UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

DULCE MAGALHÃES

Síntese, Caracterização e Aplicação de Sílica Mesoporosa Esférica como Adsorvente

Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890 O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

18/07/2011

DULCE MAGALHÃES

Síntese, Caracterização e Aplicação de Sílica Mesoporosa Esférica como Adsorvente

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

São Paulo

2011

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO _ INSTITUTO DE QUÍMICA



"Síntese, cararcterização e aplicação de sílica mosoporosa esférica como adsorvente"

DULCE MAGALHÃES

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências – Programa: Química.

Ao meu amigo e orientador Prof. Jivaldo, com quem eu tive o prazer de conviver nestes últimos anos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos por sua amizade, incentivo, paciência e dedicação na orientação do meu trabalho de doutorado e por ter me aceito em seu grupo de pesquisa.

À Prof^a. Dra. Lílian Rothschild pela sua amizade, apoio e incentivo e por ter cedido o seu laboratório para que eu pudesse realizar parte da minha pesquisa.

À Prof^a. Dra. Ivana Conte Consentino do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-SP) pelas medidas de adsorção/dessorção de Nitrogênio.

À Prof^a. Dra. Lucildes P. Mercuri pela sua amizade e incentivo.

Aos meus amigos e colegas do LATIG e LEMA pela amizade, apoio e incentivo.

Aos técnicos e auxiliares do Instituto de Química da USP pelo apoio nos experimentos do laboratório.

A todos os funcionários do Instituto de Química da USP.

Ao Instituto de Química da USP pela possibilidade da realização da pósgraduação.

A FAPESP, CNPq e CAPES pelo financiamento do projeto de pesquisa.

RESUMO

Magalhães, D. Síntese, Caracterização e Aplicação de Sílica Mesoporosa Esférica como adsorvente. 2011. (102 p.) Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Novos tipos de sílicas mesoporosas esféricas (SMEs) com tamanho de partícula entre 3 e 10 µm foram sintetizadas utilizando os copolímeros tribloco EO₁₇PO₆₀EO₁₇ (P103) ou EO₂₆PO₃₉EO₂₆ (P85) como direcionadores de estrutura. As SMEs foram preparadas via um processo de síntese com duas etapas de tratamento hidrotérmico (TH) em forno convencional, utilizando o ortosilicato de tetraetila como fonte de sílica, os surfatantes P103 ou P85 como moldes em combinação com o cosurfatante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e o co-solvente etanol, sob condições ácidas. As SMEs obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de adsorção/dessorção de N2. O volume e o tamanho do poro das SMEs podem ser aumentados com o aumento da temperatura do TH. O volume e o tamanho do poro (0,41 cm³g⁻¹; 2,84 nm) da amostra sintetizada com P103 aumentaram (1,20 cm³g⁻¹; 4,32 nm) quando a temperatura do TH aumentou de 80°C para 120°C na segunda etapa do TH. O aumento do volume e do tamanho de poro também pode ser obtido utilizando um único tratamento hidrotérmico, porém empregando 1,3,5-trimetilbenzeno (TMB) como agente dilatador de poros. O volume e o tamanho do poro (0,34 cm³g⁻¹; 2,02 nm) da amostra sintetizada com P85 sem TMB aumentaram (0,37 cm³g⁻¹; 2,51 nm) na amostra preparada com P85 e TMB. As características texturais e de superfície dos materiais obtidos com P103 e P85 foram comparadas com um material sintetizado em paralelo, nas mesmas condições experimentais, utilizando o copolímero EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (P123) como direcionador de estrutura e CTAB como co-surfatante.

A SME sintetizada com P103 foi usada como adsorvente de compostos orgânicos voláteis (COVs) oriundos de misturas padrões. Os componentes da mistura padrão foram então removidos do adsorvente (sílica) por dessorção térmica e introduzidos em uma coluna cromatográfica para separação por cromatografia a gás (CG) e identificação por espectrometria de massa (EM). Esta SME foi também testada como adsorvente de uma amostra de ar coletada em uma rua com significativo fluxo de veículos. O ar foi coletado paralelamente na SME e num adsorvente comercial (*Tenax TA/Carbotrap*). Os compostos n-hexano, benzeno, tolueno e o-xileno, oriundos de emissões veiculares, foram encontrados em ambos adsorventes (sílica e *Tenax TA/Carbotrap*).

O fármaco Rifampicina foi encapsulado numa SME sintetizada com P123/CTAB e na sílica SBA-15 (poros ordenados hexagonalmente). A encapsulação do fármaco (cerca de 30%) em ambas as sílicas foi confirmada pelos resultados de adsorção/dessorção de N₂.

Palavras-chave: *Pluronic* P103 e P85 e P123, Compostos orgânicos voláteis e Rifampicina.

ABSTRACT

Magalhães, D. Synthesis, Characterization and Application of spherical mesoporous silica as adsorbent. 2011. (102 p.). PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

New types of mesoporous silica spheres with particle diameter of 3 - 10 µm were synthesized by using a triblock copolymer EO17PO60EO17 (P103) or EO₂₆PO₃₉EO₂₆ (P85) as templates. The microspheres were prepared via a two-step hydrothermal treatment (HT) in an oven by using tetraethoxysilane as silica source, the surfactants P103 or P85 as templates in combination with a cosurfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and a cosolvent ethanol, under acidic conditions. The obtained silica spheres in both procedures were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and N₂ sorption technique. The volume and the pore size of the silica spheres can become greater by increasing the temperature of the HT. The volume and the pore size (0.41 cm³g⁻¹; 2.84 nm) of the sample prepared with P103 became greater (1.20 cm³g⁻¹; 4.32 nm) when the temperature of HT increased by 80°C to 120°C in the second step of the HT. The volume and the pore size can also be increased using 1,3,5-trimethylbenzene (TMB) as a swelling agent, instead of raising the temperature of the HT. The volume and the pore size (0.34 cm³g⁻¹; 2.02 nm) of the sample prepared with P85 without TMB became greater (0.37 cm³g⁻¹; 2.51 nm) in the sample prepared with P85 and TMB. The characteristics of textures and surfaces of the materials synthesized by using P103 or P85 were compared with a material prepared with the copolymer $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ (P123) as template using the same experimental conditions.

The silica microspheres synthesized with P103 were used as adsorbents for volatile organic compounds (VOCs) from standard mixtures. The compounds of the standard mixture were then removed from the adsorbent (silica) by thermal desorption and introduced into a chromatographic column for separation by gas chromatography (GC) and identification by mass spectrometry (MS). This material was also used as adsorbent of an air sample collected on a street with a significant flow of motor vehicles. The air was collected on the silica and on a commercial adsorbent (*Tenax TA/Carbotrap*) one by one. The compounds n-hexane, benzene, toluene and o-xylene, resulted from the emissions from vehicles, were found in both adsorbents (silica and *Tenax TA/Carbotrap*).

The drug Rifampicin was encapsulated in the mesoporous spherical silica, prepared with P123/CTAB and in the silica SBA-15 (hexagonally ordered pores). The encapsulation of the drug (about 30%) in both the silica was confirmed by measurements of adsorption/desorption of N₂.

Keywords: *Pluronic* P103 and P85 and P123, Volatile organic compounds and Rifampicin.

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

Å	Angstrom = $0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ metros}$			
keV	Quilo elétron volt			
MeV	Mega elétron volt			
CG	Cromatografia a gás			
COVs	Compostos orgânicos voláteis			
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência			
DIC	Detector de Ionização de Chama			
EM	Espectrômetro de Massas			
ЕТОН	Etanol			
PEO-PPO-PEO	Poli (óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli (óxido de etileno)			
P85	Pluronic 85 (EO ₂₆ PO ₃₉ EO ₂₆)			
P103	Pluronic 103 (EO ₁₇ PO ₆₀ EO ₁₇)			
P123	Pluronic 123 (EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀)			
ppb(v)	Partes por bilhão (volume)			
ppt(v)	Partes por trilhão (volume)			
kV	Quilo volt			
SME	Sílica mesoporosa esférica			
SMEs	Sílicas mesoporosas esféricas			
тн	Tratamento hidrotérmico			

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Formação de peneiras moleculares microporosas (a) e mesoporosas (b).	19		
Figura 1.2	Mecanismo do molde cristal-líquido (LCT) na formação do MCM-41 com duas vias mecanísticas possíveis.			
Figura 1.3	Imagens do MEV de amostras de SBA-15 e SME.	24		
Figura 1.4	Imagem obtida por MET de uma amostra de MCM-41.	26		
Figura 1.5	Difratograma de Raios X a baixo ângulo de uma amostra do MCM-41 calcinado.	28		
Figura 1.6	Tipos de isotermas de adsorção.	31		
Figura 1.7	Tipos de curvas de histerese.	33		
Figura 1.8	Isoterma de adsorção/dessorção e distribuição de tamanho de poro de uma amostra de MCM-41.	33		
Figura 1.9	Estrutura molecular da Rifampicina.	40		
Figura 3.1	Fluxograma de síntese das SMEs com P123, P103 ou P85.	45		
Figura 3.2	Fluxograma de síntese das SMEs com P85 e TMB.	47		
Figura 3.3	Fluxograma de síntese das SMEs com P123, KCl e TMB.	49		
Figura 3.4	Cartucho de adsorção.	50		
Figura 3.5	Sistema de limpeza de cartuchos.	50		
Figura 4.1	Sobreposição das curvas TG/DTG obtidas a 10°C min ⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de ar dos copolímeros P123, P103 e P85, do co-surfatante CTAB e do trimetilbenzeno (TMB).	59		
Figura 4.2	Sobreposição das curvas TG/DTG obtidas a 10°C min ⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de ar do copolímero P103, do co-surfatante CTAB e da amostra conforme sintetizada SME ^{P103} /TH1.	59		
Figura 4.3	Imagens de MEV da amostra SME ^{P103} /TH1 (a) conforme sintetizada; (b) calcinada.	60		
Figura 4.4	Imagens de MEV das amostras: $SME^{P123}TH1$ (a) e (b); $SME^{P123}TH3$ (c); $SME^{P85}TH3$ (d); $SME^{P85}TH3$ (e); $SME^{P103}TH3$ (f).	61		
Figura 4.5	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ das amostras: (a) SME ^{P123} /TH1; (b) SME ^{P123} /TH3; (c) SME ^{P103} /TH1; (d) SME ^{P103} /TH3; (e) SME ^{P85} /TH1; (f) SME ^{P85} /TH2.	63		
Figura 4.6	Curvas da distribuição de tamanho dos poros das amostras: (a) $SME^{P123}/TH1$; (b) $SME^{P123}/TH3$; (c) $SME^{P103}/TH1$; (d) $SME^{P103}/TH3$; (e) $SME^{P85}/TH1$; (f) $SME^{P85}/TH2$.	65		

- Figura 4.7 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e curvas de distribuição do 69 tamanho do poro das amostras: SME^{P85}/TH1 (a, b) e SME^{P85TMB}/TH1 (c,d).
- Figura 4.8 Imagem de MEV da amostra SME^{P123TMB}/TH4. 71
- Figura 4.9 Isoterma de adsorção de N₂ (a) e curva da distribuição de tamanho de 72 poros da amostra SME^{P123TMB}/HT4.
- Figura 4.10 Cromatograma obtido da mistura padrão contendo n-hexano, n-heptano, 74 n-octano, n-nonano e n-decano empregando a amostra SME^{P103}/TH1.
- Figura 4.11 Cromatograma obtido da mistura padrão contendo benzeno, etilbenzeno, 74 tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno e 1,3,5 trimetilbenzeno empregando a amostra SME^{P103}/TH1.
- Figura 4.12 Cromatograma obtido da mistura padrão contendo benzeno, 1-hepteno, 75 n-heptano, etilbenzeno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno e isopropilbenzeno empregando a amostra SME^{P103}/TH1.
- Figura 4.13 Cromatograma obtido de uma amostra de ar empregando a sílica 77 SME^{P103}/TH1 como adsorvente.
- Figura 4.14 Cromatograma obtido de uma amostra de ar empregando os 77 adsorventes *Tenax TA/Carbotrap*.
- Figura 4.15 Sobreposição das curvas TG/DTG das amostras SBA-15, RIFA/SBA 2 e 84 Rifampicina.
- Figura 4.16 Sobreposição das curvas TG/DTG das amostras SME, RIFA/SME 2 e 84 Rifampicina.
- Figura 4.17 Sobreposição das curvas DSC das amostras SBA-15, RIFA/SBA 2 e 85 Rifampicina.
- Figura 4.18 Sobreposição das curvas DSC das amostras SME 2, RIFA/SME 2 e 86 Rifampicina.
- Figura 4.19 Sobreposição das curvas TG das amostras SBA-15, SBA-15/CHCl₃, 88 RIFA/SBA 2, Mistura física e Rifampicina.
- Figura 4.20 Sobreposição das curvas DSC das amostras SBA-15, SBA-15/CHCl₃, 88 RIFA/SBA 2, Mistura Física e Rifampicina.
- Figura 4.21 Espectro de absorção no infravermelho da amostra de Rifampicina. 89
- Figura 4.22 Sobreposição dos espectros de absorção no infravermelho das amostras 91 SBA-15 e RIFA/SBA 2.
- Figura 4.23 Sobreposição dos espectros de absorção no infravermelho das amostras 91 SME e RIFA/SME 2.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Principais reagentes empregados nas sínteses das SMEs.	42
Tabela 3.2	Códigos empregados, nesse trabalho, para identificação das SMEs sintetizadas conforme os fluxogramas das Figuras 3.1, 3.2 e 3.3.	44
Tabela 4.1	Resultados das medidas de N_{2} e densidade para SME $^{\text{P123}}/\text{THx}$	66
Tabela 4.2	Resultados das medidas de N_2 e densidade para SME ^{P103} /THx.	66
Tabela 4.3	Resultados das medidas de N_2 e densidade para SME ^{P85} /THx.	67
Tabela 4.4	Comparação dos resultados das medidas de adsorção de N_2 para amostras SME $^{\mbox{copolimero}}/\mbox{TH1}.$	68
Tabela 4.5	Massa molar, segmentos EO, PO e razão EO/PO dos copolímeros P123, P103 e P85.	68
Tabela 4.6	Resultados das medidas de adsorção/dessorção de N ₂ e de densidade das amostras SME ^{P85} /TH1 e SME ^{P85TMB} /TH1.	70
Tabela 4.7	Resultados das medidas de adsorção/dessorção de N ₂ e de densidade da amostra SME ^{P123TMB} /TH4.	72
Tabela 4.8	Porcentagem de Rifampicina (%) determinada por TG na sílica obtida por agitação após lavagem.	78
Tabela 4.9	Porcentagem em massa de Rifampicina (%) determinados por TG/DTG e AE nas amostras RIFA/SBA 1 e RIFA/SME 1 obtidas por impregnação no experimento 1.	80
Tabela 4.10	Resultados de análise elementar (% em massa) dos materiais RIFA/SBA 2, RIFA/SME 2 e dos componentes isolados empregados nas impregnações.	82
Tabela 4.11	Resultados de TG, AE e quantidade de Rifampicina incorporada.	82
Tabela 4.12	Resultados das medidas de adsorção/dessorção de N ₂ das sílicas antes e após a encapsulação da Rifampicina.	92

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15	
	1.1. Breve histórico dos materiais porosos	15	
	1.2. Síntese e mecanismo de formação de materiais mesoporosos	17	
	1.3. Principais técnicas de caracterização	22	
	1.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	22	
	1.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	24	
	1.3.3. Espalhamento de raios X a baixo ângulo	26	
	1.3.4. Adsorção de Nitrogênio	29	
	1.4. Sílicas mesoporosas esféricas como adsorventes de COVs	34	
	1.4.1. Compostos orgânicos voláteis (COVs)	34	
	1.4.2. Adsorventes de COVs	35	
	1.5. Sílicas mesoporosas na encapsulação de fármacos	39	
2.	2. OBJETIVO		
	2.1. Objetivo geral	41	
	2.2. Objetivos específicos	41	
3.	PARTE EXPERIMENTAL	42	
	3.1. Matérias Primas e Reagentes	42	
	3.2. Métodos de síntese	43	
	3.2.1. Preparação das sílicas mesoporosas esféricas (SMEs) utilizando copolímero como surfatante (P123, P103 ou P85)	44	
	3.2.2. Preparação das SMEs com P85 e 1,3,5-trimetilbenzeno	48	
	3.2.3. Preparação das SMEs com P123, KCI e TMB	49	
	3.3. Aplicação das SMEs como adsorventes de COVs	50	
	3.3.1. Preparação dos cartuchos de adsorção de COVs	50	
	3.3.2. Análise dos COVs	51	
	3.4. Aplicação das SMEs e SBA-15 na encapsulação do fármaco	52	

	3.5. Técnicas de caracterização	54
	3.5.1. Caracterização por MEV	54
	3.5.2. Medidas de adsorção/dessorção de N ₂	54
	3.5.3. Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG/DTG)	55
	3.5.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	55
	3.5.5. Análise elementar (AE)	56
	3.5.6. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	56
	3.5.7. Teste de densidade	56
4	. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
	4.1. SMEs sintetizadas empregando como surfatante P123, P103 ou P85	57
	4.2. Caracterização das SMEs sintetizadas empregando P123, P103 ou P85 como surfatante	60
	4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (Imagens de MEV)	60
	4.2.2. Medidas de adsorção/dessorção de N ₂	62
	4.2.3. Curvas da distribuição de tamanho de poros	64
	4.3. Síntese e Caracterização da SME com P85 e TMB	68
	4.4. Síntese e caracterização da SME com P123, KCI e TMB	71
	4.5. Aplicação das SMEs como adsorventes de COVs	73
	4.5.1. Testes com amostras Padrão	74
	4.5.2. Testes com amostras de ar	75
	4.6. Aplicação da SME e SBA-15 na encapsulação da Rifampicina	78
	4.6.1. Procedimento por agitação	78
	4.6.2. Procedimento por impregnação no experimento 1	79
	4.6.3. Procedimento por impregnação no experimento 2	80
	4.6.4. Caracterização por TG/DTG das amostras RIFA/SBA 2 e RIFA/SME 2	83
	4.6.5. Caracterização por DSC das amostras RIFA/SBA 2 e RIFA/SME 2	85
	4.6.6. Caracterização por TG/DSC das amostras Rifampicina, mistura física, SBA-15, RIFA/SBA 2 e SBA-15/CHCl ₃	86

	4.6.7. Rifampi	Caracterização cina, SBA-15, RI	por FA/SB	infravermelho A 2, SME e RIF/	(FTIR) A/SME 2	das	amostras	89
	4.6.8. N SME e	/ledidas de adsor RIFA/SME 2	ção d	e N ₂ das amosti	ras SBA-	15, RI	FA/SBA 2,	92
5. CONCLUSÃO				45				
6. PERSPECTIVAS				97				
7. REI	FERÊNO	CIAS BIBLIOGRÁ	FICA	S				98

1. INTRODUÇÃO

1.1. Breve histórico dos materiais porosos

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os materiais porosos de acordo com o tamanho do poro em microporosos (<2 nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (>50 nm).¹

Os sólidos porosos em virtude de suas áreas superficiais altas são muito usados como adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos. Um material poroso ideal além de área superficial alta, volume de poro alto, tamanho de partícula apropriado e outras propriedades, tais como pureza, alta estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica, deve apresentar uma estreita distribuição de tamanhos de poros, para que o mesmo possa ser utilizado em catálise de forma seletiva ou em separações de gases e mistura de líquidos baseados no tamanho molecular, e tamanhos de poros que possam ser ajustáveis de acordo com a aplicação. ^{1,2}

As zeólitas, sólidos com estrutura cristalina e membros bem conhecidos da classe de materiais microporosos, apresentam excelente propriedades catalíticas graças a sua rede cristalina de aluminosilicato. Elas são também muito utilizadas em troca iônica, adsorção e separação de gases. Entretanto as suas aplicações são limitadas em virtude do pequeno tamanho de seus poros (máximo 1,2 nm). Os sólidos com poros maiores são encontrados em vidros e géis porosos, entretanto esses materiais mesoporosos possuem sistemas de poros desordenados com ampla distribuição de tamanho poro. ^{1,2,3}

A mesma abordagem de síntese, utilizando um agente direcionador de estrutura, adotada para sintetizar zeólitas altamente seletivas no formato, como a ZSM-5, nos anos 70, levou os pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* a descoberta

de uma nova família de peneiras moleculares denominadas M41S no início da década de 90.^{2,3}

A descoberta desses materiais empregando surfatantes iônicos como direcionadores de estruturas foi um marco na síntese dos materiais porosos, promovendo uma ampliação das estruturas microporosas ordenadas das zeólitas e zeotipos para a faixa de mesoporo (2-50 nm). A nova família de peneiras moleculares é formada por silicatos e aluminosilicatos mesoporosos com tamanhos de poros entre 2 e 10 nm. As áreas superficiais extremamente altas ($\geq 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e o refinamento do tamanho dos poros tornaram esses materiais alvos de muitos estudos nos anos seguintes. ^{2,3}

Os três principais componentes da família M41S são MCM (*Mobil Composition of Mater*) 41 (fase hexagonal), MCM-48 (fase cúbica) e MCM-50 (fase lamelar, instável ao tratamento térmico). O MCM-41, o membro mais estudado da família M41S, foi o primeiro sólido mesoporoso sintetizado que apresentou poros regularmente ordenados com uma estreita distribuição de tamanho de poro. A estrutura do MCM-41 se assemelha a um favo de mel, resultante do empacotamento hexagonal de poros cilíndricos unidimensionais sem interconexão. ^{1,2,3}

Em 1998 foi sintetizada outra família de sílicas mesoporosas altamente ordenadas, denominada Santa Bárbara Amorfa (SBA) empregando surfatantes oligoméricos não iônicos de poli (óxido de etileno) (PEO) e copolímeros bloco de poli (óxido de alquileno) como agentes direcionadores de estruturas ou moldes, em meio ácido. Esses novos materiais com tamanhos de poros entre 2 e 30 nm foram identificados como estruturas cúbicas (SBA-11), hexagonal 3D (SBA-12), hexagonal (SBA-15) e cúbica em forma de gaiola (SBA-16).^{4,5}

Em comparação com a MCM-41, a sílica mesoporosa SBA-15 apresenta tamanho de poro maior, parede de poro mais espessa, maior estabilidade hidrotérmica, térmica e mecânica. A SBA-15 pode ser obtida com área superficial que varia de 690 a 1040 m²g⁻¹, tamanho de poro entre 4,6 e 30 nm, volumes de poro tão altos quanto 2,5 cm³g⁻¹ e espessura da parede de 3,1 a 6,4 nm. ^{4,6} Este material se tornou muito popular com potenciais aplicações que vão desde adsorção e catálise a nanotecnologia e biotecnologia. ⁷⁻⁹ Estudos recentes mostraram a aplicação da SBA-15 como adjuvante para induzir resposta de anticorpo. ¹⁰

Nos últimos anos muitas estratégias de síntese foram desenvolvidas objetivando a formação de filmes finos, esferas, fibras e membranas com o intuito de facilitar aplicações práticas da SBA-15. A síntese de sílicas mesoporosas em forma de esferas com tamanho e diâmetro de poro bem definido tem sido objeto de muitos estudos, pois o controle da morfologia da partícula e do tamanho de poro abre novas possibilidades para aplicação desses materiais como adsorventes, em separações cromatográficas, catálise e suporte para encapsulação de fármacos. ^{6-8,11,12}

1.2. Síntese e mecanismo de formação de materiais mesoporosos

Existem muitas propostas de mecanismos para explicar a formação de materiais mesoporosos, fornecendo base para o estabelecimento de diversas rotas de síntese. Em linhas gerais, os silicatos mesoporosos são preparados a partir de uma fonte de sílica, um surfatante e um solvente misturados em quantidades apropriadas. Outros reagentes que podem ser usados são ácidos, bases, sais, agentes dilatadores e co-solventes. Dependendo das condições de síntese podem-se obter diferentes materiais. ^{1,2}

Em linhas gerais, o MCM-41 original foi sintetizado a partir de uma fonte de sílica, um surfatante catiônico (CTAB), uma base (hidróxido de tetrametilamônio) e água. Essa mistura foi então submetida a um tratamento hidrotérmico a 150°C por 48 horas. Após resfriamento, o material foi filtrado empregando um funil de Buchner e o sólido retido no filtro foi lavado com água deionizada e seco ao ar a temperatura ambiente. O produto assim sintetizado foi então calcinado a 540°C por uma hora sob atmosfera dinâmica de N₂ e em seguida por 6 h sob atmosfera dinâmica de ar. ^{2,3}

Semelhante a síntese das zeólitas, as moléculas orgânicas anfifílicas (surfatantes) funcionam como moldes para formar um compósito orgânico-inorgânico ordenado. Via calcinação, o surfatante é removido, restando a estrutura porosa do silicato. ^{1,2} A Figura 1.1 ilustra, resumidamente, a síntese de zeólitas (a) e da sílica mesoporosa MCM-41 (b).

Diferente das zeólitas, os moldes não são moléculas orgânicas simples e sim moléculas de surfatante líquido cristalino auto-agregadas. A formação do compósito orgânico-inorgânico ordenado é baseada em interações eletrostáticas entre os surfatantes carregados positivamente e as espécies de silicato carregadas negativamente. ^{1,2}.

As moléculas anfifílicas são caracterizadas por possuírem dois grupos na mesma molécula sendo que um deles é hidrofílico, solúvel em água ou outros solventes com constante dielétrica alta (polares) enquanto que o outro é hidrofóbico, solúvel em hidrocarbonetos ou solvente com constante dielétrica baixa (não polar). Usualmente pode-se dizer que essas moléculas são formadas por uma cabeça polar e uma cauda carbônica apolar. ¹³



Figura 1.1 - Formação de peneiras moleculares microporosas (a) e mesoporosas (b). Adaptado de Silva, L., 2003.

Com base na semelhança entre a morfologia dos silicatos da família M41S com as fases cristal líquido dos surfatantes (moléculas anfifílicas) em água e a relação entre o tamanho de poro dos silicatos e o comprimento da cadeia carbônica do surfatante, o mecanismo do molde cristal líquido "*liquid-crystal templating*" (LCT) foi proposto pelos cientistas da *Mobil Oil Corporation* (Figura 1.2). Eles sugeriram dois caminhos mecanísticos para a formação dos silicatos mesoporosos. No primeiro, a fase cristal líquido se forma antes que as espécies silicato sejam adicionadas. O surfatante funciona como molde (*template*) para a formação da fase sólida. No segundo, a organização cooperativa entre os ânions silicato e os cátions do surfatante é a responsável pela produção dos tubos micelares que ao se desenvolverem formam a estrutura final da fase. A segunda rota é em geral a mais aceita pelos pesquisadores. ^{1,14}



Figura 1.2 - Mecanismo do molde cristal-líquido (LCT) na formação do MCM-41 com duas vias mecanísticas possíveis. Adaptado de Ciesla, U.,1999.

Com base em resultados experimentais, MONNIER *et al.* identificaram três etapas que em conjunto são cruciais na formação das mesofases surfatante/silicato. Essas etapas incluem (i) ligações multidentadas entre os poliânions de silicato e os grupos cabeça do surfatante catiônico, (ii) polimerização preferencial dos silicatos na região da interface entre o surfatante e o silicato, e (iii) equiparação da densidade de carga na interface entre o surfatante e o silicato. ¹⁵

A síntese do MCM-41 utilizando a abordagem cristal líquido abriu novas perspectivas para o desenvolvimento de novos materiais porosos. Inicialmente foram descritos quatro caminhos mecanísticos:

(1) As interações cooperativas ocorrem entre um surfatante catiônico (S⁺) e uma espécie inorgânica (I⁻), por exemplo, o silicato. Essa via foi usada na síntese dos materiais M41S originais. (2) As interações ocorrem com combinação de carga inversa (S⁻I⁺). (3) e (4) As combinações entre os surfatantes catiônicos ou aniônicos e as espécies inorgânicas são mediadas por um contra íon (S⁺X⁻I⁺, X⁻ = haletos; ou S⁻ M⁺I⁻, M⁺ = íon metal alcalino). Usando esta abordagem, foi possível sintetizar mesoestruturas hexagonais, cúbicas e lamelares de óxidos de ferro, antimônio, tungstênio, chumbo, zinco e outros.^{1,14}

Além das sínteses baseadas em interações iônicas, a abordagem cristallíquido gerou mais duas vias mecanísticas. Em condições neutras, as mesoestruturas são formadas usando surfatantes neutros (S⁰) ou surfatantes não iônicos (N⁰). Nesta abordagem (S⁰/N⁰I⁰) as ligações de hidrogênio são consideradas responsáveis pela formação da mesofase. No mecanismo do molde cristal-líquido ligante assistido, as ligações covalentes são formadas entre as espécies inorgânicas e as moléculas dos surfatantes seguida pela auto-agregação do surfatante. ¹

A abordagem (S⁰H⁺)(X⁻I⁺) foi usada para sintetizar os materiais da família SBA. A solubilização de surfatantes não iônicos poli (óxido de alquileno) e copolímeros bloco em meio aquoso é devida a associação de moléculas de água com os grupos óxido do alquileno via ligações de hidrogênio (curto alcance). Em meio ácido os íons H⁺, em lugar das moléculas de água, estão associados aos átomos de oxigênio do alquileno, adicionando interações eletrostáticas de longo alcance ao processo de co-agregação. Os grupos Si-OH protonados (I⁺) estão presentes como precursores e as interações são mediadas pelo contra íon X⁻ (íon cloreto). Nessas condições a estrutura da sílica mesoporosa ordenada é controlada predominantemente pelo surfatante. ^{1,4,14}

. Cada tipo de surfatante favorece a formação de uma mesofase especifica de sílica. Os surfatantes oligoméricos não iônicos de óxido de etileno formam freqüentemente fases cúbicas, ao passo que os copolímeros tribloco tendem a formar a temperatura ambiente mesoestruturas hexagonais como as da SBA-15. ^{4,5} As mesofases esféricas podem ser formadas utilizando copolímeros tribloco (S⁰) em associação com surfatantes catiônicos (S⁺) em meio ácido. ¹⁶

1.3. Principais técnicas de caracterização

As principais técnicas utilizadas na caracterização dos materiais são: Microscopia eletrônica de varredura, Microscopia eletrônica de transmissão, Espalhamento de raios X a baixo ângulo e Adsorção de Nitrogênio.

1.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O Microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento muito utilizado na análise de materiais. Este tipo de microscópio é capaz de produzir imagens tridimensionais de alta resolução da superfície de uma amostra, o que possibilita avaliar a sua estrutura superficial. O MEV por apresentar excelente profundidade de foco permite a análise com grandes aumentos de superfícies irregulares, como superfícies de fratura.^{17,18}

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, o que resulta numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. ^{18,19}

O feixe de elétrons, com energia que varia de centenas de eV até 100 keV, é focalizado num feixe muito fino (0,4 a 0,5 nm) pelas lentes condensadoras e enviado em direção à abertura da objetiva. A objetiva então ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos mesmos atingirem a amostra analisada. ^{18,19}

Os elétrons ao interagirem com a amostra perdem energia por dispersão e absorção em um volume em forma de gota (volume de interação) que se estende

para dentro da superfície da amostra. O tamanho do volume de interação (<100 nm a 5 μm) depende da energia dos elétrons, do número atômico dos átomos da amostra e da densidade da amostra. A interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra resulta na emissão de uma série de radiações tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente fornecem informações características da amostra. ^{18,19}

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação de imagens são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os sinais emitidos pelos elétrons primários ao varrerem a amostra sofrem modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagens da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução enquanto que os elétrons retroespalhados fornecem imagens características da variação da composição. ^{18,19}

O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico e o microscópio eletrônico de transmissão. No microscópio ótico, o aumento máximo gira em torno de 3000 vezes com resolução aproximada de 0,3 um enquanto que no MEV o aumento pode atingir 50000 vezes dependendo do material com resolução em torno de 3 nm. A facilidade de preparação das amostras é a grande vantagem do MEV sobre o microscópio eletrônico de transmissão. ^{17,19}

A analise química na amostra pode ser obtida adaptando-se detectores de raios X na câmara da amostra. A análise dos raios X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, e captados pelo detector pode oferecer informações qualitativas e semi-quantitativas da composição da amostra. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios X, sendo que devido à confiabilidade dos resultados e facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX).¹⁹

A Figura 1.3 ilustra imagens obtidas por (MEV) de uma amostra de SBA-15 e de uma amostra de sílica mesoporosa esférica (SME), ambas sintetizadas em nosso laboratório.



Figura 1.3 - Imagens do MEV de amostras de SBA-15 e SME.

1.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O Microscópio eletrônico de transmissão (MET) é um instrumento que permite caracterizar a microestrutura dos materiais. As amostras utilizadas no MET devem ser suficientemente finas (50 a 500 nm) e ter a superfície polida e limpa em ambos os lados. A espessura ultrafina é importante para que o feixe de elétrons seja facilmente transmitido, sem grande perda de intensidade. ^{2,17}

A espessura máxima permitida depende do número atômico do material e da tensão de aceleração utilizada. Quanto maior a energia do elétron melhor a transmissão através da amostra, o que leva a construção de aparelhos com tensões aceleradoras na faixa de 100 kV a 3 MV. A interação dos elétrons transmitidos através da amostra gera uma imagem que pode ser observada na tela de um computador ou ser registrada em uma chapa fotográfica.^{2,17}

O MET consiste de uma fonte de elétrons (canhão) que pode ser um filamento de tungstênio ou uma fonte de hexaboreto de lantânio (LaB₆), um conjunto de lentes eletromagnéticas que controlam o feixe de elétrons dentro da coluna e um sistema de geração de alta tensão (100 ou 200 kV).^{2,17}

O vácuo da coluna pode atingir pressões na ordem de 10⁻⁵ milibar nas posições mais críticas (canhão e amostra) e, em microscópios mais modernos, é controlado por um sistema pneumático de válvulas. O canhão conectado a fonte de alta tensão, dada corrente suficiente, começa a emitir elétrons. Essa extração é geralmente auxiliada pelo uso de um cilindro de Wehnelt. O feixe de elétrons gerado no canhão prossegue no interior da coluna sendo focalizado de tal forma que todo o feixe permanece centrado através de lentes convergentes até atingir o meio da coluna onde se posiciona a amostra a ser observada. ^{2,17}

O principal fenômeno que ocorre entre o feixe de elétrons (acelerados com energia de 100 keV a 1 MeV) e a amostra é a difração eletrônica. Uma parte do feixe passa direto pela amostra (feixe transmitido) e a outra sofre espalhamento (feixe difratado). O conjunto desses feixes após interação com a amostra forma a imagem eletrônica. Esta imagem após passar pelas lentes eletromagnéticas chega a um anteparo (tela fluorescente) com um aumento de até 300000 vezes. O poder de resolução do MET pode atingir valores na faixa de 0,3 nm permitindo a observação da estrutura cristalina dos materiais, além de detalhes morfológicos da microestrutura. Na caracterização de materiais porosos, o MET é normalmente usado para elucidar a estrutura do poro. ^{2,17}

A Figura 1.4 ilustra uma imagem obtida por MET de uma amostra do MCM-41 com tamanho de poros médios de 4 nm arranjados hexagonalmente. ^{1,20}





Figura 1.4 - Imagem obtida por MET de uma amostra de MCM-41. (Adaptado de Kruk, M.,2000)

1.3.3. Espalhamento de raios X a baixo ângulo

Os raios X são constituídos por radiações eletromagnéticas de onda curta produzidos pela desaceleração de elétrons de alta energia ou por transições eletrônicas dos orbitais internos dos átomos. O intervalo do comprimento de onda dos raios X varia de cerca de 10⁻⁵ a 100 Å. Quando um feixe de raio X incide na superfície de uma amostra a um ângulo θ, parte do feixe é espalhado pela camada de átomos da superfície. A parte não espalhada penetra na segunda camada de átomos e novamente uma fração é espalhada e a outra passa para a terceira camada, continuando o processo.²¹

O espalhamento dos raios X é utilizado na caracterização de estruturas com tamanho da ordem de alguns Angstroms a algumas centenas de Angstroms. Todo o processo de espalhamento se caracteriza pela lei da reciprocidade que fornece uma

relação inversa entre o tamanho da partícula e o ângulo de espalhamento 20. Os termos alto ângulo e baixo ângulo se referem às estruturas com dimensões da ordem de alguns Angstroms e de algumas centenas de Angstroms respectivamente.

A intensidade da radiação espalhada é normalmente representada como a intensidade espalhada em função da grandeza do vetor de espalhamento (q) sendo $q = 4\pi sen\theta / \lambda$. O ângulo de espalhamento 20 é o ângulo entre o feixe de raios X incidente e o detector que mede a intensidade espalhada, e λ é o comprimento de onda dos raios X.²²

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 isotropicamente e as ondas espalhadas interferem umas com as outras se cancelando totalmente em algumas direções. ^{2,22}

A curva de espalhamento em função do ângulo tem um máximo em zero (todas as ondas estão em fase) e decresce à medida que o ângulo aumenta. Se os centros espalhadores estivessem no vácuo, a amplitude do espalhamento seria proporcional ao número de elétrons por unidade de volume, ou seja, a densidade eletrônica. Caso esses centros espalhadores estejam imersos em outro meio, somente a diferença de densidade eletrônica será importante no espalhamento de raios X. Neste caso, os centros espalhadores são vistos como heterogeneidades, ou seja, flutuações na densidade eletrônica da amostra. ^{2,22}

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo fornece informações estruturais sobre heterogeneidades de densidade eletrônica com dimensões características de dez a algumas centenas de Angstroms. Os poros de um sólido, os

cristais em nano escala (matriz amorfa), as micelas e as vesículas em suspensão são exemplos dessas heterogeneidades. ^{2,22}

No caso de partículas em suspensão em um solvente, o espalhamento surge do contraste de densidade eletrônica entre a partícula e o solvente. A utilização da radiação síncrotron para os experimentos de espalhamento de raios X a baixo ângulo torna possível registrar com maior eficiência os casos onde o contraste é muito fraco devido ao alto fluxo do feixe que incide sobre a amostra.^{2,22}

A difratometria de raios X a baixo ângulo é uma técnica muito utilizada na caracterização de materiais.

O difratograma de raios X do MCM 41 (Figura 1.5) mostra tipicamente três a cinco reflexões entre $2\theta = 2^{\circ}$ e 5°, embora amostras com mais reflexões tenham sido relatadas. ¹ As reflexões são devidas ao arranjo hexagonal ordenado dos tubos de sílica paralelos e podem ser indexadas assumindo uma cela unitária hexagonal como hkl iguais (100), (110), (200), (210) e (300).



Figura 1.5 - Difratograma de Raios X a baixo ângulo de uma amostra do MCM-41 calcinado. (Adaptado de Ciesla, U., 1999)

1.3.4. Adsorção de Nitrogênio

As medidas de adsorção de gás são muito utilizadas na determinação da área superficial e na distribuição de tamanho de poros de uma variedade de diferentes materiais sólidos, tais como adsorventes industriais, catalisadores, pigmentos, materiais de construção e cerâmica.²³

A adsorção, também chamada fisissorção, é um fenômeno físico que ocorre quando um gás entra em contato com a superfície de um sólido (o adsorvente). A fisissorção é um fenômeno reversível, pois as forças de atração (Van der Waals) que agem entre a superfície exposta do sólido e as moléculas do gás são fracas.²³

Os métodos empregados na determinação da quantidade de gás adsorvido podem ser volumétricos (medição da quantidade de gás removido da fase gasosa) ou gravimétricos (determinação direta do aumento de massa do adsorvente) por técnicas estáticas ou dinâmicas A adsorção do gás nitrogênio na temperatura de ebulição do nitrogênio à pressão atmosférica ambiente é geralmente determinada pelo método volumétrico.^{2,23}

No processo de fisissorção, o gás preenche a superfície do sólido camada por camada. O primeiro estágio corresponde ao preenchimento dos microporos. Os outros dois estágios que ocorrem nos mesoporos são menos distintos (adsorção mono/multicamada e condensação capilar). Na adsorção monocamada todas as moléculas adsorvidas estão em contato com a superfície do adsorvente enquanto que na adsorção multicamada, uma camada de moléculas se sobrepõe à outra de modo que nem todas as moléculas adsorvidas estão em contato com a superfície do adsorvente enquanto superfície do adsorvente. A condensação capilar ocorre após a multicamada. Os poros restantes são preenchidos com o gás condensado separado da fase gasosa. Este processo envolve a formação de um menisco líquido. A condensação capilar é

quase sempre acompanhada de histerese. A histerese de adsorção/dessorção surge quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem. ^{2,23}

A área superficial do material pode ser obtida após o preenchimento da monocamada, pois a quantidade de gás adsorvido na monocamada é proporcional à área superficial total da amostra. As medidas da quantidade de gás adsorvido/dessorvido em diferentes pressões parciais à temperatura constante geram um gráfico chamado isoterma de adsorção/dessorção.^{2,23}

Antes da determinação da isoterma de adsorção/dessorção, é necessário desgaseificar a amostra para que todas as espécies adsorvidas por fisissorção sejam removidas da superfície do adsorvente. Este processo consiste em expor a superfície da amostra a pressões muito baixas (alto vácuo) em altas temperaturas. As condições de desgaseificação (programa de temperatura, mudança de pressão sobre o adsorvente e pressão residual) devem ser controladas para se obter isotermas reprodutíveis. Algumas vezes pode-se obter uma limpeza adequada da superfície da amostra passando um gás inerte em temperaturas elevadas, sem expor o adsorvente ao alto vácuo.^{2,23}

A quantidade de gás adsorvido pode ser expressa em diferentes unidades: mols, gramas e centímetros cúbicos nas condições de pressão e temperatura padrão. É recomendável que a quantidade adsorvida (*n*^a) seja expressa em mols por grama do adsorvente desgaseificado. Para facilitar a comparação dos dados de adsorção/dessorção, é aconselhável que as isotermas de adsorção/dessorção sejam exibidas sob forma de um gráfico, representando *n*^a em função da pressão relativa (p/p⁰), onde p⁰ é a pressão de saturação do gás puro e p é a pressão quando a temperatura do ensaio está acima da temperatura crítica do gás. A Figura 1.6 ilustra os seis tipos de isotermas de adsorção/dessorção segundo a IUPAC. ^{2,23}



Pressão relativa (P/P_o)

Figura 1.6 - Tipos de isotermas de adsorção. Adaptado de Sing, K., 1985.

A isoterma do tipo I, também conhecida como isoterma de Langmuir, é côncava ao eixo p/p^0 e indica reversibilidade entre adsorção/dessorção. A quantidade adsorvida (n^a) se aproxima de um valor limite quando p/p^0 tende a 1. Este tipo de isoterma é característico dos sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas como os carvões ativados, zeólitas e certos óxidos porosos. Esta isoterma também é característica da ocorrência de quimissorção (as forças de atração entre a superfície do sólido e as moléculas do gás são fortes).²³

O tipo II é típico dos adsorventes não porosos ou materiais macroporosos. O tipo II também indica reversibilidade entre adsorção/dessorção. Esta isoterma representa a adsorção mono e multicamada.^{2,23}

A isoterma do tipo III, também reversível, é convexa ao eixo p/p⁰ durante todo o seu percurso. Esse tipo é raro, no entanto existem alguns sistemas, como a adsorção de nitrogênio em polietileno. ²³

As isotermas do tipo IV são características dos materiais mesoporosos. A parte inicial da isoterma representa adsorções mono e multicamada e as curvas de

histerese estão associadas à condensação capilar que ocorre nos mesoporos na adsorção e a evaporação capilar na dessorção.^{2,23}

As isotermas do tipo V também apresentam curvas de histerese, no entanto são raras. Podem aparecer em certos adsorventes mesoporosos.^{2,23}

As isotermas do tipo VI representam a adsorção multicamada e ocorre em superfícies uniformes não porosas. A altura do degrau representa a capacidade de adsorção da monocamada em cada camada adsorvida. ^{2,23}

As curvas de histerese segundo a IUPAC (Figura 1.7) podem apresentar diversos formatos, que muitas vezes estão associados a estruturas especificas dos poros. As curvas H1 e H4 representam dois tipos extremos. Os tipos H2 e H3 podem ser considerados como intermediários entre os extremos H1 e H4. ^{2,23}

O tipo H1 é freqüentemente relacionado a materiais porosos compostos por aglomerados rígidos de esferas quase uniformes com estreita distribuição de tamanhos de poros ou materiais com poros arranjados hexagonalmente como as sílicas do tipo SBA-15. ^{4,5,23}

Muitos adsorventes porosos, como géis de óxidos inorgânicos e vidros porosos tendem a apresentar curvas de histerese tipo H2, no entanto em tais sistemas a distribuição do tamanho de poro e o formato não são bem definidos.^{2,23}

O tipo H3 está associado a agregados não rígidos de partículas lamelares, originando poros em formato de fenda. Da mesma forma, a curva tipo H4 é freqüentemente associada a poros estreitos em forma de fenda. ^{2,23}

Em muitos sistemas, especialmente naqueles que contém microporos podese observar a histerese a baixa pressão (linha tracejada, Figura 1.7) quando se abaixa a pressão ao valor mínimo possível. ^{2,23}



Figura 1.7 - Tipos de curvas de histerese. Adaptado de Sing, K., 1985.

A Figura 1.8 ilustra a isoterma de adsorção/dessorção e a curva de distribuição de tamanho de poro de uma amostra calcinada de MCM-41.



Figura 1.8 – Isoterma de adsorção/dessorção e distribuição de tamanho de poro de uma amostra de MCM-41.

1.4. Sílicas mesoporosas esféricas como adsorventes de COVs

1.4.1. Compostos orgânicos voláteis (COVs)

Os compostos orgânicos voláteis (COVs), normalmente presentes na atmosfera na fase de vapor a temperatura ambiente (pressão de vapor maior que 0,1 mm Hg a 25 °C) constituem uma classe importante de contaminantes do ar.²⁴

Muitos COVs são carcinogênicos conhecidos ou suspeitos e alguns como o benzeno e o 1,3-butadieno, cuja toxicidade é bem conhecida, representam um sério risco à saúde humana e ao meio ambiente. Os COVs, na presença de NO_x, podem também agir como precursores na formação de O₃ e de outros foto-oxidantes na troposfera onde a contribuição das espécies individuais varia muito. ^{25,26}

O monitoramento do total de COVs, que pode ser feito pelo uso direto de um detector de cromatografia a gás alimentado continuamente com ar, fornece apenas uma idéia da distribuição dos poluentes orgânicos no tempo e no espaço, sem informações da natureza e da concentração dos componentes individuais. Devido à importância dos compostos individuais, é necessário analisá-los separadamente. Esta determinação dos analitos individuais requer uma técnica de separação, sendo a cromatografia a gás (CG) acoplada ao detector de ionização de chama (DIC) ou ao espectrômetro de massas (EM) a mais indicada. ^{26,27}

O ar é uma matriz difícil de ser analisada devido à complexidade, heterogeneidade e a presença de muitos analitos com concentrações na faixa de ppt(v) ou ppb(v). Na amostragem do ar, a amostra deve ser representativa e as adulterações qualitativas e quantitativas devem ser evitadas. O processo deve ser o mais simples possível para facilitar as coletas em campo. A análise dos COVs, presentes na atmosfera em níveis traço, geralmente, requer uma etapa de préconcentração combinada com a amostragem para que eles possam ser detectados nos equipamentos tradicionais. ^{25,27,28}

1.4.2. Adsorventes de COVs

A adsorção em adsorvente sólido seguida por dessorção térmica é o método de pré-concentração mais fácil e o mais usado atualmente. Nesta técnica, o ar é coletado em tubos de aço inox ou vidro Pirex contendo o adsorvente sólido. A seguir, os analitos são transferidos por dessorção térmica diretamente para o cromatógrafo a gás. ^{24,27, 28}

Os adsorventes devem ser capazes de reter os compostos de interesse (capacidade geralmente ligada a sua área superficial), serem inertes e estáveis a agentes químicos, incluindo os compostos amostrados. A capacidade relativa de retenção do adsorvente é geralmente expressa por um parâmetro denominado de volume de *breakthrough* (BTV). ^{24,27,29}

O BTV é independente da taxa de fluxo da amostragem, porém depende do volume total amostrado, da concentração do composto de interesse, da temperatura e de outras espécies presentes na atmosfera. O BTV de um dado composto em um dado adsorvente pode ser definido como o volume máximo de ar que pode ser coletado usando um tubo preenchido com uma determinada quantidade de adsorvente.^{24,27,29}

Os adsorventes são freqüentemente definidos como "fracos" e "fortes" de acordo com suas propriedades de retenção dos compostos. Um adsorvente fraco não retém os compostos orgânicos C_2 a C_4 de modo significativo a temperatura ambiente, no entanto retêm os compostos de maior massa molecular nas mesmas

condições. Por outro lado um adsorvente forte retém todos os compostos orgânicos, com exceção talvez do metano.^{26,27}

O tubo com o adsorvente após a coleta em princípio se comporta como uma coluna de cromatografia a gás (CG) e o ar como o gás de arraste. Nessas condições, nenhum composto de interesse deve ser eluído do tubo. O fator de capacidade (*k'*) tende ao infinito. Na dessorção térmica (200-300 °C) o tubo é inserido através de um sistema de válvulas na linha do gás de arraste e os compostos dessorvidos são injetados na coluna cromatográfica. Nesse caso, o tubo se comporta como uma coluna CG. Todos os compostos de interesse são eluídos (*k'* = 0). Na dessorção térmica geralmente se usa um adsorvente fraco. ²⁷

Os compostos orgânicos adsorvidos em um adsorvente forte são em geral dessorvidos por extração com solvente. O cartucho (*trap*), em principio, se comporta como uma coluna de cromatografia a líquido (CL), onde o solvente é a fase móvel e todos os compostos de interesse devem ser eluídos (k' = 0). ^{24,27}

A faixa de temperatura na dessorção térmica, a natureza e a quantidade de solvente na extração com solvente, são de importância crucial.^{24,27}

Os dois tipos de adsorventes mais usados na dessorção térmica e na coleta de COVs são o *Tenax TA* (versão altamente pura do *Tenax*) e o negro de fumo grafitizado como os *Carbotraps*.

O *Tenax TA* é um polímero macroporoso semicristalino termicamente estável até 350°C é obtido do óxido do 2,6-difenil-p-fenileno. Entre os polímeros porosos, é o material mais importante na análise de ar. O *Tenax TA* apresenta baixa afinidade por água podendo ser usado como adsorvente de COVs em atmosferas com umidade alta. O *Tenax TA* tem área superficial baixa (35 m²g⁻¹) e conseqüentemente baixa capacidade de adsorção, o que limita sua aplicação em áreas com altas
concentrações de poluentes. Seu uso na amostragem de COVs, terpenos, por exemplo, está amplamente difundido. Ele também tem sido usado como adsorvente de alguns pesticidas como a atrazina e o lindano.^{24,25}

Embora o *Tenax TA* seja um excelente material adsorvente, ele apresenta algumas desvantagens: Não retém compostos orgânicos muito voláteis e retém somente hidrocarbonetos com números de átomos de carbono acima de quatro. Não é recomendável a sua reutilização após duas ou três amostragens. Tende a formar alguns produtos de decomposição durante seu uso na dessorção térmica. Além disso, ele pode reagir com o NO_x na atmosfera, formando benzaldeído e acetofenona (reação com O₃) e 2,6-difenil-p-benzoquinona (reação com NO_x). Tais compostos são artefatos gerados durante a amostragem que podem levar a resultados falsos. Outros artefatos que podem aparecer são aldeídos mais pesados como o octanal, nonanal e decana. ²⁴⁻²⁷

Os negros de fumo grafitizados são obtidos da fuligem sob atmosfera inerte em temperaturas ao redor de 2700°C. A fuligem é geralmente produzida pelo petróleo ou gás natural. Os negros de fumo são adsorventes não porosos, não específicos, relativamente hidrofóbicos, com área superficial que varia de acordo com o processo e a temperatura de grafitização. Os negros de fumo retêm compostos orgânicos na faixa de C₂ a C₂₀, no entanto certos compostos como os terpenos e os hidrocarbonetos clorados podem se decompor quando retidos nestes adsorventes. Os *Carbotraps* são exemplos típicos dos negros de fumo.²⁴⁻²⁷

O *Carbotrap* C tem área superficial baixa (ao redor de 10 m²g⁻¹) e é em geral usado combinado com outros adsorventes. O *Carbotrap* B, conhecido apenas como *Carbotrap*, possui área superficial mais alta (cerca de 100 m²g⁻¹), podendo ser usado sozinho ou em combinação com outros adsorventes. ^{24,27}

Quando dois ou três adsorventes são colocados juntos no mesmo tubo coletor, a amostragem do ar deve ser feita no sentido do adsorvente mais fraco para o mais forte de modo que os compostos mais pesados sejam coletados primeiro e os mais leves sejam retidos no adsorvente mais forte. No caso do *Tenax TA* (adsorvente mais fraco) e do *Carbotrap* (adsorvente mais forte), a amostragem do ar deve ser feita no sentido do *Tenax TA*. Durante a dessorção térmica, o gás de arraste flui em sentido contrário ao da amostragem do ar, portanto os tubos devem ser colocados no dessorvedor em sentido inverso para que os compostos mais leves sejam eluídos primeiro.^{26,27}

A sílica gel (ácido silícico; H_2SiO_3) é usada atualmente como adsorvente de compostos orgânicos polares de alto ponto de ebulição, alcoóis, fenóis, aminas alifáticas e aromáticas e compostos aromáticos clorados, sendo que a dessorção é feita por meio de solventes.³⁰

YANG *et al.* utilizaram sílicas mesoporosas esféricas funcionalizadas com nitrato de (AgNO₃) na adsorção de compostos organosulfurados, tais como benzotiofeno, dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno. A capacidade de adsorção para o dibenzotiofeno foi de 20,5 mg de enxofre por grama de adsorvente. ³¹

A literatura também cita o uso de sílicas mesoporosas esféricas na adsorção de biomoléculas. A capacidade de adsorção das sílicas com diâmetro de poro na ordem de 12,7 nm para a lisozima foi de 700 mg g⁻¹ em pH 7.¹¹

Neste trabalho, as sílicas mesoporosas esféricas (SiO₂) foram testadas como adsorventes de COVs. Os compostos, dessorvidos termicamente, foram analisados por cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM).

1.5. Sílicas mesoporosas na encapsulação de fármacos

As sílicas mesoporosas amorfas vêm sendo pesquisadas como suportes de fármacos devido à sua natureza não tóxica, estrutura mesoporosa ordenada, diâmetros e volumes de poros ajustáveis e áreas superficiais altas com a presença de muitos grupos silanóis (Si-OH) na superfície do poro. Essas características facilitam a incorporação e/ou encapsulação de moléculas com atividade biológica nas estruturas, e possibilitam a criação de caminhos para a sua difusão. ^{32,33}

Estudos anteriores sobre as propriedades de armazenamento e liberação de fármacos do MCM-41 e da SBA-15 indicaram que o tamanho e o volume adequado dos poros desses materiais os tornam suportes promissores para a hospedagem e posterior liberação de varias moléculas com atividade terapêutica. ^{32,33}

A SBA-15 foi usada recentemente como adjuvante e transportador eficiente da proteína recombinante *Int1* β e das proteínas do veneno da cobra *Micrurus ibiboca* (cobra coral). Nesse estudo concluiu-se que esse tipo de sílica pode vir a atuar como nanosistema para liberação de vacinas.¹⁰

Neste estudo, as sílicas mesoporosas esféricas e a SBA 15 foram utilizadas na encapsulação do fármaco Rifampicina.

A Rifampicina é um antibiótico semi-sintético de fórmula molecular $C_{43}H_{58}N_4O_{12}$ e massa molar 822,94 g mol⁻¹ (62,76% = C; 7,10% = H; 6,81 = N e 23,33% = O), utilizado no tratamento da tuberculose. ^{34,35}

A Rifampicina tem características anfóteras ("zwitterion") com pKa de 1,7 relacionado ao grupamento 4-hidroxila e pKa de 7,9 relacionado ao nitrogênio do grupo piperazina. Em solução aquosa, o seu ponto isoelétrico é igual a 4,8. ^{34,35}

O fármaco é levemente solúvel em água e a sua solubilidade e estabilidade variam de acordo com o pH devido à sua natureza anfótera. A solubilidade é igual a

100 mg mL⁻¹ em pH 2, é reduzida para 4,0 mg mL⁻¹ em pH 5,3 e igual a 2,8 mg mL⁻¹ em pH 7,5 . Em meio acido, a Rifampicina sofre hidrólise e gera 3-formil-rifamicina e 1-amino 4-metil piperazina ao passo que em meio alcalino (pH entre 7,5 e 9,0) o fármaco sofre oxidação na presença de oxigênio e gera Rifampicina-quinona. A máxima estabilidade da Rifampicina é verificada em soluções com valores próximos à neutralidade. ^{34,35}

A Figura 1,9 ilustra a estrutura molecular da Rifampicina.



Figura 1.9 - Estrutura molecular da Rifampicina. (Adaptação de Alves R., 2007)

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar sílicas mesoporosas esféricas altamente ordenadas e estudar suas possíveis aplicações como adsorventes e na encapsulação de fármacos.

2.2. Objetivos específicos

- a. Sintetizar e caracterizar novos tipos de sílicas mesoporosas esféricas com tamanho de partícula na faixa de micrômetros, tamanhos de poros ajustáveis e áreas superficiais altas.
- b. Estudar as possibilidades de aplicações ambientais e farmacêuticas das sílicas mesoporosas esféricas. Nesse trabalho as sílicas foram testadas como adsorventes de compostos orgânicos voláteis.
- c. Estudar as possibilidades de encapsulação de fármacos nas sílicas mesoporosas esféricas e na SBA-15 e comparar os resultados. Nesse estudo foi testado o fármaco Rifampicina, utilizado no tratamento de tuberculose.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Matérias Primas e Reagentes

A Tabela 3.1 lista os principais reagentes empregados neste trabalho e a respectiva procedência.

Tabelas 3.1 - Principais	reagentes	empregados	nas sínteses	das SMEs.
	<u> </u>			

Reagente	Densidade (g cm ⁻³)	Massa molar (g mol ⁻¹)	Procedência
Ortosilicato de tetraetila (TEOS, 98%)	0,934	208,33	Sigma Aldrich
Copolímero tribloco poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno) (EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀) – Pluronic P123		5750	Basf
Copolímero tribloco poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno) (EO ₁₇ PO ₆₀ EO ₁₇) - Pluronic P103	-	4950	Basf
Copolímero tribloco poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno) (EO ₂₆ PO ₃₉ EO ₂₆) - Pluronic P85	-	4600	Basf
Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB, 99%)	-	364, 46	Sigma Aldrich
Ácido clorídrico, HCl, 36%,	1,19	36,46	Merck
Etanol - CH ₃ CH ₂ OH - (EtOH , 99,5%)	0,789	46,06	Synth
1,3,5-trimetilbenzeno (TMB, 98%)	0,87	120,19	Sigma Aldrich
Cloreto de potássio (KCl, 99,5%)	-	74,55	Synth
Rifampicina (grau farmacêutico)	-	822,94	FURP

3.2. Métodos de síntese

3.2.1. Preparação das sílicas mesoporosas esféricas (SMEs) utilizando copolímero como surfatante (P123, P103 ou P85)

O procedimento sintético adotado foi semelhante ao relatado por MA *et al.* ³⁶ com algumas modificações. As SMEs foram sintetizadas em meio ácido, empregando o ortosilicato de tetraetila (TEOS) como fonte de sílica, um surfatante como direcionador de estrutura, um co-surfatante (CTAB) e um co-solvente (etanol). Foram realizadas três sínteses distintas empregando como surfatante um dos seguintes copolímeros: *Pluronic 123* (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), *Pluronic 103* (EO₁₇PO₆₀EO₁₇) e *Pluronic 85* (EO₂₆PO₃₉EO₂₆). Em todos os casos foi empregada a seguinte proporção molar para obtenção do gel de síntese:

1 TEOS:0,01 Copolímero:0,03 CTAB:9,1 ETOH: 2,60HCI:113 H₂O

Numa síntese típica, o copolímero (P123 ou P103 ou P85) e CTAB foram dissolvidos à temperatura ambiente em uma mistura de etanol e HCI 1,28 mol L⁻¹. Após a completa dissolução dos materiais foi adicionado o TEOS, lentamente, a mistura, sob agitação magnética. A agitação foi mantida por um período de 30 min. A seguir, a mistura de reação foi transferida para recipientes de Teflon que foram fechados hermeticamente e submetidos, numa primeira etapa, ao tratamento hidrotérmico na temperatura de 80°C por 5 h ou 6 h (TH1) em forno convencional. Um dos frascos de Teflon foi retirado do tratamento hidrotérmico e deixado esfriar até a temperatura ambiente para posterior filtração. Os outros frascos foram mantidos, numa segunda etapa, sob tratamento hidrotérmico adicional por 12 h na temperatura 100°C (TH2) ou de 120°C (TH3).

Em todos os casos, os materiais foram resfriados e os produtos de reação submetidos à filtração sob pressão reduzida. Os produtos sólidos obtidos em TH1, TH2 e TH3, retidos no filtro, foram lavados exaustivamente com água deionizada, secos a 90°C e então calcinados a 550°C. O processo de calcinação foi executado aquecendo-se os materiais de até 550°C, com razão de aquecimento de 2°C min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de N₂. Nesta temperatura a atmosfera foi trocada para ar sintético e a temperatura foi mantida constante por mais 5 h para se garantir a eliminação total dos resíduos do surfatante. As etapas envolvidas estão ilustradas no fluxograma da Figura 3.1.

Devido à diferença nas condições experimentais, os materiais foram codificados (Tabela 3.2) conforme o copolímero e os tratamentos hidrotérmicos.

Tabela 3.2 - Códigos empregados, nesse trabalho, para identificação das SMEs sintetizadas conforme os fluxogramas das Figuras 3.1, 3.2 e 3.3.

Surfatante e Tratamento co-surfatante Hidrotérmico (TH)		Condição do TH	Código
			Courgo
Pluronic P123	1	80°C/5h	SME ^{P123} /TH1
e CTAB	2	80°C/5h, seguido de 100°C/12h	SME ^{P123} /TH2
	3	80°C/5h, seguido de 120°C/12h	SME ^{P123} /TH3
Pluronic P103 e CTAB	1	80°C/5h	SME ^{P103} /TH1
	2	80°C/5h, seguido de 100°C/12h	SME ^{P103} /TH2
	3	80°C/5h, seguido de 120°C/12h	SME ^{P103} /TH3
Pluronic P85	1	80°C/5h	SME ^{P85} /TH1
e CTAB	2	80°C/5h, seguido de 100°C/12h	SME ^{P85} /TH2
Pluronic P85,	1	80°C/5b	SME ^{P85TMB} /TH1
TMB e CTAB		00 0/01	
Pluronic P123,	Λ	100°C/24b	
TMB e KCI	4	100 0/2411	



Figura 3.1 - Fluxograma de síntese das SMEs com P123, P103 ou P85.

3.2.2. Preparação das SMEs com P85 e 1,3,5-trimetilbenzeno

Na síntese das SMEs com P85 e 1,3,5-trimetilbenzeno (TMB), usado como agente dilatador de poros ¹¹, foi adotado o mesmo procedimento do item anterior com adição de TMB. O TMB foi adicionado lentamente à solução contendo P85 e CTAB em meio etanólico contendo HCl 1,28 mol L⁻¹ sob agitação mecânica e mantido nessas condições por aproximadamente 2 min. A mistura de síntese foi transferida para um frasco de Teflon e submetida ao tratamento hidrotérmico, TH1. O produto sólido obtido foi filtrado, lavado com água deionizada, seco a 90°C e calcinado nas mesmas condições do item 3.2.1.

A proporção molar empregada para o gel de síntese foi a mesma utilizada no item 3.2.1. A única diferença foi o acréscimo do agente dilatador de poros (TMB), ou seja:

1 TEOS:0,01 P85:0,125 TMB:0,03 CTAB:9,1 ETOH:2,60 HCI:113 H₂O

O fluxograma da Figura 3.2 ilustra as etapas envolvidas. Esta sílica esférica foi codificada nesse trabalho como **SME**^{P85TMB}/**TH1**.



Figura 3.2.- Fluxograma de síntese das SMEs com P85 e TMB.

3.2.3. Preparação das SMEs com P123, KCI e TMB

Em linhas gerais, essa amostra de SME foi sintetizada segundo a literatura ³⁷ empregando TEOS como fonte de sílica e P123 junto com 1,3,5-trimetilbenzeno (TMB) e cloreto de potássio (KCI) como agente direcionador de estrutura, em meio ácido. A seguinte proporção molar do gel de síntese foi empregada:

1 TEOS:0,017 P123:1 KCI:0,6 TMB:5,8 HCI:160 H₂O

Nesta síntese típica P123 e KCI foram dissolvidos em HCI 2,0 mol L⁻¹. Após completa dissolução, adicionou-se TMB lentamente à solução sob agitação magnética. Após 18 h de agitação, TEOS foi adicionado gota a gota e a mistura de reação foi agitada vigorosamente por 10 min.

A mistura obtida foi mantida a em repouso a 35°C por 24h e então transferida para um recipiente de Teflon que foi hermeticamente fechado. A mistura foi submetida ao tratamento hidrotérmico a 100°C por 24 h (TH4) em um forno convencional.

O produto sólido após filtração e lavagens foi seco a 60°C por 10 horas. O sólido branco resultante foi calcinado a 540°C, razão de aquecimento 4°C min⁻¹ (ambiente até 540°C) sob atmosfera dinâmica de N₂, a seguir a atmosfera foi trocada por ar e a temperatura de 540°C foi mantida por mais 10 h para eliminação total dos moldes orgânicos.

As etapas envolvidas estão ilustradas no fluxograma da Figura 3.3. Esta sílica esférica foi codificada nesse trabalho como **SME**^{P123TMB}/**TH4**.



Figura 3.3 - Fluxograma de síntese das SMEs com P123, KCI e TMB.

3.3. Aplicação das SMEs como adsorventes de COVs

3.3.1. Preparação dos cartuchos de adsorção de COVs

Os cartuchos de adsorção (9,0 cm x 0,6 cm, em aço inox) (Figura 3.4) foram previamente limpos com uma solução de *Dextran* 5%, enxaguados com água deionizada, deixados sob ultra-som em uma solução 1:1 acetona/n-hexano por 30 min e secos em estufa a 100°C por 24 h.

Os cartuchos foram então preenchidos com cerca de 100 mg das SMEs e submetidos ao tratamento térmico a 300°C por 6 h sob atmosfera dinâmica de N₂ (300 mL min⁻¹) para limpeza. Neste procedimento foi utilizado um sistema em aço inox (Figura 3.5) com entrada e saídas de gás para a fixação dos cartuchos. Na extremidade superior dos cartuchos foi colocado um restritor de fluxo para aumentar a eficiência da limpeza.



Figura 3.4 - Cartucho de adsorção.



Figura 3.5 - Sistema de limpeza de cartuchos.

3.3.2. Análise dos COVs

a. Equipamentos utilizados

Dessorvedor térmico marca Tekmar, modelo aerotrap 6000.

Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM) *Shimadzu*, modelo QP-5050A, equipado com uma coluna capilar de média polaridade BPX-5 (5% fenil polisilfenileno-siloxano) de 30 m x 0,25 mm x 0,25 um, injetor *split* e He como gás de arraste.

b. Condições Cromatográficas

Forno-50°C (2 min) a 200°C; taxa de aquecimento: 4°C min⁻¹Injetor100°CInterface230°CVazão1,0 mL m⁻¹Split1:5

c. Padrões utilizados

Mistura gasosa padrão contendo os n-alcanos (C₆ a C₁₀).

Mistura gasosa padrão contendo benzeno, etilbenzeno, tolueno, o, m e pxileno e 1,3,5 trimetilbenzeno.

EPA TO-1 Mistura orgânica liquida 1A contendo n-heptano, 1-hepteno, benzeno, tolueno, etilbenzeno, o, m e p-xileno e isopropilbenzeno.

A mistura liquida padrão foi colocada nos tubos com o adsorvente (SME) usando uma seringa de 10,0 μ L com escala de 0,1 μ L ³⁸ e a mistura gasosa padrão foi introduzida nos tubos com a SME utilizando um controlador de fluxo. A seguir, os tubos foram colocados no dessorvedor térmico. Os compostos foram então removidos dos adsorventes por dessorção térmica sob temperatura controlada de

225°C por 10 min e transferidos para uma câmara a –160°C. Em seguida, a câmara (*trap*) foi aquecida a 240°C por 4 min e os compostos transportados para o CG-EM.

Nas condições cromatográficas do item b e modo *scan* do espectrômetro de massas, os componentes da mistura foram detectados e identificados pela biblioteca do espectrômetro de massas (*Wiley Registry of Mass Spectral Data* – 6^a edição para o programa CLASS-5000 - Shimadzu).

3.4. Aplicação das SMEs e SBA-15 na encapsulação do fármaco

Na encapsulação do fármaco foram adotados dois procedimentos encontrados na literatura: métodos de agitação e método de impregnação. ^{39,40}

Segundo o método de agitação, o fármaco é dissolvido em um solvente no qual ele seja solúvel e uma alíquota desta solução é adicionada a uma determinada quantidade da sílica. A suspensão resultante deve permanecer sob agitação magnética por 24 h a temperatura ambiente, tomando os devidos cuidados para que o solvente não evapore. O sólido resultante após filtração e lavagem com o mesmo solvente, é seco à temperatura de evaporação do solvente.^{39,40}

Pelo método de impregnação, uma determinada quantidade de sílica é impregnada diversas vezes com uma solução do fármaco e o solvente evaporado após cada impregnação (impregnações sucessivas). A seguir, o sólido obtido é lavado rapidamente com o mesmo solvente para eliminar o excesso do fármaco e seco a temperatura de evaporação do solvente.³⁹

A encapsulação do fármaco Rifampicina foi realizada paralelamente numa amostra de SME e de SBA-15, sintetizada segundo a literatura.⁴¹

No primeiro procedimento (agitação), 25 mL de uma solução de Rifampicina em clorofórmio, CHCl₃ (8 mg mL⁻¹) foram adicionados a 200 mg de SME ou SBA-15

(proporção 1:1) em um balão de fundo redondo de 50 mL com boca e tampa esmerilhada. As suspensões resultantes permaneceram sob agitação magnética na temperatura ambiente por 24 h. Em seguida, fez-se a filtração empregando uma membrana hidrofílica de celulose regenerada (RC 55) com tamanho de poro de 0,45 μm e diâmetro ao redor de 47 mm. O sólido, retido no filtro, foi lavado com CHCl₃ (25 mL) e em seguida seco à temperatura de 65°C para evaporação do solvente.

Pelo procedimento de impregnação foram realizados dois experimentos, onde houve variação na quantidade de sílica, na concentração da Rifampicina e no número de impregnações.

No primeiro experimento, 200 mg de SME ou SBA-15 foram impregnadas quatro vezes com 10 mL (total 40 mL) de uma solução de Rifampicina em CHCl₃ com concentração de 4 mg mL⁻¹, sendo o CHCl₃ evaporado a 65°C após cada impregnação. A seguir, parte do sólido obtido foi lavado com 10 mL de CHCl₃ para eliminar o excesso do fármaco. Os sólidos obtidos com e sem lavagem foram secos à temperatura de 65°C para evaporação do solvente.

No segundo experimento, 500 mg de SME ou SBA-15 foram impregnadas quatro vezes com 5 mL (total 20 mL) de uma solução de Rifampicina (10,1 mg mL⁻¹) em CHCL₃. O restante do procedimento, com exceção da lavagem do sólido, foi o mesmo adotado no primeiro experimento. Neste segundo experimento foram isolados os materiais, codificados como: RIFA/SBA 2 e RIFA/SME 2.

3.5. Técnicas de caracterização

3.5.1. Caracterização por MEV

As imagens de MEV foram obtidas no laboratório da Central Analítica do Instituto de Química - USP com a utilização de um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo da marca JEOL modelo JSM-7401F. As amostras sem cobertura metálica foram colocadas em uma fita de cobre e observadas no MEV aplicando-se um potencial de 1KV em filamento de tungstênio.

3.5.2. Medidas de adsorção/dessorção de N₂

As medidas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras calcinadas foram realizadas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) utilizando o analisador de adsorção da marca Micromeritics, modelo ASAP 2010 (Norcross, GA). As amostras foram submetidas à desgaseificação sob pressão reduzida à temperatura de 473 K antes da realização das medidas.

As isotermas de adsorção/dessorção foram registradas a 77 K num intervalo de pressão relativa de 10⁻⁶ a 0,995, usando N₂ com 99,998% de pureza. A área superficial especifica foi avaliada pelo método BET a partir dos dados de dessorção no intervalo de pressão relativa (P/P₀) de 0,05 a 0,30. O volume total do poro foi calculado a partir da quantidade adsorvida na pressão relativa de 0,99. A distribuição de tamanho de poro a partir dos dados da curva de dessorção foi calculada pelo método BJH a partir dos dados de dessorção. ^{23,42}

3.5.3. Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG/DTG)

Os ensaios termogravimétricos foram realizados no Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito (LATIG) do IQ-USP. As curvas TG/DTG foram obtidas entre 30 e 900°C, empregando a termobalança da marca Shimadzu (modelo TGA-51) sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹), com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e massa da amostra de aproximadamente 25 mg em cadinho de platina. Antes dos ensaios foi obtida uma curva em branco (cadinho vazio), nas mesmas condições experimentais, para subtração da linha base.

A calibração da instrumentação foi verificada obtendo-se as curvas TG/DTG de uma amostra padrão de CaC₂O₄H₂O que evidencia três etapas de perdas de massa bem definidas, que permitem atestar o sistema de medição de massa e de temperatura da instrumentação.

3.5.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os ensaios por DSC foram realizados no Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito (LATIG) do IQ-USP. As curvas DSC foram obtidas entre 25 e 500°C mediante o uso de uma célula calorimétrica Shimadzu (modelo DSC-50) sob atmosfera dinâmica de N₂ (100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e massa da amostra de aproximadamente 2 mg em cápsulas de alumínio parcialmente fechadas. A calibração/verificação da célula foi realizada com padrão 99,99% de pureza de In⁰ (T_{fus} = 156,6°C; ΔH_{fus} = 28,54 J g⁻¹) e Zn⁰ (T_{fus} = 419,6°C).

3.5.5. Análise elementar (AE)

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram obtidos no laboratório da Central Analítica do IQ - USP com a utilização do equipamento Elemental Analyzer CHN modelo 2400 da Perkin Elmer.

3.5.6. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram obtidos em espectrofotômetro de infravermelho da marca Nicolet, modelo IR 550, série II na região de 4000 a 500 cm⁻¹ utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr). As pastilhas foram obtidas com dispersão de cerca de 5% das amostras em KBr, no Laboratório da Central Analítica.

3.5.7. Teste de densidade

A determinação da densidade das amostras foi feita por gravimetria, utilizando uma proveta de 10,0 mL e uma balança analítica, marca Mettler, modelo AT 201, intervalo 0,01 mg. Os experimentos foram realizados pesando-se inicialmente uma proveta (P1) e em seguida preenchendo-a com a amostra até a posição de 1 mL. A proveta foi novamente pesada (P2) e por diferença obteve-se a massa da amostra por cm³, ou seja, a densidade do material.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. SMEs sintetizadas empregando como surfatante P123, P103 ou P85

O mecanismo de síntese desses materiais está de acordo com a literatura ¹⁶ e envolve um processo de auto-agregação das espécies sílica e surfatante (P123, P103 ou P85) em meio ácido (HCI 1,28 mol L⁻¹), onde ocorrem interações do surfatante (S⁰) com a sílica catiônica (I⁺) mediadas por um contra íon (S⁰H⁺X⁻I⁺, X⁻ = CI⁻) e interações do co-surfatante CTAB (S⁺) com a sílica catiônica (I⁺) de acordo com o mecanismo S⁺X⁻ I⁺.

Conforme descrito no item 3.2.1 foram testadas várias condições experimentais para o tratamento hidrotérmico. Em cada condição foi obtida uma amostra, e assim, para facilitar a identificação delas foram adotados alguns códigos. A Tabela 3.2 lista essas condições e os códigos adotados.

Todas as amostras foram isoladas como sólidos brancos. Este resultado indicou que mesmo variando a temperatura do tratamento hidrotérmico entre 80 e 120°C não houve degradação térmica das espécies orgânicas. Os materiais foram filtrados e os sólidos retidos no filtro foram lavados exaustivamente com água deionizada, submetidos à secagem e armazenados em frascos de vidro. Essas amostras foram denominadas "conforme sintetizadas". Em seguida esses materiais foram calcinados em duas etapas. Na primeira etapa, sob atmosfera dinâmica de N₂, a temperatura do forno foi elevada a 2°C min⁻¹ até 550°C. Sob atmosfera inerte a decomposição térmica das espécies orgânicas ocorre brandamente e assim, evitase o colapso da estrutura e os poros se mantêm uniformemente ordenados. Porém, nessas condições ocorre a carbonização parcial das espécies orgânicas, que para obtenção de um material contendo unicamente sílica, o carbono elementar formado precisa ser eliminado. Assim, numa segunda etapa, a atmosfera foi trocada por ar

sintético e a temperatura foi mantida constante por 5 h. Essa condição permite a eliminação total dos surfatantes e a queima de materiais carbonáceos formados na primeira etapa da calcinação.

A escolha da temperatura de calcinação foi baseada na literatura ³⁶ e na avaliação do comportamento térmico das espécies envolvidas na obtenção dos materiais. O comportamento térmico das amostras "conforme sintetizadas" também foi avaliado.

As curvas TG/DTG da Figura 4.1 ilustram o perfil termogravimétrico das espécies empregadas na obtenção dos materiais. As curvas TG/DTG mostraram que, isoladamente, as espécies empregadas como surfatante (copolímeros), co-surfatante (CTAB) e agente dilatador de poros (TMB) são decompostas termicamente até a temperatura de 550°C sem deixar resíduos.

Pode-se observar, também, a partir das curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar para a amostra conforme sintetizada SME^{P103}/TH1 (Figura 4.2), escolhida como representativa, que as espécies orgânicas são eliminadas completamente até 550°C. Para essa amostra as curvas TG/DTG evidenciaram quatro etapas de perda de massa bem definidas. A primeira etapa ocorreu entre 25 e 100°C e deveu-se à eliminação de água fisiossorvida ou superficial. A segunda (entre 180 e 250°C) e a terceira (entre 250 e 315°C) etapa de perda de massa podem ser atribuídas à decomposição térmica do surfatante e co-surfatante. A quarta e última etapa que ocorreu acima de 315°C se deve a eliminação do carbono elementar formado nas etapas anteriores. Essa informação justifica o fato de se utilizar na última etapa da calcinação uma isoterma de um período de 5 h sob atmosfera de ar para garantir a queima de qualquer porção de carbono elementar formada na etapa de aquecimento sob atmosfera de N₂.



Figura 4.1 - Sobreposição das curvas TG/DTG obtidas a 10°C min⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de ar dos copolímeros P123, P103 e P85, do co-surfatante CTAB e do trimetilbenzeno (TMB).



Figura 4.2 - Sobreposição das curvas TG/DTG obtidas a 10°C min⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de ar do copolímero P103, do cosurfatante CTAB e da amostra conforme sintetizada SME^{P103}/TH1.

4.2. Caracterização das SMEs sintetizadas empregando P123, P103 ou P85 como surfatante

4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (Imagens de MEV)

Os experimentos de MEV foram realizados, tanto para as amostras "conforme sintetizadas" como para as calcinadas, sem nenhum tratamento prévio e sem a cobertura metálica que, na maioria dos casos, é empregada para melhorar a qualidade das imagens. A Figura 4.3 (a) e (b) ilustra as imagens de MEV das amostras de SME^{P103}/TH1 antes e após a calcinação. Pode-se observar que não houve diferenças entre as imagens obtidas para as amostras "conforme sintetizadas" e calcinadas. Isso revela que o formato das partículas não se altera durante o processo de calcinação.



Figura 4.3 - Imagens de MEV da amostra $SME^{P103}/TH1$ (a) conforme sintetizada; (b) calcinada.

A Figura 4.4 ilustra as imagens de MEV das amostras de SMEs sintetizadas com P123, P103 ou P85. As Figuras 4.4 (a), (b) e (c) ilustram, respectivamente, as imagens de MEV das amostras SME^{P123}/TH1 (com aumento de 2500 vezes), SME^{P123}/TH1 (com aumento de 5000 vezes) e SME^{P123}/TH3 (com aumento de 5000 vezes). As amostras SME^{P123}/TH1 e SME^{P123}/TH3 mostraram uma morfologia

perfeitamente esférica com partículas cujos diâmetros variaram em média de 3 a 10 µm, o que indica que as esferas já são formadas no tratamento hidrotérmico na temperatura de 80°C (TH1).



Figura 4.4 - Imagens de MEV das amostras: $SME^{P123}TH1$ (a) e (b); $SME^{P123}TH3$ (c); $SME^{P85}TH3$ (d); $SME^{P85}TH3$ (e); $SME^{P103}TH3$ (f).

As Figuras 4.4 (d) e (e) ilustram, respectivamente, as imagens de MEV das amostras SME^{P85}/TH3 (com aumento de 5000 vezes) e SME^{P85}/TH1(com aumento de 5000 vezes). Nesse caso, pode-se observar que a estrutura esférica da partícula obtida sob TH1 é desfeita quando a amostra é submetida a um tratamento hidrotérmico adicional por 12 h na temperatura de 120°C (TH3). Por outro lado, as amostras obtidas com os copolímeros P123 ou P103 se mantêm esféricas com o tratamento hidrotérmico adicional na temperatura de 120°C (TH3), conforme ilustrado na Figura 4.4 (c) e Figura 4.4 (f), respectivamente.

4.2.2. Medidas de adsorção/dessorção de N₂

A Figura 4.5 ilustra as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das SMEs sintetizadas com P123, P103 e P85.

As amostras SME^{P123}/TH1 e SME^{P103}/TH1 [Figura 4.5 (a) e (c)] exibiram isotermas do Tipo IV não muito bem definidas ao passo que as amostras SME^{P123}/TH3 e SME^{P103}/TH3 [Figura 4.5 (b) e (d)] apresentaram isotermas Tipo IV com as etapas associadas ao enchimento dos mesoporos bem definidas durante a condensação capilar e histerese tipo H1, que é associada a sólidos porosos de partículas esféricas. ²⁰ Esse resultado evidencia que o tratamento hidrotérmico adicional, nesse caso, altera as características das superfícies dos materiais.

A amostra SMEP⁸⁵/TH1 [Figura 4.5 (e)] mostrou uma isoterma semelhante ao Tipo I, típica dos materiais microporosos enquanto que a amostra SME^{P85}/TH2 [Figura 4.5 (f)] exibiu uma isoterma Tipo IV mal definida.



Figura 4.5 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras: (a) $SME^{P123}/TH1$; (b) $SME^{P123}/TH3$; (c) $SME^{P103}/TH1$; (d) $SME^{P103}/TH3$; (e) $SME^{P85}/TH1$; (f) $SME^{P85}/TH2$.

4.2.3. Curvas da distribuição de tamanho de poros

A Figura 4.6 ilustra as curvas da distribuição de tamanho de poro para as SMEs sintetizadas com P123, P103 ou P85. As Figuras 4.6 (a), (c) e (e), respectivamente, para as amostras SME^{P123}/TH1, SME^{P103}/TH1 e SME^{P85}/TH1 exibiram picos em 4,29; 3,62 e 2,52 nm. O valor médio dos tamanhos de poros para as três sílicas foram, respectivamente, 3,10; 2,84 e 2,02 nm. Nas amostras SME^{P123}/TH3, SME^{P103}/TH3 e SME^{P85}/TH2, respectivamente, figuras 4.6 (b), (d) e (f), os picos apareceram em 7,89; 5,57 e 3,64 nm. O valor médio dos tamanhos de poros para

Esses resultados evidenciaram que o tamanho do poro das sílicas mesoporosas obtidas usando copolímeros como direcionadores de estrutura, aumentaram quando elas foram submetidas a um tratamento hidrotérmico em temperaturas mais altas.

As Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 listam os resultados de densidade e das propriedades texturais e de superfície das amostras de SMEs sintetizadas com os copolímeros P123, ou P103, ou P85. Os resultados apresentados mostraram que os testes de densidades, apesar da baixa precisão, foram confirmados pelas medidas de N₂. Os volumes de poros mais altos e consequentemente as densidades mais baixas foram encontradas em amostras sintetizadas sob tratamento hidrotérmico em temperaturas mais altas e vice-versa. Este fato ocorreu tanto nas amostras sintetizadas com P123 como com P103 ou P85.

Dos resultados das medidas de adsorção/dessorção de N₂, listados nas Tabelas 4.2 e 4.3, pode-se também verificar que as alterações de volume de poros foram mais significativas nas amostras submetidas ao tratamento hidrotérmico na temperatura de 120°C (TH3) do que na temperatura de 100°C (TH2).



Figura 4.6 - Curvas da distribuição de tamanho dos poros das amostras: (a) $SME^{P123}/TH1$; (b) $SME^{P123}/TH3$; (c) $SME^{P103}/TH1$; (d) $SME^{P103}/TH3$; (e) $SME^{P85}/TH1$; (f) $SME^{P85}/TH2$.

Em relação às áreas superficiais, os resultados estão bem mais próximos entre as amostras obtidas em TH2 e TH3. Isto evidenciou que o aumento de temperatura no tratamento hidrotérmico de 100 para 120°C não interferiu de modo significativo nos valores de áreas superficiais. Quanto ao tamanho de poro, pode-se verificar que ocorreu um aumento progressivo com a elevação da temperatura do tratamento hidrotérmico. As amostras submetidas a TH3 apresentaram maiores valores de tamanho que poro do que aquelas submetidas ao tratamento hidrotérmico de 100°C, que foram maiores do que aquelas submetidas a TH1 (80°C).

Medida —		x = 1, 2 e 3				
Medida	TH1 (80°C/5h)	TH2 (80°C/5h)	TH3 (80°C/5h)			
Área (S _{Bet}) / m ² g ⁻¹	622	784	794			
Volume de poro / cm ³ g ⁻¹	0,44	0,65	1,19			
Tamanho de poro / nm	3,10	3,31	4,47			
Densidade / g mL ⁻¹	0,22	0,18	0,12			
			0//01 \			

Tabela 4.1 - Resultados das medidas de N₂ e densidade para SME^{P123}/THx

TH1 = (80°C/5h); TH2 = (80°C/5h e 100°C/12h); TH3 = (80°C/5h e 120°C/12h)

Tabela 4.2 - Resultados das medidas de N₂ e densidade para SME^{P103}/THx.

Medida	x = 1, 2 e 3			
	TH1	TH2	TH3	
Área (S _{Bet}) / m² g⁻¹	681	775	788	
Volume de poro / cm ³ g ⁻¹	0,41	0,58	1,20	
Tamanho de poro / nm	2,84	3,31	4,32	
Densidade / g mL ⁻¹	0,22	0,18	0,13	

TH1 = (80°C/5h); TH2 = (80°C/5h e 100°C/12h); TH3 = (80°C/5h e 120°C/12h)

Medida	x =1 e 2			
	TH1	TH2		
Área (S _{Bet}) / m² g⁻¹	675	719		
Volume de poro / cm ³ g ⁻¹	0,34	0,44		
Tamanho de poro / nm	2,02	2,48		
Densidade / g mL ⁻¹	0,27	0,20		

Tabela 4.3 - Resultados das medidas de N_2 e densidade para SME^{P85}/THx.

TH1 = (80°C/5h); TH2 = (80°C/5h e 100°C/12h)

Comparando os resultados das medidas de adsorção/dessorção de N₂ (Tabela 4.4) obtidas para as amostras sintetizadas com P123, P103 e P85, nas mesmas condições de temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico, pode-se verificar que as áreas superficiais apresentaram valores semelhantes.

Em relação aos valores de volume de poro, a amostra sintetizada com o surfatante P85 apresentou o menor valor. Por outro lado, os resultados obtidos para as amostras sintetizadas com P123 e P103 não apresentaram diferenças significativas.

Quanto ao tamanho de poro, o valor mais alto foi obtido para a amostra sintetizada com o copolímero P123 e o mais baixo para a amostra em que se utilizou o P85 como surfatante. Esses resultados podem ser justificados pelo tamanho do surfatante e também pela razão EO/PO. A razão EO/PO (Tabela 4.5) pode ser usada para controlar a formação da mesofase da sílica. ^{4,14} Esta razão é muito maior no copolímero P85, o que significa que os segmentos (PO) hidrofóbicos estão em número bem inferior aos segmentos (EO) hidrofílicos, o que vai determinar um

tamanho menor da micela e em conseqüência uma diminuição do tamanho e volume de poro.

Copolímero	Área Superficial, S _{Bet} (m² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho de poro (nm)
P123	622	0,44	3,10
P103	681	0,41	2,84
P85	675	0,34	2,02

Tabela 4.4 - Comparação dos resultados das medidas de adsorção de N_2 para amostras SME^{copolímero}/TH1.

Tabela 4.5 – Massa molar, segmentos EO, PO e razão EO/PO dos copolímeros P123, P103 e P85.

	MM		Grupo EO	Grupo PO	Razão
	(g mol⁻¹)	EO _x PO _y EO _x	(x)	(y)	EO/PO
P123	5750	EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	40	70	0,571
P103	4950	EO ₁₇ PO ₆₀ EO ₁₇	34	60	0,566
P85	4600	$EO_{26}PO_{39}EO_{26}$	52	39	1,333

Segmento EO: grupo cabeça hidrofílico; Segmento PO: grupo cauda hidrofóbico

4.3. Síntese e Caracterização da SME com P85 e TMB

Em vista do surfatante P85 produzir materiais com tamanhos de poros menores devido as suas características, buscou-se uma estratégia para a obtenção de sílicas mesoporosas empregando esse copolímero, porém com poros maiores em relação aqueles até então obtidos. Assim, foi testada uma rota de síntese de uma SME com o copolímero P85 empregando 1,3,5-trimetilbenzeno (TMB) como agente dilatador de poros. KATIYAR *et al.* relataram uma estratégia semelhante.¹¹ O detalhamento do procedimento sintético foi apresentado no item 3.2.2 e o material codificado como SME^{P85TMB}/TH1.

Para avaliar a eficiência dessa nova estratégia de síntese, esse material foi caracterizado a partir das medidas de adsorção/dessorção de N₂ e medidas de densidade. Os resultados obtidos para a amostra sintetizada com TMB (SME^{P85TMB}/TH1) foram comparados com a aqueles obtidos para uma SME preparada com P85 sem TMB (SME^{P85}/TH1).

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e as curvas da distribuição de tamanho de poro da amostra SME^{P85}/TH1 estão ilustradas na Figura 4.7 (a) e (b), enquanto a Figura 4.7 (c) e (d) ilustra o resultado obtido para a amostra SME^{P85TMB}/TH1.



Figura 4.7 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e curvas de distribuição do tamanho do poro das amostras: SME^{P85}/TH1 (a, b) e SME^{P85TMB}/TH1 (c,d).

A isoterma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra SME^{P85TMB}/TH1 [Figura 4.7 (c)] é característica de uma isoterma do Tipo IV, porém não muito bem definida. Por outro lado, a isoterma da amostra preparada sem TMB (SME^{P85}/TH1) [Figura 4.7 (a)] é característica de uma isoterma do Tipo I. As curvas de distribuição de tamanho de poros para as amostras SME^{P85}/TH1 [Figura 5.7 (b)] e SME^{P85TMB}/TH1[Figura 5.7 (d)] exibiram, respectivamente, picos em 2,52 e 3,62 nm e os valores médios de tamanhos de poros para as duas sílicas foram, respectivamente, 2,02 e 2,51 nm.

Os resultados obtidos das medidas de adsorção/dessorção de N₂ (área superficial, volume de poros e tamanho de poros) e das medidas de densidade estão listados na Tabela 4.6. Esses resultados permitem concluir que para as amostras SME^{P85}/TH1 e SME^{P85TMB}/TH1 a adição do agente dilatador de poros (TMB) causou pequenas modificações nas características texturais e de superfície do material. Foi observado um pequeno aumento no tamanho e no volume de poros do material, porém ocorreu uma diminuição na densidade. Também, em relação à área superficial o valor é 10% menor para a amostra sintetizada com TMB.

	SME ^{P85} /TH1	SME ^{P85TMB} /TH1
Área (S _{Bet}) / m ² g ⁻¹	675	599
Volume de poro / cm ³ g ⁻¹	0,34	0,37
Tamanho de poro / nm	2,02	2,51
Densidade / g mL ⁻¹	0,27	0,26

Tabela 4.6. Resultados das medidas de adsorção/dessorção de N₂ e de densidade das amostras SME^{P85}/TH1 e SME^{P85TMB}/TH1.

4.4. Síntese e caracterização da SME com P123, KCI e TMB

Baseado em informações da literatura ³⁷ foi testada outra estratégia para obtenção de SME com tamanho de poros maiores. Foi empregado o copolímero P123 como direcionador de estrutura na presença de um agente dilatador de poros (TMB) e de um eletrólito (KCI). Nesta síntese não foi utilizado o co-surfatante CTAB. O material obtido foi codificado como SME^{P123TMB}/TH4.

As imagens de MEV obtidas com aumento de 5000 vezes (Figura 4.8) evidenciaram que a amostra apresentou morfologia esférica com partículas cujos diâmetros variaram de 2 a 5 µm, com valor médio próximo de 4 µm. Segundo WAN et al ³⁷, as espécies TMB e KCI desempenham papeis importantes na formação da morfologia esférica, podendo o KCI, também, influenciar no tamanho da partícula. Quando a razão KCI/TEOS é aumentada, o tamanho da partícula diminui. ³⁷ Nesta síntese foi usada uma razão molar KCI/TEOS igual a 1.



Figura 4.8 - Imagem de MEV da amostra SME^{P123TMB}/TH4.

A isoterma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra SME^{P123TMB}/TH4 [Figura 4.9 (a)] é característica da isoterma Tipo IV bem definida com histerese Tipo H1,

típica de materiais mesoporosos. A curva da distribuição de tamanho de poros [Figura 4.9 (b)] exibiu um pico em 7,10 nm e um valor médio de tamanho de poro de 6,39 nm.

Os resultados das medidas de adsorção/dessorção de N₂ e de densidade estão listados na Tabela 4.7. Os valores de área superficial e densidade foram relativamente baixos quando comparados aos obtidos para a amostra SME^{P123}/TH1 em que foi usado o CTAB. Esses resultados podem ser atribuídos ao uso do KCI. O aumento do tamanho de poro provavelmente se deve ao uso do TMB e KCI. O volume de poro desse material foi similar ao valor encontrado para os outros materiais obtidos empregando o mesmo surfatante.



Figura 4.9. Isoterma de adsorção de N₂ (a) e curva da distribuição de tamanho de poros da amostra $SME^{P123TMB}/HT4$.

Та	bela	4.7 -	Resultados	das	medidas	de	adsorção/dessorção	de
N ₂	e de	dens	idade da am	ostra	a SME ^{P123}	тмв	/TH4.	

Área (S _{Bet})	Volume de	Tamanho de	Densidade
(m² g⁻¹)	poro (cm ³ g ⁻¹)	poro (nm)	(g mL ⁻¹)
313,0	0,50	6,39	0,10
4.5. Aplicação das SMEs como adsorventes de COVs

4.5.1. Testes com amostras Padrão

Após exaustivo trabalho envolvendo a etapa de síntese, finalmente pôde-se testar as características adsorventes do material em relação a compostos orgânicos voláteis (COVs).

A sílica mesoporosa esférica utilizada nos testes como adsorvente de COVs foi sintetizada em meio ácido com P103 como direcionador de estrutura e condições similares a amostra SME^{P103}/TH1. Essa amostra foi caracterizada e as medidas de adsorção/dessorção de N₂ indicaram que essa SME apresenta área superficial de 828 m² g⁻¹, diâmetro médio de poro de 3,1 nm e volume de poro de 0,39 cm³ g⁻¹.

Os cartuchos com o material foram carregados individualmente com três misturas padrões. A primeira contendo n-alcanos (C_6 a C_{10}). A segunda com benzeno, etilbenzeno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno e 1,3,5 trimetilbenzeno e a terceira mistura com n-heptano, 1-hepteno, benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno, p-xileno e isopropilbenzeno.

O cromatograma obtido para essa mistura padrão de n-alcanos (C_6 a C_{10}) está ilustrado na Figura 4.10. Neste teste foi utilizada a coluna cromatográfica DB-1 (30 m x 0,25 nm x 0,25 um) de caráter apolar.

Os n-alcanos provenientes da mistura padrão de n-alcanos foram identificados com a biblioteca do espectrômetro de massas.

As Figuras 4.11 e 4.12 ilustram, respectivamente, os cromatogramas obtidos da segunda e terceira mistura padrão. Os compostos provenientes dessas misturas após separação foram também identificados com a biblioteca do espectrômetro de massas, com exceção do o-xileno, m-xileno e p-xileno, cuja identificação foi feita a partir dos seus pontos de ebulição.



Figura 4.10 - Cromatograma obtido da mistura padrão contendo nhexano, n-heptano, n-octano, n-nonano e n-decano empregando a amostra SME^{P103}/TH1.



Figura 4.11 - Cromatograma obtido da mistura padrão contendo benzeno, etilbenzeno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno e 1,3,5 trimetilbenzeno empregando a amostra SME^{P103}/TH1.



Figura 4.12 - Cromatograma obtido da mistura padrão contendo benzeno, 1-hepteno, n-heptano, etilbenzeno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno e isopropilbenzeno empregando a amostra SME^{P103}/TH1.

4.5.2. Testes com amostras de ar

Após os testes com um dos materiais (SME^{P103}/TH1) empregando amostras de adsorbatos padrão foi aplicado um teste de amostragem de ar. Para comparação foi empregado também os adsorventes comerciais *Tenax TA* e *Carbotrap*. As coletas foram realizadas na cidade de São Paulo na região do Butantã, numa rua com um significativo fluxo de veículos

Na coleta das amostras de ar foram utilizadas duas bombas para vácuo calibradas para uma vazão de 70 mL min⁻¹. ⁴³ As amostras foram coletadas durante 15 minutos, paralelamente, em dois tubos coletores, um deles preenchido com 100 mg da SME^{P103}/TH1 e o outro com 100 mg de *Tenax TA* e 50 mg de *Carbotrap*. Os cromatogramas obtidos das amostras de ar coletados no tubo contendo a

SME^{P103}/TH1 e no tubo contendo os adsorventes *Tenax TA/Carbotrap* estão ilustrados, respectivamente, nas Figuras 4.13 e 4.14.

Os compostos n-hexano, benzeno, tolueno e o-xileno, encontrados tanto no tubo contendo a SME^{P103}/TH1 como no tubo contendo os adsorventes *Tenax TA/Carbotrap*, foram identificados com a biblioteca do espectrômetro de massas. Esses compostos são oriundos de emissões veiculares. ^{44,45}

Como pode ser visto nos cromatogramas das Figuras 4.13 e 4.14, a intensidade do sinal para os compostos n-hexano, benzeno, tolueno e o-xileno é maior na amostra de ar adsorvida na SME^{P103}/TH1 do que na amostra de ar adsorvida no *Tenax TA/Carbotrap*. Este fato provavelmente se deve ao fato da SME^{P103}/TH1 possuir uma área superficial superior ao *Tenax TA* e ao *Carbotrap*. No entanto a amostra de ar adsorvida no *Tenax TA/Carbotrap* apresenta dois picos (entre tolueno e o-xileno) que não foram observados na amostra de ar contida na SME^{P103}/TH1.

Os resultados indicaram que a SME^{P103}/TH1 foi capaz de adsorver hidrocarbonetos voláteis oriundos de misturas padrões e presentes no ar, podendo liberá-los por dessorção térmica. Este fato sugere que as sílicas mesoporosas esféricas possam ser usadas como adsorventes para outros compostos orgânicos voláteis. Nesse trabalho é evidenciada a potencialidade desses sólidos para serem usados como adsorventes de hidrocarbonetos voláteis presentes no ar.



Figura 4.13 - Cromatograma obtido de uma amostra de ar empregando a sílica $SME^{P103}/TH1$ como adsorvente.



Figura 4.14 - Cromatograma obtido de uma amostra de ar empregando os adsorventes *Tenax TA/Carbotrap*.

4.6. Aplicação da SME e SBA-15 na encapsulação da Rifampicina

Conforme descrito no item 3.4, a potencialidade das sílicas mesoporosas na encapsulação de fármacos foi testada. Para isso foram escolhidas uma amostra de sílica mesoporosa esférica (SME^{P123}/TH1) e uma de SBA-15 sintetizada em nosso laboratório e como fármaco a Rifampicina. Este fármaco possui dois polimorfos e foi escolhido para os testes o polimorfo 1 que é a forma mais estável.³⁴

Os testes foram executados empregando dois procedimentos de encapsulação: a) por agitação de certa quantidade de sílica em uma solução do fármaco; b) por impregnações sucessivas na sílica de pequenas quantidades da solução do fármaco, conforme descrito no item 3.4.

4.6.1. Procedimento por agitação

Para facilitar a apresentação dos resultados e discussão, as amostras foram identificadas como RIFA/SBA (Rifampicina encapsulada em SBA-15) e RIFA/SME (Rifampicina encapsulada na SME^{P123}/TH1). Após agitação da mistura da solução do fármaco/sílica, filtração, lavagem e secagem, a quantidade de Rifampicina encapsulada foi determinada por termogravimetria (TG). A Tabela 4.8 lista as porcentagens de Rifampicina encapsulada nas sílicas. Esses resultados revelam a presença de uma quantidade maior do fármaco na sílica SBA-15 do que na SME.

Tabela 4.8 - Porcentagem de Rifampicina(%) determinada por TG na sílica obtida por agitação após lavagem.

Amostras	TG (% em massa)
RIFA/SBA	21,2
RIFA/SME	8,6

4.6.2. Procedimento por impregnação no experimento 1

Nesse procedimento foram empregadas as mesmas amostras de sílica (RIFA/SBA e RIFA/SME), porém em duas condições distintas: a) na primeira, as amostras, após as sucessivas impregnações não foram submetidas a lavagens (sem lavagens = SL); foram diretamente submetidas à secagem; b) na segunda condição, as amostras após as impregnações foram lavadas com pequenas quantidades do solvente (com lavagens = CL) e em seguida submetidas à secagem. Em ambas as condições as amostras foram caracterizadas por TG. A Tabela 4.9 lista os resultados de TG e de análise elementar (AE). Para facilitar a apresentação dos resultados e discussão foi adotada a seguinte simbologia para as amostras: RIFA/SBA 1 e RIFA/SME 1 , foi acrescentado o número 1 para designar que trata-se de resultados referentes ao experimento 1.

A comparação dos resultados obtidos por TG/DTG nos procedimentos por agitação (Tabela 4.8) e impregnação (Tabela 4.9) das amostras RIFA/SBA e RIFA/SME com lavagem foram muito semelhantes, o que sugere que esses métodos de encapsulação de fármacos são equivalentes. Devido à praticidade, o método de impregnação foi escolhido no decorrer deste trabalho.

As porcentagens de Rifampicina encapsulada (Tabela 4.9) obtidas a partir das técnicas TG e AE no experimento 1 são comparáveis, não há uma diferença muito grande entre eles. Os valores de percentagem foram determinados diretamente das curvas TG enquanto os de AE foram estimados a partir dos resultados de %C encontrados experimentalmente, levando-se em conta a massa molar do fármaco $(C_{43}H_{58}N_4O_{12}; 822,94 \text{ g mol}^{-1})$ e a %C calculada na espécie isoladamente (62,76%).

Amostras	TG (% em massa)	AE (% em massa)
RIFA/SBA 1 (SL)	26,8	23,6
RIFA/SBA 1 (CL)	21,8	20,5
RIFA/SME 1 (SL)	22,5	23,5
RIFA/SME 1 (CL)	7,9	5,5

Tabela 4.9 - Porcentagem em massa de Rifampicina (%) determinados por TG/DTG e AE nas amostras RIFA/SBA 1 e RIFA/SME 1 obtidas por impregnação no experimento 1.

Os resultados indicaram que a incorporação da Rifampicina foi ligeiramente maior nas amostras de SBA-15 (sem lavagem) do que nas de sílica esférica (sem lavagem). No entanto, após a lavagem, a perda de Rifampicina foi muito maior nas amostras de sílicas esféricas do que nas de SBA-15, sugerindo que as moléculas do fármaco nas sílicas esféricas foram removidas tanto dos poros como da superfície da partícula. Estes resultados sugerem também que a liberação do fármaco pelas sílicas mesoporosas esféricas podem ocorrer mais rapidamente do que na SBA-15.

4.6.3. Procedimento por impregnação no experimento 2

Neste caso foi adotada a seguinte simbologia para identificação das amostras: RIFA/SBA 2 e RIFA/SME 2, foi acrescentado o número 2 para designar que se trata de resultados referentes ao experimento 2.

Conforme o item 3.4 as impregnações foram realizadas empregando 500 mg de sílica (SBA-15 ou SME) e um volume total de 20 mL de uma solução de Rifamcipina em CHCl₃ (10.1 mg mL⁻¹). Para os materiais obtidos (RIFA/SBA 2 e RIFA/SME 2) e aqueles (Rifampicina, SBA-15 e SME) empregados nas

impregnações foram determinados os teores de **CHN** por análise elementar (Tabela 4.10). Também, foram obtidas as curvas TG/DTG para cada espécie.

Os resultados de análise elementar (**CHN**) das amostras RIFA/SBA 2 e RIFA/SME 2 associados, estequiometricamente, com as percentagens desses elementos na Rifampicina permite determinar o teor de fármaco impregnado.

Os cálculos das quantidades em mg de Rifampicina incorporada na SBA-15 e SME, listados na Tabela 4.11, foram baseados nos resultados de TG (sílica na base seca) e os de AE estimados a partir das percentagens de **C** determinados experimentalmente. Se forem consideradas as percentagens de **N** a diferença é pequena, no entanto o erro cometido é menor levando-se em conta as percentagens de **C**, que é o elemento majoritário no fármaco Rifampicina.

Experimento 2

Solução de Rifampicina em CHCl₃ = 10,1 mg mL⁻¹ Volume total da solução empregada nas impregnações = 20 mL Total de Rifampicina disponibilizada para impregnações = 10,1 x 20 = 202,0 mg Total de sílica (SBA-15 ou SME) empregada = 500 mg

Razão inicial Sílica/RIFA = 2,475

Massa percentual de RIFA (na base seca de sílica) encontrada por TG/DTG: RIFA/SBA 2 = 30,5% (61,6 mg); RIFA/SME 2 = 32,9% (66,5 mg)

Razão Sílica/RIFA obtida após a impregnação:

SBA 2/RIFA = 2,170

SME 2/RIFA = 2,146

Tabela 4.10	-	Resultados	de	e a	nális	e elementar (%	6 em mas	sa) dos mate	riais
RIFA/SBA 2	2,	RIFA/SME	2	е	dos	componentes	isolados	empregados	nas
impregnaçõe	es.								

Amostra	%C	%Н	%N
Rifampicina	62,50	7,02	6,88
SBA-15	0,15	0,98	0,14
SME	0,10	1,59	0,18
RIFA/SBA 2	18,50	2,71	2,13
RIFA/SME 2	14,45	2,61	1,67

Amostras	TG (% RIFA)	AE (% RIFA)	Impregnação (mL)	Rifampicina incorporada (mg)
RIFA/SBA 2	30,5	29,4	20	61,6
RIFA/SME 2	32,9	23,1	20	66,5

Tabela 4.11 – Resultados de TG, AE e quantidade de Rifampicina incorporada

A quantidade em massa de Rifampicina incorporada para as amostras RIFA/SBA 2 e RIFA/SME 2 (Tabela 4.11) foi calculada a partir das curvas TG/DTG (Figuras 4.15 e 4.16). A percentagem de Rifampicina indicada pelas técnicas TG e AE (Tabela 4.11) foram semelhantes para a amostra RIFA/SBA 2 e diferiram em torno de 30% para a amostra RIFA/SME 2.

4.6.4. Caracterização por TG/DTG das amostras RIFA-SBA 2 e RIFA-SME 2

As Figuras 4.15 e 4.16 ilustram as curvas TG/DTG referentes às amostras de Rifampicina, das sílicas (SBA-15 e SME) e dos materiais RIFA/SBA 2 e RIFA/SME 2. Pode ser observado que as amostras das sílicas puras apresentam uma única perda de massa entre 25 e 100°C associada à liberação de água fisiossorvida ou adsorvida superficialmente.

Conforme descrito por Alves, R. ³⁴, a Rifampicina é estável termicamente até próximo a 240°C e a decomposição térmica ocorre em dois eventos. O primeiro se processa, rapidamente, entre 240 e 275°C com perda de massa de aproximadamente 19,5%. O segundo evento ocorre de forma mais lenta e gradativa entre 275 e 625°C e a perda de massa é próxima a 80%. Observa-se um teor de resíduo de aproximadamente 0,5% que é devido à formação parcial de carbono elementar durante a segunda etapa de decomposição.

As curvas TG/DTG das amostras de RIFA/SBA 2 e RIFA/SME 2 evidenciaram, claramente, duas etapas de perda de massa. A primeira, entre 25 e 100°C, é devida a liberação de água fisiossorvida (3,4% para a amostra RIFA/SBA 2 e 5,6% para a amostra RIFA/SME 2). Entre 100 e 230°C o material é estável termicamente. A partir dessa temperatura inicia-se a segunda etapa de perda de massa que ocorre lenta e gradativamente até 650°C. Nessas curvas TG/DTG não foi evidenciada a primeira perda de massa da Rifampicina que ocorre rapidamente para o fármaco livre. O percentual de variação de massa nessa etapa [29.5% para a amostra RIFA/SBA 2 (30,5% na base seca) e 31,1% para a amostra RIFA/SME 2 (32,9% na base seca)] permite determinar a quantidade de Rifampicina presente nos materiais.



As curvas TG/DTG das amostras RIFA/SBA 2 e RIFA/SME 2 não evidenciaram diferenças no comportamento térmico de ambos os materiais.

Figura 4.15 - Sobreposição das curvas TG/DTG das amostras SBA-15, RIFA/SBA 2 e Rifampicina.



Figura 4.16 - Sobreposição das curvas TG/DTG das amostras SME, RIFA/SME 2 e Rifampicina.

4.6.5. Caracterização por DSC das amostras RIFA/SBA 2 e RIFA/SME 2

As curvas DSC das amostras RIFA/SBA 2 e RIFA/SME estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 4.17 e 4.18. Conforme descrito por Alves, R. ³⁴, os eventos térmicos observados na curva DSC da Rifampicina, caracteristicamente exotérmicos, são concordantes com aqueles de perda de massa indicados nas curvas TG/DTG. A primeira exoterma pode ser observada entre 240 e 295°C ($T_{pico} = 268$ °C) e a segunda entre 295 e 500°C ($T_{pico} = 400$ °C).

As curvas DSC das amostras de sílica (SBA-15 e SME) evidenciam apenas a endoterma que caracteriza a eliminação de água fisiossorvida.

As curvas DSC das amostras RIFA/SBA 2 e RIFA/SME evidenciam, claramente, a endoterma característica da eliminação de água fisiossorvida da sílica e a segunda exoterma característica da segunda etapa de decomposição térmica do fármaco. No entanto, a primeira exoterma que no fármaco aparece com alta intensidade, nas amostras RIFA/SBA 2 e RIFA/SME praticamente não é evidenciada, isto possivelmente está relacionado à encapsulação da Rifampicina nos mesoporos das sílicas.



Figura 4.17 - Sobreposição das curvas DSC das amostras SBA-15, RIFA/SBA 2 e Rifampicina.



Figura 4.18 - Sobreposição das curvas DSC das amostras SME 2, RIFA/SME 2 e Rifampicina.

4.6.6. Caracterização por TG/DSC das amostras Rifampicina, mistura física, SBA-15, RIFA/SBA 2 e SBA-15/CHCI₃

Para confirmar a interação ou encapsulação da Rifampicina com as sílicas e que não se trata de uma mistura puramente física, foi preparada uma amostra de Rifampicina com SBA-15 por trituração das espécies sólidas na proporção 1:1. A amostra foi codificada simplesmente por mistura física. Para confirmar que o processo de secagem é eficiente e que todo o solvente foi eliminado, foi preparada uma amostra obtida pela mistura de 200 mg de SBA-15 com 25 mL do solvente CHCl₃. Essa amostra foi codificada como SBA-15/CHCl₃. Ambas as amostras foram caracterizadas por TG e DSC e os resultados comparados com aqueles obtidos para as amostras de RIFA/SBA 2, SBA-15 e Rifampicina.

As curvas TG e DSC (Figuras 4.19 e 4.20) evidenciam que os perfis termoanalíticos da Rifampicina encapsulada (RIFA/SBA 2) é diferente daqueles observados para o fármaco livre ou para a mistura física.

A curva TG (Figura 4.19) da mistura física evidencia claramente as duas etapas de decomposição térmica que, também, é observada na curva TG do fármaco livre. Diferentemente, a curva TG da amostra RIFA/SBA 2 evidencia uma única perda de massa indicando que o tipo de interação fármaco/sílica nessa amostra é distinta daquela que ocorre na mistura física.

Os resultados de DSC são concordantes aos observados nas curvas TG. As curvas DSC (Figura 4.20) da Rifampicina e da mistura física apresentaram a exoterma ($T_{pico} = 269^{\circ}$ C) característica da decomposição térmica do fármaco. Por outro lado, a curva DSC da RIFA-SBA 2 mostrou apenas o evento térmico nessa temperatura com intensidade muito baixa. Claramente, pode ser observada uma mudança de linha de base no sentido exotérmico, sugerindo que o fármaco se encontra protegido pela SBA-15.

Os resultados de TG e DSC são compatíveis com a encapsulação da Rifampicina nos mesoporos das sílicas SBA-15 e SME.

Em relação à amostra isolada pela mistura SBA-15 e CHCl₃, as curvas TG e DSC dessas amostras não apresentaram a indicação de qualquer tipo de evento térmico, evidenciando que o CHCl₃ foi eliminado totalmente durante a secagem, ou seja, a espécie atua apenas como solvente na obtenção dos materiais.



Figura 4.19 - Sobreposição das curvas TG das amostras SBA-15, SBA-15/CHCl₃, RIFA/SBA 2, Mistura física e Rifampicina.



Figura 4.20 - Sobreposição das curvas DSC das amostras SBA-15, SBA-15/CHCl₃, RIFA/SBA 2, Mistura Física e Rifampicina.

4.6.7. Caracterização por infravermelho (FTIR) das amostras Rifampicina, SBA-15, RIFA/SBA 2, SME e RIFA/SME 2

O espectro no infravermelho da amostra de Rifampicina, polimorfo I, está ilustrado na Figura 4.21. As principais bandas de absorção são evidenciadas nos números de onda de 3480 cm⁻¹ (-OH da cadeia ansa), 1727 cm⁻¹ (grupo acetil) e 1644 cm⁻¹ (grupo furanona). As bandas absorção 3483 cm⁻¹, 1727 cm⁻¹ e 1646 cm⁻¹, segundo a literatura. ³⁴



Figura 4.21 - Espectro de absorção no infravermelho da amostra de Rifampicina.

Os espectros de absorção da amostras de SBA-15 e SME 2 ilustrados nas Figuras 4.22 e 4.23 evidenciam as bandas de absorção características de sílicas. Na região entre 1080 e 1160 cm^{-1 46,47} aparece uma banda relativa ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si do SiO₄, cuja intensidade é muito maior na amostra de SBA-15 do que na SME. A banda de absorção em torno de 810 cm⁻¹ está relacionada ao estiramento simétrico da ligação Si-O e a banda ao redor de 460 cm⁻¹, intensidade maior na SBA-15, corresponde ao modo de vibração de deformação da ligação Si-O-Si. ⁴⁶

A banda em torno de 960 cm⁻1, cuja intensidade é maior na SBA-15, está relacionada à vibração angular dos grupos silanois existentes na estrutura do material. A banda larga na região de 3350-3550 cm⁻¹, intensidade maior na SBA-15 do que na SME, é atribuída ao grupo hidroxila da água e a banda ao redor de 1630 cm-1 é característica da deformação angular do grupo OH fora do plano. ^{46,47}

Os espectros no infravermelho das amostras RIFA/SBA 2 (Figura 4.22) e RIFA/SME (Figura 4.23) evidenciam as bandas características das sílicas, exatamente, no mesmo número do ondas, conforme observadas nas amostras de SBA-15 e SME. As bandas se apresentam com intensidades menores, devido a menor quantidade percentual de sílica em cada material.

Comparando os espectros no infravermelho das amostras SBA-15 e RIFA/SBA 2 (Figura 4.22) e das amostras SME e RIFA/SME 2 (Figura 4.23) observase o aparecimento de algumas bandas em torno de 1251, 1332, 1375, 1524, 1569, 1727, 2940 e 2975 cm⁻¹ (melhores detectadas na amostra RIFA/SME 2 do que em RIFA-SBA 2). Essas bandas aparecem com intensidades muito mais baixas do que ao observado no espectro infravermelho da Rifampicina (Figura 4.21). Este fato sugere a adsorção da Rifampicina no interior dos mesoporos da SME e SBA-15.



Figura 4.22 - Sobreposição dos espectros de absorção no infravermelho das amostras SBA-15 e RIFA/SBA 2.



Figura 4.23 - Sobreposição dos espectros de absorção no infravermelho das amostras SME e RIFA/SME 2.

4.6.8. Medidas de adsorção de N₂ das amostras SBA-15, RIFA/SBA 2, SME e RIFA/SME 2

As medidas de adsorção/dessorção de N₂ (Tabela 4.12) confirmaram a encapsulação da Rifampicina na SBA-15 e SME, sugeridas pelas técnicas TG, DSC e FTIR.

Comparando os resultados das áreas (S_{BET}) e volume do poro (V_{poro}) entre as amostras SBA-15 e RIFA/SBA-15 e SME e RIFA/SME 2 pode-se notar que houve uma diminuição significativa desses valores nas amostras RIFA/SBA-15 e RIFA/SME.2, encapsuladas com a Rifampicina. Na amostra RIFA/SBA 2, essa diminuição foi de 65% em relação ao V_{poro} e 72% em relação à S_{BET}. No entanto, para a amostra RIFA/SME 2 os valores variaram de 45% para o V_{poro} e 60% para a S_{BET}. O valor de tamanho de poros (T_{poro}) das sílicas, praticamente, não se alterou após a encapsulação da Rifampicina, visto que esse parâmetro independe da presença do fármaco, ele é intrínseco do material.

Amostras	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	T _{poro} (nm)	V _{poro} (cm ³ g ⁻¹)
SBA-15	643	6,4	0,96
RIFA/SBA 2	179	5,9	0,34
SME 2	832	3,2	0,60
RIFA/SME 2	330	3,3	0,33

Tabela 4.12 - Resultados das medidas de adsorção/dessorção de N₂ das sílicas antes e após a encapsulação da Rifampicina.

Cálculos para a SBA-15

Diminuição do volume de poro = $[(0,96 - 0,34)/0,96] \times 100 = 64,6\%$ Área Superficial = $[(643 - 179)/643] \times 100 = 72,1\%$

Cálculos para a SME

Diminuição do volume de poro = [(0,60 - 0,33)/0,60] x 100 = 45,0%

Área Superficial = (832 – 330)/832] x 100 = 60,3%

Esses resultados indicam que a Rifampicina foi encapsulada por ambas as sílicas (SBA-15 e SME), porém a eficiência de encapsulação foi maior na SBA-15 do que na SME.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizados novos tipos de sílicas mesoporosas esféricas onde foram utilizados os copolímeros tribloco EO₁₇PO₆₀EO₁₇ (P103) ou EO₂₆PO₃₉EO₂₆ (P85) como direcionadores de estrutura.

As microesferas de sílicas mesoporosas (3 a 10 µm) com estreita distribuição de tamanhos de poros foram preparadas em meio ácido via um processo de síntese com duas etapas de tratamento hidrotérmico, utilizando o ortosilicato de tetraetila como fonte de sílica e os copolímeros P103, ou P85 em combinação com o co-surfatante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e o co-solvente etanol.

As características texturais e de superfície dos materiais obtidos com P103 e P85 foram comparadas com um material sintetizado em paralelo utilizando o copolímero EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (P123) como direcionador de estrutura. Os valores de área superficial foram semelhantes para as amostras preparadas com P85, P103 e P123 nas mesmas condições de temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico. Em relação à amostra sintetizada com P85 o volume de poro e o tamanho de poro (0,34 cm³g⁻¹; 2,02 nm) foram inferiores aos encontrados nas amostras preparadas com P123 (0,44 cm³g⁻¹; 3,10 nm) e P103 (0,41 cm³g⁻¹; 2,84 nm). Estes resultados podem ser justificados pela razão entre os segmentos (EO) hidrofílicos e os segmentos hidrofóbicos (PO). A razão EO/PO é muito maior no copolímero P85 (1,333) que no P103 (0,566) e P123 (0,571), o que significa que os segmentos PO estão em número bem inferior aos segmentos EO, o que vai determinar um tamanho menor da micela e em conseqüência uma diminuição do tamanho e volume do poro.

O volume e o tamanho do poro podem ser aumentados com o aumento da temperatura no tratamento hidrotérmico. O volume do poro e o tamanho do poro (0,41 cm³g⁻¹; 2,84 nm) da amostra sintetizada com P103 aumentaram (1,20 cm³g⁻¹;

4,32 nm) quando a temperatura foi aumentada de 80°C para 120°C na segunda etapa do tratamento hidrotérmico.

O aumento do volume e do tamanho de poro também foi obtido utilizando um único tratamento hidrotérmico, porém empregando trimetilbenzeno (TMB) como agente dilatador de poros. O volume e o tamanho do poro (0,34 cm³g⁻¹; 2,02 nm) da amostra sintetizada com P85 sem TMB aumentaram (0,37 cm³g⁻¹; 2,51 nm) na amostra preparada com P85 e TMB.

A sílica mesoporosa esférica (SME) sintetizada com P123 associado com TMB e KCI apresentou tamanho de partícula entre 2 a 5 μ m com estreita distribuição de tamanhos de poros. A diminuição do tamanho das esferas (2 a 5 μ m) em relação às sílicas sintetizadas com P123/CTAB (3 a 10 μ m) e a diminuição significativa da área superficial (313 m² g⁻¹) em comparação com o material obtido com P123/ CTAB (794 m² g⁻¹) podem ser atribuídas a presença do KCI. O tamanho do poro (6,39 nm) superior ao obtido na amostra com P123/CTAB (4,47 nm) foi atribuído à presença de TMB e KCI na mistura inicial.

A SME sintetizada com P103 e CTAB foi testada como adsorvente de compostos orgânicos voláteis (COVs).

Os resultados dos testes desta SME como adsorvente mostraram que a sílica foi capaz de adsorver hidrocarbonetos voláteis de misturas padrões e liberá-los por dessorção térmica para um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM). Os componentes da mistura foram então separados e identificados pela biblioteca do espectrômetro de massas.

A SME foi também testada como adsorvente de uma amostra de ar coletada numa rua de significativo fluxo de veículos e comparada com os adsorventes comerciais (*Tenax TA* e *Carbotrap*). Os compostos n-hexano, benzeno, tolueno e oxileno, oriundos de emissões veiculares, foram encontrados em ambos adsorventes (sílica e *Tenax TA/Carbotrap*). Este resultado sugere que essa sílica tem potencial para ser usada como adsorvente de COVs presentes no ar.

Na encapsulação do fármaco Rifampicina foram utilizadas uma SME sintetizada com P123/CTAB e a SBA-15. Os materiais encapsulados foram caracterizados por AE, FTIR, TG/DTG, DSC e medidas de adsorção/dessorção de N₂. Os resultados de TG, DSC, AE e FITR indicaram a encapsulação da Rifampicina nos mesoporos das sílicas. Esse resultado foi confirmado pelas medidas de adsorção/dessorção de N₂ para ambas as sílicas, sendo que a encapsulação da Rifampicina foi maior na sílica SBA-15 do que na SME.

A porcentagem de encapsulação (cerca de 30%) da Rifampicina em ambas as sílicas sugerem que esse estudo deva ser continuado, pois a encapsulação da Rifampicina se justifica, uma vez que o fármaco sofre hidrolise em meio ácido e, portanto se inativa em suco gástrico (pH 1,2). A encapsulação da Rifampicina pelas sílicas mesoporosas pode impedir sua hidrolise, evitando a perda da atividade terapêutica, visto que o fármaco é um antibiótico muito usado no tratamento da tuberculose e administrado por via oral.

7. PERSPECTIVAS

Caracterizar as amostras de SME utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e difratometria de raios X a baixo ângulo.

Quantificar os compostos n-hexano, benzeno, tolueno e o-xileno, identificados na amostra de ar coletada com a SME como adsorvente e comparar os resultados com a amostra coletada com o *Tenax TA* e o *Carbotrap* como adsorventes.

Testar as amostras de SME como adsorventes de outra classe de COVs (aldeídos e cetonas, por exemplo).

Aplicar as amostras de SME como fase estacionária para CLAE.

Sintetizar SMEs funcionalizadas com C18 e testar sua aplicação em CLAE (fase reversa).

Continuar os estudos com a Rifampicina encapsulada na SME e na SBA-15. Fazer os testes de dissolução e verificar o comportamento do fármaco livre e encapsulado "*in vitro*".

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CIESLA, U.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, p. 131-149, 1999.

[2] SILVA, L.C.C. *Síntese de sílica mesoestruturada empregando tratamento hidrotérmico em forno de microondas.* 2003. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

[4] ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Nonionic and star copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.* v. 120, p. 6024-6036, 1998.

[5] ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, v. 279, p. 548-552, 1998.

[6] LIU, X.; LI, L.; DU, Y.; GUO, Z.; ONG, T. T.; CHEN, Y.; CHOON NG, S.; YANG, Y. Synthesis of large pore-diameter SBA-15 mesostructured spherical silica and its application in ultra – performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A.* v. 1216, p. 7767-7773, 2009.

[7] WANG, S. Ordered mesoporous materials for drug delivery. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 117, p. 1-9, 2009.

[8] GIRI, S.; TREWYN, B.G.; SY LIN, V. Mesoporous silica nanomaterial-based biotechnological and biomedical delivery systems. *Nanomedicine*, v. 2, n. 1, p. 99-111, 2007.

[9] VALLET-REGÍ, M.; BALAS, F.; ARCOS, D. Mesoporous materials for drug delivery. *Angew. Chem. Int. Ed.* v. 46, p. 7548-7558, 2007.

[10] MERCURI, L.P.; CARVALHO, L.V.; LIMA, A.F.; QUAYLE, C.; FANTINI, M.C.A.;TANAKA, G.S.; CABRERA, W.H.; FURTADO, M.F.D.; TAMBOURGI, D.V.; MATOS, J.R.; JARONIEC, M.; SANT'ANNA, O.A. Ordered mesoporous silica SBA-15: a new effective adjuvant to induce antibody response. *Small*, v. 2, n. 2, p. 254-256, 2006.

[11] KATIYAR, A.; YADAV, S.; SMIRNIOTIS, P.G.; PINTO, N.G. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. *Journal of Chromatography A.* v. 1122, p. 13-20, 2006.

[12] YANG, L.; WANG, Y.; LUO, G.; DAI, Y. Preparation and functionalization of mesoporous silica spheres as packing materials for HPLC. *Particuology*, v. 6, p. 143-148, 2008.

[13] KIM, J.M.; SAKAMOTO, Y.; HWANG, Y. K.; KWON, Y-U.; TERASAKI, O.; PARK, S-E.; SUCKY, G.D. Structural design of mesoporous silica by micelle-packing control using blends of amphiphilic block copolymers. *J. Phys. Chem. B.* v. 106, p. 2552-2558, 2002.

[14] DONGYUAN, Z.; GOLDFARB, D. Synthesis of lamellar mesostructures with nonamphiphilic mesogens as templates. *Chem. Mater.*, v. 8, p. 2571-2578, 1996.

[15] MONNIER, A.; SCHUTH, F.; HUO, Q.; KUMAR, D.;MARGOLESE, D.; MAXWELL, R.S.; STUCKY, G.D.; KRISHNAMURTY, M.; PETROFF, P.; FIROUZI, A.; JANICKE, M.; CHMELKA, B.F Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science*, v. 261, p. 1299-1303, 1993.

[16] MESA, M.; SIERRA, L.; LÓPEZ, B.; RAMIREZ, A.; GUTH, J-L. Preparation of micron-sized copolymer surfactant, usable as a stationary phase for liquid chromatography. *Solid state sciences*, v. 5, p. 1303-1308, 2003.

[17] MICROSCÓPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO. Disponível em: http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-201.pdf. Acesso em: 12 abril 2011

[18] MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA. Disponível em: http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm. Acesso em: 06 abril 2011

[19] MICROSCÓPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROANÁLISE. Disponível em: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm. Acesso em: 01 abril 2011

[20] KRUK, M, J.M.; JERONIEC, M.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O.; RYOO, R.; KO, C.H. Determination of pore size and pore wall structure of MCM-41 by using nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction. *J. Phys. Chem. B.* v. 104, p. 292-301, 2000.

[21] HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; Crouch, S.R. *Princípios da análise instrumental.* 6.ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2009. cap. 12, Espectrometria de Raio X. p. 317-324

[22] ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO. Disponível em: http://www.iqm.unicamp.br/~wloh/offline/qp433/seminarios/leide.pdf>. Acesso em: 12 abril 2011

[23] SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

[24] HARPER, M. Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal* of *Chromatography A*. v. 885, p. 129-151, 2000.

[25] DETTMER, K.; ENGEVALD, W. Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds from air. *Anal. Bioanal. Chem.* v. 373, p. 490-500, 2002.

[26] KUNTASAL, Ö. O.; KARMAN, D.; WANG, D.; TUNCEL, S.G.; TUNCEL, G. Determination of volatile organic compounds in different microenvironments by multibed adsorption and short-path thermal desorption followed by gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *Journal of Chromatography A*. v. 1099, p. 43-54, 2005.

[27] BRUNER, F. *Gas chromatographic Environmental Analysis*. New York, NY: VCH Publishers, Inc. 4, The Gas chromatographic analysis of volatile air and water pollutants. p. 126-140

[28] GALLEGO, E.; ROCA, F. J.; PERALES, J.F.; GUARDINO, X. Comparative study of the adsorption performance of a mult-sorbent bed (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs). *Talanta* v. 81, p. 916-924, 2010.

[29] WOOLFENDEN, E. Sorbent-based sampling methods for volatile and semivolatile organic compounds in air. Part 1: Sorbent-based air monitoring options. *Journal of Chromatography A*. v. 1217, p. 2674-2684, 2010.

[30] PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. *Química Nova*, v. 21, n. 6, p. 744-754, 1998.

[31] YANG, L.; WANG, Y.; HUANG, D.; LUO, G.; DAI, Y. Preparation of high performance adsorbents by functionalizing mesostructured silica spheres for selective adsorption of organosulfur compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 46, p. 579-583, 2007.

[32] ZHU, J.; SHI, J.; SHEN, W.; CHEN, H.; DONG, X.; RUAN, M. Preparation of novel hollow mesoporous silica spheres and their sustained-release property. *Nanotechnology*, v. 16, p. 2633-2638, 2005.

[33] ZHU, J.; SHI, J.; LI, Y.; CHEN, H.; SHEN, W.; DONG, X. Storage and release of ibuprofen drug molecules in hollow mesoporous silica spheres with modified pore surface. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 85, p. 75-81, 2005.

[34] ALVES, R. Estudo termoanalítico e de compatibilidade fármaco-excipiente de Rifampicina e alguns medicamentos utilizados na terapêutica da tuberculose. 2007. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, São Paulo.

[35] ALVES, R.; REIS, T.V.S., SILVA, L. C. C., STORPÍRTS, S.; MERCURI, L.P.; MATOS, J.R. Thermal behavior and decomposition kinetics of rifampicin polymorphs under isothermal and non-isothermal conditions. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 46, n. 2, p. 343-351, 2010.

[36] MA, Y.; QI, L.; MA, J.; WU, Y.; LIU, O.;GHENG, H. Large-pore mesoporous silica spheres: synthesis and application in HPLC. *Colloids and surfaces A: physicochem. Eng. Aspects*, v. 229, p. 1-8, 2003.

[37] WAN, H.; LIU, L.; LI, C.; XUE, X.; LIANG, X. Facile synthesis of mesoporous SBA-15 silica spheres and its application for high-performance liquid chromatography. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 337, 420-426, 2009.

[38] MASSOLD, E.; BÄHR, C.; SALTHAMMER, T.; BROWN, S.K. Determination of VOC and TVOC in air using thermal desorption GC-MS – Practical implications for test chamber experiments. *Chromatographia*, v. 62, No 1/2, p. 75-85, 2005.

[39] CHARNAY, C.; BÉGU, S.; TOURNÉ-PÉTEILH, L.; NICOLE, L.; LERNER, D.A.; DEVOISSELLE, J.M. Inclusion of ibuprofen in mesoporous templated silica: drug loafing and release property. *European journal of pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 57, p. 533-540, 2004.

[40] VALLET-REGI, M.; RÁMILA, A.;DEL REAL, R.P.; PÉREZ-PARENTE, J. A new property of MCM-41: Drug delivery System. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 308-311, 2001.

[41] MATOS, J.R.; MERCURI, L.P.; KRUK, M.; JARONIEC, M. Towards the synthesis of extra-large-pore MCM-41 analogues. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 1726-1731, 2001.

[42] MATOS, J.R.; KRUK, M.; MERCURI, L.P.; JARONIEC, M.; ZHAO, L.; KAMIYAMA, T.; TERASAKI, O.; PINNAVAIA, T.J.; LIU, Y. Ordered mesoporous silica with large cage-like pores: structural identification and pore connectivity design by controlling the synthesis temperature and time. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 125, n. 3, p. 821-829, 2003.

[43] BATTERMAN, S.; METTS, T.; KALLIOKOSKI, P.; BARNETT, E. Low-flow active and passive sampling of VOCs using thermal desorption tubes: theory and application at an offset printing facility. *J. Environ. Monit.* v. 4, 361-370, 2002.

[44] VASCONCELLOS, P.C.; CARVALHO, L.R.F.; POOL, C.S. Volatile organic compounds inside urban tunnels o São Paulo city, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 16, n 6 a, p. 1210-1216, 2005.

[45] VAINIOTALO, S.; KUUSIMÄKI, L.; PEKARI, K. Exposure to MTBE, TAME and aromatic hydrocarbons during gasoline pump maintenance, repair and inspection. *J. Occup. Health*, v. 48, p. 347-357, 2006.

[46] SOUZA, K.C.; SOUSA, E.M.B. Síntese de sílica mesoporosa com nanopartículas magnéticas para bioaplicaçoes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17, 2006. Disponível em: http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17cbecimat-101-002.pdf> Acesso em 27/05/2011.

[47] PRICE, P.M.; CLARK, J.H.; MACQUARRIE, D.J. Modified silica for clean technology. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 101-110, 2000.

CURRICULUM VITAE

DADOS PESSOAIS Nome: Dulce Magalhães Endereço: Rua Gaivota, 916 Apto 54 – 04522-032, Indianópolis, São Paulo, SP. Telefone Residencial: 5055-9092 Telefone Celular: 9167-9391 E mail: <u>dulcequeiroz@gmail.com</u>

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação em Farmácia e Bioquímica, Faculdade de Ciências Farmacêuticas USP - SP. Pós Graduação "*Lato sensu*" em Química, Faculdades Oswaldo Cruz. Pós Graduação "*Stricto sensu*", Mestrado em Ciências, IPEN – USP – SP (08/02 a 12/05). Orientadora: Prof^a. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos – IQ – USP. Pós Graduação "*Stricto sensu*", Doutorado em Ciências, IQ – USP – SP (a partir de 07/06). Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos – IQ – USP.

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Analista Especializada, Kolynos do Brasil Ltda. (05/82 a 11/89). Supervisora de Laboratório, Kolynos do Brasil Ltda. (12/89 a 07/00).

PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS

Título: *Blue rayon* e teste Salmonella/microssoma na avaliação da qualidade de águas costeiras.

Autores: Fábio Kummrow, Dulce Magalhães, Alexandre Franco e Gisela A. Umbuzeiro. Revista Saúde Pública, Vol. 40, No. 5, 890-897, 2006

Título: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana de açúcar: uma abordagem estatística. Autores: Dulce Magalhães, Roy E. Bruns e Pérola de Castro Vasconcellos.

Química Nova, Vol. 30, No. 3, 577-581, 2007

Título: Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental. Autores: José Carlos P. Penteado, Dulce Magalhães e Jorge C. Masini.

Química Nova, Vol. 31, No. 8, 2190-2193, 2008

TRABALHOS EM CONGRESSOS

Título: Comparação entre aerossóis atmosféricos urbanos: nitro – HPAs, HPAs e alcanos. Autores: A. Franco, D. Magalhães, L.M. Silva, P.C. Vasconcellos, M.F. Andrade, O.R. Sánches-Ccoyillo e L.R.F. de Carvalho. Entidade: 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Local: Poços de Caldas – MG

Data: 26 a 29 de maio de 2003

Título: A poluição atmosférica do interior é diferente da poluição da capital do estado de São Paulo?

Autores: A. Franco, D. Magalhães, F.C. Viana, M.R. Santiago-Silva, S.J. Andrade, G.A. Umbuzeiro, P.C. Vasconcellos e L.R.F. de Carvalho.

Entidade: XXVI Congresso Latino-americano de Química / 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Local: Salvador – BA

Data: 30 de maio a 02 de junho de 2004

Título: Alcanos como marcadores moleculares da origem do material particulado atmosférico coletado em São Paulo. Autores: D. Magalhães, A. Franco, L.M. Silva, D. Zacarias e P.C. Vasconcellos. Entidade: XXVI Congresso Latino-americano de Química / 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Local: Salvador – BA Data: 30 de maio a 02 de junho de 2004

Título: HPA como traçadores da queima da cana de açúcar: uma abordagem estatística. Autores: D. Magalhães, P.C. Vasconcellos, R.E. Bruns e L.R.F Carvalho. Entidade: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Local: Poços de Caldas – MG Data: 30 de maio a 02 de junho de 2005

Título: Aplicação da análise térmica no estudo da encapsulação da Rifampicina em SBA-15. Autores: Dulce Magalhães, Helio Sálvio Neto, Ricardo Alves, Lucildes Pita Mercuri e Jivaldo do Rosário Matos. Entidade: 14ª Encontro Nacional de Química Analítica. Local: Paraíba – JP Data: 07 a 11 de outubro de 2007

Título: Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental. Autores: J.C.P. Penteado, D. Magalhães, M. Rigobello Masini e J.C. Masini. Entidade: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Local: Águas de Lindóia – SP Data: 26 a 29 de maio de 2008

Título: Monitoring of the Rifampicin encapsulation in mesoporous sílica material by thermogravimetry. Autores: Dulce Magalhães, Lucildes Pita Mercuri e Jivaldo do Rosário Matos. Entidade: 14ª International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry / VI Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry. Local: São Pedro – SP - Brasil Data: 14 a 18 de setembro de 2008

ATIVIDADES DOCENTES

Participação do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino – PAE, da Universidade de São Paulo, como estagiário-bolsista no Instituto de Química - USP nas disciplinas abaixo:

Química Analítica Instrumental (QFL 238) sob a supervisão do Prof. Dr. Ivano G. R. Gutz. Estágio de 6 horas semanais (1º semestre 2004).

Química Analítica (QFL 230) sob a supervisão do Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos. Estágio de 6 horas semanais (2º semestre 2004).

Química Analítica Instrumental (QFL 238) sob a supervisão do Prof. Dr. Ivano G. R. Gutz. Estágio de 6 horas semanais (1º semestre 2007).

Química Analítica Instrumental (QFL 2242) sob a supervisão do Prof. Dr. Jorge C. Masini. Estágio de 6 horas semanais (2º semestre 2007).

PARTICIPACÕES EM CURSOS E SEMINÁRIOS

Nanomateriais e Nanotecnologia - Promovido pela Divisão de Química de Materiais da Sociedade Brasileira de Química e pelo Instituto do Milênio de Materiais Complexos (IM²C) no período de 11 a 15 de fevereiro de 2008, com uma carga horária total de 32 horas.

III Seminário Técnico de Cromatografia – Promovido pela Allcrom em 04 de novembro de 2008, com duração de 6 horas.

IDIOMAS: Inglês (nível intermediário para avançado).