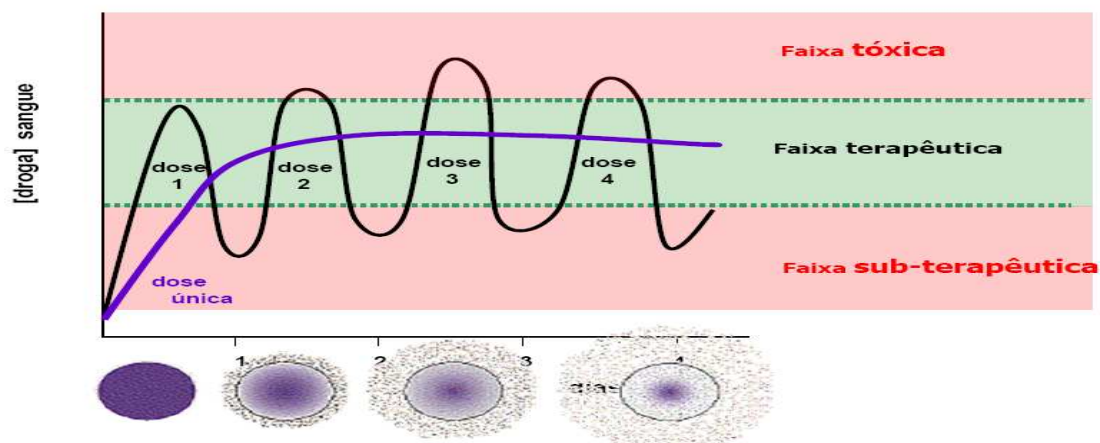


Figura 10. Representação esquemática dos sistemas de liberação convencional (—) e controlada (—).

1.8. Principais tecnologias utilizadas para prolongar a liberação de fármacos

a) Sistemas matriciais

Os sistemas matriciais geralmente são formados por polímeros de natureza hidrofílica ou inerte, os quais são capazes de modular a liberação da forma farmacêutica (FF). Essas matrizes podem ser elaboradas sob as formas de comprimidos, como ilustrado nas Figuras 11 e 12, que podem ser cápsulas gelatinosas, grânulos, péletes ou minicomprimidos¹¹⁸.

Nos sistemas matriciais, a liberação do fármaco ou FF pode envolver processos de intumescimento do polímero, difusão do fármaco e erosão da matriz. Em alguns casos, o fármaco pode estar ligado quimicamente à cadeia polimérica e ser liberado pela quebra hidrofílica ou enzimática dessa ligação. Um ou mais desses processos podem regular a liberação em uma mesma forma farmacêutica sólida de uso oral (FFSO), dependendo do tipo de polímero empregado e das propriedades

físico-químicas do fármaco. Então nas matrizes insolúveis, constituídas por ceras (matrizes hidrofóbicas) ou polímeros insolúveis em água (matrizes inertes), o fármaco é liberado essencialmente por difusão¹¹⁹⁻¹²¹, como ilustrado na Figura 11.

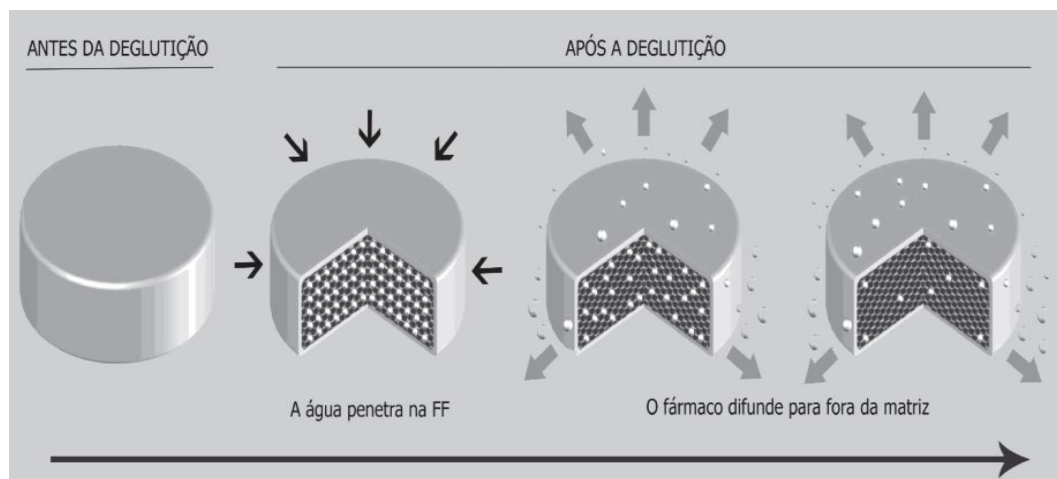


Figura 11. Matriz insolúvel: após a administração, a água presente nos fluidos do TGI penetra na FF e dissolve o fármaco. Como consequência, são formados canais na estrutura da matriz, através dos quais o fármaco é gradualmente liberado por difusão.

No caso das matrizes hidrofílicas, a liberação é regulada através dos processos de intumescimento, difusão e erosão. Nesse caso quando uma forma farmacêutica entra em contato com os fluidos do trato gastrointestinais (TGI), o polímero na sua superfície é hidratado e, consequentemente, intumescer formando, assim, uma camada gelificada. Essa camada é posteriormente dissolvida, promovendo a erosão da pastilha. Além disso, outras camadas de gel são formadas e dissolvidas sucessivamente na superfície da FF. O fármaco é liberado por difusão através dessas camadas gelificadas e/ou erosão da matriz^{118,122,123}, como representado na Figura 12.

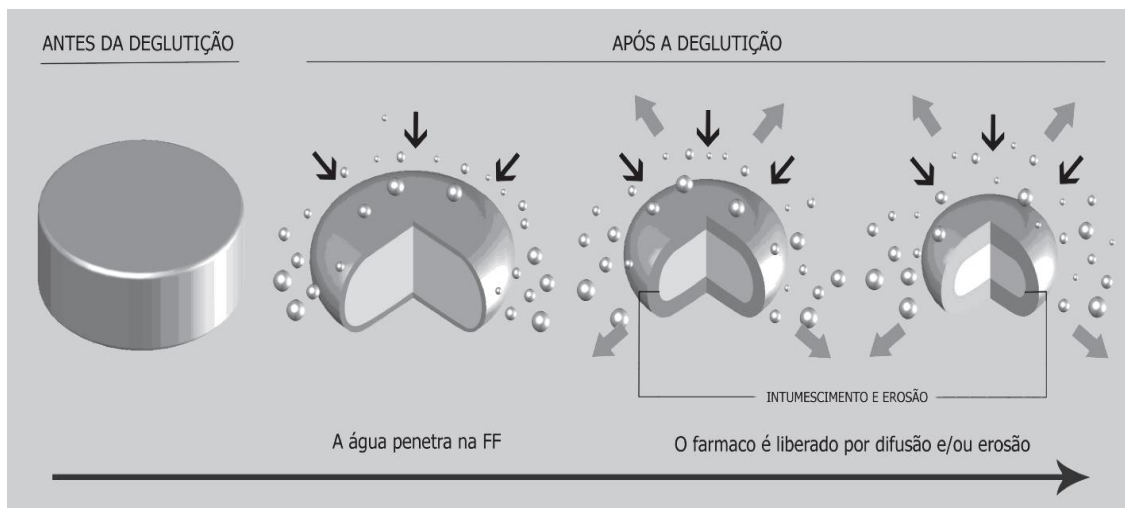


Figura 12. Matriz hidrofílica: a água presente no TGI penetra na superfície da FF, hidrata o polímero, que intumescce e forma uma camada gelificada. O fármaco contido nessa camada dissolve e difunde a partir da matriz ou é liberado quando ela sofre erosão. Quando a camada gelificada erode, expõe a superfície da FF novamente e o processo se repete.

b) Sistemas reservatório

Nos sistemas do tipo reservatório, o fármaco encontra-se disperso em uma cavidade central revestido por uma membrana polimérica, a qual controla a taxa de liberação, como mostrado na Figura 13. No entanto, alguns fatores tais como, mudanças na natureza e espessura desta membrana podem promover alterações na cinética de liberação do fármaco. A membrana que reveste o fármaco pode ser porosa ou não. Então, quando uma membrana não porosa é utilizada, a liberação é governada pela difusão da substância ativa através do polímero. No caso de membranas porosas, a difusão do fármaco no meio que estiver preenchendo os poros em FFSO, fluidos gastrointestinais, determinará o processo de liberação^{118,124,125}.

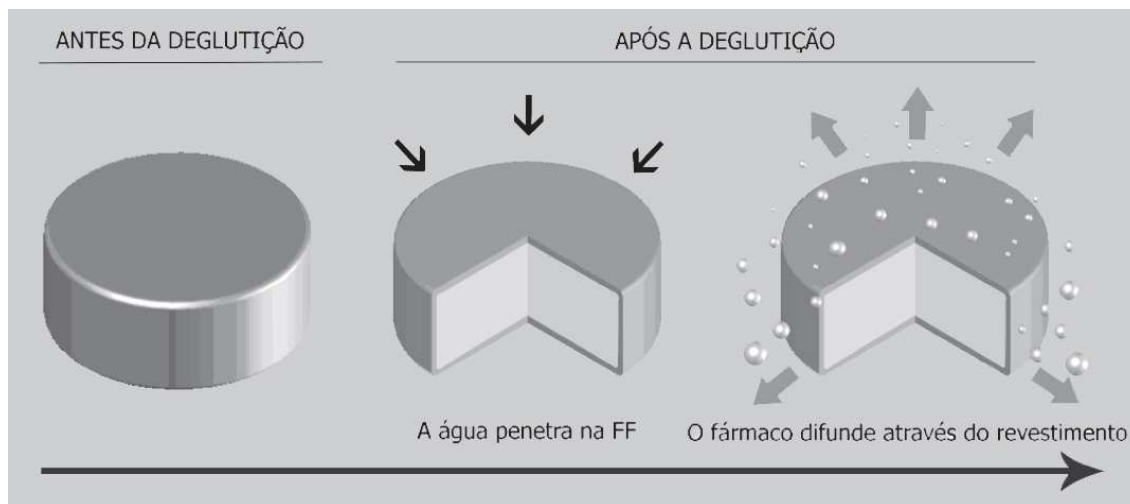


Figura 13. Sistema reservatório: a água penetra na FF e dissolve o fármaco, o qual difunde através da membrana de revestimento presente na superfície da FF.

c) Bombas osmóticas

As bombas osmóticas são semelhantes aos sistemas reservatórios, mas contém um agente osmótico, que neste caso é o próprio fármaco na forma de sal, o qual retira água do meio circundante através de uma membrana semipermeável. Uma pressão é gerada ao longo do dispositivo, o que força a saída do fármaco da solução do dispositivo, através de um orifício. Após a administração da FF, o solvente penetra no núcleo, atraído pelo agente osmótico, aumentando a pressão interna, o que resulta na liberação do fármaco dissolvido ou disperso, através do orifício na membrana¹²⁵.

Em alguns casos, os sistemas osmóticos apresentam dois compartimentos: um contém a substância ativa e outro um polímero hidrofílico (agente osmótico). Dessa forma, quando o solvente penetra na FF, o polímero é hidratado e intumescce, impulsionando o fármaco junto com o solvente para fora, através do orifício no

revestimento. Esses sistemas são denominados de “pushpull”^{118,126} como representados na Figura 14.

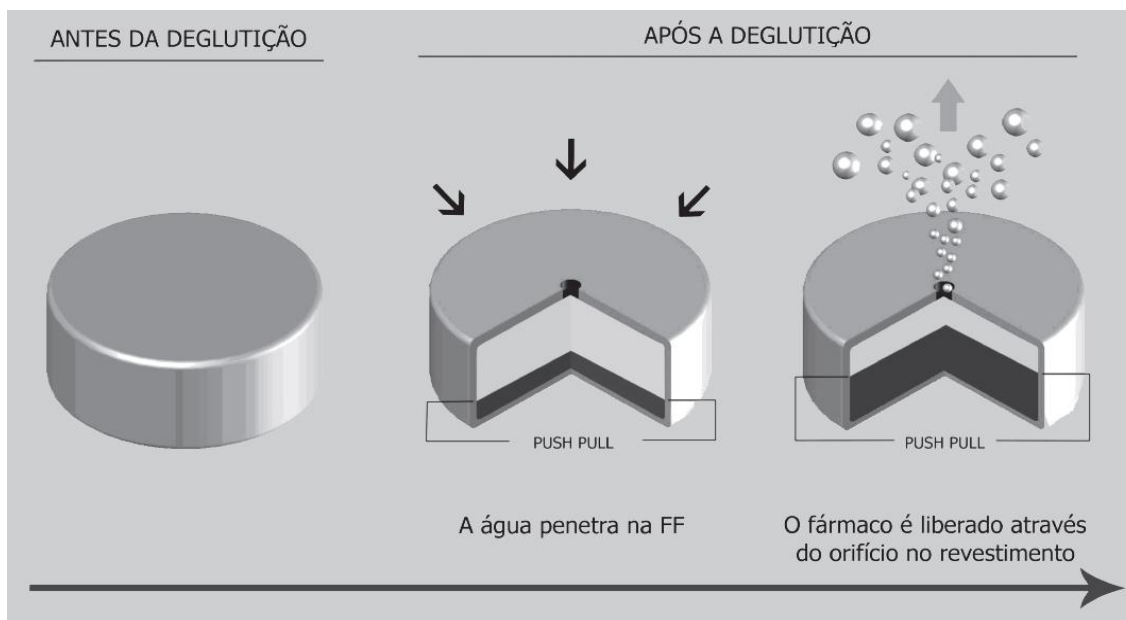


Figura 14. Bomba osmótica “push-pull”: a água penetra na FF por osmose, desintegra o núcleo e intumescer o polímero hidrofílico. A expansão da camada osmótica do polímero hidrofílico promove a liberação do fármaco através do orifício no revestimento.

1.9. Sorção

O desenvolvimento e avaliação de novos materiais para a sorção de contaminantes ainda permanece no foco de aplicações inovadoras no tratamento de água e em tecnologias de recuperação *in situ*¹²⁷. A sorção é um processo importante para determinar o destino e a biodisponibilidade de poluentes orgânicos, especialmente produtos químicos orgânicos hidrofóbicos no solo e nos sedimentos¹²⁸.

O desenvolvimento de materiais híbridos obtidos através de modificações químicas têm se mostrado como uma alternativa inovadora. A preparação de materiais modificados tais como sílicas, argilas pilarizadas, silicatos lamelares intercalados com uma variedade de moléculas orgânicas, apresenta grande potencial quelante, uma vez que esses materiais possuem afinidade química com os contaminantes tais como metais pesados e corantes^{129, 130}. Além desses materiais, outro que também têm sido muito utilizados como sorvente é o carvão ativado. Esse é produto ou resíduo da queima incompleta da biomassa, que está presente no solo, água, sedimentos com variada frações (10-70%) em carbono orgânico, onde atua como um sorvente importante para poluentes orgânicos¹²⁸.

A contaminação e as secas são as principais causas de escassez de água potável. No caso da contaminação, os principais vilões são os insumos agrícolas e os processos industriais como, por exemplo, a mineração de metais, resíduos da metalurgia, aterros sanitários, resíduos de indústrias eletrônicas, produção de tintas e pigmentos. Nesse processo são despejadas quantidades significativamente altas de metais na atmosfera, na água e no solo, acarretando assim em um grande problema na atualidade, uma vez que muitos metais quando presentes em altas concentrações podem ser prejudiciais para os organismos presentes nos ambientes contaminados pelo excesso destes metais, afetando em muito a saúde humana¹³¹⁻¹³³. Outro dado preocupante é que mais de dois milhões de toneladas de rejeitos são diariamente depositados em águas receptoras, incluindo os resíduos químicos e industriais, além do lixo urbano e rejeitos agrícolas e ainda de acordo com o relatório da UNESCO do ano 2003 que narra sobre a “Água para Vida” (Water for Life)¹³⁴. É mostrado que a estimativa da produção de águas residuais é cerca de 1500 km³ e considerando que cada litro contamine aproximadamente oito litros de água doce, dessa forma o total de contaminação pode chegar a 12000 km³.

A saúde humana pode ser afetada ao ingerir águas não potáveis, as quais podem causar dor no corpo, irritação na pele, dores de cabeça e diarreia aguda. Tais efluentes são também responsáveis por doenças transmitidas pela água que exibam sintomas, tais como náusea, hemorragia, dermatite, ulceração da pele, danos aos rins e perda de medula óssea. Por essas e outras razões, que nos últimos anos a atenção dos pesquisadores está voltada pra à remoção eficaz de corantes de efluentes industriais¹³⁵⁻¹³⁷.

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi a obtenção de materiais híbridos inorgânico-orgânicos micro/mesoestruturados a partir dos silicatos lamelares do tipo kanemita sódica, kanemita modificada com cobre e sílica mesoporosa SBA-16. Os principais aspectos da investigação consistem em:

- a) estudar a substituição isomórfica de silício por cobre na rede da kanemita através das técnicas de ressonância magnética nuclear e espectroscopia fotoeletrônica de raios X.
- b) aplicar os híbridos lamelares na sorção de metais e corantes em soluções aquosas e ajustar os dados aos modelos linear e não linear de Langmuir, Freundlich e Temkin.
- c) estudar a capacidade de carregamento e a cinética de liberação suportada de fármacos usando os híbridos mesoporosos.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e solventes

Os reagentes utilizados nas sínteses das matrizes de kanemitas lamelares foram, basicamente, hidróxido de sódio (F. Maia, 97%), silicato de sódio (Vetec), nitrato de cobre hidratado (Vetec) e álcool etílico (Synth, 98%). Para a síntese das sílicas mesoporosas SBA-16 foram usados tetraetilortossilicato (TEOS) (Aldrich), álcool etílico (Synth, 98%), álcool n-butanol (Vetec, P.A) ácido clorídrico (Synth, 38%) e o direcionador copolímero plurônico F-127 (Sigma). As moléculas orgânicas utilizadas no processo de funcionalização foram: 3-iodopropiltrimetoxissilano (Aldrich, 99%), dietil iminodiacetato (Aldrich, 99%), benzidina (Aldrich, 99%), etilenodiamina (Aldrich, 98%) e dimetilsulfóxido (Vetec). Os fármacos utilizados no estudo de liberação foram amoxicilina (Sigma-Aldrich) e omeprazol (Sigma-Aldrich).

3.2. Síntese de Na-kanemita

Para a síntese da kanemita sódica (Na-kanemita), foi usada uma suspensão formada por silicato de sódio (20,0 g em 150 cm³ de água) e hidróxido de sódio (0,8 g em 50 cm³ de água) dispersos em 200 cm³ de álcool etílico. Esta suspensão foi agitada em um béquer de Teflon durante 24 h em banho de gelo. O gel formado foi transferido para uma cápsula de porcelana e, posteriormente, foi colocado numa estufa para o tratamento térmico por 15 dias a 373 K. Após este tratamento, o gel foi calcinado a uma temperatura de 700 K. Em seguida, o produto foi vertido em água desionizada e agitado por 3 h e em seguida foi separado por filtração. O composto obtido foi seco em estufa durante 24 h a 393 K¹³⁸.

3.3. Síntese de Cu-kanemita

A síntese do silicato lamelar Cu-kanemita se deu através da substituição isomórfica de silício por cobre, com razões molares Si/Cu= 50, 100 e 200. Em uma síntese típica preparou-se uma suspensão formada por 20,0 g de silicato de sódio, 0,80 g de hidróxido de sódio e 0,80 a 0,20 g de nitrato de cobre dispersos em 200 cm³ de álcool etílico. Esta síntese foi realizada de maneira semelhante à kanemita sódica sob as mesmas condições de temperatura e tempo.

3.4. Síntese da sílica mesoporosa SBA-16

As sílicas mesoporosas SBA-16 foram obtidas usando sistemas do tipo copolímero F127/TEOS/H₂O, F127/TEOS/Etanol/H₂O e F127/TEOS/Butanol/H₂O em meio ácido. As sílicas resultantes foram denominadas SBA-16A, SBA-16B e SBA-16C, respectivamente. Em uma síntese típica, 3,0 g do direcionador (copolímero F127) foram dissolvidos em uma solução composta por 144 g da água destilada e 5,94 g do ácido clorídrico concentrado. Após 20 a 30 min, 9,0 g do co-direcionador (n-butanol ou etanol) foram adicionados a fim de conseguir uma relação 1:3 de F127/álcool no sistema ternário. Após 1 h da agitação, 14,2 g de TEOS foram adicionados à solução a 318 K e a mistura foi agitada por mais 24 h. A mistura foi transferida para uma autoclave e colocada na estufa para o tratamento hidrotérmico por 5 dias a 378 K. Após o tratamento hidrotérmico, o sólido precipitado foi isolado por filtração e seco por 12 h a 373 K. O direcionador foi removido por calcinação a 823 K sob ar por 5 h¹³⁹.

3.5. Intercalações de moléculas orgânicas nas kanemitas

No presente trabalho foram intercaladas as moléculas de dimetilsulfóxido (DMSO) e etilenodiamina (EN), nas matrizes Na-kanemita e Cu-kanemita (Si/Cu=100), respectivamente.

3.5.1. Intercalação de dimetilsulfóxido no silicato Na-kanemita

A intercalação de DMSO [$\text{CH}_3\text{-(S=O)-CH}_3$] na matriz Na-kanemita foi realizada da seguinte forma: 1,50 g de Na-kanemita foram suspensos em 60 cm³ de DMSO em um balão de três bocas de 250 cm³ sob agitação mecânica, refluxo e atmosfera de nitrogênio por 72 h a 343 K. Após este período o material foi separado por filtração, em seguida lavado várias vezes com dioxano e água desionizada para remover o excesso de DMSO remanescente e depois o produto foi seco por 8 h a 353 K em linha de vácuo¹⁴⁰⁻¹⁴². O produto resultante foi denominado de Na-KN-DMSO, como mostrado na Figura 15.

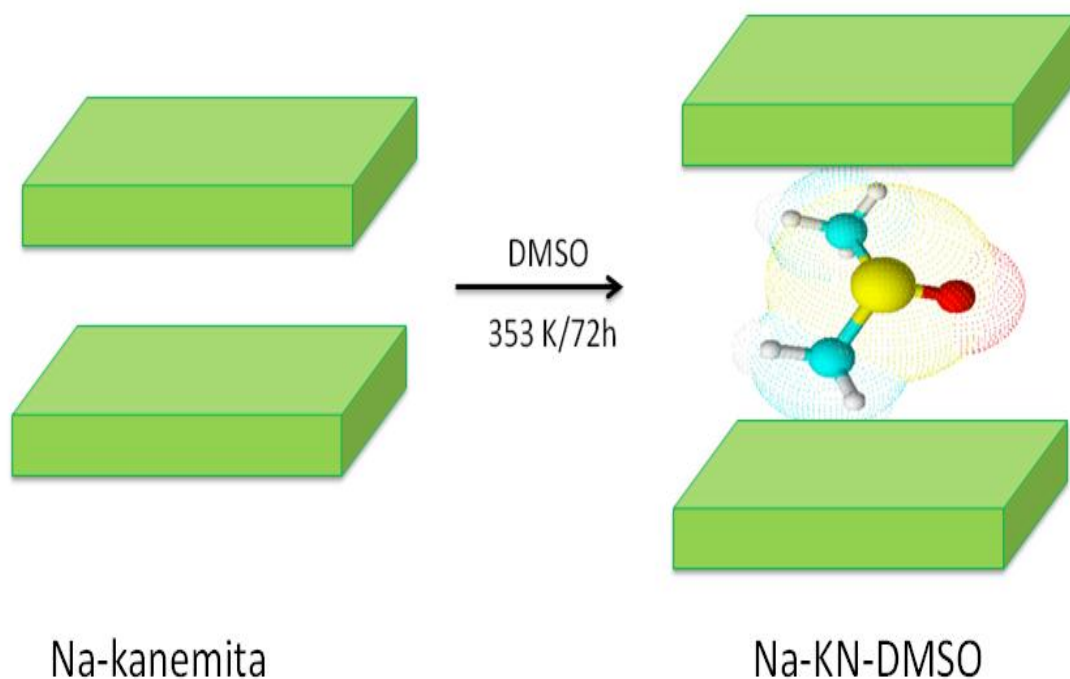


Figura 15. Representação esquemática da intercalação de DMSO no silicato Na-kanemita.

3.5.2. Intercalação de etilenodiamina nos silicatos Na-kanemita e Cu-kanemita

A molécula de etilenodiamina (EN) $[H_2N-CH_2CH_2-NH_2]$ foi intercalada nos silicatos Na-kanemita e Cu-kanemita para formar os híbridos lamelares Na-KN-EN e Cu-KN-EN, respectivamente. Então 1,50 g de Na-kanemita ou Cu-kanemita foram suspensos em 60 cm³ de EN em um balão de três bocas de 250 cm³ sob agitação mecânica, refluxo e atmosfera de nitrogênio por 72 h a 343 K. Após este período o material foi separado por filtração, em seguida lavado várias vezes com álcool etílico e água desionizada para remover o excesso de EN remanescente e depois o produto foi seco por 8 h a 353 K em linha de vácuo. Uma representação

esquemática da intercalação de EN nos silicatos Na-kanemita e Cu-kanemita é mostrada na Figura 16.

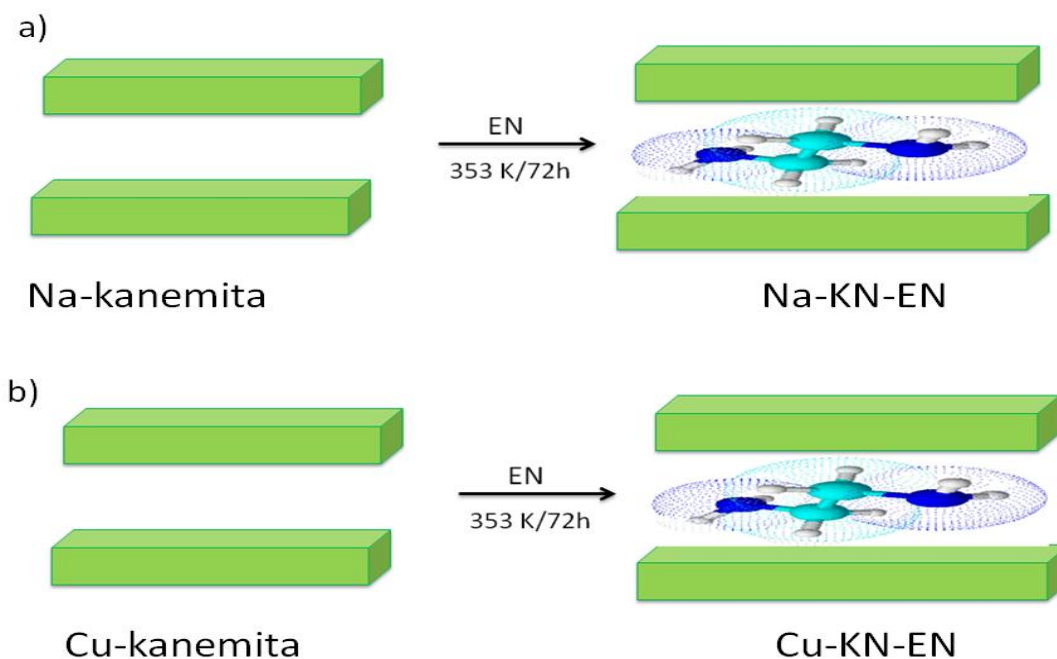


Figura 16. Representação esquemática da intercalação de EN nos silicatos Na-kanemita (a) e Cu-kanemita (b).

3.6. Funcionalização química das sílicas mesoporosas

O método de funcionalização usado neste trabalho foi a pós-síntese que consiste no ancoramento de moléculas orgânicas na superfície dos materiais. Nessa primeira etapa de organofuncionalização das sílicas SBA-16 foi realizada através do ancoramento do precursor sililante 3-iodopropiltrimetoxissilano (IPTMS). Dessa forma, o agente é enxertado na superfície externa e no interior dos poros através da condensação dos grupos alcóxido do silano com os grupos silanóis dispersos na superfície da sílica. Então em uma síntese foi utilizada certa quantidade de sílica SBA-16 suspenso em tolueno seco sob agitação mecânica, refluxo e atmosfera de

nitrogênio, mantendo uma razão molar de sílica/silano 1:3 por 72 h a 353 K. O sólido obtido foi filtrado, lavado com etanol e água desionizada, e secos em linha de vácuo por 24 h, como mostra a Figura 17.

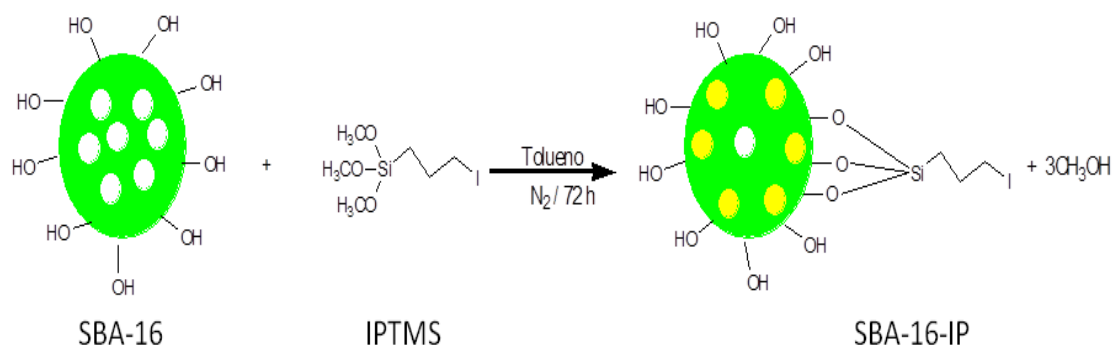


Figura 17. Incorporação do precursor 3-IPMTS nas estruturas das sílicas SBA-16.

3.6.1. Reação das sílicas SBA-16-IP com dietil iminodiacetato

A funcionalização das sílicas com dietil iminodiacetato (DEIDA) foi realizada pela reação dessa molécula com sílica SBA-16-IP. Nessa síntese, certa quantidade de SBA-16-IP foi suspensa em tolueno seco com agitação mecânica e em seguida adicionou-se a esta mistura dietil iminodiacetato e manteve-se o sistema sob refluxo em atmosfera de nitrogênio por 72 h na temperatura de 353 K. O sólido obtido (SBA-16-IPD) foi filtrado, lavado com etanol e água desionizada e seco em linha de vácuo por 24 h, como mostra a Figura 18.

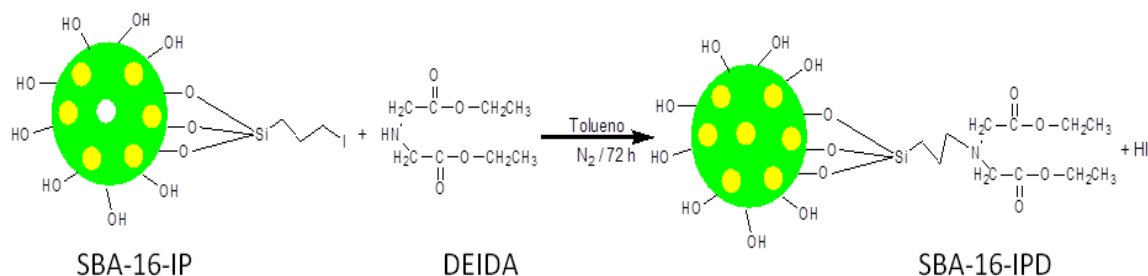


Figura 18. Incorporação da molécula de dietil iminodiacetato na estrutura da sílica SBA-16-IP.

3.6.2. Reação das sílicas SBA-16-IPD com benzidina

Esta etapa consiste na reação da sílica SBA-16-IPD com o reagente benzidina. Em uma síntese típica, 1,50 g de SBA-16-IPD é suspenso em tolueno seco num balão de três bocas de 250 cm³, este sistema é mantido sob agitação mecânica, refluxo e atmosfera de nitrogênio. Em seguida adiciona a este sistema o reagente benzidina e mantém a suspensão a 353 K por um período de 72 h. O produto formado (SBA-16-IPDB) foi separado por filtração e em seguida é lavado várias vezes com etanol e água desionizada e seco em linha de vácuo por 24 h, como mostra a Figura 19.

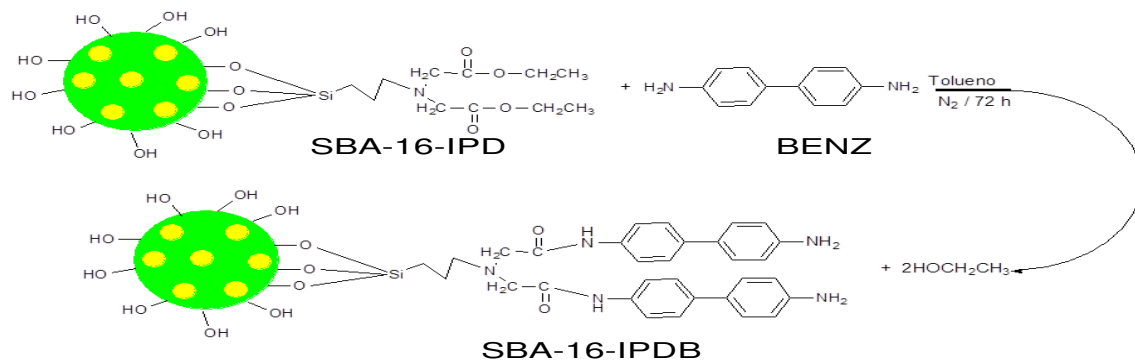


Figura 19. Incorporação da molécula de benzidina na estrutura da sílica SBA-16-IPD.

3.7. Sorção

3.7.1. Metal

A sorção dos metais bário, cobalto e cobre em meio aquoso foi realizada através do método de batelada¹⁴³. Para este estudo foi usado 10,0 cm³ das soluções de metais com concentrações variando de 7,0x10⁻⁴ a 2,0x10⁻² mol dm⁻³ em contato com cerca de 10 mg das matrizes Na-KN-DMSO e/ou Na-KN-EN. Essas soluções permaneceram sob agitação em um banho termostatizado a 298 ± 1 K por um período de tempo pré-determinado pelo estudo cinético de cada metal, como mostrado no apêndice A. A quantidade de metais sorvidos pelas kanemitas foi quantificada através da espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES).

3.7.2 Corante

As isotermas de sorção dos corantes verde brilhante e azul reativo 15 em meio aquoso foram obtidas pelo método de batelada. Para a realização desse estudo foi utilizado 10,0 cm³ de soluções com concentrações na faixa de 8,0x10⁻⁶ a 8,0x10⁻⁴ mol dm⁻³. Estas soluções permaneceram sob agitação em um banho termostatizado a 298 ± 1 K por 2 h em contato com cerca de 10 mg do material Cu-KN-EN. A quantidade de corante sorvido foi determinada usando espectrofotômetro MultiSpec-1501 com absorção na região do UV-Vis, em 625 nm para o verde brilhante e 675 nm para o azul reativo. As estruturas moleculares dos corantes verde brilhante e azul reativo-15 estão representadas na Figura 20.

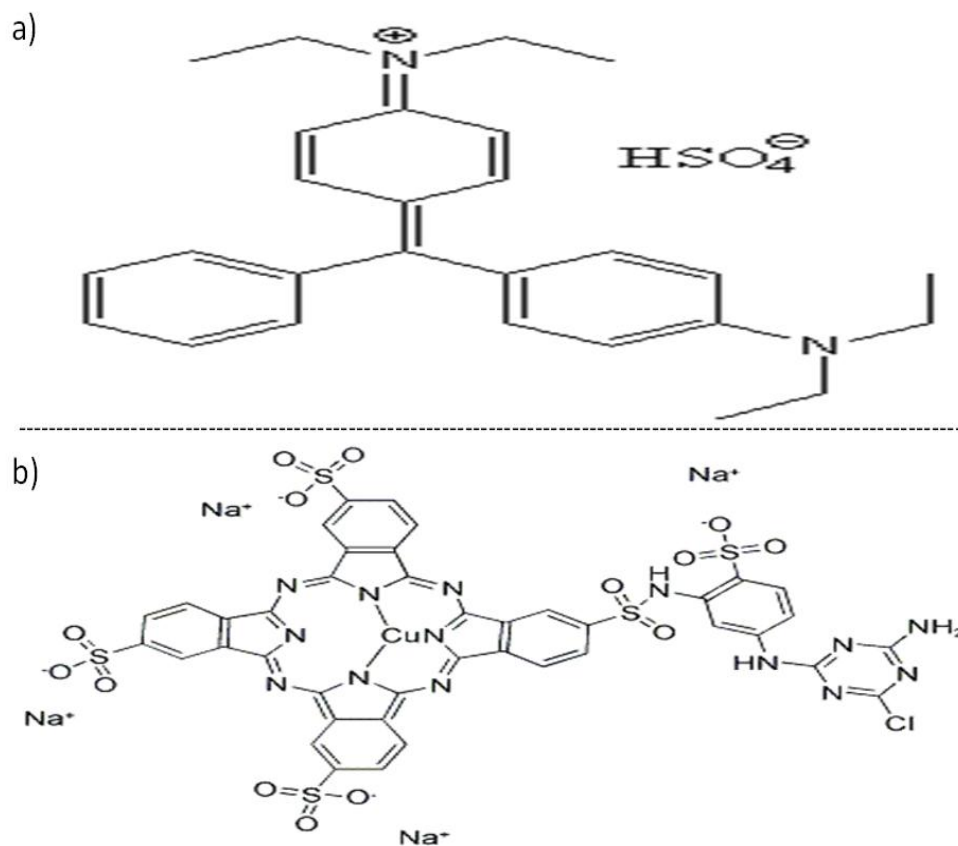


Figura 20. Representação das estruturas dos corantes verde brilhante (a) e azul reativo-15 (b).

3.8. Processo de carregamento e liberação de fármaco

Neste estudo foram utilizados os fármacos amoxicilina e omeprazol, as sílicas puras e funcionalizadas foram usadas como sistema de entrega de droga (DDS, Drug Delivery System). A figura 21 mostra a fórmula estrutural dos fármacos amoxicilina e omeprazol.

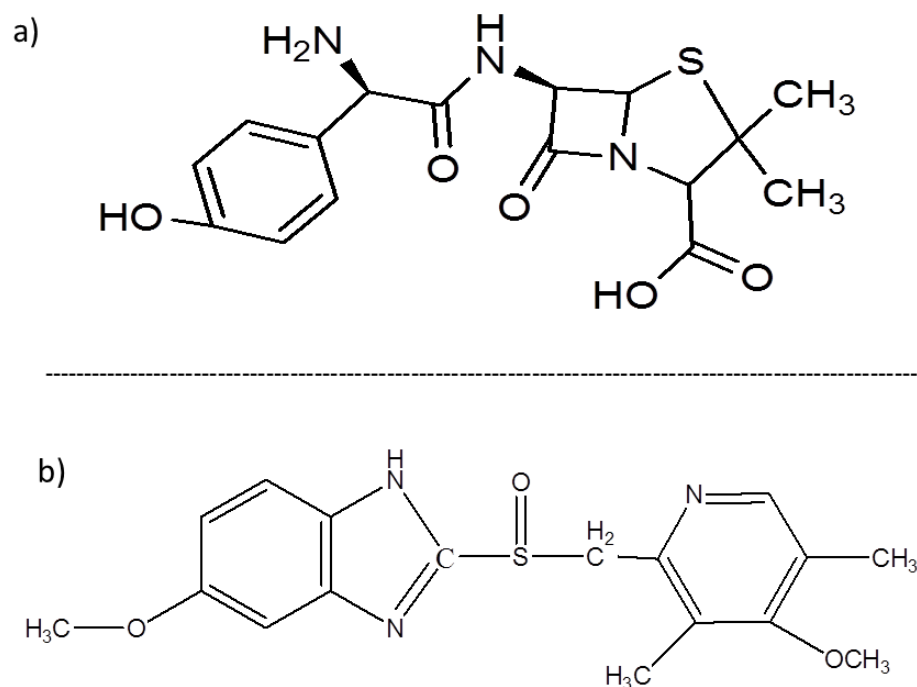


Figura 21. Representação das estruturas dos fármacos amoxicilina (a) e omeprazol (b).

3.8.1. Procedimento de carregamento

O processo de carregamento dos fármacos nas sílicas foi realizado de acordo com a sua solubilidade. Dessa forma, o carregamento de amoxicilina se deu através do método passivo, ou seja, por meio de sorção⁷⁶. Então, para este procedimento foram utilizados aproximadamente 300 mg de sílica funcionalização e não funcionalizada, que por sua vez foram dispersos em 40,0 cm³ de solução de amoxicilina em meio aquoso com concentração de 4000 mg dm⁻³. Esse sistema permaneceu por 24 h sob agitação de 200 rpm a 298 ± 1 K, após este período, a sílica carregada com amoxicilina foi separada por filtração e seca em linha de vácuo por 8 h a 323 K. A percentagem do carregamento foi analisada através da espectroscopia de UV-Vis¹⁴⁴ usando o espectrômetro MultiSpec-1501 Shimadzu e

determinada pela equação 1. Já no caso do omeprazol foi utilizado o método por deposição de solvente⁷⁴. Então, aproximadamente 300 mg de omeprazol foram dissolvidos em 50,0 cm³ de acetona, em seguida 300 mg de sílica foi adicionado a esta solução, de modo que razão fármaco/sílica fosse 1:1. Esta mistura permaneceu sob agitação por 12 h e após este tempo, deixou-se o solvente acetona evaporar. Após a evaporação total do solvente, o produto fármaco/sílica foi lavado com 100 cm³ de água desionizada para remover o omeprazol que por sua vez não teria sido adsorvido nos poros da sílica e/ou interagido com os grupos funcionais pendentes na superfície da sílica. Dessa forma, o sobrenadante resultante da lavagem foi analisado usando a espectroscopia de UV-Vis através do espectrômetro MultiSpec-1501 Shimadzu e determinada pela equação 1. Portanto a quantidade de omeprazol carregado na sílica é obtida através da diferença entre a quantidade removida e a quantidade usada na preparação da solução.

$$\%m = \frac{m_1 - \frac{50}{v} CV}{m_1 + m_2 - \frac{50}{v} CV} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

sendo m_1 a massa inicial do fármaco; m_2 a massa de sílica usada; v o volume de alíquota retirada sobrenadante; C a concentração do sobrenadante diluído para 50,0 cm³ e V o volume de solução de fármaco usada para fazer o carregamento.

3.8.2. Procedimento de liberação

O procedimento usado para o estudo da liberação suportada de fármaco foi realizado da seguinte maneira: as sílicas carregadas com fármacos foram utilizadas em forma de pastilhas (13 mm x 3 mm), as quais foram formadas pela prensagem

de aproximadamente 200 mg de sílica/fármaco através de pressão uniaxial de 4,0 MPa. Em seguida a pastilha foi imersa em duas espécies de fluidos: a) fluido gástrico simulado (SGF, pH 1,2) e b) fluido intestinal simulado (SIF, pH 7,4). A primeira etapa da liberação foi realizada no fluido SGF, neste caso, a pastilha é imersa em 40,0 cm³ de SGF por um período de 4 h sob agitação numa temperatura de 309 K. Em seguida a pastilha é retirada deste fluido e seca com papel toalha e esta mesma pastilha é imersa em 40,0 cm³ do fluido SIF por um período de 100 h, também sob agitação e a 309 K. Neste estudo são retiradas alíquotas de 5,0 cm³ do fluido em intervalos de tempo pré-determinados e imediatamente outros 5,0 cm³ de fluido eram adicionados para repor o volume retirado. A concentração de amoxicilina liberada nos fluidos foi analisada em um espectrofotômetro UV-VIS nos comprimentos de onda 229 nm para SGF e 246 nm para SIF e determinada pela equação 2. No caso do fármaco omeprazol as amostras foram analisadas nos comprimentos de onda de 283 nm para o fluido SGF e 295 nm para o fluido SIF e também determinada pela equação 2.

$$C_{t-corr} = C_t + \frac{v}{V} \sum_0^{t-1} C_t \quad (Equação 2)$$

sendo C_{t-corr} a concentração corrigida, ou seja, a concentração real liberada no tempo t, C_t a concentração medida no espectrômetro que foi liberada no tempo t, v o volume da alíquota retirada do fluido e V o volume total do fluido usado para fazer o estudo de liberação e que neste trabalho em particular foi 40,0 cm³.

a) Preparação do fluido gástrico simulado (SGF, pH 1,2)

O fluido SGF é obtido através da preparação de uma solução aquosa de HCl. Para isto, certa quantidade de HCl concentrado é adicionado gota a gota em 950 cm³ de água desionizada até atingir o pH 1,2.

b) Preparação do fluido intestinal simulado (SIF, PH 7,4)

O fluido SIF foi obtido através da dissolução de 0,20g de KCl, 8,0 g de NaCl, 1,44 g de Na₂HPO₄ e 0,24 g de KH₂PO₄ em 950 cm³ de água desionizada, o pH foi ajustado em 7,4 adicionando solução de HCl e/ou NaOH.

3.9. Técnicas de caracterização

3.9.1. Difratometria de raios X

Através do fenômeno da difração de raios X, é possível estudar materiais a nível atômico, descobrindo e estudando sua estrutura. O uso de raios X na caracterização dos materiais depende essencialmente de sua interação com a matéria através dos elétrons que compõem os átomos e moléculas. Os raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir esses raios é fazendo com que um elétron de alta energia, gerado no cátodo do tubo catódico colida com um alvo metálico (ânodo). Quando esse elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na

forma de um fóton de raios-X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas¹⁴⁵.

A técnica de difratometria de raios X é muito importante para a caracterização dos materiais lamelares, pois é possível determinar as posições relativas dos átomos existentes na rede cristalina de um sólido, e também permite determinar a distância interplanar do material¹⁴⁶. No caso dos materiais lamelares, através da difração é possível acompanhar a variação da distância basal, a qual é determinada pelo plano de difração (001), então quando o material sofre alguma reação tais como, troca iônica, intercalação ou modificação química. Então, a partir dos dados de difração e usando a lei de Bragg (Equação 3) pode-se determinar o espaçamento entre os planos α da rede do cristal, considerando-se esse plano de reflexão 001. A distância d pode ser calculada quando o ângulo θ for determinado experimentalmente¹⁴⁷. A formação dos picos de difração se deve justamente à lei de Bragg quando vista em nível de planos cristalinos¹⁴⁸.

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equação 3})$$

Os difratogramas de raios X do presente trabalho foram obtidos em um difratômetro Shimadzu modelo XRD 7000 do Instituto de Química da Unicamp, com 2θ variando de 1,4 a 55°, com fonte de Cu- $k\alpha$ ($\alpha=1,542$ nm) e voltagem/corrente padrão (40 kV/30 mA).

3.9.2. Espalhamento de raios X a baixo ângulo

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) do inglês (small angle X-ray scattering) utilizando a luz sincrotron tem chamado muito atenção dos pesquisadores, pois esta técnica possibilita estudar estruturas na escala

de 1 a 500 nm¹⁴⁹. O espalhamento de raios X a baixo ângulo é um processo de espalhamento elástico que ocorre quando o feixe de raios X atravessa a amostra e interage com os elétrons do material. A radiação reemitida pelos elétrons de cada átomo é espalhada isotopicamente e as ondas espalhadas interferem umas com as outras e se cancelando totalmente em algumas direções^{150,151}. Todo processo de espalhamento é caracterizado pela lei de reciprocidade que fornece uma relação inversa entre o tamanho da partícula e o ângulo de espalhamento 2θ , como mostrado na Figura 22. O termo *baixo ângulo* refere-se, à caracterização das estruturas com dimensões da ordem de algumas centenas de nanômetros^{151,152}.

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo fornece informações estruturais sobre inhomogeneidades de densidade eletrônica com dimensões características de dez a algumas centenas de nanômetros. Exemplos de tais inhomogeneidades são poros de um sólido, nanocristais de uma matriz amorfa, micelas e vesículas em solução^{150,153}.

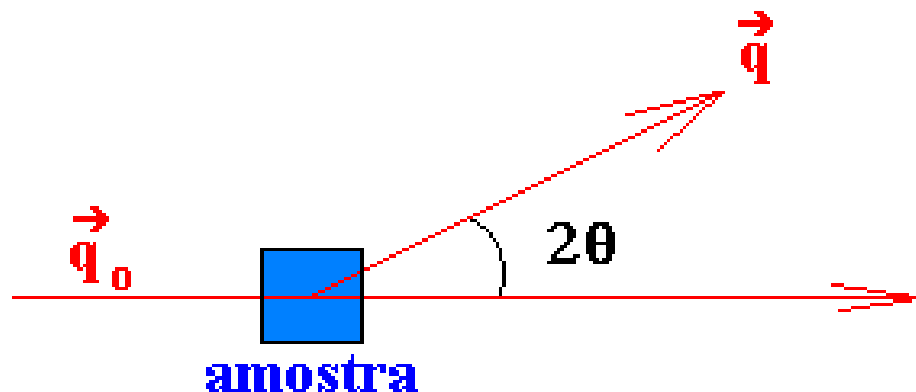


Figura 22. Representação esquemática da geometria de transmissão para o espalhamento de raios X, sendo 2θ o ângulo de espalhamento, $\mathbf{q}_0$ o vetor da onda incidente e $\mathbf{q}$ o vetor de espalhamento ($q = 4\pi \sin\theta/\lambda$).

As análises de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) através da linha D11A-SAXS com as seguintes características: fonte: ímã defletor D11A (4°), $s_y = 0,14$ mm; comprimento de onda, $\lambda = 1,488$ nm; monocromador: cristal de silício cortado assimetricamente e com curvatura elástica (111); ângulo assimétrico: 11 graus, modo condensador; faixa de energia: 6-12 keV (0,1 a 0,22 nm); resolução em energia: $(E/D E)$: 5×10^3 , 7,7 keV; detector: detectores de raios X sensíveis a posição uni e bidimensionais à gás, placas de imagem e monitores de cintilação.

3.9.3. Sorção/dessorção de nitrogênio

As isotermas de sorção/dessorção de nitrogênio permite obter informações sobre a área superficial específica, diâmetro médio de poro, volume de poro e distribuição do tamanho dos poros de sólidos. Os valores desses parâmetros podem afetar propriedades tais como, atividade catalítica, capacidade de sorção, permeabilidade¹⁵⁴.

A área superficial específica é geralmente determinada pelo método de Brunauer Emmett e Teller (BET). Através da equação de BET com pressão relativa na faixa entre 0,05 - 0,3 é determinada a capacidade de sorção de gás da monocamada. Dessa forma, sabendo o valor da capacidade da monocamada (N_m), então a área superficial específica (S_{BET}) é obtida usando a seguinte equação: $S = N_m L \sigma$, em que L é a constante de Avogadro e σ é a área da secção transversal, ou seja, a área média ocupada por cada molécula de uma monocamada totalmente preenchida.

A equação de BET é aplicável para análise da área de superfície de materiais não porosos e mesoporosos, mas não se aplica em caso de sorventes microporosos.

No caso do volume total dos poros pode ser obtido através da conversão da quantidade de gás sorvido após a primeira etapa do preenchimento dos poros, assumindo que a densidade do sorvato é igual à densidade aparente do líquido, é a chamada regra Gurvich. A porosidade é definida como a razão do volume de poros vazios e ocupados pelo sólido. Se existe uma geometria cilíndrica de poro pode ser assumida, então o diâmetro médio dos poros de um material poroso pode ser calculado através da seguinte relação: $D_{4V/S} = 4V_p / (S_{total} - S_{ext})$, sendo S_{total} a área total de superfície, S_{ext} é área de superfície externa, a qual pode ser determinada pela aplicação, por exemplo, comparando a região da pressão relativa acima da etapa de condensação dos poros.

O método mais comum para a determinação do diâmetro médio de poros, volume e distribuição de tamanho dos poros é o modelo BJH (Barret-Joyner-Halenda). Este método envolve uma complexa teoria e uma série de equações, sendo assim, é considerado que os poros possuem geometria cilíndrica e são fechados em uma das extremidades. Então, a distribuição de tamanho de poros é determinada usando o ramo de dessorção da isoterma, pois para um mesmo volume de gás, a pressão relativa nesse ramo é menor, resultando em um menor valor de energia livre do sistema. Logo, a isoterma de dessorção descreve a estabilidade termodinâmica mais próxima da realidade do sistema¹⁵⁴⁻¹⁵⁷.

Além dos dados de área superficial, volume e diâmetro de poro obtido através da sorção/dessorção de nitrogênio, outro aspecto importante é a forma da histerese da isoterma, uma vez que existe e é amplamente aceita a correlação entre a forma do laço ou ramo da histerese e a textura do material como, por exemplo, distribuição de tamanho de poro, a geometria dos poros e conectividade entre eles. Uma classificação empírica sobre o formato do laço/ramo/ciclo da histerese foi dada pela IUPAC¹⁵⁸, que se baseia numa classificação anterior dada por Boer¹⁵⁹.

De acordo com a classificação IUPAC, a histerese do tipo H1 é frequentemente associada com materiais porosos que consistem em poros bem definidos do tipo canais cilíndrico ou aglomerados compactos de esferas uniforme. A histerese do tipo H2 é atribuído a materiais que apresentam muitas vezes distribuição de tamanho de poro desordenado e forma do poro não bem definido. A histerese do tipo H3 não exibem ponto de saturação nem mesmo em alta pressão P/P_0 , este tipo de histerese são observados com os materiais não rígidos e agregados de partículas semelhantes à placa que dão origem à fenda em forma de poros. A histerese do tipo H4 é também muitas vezes associada com poros na forma de fenda, mas agora incluindo poros na região de microporos. A Figura 20 mostra Os tipos de histerese de acordo com a classificação da IUPAC¹⁵⁸ são mostrados na Figura 23.

As análises de área superficial, volume e diâmetro de poro foram obtidos utilizando o equipamento *NOVA 4200e* do Instituto de Química da Unicamp, através das isotermas de sorção/dessorção de nitrogênio a 77 K, sendo que as amostras foram secas a 523 K antes da análise.

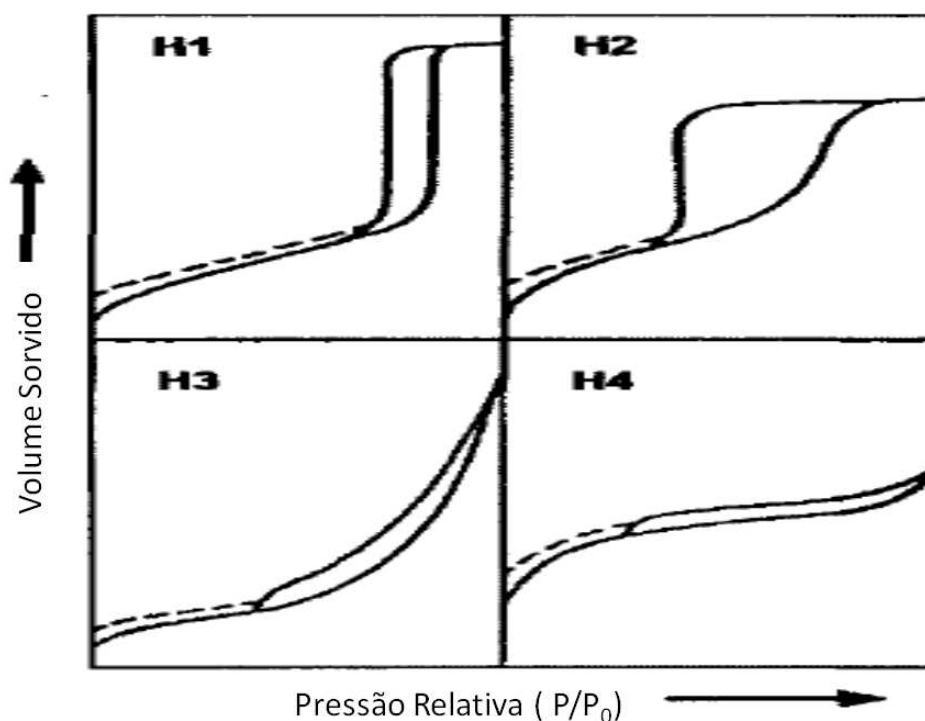


Figura 23. Classificação IUPAC dos tipos de histerese.

3.9.4. Microscopias eletrônicas de varredura e transmissão

A microscopia eletrônica de varredura apresenta excelente profundidade de foco e dessa forma permite a análise com grandes aumentos de superfícies irregulares como, por exemplo, superfícies com fraturas. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) se tornou uma técnica imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida¹⁶⁰.

A imagem eletrônica de varredura formada se dá através da incidência de um feixe de elétrons na amostra, sob condições de vácuo. Então, a interação do feixe de elétrons com os átomos da amostra terá como consequência, em função da presença do potencial atômico e nuclear da amostra, este elétron sofrerá modificação na sua velocidade inicial. Esta variação da velocidade pode ser somente na direção ou pode ocorrer tanto na direção quanto no módulo de magnitude. As interações nas

quais ocorre a mudança na trajetória do elétron, sem que ocorra variação na sua energia cinética são chamadas de interações elásticas. Já as interações em que há transferência de energia do elétron primário para os átomos da amostra são chamadas de interações inelásticas. Dessa forma, a incidência de um feixe de elétrons na amostra promove a emissão de elétrons secundários, espalhamento inelástico, os quais são responsáveis por modular a quantidade de luz dos raios catódicos na tela, formando assim a imagem. Os elétrons espalhados elasticamente podem ser úteis para se obter informações de contraste da imagem, determinada pela diferença entre a composição da superfície^{161,162}.

As imagens de MEV foram obtidas no microscópio Jeol JSM-6360 LV do Instituto de Química da Unicamp, as amostras foram preparadas depositando uma pequena quantidade do material a ser analisado sobre uma fita de carbono dupla face, a qual ficava sobre um suporte de ouro e metalizadas com uma camada fina de ouro por 400 s.

Dentre as técnicas atuais, a mais poderosa para a observação direta de estruturas, formando imagens a níveis atômicos é a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Essa microscopia permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase.

A imagem da microscopia eletrônica de transmissão é formada da seguinte maneira: um feixe de elétrons é produzido e acelerado no canhão eletrônico, então esse feixe de elétrons sofre a primeira focalização na saída do canhão também chamado de “crossover” do canhão. Em seguida o feixe passa por duas lentes magnéticas, as quais são ajustadas para iluminar a amostra. Ainda neste trecho existe uma abertura do diafragma que controla a coerência, intensidade e paralelismo do feixe. A este conjunto que conduz os elétrons do canhão até amostra

dá-se o nome de sistema de iluminação. Então, um conjunto de lentes magnéticas objetivas captura o feixe espalhado que atravessou a amostra, principalmente na direção central ou direta, e essas lentes objetivas tem a função de formar uma imagem nítida e ampliada sob uma tela fosforescente. Além da imagem formada, também através do MET pode-se obter padrão de difração¹⁶³.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas através do microscópio JEOL JEM 2100 ARP do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). As amostras foram preparadas da seguinte forma: uma pequena quantidade de amostra foi dispersa em isopropanol sob um banho em um ultrassom sonificado, após esta etapa, uma gota desta dispersão é adicionada dentro de uma grade de cobre revestida com uma película de carbono e em seguida é feita a medida no microscópio JEOL JEM 2100 ARP, operando a 200 kV.

3.9.5. Espectroscopia na região do infravermelho

As técnicas espectroscópicas estudam a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as transições vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de micro-ondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo. A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção de maior utilidade para a análise de grupos funcionais de estruturas está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} . A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é necessário que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. O momento de dipolo é determinado pela magnitude da

diferença de carga e a distância entre dois centros de carga. Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção na região do infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais.

A espectroscopia na região do infravermelho torna-se uma técnica muito importante para a avaliação qualitativa do material, e no caso das estruturas inorgânicas lamelares exhibe características que propiciam o acompanhamento vibracional através do aparecimento de bandas típicas. Por exemplo, na região interlamelar ocorre a interação das espécies convidadas com os sítios ativos presentes na superfície do sólido, sendo possível acompanhar por infravermelho esses efeitos que afetam a estrutura original¹⁶⁴. No entanto é possível obter espectros com mais rapidez e de alta relação sinal-ruído graças ao desenvolvimento de software e cálculos matemáticos, como por exemplo, a transformada de Fourier. Então, os equipamentos operam com interferômetros são chamados de FT-IR, que analisa um espectro inteiro no mesmo intervalo de tempo de que um aparelho convencional demoraria em analisar um simples elemento espectral. Teoricamente, um FT-IR pode varrer um espectro de 0 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 1 cm^{-1} , quatro mil vezes mais rápido do que um instrumento dispersivo, com a mesma relação sinal/ruído. Dessa forma, a substituição do monocromador por um interferômetro facilitou o trabalho nesse tipo de equipamento, e na prática, o espectro obtido é um interferograma, que após a transformada de Fourier, produz o espectro IV¹⁶⁵.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Bomem-Hartmann & Braun, modelo MB do Instituto de Química da

Unicamp, com transformada de Fourier, usando pastilhas de KBr com 1 % de amostra, resolução de 4 cm^{-1} , com 32 acumulações na região de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

3.9.6. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

A técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X, do inglês “X-ray photoelectron spectroscopy – XPS”, e também conhecida como espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA), consiste em incidir um feixe de raios X de alta energia sobre a amostra, promovendo a ejeção de elétrons dos orbitais mais internos. O efeito fotoelétrico é o princípio básico da técnica de XPS. O balanço de energia envolvido nas interações do feixe de radiação de raios X com a estrutura eletrônica da amostra promovem as transições observadas, resultando na ejeção do fotoelétron analisado. A posição exata de um pico fotoelétrico indica o estado químico do átomo emissor. As energias de ligação dos níveis do caroço dos átomos são afetadas pelo seu ambiente químico, estado de oxidação, sítios da rede, que provocam um deslocamento químico de 0,1 a 10 eV nas energias dos fotoelétrons. Esses deslocamentos químicos estão relacionados às variações na blindagem eletrostática sofrida pelos elétrons do caroço, quando os elétrons de valência do átomo de interesse são atraídos ou repelidos. No caso em que o mesmo elemento químico se apresente em dois estados químicos, a diferença entre as energias de ligação referente ao nível de vácuo é dada pela diferença entre as energias cinéticas^{165,166}.

O XPS é uma poderosa técnica espectroscópica de superfície, pois podem ser utilizado para todos os materiais sólidos, estáveis em alto vácuo, como metais, polímeros, cerâmicas, compósitos, semicondutores e amostras biológicas, na forma de lâminas, fibras, pó, partículas ou filmes¹⁶⁷.

Os espectros de XPS para os elementos oxigênio, silício e cobre, foram obtidos através do analisador esférico VSW HA-100 não monocromador no laboratório do Prof. Richard Landers (IFGW/Unicamp), usando radiação AlK α ($h\nu = 1486,6$ eV).

3.9.7. Ressonância magnética nuclear no estado sólido

A ressonância magnética nuclear como todas as formas de espectroscopia, trata da interação da radiação eletromagnética com a matéria. O que a diferencia da espectroscopia óptica são aspectos fundamentais, tais como: (a) a separação entre os níveis de energia, esta separação é o resultado da interação do momento magnético μ de um núcleo atômico com um campo magnético B_0 aplicado, sendo que neste caso, a interação é com a componente magnética da radiação eletromagnética em vez do componente elétrico.

O efeito de RMN ocorre para núcleos que possuem momentos magnéticos e angulares, μ e J , respectivamente. Nessa técnica produz espectros de alta resolução no caso de amostras em solução e espectros largos quando a amostra é sólida. O fato de que as amostras no estado sólido produzem espectros largos está relacionado à diminuição dos movimentos moleculares, e no caso de amostras em solução em sua grande maioria considera como zero as interações entre os dipolos nucleares. Então para amostra em solução, as constantes de acoplamento escalares são da ordem de hertz, enquanto para as amostras sólidas são da ordem de kHz, pois predomina as interações dipolares. No entanto graças ao desenvolvimento científico e tecnológico, atualmente é possível obter espectros de amostras sólidas com alta resolução através da combinação das técnicas tais como, rotação das amostras em torno do ângulo mágico (*Magic Angle Spinning* - MAS), polarização cruzada (*Cross Polarization* - CP) e desacoplamento (*Decoupling* - DEC)¹⁶⁸⁻¹⁷⁰.

Quase todos os elementos químicos têm ao menos um isótopo com um núcleo atômico que possui momento magnético μ , e quando este é colocado em um campo magnético externo, e a ele for aplicada uma excitação com frequência igual a sua frequência de precessão (V_o), tal núcleo é retirado de seu estado de equilíbrio. Após a retirada do campo, este núcleo tende a voltar ao seu estado fundamental de equilíbrio através dos processos de relaxação spin-rede (T_1) e relaxação spin-spin (T_2). A interação de um spin nuclear com um campo magnético B_0 resulta em $2I + 1$ níveis de energia com espaçamentos iguais de unidade $h^{169,171}$.

Os espectros de ressonância magnética no estado sólido dos núcleos de silício e carbono foram obtidos através de um espectrômetro Bruker 300 MHz Avance do Instituto de Química da Unicamp. No caso, do núcleo de carbono (^{13}C) foi utilizada a técnica de polarização cruzada (CP) combinada à técnica, MAS, rotação em torno do ângulo mágico usando uma sequência de pulso com tempo de contato de 4 ms, intervalo de pulso de 1 s e tempo de aquisição de 41 ms. Já para o núcleo de silício (^{29}Si) foi utilizado a técnica de desacoplamento de alta potência (HPDEC) usando intervalo de pulso de 60 s e tempo de aquisição de 30 ms.

3.9.8. Termogravimetria

Termogravimetria (TG) é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Os principais eventos envolvidos ou medidos através da termogravimetria são evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução e sorção e dessorção de gás. As medidas dessas variações são realizadas através de uma termobalança. Então, por exemplo, quando uma substância sólida qualquer é aquecida em atmosfera inerte, resulta inicialmente um aumento na movimentação

molecular, atômica ou iônica havendo assim mudanças na estrutura cristalina, devido à sinterização, fusão ou sublimação do material. No caso em que as interações intramoleculares forem mais fracas que as interações intermoleculares, a substância pode se decompor formando novos fragmentos moleculares e estes por sua vez podem volatilizar nas temperaturas alcançadas^{172,173}.

A derivada termogravimétrica (DTG) é um tratamento matemático que determina a primeira derivada da curva termogravimétrica, em função do tempo ou temperatura. Através da DTG é possível determinar e avaliar a estabilidade térmica dos materiais em relação a um aquecimento contínuo e controlado²³.

As curvas termogravimétrica foram obtidas usando o equipamento TA instruments do Instituto de Química da Unicamp, sob atmosfera de argônio, acoplado a uma termobalança modelo 1090 B, com rampa de aquecimento de 0,167 K s⁻¹. A faixa de temperatura variou de 323 a 1273 K, utilizando cerca de 10 mg de amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Kanemitas

4.1.1. Difratometria de raios X

A difração de raios X de pó das matrizes Na-kanemita e Cu-kanemita mostrou pequenas mudanças após a substituição isomórfica de silício por cobre na formação do silicato Cu-kanemita com razões molares Si/Cu 50, 100 e 200, como mostrados na Figura 24. Os parâmetros de célula unitária para os picos de reflexão do plano (d_{001}) para a kanemita sódica foi 0,93 nm e 1,03, 1,03 e 1,02 nm para Cu-kanemita com razões molares Si/Cu 50, 100, 200, respectivamente. De acordo com os difratogramas, observa-se que ocorreram pequenas mudanças nos valores dos parâmetros de célula unitária e o surgimento de dois novos picos de pequena intensidade entre $2\theta = 35$ e 40° , o que caracteriza um indício da ocorrência de cobre na rede dos sólidos lamelares Cu-kanemita.

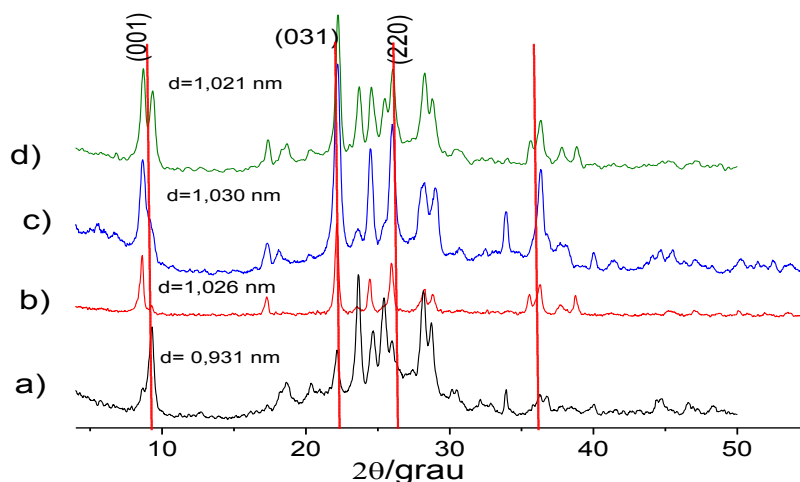


Figura 24. Difrátograma de raios X de Na-kanemita (a) e Cu-kanemita com razão molar Si/Cu 50 (b), 100 (c) e 200 (d).

Os difratogramas de Na-kanemita e Na-KN-DMSO são mostrados na Figura 25. O pico principal do plano de reflexão (001) praticamente desapareceu após a intercalação. O valor do parâmetro de célula unitária do pico (d_{001}) foi 1,02 nm, o que indica uma expansão do espaçamento basal, após a intercalação com DMSO.

Os difratogramas de Na-kanemita e Na-KN-EN são mostrados na Figura 26. O difratograma de Na-KN-EN apresentou uma fusão dos picos que vai da faixa de $2\theta = 17^\circ$ a 30° formando um único pico bem largo, o que se caracteriza como um material desidratado¹⁷⁴ e, também, a formação deste único pico indica que a cristalinidade diminuiu muito após a intercalação de EN.

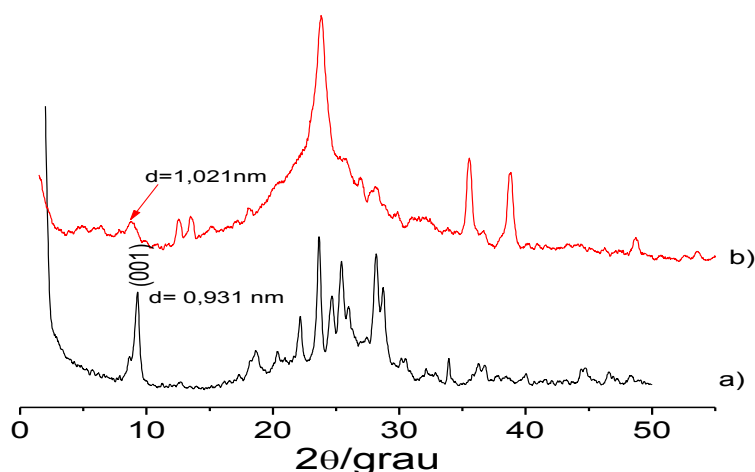


Figura 25. Difratograma de raios X de Na-kanemita (a) e Na-KN-DMSO (b).

Com relação à expansão do espaçamento basal, neste caso não foi observado, uma vez que o pico do plano de reflexão (001) permaneceu na mesma região de 2θ , no entanto, apresentou uma intensidade muito baixa. O fato de não haver mudança no espaçamento basal pode estar relacionado à maneira como a molécula de etilenodiamina foi acomodada entre as camadas do silicato e que dessa forma sugere uma acomodação paralela às camadas do silicato.

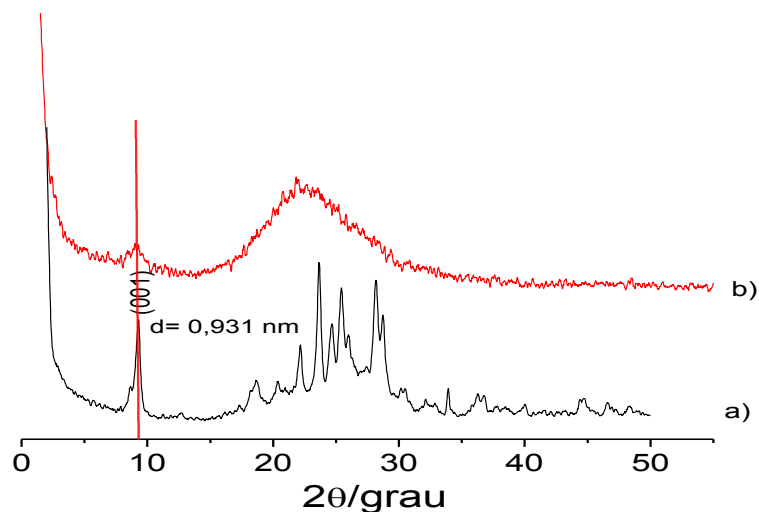


Figura 26. Difratoograma de raios X de Na-kanemita (a) e Na-KN-EN (b).

Os difratogramas de raios X dos materiais Cu-kanemita e Cu-KN-EN são mostrados na Figura 27. O produto Cu-KN-EN foi obtido através da intercalação de EN na matriz Cu-kanemita, cujo difratograma apresentou um pico largo na região de $2\theta = 17^\circ$ a 30° , indicando assim que o produto formado está desidratado e, conseqüentemente, houve uma diminuição de sua cristalinidade. Acontece que o espaçamento basal após a intercalação diminuiu em vez de aumentar. Existe a hipótese de que toda a água que ocupava o espaço interlamelar tenha sido removida durante o processo de intercalação e, além disso, as moléculas de EN se acomodaram de forma paralela às folhas do silicato. Outra hipótese é considerar que os íons de cobre hidratados presente no espaço interlamelar tenham sido complexados pela molécula de etilenodiamina através dos grupos amino e dessa forma levou a formação de uma segunda fase caracterizada pelo pico em $2\theta = 11^\circ$ com $d = 0,810 \text{ nm}$ e que neste caso não houve um aumento do espaçamento basal, considerando que este ombro em $2\theta = 8,67^\circ$ é referente ao pico do plano principal 001 e que após intercalação acarretou na diminuição da intensidade deste pico.

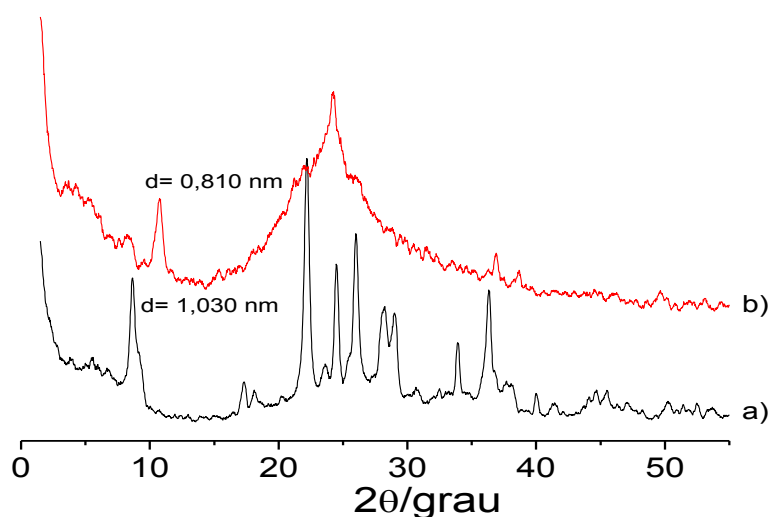


Figura 27. Difratograma de raios X de Cu-kanemita (a) e Cu-KN-EN (b).

4.1.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros dos silicatos Na-kanemita e Cu-kanemita são mostrados na Figura 28. De acordo com os espectros observa-se que os mesmos são praticamente idênticos, ou seja, apresentam as mesmas bandas tais como, na região de 3000 a 3600 cm^{-1} que são atribuídas aos estiramentos vibracionais dos grupos OH da água e silanóis. A banda mais larga em 3460 cm^{-1} sugere interações dos grupos OH com os íons de sódio no espaço interlamelar e a banda mais estreita em 3580 cm^{-1} é relativa aos grupos silanóis da superfície que interagem com as moléculas de água através de ligações de hidrogênio¹⁷⁵. A banda em 1640 cm^{-1} é referente à deformação angular da ligação OH de água. Já as bandas entre 1300 e 910 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si e às vibrações de estiramento das ligações Si-O terminais¹³⁹. As bandas em 790 e 670 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento simétrico da ligação Si-O-Si¹⁷⁶. A banda abaixo de 460 cm^{-1} está relacionada às vibrações de reflexão da ligação Si-O⁻ e ou das vibrações do estiramento Na-O⁻.⁴²

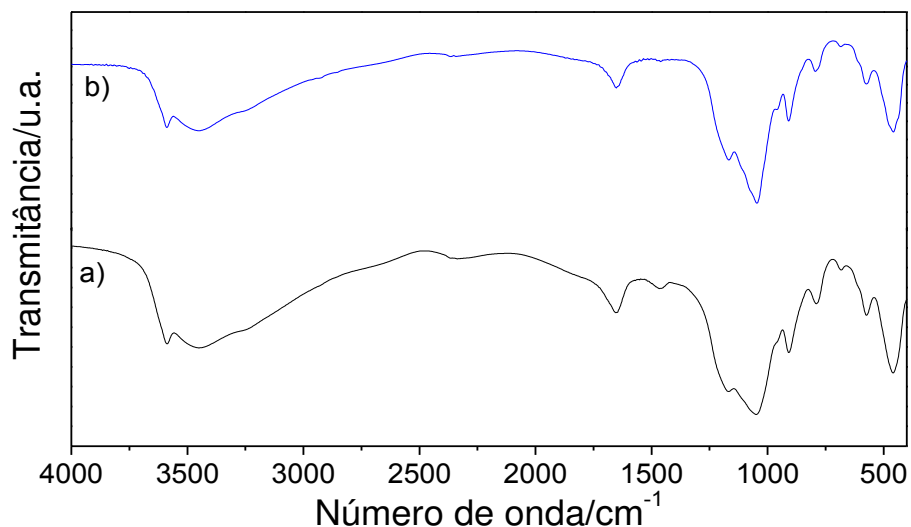


Figura 28. Espectros de absorção no infravermelho para Na-kanemita (a) e Cu-kanemita (b).

Os espectros de Na-kanemita e kanemita sódica intercalada com dimetilsulfóxido e etilenodiamina são mostrados na Figura 29. Os espectros apresentam além das bandas características da rede inorgânica como anteriormente relatadas, também as bandas em 2860 e 2956 cm^{-1} , as quais são referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos C-H das moléculas de DMSO e EN. Outra boa evidência da intercalação das moléculas de DMSO e EN é o desaparecimento da banda estreita em 3580 cm^{-1} que é relativa aos grupos silanóis da superfície, como mostra o espectro da Figura 29a. O desaparecimento desta banda após a intercalação sugere uma interação química entre as moléculas intercalantes com os grupos OH da superfície da kanemita.

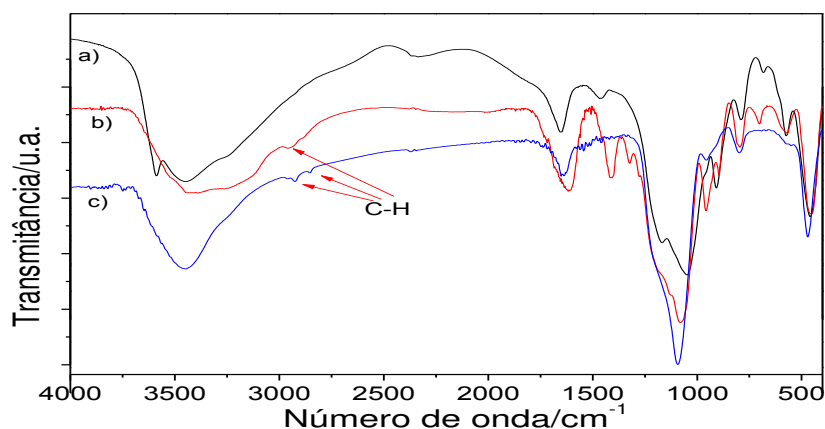


Figura 29. Espectros de absorção no infravermelho para Na-kanemita (a), Na-KN-DMSO (b) e Na-KN-EN (c).

Os espectros dos materiais Cu-kanemita e Cu-KN-EN são mostrados na Figura 30. Observa-se que o espectro do silicato Cu-kanemita é semelhante ao espectro de Na-kanemita. Dessa forma, não foi possível observar a mudança do espectro pela presença de cobre através da espectroscopia vibracional. Mas, por outro lado, a intercalação de EN foi observada através dos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos C-H em 2956 e 2860 cm⁻¹ e também através do desaparecimento da banda estreita em 3580 cm⁻¹.

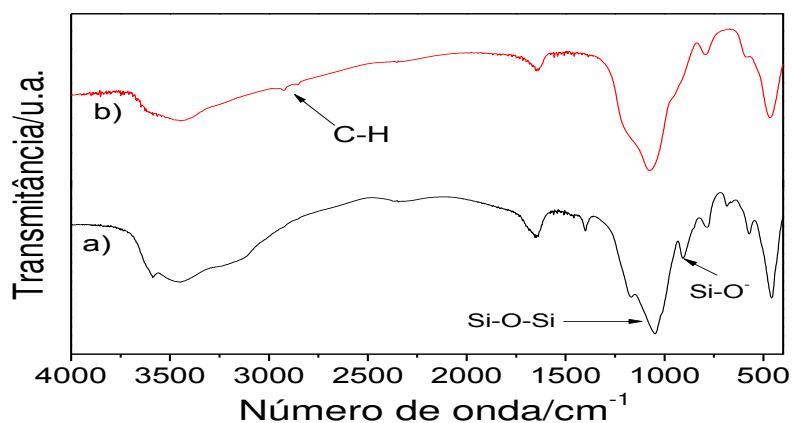


Figura 30. Espectros de absorção no infravermelho para Cu-kanemita (a) e Cu-KN-EN (b).

4.1.3. Ressonância magnética nuclear

Silício

A ressonância magnética nuclear do núcleo de silício no estado sólido permite diferenciar os átomos de silício presentes nas estruturas de acordo com suas vizinhanças e, desta maneira, contribui significativamente para o entendimento da distribuição dos grupos orgânicos nas superfícies dos materiais e para confirmá-la a imobilização pela identificação dos átomos ligados a carbono.

Os espectros de Na-kanemita e Cu-kanemita para as relações Si/Cu = 50, 100 e 200 são mostrados na Figura 31, os quais foram obtidos usando a técnica CP/MAS.

O espectro do silicato Na-kanemita mostrado na Figura 31a, apresenta apenas um pico, o qual é atribuído a espécie Q^3 $[Si(OSi)_3OH]$ com deslocamento químico em -101 ppm. Esse único pico isolado é devido ao fato de que a kanemita sódica consiste de folhas simples composta apenas por tetraedros de SiO_4 . Por outro lado, os espectros dos silicatos derivados de Cu-kanemita apresentaram dois picos, mostrados na Figura 31b, c, d, sendo que o pico com deslocamento químico em -101 ppm pertence a espécie Q^3 e o segundo pico surge após a substituição isomórfica de átomos de silício por átomos de cobre. Este novo pico apresenta um deslocamento químico entre -104 a -110 ppm, que é típico dos grupos siloxanos $[Si(OSi)_4]$, ou seja da espécie Q^4 .

A substituição isomórfica de átomos de silício da rede do silicato kanemita por um metal leva à formação de uma nova espécie na estrutura inorgânica da kanemita, como já observado anteriormente^{177,178}. Por exemplo, a kanemita dopada com alumínio apresentou um pico em -88 ppm, o qual foi atribuído a espécie Q^2 designada por $\underline{Si}(OAl)(OSi)_2(OH)$ ¹⁷⁸. Dessa forma, podemos, especular a seguinte

situação em que o cobre se ligou da seguinte maneira $(\text{SiO})_3\text{SiOCu}(\text{OH})$ e, conseqüentemente, levaria a uma diminuição no deslocamento químico do sinal de silício. Esta hipótese pode ser aceita, uma vez que já existe trabalho semi-empírico para a ressonância de silício, como já reportado¹⁷⁹. Os autores fizeram uma simulação em que substituíam o grupo silanol $[\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}]$ pelo elemento sódio para formar o grupo $(\text{Si}(\text{OSi})_3\text{ONa})$ e dessa forma levaria uma diminuição no deslocamento químico de 3,5 ppm. Portanto, o surgimento do pico em -110 ppm para os sólidos Cu-kanemita com razões molares Si/Cu 100 e 50 e em -104 ppm para o sólido Cu-kanemita com razão 200 é uma evidência muito boa de que de fato houve a substituição de átomos de silício na rede da kanemita por átomos de cobre. Outra característica também bem evidente é que quando o teor de cobre é maior no sólido lamelar, houve uma diminuição do pico da espécie Q^3 e, subsequentemente, um aumento da intensidade do pico Q^4 como mostra a Figura 31d. O espectro do sólido Cu-kanemita com razão molar Si/Cu= 200 apresentou além dos picos referentes às espécies Q^3 e Q^4 também um pico de pequena intensidade em -95 ppm que pode ser atribuído a espécie Q^2 $[\text{Si}(\text{OCu})(\text{OSi})_2(\text{OH})]$.

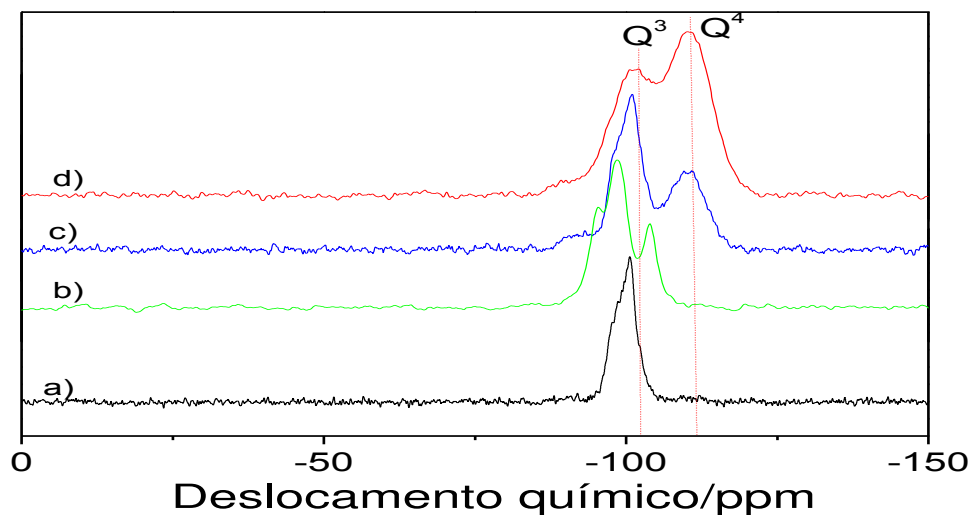


Figura 31. Espectros de RMN de ^{29}Si (CP/MAS) dos silicatos Na-kanemita (a) e Cu-kanemita com razão molar Si/Cu = 200 (b), 100 (c) e 50 (d).

Sódio

Os espectros do núcleo de sódio (^{23}Na) foram obtidos utilizando a técnica de desacoplamento de alta potência (HPDEC). Essa técnica foi aplicada porque as interações dipolares entre íons de sódio e prótons podem seriamente diminuir a resolução dos espectros de ^{23}Na , quando os mesmos são obtidos usando a polarização cruzada (CP), como já demonstrado¹⁸⁰. A interação dipolar entre íons de sódio e prótons é fortemente dependente da distância sódio-próton, dessa forma, esta característica proporciona informação muito útil sobre a estrutura dos silicatos lamelares hidratados e que por sua vez pode ser usado para estabelecer a conectividade entre prótons e íons sódio no espaço interlamelar¹⁸¹. Dessa forma, a ressonância desse núcleo irá proporcionar algumas informações sobre o processo de substituição isomórfica realizado nas kanemitas, uma vez que ocorrerá uma variação na coordenação dos íons sódio durante os processos de substituição de silício por cobre e, além disso, ocorrerão mudanças no processo de hidratação, pois esses novos materiais apresentaram além dos íons sódio hidratados também íons cobre hidratados¹⁸¹.

Os espectros de ^{23}Na dos silicatos Na-kanemita e Cu-kanemita são mostrados na Figura 32. Observa-se que o aumento do teor de cobre nas amostras de kanemita, promoveu uma diminuição na intensidade do pico principal com deslocamento químico em -0.50 ppm. O espectro da kanemita pura mostrado na Figura 32a apresenta dois picos em sítios distintos (S^1 e S^2), sendo que o pico principal (S^1) apresenta um deslocamento químico em -0,50 ppm e o pico de menor intensidade (S^2) em -6,5 ppm. Esse resultado é semelhante ao obtido com a kanemita¹⁸⁰. No caso do espectro do silicato Cu-kanemita com razão molar Si/Cu igual a 50, mostrado na Figura 32d observa-se três picos em sítios, ou seja, S^1 , S^2 e S^3 . De acordo com os espectros, pode-se dizer que a substituição isomórfica de

alguns átomos de silício por átomos de cobre provocou a migração parcial dos átomos de sódio do sítio (S^1) da kanemita, conforme mostra a Figura 32a, para os sítios S^2 e S^3 , sendo que o sítio S^3 foi observado apenas no silicato Cu-kanemita para a razão $Si/Cu = 50$. Esta mudança nos espectros das kanemitas vem provar o processo de substituição isomórfica, uma vez que após a substituição isomórfica, gera um excesso de cargas negativas na superfície. Esse excesso de cargas negativas gerado, devido à substituição de Si^{4+} por Cu^{2+} forma assim estruturas catiônicas. Então para contrabalancear a menor carga do cobre em relação ao silício, os íons sódio se movem do espaço interlamelar para contrabalancear a carga nos canais da rede^{182,183}.

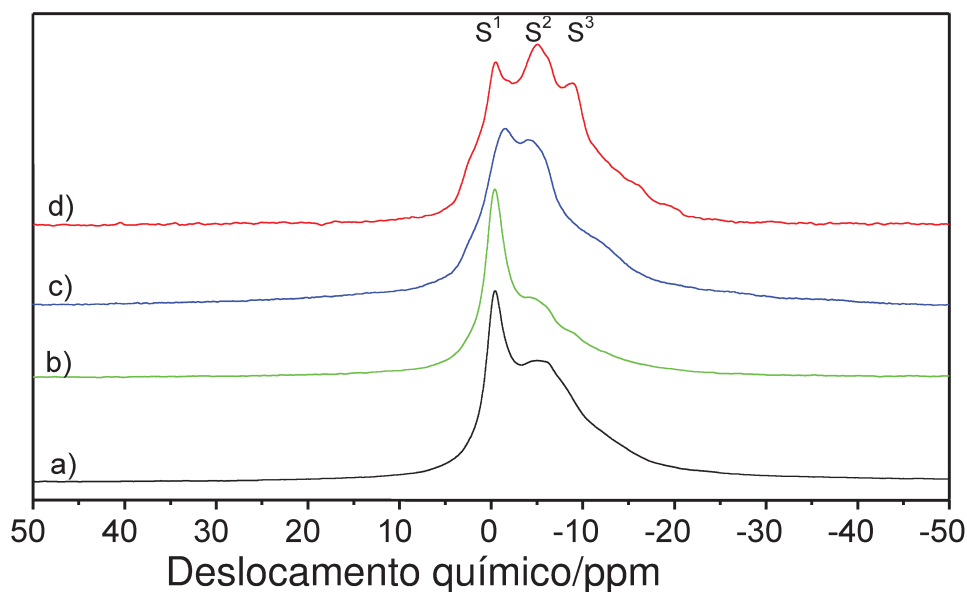


Figura 32. Espectros de RMN de ^{23}Na (HPDEC) dos silicatos Na-kanemita (a) e Cu-kanemita com razão molar $Si/Cu = 200$ (b), 100 (c) e 50 (d).

Carbono

Os espectros do núcleo de carbono (^{13}C) no estado sólido para os materiais lamelares Na-KN-DMSO foram obtidos usando a técnica CP/MAS, como mostra a Figura 33. Já o espectro do silicato Na-KN-EN foi obtido usando a técnica HPDEC, como mostra a Figura 34. Os espectros apresentaram picos bem definidos e boa relação sinal-ruído, o que permite atribuir os sinais dos espectros às cadeias carbônicas intercaladas nos sólidos lamelares.

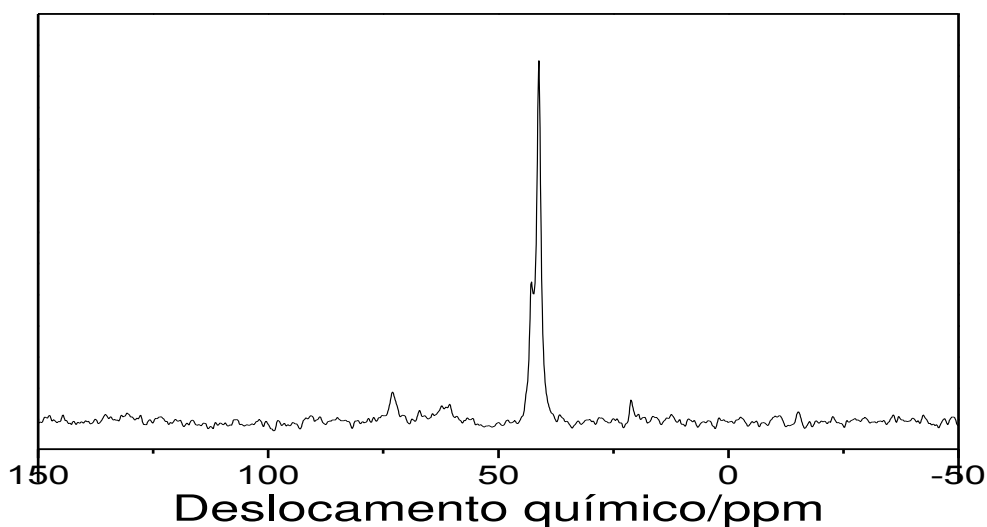


Figura 33. Espectros de RMN de ^{13}C (CPMAS) do sólido Na-KN-DMSO.

O espectro da kanemita sódica com DMSO intercalado mostrado na Figura 33 apresentou um pico estreito e intenso com deslocamento químico em 41,2 ppm. Esse sinal é atribuído ao grupo metil da molécula de dimetilsulfóxido. Os dois picos de pequena intensidade com deslocamentos químicos em 20,0 e 73,0 ppm, respectivamente, podem ser atribuídos aos carbonos do solvente dioxano remanescente, o qual foi usado para lavar o material.

No caso do espectro da kanemita sódica com EN intercalado mostrado na Figura 34 só foi possível obter sinal através da técnica HPDEC, e de acordo com o espectro, o sinal em 42,8 ppm é referente aos carbonos equivalentes do grupo etileno da molécula de etilenodiamina.

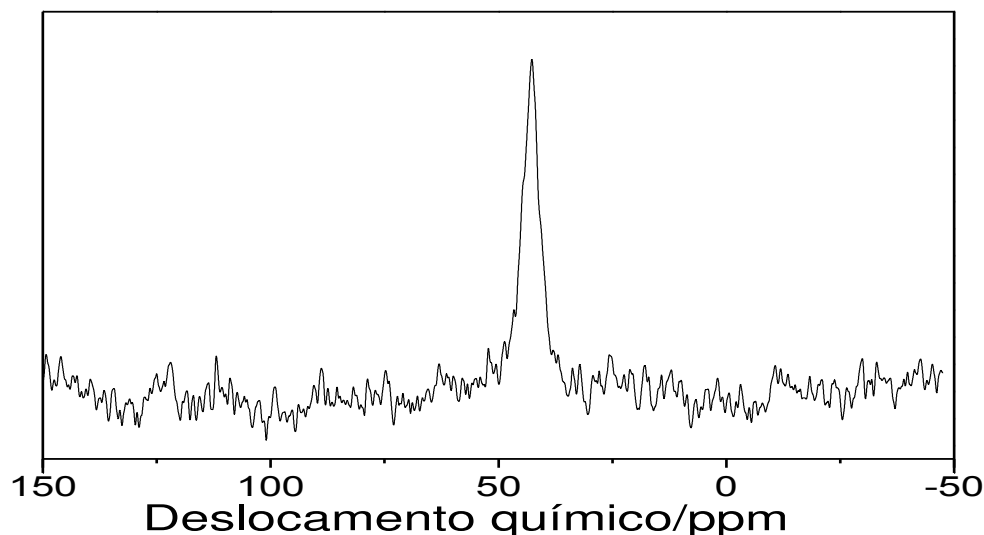


Figura 34. Espectros de RMN de ^{13}C (HPDEC) do sólido Na-KN-EN.

4.1.4. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

XPS de oxigênio

Os espectros de XPS para o elemento oxigênio da linha espectral 1s dos materiais Na-kanemita e Cu-kanemita são mostrados na Figura 35. Considerando que os silicatos lamelares hidratados que têm fórmula geral $\text{Na}_2\text{O} \cdot (4-22)\text{SiO}_2 \cdot (5-10)\text{H}_2\text{O}$, é esperado mais de um pico. Por outro lado, as energias de ligação para o (O 1s) são muito próximas, e, conseqüentemente, a sobreposição dos picos, logo uma maneira de visualizar todos os picos é conseguido através de um tratamento

matemático, ou seja, a deconvolução. De acordo com os espectros observa-se mudança significativa nos valores das energias de ligação em função da composição dos materiais. O pico próximo a 536 eV para ambos os espectros corresponde à transição Auger $KL_1L_{2,3}$ do sódio¹⁸⁴.

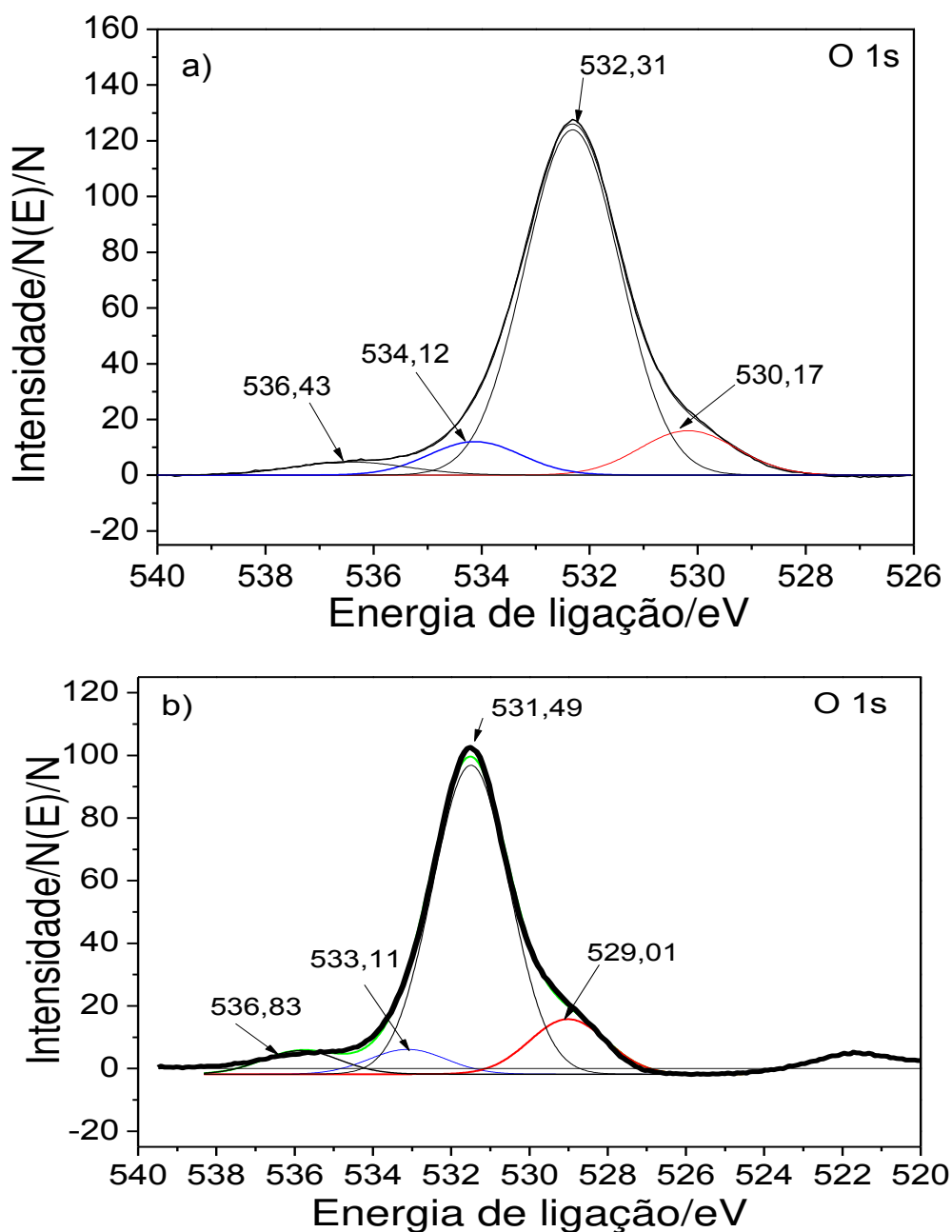


Figura 35. Espectros de XPS do O 1s para Na-kanemita (a) e Cu-kanemita (b).

O pico com a menor energia de ligação é atribuído ao oxigênio que não forma ponte, ou seja, o oxigênio localizado na superfície da folha do silicato e que pode ser representado da seguinte forma ($\text{Si-O}^-/\text{Na}^+$) e ($\text{Si-O}^-/\text{Cu}^{2+}$) como mostra os espectros das Figuras 35a, b, respectivamente. Outra mudança significativa é observada para a energia de ligação do oxigênio em ponte, representado por (Si-O-Si)¹⁸⁵ e (Si-O-Cu) que ocorreram em 532,3 eV para Na-kanemita e 531,5 para Cu-kanemita. O pico em 534,1 eV para Na-kanemita e 533,1 eV para Cu-kanemita pode ser atribuído ao grupo ($\alpha\text{-SiO}_2$)¹⁸⁶. No presente o átomo α é representado por sódio e cobre, respectivamente.

Portanto, pode-se dizer que a substituição isomórfica de átomos de silício por átomos de cobre levou uma diminuição nas energias de ligação tanto dos oxigênios de ponte e, também, daqueles que não formam pontes. Além disso, outro dado muito interessante é o aparecimento do pico em torno de 536 eV da transição Auger $\text{KL}_1\text{L}_{2,3}$ do sódio no espectro do material Cu-kanemita, pois isto indica que nem todos os íons de sódio localizado no espaço interlamelar foi substituído por íons cobre. A diminuição da energia de ligação do oxigênio de ponte indica a substituição de átomo de silício por cobre na formação da folha do silicato.

XPS de silício

Os espectros de XPS de silício para Na-kanemita e Cu-kanemita são mostrados na Figura 36.

A substituição de alguns átomos de silício por átomos de cobre provocou uma pequena diminuição na energia de ligação do Si 2p. De fato a substituição de alguns átomos de silício por metais divalente ou trivalente causa uma diminuição na energia dessa ligação¹⁸⁴.

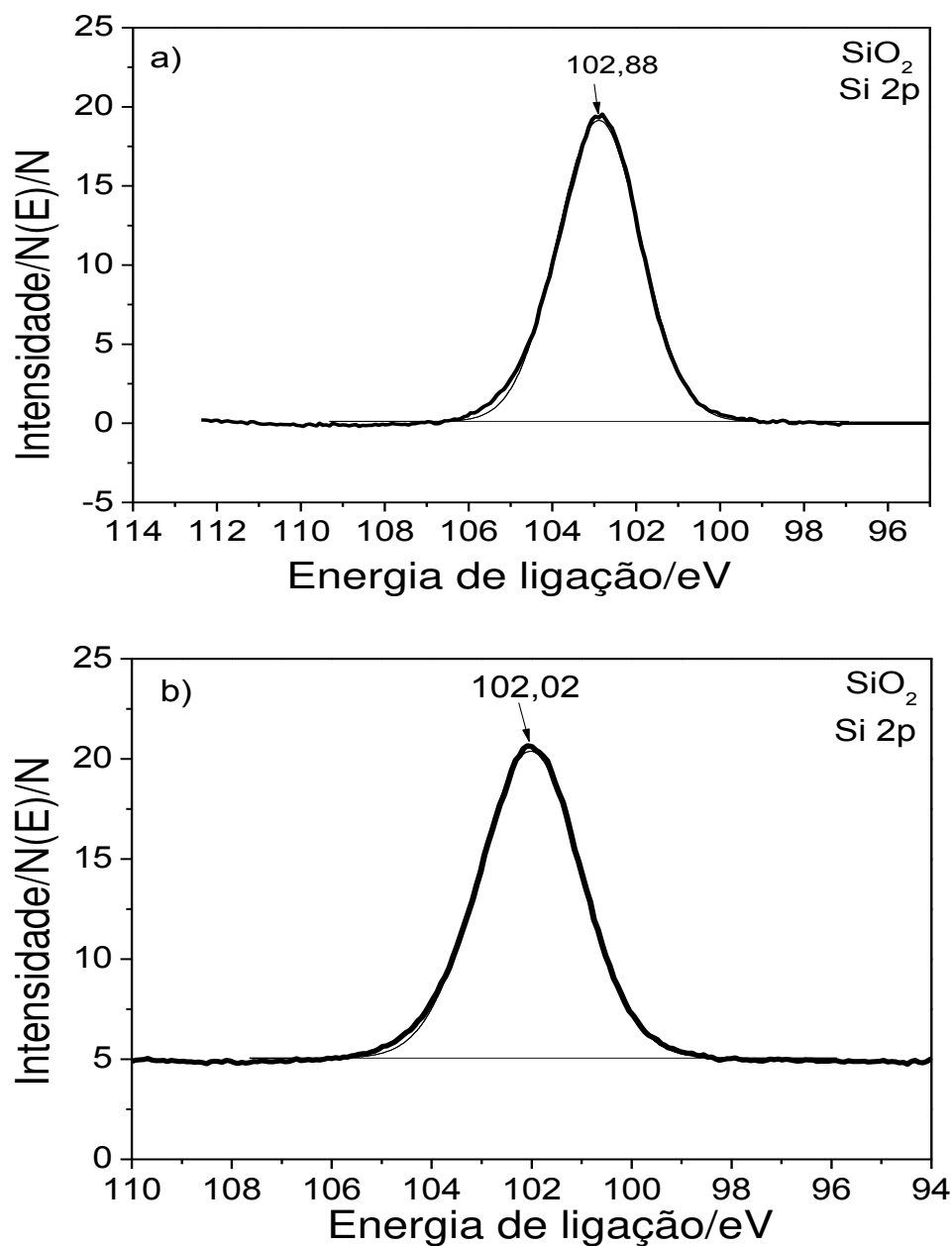


Figura 36. Espectros de XPS do Si 2p para Na-kanemita (a) e Cu-kanemita (b).

Além da diminuição do valor de energia de ligação, outra evidência que indica a inserção de cobre na rede da kanemita é a diminuição da área do pico, a qual está diretamente relacionada à razão atômica. A Na-kanemita apresentou uma área de 47,6 e Cu-kanemita a área foi apenas 35,9. Esta mudança na energia de

ligação indica também que houve um aumento na razão que diz respeito ao número de átomos de silício ligados a átomos de oxigênio que não forma ponte (SiO^-) em relação aos átomos de silício ligado a oxigênio de ponte (Si-O-Si)¹⁸⁷.

XPS de cobre

Os espectros de cobre dos materiais Cu-kanemita e Cu-kanemita-ácido são mostrados na Figura 37.

O material Cu-kanemita-ácido foi obtido da seguinte forma: 500 mg do silicato Cu-kanemita foram suspensos em 40,0 cm³ de uma solução de ácido clorídrico 1,0 mol dm⁻³. Esta mistura permaneceu sob agitação por 72 h e após este período foi separado por centrifugação e em seguida foi lavado com água desionizada até pH 7,0. O objetivo de fazer o tratamento ácido foi para remover os possíveis íons de cobre e sódio hidratados que por sua vez estivessem localizados no espaçamento interlamelar. Dessa forma, garantir que de fato ocorreu a substituição isomórfica de átomos de silício por átomos de cobre na formação das folhas deste silicato. Os espectros apresentaram dois picos característicos do duplete de transição spin-órbita do Cu 2p para ambos os materiais. O pico em torno de 931 eV é designado a linha principal do Cu 2p_{3/2}, e o pico na região de 951 eV é referente à linha do Cu 2p_{1/2}.^{185,189} Os espectros apresentam perfis semelhante ao de um espectro de CuO ou Cu₂O cristalino¹⁸⁸.

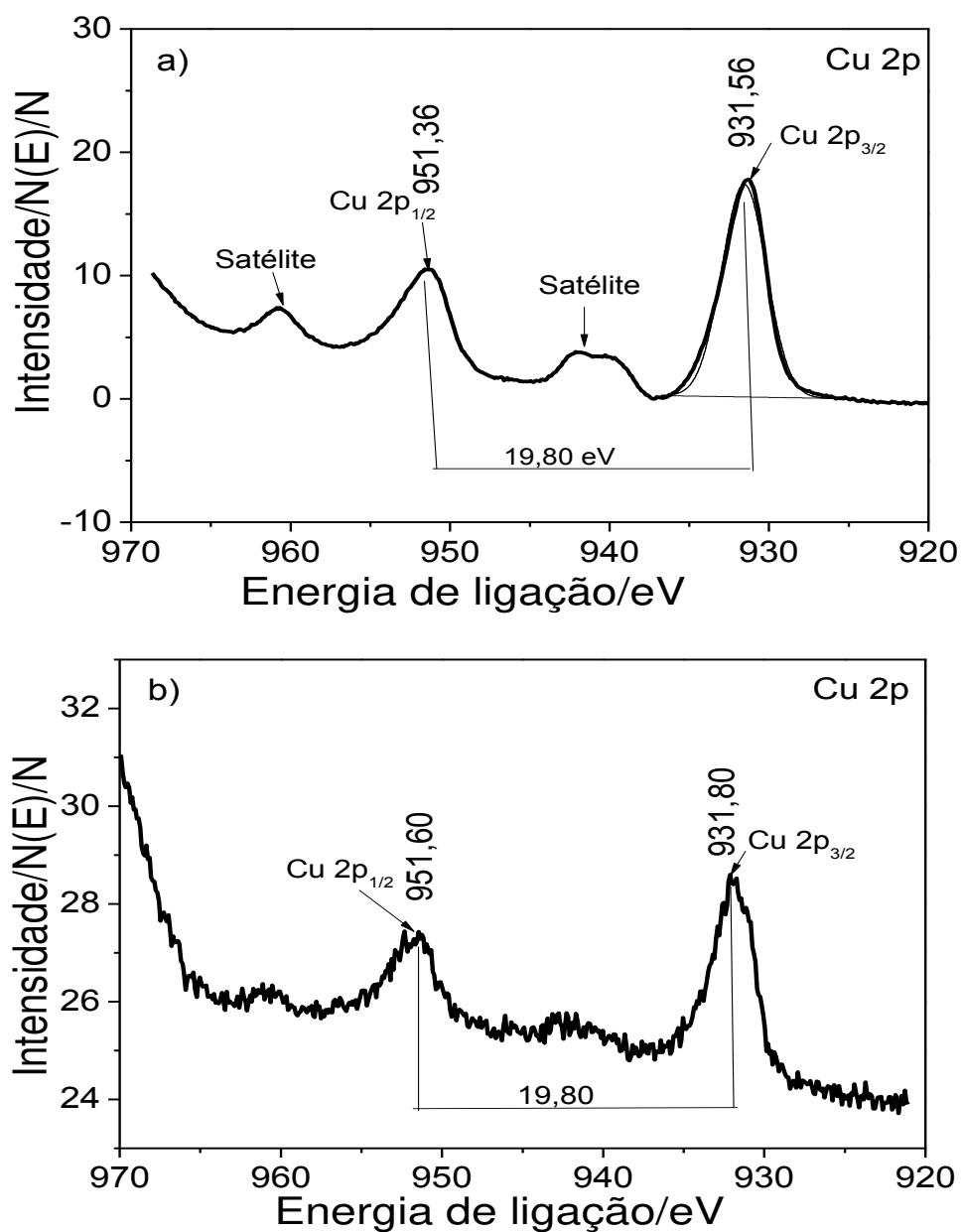


Figura 37. Espectros de XPS do Cu 2p para Cu-kanemita (a) e Cu-kanemita ácida (b).

Para o espectro de Cu-kanemita, como mostrado na Figura 37a, é observado dois picos satélites, um bem largo na região de 942 eV e o segundo em torno de 960 eV. A ausência dos picos satélites no espectro do material Cu-kanemita ácido,

Figura 37b, pode ser explicado pela remoção dos íons cobre com o tratamento ácido, uma vez que os picos satélites ocorrem quando o conteúdo de Cu^{2+} na amostra está em grande quantidade^{189,190}. Dessa forma o espectro de Cu 2p confirmou a presença de cobre na formação das folhas deste silicato e também confirmou a presença de íons cobre no espaço interlamelar através da ausência dos picos satélites.

4.1.5. Microscopia eletrônica de varredura

As medidas realizadas com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram de fundamental importância neste trabalho para que pudesse acompanhar a morfologia das partículas dos materiais, a fim de se obter uma melhor compreensão da distribuição e do formato médio das partículas nas matrizes sintetizadas. As micrografias dos silicatos kanemita sódica e Cu-kanemita são mostradas na Figura 38.

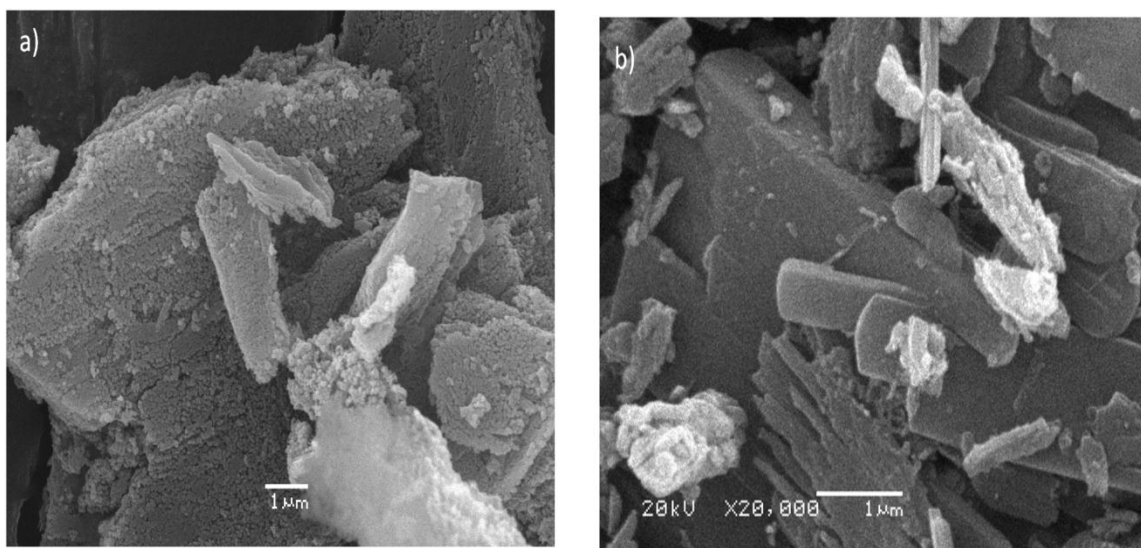


Figura 38. Microscopia eletrônica de varredura para kanemita sódica (a) e Cu-kanemita com razão molar Si/Cu = 50 (b).

De acordo com micrografias observa-se que a kanemita sódica mostrada na Figura 38a apresenta morfologia composta de placas simétricas de diferentes tamanhos e espessuras e também partículas volumosas com geometria não definida. Já a forma do silicato Cu-kanemita com razão molar ($\text{Si/Cu} = 50$) é composta por um empilhamento de placas bem definidas e de tamanho grande, médio e pequeno, como mostra a Figura 38b. A substituição de átomos de silícios por átomos de cobre muda um pouco a morfologia da kanemita sódica, mas, no entanto, mantém a sua cristalinidade, conforme foi visualizado através dos difratogramas de raios X.

Portanto, os dois materiais apresentam partículas com certa regularidade em forma de placas, as quais são típicas de materiais lamelares.

4.1.6. Aplicações

Sorção de metais

O processo de sorção consiste na interação de espécies denominadas sorvato com a sorvente, sendo que o sorvente deve conter sítios potencialmente ativos para interação. Dessa forma, a interação pode ocorrer na interface sólido/líquido, sólido/gás, líquido/gás e outras, por meio de interações fracas do tipo van der Waals ou através de ligações iônicas e covalentes entre as espécies envolvidas no processo¹⁹¹.

A capacidade de sorção dos materiais é obtida através da diferença entre as concentrações inicial e final do sorvato em solução^{192,193}. Considerando as quantidades sorvidas N_f (mmol g⁻¹ de sorvente) calculadas através da Equação 4.

$$N_f = \frac{(C_i - C_s)v}{m} \quad (\text{Equação 4})$$

sendo que C_i e C_s correspondem à concentração inicial e do sobrenadante em equilíbrio (mmol dm⁻³), m a massa do sorvente (g) e v o volume da solução dos cátions (dm⁻³) usado no processo de sorção. O equilíbrio no processo de sorção ocorre quando a taxa na qual as moléculas sorvidas por uma superfície é igual àquela de dessorção. Então, a relação entre a concentração do sorvato sorvido e a concentração da solução em equilíbrio é descrito por modelos matemáticos de isotermas. Sendo assim, para uma melhor compreensão do processo de sorção e do comportamento das isotermas, neste estudo serão empregados os modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir e Temkin.

O modelo de sorção de Langmuir leva em consideração que a superfície é homogênea, sendo que todos os sítios de sorção têm a mesma afinidade em relação

ao sorvato e, além disso, é necessário que as moléculas sorvidas não interajam entre si¹⁹⁴. O modelo de Langmuir é expresso pela equação 5 e sua forma linearizada é representada pela equação 6.

$$N_f = n^s \frac{K_L C_s}{1 + K_L C_s} \quad (\text{Equação 5})$$

A forma linearizada é dada pela equação 6:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{1}{n^s K_L} + \frac{C_s}{n^s} \quad (\text{Equação 6})$$

sendo C_s a concentração final do sorvato no sobrenadante em equilíbrio, n^s a medida da quantidade máxima de sorvato para formar a monocamada e K_L um parâmetro de afinidade que inclui a constante de equilíbrio e que para este caso é também chamado de constante de Langmuir. O gráfico de C_s/N_f em função de C_s gera uma reta e obtendo assim, o coeficiente angular que corresponde $(1/n^s)$ e o coeficiente linear $1/(K_L/n^s)$ ¹⁹⁵.

Por outro lado, o modelo de Freundlich descreve a sorção sobre superfícies energeticamente heterogêneas. A equação de Freundlich sugere que a energia de sorção decresce logarithmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto¹⁹⁶. O modelo pode ser expresso pela equação 7 e sua forma linearizada pela equação 8.

$$N_f = K_F C_s^{1/n} \quad (\text{Equação 7})$$

$$\log N_f = \frac{1}{n} \log C_s + \log K_F \quad (\text{Equação 8})$$

sendo K_F e n as constantes da isoterma, as quais representam a capacidade de sorção e intensidade do sorvente, respectivamente. Os valores de K_F e n podem ser obtidos através da inclinação e intercepção da reta do gráfico $\log N_f$ versus $\log C_s$. Em geral, os processos de sorção favoráveis tendem apresentar valores da constante n entre 1 e 10. Então, para valores acima de 10 indica que nesse processo ocorrem interações laterais muito intensas entre as espécies sorvidas. Nos casos em que n é menor do que 1 indica uma sorção linear, pois se trata de condição em que todos os sítios são energeticamente idênticos¹⁹⁷.

Temkin propôs um modelo, em que são considerados os efeitos das interações indiretas entre as moléculas do sorvato. Este modelo diz que: (i) a energia de sorção de todas as moléculas diminui linearmente com a cobertura do sorvente, devido às interações sorvato/sorvente e (ii) a sorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação. O modelo de Temkin é expresso através das equações 9 e 10.

$$N_f = \ln(KC_s) \frac{1}{nT} \quad (\text{Equação 9})$$

$$N_f = \beta \ln K_T + \beta \ln C_s \quad (\text{Equação 10})$$

sendo β a constante adimensional de Temkin relacionada com o calor de sorção em função do número total de sítios, já K_T é a constante de Temkin e R é a constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)¹⁹⁸. Os valores de K_T e β podem ser obtidos através do coeficiente angular e linear, respectivamente, a partir do gráfico N_f versus $\ln C_s$.

Esses modelos de sorção devem ser avaliados por parâmetros matemáticos e estatísticos para garantir a sua confiabilidade. Um parâmetro muito usado é o coeficiente de determinação (R^2). Apesar do coeficiente de determinação ser muito utilizados em trabalhos científicos, é preciso usar outros parâmetros, uma vez que este pode apresentar valores enganosos, pois nem sempre um valor de R^2 próximo da unidade é garantia de uma boa correlação¹⁹⁹. Dessa forma, é importante utilizar outro parâmetro além do coeficiente de determinação, como por exemplo, qui-quadrado χ^2 .

O cálculo estatístico qui-quadrado é baseado no somatório dos quadrados da diferença entre os dados experimentais e os dados teóricos de um dado modelo como, por exemplo, os modelos lineares e não lineares de Langmuir, Freundlich e Temkin. O teste do qui-quadrado pode ser representado pela equação 11.

$$\chi^2 = \sum \frac{(N_{fexp.} - N_{fmod.})^2}{N_{fmod.}} \quad (Equação 11)$$

sendo que $N_{fexp.}$ e $N_{fmod.}$ representam as capacidades de sorção correspondentes aos dados experimentais e teóricos dos modelos aplicados, respectivamente. No caso dos dados dos modelos sejam similares aos dados experimentais, logo o valor de χ^2 será um número pequeno^{200,201}.

As isotermas da interação dos cátions Ba^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} com os materiais Na-KN-DMSO e Na-KN-EN, são mostrados na Figura 39. De acordo com a Figura 39a se observa que o íon bário interagiu melhor com o silicato lamelar Na-KN-EN, apresentando uma capacidade de sorção de $0,94 \text{ mmol g}^{-1}$. O íon cobalto apresentou uma melhor afinidade com o material Na-KN-EN, tendo sorvido $1,29 \text{ mmol g}^{-1}$. No caso do íon cobre também apresentou uma melhor afinidade com o

silicato Na-KN-EN, obtendo-se 1,41 mmol g⁻¹. Então, de acordo com os dados obtidos através das isotermas de sorção, pode-se observar que o material lamelar Na-KN-EN foi o que interagiu melhor com todos os metais em estudo. Esta maior afinidade dos metais pelo sólido lamelar Na-KN-EN, pode ser explicado através da teoria de Pearson²⁰², a qual diz que o centro básico duro como, por exemplo, nitrogênio apresenta maior afinidade por ácido duro como, por exemplos, os cátions cobalto e cobre. Essa teoria se baseia no conceito de ácido e base de Lewis, em que os ácidos e as bases considerados como “duro” tendem a formar ligações iônicas, já os ácidos e bases tidos como “mole” tendem a formar ligações covalentes. Dessa forma, como o sólido lamelar Na-KN-DMSO contém a molécula de dimetilsulfóxido, a qual possui o elemento enxofre, e este por sua vez é considerado como uma base mole e os cátions Ba²⁺, Co²⁺ e Cu²⁺ atuam como ácidos de dureza intermediária e, conseqüentemente, esta interação não é tão favorável, acarretando assim numa menor capacidade de sorção do sólido Na-KN-DMSO frente a estes metais.

As isotermas obtidas foram aplicadas aos modelos linear e não linear de Langmuir, Freundlich e Temkin, e os resultados são apresentados nas Tabelas 3 a 8, respectivamente. De acordo com a Tabela 3, observa-se que apenas os dados de sorção dos metais bário e cobalto se ajustaram ao modelo de linear de Langmuir, baseado nos valores do coeficiente de determinação (R²), mas não apresentou uma boa correlação através do teste do qui-quadrado. Esses mesmos dados foram aplicados ao modelo não linear de Langmuir e de acordo com a Tabela 4, os dados de sorção dos metais bário, cobalto e cobre usando o sólido lamelar Na-KN-DMSO apresentou uma boa correlação tanto através do coeficiente de determinação, como pelo teste do qui-quadrado.

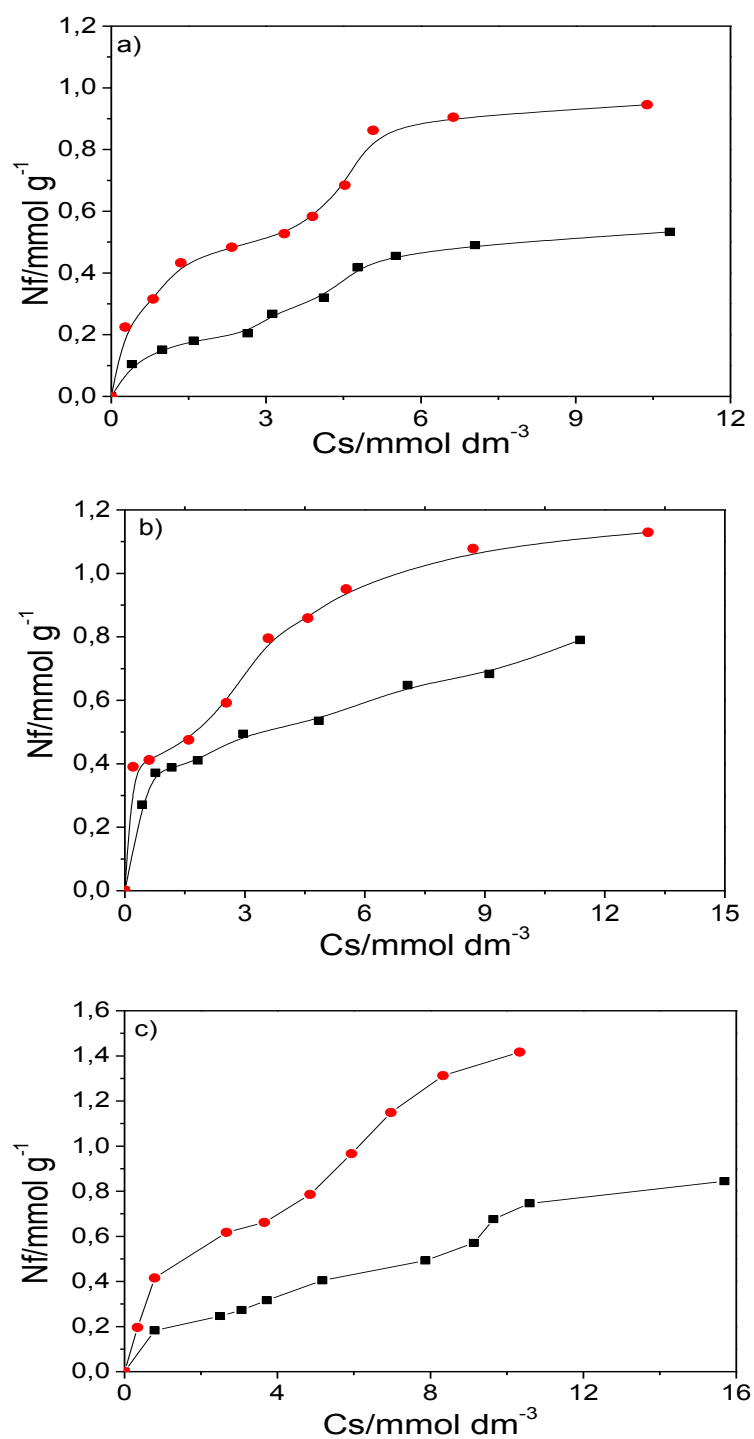


Figura 39. Isoterma de interação de Ba^{2+} (a), Co^{2+} (b) e Cu^{2+} (c) com Na-KN-DMSO (■) e Na-KN-EN (●).

De modo geral, os dados de sorção dos três metais através dos dois sólidos lamelares em que se ajustaram tanto para os modelos linear e não linear, foi para o método de Freundlich, de acordo com os resultados dos coeficientes de determinação e qui-quadrado, como mostram as Tabelas 5 e 6. O fato dos dados de sorção terem se ajustado tanto aos modelos linear e não linear de Freundlich está relacionado à heterogeneidade das superfícies desses sólidos lamelares, uma vez que o modelo de Freundlich descreve a sorção sobre superfícies energeticamente heterogêneas¹⁹⁶.

Tabela 3. Resultados experimentais (Exp) do equilíbrio químico referentes aos processos de sorção de Ba^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} com Na-KN-DMSO e Na-KN-EN, segundo o modelo linear de Langmuir.

		Exp	Ajuste linear ao modelo de Langmuir			
Material	M^{2+}	N_f (mmol g ⁻¹)	K_L (dm ³ mol ⁻¹)	n^s (mmol g ⁻¹)	R^2	χ^2
Na-KN-DMSO	Ba	0,63	0,15	0,71	0,96	6,22
	Co	0,78	2,35	0,83	0,94	4,53
	Cu	0,84	0,37	1,20	0,77	27,57
Na-KN-EN	Ba	0,94	1,67	1,12	0,96	2,31
	Co	1,13	0,91	1,22	0,99	0,89
	Cu	1,41	1,26	1,66	0,82	3,53

Tabela 4. Resultados experimentais (Exp) do equilíbrio químico referentes aos processos de sorção de Ba^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} com Na-KN-DMSO e Na-KN-EN, segundo o modelo não linear de Langmuir.

		Exp	Ajuste não linear ao modelo de Langmuir			
Material	M^{2+}	N_f (mmol g ⁻¹)	K_L (dm ³ mol ⁻¹)	n^s (mmol g ⁻¹)	R^2	χ^2
Na-KN-DMSO	Ba	0,63	0,16	0,88	0,93	0,01
	Co	0,78	1,02	0,78	0,79	0,16
	Cu	0,84	0,06	1,70	0,92	0,03
Na-KN-EN	Ba	0,94	0,32	1,22	0,87	0,06
	Co	1,13	1,00	1,07	0,82	0,11
	Cu	1,41	0,09	2,82	0,93	0,04

Tabela 5. Resultados experimentais (Exp) do equilíbrio químico referentes aos processos de sorção de Ba^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} com Na-KN-DMSO e Na-KN-EN, segundo o modelo linear de Freundlich.

		Exp	Ajuste linear ao modelo de Freundlich			
Material	M^{2+}	N_f (mmol g ⁻¹)	K_F (dm ³ g ⁻¹)	n	R^2	χ^2
Na-KN-DMSO	Ba	0,63	0,16	1,77	0,96	0,01
	Co	0,78	0,35	3,11	0,97	0,01
	Cu	0,84	0,17	1,93	0,94	0,01
Na-KN-EN	Ba	0,94	0,37	2,28	0,95	0,01
	Co	1,13	0,48	2,81	0,95	0,01
	Cu	1,41	0,38	1,56	0,96	0,02

Tabela 6. Resultados experimentais (Exp) do equilíbrio químico referentes aos processos de sorção de Ba^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} com Na-KN-DMSO e Na-KN-EN, segundo o modelo não linear de Freundlich.

		Exp	Ajuste não linear ao modelo de Freundlich			
Material	M^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	K_F (dm ³ g ⁻¹)	n	R^2	χ^2
Na-KN-DMSO	Ba	0,63	0,15	1,77	0,93	0,01
	Co	0,78	0,36	3,20	0,93	0,01
	Cu	0,84	0,13	1,60	0,94	0,02
Na-KN-EN	Ba	0,94	0,35	2,26	0,92	0,04
	Co	1,13	0,49	2,89	0,94	0,03
	Cu	1,41	0,33	1,61	0,90	0,04

Tabela 7. Resultados experimentais (Exp) do equilíbrio químico referentes aos processos de sorção de Ba^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} com Na-KN-DMSO e Na-KN-EN, segundo o modelo linear de Temkin.

		Exp	Ajuste linear ao modelo de Temkin			
Material	M^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	K_T (dm ³ g ⁻¹)	β	R^2	χ^2
Na-KN-DMSO	Ba	0,63	4,65	0,12	0,93	0,01
	Co	0,78	1,41	0,36	0,98	0,01
	Cu	0,84	0,04	-0,10	0,93	0,02
Na-KN-EN	Ba	0,94	2,24	0,33	0,90	0,03
	Co	1,13	2,69	0,33	0,96	0,01
	Cu	1,41	3,24	0,33	0,80	0,16

Tabela 8: Resultados experimentais (Exp) do equilíbrio químico referentes aos processos de sorção de Ba^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} com Na-KN-DMSO e Na-KN-EN, segundo o modelo não linear de Temkin.

		Exp	Ajuste não linear ao modelo de Temkin			
Material	M^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	K_T (dm ³ g ⁻¹)	β	R^2	χ^2
Na-KN-DMSO	Ba	0,63	2,99	6,92	0,85	0,03
	Co	0,78	14,57	7,11	0,88	0,02
	Cu	0,84	1,53	4,50	0,79	0,08
Na-KN-EN	Ba	0,94	6,41	4,72	0,84	0,08
	Co	1,13	10,63	4,53	0,88	0,07
	Cu	1,41	3,78	3,02	0,84	0,20

Sorção de corantes

As curvas de absorção na região do UV-Vis dos corantes verde brilhante e azul reativo-15 com concentração na faixa de $8,0 \times 10^{-6}$ a $8,0 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³ são mostrados na Figura 40.

De acordo com as isotermas, nota-se que o corante verde brilhante apresentou uma maior afinidade com Cu-KN-EN, como mostra a Figura 40a. Esta maior interação do corante verde brilhante com o sólido Cu-KN-EN, quando comparado com o corante azul reativo-15, pode estar relacionada com a estrutura do corante. O azul reativo-15 apresenta uma estrutura muito grande e isso por sua

vez, pode ter dificultado ou até mesmo impedido o acesso à região interlamelar e, dessa forma, a sorção do azul reativo ocorreu apenas na superfície e, conseqüentemente, a quantidade sorvida foi muito pequena, ou seja, 0,081 mmol.

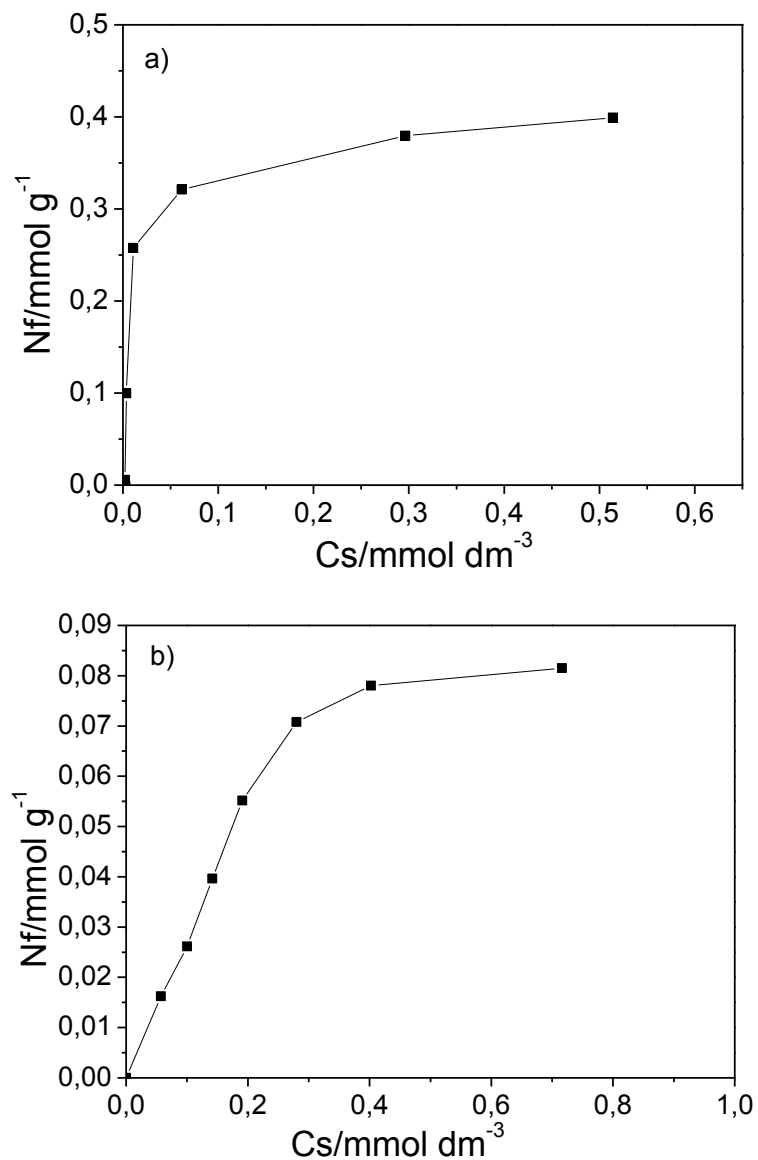


Figura 40. Isotermas da sorção do corante verde brilhante (a) e azul reativo-15 (b), com Cu-KN-EN.

4.2 Sílicas mesoporosas

4.2.1. Espalhamento de raios X a baixo ângulo

O uso da técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) para caracterização de materiais mesoestruturados é de fundamental importância, uma vez que as principais reflexões são observadas em uma faixa de $2\theta = 0,7$ a $1,5^\circ$. Essas reflexões não são possíveis observar em um difratômetro com radiação normal. Como se sabe a extensão da periodicidade da estrutura ordenada que dê origem ao arranjo de poros é inversamente proporcional ao ângulo de Bragg, referente ao plano principal. Além disso, maiores valores para o tamanho de diâmetro de poros provocam o deslocamento do referido plano a uma região mais baixa do valor de 2θ .

O espalhamento relativo à sílica SBA-16A é representado na Figura 41. Esta sílica foi preparada usando um sistema composto por copolímero tribloco F127/TEOS/H₂O em meio ácido. Observa-se um pico bem resolvido em $2\theta = 0,73^\circ$, indexado ao plano (110), isto indica que essa reflexão é associada à simetria cúbica de corpo centrado²⁰³. O parâmetro de cela para uma mesofase cúbica de corpo centrado é dada por $a_0 = d_{110}\sqrt{2}$, sendo d_{110} a posição do principal pico de reflexão. Dessa forma, através do pico no plano (110), obteve-se um espaçamento, $d = 11,90$ nm, que corresponde ao parâmetro de cela $a_0 = 16,83$ nm.

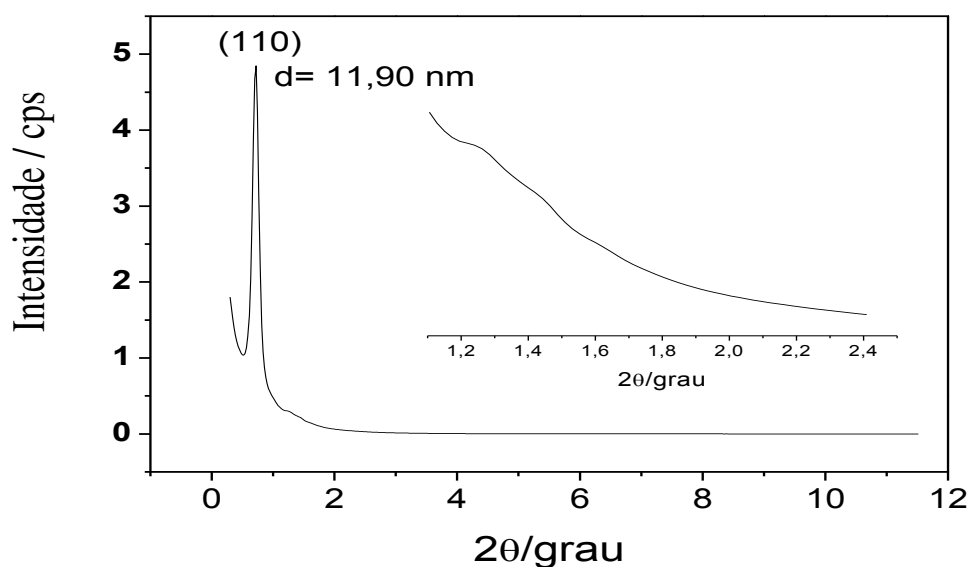


Figura 41. Os resultados de SAXS da sílica mesoporosa SBA-16A.

O espalhamento de raios X da sílica mesoporosa SBA-16B é mostrado na Figura 42, esta sílica foi preparada usando etanol como co-direcionador. Neste espalhamento foi possível observar dois picos correspondentes a 2θ em $0,68^\circ$ e $1,33^\circ$, que se relacionam às reflexões (110) e (200). Essas reflexões são típicas de sílica com estrutura cúbica de corpo centrado, pertencente ao grupo espacial $Im3m$. Sendo o espaçamento, d , obtido através do pico (110) igual a 12,79 nm, o qual corresponde ao parâmetro de cela, $a_o = 18,08$ nm. Este valor elevado do parâmetro de cela está relacionado ao uso do co-direcionador etanol, quando comparado com a sílica SBA-16A.

O espalhamento de raios X da sílica mesoporosa SBA-16C está representado na Figura 43, cuja sílica foi preparada usando 1-butanol como co-direcionador. Notam-se no espalhamento três picos em 2θ em $0,68^\circ$, $1,25^\circ$ e $1,39^\circ$, correspondendo às reflexões (110), (200) e (211). Essas reflexões correspondem à estrutura cúbica de corpo centrado, pertencente ao grupo espacial $Im3m$ ⁸⁵. O espaçamento, d , obtido através do pico (110) é igual a 12,96 nm, o qual corresponde ao parâmetro de cela,

$a_o = 18,33$ nm. De acordo com essas reflexões dessas sílicas foi possível observar que o uso de co-direcionador eleva o valor do parâmetro de cela e, conseqüentemente, torna o material mais ordenado e rígido⁸⁴.

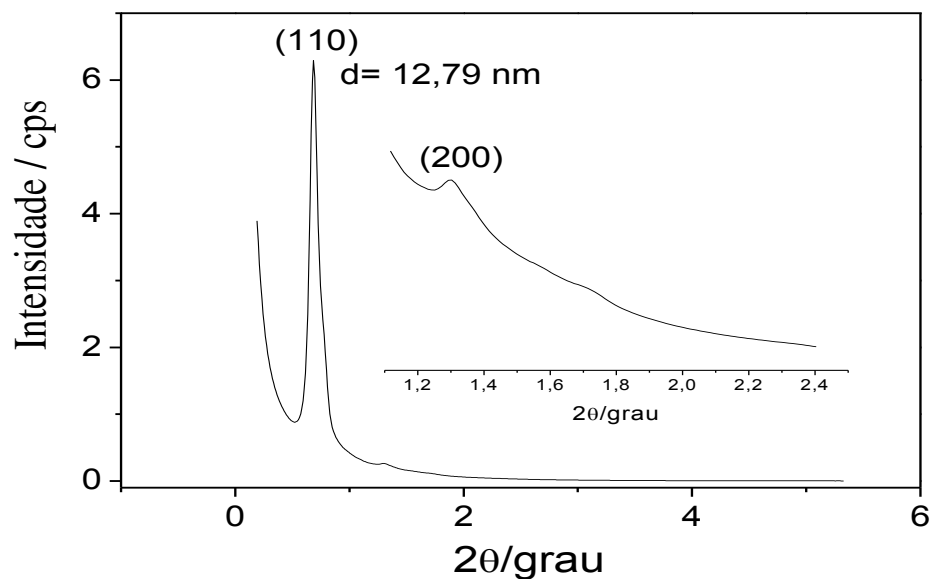


Figura 42. Os resultados de SAXS da sílica mesoporosa SBA-16B.

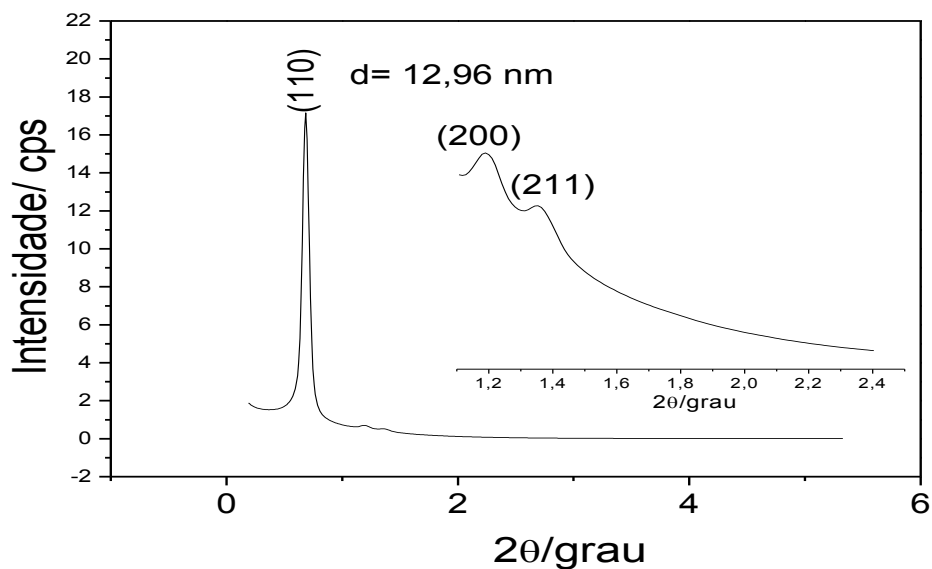


Figura 43. Os resultados de SAXS da sílica mesoporosa SBA-16C.

As reflexões obtidas pelo espalhamento de raios X a baixo ângulo das sílicas mesoporosas funcionalizadas com 3-iodopropiltrimetoxissilano (IPTMS) são mostrados nas Figuras 44 a 46. De acordo com esses espalhamentos a sílica SBA-16A-IP, como mostrado na Figura 44, mostra que a estrutura periódica da sílica foi mantida. Como se nota, o pico principal do plano de reflexão (110) permaneceu quase inalterado. No entanto, com a incorporação de IPTMS na sílica SBA-16A ocorreu um deslocamento deste pico para um menor valor de 2θ e, conseqüentemente, promoveu um aumento no espaçamento ($d_{(110)}$), pois passou de 11,90 para 12,05 nm.

Da mesma maneira, o espalhamento da sílica SBA-16B-IP, mostrado na Figura 45, apresentou pequenas mudanças quando comparado com o da sílica SBA-16B, mostrada na Figura 42. Por exemplo, o espaçamento ($d_{(110)}$) passou de 12,79 para 12,67 nm, após a incorporação de IPTMS, ocorrendo um deslocamento do pico principal. Outra mudança foi o desaparecimento do pico de pequena intensidade referente ao plano ($d_{(200)}$). O desaparecimento deste pico pode ser atribuído à grande quantidade de IPTMS incorporado nesta sílica, como mostra os dados de termogravimetria, os quais serão apresentados mais posteriormente.

No caso da sílica SBA-16C-IP mostrada na Figura 46 observou-se que também houve mudança no deslocamento do pico principal ($d_{(110)}$), o qual passou de 12,96 para 12,71 nm após a incorporação de IPTMS. Como se nota nessa incorporação não ocorreu muitas mudanças na estrutura desta sílica, pois os picos dos planos (200) e (211) foram mantidos, apenas com uma diminuição na intensidade desses picos. O fato da permanência de todos os picos da sílica SBA-16C após a funcionalização está relacionada ao maior espaçamento de 12,96 nm dessa sílica. Considerando que o espaçamento (d) corresponde à distância média entre um poro e outro do mesmo plano, então um maior espaçamento proporciona

uma melhor acomodação para a molécula incorporada, pois esta por sua vez, não terá que modificar a estrutura periódica da sílica.

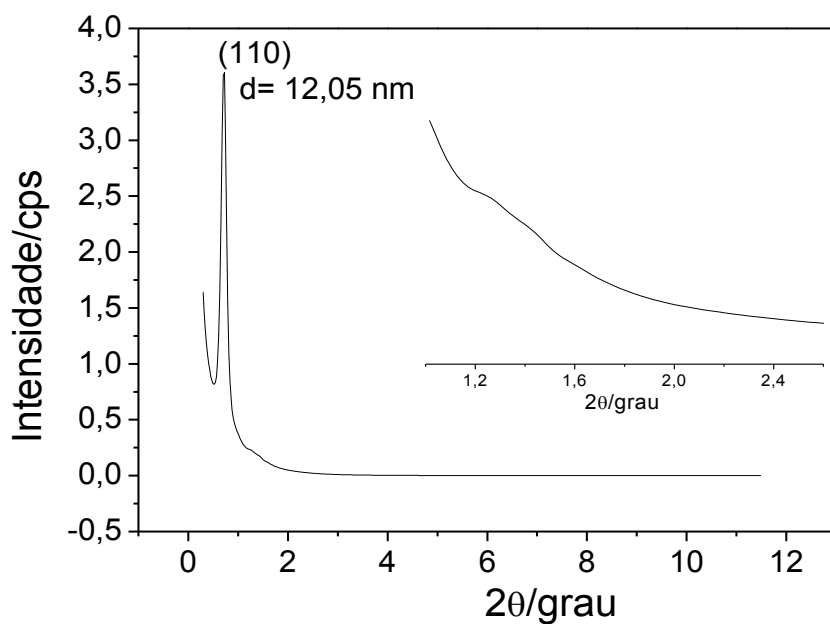


Figura 44. Os resultados de SAXS da sílica mesoporosa SBA-16A-IP.

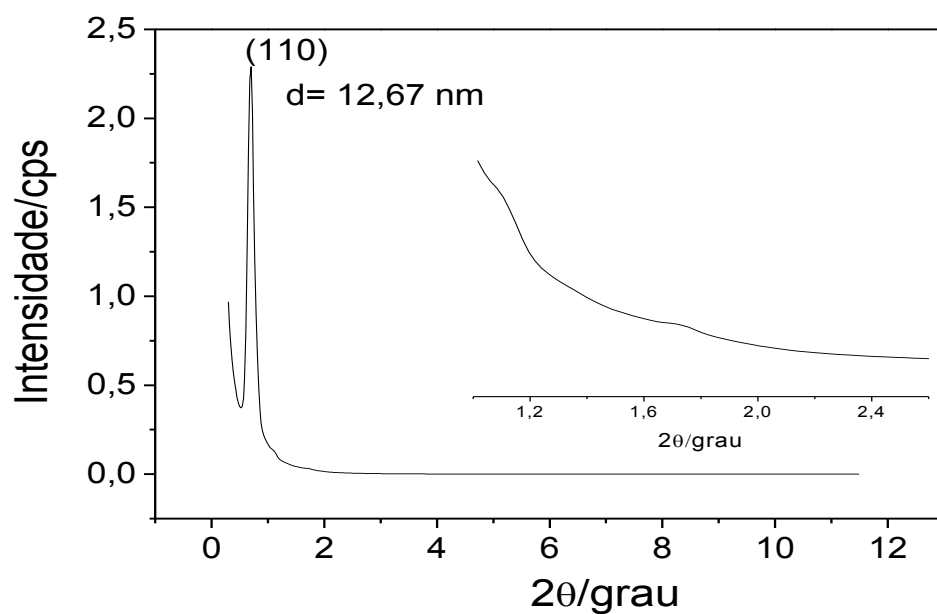


Figura 45. Os resultados de SAXS da sílica mesoporosa SBA-16B-IP.

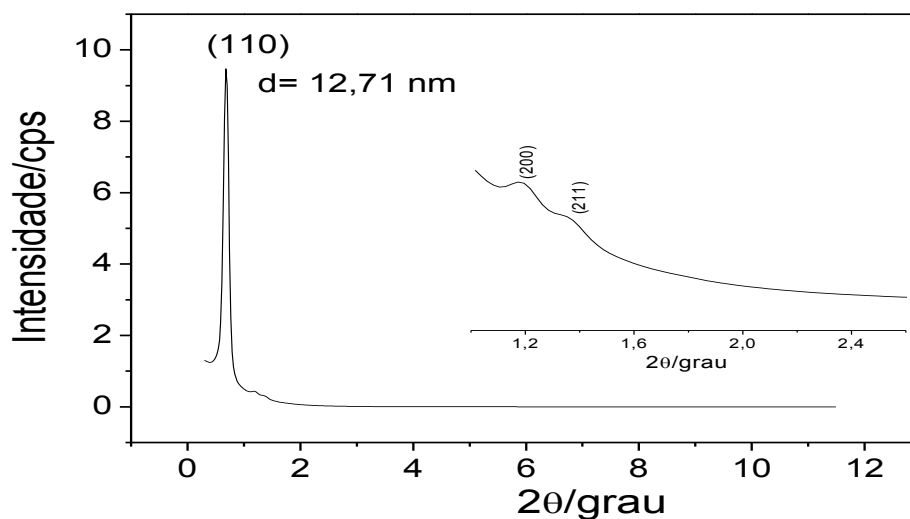


Figura 46. Os resultados de SAXS da sílica mesoporosa SBA-16C-IP.

4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises por microscopia eletrônica de varredura e transmissão são de fundamental importância na avaliação das características morfológicas dos materiais e dessa forma permite acompanhar as mudanças frente às diferentes condições experimentais.

As micrografias das sílicas são bem diferentes umas das outras, principalmente da sílica SBA-16C, como mostra a Figura 47. As imagens da sílica SBA-16A na Figura 47 mostram uma grande quantidade de partículas, indo de pequenas e coloidais para blocos cúbicos inacabados. As micrografias da sílica SBA-16B mostrada na Figura 47b apresentam partículas também de diferentes tamanho e formato variados. O uso de etanol como co-direcionador promoveu uma diminuição do tamanho de partículas quando comparado com as imagens da SBA-16 sem co-direcionador, vista na Figura 47a. As imagens da sílica SBA-16C apresentam um aglomerado de partículas com formato bem definido. As partículas

desta sílica têm a forma de rombo-dodecaedro, constituído de 12 faces bem defendida⁸⁵.

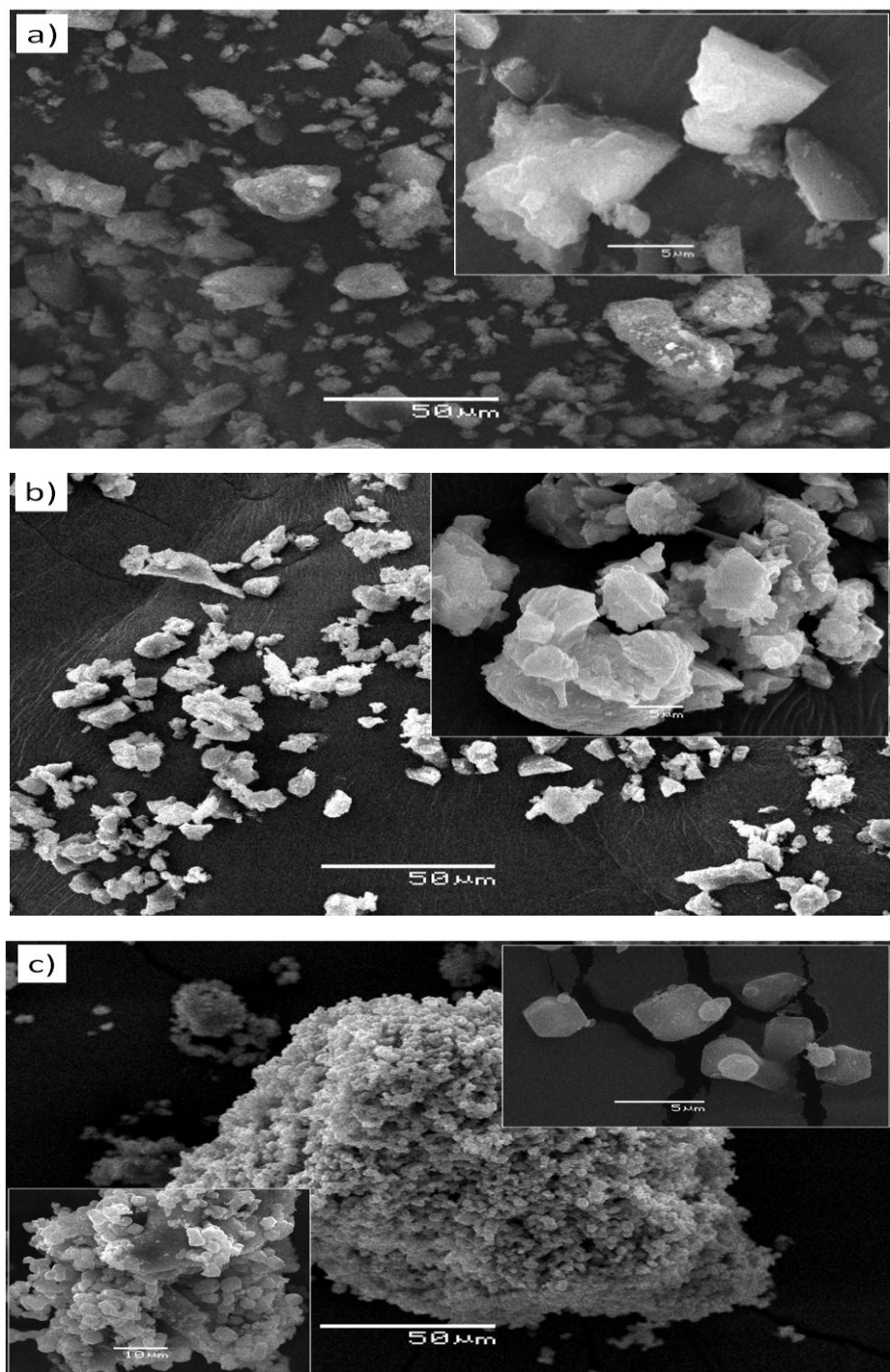


Figura 47. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das sílicas mesoporosas SBA-16A (a), SBA-16B (b) e SBA-16C (c).

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Dentre as técnicas atuais, a mais poderosa para observação direta de estruturas, formando imagens a níveis atômicos é a microscopia eletrônica de transmissão. As imagens das sílicas SBA-16A, SBA-16B e SBA-16C são apresentadas na Figura 48.

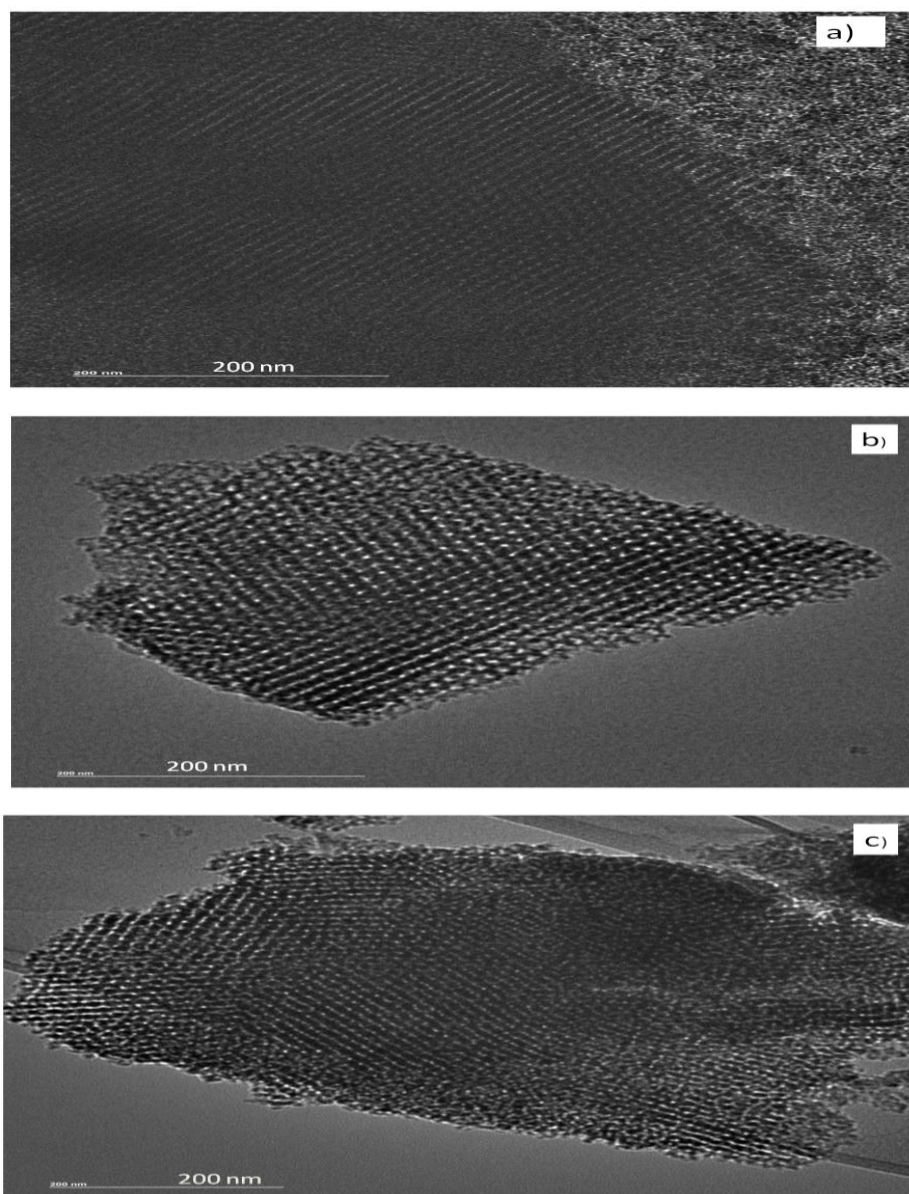


Figura 48. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das sílicas SBA-16A (a), SBA-16B (b) e SBA-16C (c).

Essas imagens confirmam a formação de cristais bem definidos e no caso da sílica SBA-16B, como mostra a Figura 48b, apresenta uma alta ordenação dos mesoporos se comparada às imagens de SBA-16A e SBA-16C. A sílica SBA-16A apresenta uma ordenação dos mesoporos de curto alcance. As imagens dessas sílicas são similares às aquelas já reportadas anteriormente¹³⁹. As imagens das três sílicas são típicas de sílicas SBA-16 com estrutura cúbica de corpo centrado. Portanto o uso de álcoois como co-direcionador de estrutura, promoveu uma maior ordenação dos poros, como confirmado pelo os dados de SAXS.

4.2.4. Sorção/dessorção de Nitrogênio

O uso de sorção de nitrogênio é de extrema importância para estes tipos de materiais, uma vez que esta técnica permite através do perfil das isotermas de sorção/dessorção, características importantes da estrutura, tais como, tamanho e volume de poro, além de permitir análise sobre a homogeneidade e grau de organização do arranjo de poros dos materiais.

As isotermas das sílicas SBA-16A, SBA-16B e SBA-16C são mostradas na Figura 49a. As três isotermas apresentam perfis semelhantes do tipo IV, típica de material mesoporoso de acordo com a IUPAC, ou seja, apresenta diâmetro de poro na faixa de 2 a 50 nm. Este perfil de curva mostra aspectos estruturais através de três regiões bem distintas: (i) sorção em mono-multicamada, (ii) condensação capilar e (iii) sorção de multicamadas na superfície externa das partículas. Nesta análise também é possível observar a histerese com ramos de sorção e dessorção paralelos, classificados como H2 e com condensação capilar ocorrendo em pressões relativas ($P/P_0 \approx 0,4-0,8$), indicando que a rede porosa apresenta uma estrutura semelhante a uma “gaiola” cúbica, quanto ao arranjo de poros^{174,83}. A distribuição do tamanho de poro obtido pelo método BJH, como mostra a Figura 49b, revela

através da meia altura do pico uma largura estreita, indicando que a sílica sintetizada possui uma distribuição de poros uniformes.

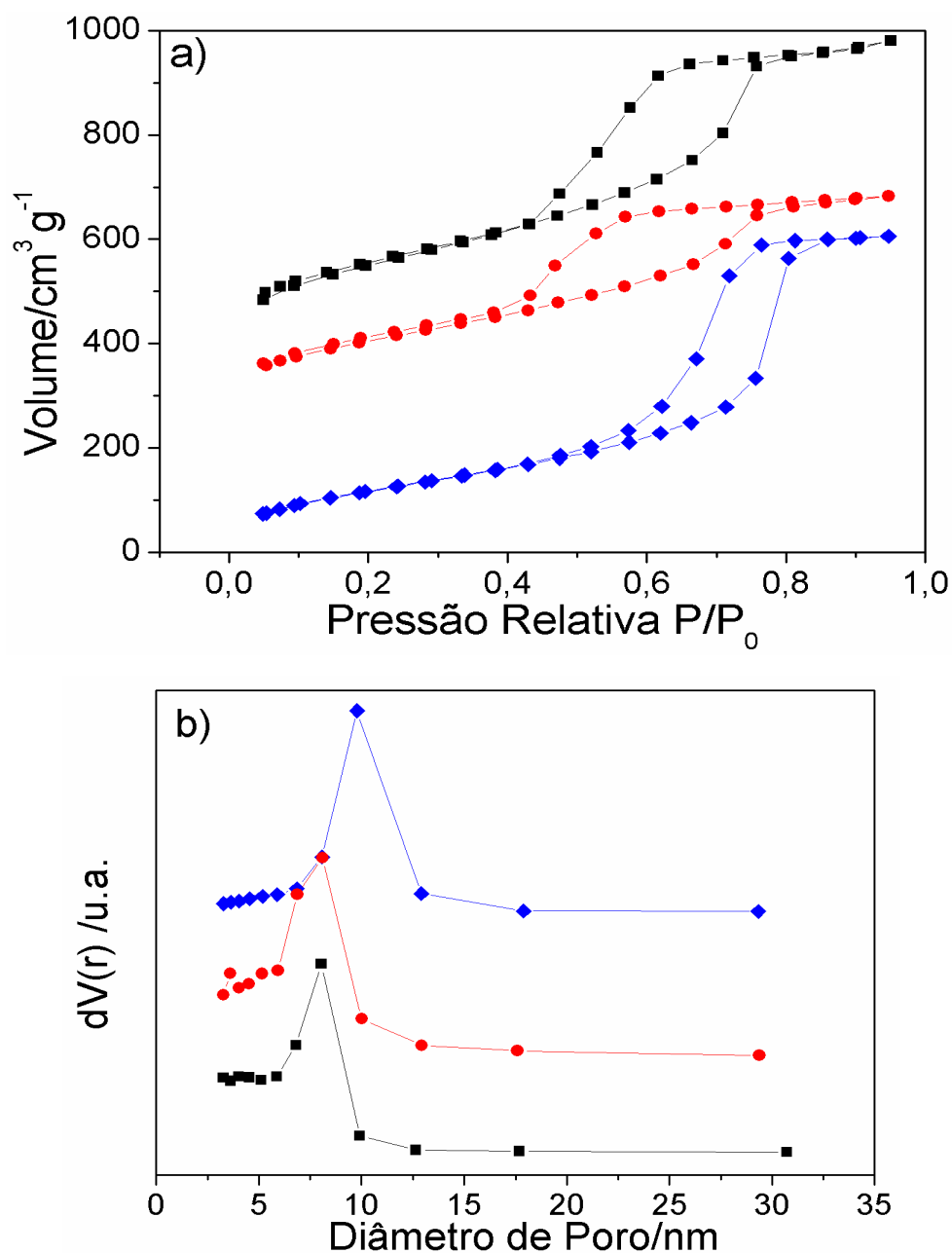


Figura 49. Isotermas de sorção/dessorção de nitrogênio (a) e distribuição do tamanho de poro obtido pelo método BJH (b) para as sílicas SBA-16A (■), SBA-16B (●) e SBA-16C (◆).

Além da isoterma de sorção/dessorção de nitrogênio e distribuição de tamanho de poro, outro parâmetro importante que pode ser calculado é a espessura da parede de poro, W_p , uma vez que ela dá informações sobre a estabilidade mecânica da estrutura. Esta informação pode ser retirada através do parâmetro de cela (a_o) e do diâmetro de poro (D_p), usando a equação: $W_p = a_o - D_p$. Dessa forma, a espessura da parede dos poros das sílicas SBA-16A, SBA-16B e SBA-16C são 8,65; 9,92 e 8,48 nm, respectivamente, como mostram os dados na Tabela 9.

Tabela 9. Dados estruturais das sílicas SBA-16A, SBA-16B e SBA-16C, como espaçamento (d), parâmetro de cela (a_o), área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetro de poro (D_p) e espessura da parede do poro (W_p).

Sílica	d/ nm	a_o / nm	S_{BET} / m ² g ⁻¹	V_p / cm ³ g ⁻¹	D_p / nm	W_p /nm
SBA-16A	11,90	16,83	836	0,824	8,18	8,65
SBA-16B	12,79	18,08	657	0,531	8,16	9,92
SBA-16C	12,96	18,33	618	0,920	9,85	8,48

As isotermas de sorção/dessorção de nitrogênio das sílicas SBA-16A e funcionalizadas com 3-iodopropiltrimetoxissilano (SBA-16A-IP), dietil iminodiacetato (SBA-16A-IPD) e com benzidina (SBA-16A-IPDB) estão representadas na Figura 50a. Essas isotermas apresentam um perfil típico de materiais mesoporos, ou seja, isoterma do tipo IV com histerese H2. Observa-se que mesmo após a incorporação de algumas moléculas, as isotermas mantiveram-se bem organizada, ou seja, semelhante a da sílica pura. De acordo com os dados de da distribuição de poro, mostrados na Figura 50b, demonstra que o processo de funcionalização provocou uma diminuição do diâmetro de poros das sílicas. Esta

diminuição do diâmetro de poro já era esperado, uma vez que a incorporação de moléculas orgânicas preenche parcialmente os poros e, conseqüentemente, impede a entrada de nitrogênio durante a análise e dessa forma, o volume de nitrogênio sorvido na sílica diminuirá e por sua vez também o tamanho de poro.

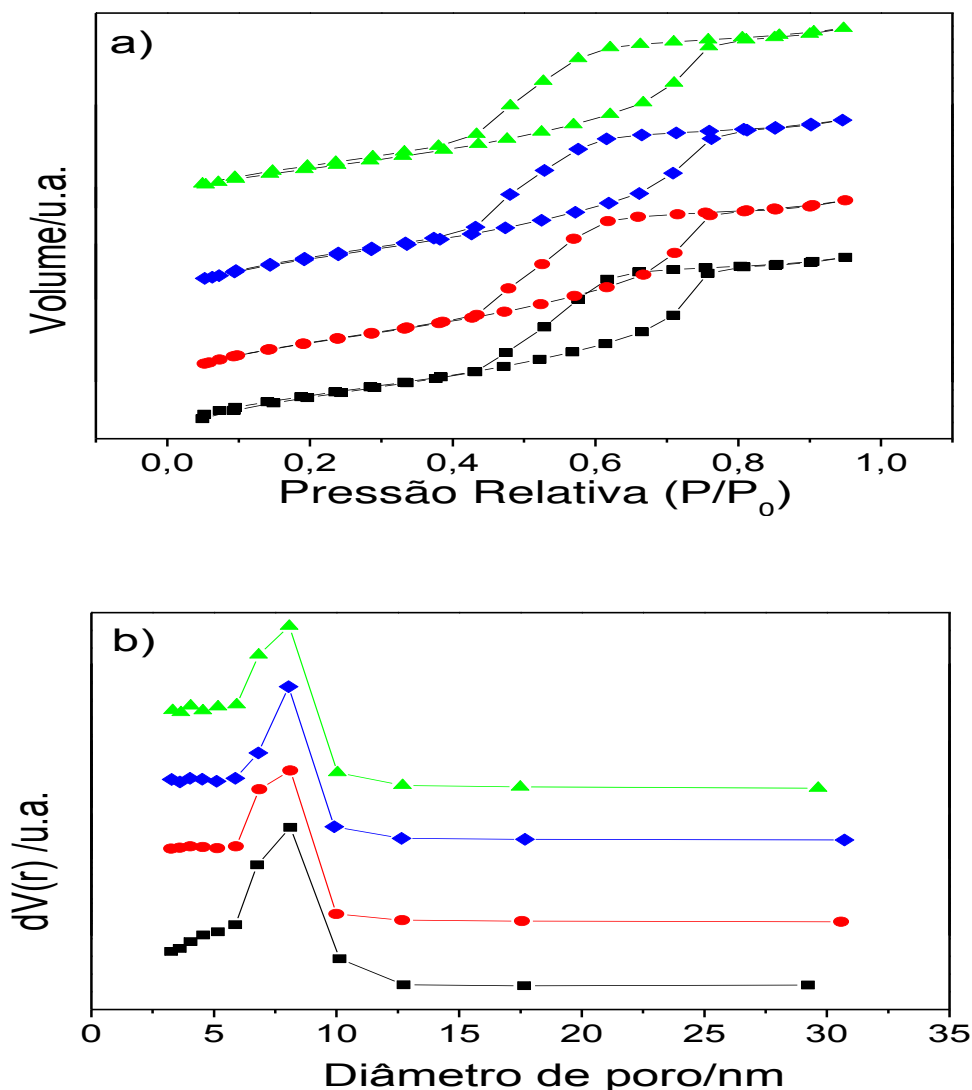


Figura 50. Isotermas de sorção/dessorção de nitrogênio (a) e distribuição do tamanho de poro obtido pelo método BJH (b) para as sílicas SBA-16A (■), SBA-16A-IP (●), SBA-16A-IPD (◆) e SBA-16A-IPDB (▲).

O resumo de todos os resultados de área superficial, diâmetro e volume de poro das sílicas puras e funcionalizadas estão listados na Tabela 10.

Tabela 10. Dados estruturais das sílicas, como área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro de poro (D_p).

Material	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	D_p / nm
SBA-16A	836	0,824	8,18
SBA-16A-IP	725	0,709	8,16
SBA-16A-IPD	638	0,653	8,07
SBA-16A-IPDB	377	0,525	7,98
SBA-16B	657	0,531	8,16
SBA-16B-IP	84	0,124	8,07
SBA-16B-IPD	73	0,117	5,80
SBA-16B-IPDB	60	0,085	4,64
SBA-16C	618	0,920	9,85
SBA-16C-IP	540	0,827	9,80
SBA-16C-IPD	453	0,799	9,75
SBA-16C-IPDB	426	0,772	4,03

De acordo com os dados observa-se que a área superficial da sílica SBA-16A é a maior de todas com $836 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. No caso das sílicas funcionalizadas, a sílica SBA-16B-IP apresentou uma área superficial muito baixa quando comparada com a sílica não funcionalizada (SBA-16B). Esta diminuição pode ser atribuída ao elevado grau de funcionalização, o qual pode ser comprovado através de análise termogravimétrica e também pela ressonância magnética nuclear do núcleo de silício, cujos picos referentes as espécies “T” apresentaram alta intensidade. O processo de funcionalização ficou claramente comprovado através dos dados de área superficial e diâmetro de poro, os quais diminuíram à medida que aumentava a cadeia orgânica pendente nas superfícies das sílicas.

4.2.5. Ressonância Magnética Nuclear

Silício

Os espectros referentes ao núcleo de silício (^{29}Si) das sílicas SBA-16 funcionalizadas com 3-iodopropiltrimetoxissilano estão representados na Figura 51. As sílicas funcionalizadas apresentam além das espécies “Q” as espécies “T” com sinais na região de -70 a -48 ppm. Os sinais em -69, -57 e -48 ppm são atribuídos às espécies T^3 , T^2 e T^1 , respectivamente. Estes sinais são referentes aos silícios ligados a grupos orgânicos, mostrando a efetiva ligação entre os organossilanos e as superfícies das sílicas. Os picos em -69 ppm são atribuídos aos átomos de silício representados pela espécie T^3 de fórmula $\text{R-Si}(\text{OSi})_3$, sendo que R corresponde à cadeia carbônica do 3-iodopropiltrimetoxissilano ligado covalentemente à superfície da sílica. Já o pico em -57 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 ($-\text{OCH}_3$). Neste caso os grupos orgânicos, estão ligados de

maneira bidentada à rede inorgânica. E por fim temos os picos em -48 ppm, os quais são referentes às espécies T^1 que podem ser escritas como $R-Si-(OSi)-(X)_2$, sendo que os grupos orgânicos estão ligados de maneira monodentada, indicando que apenas um dos grupos alcóxidos sofreram reação de condensação²⁰⁴.

O fato de que os picos das espécies T das sílicas SBA-16A-IP e SBA-16C-IP apresentaram baixa intensidade é devido ao baixo grau de funcionalização dessas sílicas, quando comparado com a sílica SBA-16B-IP. Portanto, o uso da ressonância foi fundamental para acompanhar esta primeira etapa do processo de funcionalização com o precursor orgânico 3-iodopropiltrimetoxissilano.

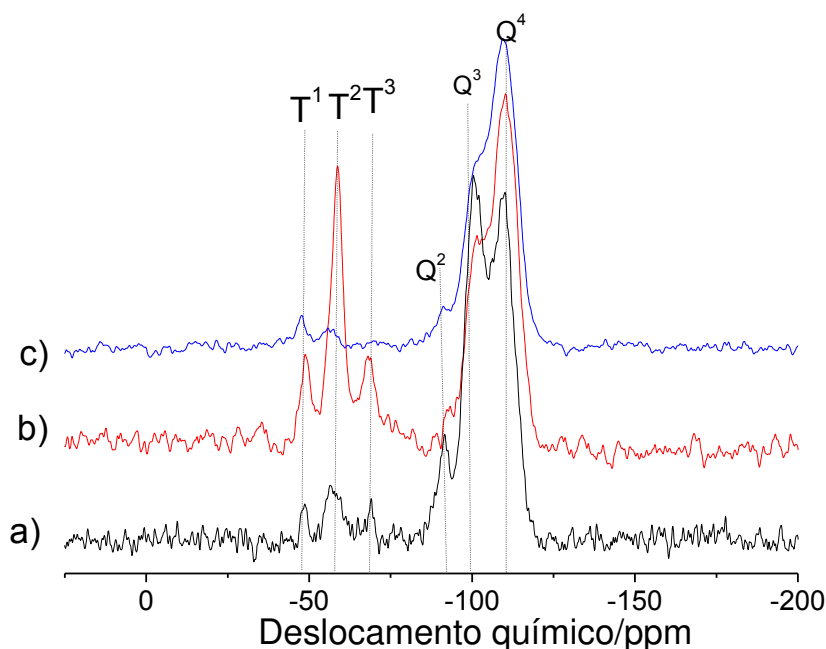


Figura 51. Espectros de RMN de ^{29}Si /HPDEC das sílicas SBA-16A-IP (a), SBA-16B-IP (b) e SBA-16C-IP (c).

Carbono

Os espectros do núcleo de carbono (^{13}C) referentes às sílicas funcionalizadas com 3-iodopropiltrimetoxissilano são mostrados na Figura 52. Os espectros apresentam três picos intensos com deslocamentos químicos em 12; 27 e 49 ppm referentes aos carbonos da cadeia propil, como indicado na estrutura inserida. Já o pico de baixa intensidade em 59 ppm, é referente aos resíduos remanescentes do material ou do grupo metóxido que por sua vez não foi hidrolisado ou condensado durante a fase inicial da síntese. Dessa forma, a incorporação do silano 3-iodopropiltrimetoxissilano foi claramente comprovada tanto através da ressonância magnética nuclear de carbono como também de silício.

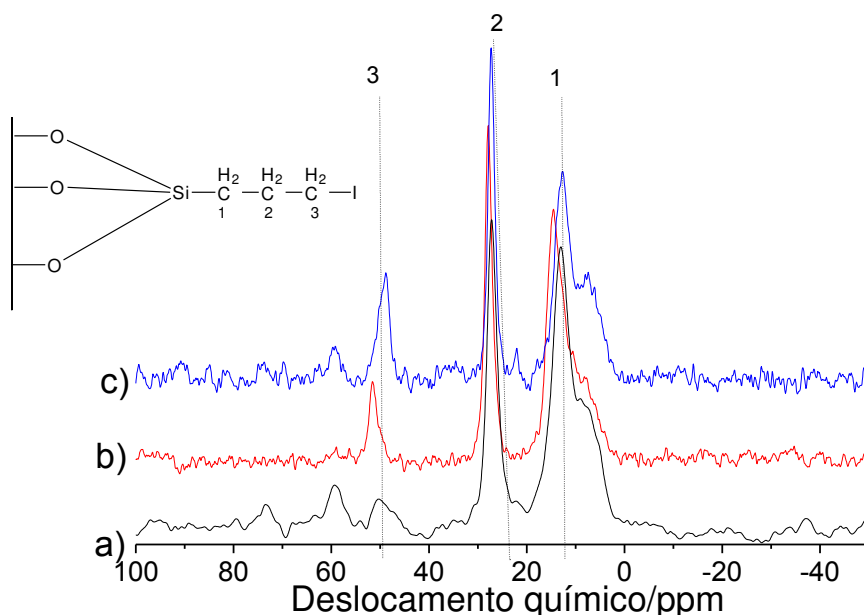


Figura 52. Espectros de RMN de ^{13}C /CPMAS das sílicas SBA-16A-IP (a), SBA-16B-IP (b) e SBA-16C-IP (c).

Os espectros das sílicas funcionalizadas com dietil iminodiacetato são mostrados na Figura 53.

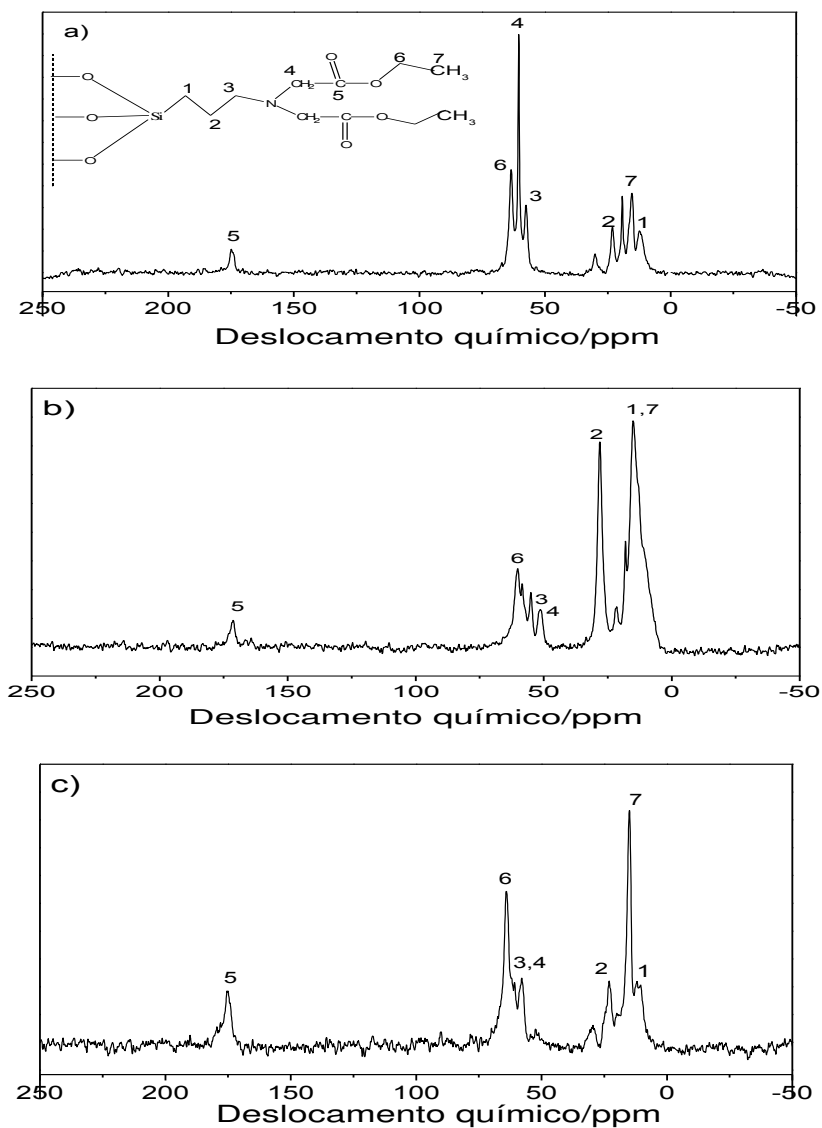


Figura 53. Espectros de RMN de ^{13}C /CPMAS das sílicas SBA-16A-IPD (a), SBA-16B-IPD (b) e SBA-16C-IPD (c).

De acordo com os espectros foi possível observar uma série de picos bem definidos correspondentes aos carbonos das cadeias pendentes na superfície das sílicas. Para estes materiais além dos três picos do grupo propil do organossilano 3-

iodopropiltrimetoxissilano em 11, 23 e 57 ppm, como indicado na estrutura inserida, adicionam os picos referentes aos carbonos da cadeia da molécula de dietil iminodiacetato. A incorporação de dietil iminodiacetato na superfície das sílicas SBA-16-IP ficou bem evidente através do pico do carbono C5 em 172 ppm referente ao grupo acetato.

Os espectros das três sílicas funcionalizadas apresentaram picos na mesma região, mas, no entanto, as intensidades dos picos foram diferentes, devido aos diferentes graus de funcionalização com o precursor 3-iodopropiltrimetoxissilano, e, conseqüentemente, as superfícies destes são bastante heterogêneas.

Os espectros das sílicas funcionalizadas com 3-iodopropiltrimetoxissilano, dietil iminodiacetato e benzidina são mostrados na Figura 54.

A incorporação de benzidina nas estruturas das sílicas SBA-16-IPD promoveu o surgimento de novos picos com deslocamentos químicos característicos na faixa de 127 a 50 ppm. De acordo com a ilustração da grande cadeia pendente na superfície das sílicas, observa-se que o pico em torno de 7 a 8 ppm corresponde aos carbonos C1 e C2, já os picos em 12 e 19 ppm são referentes aos carbonos C3 e C4. Os picos na faixa de 54 a 60 ppm são atribuídos aos carbonos C7, C9, C10 e C12. O pico em 115 ppm é referente aos carbonos C8 e C11. O pico em 126 ppm é atribuído aos carbonos C6 e C13, os quais representam os carbonos do anel ligado ao grupo amino e por último temos o pico em 170 ppm, o qual pertence à carbonila da molécula de dietil iminodiacetato. Além dos picos característicos da supramolécula incorporada nas sílicas, têm-se dois outros picos de pequena intensidade no espectro da sílica SBA-16A-IPDB como mostra a Figura 54a. Estes dois picos pode ser atribuídos aos carbonos da molécula de tolueno, uma vez que este solvente foi utilizado nesta síntese e provavelmente não foi removido durante o processo de lavagem e secagem.

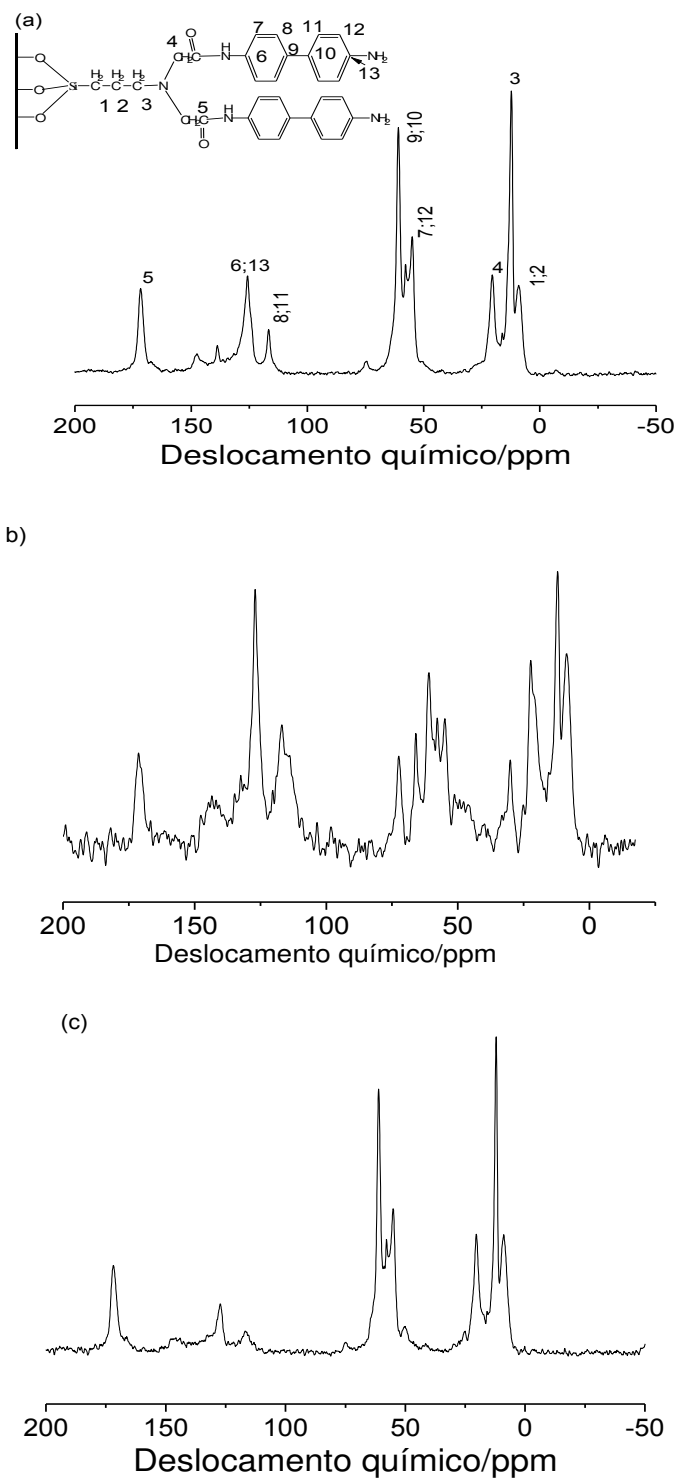


Figura 54. Espectros de RMN de ^{13}C /CPMAS das sílicas SBA-16A-IPDB (a), SBA-16B-IPDB (b) e SBA-16C-IPDB (c).

4.2.6. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros das sílicas SBA-16, assim como suas funcionalizações com 3-iodopropiltrimetoxissilano (SBA-16-IP) e dietil iminodiacetato, (SBA-16-IPD) são apresentados na Figura 55. O da SBA-16 mostrado na Figura 55a, apresenta uma banda larga em torno de 3431 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento O-H da água e/ou silanóis, já a banda em 960 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação Si-OH e a banda em 1080 cm^{-1} é atribuída às vibrações do estiramento Si-O-Si^{109,205}. A banda em 1630 cm^{-1} é referente à deformação angular do grupo OH da água sorvida na superfície da sílica. Após a incorporação do silano 3-iodopropiltrimetoxissilano observa-se o surgimento de uma nova banda na região de 2940 cm^{-1} , a qual é referente ao estiramento C-H pertencente ao grupo propil do silano. Além da banda em 2940 cm^{-1} , observa-se também que a intensidade da banda em 1630 cm^{-1} diminuiu. No caso da sílica SBA-16-IPD se esperaria uma banda referente ao estiramento N-H, no entanto, esta banda não é claramente visível, pois nesta mesma região, ou seja, na faixa de $3200\text{ a }3400\text{ cm}^{-1}$ também ocorre a banda do estiramento OH da água e silanóis. Por outro lado, a banda em 1740 cm^{-1} evidencia a incorporação da molécula de dietil iminodiacetato, pois esta banda é típica de carbonila (C=O)²⁰⁶, que por sua vez pertence ao grupo acetato.

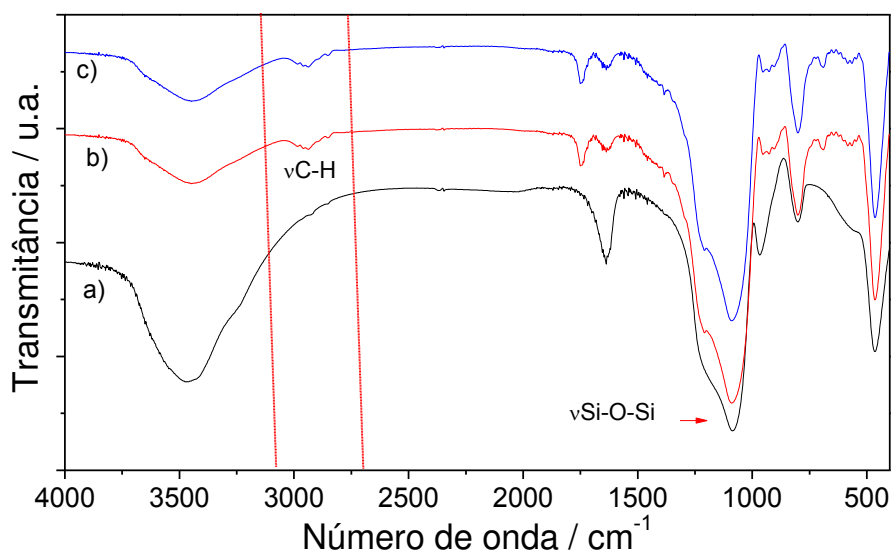


Figura 55. Espectros de absorção no infravermelho para as sílicas SBA-16 (a), SBA-16-IP (b) e SBA-16-IPD (c).

Os espectros das sílicas pura e funcionalizada com as moléculas 3-iodopropiltrimetoxissilano, dietil iminodiacetato e benzidina são mostrados na Figura 56.

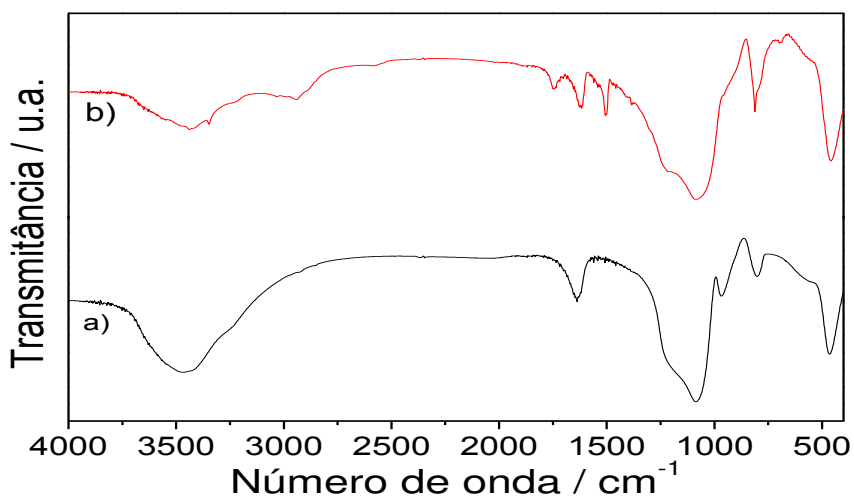


Figura 56. Espectros de absorção no infravermelho para as sílicas SBA-16 (a) e SBA-16-IPDB (b).

A incorporação da molécula de benzidina na superfície da sílica SBA-16-IPD ficou claramente comprovado, pois ocorreu o surgimento de uma nova banda em 1490 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída à deformação axial da ligação C=C de anel aromático²⁰⁶, como mostra a Figura 56b. Ao comparar o espectro da sílica SBA-16-IPDB da Figura 56b com o da sílica SBA-16-IPD da Figura 55c, observa-se que além da nova banda em 1490 cm^{-1} , ocorreram mudanças tais como, o aumento da intensidade da banda referente ao estiramento C-H na região de 2940 cm^{-1} . Houve também a divisão da banda na faixa de $3200\text{ a }3400\text{ cm}^{-1}$, através de um ombro após 3400 cm^{-1} , evidenciando assim os estiramentos referentes ao grupo NH_2 , que muitas vezes é difícil de ser observado em sólidos.

4.2.7. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram obtidas com o intuito de avaliar a estabilidade térmica das sílicas sintetizadas, assim como quantificar as moléculas orgânicas imobilizadas, conforme estão apresentadas às curvas das sílicas SBA-16A, SBA-16A-IP, SBA-16A-IPD e SBA-16A-IPDB na Figura 57.

A curva termogravimétrica da sílica SBA-16A apresentou uma perda de massa inicial em torno de 13,4 % entre 300 a 345 K. Essa perda é referente à água fisicamente sorvida na sua superfície e a segunda perda ocorre na faixa de 510 a 850 K, que corresponde a 1,12 % que pode ser atribuída à saída de água devido à condensação dos grupos silanóis. Após a incorporação da molécula de IPTMS na superfície da sílica SBA-16A, observa-se que a curva termogravimétrica da SBA-16A-IP apresenta também dois eventos de perda de massa, o primeiro entre 300 a 341 K com perda de massa de 11,8 %, e outra perda de 6,8 na faixa de 530 a 880 K. Esta segunda perda é atribuída à saída concomitante dos grupos orgânicos do

IPTMS e da água pela condensação dos grupos silanóis. A curva termogravimétrica da sílica SBA-16A-IPD apresentou três eventos, sendo o primeiro de 6,1 % entre 300 a 345 K, a segunda perda foi de 5,9 % na faixa de temperatura entre 460 a 670 K e a terceira perda foi 2,9 % e ocorreu entre 670 a 850 K. A segunda e terceira perdas estão relacionadas à decomposição das cadeias pendentes de 3-iodopropiltrimetoxissilano e dietil iminodiacetato incorporadas nesta sílica e a saída também de água referente à condensação dos grupos silanóis.

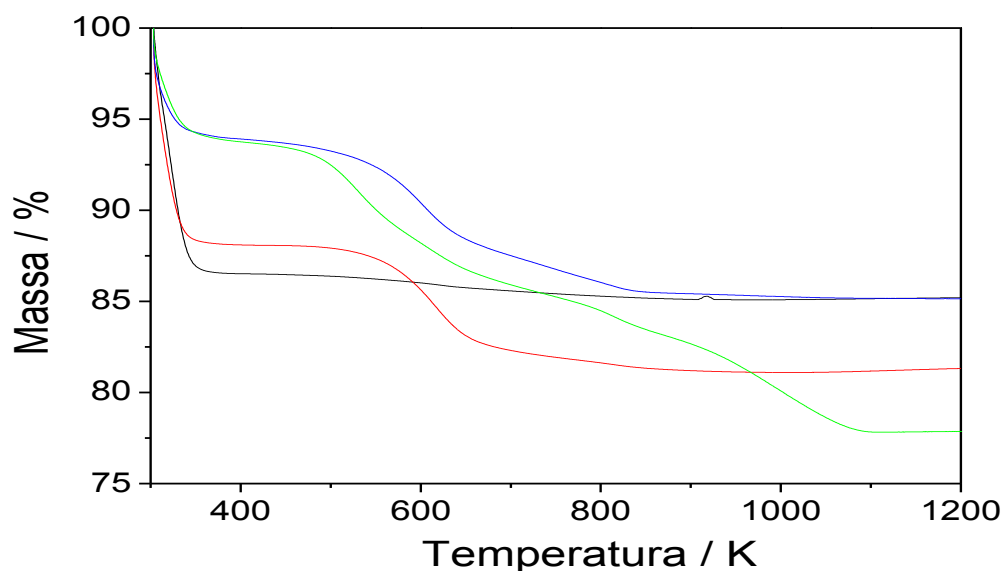


Figura 57. Curvas termogravimétricas das sílicas SBA-16A (—), SBA-16A-IP (—), SBA-16A-IPD (—) e SBA-16A-IPDB (—).

A curva termogravimétrica da sílica SBA-16A-IPDB apresentou cinco eventos de perda de massa, como bem mostra a derivada da curva, que está representada na Figura 58. De acordo com a curva e sua derivada, o primeiro evento de perda de massa ocorre entre 300 a 340 K que corresponde a 6,3 %, a segunda perda é de 4,3 % entre 430 a 570 K, o terceiro evento ocorre entre 610 a 720 K com uma perda de massa de 2,5 %. O quarto evento de perda ocorre entre as

temperaturas 760 a 875 K com perda correspondente a 2,0 %, já o quinto e último evento de perda de massa foi de 2,4 % na faixa de temperatura de 1010 a 1110 K.

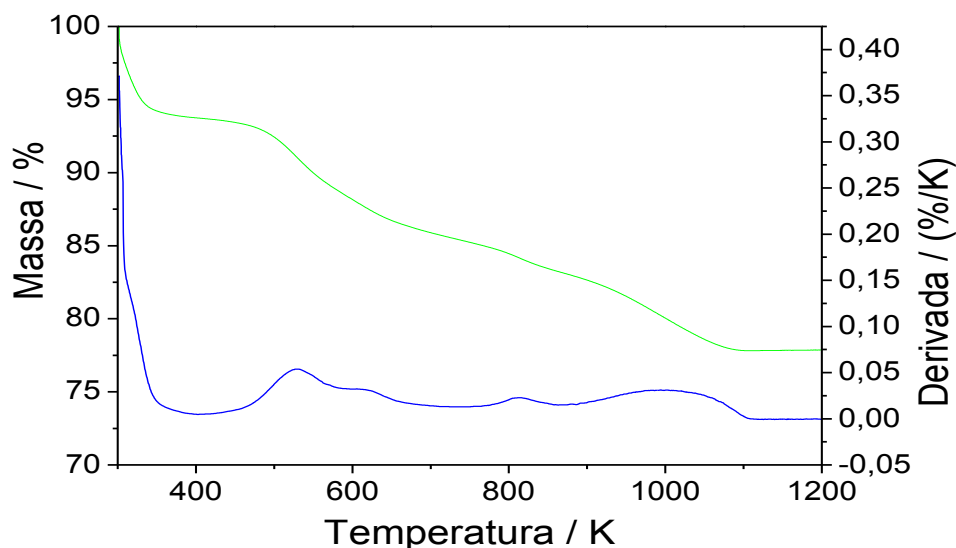


Figura 58. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16A-IPDB.

As curvas termogravimétricas da sílica SBA-16B e suas formas funcionalizadas com 3-iodopropiltrimetoxissilano, dietil iminodiacetato e benzidina são mostradas na Figura 59.

De acordo com as curvas, observa-se que a sílica pura SBA-16B apresenta uma única perda na faixa de temperatura de 300 a 370 K. Enquanto que as sílicas funcionalizadas apresentam curvas com perfis bem semelhantes, contendo quatro eventos de perdas de massa. O primeiro evento de perda é muito pequeno, ao contrário da segunda perda que corresponde a uma grande quantidade de massa. Um resumo com todos os eventos de perdas de massas assim como a faixa de temperatura é mostrado na Tabela 11.

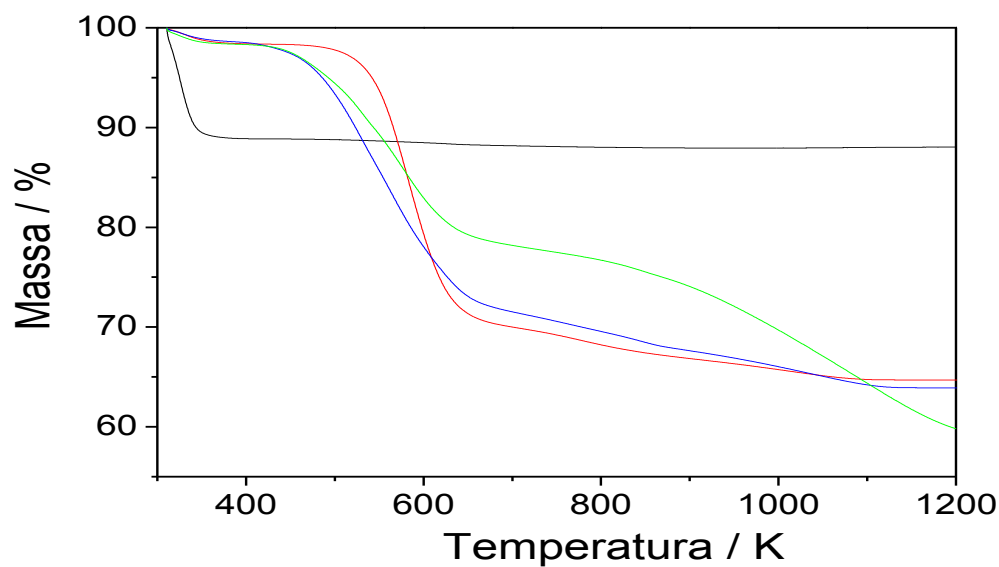


Figura 59. Curvas termogravimétricas das sílicas SBA-16B (—), SBA-16B-IP (—), SBA-16B-IPD (—) e SBA-16B-IPDB (—).

As curvas termogravimétricas da sílica SBA-16C e as funcionalizadas são mostradas na Figura 60. A SBA-16C apresentou duas perdas de massa, sendo a primeira na faixa de temperatura de 300 a 360 K e a segunda entre 500 a 815 K, perfazendo um total de massa perdida durante o processo térmico de 94,9 %. Esse valor se refere à água sorvida fisicamente e também à saída de água em função da condensação dos grupos silanóis. Esta característica indica que a sílica apresenta uma boa estabilidade térmica, mesmo em altas temperaturas. No caso das sílicas funcionalizadas, observa-se que a primeira perda de massa é bem menor quando comparada com a sílica precursora. Esta mudança no perfil do primeiro evento é devido às características hidrofóbicas das sílicas funcionalizadas, já que a sílica precursora apresenta na sua superfície apenas grupos silanóis e estes grupos tem alta afinidade por água. Logo, a primeira perda de massa entre 300 a 370 K é bem superior aos das sílicas funcionalizadas. As demais informações sobre o número de

eventos de perdas de massa e suas respectivas faixas de temperaturas são apresentadas na Tabela 11.

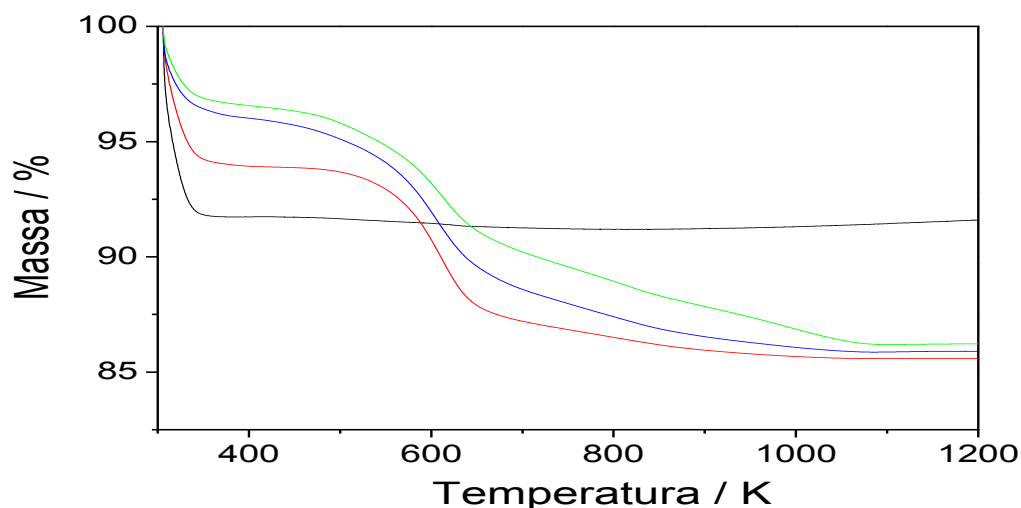


Figura 60. Curvas termogravimétricas das sílicas SBA-16C (—), SBA-16C-IP (—), SBA-16C-IPD (—) e SBA-16C-IPDB (—).

Os dados da Tabela 11 mostram que à medida que aumenta a cadeia orgânica incorporada nas superfícies das sílicas também aumenta a percentagem referente à quantidade de massa perdida, exceto a sílica SBA-16C-IPDB. Para esta observação foi desconsiderada a primeira perda, pois esta é referente apenas à água sorvida fisicamente. Outro ponto que merece destaque é com relação à série de sílicas denominadas SBA-16B, pois as sílicas funcionalizadas desta série apresentaram altas percentagens de perdas de massa, o que indica um alto grau de funcionalização, como já mostrado antes através da intensidade dos picos das espécies “T” pela ressonância de silício.

Tabela 11. Intervalos de temperatura ΔT e respectivos percentuais de perda de massa (Δm) e perda total de massa (Δm_t) das sílicas.

Sílica	ΔT / K	Δm / %	Δm_t / %
SBA-16A	300 - 345	13,4	14,5
	510 - 850	1,1	
SBA-16A-IP	300 - 341	11,8	18,6
	530 - 880	6,8	
SBA-16A-IPD	300 - 345	6,1	14,9
	460 - 670	5,9	
	670 - 850	2,9	
SBA-16A-IPDB	300 - 350	6,3	17,5
	430 - 570	4,3	
	610 - 720	2,5	
	760 - 875	2,0	
	1010 - 1110	2,4	
SBA-16B	300 - 370	11,1	12,0
	520 - 850	0,9	
SBA-16B-IP	300 - 350	1,7	33,8
	430 - 670	27,8	
	695 - 900	3,0	
	960 - 1090	1,3	
SBA-16B-IPD	300 - 340	1,4	34,3
	380 - 650	26,0	
	654 - 830	3,8	
	920 - 1150	3,1	
SBA-16B-IPDB	300 - 340	1,6	38,7
	425 - 650	20,2	
	785 - 870	1,7	
	890 - 1200	15,2	
SBA-16C	300 - 360	8,3	8,8
	500 - 815	0,5	
SBA-16C-IP	300 - 370	6,1	13,6
	495 - 680	6,3	
	760 - 1075	1,2	
SBA-16C-IPD	300 - 390	3,8	13,8
	430 - 710	7,5	
	760 - 1095	2,5	
SBA-16C-IPDB	300 - 360	3,5	12,2
	440 - 695	6,5	
	820 - 900	0,9	
	940 - 1095	1,4	

Os dados das curvas termogravimétricas também mostraram que o processo de funcionalização realizado nessas sílicas, levou à formação de sílicas com propriedades hidrofóbicas, as quais serão muito importantes no processo de carregamento de fármacos solúveis em água. A hidrofobicidade das sílicas funcionalizadas ficou bem evidente através do primeiro evento de perda de massa que ocorre na faixa de temperatura de 300 a 370 K, o qual é bem menor se comparado com os das sílicas precursoras.

4.2.8. Aplicações

Liberação Controlada de Fármaco

Como já citado anteriormente, os fármacos escolhidos para este trabalho foram a amoxicilina e o omeprazol.

A amoxicilina é um antibiótico usado no tratamento de certas infecções causadas por bactérias, assim como pneumonia e bronquites, no tratamento urinário e infecções de pele. A amoxicilina é melhor absorvido através do uso oral, mas também pode ser utilizado na forma injetável, auxiliando no tratamento de amigdalite e infecções respiratórias²⁰⁷⁻²⁰⁹.

A cinética de liberação da amoxicilina para todas as amostras, cujos perfis para cada sistema são apresentados na Figura 61.

As quantidades de amoxicilina carregadas nas sílicas e determinado pela equação 1, foram 3,75; 51,00 e 51,20 % para SBA-16A, SBA-16A-IPD e SBA-16A-PDB, respectivamente. A cinética da liberação de amoxicilina no fluido SGF como representada na Figura 61a pode-se observar que esses sistemas apresentam perfis semelhantes, sendo que a sílica SBA-16A-IPDB liberou uma quantidade de amoxicilina superior à sílica SBA-16A-IPD. Esta maior liberação pode ser atribuída ao fato de que esta sílica possui uma maior cadeia orgânica e, conseqüentemente, preencheu os seus poros e, sendo assim, o fármaco foi carregado provavelmente apenas na superfície.

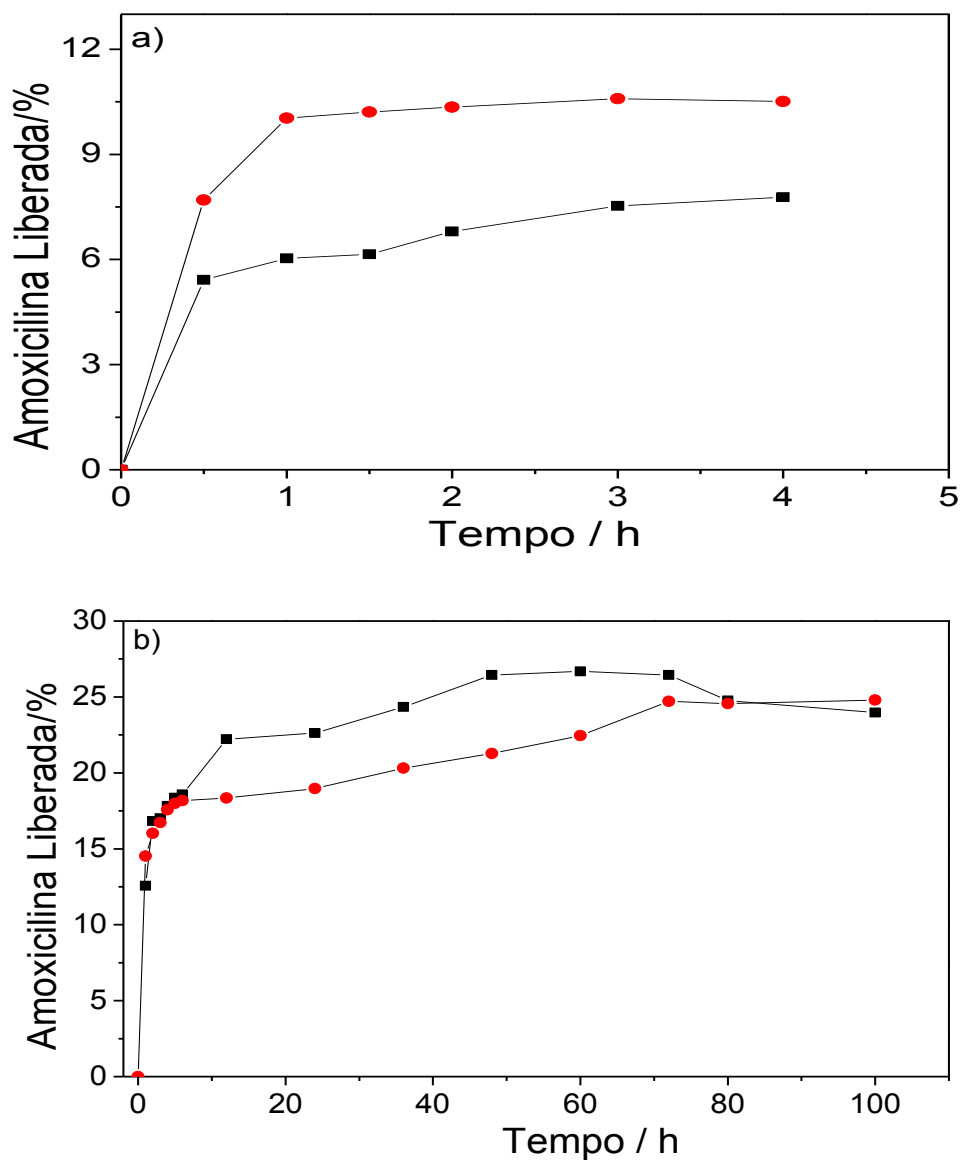


Figura 61. Perfil de liberação de amoxicilina nos fluidos SGF (a) e SIF (b), para SBA-16A-IPD (■) e SBA-16A-IPDB (●).

Por outro lado, a liberação de amoxicilina no fluido SIF, como mostra a Figura 61b, foi mais significativa para SBA-16A-IPD até o tempo de 80 h. Esta maior liberação para a sílica SBA-16A-IPD é porque no fluido SGF por sua vez liberou menos, e dessa forma uma maior quantidade de fármaco permaneceu nesta sílica após a liberação no fluido SGF. No caso da sílica SBA-16A, esta não foi

utilizada no estudo de liberação de amoxicilina, em função do baixo percentual de fármaco carregado na mesma. A Figura 62 mostra uma representação esquemática das possíveis maneiras de interação dos grupos funcionais da amoxicilina com os grupos orgânicos pendentes na superfície das sílicas por meio de ligação de hidrogênio.

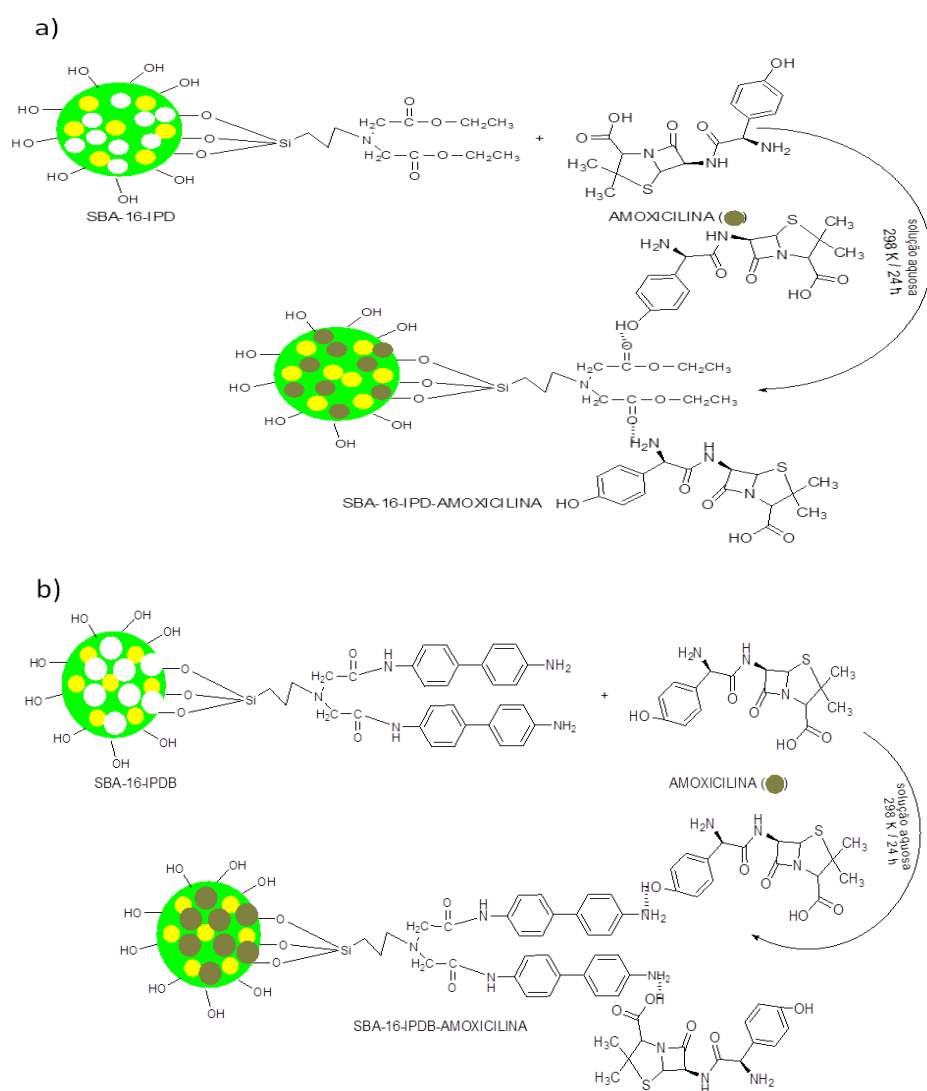


Figura 62. Representação esquemática do carregamento de amoxicilina na sílica SBA-16A-IPD (a) e na SBA-16A-IPDB (b).

A cinética de liberação de omeprazol usando os fluidos SGF e SIF é apresentado na Figura 63.

O omeprazol é um substituto do benzimidazol, o qual é muito usado no tratamento de gastrite, uma vez que tem demonstrado seu poder de inibição com muita eficiência à secreção do ácido gástrico, pois age diretamente nas células parietais, ou seja, atua diretamente na bomba de prótons ($H^+ K^+ - ATPase$).

Um problema observado no uso de omeprazol administrado via oral, tem sido a sua baixa concentração no intestino (concentração plasmática), pois, esse fármaco degrada rapidamente no ambiente ácido do estômago, e consequentemente, prejudica a sua eficácia²¹⁰. Dessa forma, construir um dispositivo que possa proteger o omeprazol e, também, que mantenha a liberação sustentada por um período de tempo longo, é algo que se tem buscado na pesquisa. Portanto, é nesta direção que o presente trabalho pretende mostrar o potencial da sílica mesoporosa SBA-16, como um dispositivo de entrega sustentada de omeprazol. Assim, para o estudo de liberação do omeprazol foi utilizado como sistemas de entrega, as sílicas SBA-16B, SBA-16B-IPD e SBA-16B-IPDB.

As quantidades de omeprazol carregado nas sílicas SBA-16B, SBA-16B-IPD e SBA-16B-IPDB foram 65; 50 e 55 %, respectivamente. Esta maior quantidade de fármaco carregado na sílica SBA-16B, pode ser atribuído ao fato de que esta sílica apresenta maior diâmetro de poro, 8,16 nm, enquanto que as sílicas funcionalizadas apresentam diâmetro de poro em torno de 5,20 nm. Considerando que as sílicas funcionalizadas estão com os poros parcialmente preenchidos com as cadeias orgânicas pendentes incorporadas e, dessa forma, o omeprazol foi incorporado ou carregado praticamente na superfície dessas sílicas. Já para a sílica não

funcionalizada, o omeprazol pode ocupar tanto a superfície como os poros, uma vez que estes estão vazios.

De acordo com a Figura 63a, observa-se que a cinética de liberação do omeprazol no fluido SGF foi superior a 35 % para as três sílicas, sendo que a sílica SBA-16B-IPDB apresentou uma cinética de liberação mais rápida na primeira hora e declinou na segunda hora. Em termos percentuais, a sílica SBA-16B-IPD foi a que mais liberou, cerca de 40 %. No caso da liberação no fluido intestinal SIF, os perfis da cinética de liberação para as três sílicas apresentam certa similaridades como mostra a Figura 63b. Ao comparar os perfis de liberação, observa-se que a SBA-16B-IPD apresentou uma cinética menor do que as outras duas sílicas. Esta menor liberação é devido ao fato de que no fluido SGF foi a que mais liberou em termo percentual. Nesta mesma direção, a SBA-16B-IPDB foi a que mais liberou no fluido SIF, também em função de que no fluido SGF foi à sílica que menos liberou omeprazol. Considerando o total desse fármaco liberado, ou seja, a soma liberada nos dois tipos de fluidos, conclui que a liberação nas sílicas SBA-16B e SBA-16B-IPDB foram iguais a 68 %, enquanto que através da SBA-16B-IPD foi liberado 67 %.

Então, considerando que a sílica precursora, ou seja, a SBA-16B apresentou cerca de 10 % de omeprazol a mais do que a SBA-16B-IPDB. Estas duas sílicas apresentaram o mesmo percentual de liberação, dessa forma, pode-se especular que na sílica pura a difusão do omeprazol nos poros não é tão fácil como na superfície, uma vez que esta maior incorporação se deve ao fato de que esta estava com os poros totalmente vazios, ao contrário das sílicas funcionalizadas, que apresentavam poros parcialmente preenchidos com as cadeias orgânicas pendentes. Uma representação esquemática sobre as possíveis maneiras de interação dos grupos potencial do omeprazol com os sítios de adsorção das moléculas orgânicas

pendentes na superfície das sílicas por meio de ligação de hidrogênio é mostrada na Figura 64.

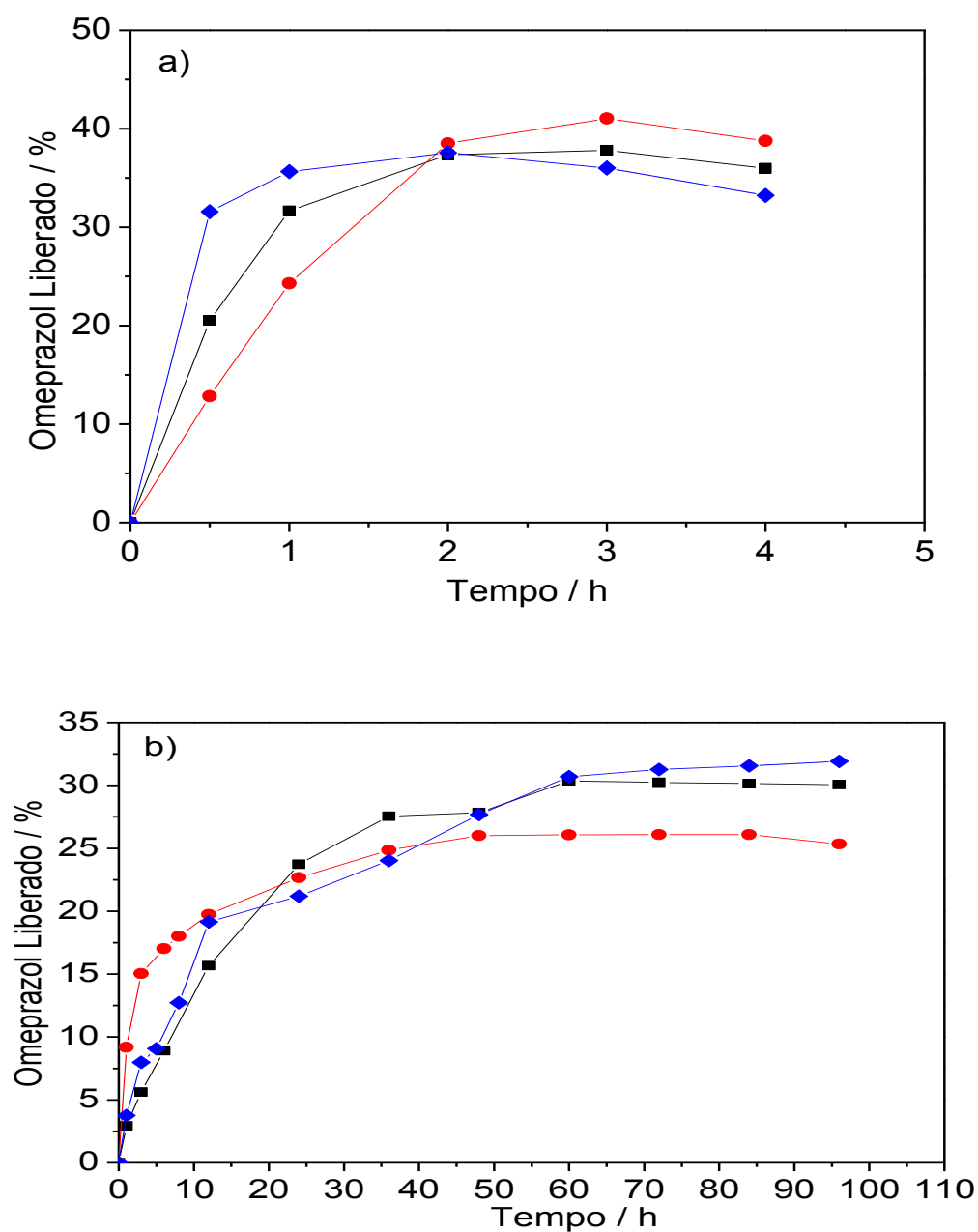


Figura 63. Perfil de liberação de omeprazol nos fluidos SGF (a) e SIF (b) para SBA-16B (■), SBA-16B-IPD (●) e SBA-16B-IPDB (◆).

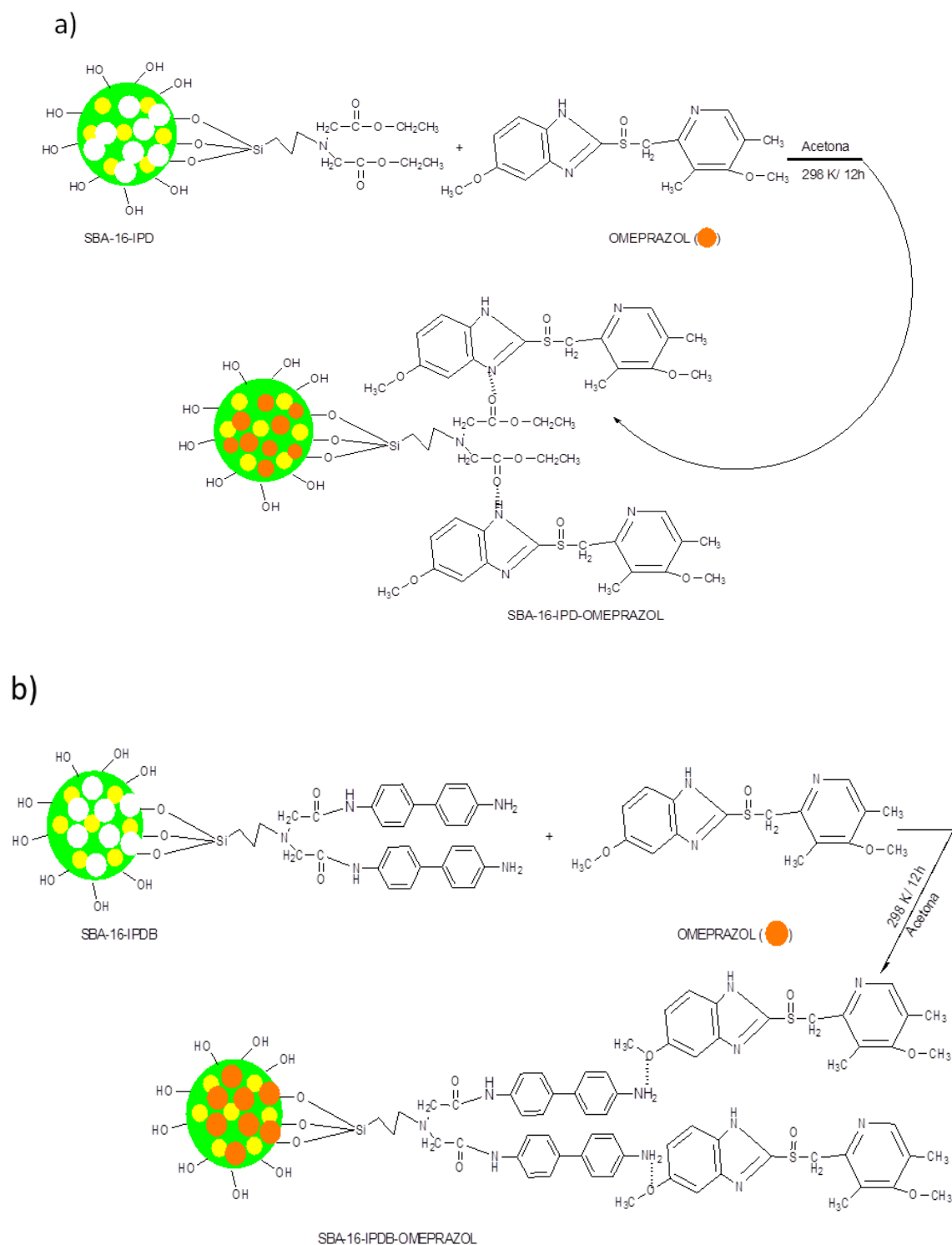


Figura 64. Representação esquemática do carregamento de omeprazol nas sílicas SBA-16B-IPD (a) e SBA-16B-IPDB (b).

5. CONCLUSÃO

Todos os materiais propostos para síntese no plano original foram sintetizados, caracterizados e aplicados na sorção de metais, corantes e na liberação controlada de fármacos. As várias técnicas confirmaram a obtenção das kanemitas, sendo marcantes os espectros de XPS de oxigênio, silício e cobre, que evidencia de forma clara a substituição isomórfica de silício por esse metal na formação dos correspondentes silicatos.

As sílicas mesoporosas SBA-16 evidenciaram através do espalhamento de raios X a baixo ângulo um pico em $2\theta = 0,68^\circ$, correspondendo à reflexão (110) para as três formas sintetizadas. Na sistemática de síntese foi muito bem explorada a capacidade dos agentes como etanol e butanol, que deram maior ordenação às estruturas inorgânicas, conforme a comprovação de picos correspondentes aos planos (200) e (211). Através dessas reflexões foi possível se decidir pela formação de uma estrutura cúbica de corpo centrado, pertencente ao grupo espacial $Im\bar{3}m$, fato que foi também confirmado através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

As isotermas de sorção/dessorção de nitrogênio e a distribuição do tamanho de poros para as sílicas mesoporosas SBA-16 são típicas de materiais mesoporos, ou seja, correspondem a um tipo bem definido de isoterma do tipo IV com ciclo de histerese, pertencendo à classificação H2. A significativa largura da histerese ($P/P_0 \approx 0,4-0,8$) sugere uma estrutura de poros semelhantes a uma gaiola (cúbica), que é conhecida por ser característica desse tipo de sílica mesoporosa.

A intercalação das moléculas de dimetilsulfóxido e etilenodiamina nas cavidades interlamelares dos sólidos de estruturas organizadas foi confirmada principalmente através de análise da difração de raios X, tendo grande participação

as técnicas de ressonância magnética de núcleos de elementos constituintes da estrutura, assim também como o infravermelho.

Através da escolha de reagentes adequados para se desenhar um desejado modelo de constituinte sobre uma superfície inorgânica, foi possível conduzir a organofuncionalização das sílicas utilizando 3-iodopropiltrimetoxissilano, dietil iminodiacetato e benzidina. A formação de cadeias pendentes, ligadas covalentemente à estrutura inorgânica foi também confirmada através da termogravimetria, ressonância magnética nuclear no estado sólido, infravermelho e tendo ainda por meio de sorção/dessorção de nitrogênio. Por exemplo, através das curvas de perdas de massas, à medida que aumenta a cadeia orgânica pendente nas superfícies das sílicas, também cresce o percentual de perda de massa. Por outro lado, uma comprovação inequívoca da incorporação de espécies sobre a matriz inorgânica, evidencia o aparecimento de sinais que são característicos da imobilização, como bem representado pelas espécies “T” com sinais na região de -70 a -48 ppm.

Uma aplicação de relevância trata do uso das cadeias pendentes no sentido de interagir com espécies em meio heterogêneo, como é o caso da sorção de metais, evidenciado pela maior ação do íon cobre, na matriz que apresenta maior disponibilidade em interagir, como é o caso de Na-KN-EN. Neste caso, supera a matriz Na-KN-DMSO, quando comparado à capacidade de sorção. Os dados de sorção para os três metais estudados através dos dois sólidos lamelares se ajustaram tanto ao modelo linear e não linear de Freundlich, baseados nos resultados dos coeficientes de determinação e qui-quadrado. No caso da sorção de corantes, o corante verde brilhante apresentou uma maior afinidade com a matriz Cu-KN-EN. Esta maior interação do corante verde brilhante com o sólido Cu-KN-EN, pode estar relacionada com a estrutura do corante, uma vez que o corante azul reativo –

15 apresenta uma muito mais complexa e dessa forma, impediu o seu acesso aos sítios de sorção presente na matriz lamelar.

Uma aplicação de destaque trata sobre a liberação suportada de fármacos, que com amoxicilina apresentou uma cinética satisfatória, considerando que a quantidade de fármaco liberado no fluido SGF foi inferior ao fluido SIF. Sobre esse aspecto, um comportamento ideal é que o fármaco seja liberado em sua maior quantidade no intestino, daí o uso da aplicação in vitro no fluido SIF. Por outro lado, o omeprazol foi liberado em maior quantidade no fluido SGF, no entanto, quando comparado com a amoxicilina, percebe que em termos percentuais, esse fármaco foi mais promissor, pois, neste fluido foi liberado em média 29 %, enquanto a amoxicilina foi apenas de 25 %. Em suma, esses sólidos podem muito bem ser aplicados em processos de sorção e também na liberação de droga.

6. REFERÊNCIAS

- [1] V. R. R. Cunha, A. M. C. Ferreira, V. R. L. Constantino, *Quim. Nova* 33 (2010) 159.
- [2] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1403.
- [3] Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Appl. Clay Sci.* 15 (1999) 241.
- [4] N. Takahashi, H. Hata, K. Kuroda, *Chem. Mater.* 22 (2010) 3340.
- [5] A. G. S. Prado, C. Airoidi, *Green Chem.* 4 (2002) 288.
- [6] M. G. Fonseca, C. Airoidi, *Quim. Nova* 26 (2003) 699.
- [7] G. Alberti, T. Bein, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol. 7, 1^a Ed., Italy, 1996.
- [8] C. E. Blaison, L. J. Michot, B. Humbert, M. Pelletier, F. Viléras, J. B. E. Cailerie, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 730.
- [9] H. Krüger, V. Kahlemberg, R. Kaindl, *Solid State Sci.* 7 (2005) 1390.
- [10] T. Shigeno, K. Inoue, T. Kimura, N. Katada, M. Niwa, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 883.
- [11] C. Tagusawa, A. Takagaki, K. Takanabe, K. Ebitani, S. Hayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 17421.
- [12] F. Feng, K. J. Balkus Jr. *Microporous Mesoporous Mater.* 69 (2004) 85.
- [13] P. S. Santos, *Tecnologia das Argilas*, Ed. USP/Edgard Bluecher Ltda, Vol. 1, São Paulo, 1975.
- [14] Y. S. Visconti, *Argilas e Minerais Afins*, Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, 1951.
- [15] S. B. C. Pergher, A. Corma, V. Fornés, *Quim. Nova* 22 (1999) 693.
- [16] J. H. Choy, S. R. Lee, M. Park, G. S. Park, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3206.
- [17] Y. T. Fu, G. D. Zartman, M. Yoonessi, L. F. Drummy, H. Heinz, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 22292.
- [18] A. Bauer, B. Velde, R. Gaupp, *Clay Miner.* 35 (2000) 587.
- [19] R. K. Dey, A. S. Oliveira, T. Patnaik, V. K. Singh, D. Tiwary, C. Airoidi, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 2010.
- [20] X. Liu, X. Lu, K. Yang, T. C. T. Hubble, Q. Hou, *J. Colloid Interface Sci.* 307 (2007) 17.

- [21] K. Fujii, N. Iyi, R. Sasai, S. Hayashi, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2994.
- [22] G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeu, J. Patarin, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4093.
- [23] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 1119.
- [24] E. Gardolinski, H. P. Martins Filho, F. Wypych, *Quim. Nova* 26 (2003) 30.
- [25] K. Kosuge, P. S. Singh, *Chem. Mater.* 12 (2000) 421.
- [26] J. S. Dailey, T. P. Pinavaia, *Chem. Mater.* 4 (1992) 855.
- [27] R. Ishii, T. Ikeda, F. Mizukami, *J. Colloid Interface Sci.* 331 (2009) 417.
- [28] M. A. Bizeto, F. P. Christino, M. F. M. Tavares, V. R. L. Constantino, *Quim. Nova* 29 (2006) 1215.
- [29] S. Toriya, T. Takei, M. Fuji, M. Chikazawa, *J. Colloid Interface Sci.* 268 (2003) 435.
- [30] C. Eypert-Blaison, F. Viliéras, L. J. Michot, M. Pelletier, B. Humbert, J. Ghanbaja, J. Yvon, *Clay Miner.* 37 (2002) 531.
- [31] T. R. Macedo, C. Airoidi, *Microporous Mesoporous Mater.* 94 (2006) 81.
- [32] N. Takahashi, H. Tamura, D. Mochizuki, T. Kimura, K. Kuroda, *Langmuir* 23 (2007) 10765.
- [33] G. G. Almond, R. K. Harris, K. R. Franklin, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 681.
- [34] W. Schwieger, D. Heidemann, K. H. Bergk, *Rev. Chim. Miner.* 22 (1985) 639.
- [35] G. Scholzen, K. Beneke, G. Lagaly, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 597 (1991) 183.
- [36] K. Beneke, G. Lagaly, *Am. Mineral.* 62 (1977) 763.
- [37] M. T. Le Bihan, A. Kalt, R. Wey, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 94 (1971) 15.
- [38] A. Stein, *J. Adv. Mater.* 15 (2003) 763.
- [39] A. K. Pant, D. W. Cruickshank, *J. Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 13.
- [40] H. Gies, B. Marler, S. Vortmann, U. Oberhagemann, P. Bayat, K. Krink, J. Rius, I. Wolf, C. Fyfe, *Microporous Mesoporous Mater.* 21 (1998) 183.
- [41] K. Kuroda, *Surf. Sci. Catal.* 148 (2004) 73.
- [42] M. D. Alba, P. Chain, E. Pavón, *Microporous Mesoporous Mater.* 94 (2006) 66.

- [43] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 8 (1993) 680.
- [44] K. Kuroda, J. Porous Mater. 3 (1996) 107.
- [45] T. Kimura, D. Itoh, N. Okazaki, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Sugahara, K. Kuroda, Langmuir 16 (2000) 7624.
- [46] M. Salou, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, P. Nair, K. Maeda, S. Niwa, J. Mater. Chem. 8 (1998) 2125.
- [47] M. Salou, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, P. Nair, K. Maeda, S. Niwa, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A 322 (1998) 141.
- [48] M. Salou, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, F. Kooli, J. Mater. Chem. 10 (2000) 2587.
- [49] Y. Ko, M. H. Kim, S. J. Kim, Y. S. Uh, Korean J. Chem. Eng. 18 (2001) 392.
- [50] T. Selvam, B. Baudarapu, G. T. P. Mabaude, H. Toufar, W. Schwieger, Microporous Mesoporous Mater. 64 (2003) 41.
- [51] Y. Kiyozumi, M. Salou, F. Mizukami, Stud. Surf. Sci. Catal. 142A (2002) 231.
- [52] Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, Appl. Clay Sci. 15 (1999) 241.
- [53] Y. Komori, H. Enoto, R. Takenawa, S. Hayashi, Y. Sugahara, K. Kuroda, Langmuir 16 (2000) 5506.
- [54] S. F. Wang, M. L. Lin, Y. N. Shieh, Y. R. Wang, S. J. Wang, Ceram. Int. 33 (2007) 681.
- [55] Y. Matsuo, T. Miyabe, T. Fukutsuka, Y. Sugie, Carbon 45 (2007) 1005.
- [56] B. X. Wang, X. P. Zhao, J. Solid State Chem. 179 (2006) 949.
- [57] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Nature 359 (1992) 710.
- [58] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Science 279 (1998) 548.
- [59] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kres, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Sheppard, Chem. Mater. 6 (1994) 2317.
- [60] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, M. C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10834.

- [61]. Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G. D. Stucky, *Nature* 368 (1994) 317
- [62]. P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865.
- [63] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3216.
- [64] H. Luo, L. Sun, Y. Lu, Y. Yan, *Langmuir* 20 (2004) 10218.
- [65] J. H. Kim, M. Kim, J. S. Yu, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 3695.
- [66] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [67] R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, D.J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 481.
- [68] B. J. Melde, B. J. Johnson, P. T. Charles, *Sensors* 8 (2008) 5202.
- [69] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* 77 (2005) 1.
- [70] A. L. Penard, T. Gacoin, J. P. Boilot, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 895.
- [71] A. Walcarius, A. Kuhn, *Trends Anal. Chem.* 27 (2008) 593.
- [72] M. Vallet-Regi, J. C. Doadrio, A. L. Doadrio, I. I. Barba, J. Pérez-Pariente, *Solid State Ionics* 172 (2004) 435.
- [73] H. Sun, Q. Tang, Y. Du, Y. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* 333 (2009) 317.
- [74] Y. Hu, J. Wang, Z. Zhi, T. Jiang, S. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* 363 (2011) 410.
- [75] Y. Hu, Z. Zhi, Q. Zhao, C. Wu, P. Zhao, H. Jiang, T. Jiang, S. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.* 147 (2012) 94.
- [76] M. J. K. Thomas, I. Slipper, A. Walunj, A. Jain, M. E. Favretto, P. Kallinteri, D. Douroumis, *Int. J. Pharm.* 387 (2010) 272.
- [77] B. L. Su, X. C. Mab, F. Xu, L. H. Chen, Z. Y. Fu, N. Moniotte, S. B. Maamar, R. Lamartine, F. Vocanson, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 86.
- [78] Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2821.
- [79] M. A. Ballem, E. M. Johansson, J. M. Córdoba, M. Odén, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1066.
- [80] S. Kittaka, Y. Ueda, F. Fujisaki, T. Iiyama, T. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 17222.

- [81] W. Shen, Y. Gu, H. Xu, R. Che, D. Dube', S. Kaliaguine, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7201.
- [82] B. Nohair, P. H. Thao, V. H. Nguyen, P. Q. Tien, D. T. Phuong, L. G. Hy, S. Kaliaguine, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 10904.
- [83] X. Xue, F. Li, *Microporous Mesoporous Mater.* 116 (2008) 116.
- [84] T. W. Kim, R. Ryoo, M. Kruk, K. P. Gierszal, M. Jaroniec, S. Kamiya, O. Terasaki, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11480.
- [85] C. Yu, B. Tian, J. Fan, G. D. Stucky, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4556.
- [86] P. B. Amama, S. Lim, D. Ciuparu, L. Pfefferle, G. L. Haller, *Microporous Mesoporous Mater.* 81 (2005) 191.
- [87] L. Guo, X. Dong, X. Cui, F. Cui, J. Shi, *Mater. Lett.* 63 (2009) 1141.
- [88] R. G. Laughlin, *Cationic Surfactants – Physical Chemistry*, ed. D. N. Rubingh, P. M. Holland, Marcel Dekker, New York, 1991.
- [89] R. Colorado, Jr., S. Y. Zeigler, A. R. Barron, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 1911.
- [90] R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Rey  , C. Thieuleux, *Chem. Mater.* 16 (2004) 159.
- [91] D. Long, W. Qiao, L. Zhan, X. Liang, L. Ling, *Microporous Mesoporous Mater.* 121 (2009) 58.
- [92] P. Alexandridis, B. Lindman, *Amphiphilic Block Copolymers – Self-assembly and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [93] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature* 378 (1995) 366.
- [94] V. T. John, B. Simmons, G. L. McPherson, A. Bose, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7 (2002) 288.
- [95] D. W. Breck., *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*, Wiley, Malabar, Ha., 1984).
- [96] C. J. Brinker, G. W. Scherer, in *Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, ed. H. Brace, Academic Press, San Diego, 1990.
- [97] A. Palani, H. Y. Wu, C. C. Ting, S. Vetrivel, K. Shanmugapriya, A. S. T. Chiang, H. M. Kao, *Microporous Mesoporous Mater.* 131 (2010) 385.
- [98] V. V. Oliveira, C. Airoidi, J. Solid Sate Chem. (Print), 2012, DOI/10.1016/j.jssc.2012.05.042.

- [99] J. A. A. Sales, G. C. Petrucelli, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, J. Colloid Interface Sci. 315 (2007) 426.
- [100] S. Z. Qiao, C. Z. Yu, W. Xing, Q. H. Hu, H. Djojoputro, G. Q. Lu, Chem. Mater. 17 (2005) 6172.
- [101] C. M. Crudden, M. Sateesh, R. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 10045.
- [102] W. Zhou, J. M. Thomas, D. S. Shephard, B. F. G. Johnson, D. Ozkaya, T. Maschmeyer, R. G. Bell, Q. Ge, Science 280 (1998) 705.
- [103] D. Halamova, M. Badanicová, V. Zelenak, T. Gondová, U. Vainio, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 6489.
- [104] , H. H. P. Yiu, P. A. Wright, N. P. Botting, J. Mol. Catal. B 15 (2001) 81.
- [105] A. Salis, M. Pisano, M. Monduzzi, V. Solinas, E. Sanjust, J. Mol. Catal. B 58 (2009) 175.
- [106] L. C. Fonseca, R. Faez, F. F. Camilo, M. A. Bizeto, Microporous Mesoporous Mater. 159 (2012) 24.
- [107] X. Liu, L. Zhu, T. Zhao, J. Lan, W. Yan, H. Zhang. Microporous Mesoporous Mater. 142 (2011) 614.
- [108] Y. Yan, Y. Hoshino, Z. Duan, S. R. Chaudhuri, A. Sarkar, Chem. Mater. 9 (1997) 2583.
- [109] R. K. Dey, F. J. V. E. Oliveira, C. Airoidi, Colloids Surf. A 324 (2008) 41.
- [110] Y. Shi, B. Li, P. Wang, R. Dua, D. Zhao, Microporous Mesoporous Mater. 155 (2012) 252.
- [111] J. P. Remington, *A ciência e a prática da farmácia*. 20ªEd. Easton: Mack, 2000.
- [112] V. A. R. Monteiro, E. F. Souza, M. M. M. Azevedo, F. J. Galembeck, Colloid Interface Sci. 2 (1999) 237.
- [113] J. P. Wong, H. Yang, K. L. Blasetti, G. Schnell, J. Conley , L. N. Schofield, J. Controlled Release 92 (2003) 265.
- [114] N. Durán, M. Durán, L. Tasic, P. D. Marcato, Quim. Nova 33 (2010) 151.
- [115] A. Dahan, R. Duvdevani, E. Dvir, A. Elmann, A. Hoffman, J. Controlled Release 119 (2007) 86.
- [116] V. Ranade, M. A. Hollinger, J. B. Cannon, *Drug Delivery Systems*. 2ª ed. London: CRC Press, 2003.

- [117] R. Lamger, *Science* 249 (1990) 1527.
- [118] B. R. Pezzini, M. A. S. Silva, H. G. Ferraz, *Ver. Bras. Cien. Farm.* 43 (2007) 491.
- [119] G. M. Khan, *Science* 1 (2001) 350.
- [120] M. N. V. R. Kumar, J. A. Domb, *Encyclopedia of biomaterials and biomedical engineering*. Ed. Marcel Dekker, Vol. 1, New York, 2004.
- [121] S. A. Charman, W. N. Charman, *Modified release drug delivery technology*. Ed. Marcel Dekker, New York, 2002.
- [122] P. Costa, J. M. S. Lobo, *Rev. Port. Farm.* 49 (1999) 181.
- [123] C. M. Lopes, J. M. S. Lobo, P. Costa, *Rev. Bras. Cien. Farm.* 41 (2005) 455.
- [124] H. Kimura, Y. Ogura, *Ophthalmologica* 215 (2001) 43.
- [125] K. G. Wagner, M. Krumme, P. C. Schmidt, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 47 (1999) 79.
- [126] R. K. Verma, D. M. Krishna, S. Garg, *J. Controlled Release* 79 (2002) 7.
- [127] S. S. Banerjee, M. V. Joshi, R. V. Jayaram, *J. Colloid Interface Sci.* 303 (2006) 477.
- [128] H. Sun, Z. Zhou, *Chemosphere* 71 (2008) 2113.
- [129] A. L. P. Silva, K. S. Sousa, A. F. S. Germano, V. V. Oliveira, J. G. P. Espínola, M. G. Fonseca, C. Airoidi, T. Arakaki, L. N. H. Arakaki, *Colloids Surf. A* 332 (2009) 144.
- [130] E. F. S. Vieira, E. A. Santos, R. L. Pagano, J. A. Simoni, C. Airoidi, A. R. Cestari, *Colloids Surf. A* 201 (2002) 275.
- [131] D. W. O'Connell, C. Birkinshaw, T. F. O'Dwyer, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6709.
- [132] E. Yavuz, B. F. Senkal, N. Bicak, *React. Funct. Polym.* 65 (2005) 121.
- [133] F. S. Zhang, J. O. Nriagu, H. Itoh, *Water Res.* 39 (2005) 389.
- [134] Relatório de Water for people, Water for Life, United Nations Educational Scientific and Cultural Organization, UNESCO, 2003.
- [135] M. X. Zhu, Y. P. Li, M. Xie, H. Z. Xin, *J. Hazard. Mater.* 120 (2005) 163.
- [136] S. A. Ansari, P. K. Mohapatra, V. K. Manchanda, *Talanta* 73 (2007) 878.
- [137] H. Hidaka, K. Horie, F. Gauthier-Lafaye, *Earth Planet. Sci. Lett.* 264 (2007) 167.

- [138] T. W. M. Chikazawa, T. T. Masayoshi, Y. Tamura, S. Toriya, J. Colloid Interface Sci. 255 (2002) 171.
- [139] O. C. Gobin, Y. Wan, D. Zhao, F. Kleitz, S. Kaliaguine, J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 3053.
- [140] K. G. Theng, *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Ed. Adam Hilger, London, 1974.
- [141] S. Kitahara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 49 (1976) 3389.
- [142] H. Balard, M. Srdqi, E. Papirer, J. B. Donnet, A. Tuel, H. Hommel, A. P. Legrand, Chromatographia 25 (1988) 707.
- [143] E. C. N. Lopes, K. S. Sousa, C. Airoidi, Thermochim. Acta 21 (2009) 483.
- [144] W. Xu, Q. Gao, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, W. Shen, F. Deng, Powder Technol. 191 (2009) 13.
- [145] R. A. Martins, Ver. Bras. Ens. Fis. 20 (1998) 373.
- [146] P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Dalton Trans.* 101 (2000).
- [147] A. D. Skoog, J. J. Leary, *Principles of Instrumental Analyses*, 4^a Ed, Saunders publishing, New York (1992).
- [148] Z. Su, P. Coppens, Acta Crystallogr. A53 (1997) 749.
- [149] W. Bras, A. J. Ryan, Adv. Colloid Interface Sci. 75 (1998) 1.
- [150] O. Glatter, *Small Angle X Ray Scattering*, Ed. Academic Press, London, 1982.
- [151] O. Glatter, Progr. Colloid Polym. Sci. 84 (1991) 46.
- [152] R. Zhang, Biophys. J. 70 (1996) 349.
- [153] K. Tashiro, S. Sasaki, Progr. Polym. Sci. 28 (2003) 451.
- [154] S. Lowell, J. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Porosity and Density*, Springer, 2004.
- [155] S. J. Gregg, K. S. W. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- [156] S. Lowell, J. E. Shields., *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman & Hall, London, 1991.
- [157] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, London, 1999.

- [158] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Mouscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [159] H. Dominguez, M. P. Allen, R. Evans, *Mol. Phys.* 96 (1998) 209.
- [160] J. I. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Analysis*, Ed. Plenum, New York, 2003.
- [161] P. J. Goodhew, *Electron Microscopy and Analysis*, Ed. Taylor & Francis, London, 2001.
- [162] J. E. Macur, J. Marti, S. C. Lui, *Materials Characterization and Chemical Analysis*, J. P. Sibilía, 2ed, Wiley-VHC, New York, 1996.
- [163] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy – Physics of Image Formation and Microanalysis*, 4ed. Springer, 1997.
- [164] R. G. Bray, J. P. Sibilía, *Materials Characterization and Chemical Analysis*, J. P. Sibilía, 2ed, Wiley-VHC, New York, 1996.
- [165] G. C. Snith, *Surface Analysis by electron Spectroscopy*, Ed. Plenum, New York, 1994.
- [166] G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Borgiga, A. Zecchina, *Catal. Today* 34 (1997) 307.
- [167] K. Harrison, L. B. Hazell, *Surf. Interface Anal.* 18 (1992) 368.
- [168] J. V. Hanna, M. E. Smith, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 38 (2010) 1.
- [169] M. R. M. P. Aguiar, *Quim. Nova* 22 (1999) 453.
- [170] R. L. Silvestri, J. L. Koenig, *Anal. Chim. Acta* 283 (1993) 997.
- [171] E. R. Azevedo, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2070.
- [172] E. A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, 2ed, vol. 1, California (USA), 1997.
- [173] Y. P. Khanna, *Materials Characterization and Chemical Analysis*, J. P. Sibilía, 2nd ed, Wiley-VHC, New York, 1996.
- [174] A. S. O. Moscofian, C. R. Silva, C. Airoidi, *Microporous Mesoporous Mater.* 107 (2008) 113.
- [175] A. Millo, Y. Raichlin, A. Katzir, *J. Appl. Spectrosc.* 59 (2005) 460.
- [176] W. Schwiege, G. Lagaly, *Handbook of layered materials*, CRC Press, Alemanha, 2004.

- [177] S. Toriya, T. Takei, M. Fuji, M. Chikazawa, J. Colloid Interface Sci. 268 (2003) 435.
- [178] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A. R. Grimmer, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 4889.
- [179] N. Janes, E. Oldfield., J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 6769.
- [180] M. Hanaya, R. K. Harris, J. Mater. Chem. 8 (1998) 1073.
- [181] X. Ai, L. Chen, J. Dong, C. Ye, F. Deng, J. Mater. Chem. 13 (2003) 614.
- [182] G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeu, J. Patarin, Chem. Rev. 102 (2002) 4093.
- [183] J. E. Gardolinski, H. P. Martins Filho, F. Wypych, Quim. Nova 26 (2003) 30.
- [184] A. Mekki, D. Holland, C. F. McConville, M. Salim, J. Non-Cryst. Solids 208 (1996) 267.
- [185] B. M. J. Smets, T. P. A. Lommen, J. Non-Cryst. Solids 46 (1981) 21.
- [186] X. Lu, H. Jain, W. C. Huang, Phys. Chem. Glasses 37 (1996) 201.
- [187] A. Mekki, D. Holland, C. F. McConville, J. Non-Cryst. Solids 215 (1997) 282.
- [188] T. Yano, M. Ebizuka, S. Shibata, M. Yamane, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 132 (2003) 133.
- [189] G. D. Khattak, A. Mekki, M. A. Gondal, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 3630.
- [190] M. Vijayaraj, C. S. Gopinath, J. Catal. 241 (2006) 83.
- [191] M. Sekar, V. Sakthi, S. Rengaraj, J. Colloid Interface Sci. 279 (2004) 307.
- [192] K. G. Bhattacharyya, S. Gupta, Adsorp. Sci. Technol. 27 (2009) 47.
- [193] V. S. O. Ruiz, S. L. P. Dias, Y. Gushikem, R. E. Bruns, C. Airoidi, J. Solid State Chem. 177 (2004) 675.
- [194] P. Alvarez, C. Blanco, M. Granda, J. Hazard. Mater. 144 (2007) 400.
- [195] E. F. Vieira, A. R. Cestari, E. B. Santos, F. S. Dias, J. Colloid Interface Sci. 289 (2005) 42.
- [196] C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, Cerâmica 39 (1993) 11.
- [197] J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y. H. Ju, W. Indraswati, S. Ismadji, J. Hazard. Mater. 162 (2009) 616.
- [198] A. Z. Aroguz, J. Hazard. Mater. 135 (2006) 100.

- [199] M. I. L. Khaiary, G. F. Malash, *Hydrometallurgy* 105 (2011) 314.
- [200] A. R. Cestari, E. F. Vieira, A. M. G. Tavares, M. A. S. Andrade, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 374.
- [201] A. R. Cestari, E. F. Vieira, A. A. Pinto, F. C. Rocha, *J. Colloid Interface Sci.* 327 (2008) 267.
- [202] J. Songstad, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 1827.
- [203] A. Vinu, P. Srinivasu, M. Takahashi, T. Mori, V.V. Balasubramanian, K. Ariga, *Microporous Mesoporous Mater.* 100 (2007) 20.
- [204] D. E. Leyden, Ed. *Silanes surfaces and interfaces*, Gordon and Breach, vol. 1, New York, 1986.
- [205] J. Alauzun, A. Mehdi, C. Rey  , R. Corriu, *New J. Chem.* 31 (2007) 911-915.
- [206] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, 7^a Eed., LCT, Rio de Janeiro, 2007.
- [207] M. Vallet-Regi, J. C. Doadrio, I. Izquiedo-Barba, J. Pérez-Perient, *Solid State Ionics* 172 (2004) 435.
- [208] J. Kerc, J. Opara, *Int. J. Pharm.* 335 (2007) 106.
- [209] C. T. Dollery, *Therapeutic Drugs*, 2nd ed. Churchill Livinstone, London, 1999.
- [210] A. Figueiras, J. Hombach, F. Veiga, A. Bernkop-Schnürch, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 71 (2009) 339.

APÊNDICE A

Estudo Cinético de Sorção de Ba(II), Co(II) e Cu(II)

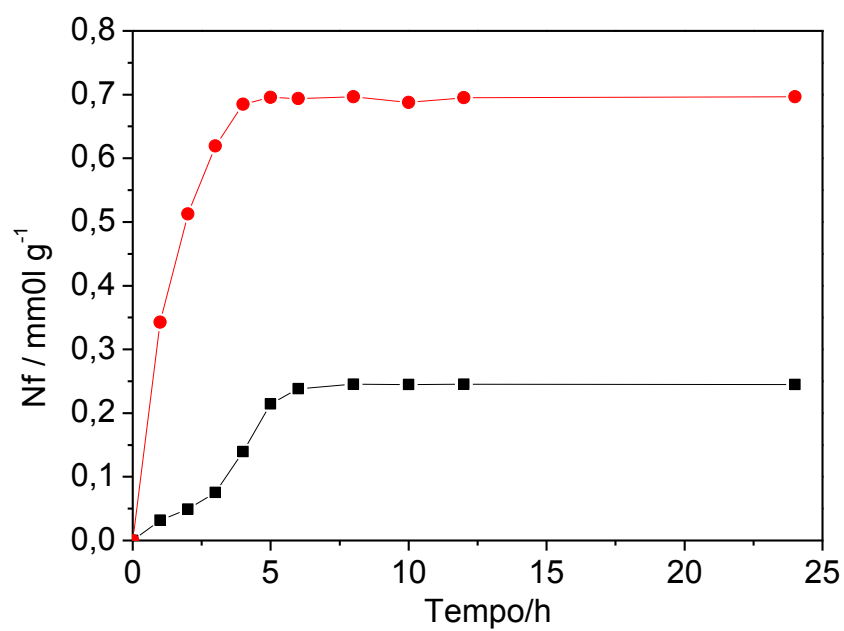


Figura A1. Cinética da sorção de Ba^{2+} através dos sólidos lamelares Na-KN-DMSO (■) e Na-KN-EN (●).

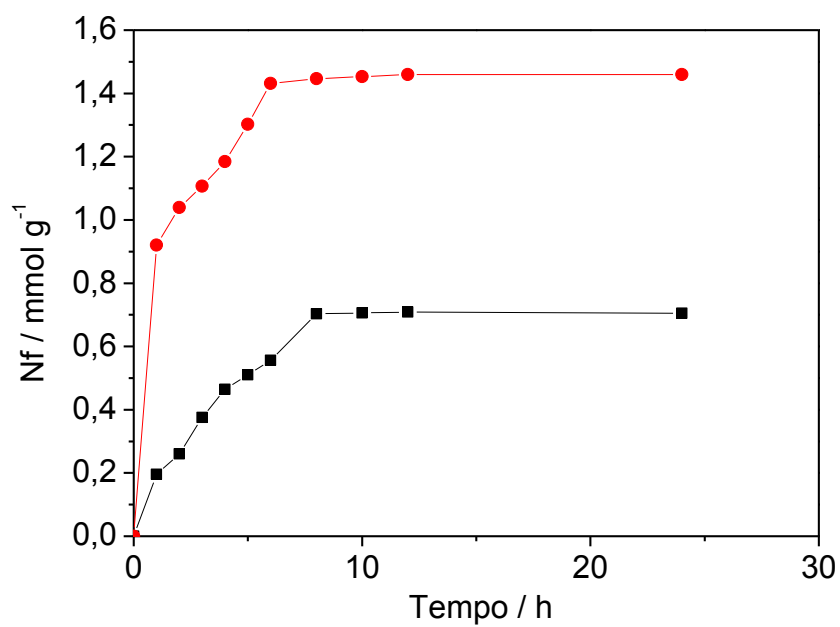


Figura A2. Cinética da sorção de Co^{2+} através dos sólidos lamelares Na-KN-DMSO (■) e Na-KN-EN (●).

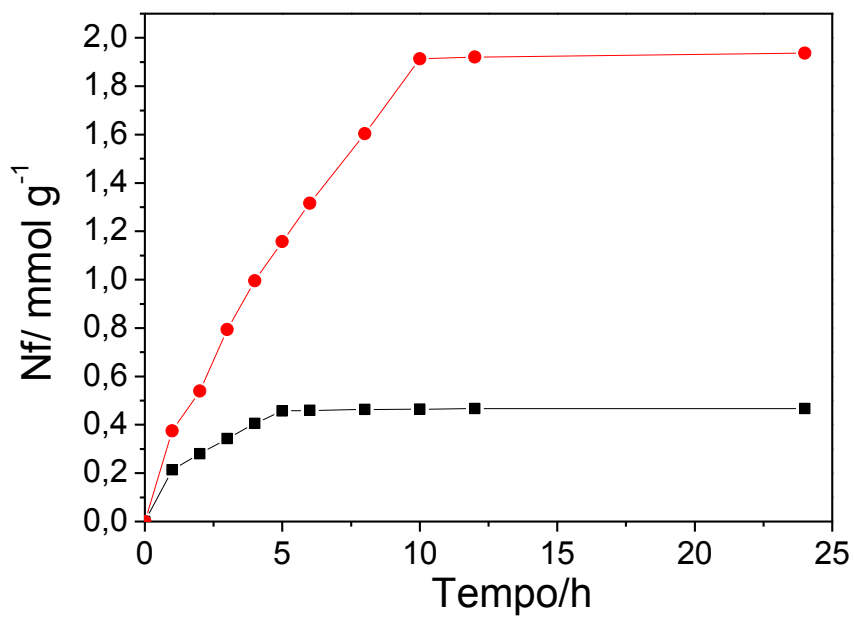


Figura A3. Cinética da sorção de Cu^{2+} através dos sólidos lamelares Na-KN-DMSO (■) e Na-KN-EN (●).

APÊNDICE B

Curvas Termogravimétricas e suas Derivadas

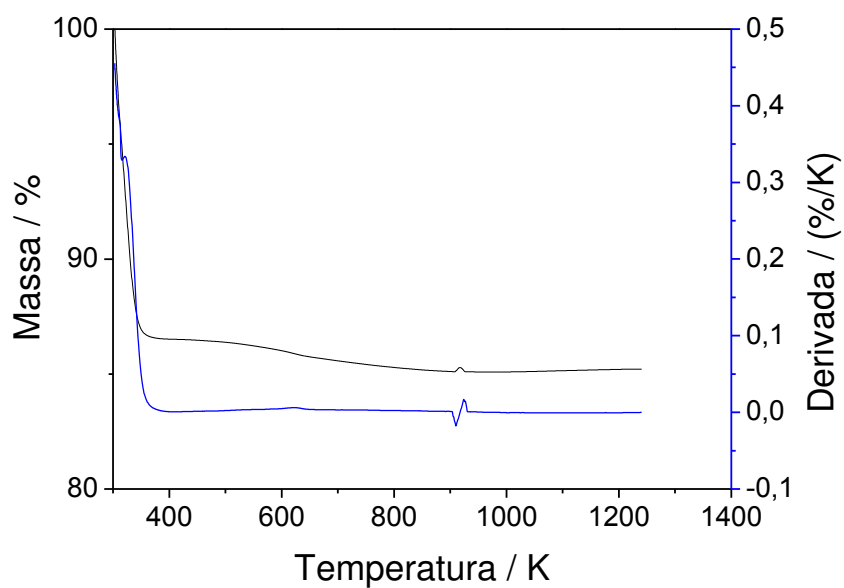


Figura B1. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16A.

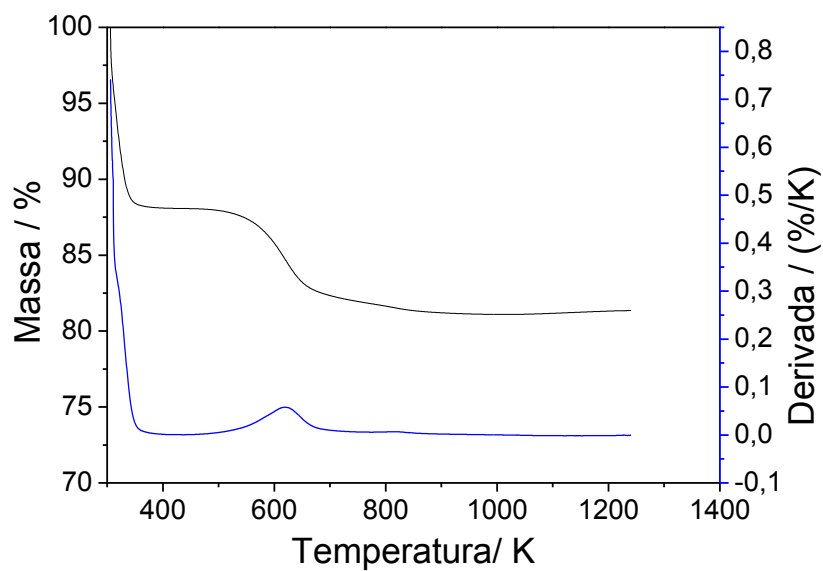


Figura B2. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16A-IP.

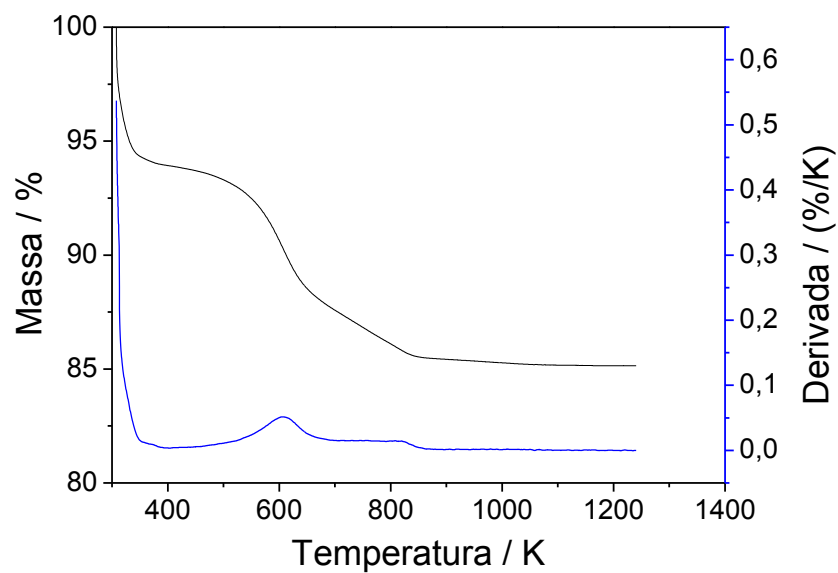


Figura B3. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16A-IPD.

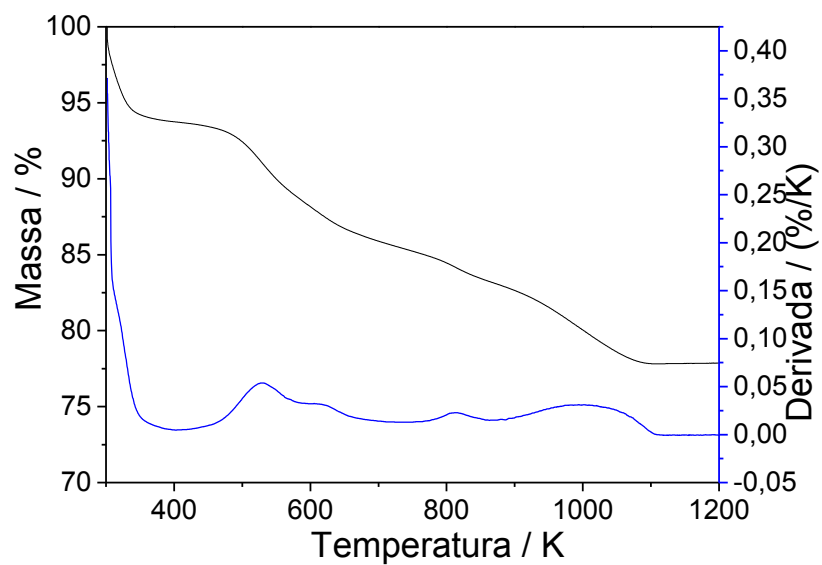


Figura B4. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16A-IPDB.

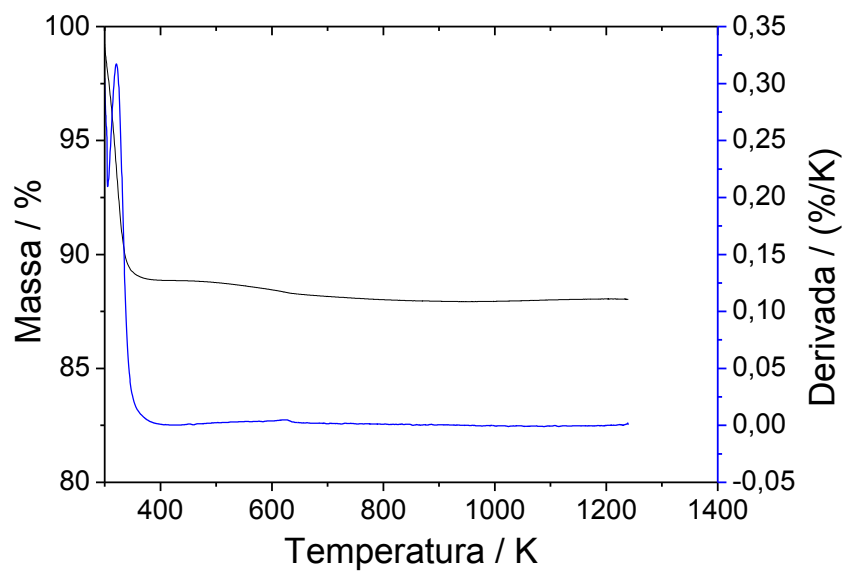


Figura B5. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16B.

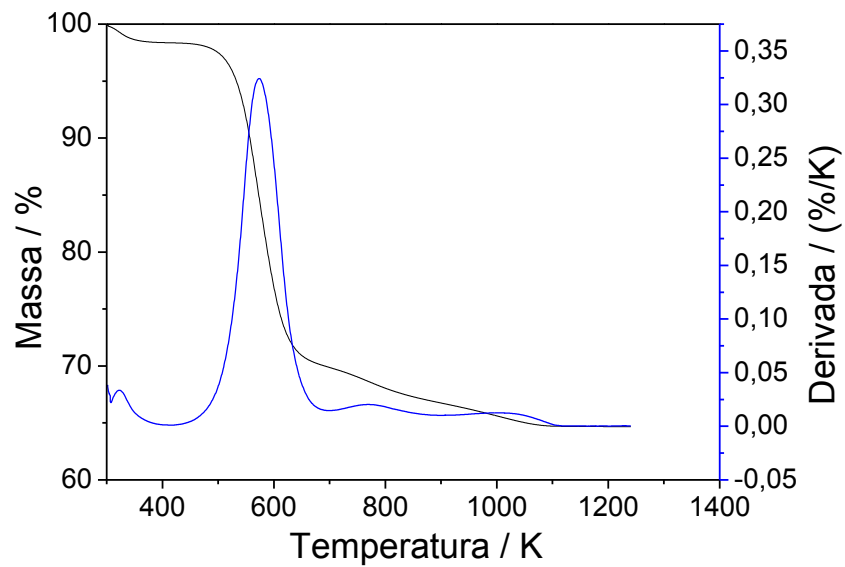


Figura B6. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16B-IP.

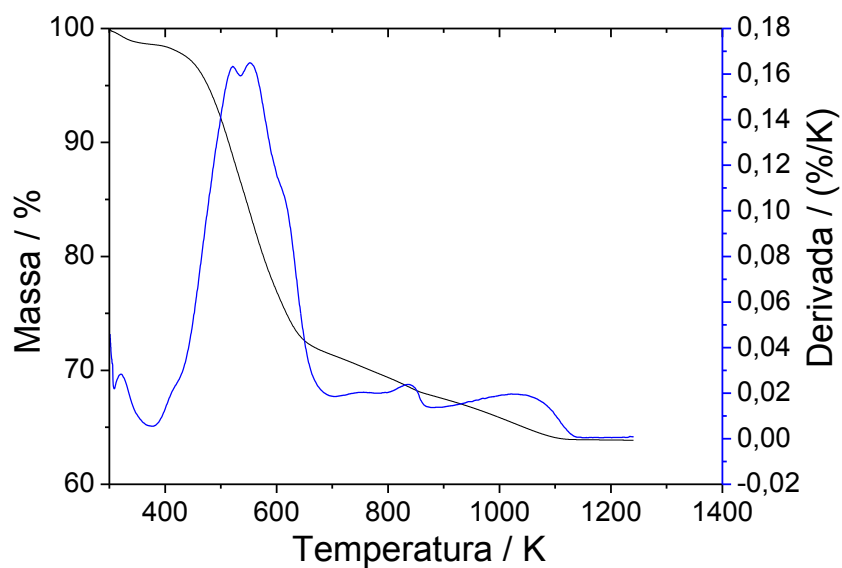


Figura B7. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16B-IPD.

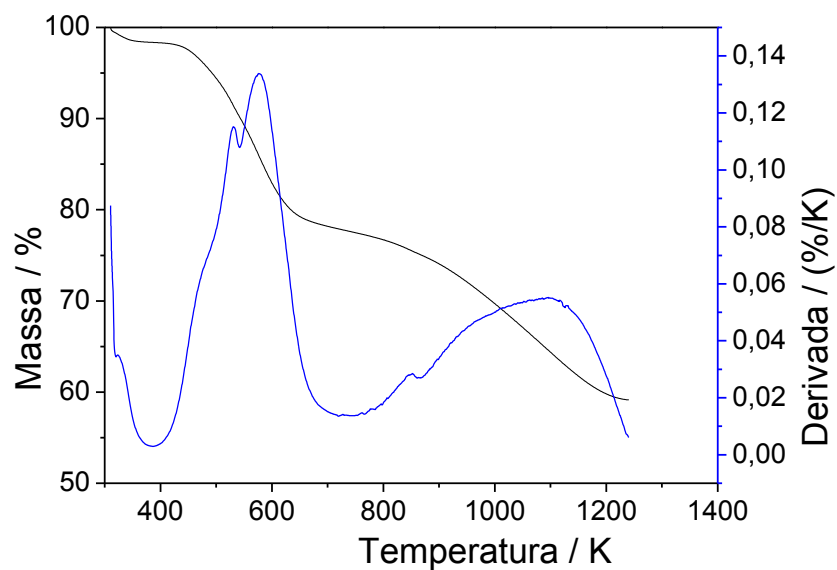


Figura B8. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16B-IPDB.

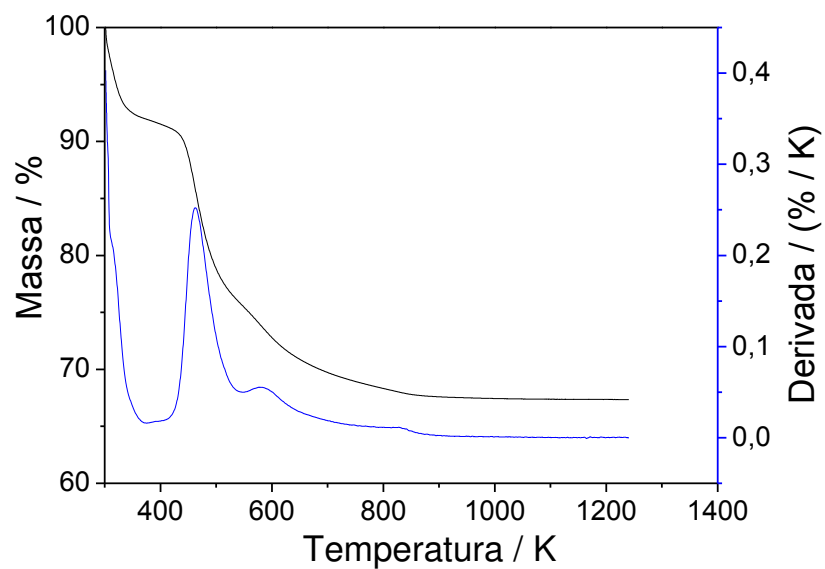


Figura B9. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16C.

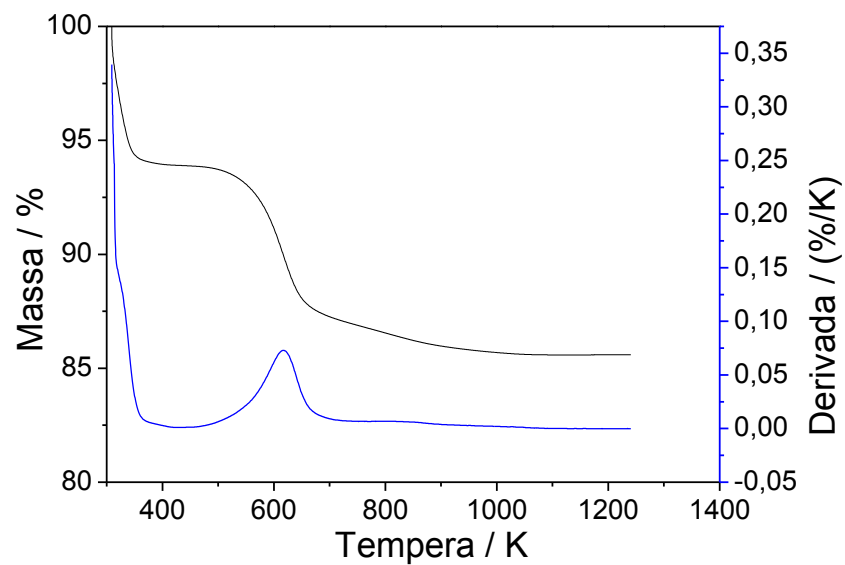


Figura B10. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16C-IP.

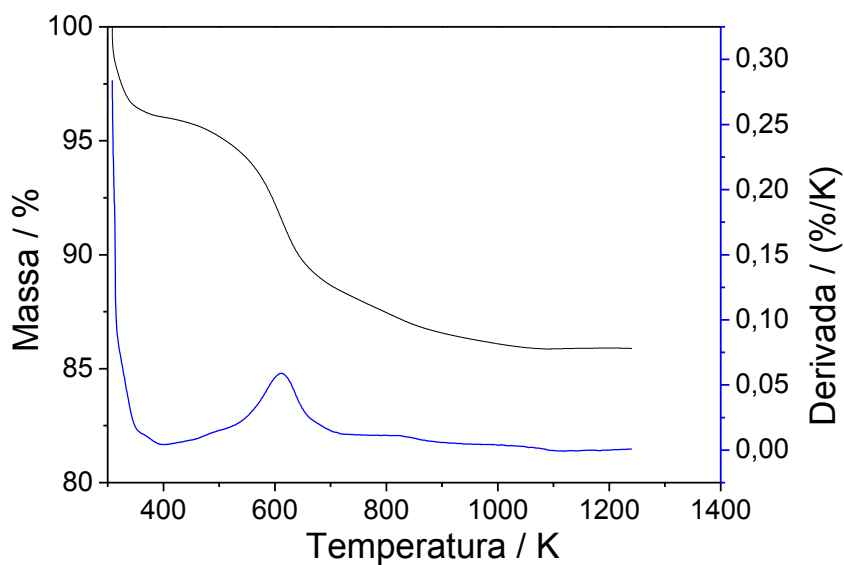


Figura B11. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16C-IPD.

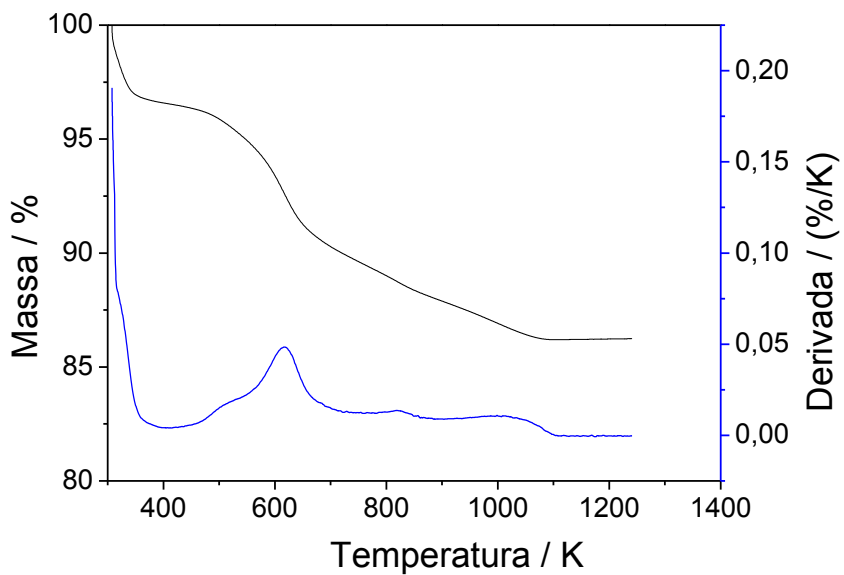


Figura B12. Curva termogravimétrica (—) e Derivada (—) para a sílica SBA-16C-IPDB.