



ESTUDO DA ADSORÇÃO DO ÁCIDO ACETILSALICÍLICO EM PENEIRAS MOLECULARES.

G. A. Assumpção¹; Romilda F.-Felisbino¹; Dilson Cardoso²; João G. R. Poço³; Eliezer L. Gomes¹

1- Univ. Federal de São Paulo – Depto. Ciências Exatas e da Terra - Setor de Eng. Química
Rua Artur Riedel, 2750 – CEP: 09972-270 – Diadema- SP – Brasil

Fone: +55 11 3319-3545 – Fax: +55 11 4043-642800 – Email: eliezer.ladeia@unifesp.br

2- Univ. Federal de São Carlos – Ciências Exatas e de Tecnologia. – Depto. Eng. Química
Rod. Washington Luís, km 235 – CEP: 13565-905 – São Carlos – SP – Brasil

Fone: +55 16 3351-8111 – Fax: +55 16 3361-2081

3 - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), Av. Prof. Almeida Prado, 532, Cid. Universitária – 05508-901, São Paulo – SP.

RESUMO: Peneiras moleculares podem ser matrizes hospedeiras para encapsular vários fármacos. Foi estudada a adsorção do ácido acetilsalicílico (AAS) nas zeólitas HUS-Y, HZSM-5 e silicalita-1, e na peneira mesoporosa Si-MCM-41, de forma a comparar suas capacidades de adsorção. Os materiais usados apresentaram bom desempenho para a adsorção do AAS. A HZSM-5 adsorveu relativamente mais fármaco do que as outras zeólitas. As amostras de Si-MCM-41 sintetizadas com sílica pirolisada apresentaram melhor desempenho para adsorção do que aquelas sintetizadas com TEOS. Os materiais foram caracterizados por DRX, MEV e MET e fisissorção de N₂.

PALAVRAS-CHAVE: ácido acetilsalicílico; peneiras moleculares; cinética de adsorção; capacidade de adsorção.

ABSTRACT: Molecular sieves can be used as matrix host to encapsulate several drugs. Here we studied the adsorption of acetylsalicylic acid (ASA) in HUS-Y, HZSM-5 and silicalite-1 zeolites, and in the mesoporous sieve Si-MCM-41, in order to compare their adsorption capacities. The materials used presented generally good performance for ASA adsorption. Among the zeolites, HZSM-5 adsorbed relatively more drug than the others. The Si-MCM41 samples synthesized with fumed silica presented better performance for adsorption than those ones synthesized with TEOS. The materials were characterized by XRD, SEM and TEM, N₂ physisorption and infrared spectroscopy.

KEYWORDS: acetylsalicylic acid; molecular sieves; adsorption kinetics; adsorption capacity.

1. INTRODUÇÃO

Recentemente o uso de matrizes inorgânicas associadas a fármacos, com o objetivo de modificar a sua liberação no organismo dos seres vivos, é um tema muito abordado na área de ciências farmacêuticas (RAKIC et al., 2013). Na literatura são encontrados estudos envolvendo os mais variados fármacos, desde o ibuprofeno (Horcajada et al., 2004), ácido acetilsalicílico (Beninati et al., 2008), aos anticancerígenos, associados a diversas matrizes inorgânicas.

A incorporação de substâncias ativas em materiais inorgânicos traz diversas vantagens tais como a redução do risco de erro na dosagem,

diminuição no número de administrações necessárias, e melhor uso dos compostos ativos de forma localizada no trato digestivo (Nema et al., 1997). Dentre os sistemas de liberação de drogas, os materiais inorgânicos porosos estão emergindo como uma nova categoria de sistemas “host/guest”. Devido a algumas características interessantes, tais como sua estabilidade biológica e suas propriedades de liberação de fármacos (Unger et al., 1983), há um interesse crescente e significativo nestes suportes. Devem-se destacar entre estas matrizes as peneiras moleculares microporosas (zeólitas) e mesoporosas (materiais da família M41S) (Charnay et al., 2004).

As propriedades de adsorção seletiva das



zeólitas levaram à conhecida denominação “peneira molecular”, termo que procurava descrever esta classe de materiais que apresentam a habilidade de separar moléculas (ou adsorvê-las de uma solução) com base em seu tamanho (Giannetto, 1990). No entanto, como alternativa à limitação difusional imposta pelos microporos das zeólitas, as peneiras moleculares mesoporosas tronaram-se uma excelente alternativa. Na década de 90, pesquisadores da Mobil Co. patentearam os materiais da família M41S de materiais mesoporosos (MCM-41, MCM-48 e MCM-50), com diâmetro de poros bem definidos na faixa dos mesoporos, e alta área superficial ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$) (Beck e col., 1992). A MCM-41, por exemplo, permite a oclusão de diversos fármacos em seus poros e representa uma alternativa às nanopartículas como sistema de liberação de drogas e têm sido amplamente estudadas (Vallet-Regi et al., 2001).

Com relação às características estruturais da MCM-41, seus mesoporos podem ser obtidos numa faixa de 20 a 100 Å pela escolha apropriada do surfactante e a cadeia orgânica que o constitui (Beck et al., 1992), ou pela inserção agentes expansores que aumentam o tamanho de suas micelas. Além do mais, é possível modificar quimicamente sua superfície através do processo de “grafting”, ou seja, ancorando espécies orgânicas a grupos funcionais sobre os grupos silanol superficiais (Brunel et al., 2000; Derrien et al., 1998). Além disso, a sílica pirolisada, é amplamente utilizada como excipiente farmacêutico; desta forma, seria interessante o uso de sílicas mesoporosas em formulações para a liberação controlada de fármacos.

Com relação ao ácido acetilsalicílico (AAS), também chamado ácido 2-acetoxi-benzóico (Figura 1), foi preparado pela primeira vez em 1853 fazendo-se reagir cloreto de acetila com ácido salicílico. Em 1898, foi lançado pela Bayer sob o nome patentado de Aspirina®. Ele é empregado como analgésico para dores de pequena intensidade, apresentando ação sedativa suave e excelente ação antipirética. Além disso, o efeito anticoagulante da aspirina tem sido amplamente estudado (Mingoiá, 1965).

Este trabalho apresenta um estudo exploratório da adsorção do ácido acetilsalicílico em peneiras moleculares e teve como objetivo principal relacionar as propriedades texturais das peneiras micro- e mesoporosas com suas capacidades de adsorção.

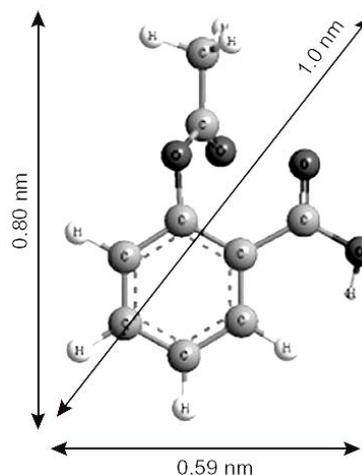


Figura 1. Molécula de ácido acetilsalicílico e suas dimensões calculadas pelo método MM2 (Beninati e col., 2008).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Peneiras moleculares

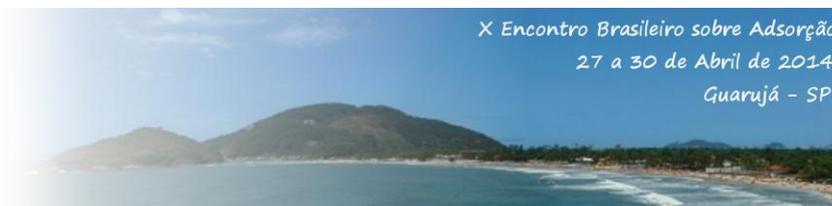
As zeólitas utilizadas nestes experimentos, em sua forma ácida, foram previamente caracterizadas com relação à sua composição elementar e áreas e volumes específicos (Tabela 1).

Tabela 1. Aspectos texturais das peneiras moleculares empregadas neste trabalho.

Cat.	SAR	V_m (cm^3/g)	S (m^2/g)	MSA (m^2/g)
HZSM-5	26,3	0,134	385	91
HUS-Y	5,62	0,279	664	65

V_m = volume específico de microporos; S = área superficial específica; MSA = área específica de mesoporos; SAR = razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A amostra de **silicalita-1**, fornecida pelo IPT-SP foi sintetizada segundo o método descrito por Gomes (2005). Os adsorventes mesoporosos utilizados foram as peneiras moleculares Si-MCM-41. As amostras T1, T2 e T3 foram preparadas segundo a metodologia proposta por Cai et al. (1999), sintetizadas a 100 °C por 2 dias, utilizando-se ortossilicato de tetraetil (TEOS) como fonte de sílica e as amostras A1, A2 e A3 foram preparadas segundo o método proposto por Cheng et al. (1997), sintetizadas a 150 °C por 2, 4 e 10 dias, respectivamente, utilizando-se sílica pirolisada (Aerosil 200) como fonte de sílica.



2.2. Caracterização

a. *Difração de Raios X a Ângulos Pequenos.* Foi utilizado um difratômetro Bruker, modelo D8 Advanced, empregando radiação $\text{CuK}\alpha$ e filtro de níquel, operando a 40 kV e 40 mA e velocidade de goniômetro de $1^\circ/\text{min}$. A amostra foi varrida na faixa de 2θ de 1 a 10° .

b. *Fisissorção de N_2 .* Foi utilizado um equipamento da Quantachrome Corporation (Nova-1200e). Antes de cada análise, cerca de 0,05 g de amostra eram tratadas a vácuo, a uma temperatura de 150°C por 2 horas.

c. *Análise termogravimétrica (TG/DTG).* Foi utilizada uma termobalança DTG-60H da Shimadzu, utilizando-se 10 mg de material, sob fluxo de ar sintético entre 25 e 600°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

d. *Microscopia Eletrônica de Varredura.* Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30-FEG (LME-UFSCar). Algumas amostras foram também analisadas em um MEV da FEI Company, mod. Quanta 3D FEG (CMQ-IPT-SP).

2.3. Experimentos de Adsorção do Ácido Acetilsalicílico (AAS)

Nos experimentos de capacidade total de adsorção carregou-se completamente o fármaco na peneira molecular por um período de 24 h. Para a incorporação do fármaco, foram pesados 150 mg do material já calcinado e ativado por 24 h a uma temperatura de 120°C , e adicionado a uma solução de AAS, com concentração de 1 mg/ml em etanol, sob agitação (Charnay et al., 2003). Após o carregamento a solução foi centrifugada e o sólido obtido foi seco por 24 h a uma temperatura de 110°C , seguindo-se a análise térmica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Zeólitas e Si-MCM-41

Os difratogramas de raios X (não mostrados) das zeólitas HZSM-5, HUS-Y e Silicalita-1 fornecidas comprovaram a presença das fases desejadas (comparando-se ao padrão da IZA), apresentando os respectivos picos de difração e boa cristalinidade, sem apresentar fases paralelas.

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas das amostras de Si-MCM-41 sintetizadas com TEOS. Comparando estes difratogramas com a literatura (Gomes, 2005) pode-se dizer que estes materiais correspondem à

fase desejada e não houve formação de fases paralelas. Para todas as amostras (T_n) é observado o pico relativo ao plano (100), mais intenso. Os picos relativos aos planos secundários (110) e (200) estão presentes nas amostras T2 e T3 e, de forma menos evidente, na amostra T1.

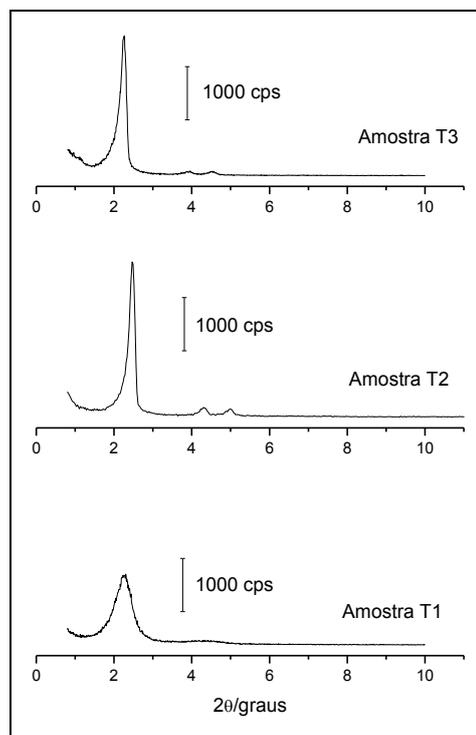


Figura 2. Difratogramas das amostras calcinadas de Si-MCM-41 sintetizadas com TEOS (2 dias a 100°C).

Pode-se observar que as amostras T2 e T3 apresentam o pico (100) mais estreito e mais intenso, enquanto que a amostra T1 apresenta o pico (100) mais largo e menos intenso. Segundo Brinker (1996), poderíamos dizer que, partindo do material menos organizado para o mais organizado, teríamos a sequência $T1 < T3 < T2$, baseando-se somente neste parâmetro.

Na Figura 3 são apresentados os difratogramas das amostras de Si-MCM-41 sintetizadas com sílica pirolisada, com diferentes tempos de tratamento térmico. Os materiais (A_n) também correspondem à fase MCM-41 sem contaminantes, apesar da amostra A1 estar muito desorganizada. Para estas amostras (A_n) observa-se o pico (100), mais intenso e os picos secundários (110) e (200) para a amostra A2.

Nesta Figura (amostras A_n), a amostra A2 apresenta um pico (100) mais estreito e intenso, enquanto que a amostra A3 apresenta o pico (100) mais largo e menos intenso. A sequência de



organização seria $A1 < A3 < A2$. O efeito do tempo de tratamento térmico mostra-se evidente pois com apenas 2 dias não há tempo hábil para a formação da MCM-41, com 4 dias observa-se o material mais organizado e com 10 dias a fase começa a se desfazer.

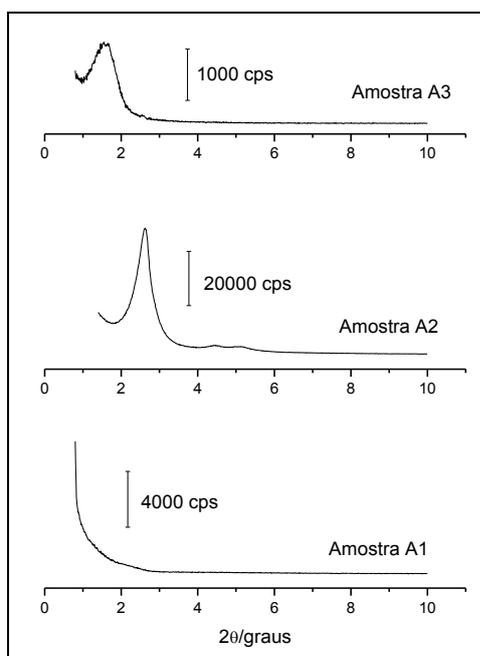


Figura 3. Difratogramas das amostras calcinadas de Si-MCM-41 sintetizadas com sílica pirolisada (A1 = 2 dias; A2 = 4 dias; A3 = 10 dias, 150 °C).

Na Tabela 2 temos os parâmetros obtidos a partir dos difratogramas das amostras Si-MCM-41. Pode-se verificar que o parâmetro de organização LMA está coerente com a discussão anterior. No entanto, ao se analisar somente G_o , não se pode fazer uma boa comparação pois as áreas sob os picos (100) dependem muito da quantidade de poros organizados ou desorganizados.

Tabela 2. Propriedades das amostras de Si-MCM-41 a partir de seus respectivos difratogramas.

Amostra	G_o (%)	LMA	G_o'	$2\theta_{100}$	$2\theta_{110}$	$2\theta_{200}$	a_H (Å)
A1	37	-	-	1,9016	-	-	53,6
A2	100	0,50	201	2,6277	4,4355	5,1866	38,8
A3	100	0,93	108	1,5500	-	-	65,8
T1	69	0,51	136	2,3000	-	-	44,4
T2	61	0,18	336	2,4640	4,3172	5,0032	41,4
T3	62	0,20	311	2,2688	3,9328	4,5183	45,0

G_o = grau de organização = $(I_{100}/I_{100 \text{ padrão}}) \times 100$; LMA = largura a meia altura (plano (100)); $G_o' = G_o/LMA$; $2\theta_{100}$ = posição 2θ (plano (100)); $2\theta_{110}$ = posição 2θ (plano (110)); $2\theta_{200}$ = posição 2θ (plano (200)); a_H = parâmetro da rede hexagonal.

Um parâmetro que pode minimizar esta distorção seria $G_o' = G_o/LMA$ que leva em consideração a largura a meia altura. Assim, analisando os valores de G_o , LMA e G_o' pode-se dizer que as amostras A2, T2, A3 e T3 estão bem organizadas, com poros estruturados hexagonalmente. A amostra A1 não apresenta poros organizados e a amostra T1 apresenta grande quantidade de poros menos organizados. Na Tabela 2 temos também o parâmetro de rede hexagonal (a_H), que variou entre 39 e 66 Å. Estes valores são coerentes com aqueles encontrados na literatura (Gomes, 2005; Beck et al., 1992).

Na Figura 4(a) é apresentada a micrografia (MEV) da Si-MCM-41 (amostra A2, sílica pirolisada, 4 dias a 150 °C). Observa-se que é formada por aglomerados de formato irregular que variam entre 5 e 15 μm . Observa-se que estes aglomerados são formados de pequenos cristalitos de $\sim 0,1 \mu\text{m}$. Carvalho (1997) utilizou sílica pirolisada e observou numa mesma amostra partículas irregulares e outras com seção hexagonal, e afirmou que as partículas irregulares indicavam uma “cristalização” incompleta do gel reacional, justificando as baixas áreas específicas e difratogramas com baixo grau de organização.

A Figura 4b apresenta a micrografia (MEV) da Si-MCM-41 sintetizada com TEOS (amostra T2). A síntese com TEOS produz partículas em formas que variam entre glóbulos a bastões, com tamanhos entre 1 e 10 μm . Esta morfologia está relacionada a sílica monomérica (TEOS) que facilita a produção de partículas não-aglomeradas e com uma tendência a apresentar seção hexagonal.

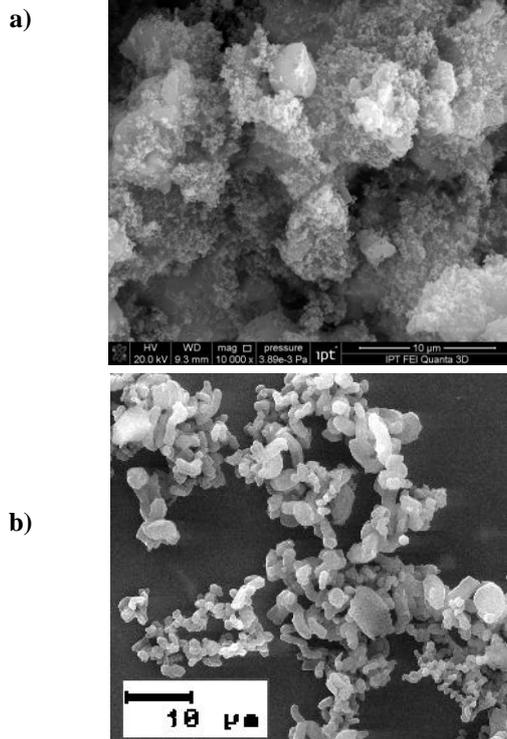


Figura 4. (a) Si-MCM-41 (amostra A2) sintetizada com Aerosil. (b) Si-MCM-41 (amostra T2) sintetizada com TEOS.

3.2. Capacidade Total de Adsorção de AAS

Nas Figuras 5 a 7 são apresentadas as isotermas de fisissorção de N_2 para as amostras HZSM-5, A2 e T2. Nestes gráficos temos as isotermas de N_2 para os materiais antes e após o carregamento de AAS por 24 h. A Tabela 3 resume os parâmetros texturais obtidos para cada caso.

A zeólita HZSM-5 (Figura 5) empregada para a adsorção do AAS apresentou comportamento semelhante às zeólitas HUS-Y e silicalita-1. Observam-se isotermas do tipo I, como esperado. O volume máximo específico de fisissorção da amostra original de HZSM-5 foi de $114 \text{ cm}^3/\text{g}$, valor também compatível com aqueles observados na literatura (Giannetto, 1990). Observa-se que a isoterma após o carregamento apresenta-se ainda como do tipo I, porém deslocada para baixo, ou seja, o volume adsorvido foi menor, pois parte dos poros foram preenchidos pelo AAS e o solvente (etanol).

A partir dos dados da Tabela 3 pode-se dizer que entre as zeólitas, a que adsorveu menos AAS e solvente foi a silicalita-1 (2,1%) e o que apresentou melhor desempenho foi a HZSM-5 (38,6%), relativamente ao volume disponível para adsorção.

A zeólita HUS-Y também apresenta um bom desempenho (33,1%), podendo ser aplicada com boa eficiência para este processo.

Deve-se destacar que o bom rendimento da HZSM-5 e HUS-Y com relação à silicalita-1 pode ser justificado possivelmente pela presença do alumínio em suas estruturas, o que disponibiliza uma carga de rede negativa que deve ser compensada por uma espécie positiva. O AAS provavelmente adsorve com mais facilidade nestes materiais pois em solução com etanol gera espécies positivas pela captura de cátions H^+ . Outro aspecto é o diâmetro cinético do AAS ($0,59 \times 0,31 \times 0,80 \text{ nm}$) que permite uma melhor difusão na HUS-Y do que nas outras zeólitas, confirmando sua boa capacidade adsortiva.

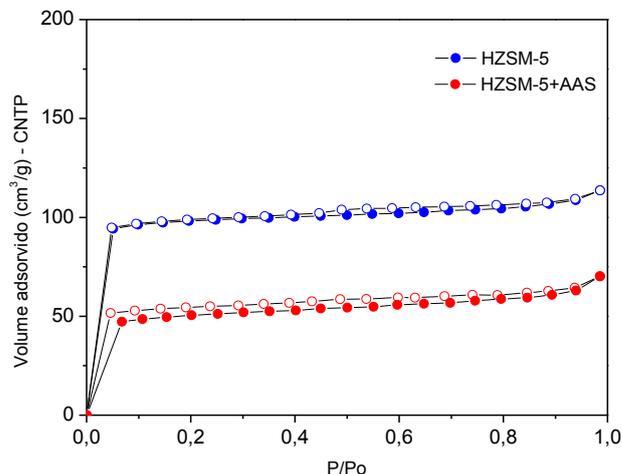


Figura 5. Isotermas de fisissorção da HZSM-5 antes e após o carregamento (24 h).

Na Figura 6 são apresentadas as isotermas de fisissorção da amostra A2 (Si-MCM-41, Aerosil) empregada para a adsorção do AAS. Pode-se verificar que temos isotermas do tipo IV, com histerese do tipo H2 (poros em fenda). O volume máximo específico de fisissorção da amostra A2 foi de $541 \text{ cm}^3/\text{g}$, valor compatível com aquele observado na literatura. Analisando a Tabela 3, a amostra A1, que apresentou uma isoterma com comportamento próximo ao tipo II (sólido com poucos poros) e um difratograma sem picos de organização, mostrou que os poros presentes foram eficientes para a adsorção do AAS. A amostra A3, apesar de ser menos organizada, apresentou bom rendimento na adsorção. Possivelmente há uma influência do tempo de tratamento térmico sobre o tamanho das partículas, pois a amostra A3 foi sintetizada com 10 dias, o que leva à diminuição do tamanho de partícula, favorecendo a difusão para o interior dos



poros e aumentando a quantidade adsorvida.

Com base nos gráficos e na Tabela 3 pode-se dizer que o material que adsorveu menos AAS e solvente foi a amostra A2 (17,1%) e a que apresentou melhor desempenho foi a amostra A3 (61,1%) relativamente ao volume disponível para adsorção. Apesar do grande volume disponível, a amostra A2 não foi tão eficiente na adsorção do AAS, possivelmente porque o tamanho de partícula é muito grande, com um grande caminho livre a percorrer, dificultando a difusão das moléculas de AAS e solvente e não aproveitando totalmente o volume da partícula.

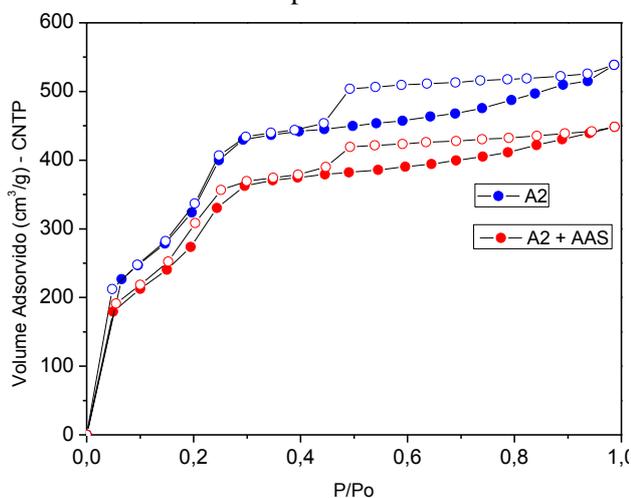


Figura 6. Isotermas de fisissorção da amostra A2 antes e após o carregamento (24 h).

Na Figura 7 são apresentadas as isotermas de fisissorção das amostras de Si-MCM-41 sintetizadas com TEOS (amostra T2). Pode-se verificar que as amostras apresentam isotermas do tipo IV, onde a histerese é pouco nítida. O volume adsorvido foi de 470 cm^3/g , o menor entre as amostras Tn. Apesar da amostra T1 apresentar menor organização (LMA), ou seja, mesoporos não ordenados hexagonalmente, seu volume é significativamente maior que as amostras organizadas T2 e T3. Observa-se que as isotermas após o carregamento apresentam-se ainda como do tipo IV, reproduzindo o comportamento já discutido para estes materiais. Com base na Tabela 3 pode-se dizer que o material que adsorveu menos AAS e solvente foi a amostra T1 (6,6%) e a que apresentou melhor desempenho foi a amostra T3 (12,7%) relativamente ao volume disponível para adsorção. Apesar do grande volume disponível, a amostra T1 não foi eficiente na adsorção do AAS, possivelmente porque seus mesoporos não são organizados hexagonalmente,

apresentando uma tortuosidade, dificultando a difusão das moléculas de AAS e solvente.

O baixo rendimento da amostra T1 mostra que a área e o volume não são os únicos parâmetros a serem considerados para realizar a adsorção de AAS, pois a organização também deve ser considerada. Como o diâmetro cinético do AAS é muito menor que o diâmetro de poro (D_p), as restrições difusionais não são tão importantes, mas não podem ser desprezadas. Esta difusão é de Knudsen, onde a adsorção das moléculas ainda é influenciada pela dimensão do poro.

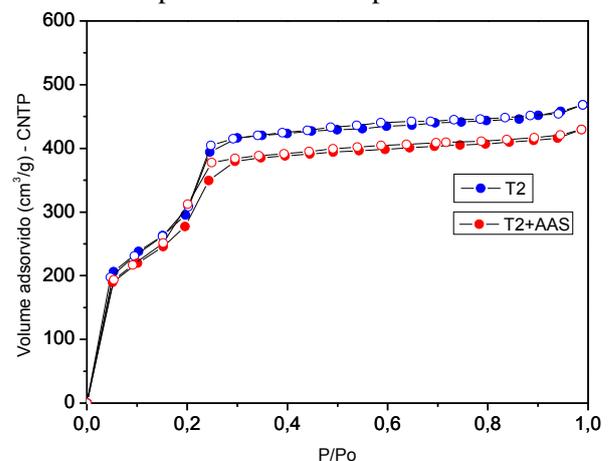
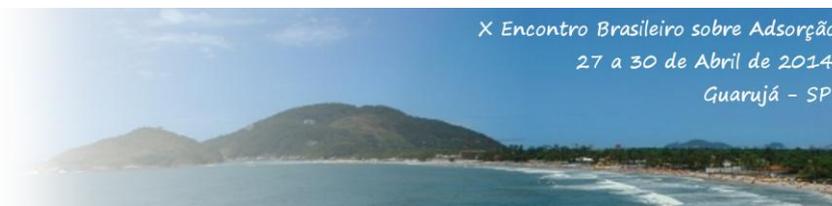


Figura 7. Isotermas de fisissorção da amostra T2 antes e após o carregamento (24 h).

Na Figura 9 são apresentadas as curvas TG, perda de massa relativa para as amostras An, representativas das amostras deste estudo. A massa perdida é formada por AAS e solvente. Com relação às quantidades totais adsorvidas pôde-se verificar que as quantidades de AAS adsorvidas foram similares (em %m/m) ($A1(4,1\%) < A2(4,5\%) < A3(4,8\%)$), mas as quantidades de etanol variaram mais, entre 2,6 e 4,8 %m/m, o que mostra que o solvente interfere no processo de adsorção, entrando nos mesoporos em proporções similares ao AAS. Este comportamento para as amostras An está relacionado possivelmente à condensação dos grupos silanóis, que deve diminuir com o tempo de tratamento térmico das amostras. Para as amostras Tn houve maior oscilação no teor de AAS e etanol ($3,1 < \text{AAS}\% \text{m/m} < 5,2$; $3,8 < \text{etanol}\% < 6,2$), mas novamente o etanol foi adsorvido em quantidades importantes. Com relação às zeólitas, proporcionalmente a HUS-Y foi mais efetiva que as demais, adsorvendo 11,7% m/m de AAS e 18,9% m/m de etanol, enquanto a HZSM-5 (5,87% AAS m/m, 4,68% etanol m/m) e a silicalita



(2,3%AAS m/m, 0,7%etanol m/m) foram menos eficientes. Datt (2012) encontrou que um

carregamento de AAS na zeólita HUS-Y foi de 23,5%, somando AAS e solvente.

Tabela 3 Parâmetros texturais das amostras antes e depois do carregamento com AAS.

Amostra	S_0 (m ² /g)	S(m ² /g)	ΔS (m ² /g)	V_0 (cm ³ /g)	V (cm ³ /g)	ΔV (cm ³ /g)	ΔV (%)	D_p (Å)
Silicalita-1	370	323	47	146	143	3	2,1	~ 5,6
HZSM-5	280	146	134	114	70	44	38,6	~ 5,6
HUS-Y	593	387	206	236	158	78	33,1	~ 7,4
T1	1478	1387	91	617	576	41	6,6	33,5
T2	1340	1219	121	470	428	42	8,9	37,2
T3	1147	1030	117	511	446	65	12,7	37,8
A1	23	26	3	50	35	15	30,0	37,1
A2	1400	1162	238	541	448	93	17,2	37,6
A3	571	191	380	329	128	201	61,1	33,4

S_0 = área superficial específica antes do carregamento; S = área superficial específica depois do carregamento; V_0 = volume de poros total específico antes do carregamento; V = volume de poros total específico depois do carregamento; ΔS = variação da área (S- S_0); ΔV = variação do volume de poros total específico (V- V_0); $\Delta V(\%) = 100 * \Delta V / V_0$; D_p = diâmetro de poros da peneira molecular.

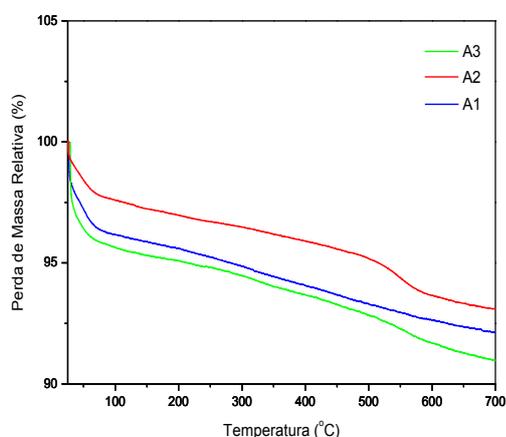


Figura 8. Análise termogravimétrica para as An (Si-MCM-41, sílica pirolisada).

Observando a Tabela 4, pode-se dizer que apesar de grande parte da massa perdida ser solvente, confirma-se que a zeólita HUS-Y foi realmente o material que mais adsorveu AAS (11,71%). Também temos a confirmação de que o maior diâmetro de poro da HUS-Y justifica a sua maior capacidade de adsorção.

Analisando a Tabela 5.6 também se confirmam as amostras A3 e T1 como as que mais adsorveram AAS (4,73% m/m e 5,24% m/m, respectivamente). O solvente utilizado nos experimentos adsorve em grande quantidade, interferindo no processo de adsorção do AAS, que

é o composto que desejamos ocluir nas peneiras moleculares, representando até 560% do material adsorvido no caso das zeólitas e até 67% para as amostras de Si-MCM-41.

Tabela 4. Porcentagem de AAS e solvente adsorvido, a partir das análises termogravimétricas peneiras moleculares de melhor desempenho.

Amostra	AAS(%)	Solvente (%)
HZSM-5	5,87	4,68
A3	4,73	4,74
T2	3,11	6,19

4. CONCLUSÃO

De uma forma geral, as peneiras moleculares empregadas neste trabalho demonstraram-se adequadas para a adsorção do AAS. Entre as zeólitas, a HZSM-5 adsorve relativamente mais AAS, mas a zeólita HUS-Y, devido à sua área maior, apesar de adsorver a maior quantidade de AAS, relativamente à área disponível, foi menos eficiente. A silicalita-1 mostrou-se menos eficiente para este processo possivelmente devido à sua hidrofobicidade, ou seja, ausência de alumínio e sítios com carga.

Entre as amostras de Si-MCM-41, An e Tn, as amostras sintetizadas com Aerosil 200 (An) foram mais efetivas para a adsorção do AAS,



provavelmente devido ao maior número de silanóis que este tipo de sílica gera nestas amostras.

As análises termogravimétricas comprovaram que a zeólita HUS-Y pode adsorver maior quantidade de AAS entre as zeólitas e que as amostras de Si-MCM-41 (A3 e T1) foram as melhores para a adsorção de AAS. O comportamento das amostras An e Tn demonstra que a interação entre o AAS e a superfície da Si MCM-41 não está diretamente ligada à área específica ou ao volume disponível para adsorção, mas que a quantidade de sítios de adsorção tem papel importante no comportamento da amostra. Provavelmente os silanóis da superfície, mais abundantes nas amostras An, tenham sido fundamentais no desempenho destas amostras.

Foi observado que o solvente adsorve em grande proporção com relação ao AAS. Um estudo com diferentes solventes se faz necessário para determinar qual seria a melhor opção, pois a interação do solvente com a superfície compete na adsorção.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao LabCat-UFSCar pelas análises de DRX e ao LME-UFSCar e ao CMQ-IPT (SP) pelas análises de microscopia eletrônica.

6. REFERÊNCIAS

BECK, J. S.; VARTULLI, J.C. et alii. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templating. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114, p. 10834 – 10843, 1992.

BENINATI, S.; SEMERARO, D.; MASTRAGOSTINO, D. Adsorption of paracetamol and acetylsalicylic acid onto commercial activated carbons. *Adsorp. Sci. & Tech.*, v. 3, n. 9, p. 721 - 734. 2008.

BRINKER, C.J. Porous inorganic materials. *Current Opin. Sol. State & Mater. Sci.*, v. 1, p. 798 – 805, 1996.

BRUNEL, D.; et. al. Preferential grafting of alkoxy silane coupling agents on the hydrophobic portion of the surface of micelle-templated silica. *New J. Chem.*, v. 24, p. 807 - 813. 2000.

CAI, Q.; LIN, W.-Y.; XIAO, F.-S.; PANG, W.-Q.; CHEN, X.-H.; ZOU, B.-S. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. *Microp. Mesop. Mater.*, v. 32, p. 1-15, 1999.

CARVALHO, W.A. Oxidação seletiva de

hidrocarbonetos saturados catalisada por metais de transição incorporados em peneiras moleculares do tipo MCM-41. *Tese de Doutorado*, UNICAMP, 103 f., 1997.

CHARNAY, C. ; BEGU, S. ;TOURNÉ-PÉTEILH, C. ; NICOLE, L. ; LERNER, D.A. ; DEVOISSELE, J.M. Inclusion of ibuprofen in mesoporous templated silica: drug loading and release property. *Eur. J. of Pharm. and Biopharm.*, v. 57, p. 533–540, 2004.

CHENG, C.-F.; HO, D.; KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41. *J. Chem. Soc. – Faraday Trans.*, v. 93, n. 1, p. 193-197, 1997.

DATT, A. Applications of mesoporous silica and zeolites for drug delivery. 2012. Tese de doutorado. Universidade de Iowa. EUA.

DERRIEN, A.; RENARD, G.; BRUNEL, D. Guanidine linked to micelle templated mesoporous silicates as base catalyst for transesterification. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 117, p. 445 - 452. 1998.

GIANNETTO, G. *Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*. 1.ed., Caracas, Ediciones Innovación Tecnológica, 1990.

GOMES, E. L. Síntese de peneiras moleculares contendo nióbio ou titânio e aplicação em epoxidação catalítica. Tese de Doutorado, UFSCar, 401 f., 2005.

HORCAJADA, P.; RAMILA, A.; PEREZ-PARIENTE, J., VALLET-REGI, M. Influence of pore size of MCM-41 matrices on drug delivery rate. *Mic. Mesop. Mat.*, v. 68, p. 105–109, 2004.

MINGOIA, Q. *Química Farmacêutica*. São Paulo, Universidade de São Paulo. 1965.

NEMA, S.; WASHKUHN, S.; BRENDEL, R. J. Excipients and their use in injectable products. *J. Pharm. Sci. Technol.*, v. 51, p. 166 - 171. 1997.

RAKIC, V.; RAJIC, N.; DAKOVIC, A.; AUROUX, A. The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. *Microp. Mesop. Mater.*, v. 166, p. 185–194, 2013.

UNGER, K.; et. al. The use of porous and surface modified silicas as drug delivery and stabilizing agents. *Drug Dev. Ind. Pharm.*, v. 9, p. 69 - 91. 1983.

VALLET-REGI, M.; et al. A new property of MCM 41: drug delivery system, *Chem. Mater.*, v. 13, p. 308 – 311, 2001.