



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUI
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DOS MATERIAIS

A VERSATILIDADE DOS MATERIAIS ARGILOSOS COMO SUPORTE PARA
MOLÉCULAS ORGÂNICAS EM DIFERENTES APLICAÇÕES

Fabírcia de Castro Silva
Edson Cavalcanti da Silva Filho

Teresina - Piauí
2019

FABRICIA DE CASTRO SILVA

**A VERSATILIDADE DOS MATERIAIS ARGILOSOS COMO SUPORTE PARA
MOLÉCULAS ORGÂNICAS EM DIFERENTES APLICAÇÕES**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito obrigatório à obtenção do título de Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais.

ORIENTADOR: Edson Cavalcanti da Silva Filho

Teresina-Piauí

2019

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Serviço de Processamento Técnico

S586v Silva, Fabrícia de Castro.
A versatilidade dos materiais argilosos como suporte
para moléculas orgânicas em diferentes aplicações /
Fabrícia de Castro Silva. – 2019.
130 f.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Piauí,
Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia dos Materiais, Teresina, 2019.
“Orientador: Edson Cavalcanti da Silva Filho”.

1. Argilas. 2. Engenharia dos Materiais. I. Título.

CDD 666.4



Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS – PPGCM

FOLHA DE APROVAÇÃO – DEFESA DE TESE

DISCENTE: **Fabricia de Castro Silva**

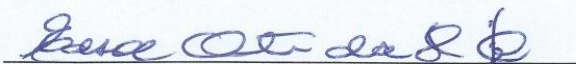
TÍTULO DO PROJETO: “A VERSATILIDADE DOS MATERIAIS ARGILOSOS COMO SUPORTE PARA MOLÉCULAS ORGÂNICAS EM DIFERENTES APLICAÇÕES”.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho

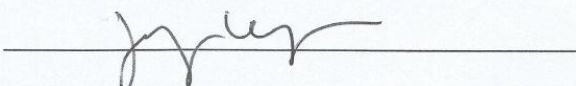
BANCA EXAMINADORA:

ASSINATURA

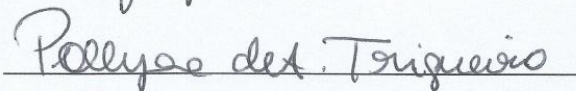
Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho – UFPI
(Presidente)



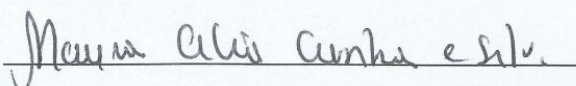
Profa. Dra. Josy Anteveli Osajima Furtini – UFPI
(Examinadora Interna)



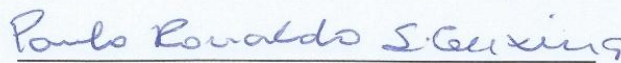
Profa. Dra. Pollyana de Aragão Trigueiro – UFPI
(Examinadora Interna)



Profa. Dra. Maura Célia Cunha e Silva – UFPI
(Examinadora Externa à Instituição)



Prof. Dr. Paulo Ronaldo Sousa Teixeira – UFPI
(Examinador Externo à Instituição)



DATA DA AVALIAÇÃO: 29 de Agosto de 2019.

HORÁRIO: 08:30 h

LOCAL: Auditório do PPG em Ciência e Engenharia dos Materiais/UFPI

DEDICATÓRIA

À EDSON, ELISA, FRAN E LUCIANO

Por sempre me acalmarem, por acreditarem em mim, sempre me incentivando e me apoiando. Suas orientações e amizade foram fundamentais para meu progresso e execução deste árduo e cansativo trabalho, a caminhada teria sido infinitamente mais exaustiva sem vocês. Sou extremamente grata por fazerem parte da minha vida. Muito Obrigada!

AGRADECIMENTO

Aqui finda uma das etapas mais marcantes e inesquecíveis da minha vida, que me proporcionou profundo amadurecimento. Gostaria de agradecer a TOD@S que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho, em especial:

- ✓ A Deus;
- ✓ A toda minha família, em nome da minha mãe D. Mocinha e de minhas irmãs Flaviana e Fabiana;
- ✓ Aos Profs. Drs. Edson Cavalcanti Da Silva Filho, Maria Gardênnia da Fonseca, Maguy Jaber e Jean-François Lambert;
- ✓ A Universidade Federal do Piauí (Campus Ministro Petrônio Portella e Campus Senador Helvídio Nunes de Barros);
- ✓ A Sorbonne Université (University Pierre and Marie Curie);
- ✓ Aos Laboratórios (LIMAv-Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados e LAMS-Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale);
- ✓ As boas e verdadeiras amizades;
- ✓ Aos colegas da minha turma de doutorado 2015.2.
- ✓ A tod@s professoras e professores que fizeram e fazem parte da minha vida;
- ✓ Aos colegas de trabalho da Licenciatura em Educação do Campo-LEdoC (Picos e Teresina);
- ✓ A minhas alunas e meus alunos;
- ✓ A CAPES/Cofecub e CNPq, pelo apoio financeiro.

RESUMO

A presente tese ressalta a importância das argilas, destacando sua versatilidade na encapsulação de moléculas orgânicas por adsorção. Os materiais foram investigados estrutural e morfológicamente, além disso, teste de descoloração foram utilizados para avaliar a eficiência da fotoproteção dos pigmentos híbridos propostos. Para o encapsulamento de ureia nas argilas sepiolita e palygorskita (fibrosas) observou-se interações superficiais e no interior dos canais, enquanto isso na montmorilonita (lamelar) o aumento do espaçamento basal 11,45 para 14,88 Å sugere que o encapsulamento ocorre no espaço interlamelar, sendo promissor para aplicação em nutrição animal. No caso dos pigmentos híbridos baseados em argila Hectorita (modificadas ou não com CTAB e Pectina), os efeitos de fotoproteção da argila sobre o corante alizarina foram devidamente comprovados a partir do teste de envelhecimento por luz, sendo a organofuncionalização com CTAB mais eficiente na fotoproteção do corante. Uma investigação mais aprofundada sobre uso das argilas hectorita e caulina na condensação peptídica mediante ativação térmica também foi realizada, numa proposta de Química Prebiótica. A hectorita, devido sua característica expansiva, mostrou-se mais atraente na promoção de um ambiente favorável para pré-concentração e condensação peptídica, indicando a possível formação do dímero cíclico de alanina. Por fim comprovou-se a versatilidade de diferentes argilas em ampla gama de aplicações.

Palavras-chave: Argilas. Encapsulação. Organofuncionalização. Materiais híbridos.

ABSTRACT

This thesis emphasizes the importance of clays, highlighting their versatility in the encapsulation of organic molecules by adsorption. The materials were structurally and morphologically investigated. In addition, a discoloration test was used to evaluate the photoprotection efficiency of the proposed hybrid pigments. For urea encapsulation in the sepiolite and palygorskite (fibrous) clays, superficial and interior interactions of the channels were observed, while in the lamellar montmorillonite the increase in basal spacing 11.45 to 14.88 Å suggests that encapsulation occurs in the interlamellar space, promising for application in animal nutrition. In the case of Hectorite clay based hybrid pigments (modified or not modified with CTAB and Pectin), the photoprotection effects of clay on the alizarin dye were duly proven from the light aging test, being CTAB organofunctionalization more efficient in photoprotection. of the dye. Further investigation on the use of hectorite and kaolin clays in peptide condensation by thermal activation was also carried out in a proposal of Prebiotic Chemistry. Due to its expansive characteristic, hectorite was more attractive in promoting a favorable environment for preconcentration and peptide condensation, indicating the possible formation of the cyclic alanine dimer. Finally, the versatility of different clays has been proven in a wide range of applications.

Keywords: Clays. Encapsulation. Organofunctionalization. Hybrid Materials.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	1
REFERÊNCIAS	3
CAPÍTULO 1: ARGILAS: DA ORIGEM DA VIDA AOS MATERIAIS AVANÇADOS	5
RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO.....	9
2 QUÍMICA PREBIOTICA	11
3 PIGMENTOS	13
4 TRATAMENTO DE EFLUENTES	14
5 LIBERAÇÃO CONROLADA DE DROGAS	17
6 INDUSTRIA DE COSMÉTICOS	19
7 ENGENHARIA DE TECIDOS ÓSSEOS	20
8 CONCLUSÃO.....	23
9 REFERÊNCIAS	25
CAPÍTULO 2: ENTENDENDO O ENCAPSULAMENTO DE UREIA EM DIFERENTES ARGILAS COMO UM POSSÍVEL SISTEMA DE NUTRIÇÃO ANIMAL	37
RESUMO	39
ABSTRACT	40
1 INTRODUÇÃO.....	41
2 PARTE EXPERIMENTAL.....	45
2.1 MATERIAIS.....	45
2.2 ENCAPSULAÇÃO DE UREIA NAS ARGILAS	45

2.3 CARACTERIZAÇÕES	45
2.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	46
2.1.2 ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTG)	46
2.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	46
2.1.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	46
2.1.5 POTENCIAL ZETA.....	47
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	48
3.2 ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTG)	51
3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	55
3.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	58
3.5 POTENCIAL ZETA	60
4 CONCLUSÃO.....	62
5 REFERENCIAS	63
CAPÍTULO 3: PIGMENTOS HIBRIDOS BASEADOS EM ALIZARINA E HECTORITA: INFLUÊNCIA DA ORGANOFUNCIONALIZAÇÃO NA DESCOLORAÇÃO.....	67
RESUMO	69
ABSTRACT	70
1 INTRODUÇÃO.....	71
2 PARTE EXPERIMENTAL.....	74
2.1 MATERIAIS.....	74
2.2 SÍNTESE DE HECTORITA (HEC).....	74
2.3 SÍNTESE DE ORGANO-HECTORITA.....	74
2.3.1 BROMETO DE CETILTRIMETILAMÓNIO (CTA-HEC).....	74

2.3.2 PECTINA (HEC_PEC)	75
2.4 SÍNTESE DE PIGMENTOS HÍBRIDOS	75
2.5 CARACTERIZAÇÕES	76
2.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	76
2.5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	76
2.5.3 ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTG)	76
2.5.4 ENVELHECIMENTO INDUZIDO POR LUZ	77
2.5.5 TESTE QUALITATIVO DE LIBERAÇÃO.....	77
2.5.6 TESTE QUALITATIVO DE HIDROFOBICIDADE.....	77
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
3.1 CARACTERIZAÇÕES	78
3.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	78
3.1.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO- FTIR	80
3.1.4 ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTG)	83
3.2 ENVELHECIMENTO INDUZIDO POR LUZ.....	86
4 CONCLUSÃO.....	92
5 REFERENCIAS	93
CAPÍTULO 4: ADSORÇÃO DE ALANINA EM MINERAIS ARGILOSOS E SUA POSSÍVEL CONTRIBUIÇÃO PARA A ORIGEM DA VIDA	97
RESUMO	99
ABSTRACT	100
1 INTRODUÇÃO.....	101
2 PARTE EXPERIMENTAL.....	104
2.1 MATERIAIS.....	104
2.2 SÍNTESE DE HECTORITA (HEC).....	104

2.3 ISOTERMAS EXPERIMENTAIS.....	104
2.4 TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS.....	105
2.5 CARACTERIZAÇÕES.....	106
2.5.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	106
2.5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	106
2.5.3 ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTG)	106
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	107
3.1 ALANINA EM CAULINITA	107
3.2 ALANINA EM HECTORITA	115
4 CONCLUSÃO.....	124
5 REFERENCIAS.....	125
ANEXOS A – ESTRUTURA DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS.....	128
ANEXO B – TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS.....	129
ANEXO C – ARTIGOS GERADOS A PARTIR DA TESE.....	130

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 (ARGILAS: DA ORIGEM DA VIDA AOS MATERIAIS AVANÇADOS)

Figura 1. Panorama das áreas científicas que possuem a palavra “clay” no título do artigo, resumo e/ou palavras-chave. Fonte: Scopus. 9

Figura 2. Esquema simplificado para ciclos de hidratação/desidratação. 13

CAPÍTULO 2 (ENTENDENDO O ENCAPSULAMENTO DE UREIA EM DIFERENTES ARGILAS COMO UM POSSÍVEL SISTEMA DE NUTRIÇÃO ANIMAL)

Figura 1. Difractogramas de raios X das argilas antes e após o encapsulamento. a) Palygorskita e Pal@Ure, b) sepiolite e Sep@Ure, c) montmorilonita e Mmt@Ure. 49

Figura 2. (A) Ilustração esquemática da estrutura molecular da ureia e suas dimensões (calculada usando o software Chem Sketch 12.0). (B) Esquema proposto para o encapsulamento de ureia. 51

Figura 3. Curvas TG e DTG das argilas antes e após o encapsulamento da ureia. 52

Figura 4. Imagens MEV das argilas Pal, Sep e Mmt antes e após o encapsulamento da ureia. 57

Figura 5. Espectro de FTIR da ureia e das argilas antes e após o encapsulamento. 59

Figura 6. Ponto isoelétrico de ureia (calculado usando o software MarvinSketch18.8). 61

CAPÍTULO 3 (PIGMENTOS HÍBRIDOS BASEADOS EM ALIZARINA E HECTORITA: INFLUÊNCIA DA ORGANOFUNCIONALIZAÇÃO NA DESCOLORAÇÃO)

- Figura 1.** Padrões XRD do (A) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em Hec (B) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em CTA_Hec e (C) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em PEC_Hec, mostrando na inserção a mudança no d_{001} pico. 79
- Figura 2.** Representação esquemática da formação de pigmentos híbridos. 80
- Figura 3.** Espectros de ATR-IR de (A) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em Hec; (B) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em CTA_Hec e (C) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em PEC_Hec. 81
- Figura 4.** Curvas de termogravimetria derivadas de (A) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em Hec; (B) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em CTA_Hec e (C) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em PEC_Hec. 84
- Figura 5.** Teste de hidrofobicidade qualitativa para CTA_Hec-ALZ pH12 e Hec-ALZ pH12. 86
- Figura 6.** Diagrama de especiação de alizarina (calculado a partir do plugin de microespécie do plugin da calculadora no MarvinSketch 19.11). 87
- Figura 7.** (A) Pigmentos obtidos em diferentes pH (B) Teste de liberação em água (C) Amostras de pigmentos sólidos antes e (D) após irradiação com LED. 89
- Figura 8.** Espectros de reflectância de pigmentos antes e depois da exposição à luz durante 192 h para (A) híbridos Hec-ALZ (b) híbridos CTA_Hec-ALZ e híbridos (C) 90

PEC_Hec-ALZ.

Figura 9. Diferença de cores (ΔE^*) para (a) pigmentos obtidos em pH 9 e (b) pigmentos sólidos obtidos em pH 12 expostos à luz por 192 h. 91

CAPÍTULO 4 (ADSORÇÃO DE ALANINA EM MINERAIS ARGILOSOS E SUA POSSÍVEL CONTRIBUIÇÃO PARA A ORIGEM DA VIDA)

Figura 1. Evolução do pH após contato das soluções de Ala com caulinita, em função da concentração inicial de [Ala], em que (x) antes do contato; (o) imediatamente o contato e (■) após o contato. 107

Figura 2. Análise térmica da caulinita (DTG/DSC). 108

Figura 3. Curvas DTG de amostras de caulinita bruta e Ala/Kao contendo quantidades crescentes de alanina (1 a 10). 109

Figura 4. Quantidade de alanina (da quantificação de TG) retidas em amostras sólidas de Ala/Kao em função da concentração final em solução (aumento das concentrações de 1 a 10). 109

Figura 5. Curvas DTG de amostras de caulinita e Ala/Kao contendo quantidades crescentes de alanina (1 a 10), com destaque para região de eliminação da alanina. 110

Figura 6. $T_{m\acute{a}x}$ dos eventos de eliminação de alanina, plotados em função da quantidade de alanina retida pelas amostras de Ala/Kao. 111

Figura 7. Difrátogramas para a caulinita bruta e três amostras de Ala/Kao com aumento da concentração de Ala. 112

Figura 8. Espectro FTIR da amostra de Ala/Kao comparado com o da caulinita bruta. (A) antes e (B) após tratamento térmico a 280 °C. 113

Figura 9. Evolução do pH por contato de soluções Ala com hectorita, em função da 115

concentração inicial de [Ala], em que (x) antes do contato; (○) imediatamente o contato e (■) após o contato.

Figura 10. Quantidade de cátions de alanínio formados (da equação de Henderson-Hasselbalch) em função da concentração de alanina de equilíbrio na solução. 117

Figura 11. Traços DTG de amostras brutas de Hectorita e Ala/Hec contendo quantidades crescentes de alanina (1 a 10). 118

Figura 12. Quantificação dos 3 eventos TG para amostras sólidas de Ala/Hec, em função da concentração final em solução (concentrações crescentes de 1 a 10; evento 1 está fora de escala para as amostras 7 a 10). 119

Figura 13. Intensidades de pico de DRX de amostras de Ala/Hec contendo quantidades crescentes de alanina. 120

Figura 14. Espectros FTIR das amostras 1 e 2 de Ala/Hec, tratados à 160 e 270 °C, com atribuições de banda. 121

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1 (ARGILAS: DA ORIGEM DA VIDA AOS MATERIAIS AVANÇADOS)

Tabela 1: Artigos que fazem uso de argilas para o tratamento de efluentes com poluentes diversos. 15

CAPÍTULO 2 (ENTENDENDO O ENCAPSULAMENTO DE UREIA EM DIFERENTES ARGILAS COMO UM POSSÍVEL SISTEMA DE NUTRIÇÃO ANIMAL)

Tabela 1: Temperaturas e porcentagens de perda de massa em cada evento demonstrado nas curvas termogravimétricas. 54

Tabela 2: Potencial zeta de argilas antes e após o encapsulamento da ureia. 60

CAPÍTULO 3 (PIGMENTOS HÍBRIDOS BASEADOS EM ALIZARINA E HECTORITA: INFLUÊNCIA DA ORGANOFUNCIONALIZAÇÃO NA DESCOLORAÇÃO)

Tabela 1: Temperaturas e porcentagens de perda de massa em cada evento demonstrado nas curvas termogravimétricas. 85

CAPÍTULO 4 (ADSORÇÃO DE ALANINA EM MINERAIS ARGILOSOS E SUA POSSÍVEL CONTRIBUIÇÃO PARA A ORIGEM DA VIDA)

Tabela 1: Especificação da concentração de alanina utilizada.	104
Tabela 2: Tratamento térmico realizado.	105
Tabela 3: Número de onda (cm^{-1}) de bandas vibracionais de alanina pura e Ala/Kao.	114
n.o. (não observado).	
Tabela 4: Número de onda (cm^{-1}) de bandas vibracionais de alanina pura e Ala/HecS.	122
n.o. (não observado).	

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

Pal – Palygorskita

Sep – Sepiolita

Mmt – Montmorilonita

Pal@Ure – Ureia adsorvida em paligorquita

Sep@Ure – Ureia adsorvida em Sepiolita

Mmt@Ure – Ureia adsorvid em Montmorilonita

Hec – Hectorita

HecS – Hectorita sintética

Kao – Kaolinita

NNP – Nitrogênio Não-protéico

CTA – Brometo de cetiltrimetilamônio

PEC – Pectina

Alz – Alizarina

CTA_Hec – Hectorita modificada com Brometo de cetiltrimetilamônio

PEC_Hec – Hectorita modificada com pectina

Hec-ALZ – Pigmento híbrido de alizarina adsorvida em Hectorita

PEC_Hec -ALZ – Pigmento híbrido de alizarina adsorvida em Hectorita modificada com pectina

CTA_Hec -ALZ – Pigmento híbrido de alizarina adsorvida em Hectorita modificada com Brometo de cetiltrimetilamônio

DRX – Difractometria de Raios X

FTIR – Espectroscopia na região do Infravermelho

ATG – Análise Termogravimétrica

DTG – Termogravimetria Derivada

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

CIE – Commission Internationale of l'Eclairage

(ζ) – Potencial Zeta

KBr – Brometo de potássio

UV – Ultra violeta

Ala – L-Alanina

Ala/HecS – Alanina adsorvida em Hecstorita sintética

Ala/Kao – Alanina adsorvida em caulinita

CTC – Capacidade de troca Catiônica

“Por piores que lhe pareçam as dificuldades, tenha a certeza de que pode superá-las com a persistência e a força que provêm de seu íntimo.”

Carlos Torres Pastorino

APRESENTAÇÃO

Considerando o aumento populacional e as necessidades da vida moderna, esta defesa de tese (organizada em quatro capítulos) ressalta a importância das argilas, destacando sua versatilidade em diferentes áreas científicas, que visam proporcionar melhor qualidade de vida.

O primeiro capítulo é uma revisão bibliográfica, na qual buscou-se de modo geral, compilar trabalhos que utilizam argilas - natural, sintetizada ou modificada - para diversas aplicações. É apresentado o panorama das diferentes áreas científicas e explorado mais detalhadamente algumas subáreas, mostrando desde de trabalhos que a utilizam para explicar a origem da vida no nosso planeta à trabalhos que a empregam na confecção de biomateriais a serem utilizados na área da saúde. Nota-se que diferentes argilas estão sendo explorada em numerosas pesquisas e tecnologias desenvolvidas, agregando valor a este insumo natural.

O segundo capítulo apresenta o processo de incorporação de ureia em argilas lamelares e fibrosas (Palygorskita (Pal), sepiolita (Sep) e montmorilonita (Mmt)), visando uma possível alternativa para uso como fonte de nitrogênio não protéico (NNP) na alimentação de ruminantes. Estudos sugerem que deve-se buscar o equilíbrio entre a taxa de liberação de nitrogênio amoniacal (oriundas da ingestão de ureia) e a taxa de digestão dos carboidratos, para assim evitar ou diminuir os risco de intoxicação, dessa forma pesquisas que visão o desenvolvimento de compostos que promovam liberação controlada de NNP são cada vez mais frequentes (MAKKAR; LALL; NEGI, 1988; CURRIER et al., 2004; HRISTOV et al., 2019) .

E o terceiro capítulo traz o desenvolvimento de novos pigmentos híbridos à base de argila (Hectorita) e alizarina. CTA e PEC foram utilizados como suporte inorgânico, com o intuito de melhorar quimicamente sua fotodegradação e assim aumentar o tempo de vida das

obras de artes em exposição nos museus. O uso de argilas para o preparo de pigmentos híbridos orgânico-inorgânicos, a fim de melhorar a estabilidade, tem sido cada vez mais relatado na literatura (SILVA et al., 2018; CHEN et al., 2019; ZHUANG et al., 2019). Em particular, as argilas esmectitas, que constituem uma família de óxidos em camadas com estruturas de rede de camada 2: 1 (TRIGUEIRO et al., 2018).

E por fim o quarto capítulo investiga a interação entre diferentes argilas e o aminoácido alanina, por adsorção, com e sem tratamento térmico, afim de pesquisar uma possível afinidade entre ambos que favoreça um ambiente que induza a dimerização do aminoácido. Na Química prebiótica, área científica responsável por estudar como surgiu a vida no nosso planeta, é importante investigar rotas alternativas para reações e a sobrevivência de moléculas biológicas em ambiente hostil (KRANKSITHA et al., 2010).

As argilas utilizadas nesse trabalho são do tipo 2:1, as lamelares montmorilonita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$), Caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e hectorita ($\text{Na}_{0,7}[\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$), e as fibrosas sepiolita ($\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e palygorskita ($\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), tais argilas destacam-se no meio científico devido suas propriedades peculiares, como elevada área superficial específica, alta capacidade de dispersão em água, forte adsorção e troca catiônica, entre outras (HAJJAJI; ALAMI; BOUADILI, 2006; GARCÍA-ROMERO; SUÁREZ, 2013; KHOSRAVI et al., 2016; MIRANDA et al., 2016; XAVIER et al., 2016; NURTAY et al., 2017; ZHANG et al., 2017; PENG; ZHONG; MIN, 2018; YANG et al., 2018; ZHUANG et al., 2018).

REFERÊNCIAS

CHEN, H. et al. A new method to prepare 'Maya red' pigment from sepiolite and Basic red 46. **Applied Clay Science**, v. 174, n. October 2018, p. 38–46, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.023>>.

CURRIER, T. A. et al. Daily and alternate day supplementation of urea or soybean meal to ruminants consuming low-quality cool-season forage: I-Effects on efficiency of nitrogen use and nutrient digestion. **Journal of Animal Science**, v. 82, p. 1508–1517, 2004.

GARCÍA-ROMERO, E.; SUÁREZ, M. Sepiolite–palygorskite: Textural study and genetic considerations. **Applied Clay Science**, v. 86, p. 129–144, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.013>>.

HAJJAJI, M.; ALAMI, A.; BOUADILI, A. El. Removal of methylene blue from aqueous solution by fibrous clay minerals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1–3, p. 188–192, 2006.

HRISTOV, A. N. et al. Invited review: Nitrogen in ruminant nutrition: A review of measurement techniques. **Journal of Dairy Science**, v. 102, n. 7, p. 5811–5852, 2019.

KRANKSITHA, L. L. E. et al. Radiation-induced reactions of amino acids adsorbed on solid surfaces. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 619, n. 1–3, p. 51–54, 2010.

KHOSRAVI, P. et al. Energetic and Entropic Features of Cu(II) Sorption Equilibria on Fibrous Clay Minerals. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, n. 9, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11270-016-3057-y>>.

MAKKAR, H. P. S.; LALL, D.; NEGI, S. S. Complexes of urea and formaldehyde as non-protein nitrogen compounds in ruminant rations: A review. **Animal Feed Science and Technology**, v. 20, n. 1, p. 1–12, 1988.

MIRANDA, M. O. et al. Incorporation of zirconium oxide on the surface of palygorskite clay for photodegradation of industrial dye. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 768–772, 2016.

NURTAY, M. et al. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Spectroscopic study for a chromium-adsorbed montmorillonite. v. 173, p. 114–121, 2017.

PENG, C.; ZHONG, Y.; MIN, F. Adsorption of alkylamine cations on montmorillonite (001) surface: A density functional theory study. **Applied Clay Science**, v. 152, n. July 2017, p. 249–258, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.021>>.

SILVA, G. T. M. et al. Organic/inorganic hybrid pigments from flavylum cations and palygorskite. **Applied Clay Science**, v. 162, n. July, p. 478–486, 2018.

TRIGUEIRO, P. et al. When anthraquinone dyes meet pillared montmorillonite: Stability or fading upon exposure to light? **Dyes and Pigments**, v. 159, n. June, p. 384–394, 2018.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.046>>.

XAVIER, K. C. M. et al. Thermally activated palygorskites as agents to clarify soybean oil. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 338–347, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.037>>.

YANG, R. et al. Adsorption properties and mechanisms of palygorskite for removal of various ionic dyes from water. **Applied Clay Science**, v. 151, n. July 2017, p. 20–28, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.016>>.

ZHANG, L. et al. A facile preparation of montmorillonite-supported copper sulfide nanocomposites and their application in the detection of H₂O₂. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 239, p. 28–35, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.168>>.

ZHUANG, G. et al. Structures and rheological properties of organo-sepiolite in oil-based drilling fluids. **Applied Clay Science**, v. 154, n. September 2017, p. 43–51, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.048>>.

ZHUANG, G. et al. Dressing protective clothing: stabilizing alizarin/halloysite hybrid pigment and beyond. **Dyes and Pigments**, v. 166, n. January, p. 32–41, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.03.006>>.

CAPÍTULO 1

ARGILAS: DA ORIGEM DA VIDA AOS MATERIAIS AVANÇADOS

ARGILAS: DA ORIGEM DA VIDA AOS MATERIAIS AVANÇADOS

Fabrcia de Castro Silva^{1,2}, Edson Cavalcanti da Sivla Filho²

¹ *Campus Senador Helvídio Nunes Barros, CSHNB, Universidade Federal do Piauí, Picos
64607-670, PI, Brasil;*

² *Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados–LIMAV, Universidade Federal do
Piauí, Teresina 64049-550, PI, Brasil*

RESUMO

A versatilidade dos materiais argilosos em diferentes aplicações deve-se a sua abundância e as propriedades intrínsecas desses materiais naturais, que podem ainda ser melhoradas por meio da combinação com outras substâncias. Este estudo visa fornecer uma revisão da literatura, reunindo publicações que fazem uso de argilas em diferentes aplicações. A base de dados “SCOPUS” foi utilizada para encontrar o panorama das áreas científicas que utilizam argilas em suas pesquisas. Dentre essas áreas, subáreas foram apresentadas, buscando demonstrar resumidamente a importância das argilas de cada uma. Analisamos várias aplicações de minerais argilosos nas subáreas Química prebiótica, pigmentos, tratamento de efluentes, liberação controlada de drogas, engenharia de tecidos ósseos e cosmetologia, na qual a revisão confirmou que as formas naturais e modificadas de minerais argilosos têm excelente viabilidade de aplicação em múltiplas áreas, sendo que as argilas expansivas destacam-se nas pesquisas analisadas, também foi observado que os polímeros tem papel importante em combinações para melhorar ou incorporar propriedades às argilas, sendo a quitosana o mais utilizado.

Palavras-Chave: Revisão. Argila. Aplicações. Versatilidade.

ABSTRACT

The versatility of clay materials in different applications is due to their abundance and the intrinsic properties of these natural materials, which can be further enhanced by combining them with other substances. This study aims to provide a literature review, gathering publications that make use of clays in different scientific environments. The search site “SCOPUS” was used to find the overview of the scientific areas that use clays without their research and among these areas, subareas were presented, trying to briefly demonstrate the importance of clays in these sciences. We analyzed various applications of clay minerals in the subbases Prebiotic chemistry, pigment, effluent treatment, controlled drug release, bone tissue engineering and cosmetology, in which the review confirmed that the natural and modified forms of clay minerals have excellent application feasibility. In many areas, with expansive clays being highlighted in the researches analyzed, it was also observed that polymers play an important role in combinations to improve or incorporate properties to clays, being the most used chitosan.

Key-words: Review, clay, applications, versatility

1 INTRODUÇÃO

Argilas e minerais argilosos representam uma classe de materiais de extrema importância para a humanidade, sendo usadas pelo homem desde a antiguidade, período em que seu uso restringia-se à forma de objetos do tipo “barro cozido” como urnas funerárias, ferramentas, tijolos, estatuetas, vasos, utensílios domésticos, etc.

Com o passar dos anos e os avanços científicos, principalmente na área de ciência e engenharia de materiais, as propriedades deste material foram investigadas e novas aplicações tecnológicas lhe foram conferidas em múltiplas áreas científicas, como pode ser observado no Figura 1.

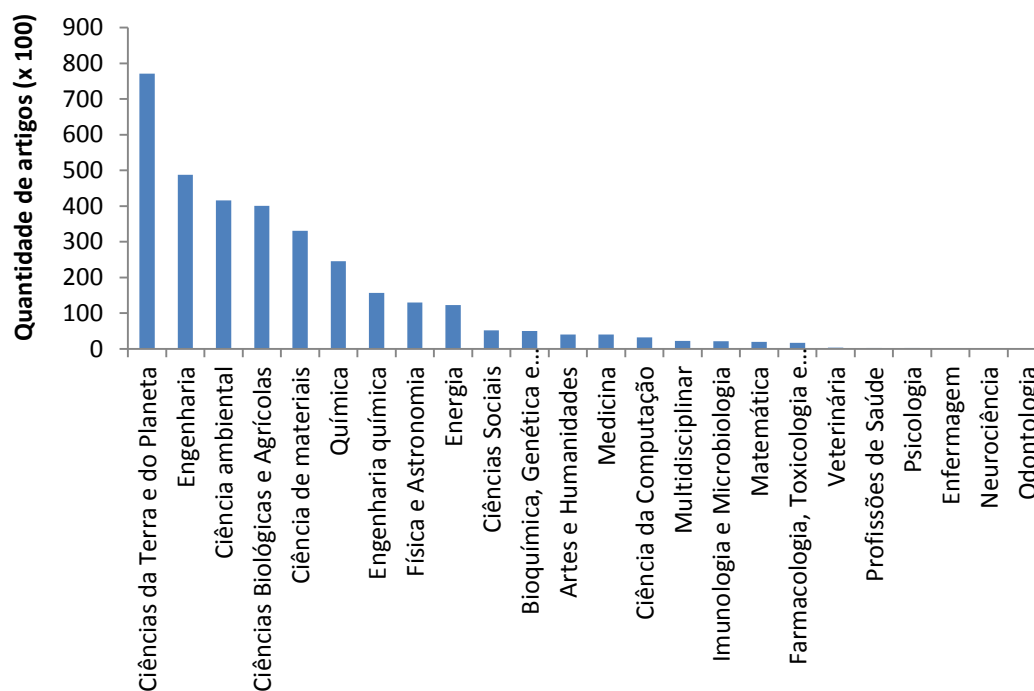


Figura 1: Panorama das áreas científicas que possuem a palavra “clay” no título do artigo, resumo e/ou palavras-chave. Fonte: Scopus.

Verificamos por meio do Gráfico 1 que as argilas estão sendo utilizadas em diferentes áreas científicas, que estendem-se desde as ciências da Terra e do planeta, até as áreas da saúde e biológicas, como Farmacologia e Odontologia.

Ao analisarmos estas áreas foram identificadas algumas aplicações importantes que compilavam grande volume de artigos, dentre as quais podemos destacar a Química prebiótica, pigmentos, tratamento de efluentes, engenharia de tecidos, liberação controlada de drogas e cosmetologia.

Na subárea da química prebiótica encontram-se inúmeros artigos que buscam demonstrar cientificamente a importância das argilas no surgimento de vida no planeta. E devido à pluralidade de ciências que contribuem com esta subárea as pesquisas são abordados em Ciências da Terra e do planeta (BU et al., 2019), Engenharia (ZHAO et al., 2019), Física e astronomia (ZHU et al., 2019), bioquímica, genética e biologia molecular (RIMOLA; SODUPE; UGLIENGO, 2019), Ciência ambiental (SHENG et al., 2019), entre outras áreas (VILLAFANE-BARAJAS et al., 2018).

Já no âmbito de pigmentos, esta subárea possui relevantes artigos que revelaram o potencial das argilas desde cedo na história de arte da humanidade, quando os materiais de argila foram adotados como pigmentos minerais, tendo como importante representante o histórico pigmento híbrido azul Maia, desenvolvido no período pré-colombiano (HRADIL et al., 2003; PÉREZ et al., 2017; TRIGUEIRO et al., 2018b; DONG; ZHANG, 2019).

Artigos que tratam do assunto “tratamento de efluentes” retratam o cenário atual de poluição aquática oriundos de poluentes industriais, que vão englobam corantes, fármacos, metais, entre outros e as argilas surgem como uma alternativa barata e abundante capaz de tratar estes efluentes, normalmente por meio do processo de adsorção, sendo utilizada em muitos casos após passar por processos de modificação (KHAIRY et al., 2018; YIN et al., 2019; KAKAEI et al., 2020; MOSAI et al., 2020).

A área da saúde também já descobriu as valiosas propriedades das argilas. Devido sua extensividade, três subáreas distintas se destacaram a engenharia de tecido ósseo (DEMIR; ELÇIN; ELÇIN, 2018; ATRIAN et al., 2019; LEE et al., 2019), liberação controlada de drogas (ORDIKHANI; DEHGhani; SIMCHI, 2015; BOUNABI et al., 2016; SEBASTIÃO et al., 2016) e cosmetologia (LEWANDOWSKA et al., 2014; DA SILVA et al., 2015; FAVERO et al., 2019).

Diante do exposto, as argilas estão sendo exploradas em aplicações variadas pelos pesquisadores, sendo abordadas em diferentes meios científicos, as mesmas serão discutidas no decorrer desta revisão, de forma resumida, a fim de explicar a importância das argilas nestas ciências e compilar informações relacionadas à origem e desenvolvimento desses novos campos.

2 QUÍMICA PREBIÓTICA

Algumas perguntas como “De onde viemos?” e “Como a vida surgiu?”, que assolam a sociedade desde tempos remotos, tem motivados pesquisadores de diferentes ciências a dedicassem a explorar a origem da vida na Terra.

Neste cenário surge a Química prebiótica, como uma nova área científica, que tem como objeto de estudo reações químicas, que possam ter contribuído de alguma forma para o surgimento de vida no nosso planeta, que ocorram em condições que simule um ambiente que existiu na Terra primitiva (MORO; ULIAN; VALDRÈ, 2019).

Bernal (1949) foi o primeiro pesquisador a associar os minerais argilosos com a origem da vida, segundo sua hipótese, por serem bons adsorventes, tiveram papel importante na pré-concentração de aminoácidos, formados a partir de constituintes gasosos da atmosfera primitiva, e catalisavam a polimerização de biomoléculas como peptídeos e proteínas, ao tempo em que os preservava das fortes radiações (ZAIA, 2012).

Funcionando como uma espécie de membrana celular primitiva e hoje sabemos da importância das membranas celulares para a existência da vida, pois permitem concentrar, confinar e proteger moléculas gerando um ambiente seguro para realização de reações bioquímicas (YANG et al., 2013a).

Esta hipótese, inovadora no meio científico, ganhou força com o passar dos anos, uma vez que os minerais argilosos têm ampla distribuição, prevalência histórica ao longo da linha do tempo dos eventos geológicos e biológicos na Terra e possui afinidade por moléculas orgânicas, desencadeando assim novas possibilidades de pesquisas, servindo de direcionamento para cientistas que se dedicam a desvendar a relação desses materiais com o surgimento de vida no nosso planeta (PONNAMPERUMA; SHIMOYAMA; FRIEBELE, 1982; ANIZELLI et al., 2016; AGUILAR-OVANDO et al., 2018; PEDREIRA-SEGADE; MICHOT; DANIEL, 2018; VILLAFANE-BARAJAS et al., 2018).

A adsorção de aminoácidos sobre as argilas impulsiona as pesquisas no sentido de elucidar as interações entre eles e a matriz inorgânica, bem como os fatores que influenciam as reações que são possíveis de ocorrer quando confinados, contribuindo para melhor compreensão da origem da vida (RAMOS; HUERTAS, 2013; BU et al., 2019; MORO; ULIAN; VALDRÈ, 2019; ZHU et al., 2019).

É importante mencionar que adsorção em argilas de biomoléculas diferentes dos aminoácidos também são investigadas na Química prebiótica, sendo possível encontrar investigações com carboidratos (GEORGELIN et al., 2015), peptídeos (KALRA et al., 2003), nucleotídeos (PEDREIRA-SEGADE et al., 2016) entre outras.

E para estudar possíveis reações bioquímicas que as argilas promovem na presença de biomoléculas, um sistema que simula ciclos de hidratação/desidratação (Figura 2) é vastamente utilizado por pesquisadores da área (ZAIA; ZAIA, 2006; DEGUZMAN et al., 2014; KITADAI; MARUYAMA, 2018).

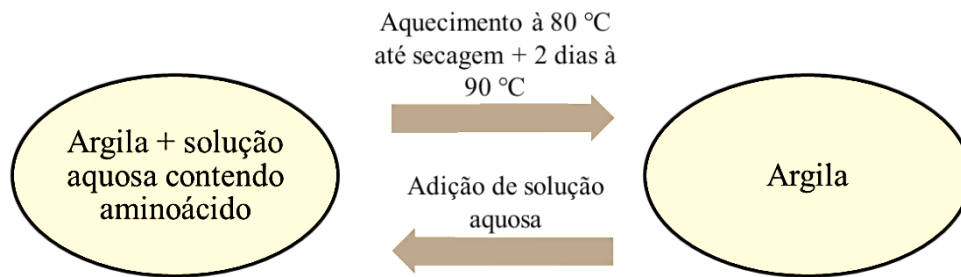


Figura 2. Esquema simplificado para ciclos de hidratação/desidratação. Fonte: Adaptado de Zaia; Zaia, 2006.

A Química prebiótica ainda tem um longo caminho a percorrer, uma vez que os pesquisadores não trabalham com algo que eles conhecem, pois o ambiente/atmosfera da Terra primitiva ainda não está totalmente definido, e assim eles simulam possíveis ambientes da jovem Terra e avalia se estes são capazes de aumentar a complexidade das moléculas, mas a importância das argilas neste processo já está bem esclarecida (BRUYLANTS; BARTIK; REISSE, 2011).

3 PIGMENTOS

Materiais a base de argilas tem sido amplamente utilizados ao longo da história das artes plásticas, inicialmente com as pinturas rupestres, quando os homens primitivos utilizavam argilas em misturas coloridas para retratar seu dia-a-dia no interior de cavernas, chegando às famosas pinturas Barrocas dos séculos XVI, XVII e XVIII na qual as argilas eram utilizadas não apenas como pigmentos, mas também com enchimento e camadas preparatórias (ALVES; BRITO; LAGE, 2011; HRADIL et al., 2016; LEBON et al., 2019; POSPÍŠILOVÁ et al., 2019).

Algumas argilas por si só já são consideradas pigmentos e são representadas por várias cores - na maioria das vezes são produtos de rochas de silicato intempéries (terras

vermelhas/amarelas e terras brancas - caolins), produtos de alterações hidrotérmicas/vulcânicas (terras verdes - celadonitos) ou diagênese (glauconitos), além de e terras marrons, composto por uma mistura multifásica de minerais argilosos (caulinita, illita, esmectita) (HRADIL et al., 2011, 2018; POSPÍŠILOVÁ et al., 2019).

Com o passar dos anos, alguns artesãos passaram a sintetizar novos pigmentos por meio da mistura de corante orgânico em matrizes inorgânicas (como as argilas), que mais tarde foram chamados de “pigmentos *lake*” e atualmente diferentes métodos de síntese são relatados na literatura (FOURNIER et al., 2016; MAHMOODI et al., 2017; GUILLERMIN et al., 2019; ZHUANG et al., 2019a).

Estes pesquisadores buscam obter pigmentos resistentes e quimicamente estáveis, que garantam durabilidade as obras de artes, uma vez que o desbotamento dos corantes é um sério desafio para artistas, arqueólogos e cientistas, impactando diretamente na conservação destas obras (COSTA et al., 2019; ZHUANG et al., 2019b).

Basicamente as argilas são utilizadas para estabilizar os corante, um exemplo clássico é o antigo pigmento orgânico-inorgânico azul maia, criado pela civilização Maia no período pré-colombiana, famoso por sua notável estabilidade a ataques químicos, o mesmo é obtido por moléculas de índigo incorporada aos canais da argila paligorskita, sua estrutura protege a molécula de índigo contra ataques externos do ambiente (PÉREZ et al., 2017; SÁNCHEZ-OCHOA; COCOLETZI; CANTO, 2017).

4 TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os impactos ambientais causados por poluentes orgânicos e metais pesados, provenientes de efluentes industriais, escoamentos agrícolas, estações de tratamento de esgoto

e outras atividades antropogênicas, tem contribuído significativamente para o aumento das poluições na natureza.

Por ser portadora da extraordinária capacidade de dissolução, a água representa o meio de transporte de grande parte desses poluentes, quando não recebe o devido tratamento, tem suas características físicas, químicas e ecológicas modificadas, tornando-se tóxica, gerando riscos à saúde humana e animal (SILVA et al., 2016, 2018a).

Dentro deste contexto e tendo em vista a conscientização e implementação de normas cada vez mais rigorosas em relação ao descarte de resíduos no meio ambiente, o desenvolvimento de processos adequados e alternativos de alta eficiência para a remoção de impurezas de efluentes industriais é de extrema importância (IHO; RIBAUDO; HYYTIÄINEN, 2015).

As argilas surgiram neste setor como uma forma alternativa, eficaz, simples e barata de tratar estes efluentes por meio do processo de adsorção (GAMMOUDI; FRINISRASRA; SRASRA, 2013), devido suas propriedades químicas e morfológicas (ABIDI et al., 2019; SILVA et al., 2019). A Tabela 1 mostra alguns trabalhos que utilizaram argilas no tratamento de águas residuais, uma vez que tais efluentes necessitam de prévia descontaminação antes de serem descartados na natureza.

Tabela 1: Artigos que relatam pesquisas com uso de argilas para o tratamento de efluentes com poluentes diversos.

Argila	Poluente	Referência
Montmorilonita	Corantes	(EL HAOUTI et al., 2019)
Montmorilonita	Corantes azul de metileno	(CHANG et al., 2016)
Caulinita	Corante azul de bromofenol	(EL-ZAHHAR; AWWAD;

		EL-KATORI, 2014)
Haloisita	Corante Vermelho neutro	(LUO et al., 2010)
Atapulgita	17 β -estradiol	(YIN et al., 2019)
Montmorilonita	Codeína, diazepam e oxazepam	(THIEBAULT; BOUSSAFIR, 2019)
Bentonita	Cu (II), Pb (II) e Co (II)	(KAKAEI et al., 2020)
Bentonita	Cu (II) e Zn (II)	(TOHDEE; KAEWSICHAN; ASADULLAH, 2018)
Montmorilonita	ácido diclorofenoxiacético e metolacloro	(SHATTAR; ZAKARIA; FOO, 2019)
Bentonita	Cs ⁺	(WANG et al., 2019)
Montmorilonita , saponita , paligorskita e caulinita	hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	(UGOCHUKWU; FIALIPS, 2017)
Montmorilonta	Polifenóis	(SCIASCIA et al., 2019)
Montmorilonita	Diclofenaco	(SUN et al., 2017)
Sepiolita	Corantes básico Red 46 e Direct Blue 85	(SANTOS; BOAVENTURA, 2016)
Montmorilonita	Perclorato	(LUO; SASAKI; HIRAJIMA, 2015)

A Tabela 1 nos revela a diversidade de poluentes que as argilas são capazes de interagir impedindo que os mesmos permaneçam em grandes quantidades nos efluentes, com o intuito de promover descontaminação. As pesquisas estão relacionadas a tratamento de

efluentes contaminados com metais pesados, corantes, fármacos, pesticidas, entre outros poluentes orgânicos.

As argilas são utilizadas com modificação (DURÁN et al., 2019) ou sem modificação (ES-SAHBANY et al., 2019), observa-se que os filossilicatos do tipo 2:1 e 1:1, estão entre os minerais adsorventes mais utilizados no tratamento de efluentes, tendo a montmorilonita como principal representante (PEREIRA et al., 2017; PENG et al., 2019; QIN; SHANG; XIA, 2019; STANLY et al., 2019).

5 LIBERAÇÃO CONTROLADA DE DROGAS

O desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de fármaco tem gerado de pesquisas e publicações, tais sistemas têm como objetivo promover liberação controlada do fármaco no organismo, mantendo níveis constantes de concentração no sangue por tempo prolongado e nível terapêutico com baixa oscilação, impedindo níveis tóxicos e minimizando efeitos colaterais, além de diminuir a frequência de ingestão da droga, melhorando a qualidade de vida do paciente (DE LYRA et al., 2007).

As argilas entram neste contexto, de excipiente que funciona para entregar a droga no organismo, como suporte inorgânico, melhorando a biodisponibilidade das drogas, uma vez que muitas destas drogas possuem baixa ou total insolubilidade em meios aquosos e fluidos biológicos e, portanto, seus efeitos são diminuídos devido a baixa disponibilidade (ANIRUDHAN; PARVATHY, 2015; GOLUBEVA; PAVLOVA; YAKOVLEV, 2015; MASSARO et al., 2015; ORDIKHANI; DEHGHANI; SIMCHI, 2015).

As moléculas de fármaco podem ser incorporadas no espaço interlamelar ou na superfície de argilas naturais ou modificadas, gerando um biomaterial (OTHMAN et al., 2016). Esta interação da droga com a argila permite controle na administração trazendo efeito positivo na ação terapêutica do medicamento. A liberação da droga pode ainda ser planejada

para ocorrer apenas em ambientes químicos alvos após sua administração (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

Por serem não-tóxicas, as argilas podem ser usadas em manipulações para encapsulamento de fármacos tanto para aplicação transdérmica quanto para administração por via oral, sendo assim importante matéria-prima a ser explorada na indústria farmacêutica (SEBASTIÃO et al., 2016). Além disso, são abundantes na natureza, tendo baixo custo de aquisição e diversificado potencial de utilização, que se deve à facilidade com que estes materiais são modificados quimicamente (COELHO et al., 2008; BEKRI-ABBES; SRASRA, 2016; CHEN et al., 2016; NURTAY et al., 2017).

Argilas expansivas são mais utilizadas nos estudos de sistemas de liberação de droga, como a montmorilonita, laponita e talco, por possuírem esta característica peculiar de expansão (YANG et al., 2013b; ALENCAR et al., 2014; SAHA; BUTOLA; JOSHI, 2014; MUSTAFA et al., 2015; ZHANG et al., 2016, 2017), no entanto encontram-se também argilas tubulares como haloisita, que possui muitas hidroxilas na superfície e tem comparativamente grande armazenamento interno para moléculas nanométricas (GEANALIU-NICOLAE et al., 2016a; KUANG et al., 2016), a não expansiva caulinita que possuem estrutura similar a haloisita, tendo como principal diferença a quantidade de água presente na estrutura, que é menor para a caulinita (GEANALIU-NICOLAE et al., 2016a, 2016b) e a fibrosa palygorskita que tem grande porosidade e elevada área superficial, argilas fibrosas possuem ainda grupos silanóis e hidroxilas localizados sobre a superfície externa, que podem atuar como locais para interações em possíveis modificações (ALCÂNTERA et al., 2016; MIRANDA et al., 2016; XAVIER et al., 2016).

Uma variedade de sistemas são encontrados na literatura utilizando argilas para liberação de droga, dendrímeros (MUSTAFA et al., 2015), hidrogéis (DE OLIVEIRA et al., 2013), híbridos (YANG et al., 2013b), microesferas (JAIN; DATTA, 2016), com destaque

para nanotecnologia, nanocompósitos (CAMPBELL; CRAIG; MCNALLY, 2010; KEVADIYA et al., 2010; ANIRUDHAN; SANDEEP, 2012; ANIRUDHAN; GOPAL; SANDEEP, 2014; MAHKAM; RAFI; GHESHLAGHI, 2014; BEKRI-ABBES; SRASRA, 2016; BOUNABI et al., 2016; GOLBASHY et al., 2016; ROUL; MOHAPATRA; SAHOO, 2016; LI et al., 2017), nanohíbridos (HUSSEIN; NASIR; YAHAYA, 2008; LIU et al., 2008; QIN et al., 2008; KANKALA et al., 2015; CERNEI et al., 2016), nanotubos (ZARGARIAN; HADDADI-ASL; HEMATPOUR, 2015) e nanopartículas (FENG et al., 2009), entre outros, mostrando sua versatilidade.

É a interação que ocorre entre os componentes da formulação do biomaterial (fármaco, argila e demais constituintes) vai ditar o modo e a velocidade com o fármaco se desprende da matriz. Bem como determinados parâmetros também influenciam e/ou avaliam o processo de liberação controlada (SAHOO et al., 2010), tais como efeito da solubilidade do fármaco (THATIPARTI; TAMMISHETTI; NIVASU, 2010), efeito do pH (LIU et al., 2008), efeito da quantidade de argila (BOUNABI et al., 2016), efeito da carga do fármaco (SAHOO et al., 2010) e estudo cinético(ZHAO; XU; HOU, 2012).

6 INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS

As argilas são utilizadas na cosmetologia em diferentes aplicações, condicionadas à composição química, mineralógica e às características físico-químicas desses materiais. Sendo exploradas como espessantes, estabilizantes de emulsão, máscaras faciais, formulações de protetores solares e devido a sua elevada capacidade de adsorver toxinas, são aplicadas em tratamentos inflamatórios, como acnes e furúnculos (PURA; DUSENKOVA; MALERS, 2014; DA SILVA et al., 2015; MATTIOLI et al., 2016; MORAES et al., 2017).

Para tanto, muitos trabalhos consistem inicialmente em avaliar a potencial aplicação das argilas em cosméticos por meio de caracterizações físicas e químicas

(KULKARNI; BAJPAI; MEGHRE, 2011; MATIKE; EKOSSE; NGOLE, 2011; FAVERO et al., 2019), caracterização da composição química (OLIVEIRA et al., 2008; KHIARI et al., 2014; DA SILVA et al., 2015; ROSELLI et al., 2015) caracterização radiológica (SILVA et al., 2011) e da identificação de elementos químicos presentes em argilas comerciais branca, verde, rosa e vermelha (PAPADOPOULOS et al., 2014).

Outros relatam a síntese de novos materiais a base de argilas para possível aplicação na indústria de cosméticos, encontrando-se filmes composto pelo biopolímero quitosana com montmorilonita (LEWANDOWSKA et al., 2014), nanocompósitos de prata/montmorilonita (AHMAD et al., 2009) bem como montmorilonita/polímero/óleo vegetal (PERSICO; CARFAGNA; MUSTO, 2006), entre outros.

Uma aplicação seguindo os princípios da química verde é relatada por Villa *et al.* (2015) que objetivando o desenvolvimento eco-sustentável de um novo modelo de proteção UV, fazendo de uso de bentonita e um derivado da cânfora benzilideno (VILLA et al., 2015).

As máscaras faciais ganham destaques dentre as publicações de cosméticos que utilizam argilas (ZAGUE et al., 2007; MEIER et al., 2012; BERINGHS et al., 2013; PURA; DUSENKOVA; MALERS, 2014), no trabalho desenvolvido por Beringhs *et al.* (2013) a máscara estudada associa as propriedades da argila verde (Kaolin) com os benefícios da planta aloe vera.

7 ENGENHARIA DE TECIDOS ÓSSEOS

A engenharia de tecidos, em suas diversas áreas de atuação, tem como principal objetivo a criação de materiais a serem aplicados como uma alternativa para tecidos ou órgãos danificados, comumente usando uma construção como modelo para sustentar o crescimento

celular, denominado scaffolds, que necessitam ter propriedades específicas (OLAD et al., 2019).

Para terem boa aplicabilidade os *scaffolds* devem permitir neovascularização, servir como suporte para a adesão celular semeada e proliferação, diferenciação celular, se degradar adequadamente gerando produtos metabolizados não tóxicos e absorvíveis por mecanismos fisiológicos, suportar forças ou funções repetitivas, bem como ter estruturas tridimensionais porosas, com tamanho de poro adequado e redes de poros interligadas, necessárias para que fluidos e nutrientes passem para permitir o crescimento de celular (AKARAONYE et al., 2016; ROSETI et al., 2017).

Suas características são avaliadas, normalmente, em conjunto com polímeros naturais como quitosana (SUN et al., 2015; AKARAONYE et al., 2016; BHOWMICK et al., 2016; PAUN et al., 2017; WONGSUPA et al., 2017). Este é um campo de pesquisa desafiador, uma vez que os biomateriais utilizados precisam ser biocompatíveis para uso na substituição/regeneração/recuperação óssea e o potencial das argilas na confecção de *scaffolds* é amplamente explorado nas pesquisas.

Khan et. al. (2012) acreditam que a presença da quitosana pode melhorar as propriedades da matriz óssea artificial, para Beringer, et al. (2015) a quitosana é capaz de promover a mineralização osteoblástica e por este motivo vem sendo tão utilizada na engenharia de tecidos ósseos, melhorando ainda a absorção água pelo *scaffold* (NURUZZAMAN KHAN; ISLAM; KHAN, 2012; BERINGER et al., 2015; USLU et al., 2016).

A montmorilonita é a argila mais utilizada na engenharia de tecidos ósseos, pois a mesma além de melhorar as propriedades mecânicas dos *scaffolds*, em muitos casos, ainda melhora a biocompatibilidade e as propriedades osteocondutoras (AMBRE; KATTI; KATTI,

2013; BHOWMICK et al., 2016), além de criar condições controláveis para alterar as propriedades dos *scaffolds* (OLAD et al., 2019).

Scaffolds a base de argila podem ainda associar a entrega de droga local sustentada, proporcionando oportunidade para um melhor atendimento pós-operatório de pacientes com tumor ósseo, por exemplo, visto que estes implantes oferecem liberação sustentada de drogas no local do tumor e reduzem os efeitos colaterais sistêmicos (CHEN et al., 2012).

8 CONCLUSÃO

- ✓ Diante da pesquisa na literatura apresentada neste trabalho, evidencia-se a importância das argilas em diferentes áreas científicas, a mesma vem se consolidando como um insumo de grande valor, dada a suas propriedades e abrangência das aplicações apresentadas nos artigos.
- ✓ Muitas décadas de pesquisa experimental e teórica sobre a origem da vida produziram importantes descobertas sobre o papel fundamental das argilas no processo de pré-concentração de aminoácidos na Terra primitiva, funcionando como uma membrana, gerando um ambiente seguro para realização de reações bioquímicas.
- ✓ E por algumas argilas já possuir cor, a história delas cruzou com as da pintura ainda muito cedo, uma vez que as mesmas são utilizadas desde a pré-história apenas como forma de pigmento e posteriormente novas funções lhe foram conferidas, sendo utilizadas nas clássicas obras barrocas para fornecer relevo e preparar camadas além de ser empregada na composição de pigmentos quimicamente estáveis.
- ✓ O uso de argilas para amenizar os problemas ambientais, devido a grandes quantidades de efluentes industriais, agrícolas, hospitalares e domésticos gerados e despejados na natureza sem prévio tratamento, vem gerando muitas pesquisas devido seu baixo custo, abundância e por possuírem propriedades de adsorção.
- ✓ Foi demonstrado que três grandes subáreas da saúde utilizam as argilas normalmente na composição de biomateriais. Na liberação de drogas se comportarem como veículo para entrega de moléculas bioativas, na engenharia de

tecidos ósseos melhoram as propriedades mecânicas e biocompatibilidade dos *scaffolds* e na cosmetologia são comumente empregadas em máscaras faciais.

- ✓ Os estudos em que a argila aparece em combinação com outros materiais, como polímeros, são extensamente relatados na literatura, dando origem a diferenciados sistemas, com propriedades melhoradas, sendo a quitosana um dos polímeros mais relatados nos artigos aqui estudados.
- ✓ Evidenciou-se que argilas expansivas despertam mais interesse entre os pesquisadores, devido a capacidade de alojar moléculas maiores em seu espaço interlamelar, tendo a montmorilonita com principal representante em todas as áreas aqui explanadas.

9 REFERÊNCIAS

- ABIDI, N. et al. Removal of anionic dye from textile industries' effluents by using Tunisian clays as adsorbents. Zeta potential and streaming-induced potential measurements. **Comptes Rendus Chimie**, v. 22, n. 2–3, p. 113–125, 2019.
- AGUILAR-OVANDO, E. et al. Irradiation of glyceraldehyde under simulated prebiotic conditions: Study in solid and aqueous state. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 316, n. 3, p. 971–979, 2018.
- AHMAD, M. Bin et al. Synthesis and Characterization of Silver / Clay Nanocomposites by Chemical Reduction Method Wan Md Zin Wan Yunus and 1 Nor Azowa Ibrahim Department of Chemistry , Faculty of Science , University Putra Malaysia , Advanced Materials and Nanotechnology Labor. **American Journal of Applied Sciences**, v. 6, n. 11, p. 1909–1914, 2009.
- AKARAONYE, E. et al. Composite scaffolds for cartilage tissue engineering based on natural polymers of bacterial origin, thermoplastic poly(3-hydroxybutyrate) and micro-fibrillated bacterial cellulose. **Polymer International**, v. 65, n. 7, p. 780–791, 2016.
- ALCÂNTERA, A. C. S. et al. Bio-based packaging. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 2, p. 42362–42376, 2016.
- ALENCAR, J. M. et al. Organophilic nickel phyllosilicate for reactive blue dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 332–340, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.091>>.
- ALVES, T. L.; BRITO, M. A. M. L.; LAGE, M. C. S. M. Artigo. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 181–185, 2011.
- AMBRE, A. H.; KATTI, D. R.; KATTI, K. S. Nanoclays mediate stem cell differentiation and mineralized ECM formation on biopolymer scaffolds. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 101 A, n. 9, p. 2644–2660, 2013.
- ANIRUDHAN, T. S.; GOPAL, S. S.; SANDEEP, S. Synthesis and characterization of montmorillonite/N-(carboxyacyl) chitosan coated magnetic particle nanocomposites for controlled delivery of paracetamol. **Applied Clay Science**, v. 88–89, p. 151–158, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.039>>.
- ANIRUDHAN, T. S.; PARVATHY, J. Novel pH sensitive composite hydrogel based on functionalized chitosan/clay for the controlled release of a calcium channel blocker. **Designed Monomers and Polymers**, v. 18, n. 5, p. 413–423, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/15685551.2015.1012622>>.
- ANIRUDHAN, T. S.; SANDEEP, S. Synthesis, characterization, cellular uptake and cytotoxicity of a multi-functional magnetic nanocomposite for the targeted delivery and controlled release of doxorubicin to cancer cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n.

25, p. 12888–12899, 2012.

ANIZELLI, P. R. et al. Adenine interaction with and adsorption on Fe-ZSM-5 zeolites: A prebiotic chemistry study using different techniques. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 493–504, 2016.

ATRIAN, M. et al. Silk-Laponite® fibrous membranes for bone tissue engineering. **Applied Clay Science**, v. 174, n. March, p. 90–99, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.038>>.

BEKRI-ABBES, I.; SRASRA, E. Solid phase mechanochemical synthesis of polyaniline-montmorillonite nanocomposite using grinded montmorillonite as oxidant. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 56, p. 76–82, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2016.07.020>>.

BERINGER, L. T. et al. Osteoblast biocompatibility of novel chitosan crosslinker, hexamethylene-1,6-diaminocarboxysulfonate. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 103, n. 9, p. 3026–3033, 2015.

BERINGHS, A. O. R. et al. Green clay and aloe vera peel-off facial masks: Response surface methodology applied to the formulation design. **AAPS PharmSciTech**, v. 14, n. 1, p. 445–455, 2013.

BHOWMICK, A. et al. Multifunctional zirconium oxide doped chitosan based hybrid nanocomposites as bone tissue engineering materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 879–888, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.034>>.

BOUNABI, L. et al. Development of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/clay composites as drug delivery systems of paracetamol. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 33, n. March, p. 58–65, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jddst.2016.03.010>>.

BRUYLANTS, G.; BARTIK, K.; REISSE, J. Prebiotic chemistry: A fuzzy field. **Comptes Rendus Chimie**, v. 14, n. 4, p. 388–391, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2010.04.002>>.

BU, H. et al. Formation of macromolecules with peptide bonds via the thermal evolution of amino acids in the presence of montmorillonite: Insight into prebiotic geochemistry on the early Earth. **Chemical Geology**, v. 510, n. February, p. 72–83, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.02.023>>.

CAMPBELL, K. T.; CRAIG, D. Q. M.; MCNALLY, T. Ibuprofen-loaded poly(ϵ -caprolactone) layered silicate nanocomposites prepared by hot melt extrusion. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 21, n. 8, p. 2307–2316, 2010.

CERNEI, E. R. et al. Textural properties of amoxicillin - Anionic clays composites for possible oral diseases uses. **Revista de Chimie**, v. 67, n. 7, p. 1306–1308, 2016.

CHANG, J. et al. Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 132–140, 2016. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.038>>.

CHEN, F. et al. An Injectable Enzymatically Crosslinked Carboxymethylated Pullulan / Chondroitin Sulfate Hydrogel for Cartilage Tissue Engineering. **Nature Publishing Group**, n. October 2015, p. 1–12, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep20014>>.

CHEN, M. et al. Fabrication and characterization of a rapid prototyped tissue engineering scaffold with embedded multicomponent matrix for controlled drug release. **International Journal of Nanomedicine**, v. 7, p. 4285–4297, 2012.

COELHO, G. L. N. et al. Preparation and evaluation of inclusion complexes of commercial sunscreens in cyclodextrins and montmorillonites: Performance and substantivity studies. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 34, n. 5, p. 536–546, 2008.

COSTA, T. G. et al. An original molecular approach to the use of clay minerals in the formulation of oil-based dyes and their sensitivity toward polar solvents - A case study. **Microchemical Journal**, v. 147, n. March, p. 142–149, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.011>>.

DA SILVA, P. S. C. et al. Chemical and radiological characterization of Paraíba Black Mud. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 221–230, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.09.016>>.

DE LYRA, M. A. M. et al. Sistemas matriciais hidrofílicos e mucoadesivos para liberação controlada de fármacos. **Latin American Journal of Pharmacy**, v. 26, n. 5, p. 784–793, 2007.

DE OLIVEIRA, M. J. A. et al. Hydrogel membranes of PVAI/ clay by gamma radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 84, p. 111–114, 2013.

DEGUZMAN, V. et al. Generation of oligonucleotides under hydrothermal conditions by non-enzymatic polymerization. **Journal of Molecular Evolution**, v. 78, n. 5, p. 251–262, 2014.

DEMIR, A. K.; ELÇİN, A. E.; ELÇİN, Y. M. Strontium-modified chitosan/montmorillonite composites as bone tissue engineering scaffold. **Materials Science and Engineering C**, v. 89, n. February, p. 8–14, 2018.

DONG, J.; ZHANG, J. **Maya Blue Pigments Derived From Clay Minerals**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.

DURÁN, E. et al. Optimizing a low added value bentonite as adsorbent material to remove pesticides from water. **Science of the Total Environment**, v. 672, p. 743–751, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.014>>.

EL-ZAHHAR, A. A.; AWWAD, N. S.; EL-KATORI, E. E. Removal of bromophenol blue dye from industrial waste water by synthesizing polymer-clay composite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 199, p. 454–461, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2014.07.034>>.

EL HAOUTI, R. et al. Cationic dyes adsorption by Na-Montmorillonite Nano Clay:

Experimental study combined with a theoretical investigation using DFT-based descriptors and molecular dynamics simulations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 290, p. 111139, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111139>>.

ES-SAHBANY, H. et al. Removal of heavy metals (nickel) contained in wastewater-models by the adsorption technique on natural clay. **Materials Today: Proceedings**, v. 13, p. 866–875, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.050>>.

FAVERO, J. da silva et al. Evaluation and characterization of Melo Bentonite clay for cosmetic applications. **Applied Clay Science**, v. 175, n. March, p. 40–46, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.004>>.

FENG, S. S. et al. Poly(lactide)-vitamin E derivative/montmorillonite nanoparticle formulations for the oral delivery of Docetaxel. **Biomaterials**, v. 30, n. 19, p. 3297–3306, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.02.045>>.

FOURNIER, F. et al. Physico-chemical characterization of lake pigments based on montmorillonite and carminic acid. **Applied Clay Science**, v. 130, p. 12–17, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.046>>.

GAMMOUDI, S.; FRINI-SRASRA, N.; SRASRA, E. Preparation, characterization of organosmectites and fluoride ion removal. **International Journal of Mineral Processing**, v. 125, p. 10–17, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2013.09.003>>.

GEANALIU-NICOLAE, E. R. et al. Bioevaluarea Materialelor Hibride Argile - Medicamente Utilizate În Aplicații Biomedicale Ca Sisteme Cu Eliberare Controlată – Partea a II-a
Bioevaluation of Drug - Mineral Clay Hybrid Materials for Biomedical Applications As Drug Delivery Systems – Part. v. 46, n. 3, p. 361–368, 2016a.

GEANALIU-NICOLAE, R. E. et al. Sinteza și caracterizarea materialelor hibride medicament – argile pentru aplicații biomedicale utilizate ca sisteme cu eliberare controlată- Partea I. **Revista Romana de Materiale/ Romanian Journal of Materials**, v. 46, n. 2, p. 133–141, 2016b.

GEORGELIN, T. et al. Stabilization of ribofuranose by a mineral surface. **Carbohydrate Research**, v. 402, p. 241–244, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2014.07.018>>.

GOLBASHY, M. et al. Synthesis the montmorillonite- pomegranate (*Punica granatum L.*) peel polyphenols nanostructure as a drug delivery vehicle. **Biomedical and Pharmacology Journal**, v. 9, n. 1, p. 385–392, 2016.

GOLUBEVA, O. Y.; PAVLOVA, S. V.; YAKOVLEV, A. V. Adsorption and in vitro release of vitamin B1 by synthetic nanoclays with montmorillonite structure. **Applied Clay Science**, v. 112–113, p. 10–16, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.04.013>>.

GUILLERMIN, D. et al. New pigments based on carminic acid and smectites: A molecular investigation. **Dyes and Pigments**, v. 160, n. May 2018, p. 971–982, 2019.

HRADIL, D. et al. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. **Applied Clay**

Science, v. 22, n. 5, p. 223–236, 2003.

HRADIL, D. et al. Mineralogy of bohemian green earth pigment and its microanalytical evidence in historical paintings. **Archaeometry**, v. 53, n. 3, p. 563–586, 2011.

HRADIL, D. et al. Microanalysis of clay-based pigments in paintings by XRD techniques. **Microchemical Journal**, v. 125, p. 10–20, 2016.

HRADIL, D. et al. The use of pottery clay for canvas priming in Italian Baroque – An example of technology transfer. **Applied Clay Science**, v. 165, n. August, p. 135–147, 2018.

HUSSEIN, M. Z.; NASIR, N. M.; YAHAYA, A. H. Controlled release compound based on metanilate-layered double hydroxide nanohybrid. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 11, p. 5921–5928, 2008.

IHO, A.; RIBAUDO, M.; HYYTIÄINEN, K. Water protection in the Baltic Sea and the Chesapeake Bay: Institutions, policies and efficiency. **Marine Pollution Bulletin**, v. 93, n. 1–2, p. 81–93, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.02.011>>.

JAIN, S.; DATTA, M. Montmorillonite-alginate microspheres as a delivery vehicle for oral extended release of Venlafaxine hydrochloride. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 33, p. 149–156, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jddst.2016.04.002>>.

KAKAEI, S. et al. Heavy metal removing by modified bentonite and study of catalytic activity. **Journal of Molecular Structure**, v. 1199, p. 126989, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.126989>>.

KALRA, S. et al. Studies on the adsorption of peptides of glycine/alanine on montmorillonite clay with or without co-ordinated divalent cations. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 212, n. 1, p. 43–50, 1 jan. 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775702002881?via%3Dihub>>. Acesso em: 25 abr. 2019.

KANKALA, R. K. et al. Hierarchical coated metal hydroxide nanoconstructs as potential controlled release carriers of photosensitizer for skin melanoma. **RSC Advances**, v. 5, n. 53, p. 42666–42680, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4RA16957C>>.

KEVADIYA, B. D. et al. Montmorillonite-Alginate nanocomposites as a drug delivery system: Intercalation and in vitro release of vitamin B1 and vitamin B6. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 25, n. 2, p. 161–177, 2010.

KHAIRY, M. et al. Chemical modification of commercial kaolin for mitigation of organic pollutants in environment via adsorption and generation of inorganic pesticides. **Applied Clay Science**, v. 153, n. December 2017, p. 124–133, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.014>>.

KHIARI, I. et al. Study of traditional Tunisian medina clays used in therapeutic and cosmetic mud-packs. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 141–148, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.029>>.

KITADAI, N.; MARUYAMA, S. Origins of building blocks of life: A review. **Geoscience Frontiers**, v. 9, n. 4, p. 1117–1153, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gsf.2017.07.007>>.

KUANG, W. et al. Wrapping of polyrhodanine onto tubular clay and its prominent effects on the reinforcement of the clay for rubber. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 84, p. 344–353, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.02.015>>.

KULKARNI, S. B.; BAJPAI, N. D.; MEGHRE, V. S. Evaluation of some marketed facepacks and cakes for microbial load. **Asian Journal of Microbiology, Biotechnology & Environmental Sciences Paper**, v. 13, n. 1, p. 213–216, 2011.

LEBON, M. et al. Characterization of painting pigments and ochres associated with the Hoabinhian archaeological context at the rock-shelter site of Doi Pha Kan (Thailand). **Journal of Archaeological Science: Reports**, v. 26, n. November 2018, p. 101855, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.05.020>>.

LEE, Y. J. et al. Surface functionalization of halloysite nanotubes with supermagnetic iron oxide, chitosan and 2-D calcium-phosphate nanoflakes for synergistic osteoconduction enhancement of human adipose tissue-derived mesenchymal stem cells. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 173, n. February 2018, p. 18–26, 2019.

LEWANDOWSKA, K. et al. Mechanical and morphological studies of chitosan/clay composites. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 590, n. 1, p. 193–198, 2014.

LI, Y. et al. Synthesis, characterization, and sustained release property of Fe₃O₄@(enrofloxacin-layered double hydroxides) nanocomposite. **Materials Science and Engineering C**, v. 78, p. 886–891, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.104>>.

LIU, C. et al. Synthesis and characterization of 5-fluorocytosine intercalated Zn-Al layered double hydroxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 8, p. 1792–1797, 2008.

LUO, P. et al. Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. **Water Research**, v. 44, n. 5, p. 1489–1497, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.042>>.

LUO, W.; SASAKI, K.; HIRAJIMA, T. Surfactant-modified montmorillonite by benzyloctadecyldimethylammonium chloride for removal of perchlorate. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 481, p. 616–625, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.06.025>>.

MAHKAM, M.; RAFI, A. A.; GHESHLAGHI, L. M. Preparation of Novel pH-Sensitive Nanocomposites Based on Ionic-Liquid Modified Montmorillonite for Colon Specific Drug Delivery System. **Polymer Composites**, 2014.

MAHMOODI, A. et al. A hybrid dye-clay nano-pigment: Synthesis, characterization and application in organic coatings. **Dyes and Pigments**, v. 147, p. 234–240, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.08.009>>.

- MASSARO, M. et al. Pharmaceutical properties of supramolecular assembly of co-loaded cardanol/triazole-halloysite systems. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 478, n. 2, p. 476–485, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.12.004>>.
- MATIKE, D. M. E.; EKOSSE, G. I. E.; NGOLE, V. M. Physico-chemical properties of clayey soils used traditionally for cosmetics in Eastern Cape, South Africa. **International Journal of Physical Sciences**, v. 6, n. 33, p. 7557–7566, 2011.
- MATTIOLI, M. et al. Mineralogical characterization of commercial clays used in cosmetics and possible risk for health. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 449–454, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.023>>.
- MEIER, L. et al. Clay jojoba oil facial mask for lesioned skin and mild acne-results of a prospective, observational pilot study. **Forschende Komplementarmedizin**, v. 19, n. 2, p. 75–79, 2012.
- MIRANDA, M. O. et al. Incorporation of zirconium oxide on the surface of palygorskite clay for photodegradation of industrial dye. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 768–772, 2016.
- MORAES, J. D. D. et al. Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes—A review. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 534, n. 1–2, p. 213–219, 2017.
- MORO, D.; ULIAN, G.; VALDRÈ, G. Amino acids-clay interaction at the nano-atomic scale: The L-alanine-chlorite system. **Applied Clay Science**, v. 172, n. February, p. 28–39, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.02.013>>.
- MOSAI, A. K. et al. Removal of platinum (IV) from aqueous solutions with yeast-functionalised bentonite. **Chemosphere**, v. 239, p. 124768, 2020.
- MUSTAFA, R. et al. Dendrimer-functionalized laponite nanodisks as a platform for anticancer drug delivery. **Nanomaterials**, v. 5, n. 4, p. 1716–1731, 2015.
- NURTAY, M. et al. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Spectroscopic study for a chromium-adsorbed montmorillonite. v. 173, p. 114–121, 2017.
- NURUZZAMAN KHAN, M.; ISLAM, J. M. M.; KHAN, M. A. Fabrication and characterization of gelatin-based biocompatible porous composite scaffold for bone tissue engineering. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 100 A, n. 11, p. 3020–3028, 2012.
- OLAD, A. et al. Graphene oxide and montmorillonite enriched natural polymeric scaffold for bone tissue engineering. **Ceramics International**, v. 45, n. 12, p. 15609–15619, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.071>>.
- OLIVEIRA, F. F. et al. Caracterização física, físico-química e química da Turfa, lama sulfurosa e fango visando sua aplicação Cosmética. **Latin American Journal of Pharmacy**, v. 27, n. 3, p. 403–409, 2008.
- ORDIKHANI, F.; DEGHANI, M.; SIMCHI, A. Ordikhani, 2015.pdf. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 26, p. 269–281, 2015.

OTHMAN, R. et al. Fabrication of composite poly(d,l-lactide)/montmorillonite nanoparticles for controlled delivery of acetaminophen by solvent-displacement method using glass capillary microfluidics. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 141, p. 187–195, 2016.

PAPADOPOULOS, A. et al. Natural radioactivity and trace element composition of natural clays used as cosmetic products in the Greek market. **Clay Minerals**, v. 49, n. 1, p. 53–62, 2014.

PAUN, I. A. et al. Electrically responsive microreservoirs for controllable delivery of dexamethasone in bone tissue engineering. **Applied Surface Science**, v. 392, p. 321–331, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.027>>.

PEDREIRA-SEGADE, U. et al. Adsorption of nucleotides onto ferromagnesian phyllosilicates: Significance for the origin of life. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 176, p. 81–95, 2016.

PEDREIRA-SEGADE, U.; MICHOT, L. J.; DANIEL, I. Effects of salinity on the adsorption of nucleotides onto phyllosilicates. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 3, p. 1938–1952, 2018.

PENG, S. et al. Polyhydroxyl gemini surfactant-modified montmorillonite for efficient removal of methyl orange. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 578, n. April, 2019.

PEREIRA, F. A. R. et al. Green biosorbents based on chitosan-montmorillonite beads for anionic dye removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3309–3318, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.032>>.

PÉREZ, E. et al. Hybrid pigments resulting from several guest dyes onto γ -alumina host: A spectroscopic analysis. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 172, p. 174–181, 2017.

PERSICO, P.; CARFAGNA, C.; MUSTO, P. Nanocomposite fibers for cosmetotextile applications. **Macromolecular Symposia**, v. 234, p. 147–155, 2006.

PONNAMPERUMA, C.; SHIMOYAMA, A.; FRIEBELE, E. Clay and the origin of life. **Origins of Life**, v. 12, n. 1, p. 9–40, mar. 1982. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF00926908>>. Acesso em: 25 abr. 2019.

POSPÍŠILOVÁ, E. et al. Differentiation of clay-based pigments in paintings by means of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 158, n. March, 2019.

PURA, A.; DUSENKOVA, I.; MALERS, J. Adsorption of organic compounds found in human sebum on latvian illitic, kaolinitic, and chloritic phyllosilicates. **Clays and Clay Minerals**, v. 62, n. 6, p. 500–507, 2014.

QIN, C.; SHANG, C.; XIA, K. Removal of 17 β -estradiol from secondary wastewater treatment plant effluent using Fe³⁺-Saturated montmorillonite. **Chemosphere**, v. 224, p. 480–486, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.150>>.

QIN, L. et al. Two different approaches to synthesizing Mg-Al-layered double hydroxides as folic acid carriers. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 11, p. 2779–2784, 2008.

RAMOS, M. E.; HUERTAS, F. J. Adsorption of glycine on montmorillonite in aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 80–81, p. 10–17, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.05.007>>.

RIMOLA, A.; SODUPE, M.; UGLIENGO, P. Role of mineral surfaces in prebiotic chemical evolution. In silico quantum mechanical studies. **Life**, v. 9, n. 1, 2019.

ROSELLI, C. et al. Radiological characterization of pharmaceutical and cosmetic clays. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 303, n. 3, p. 2291–2296, 2015.

ROSETI, L. et al. Scaffolds for Bone Tissue Engineering: State of the art and new perspectives. **Materials Science and Engineering C**, v. 78, p. 1246–1262, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.017>>.

ROUL, J.; MOHAPATRA, R.; SAHOO, S. K. Antimicrobial activity of novel chitosan/cloisite 10A nanocomposite: Preparation, optimization, characterization and drug delivery behavior. **Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 29, n. 4, p. 1145–1150, 2016.

SAHA, K.; BUTOLA, B. S.; JOSHI, M. Synthesis and characterization of chlorhexidine acetate drug-montmorillonite intercalates for antibacterial applications. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 477–483, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.09.010>>.

SAHOO, S. et al. Synthesis and Characterization of Chitosan- Polycaprolactone Blended with Organoclay for Control Release of Doxycycline Sarmila. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 3167–3175, 2010.

SÁNCHEZ-OCHOA, F.; COCOLETZI, G. H.; CANTO, G. Trapping and diffusion of organic dyes inside of palygorskite clay: The ancient Maya Blue pigment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 249, p. 111–117, 2017.

SANTOS, S. C. R.; BOAVENTURA, R. A. R. Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: Equilibrium and kinetic studies in batch mode. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 1473–1483, 2016.

SCIASCIA, L. et al. Olive mill wastewaters decontamination based on organo-nano-clay composites. **Ceramics International**, v. 45, n. 2, p. 2751–2759, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.155>>.

SEBASTIÃO, P. J. et al. Conventional and fast field cycling relaxometry study of the molecular dynamics in polymer nanocomposites for use as drug delivery systems. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 7, p. 7539–7545, 2016.

SHATTAR, S. F. A.; ZAKARIA, N. A.; FOO, K. Y. Preparation of a montmorillonite-derived adsorbent for the practical treatment of ionic and nonionic pesticides. **Journal of**

Materials Research and Technology, v. 8, n. 5, p. 4713–4724, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.08.017>>.

SHENG, X. et al. Metal cation saturation on montmorillonites facilitates the adsorption of DNA via cation bridging. **Chemosphere**, v. 235, p. 670–678, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.159>>.

SILVA, F. de C. et al. Modifying cellulose with metaphosphoric acid and its efficiency in removing brilliant green dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 470–478, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.089>>.

SILVA, F. de C. et al. Clays as Biomaterials in Controlled Drug Release: A Scientific and Technological Short Review. **Biomedical Journal of Scientific & Technical Research**, v. 15, n. 2, p. 11237–11242, 2019.

SILVA, F. de C. S. et al. Integrating chloroethyl phosphate with biopolymer cellulose and assessing their potential for absorbing brilliant green dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3348–3356, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.07.010>>.

SILVA, P. S. C. et al. Chemical and radiological characterization of clay minerals used in pharmaceuticals and cosmetics. **Applied Clay Science**, v. 52, n. 1–2, p. 145–149, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.013>>.

STANLY, S. et al. Carbon dioxide adsorption studies on modified montmorillonite clay/reduced graphene oxide hybrids at low pressure. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103344, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103344>>.

SUN, K. et al. Extending surfactant-modified 2:1 clay minerals for the uptake and removal of diclofenac from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 567–574, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.038>>.

SUN, M. et al. A tissue-engineered therapeutic device inhibits tumor growth in vitro and in vivo. **Acta Biomaterialia**, v. 18, n. February, p. 21–29, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2015.02.004>>.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

THATIPARTI, T. R.; TAMMISHETTI, S.; NIVASU, M. V. UV curable polyester polyol acrylate/bentonite nanocomposites: Synthesis, characterization, and drug release. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 92, n. 1, p. 111–119, 2010.

THIEBAULT, T.; BOUSSAFIR, M. Adsorption Mechanisms of Psychoactive Drugs onto Montmorillonite. **Colloids and Interface Science Communications**, v. 30, n. February, p. 100183, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2019.100183>>.

TOHDEE, K.; KAEWSICHAN, L.; ASADULLAH. Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2821–2828, 2018.

TRIGUEIRO, P. et al. When anthraquinone dyes meet pillared montmorillonite: Stability or fading upon exposure to light? **Dyes and Pigments**, v. 159, n. June, p. 384–394, 2018.

UGOCHUKWU, U. C.; FIALIPS, C. I. Crude oil polycyclic aromatic hydrocarbons removal via clay-microbe-oil interactions: Effect of acid activated clay minerals. **Chemosphere**, v. 178, p. 65–72, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.035>>.

USLU, B. et al. Effects of different forms of chitosan on intercellular junctions of mouse fibroblasts in vitro. **Biotechnic and Histochemistry**, v. 91, n. 1, p. 20–29, 2016.

VILLA, C. et al. Ecosustainable Development of Novel Bio-inorganic Hybrid Materials as UV Protection Systems for Potential Cosmetic Applications. **Current Pharmaceutical Biotechnology**, v. 16, n. 12, p. 1070–1077, 22 set. 2015. Disponível em: <<http://www.eurekaselect.com/openurl/content.php?genre=article&issn=1389-2010&volume=16&issue=12&spage=1070>>.

VILLAFANE-BARAJAS, S. A. et al. Salinity Effects on the Adsorption of Nucleic Acid Compounds on Na-Montmorillonite: a Prebiotic Chemistry Experiment. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 48, n. 2, p. 181–200, 2018.

WANG, K. et al. Hybrid porous magnetic bentonite-chitosan beads for selective removal of radioactive cesium in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, n. March 2018, p. 160–169, 2019.

WONGSUPA, N. et al. Assessment of bone regeneration of a tissue-engineered bone complex using human dental pulp stem cells/poly(ϵ -caprolactone)-biphasic calcium phosphate scaffold constructs in rabbit calvarial defects. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 28, n. 5, p. 1–13, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10856-017-5883-x>>.

XAVIER, K. C. M. et al. Thermally activated palygorskites as agents to clarify soybean oil. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 338–347, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.037>>.

YANG, D. et al. Enhanced transcription and translation in clay hydrogel and implications for early life evolution. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1–6, 2013a.

YANG, L. et al. 3-Aminopropyl Functionalized Magnesium Phyllosilicate As an Organoclay Based Drug Carrier for Improving the Bioavailability of Flurbiprofen. **International Journal of Nanomedicine**, v. 8, p. 4147–4155, 2013b.

YIN, Z. et al. Adsorption of 17 β -estradiol by a novel attapulgite/biochar nanocomposite: Characteristics and influencing factors. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 121, p. 155–164, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2018.10.022>>.

ZAGUE, V. et al. Clay facial masks : physicochemical stability at different storage temperatures High-performance liquid chromatographic determination of arbutin in skin-

whitening creams and medicinal plant extracts. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 29, n. 6, p. 488–489, 2007.

ZAIA, D. A. M. Adsorption of amino acids and nucleic acid bases onto minerals: A few suggestions for prebiotic chemistry experiments. **International Journal of Astrobiology**, v. 11, n. 4, p. 229–234, 2012.

ZAIA, D. A. M.; ZAIA, C. T. B. V. Adsorção de aminoácidos sobre minerais e a origem da vida. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 786–789, 2006.

ZARGARIAN, S. S.; HADDADI-ASL, V.; HEMATPOUR, H. Carboxylic acid functionalization of halloysite nanotubes for sustained release of diphenhydramine hydrochloride. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 17, n. 5, p. 1–13, 2015.

ZHANG, L. et al. A facile preparation of montmorillonite-supported copper sulfide nanocomposites and their application in the detection of H₂O₂. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 239, p. 28–35, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.168>>.

ZHANG, W. et al. Molecularly imprinted polymer doped with Hectorite for selective recognition of sinomenine hydrochloride. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 27, n. 2, p. 144–156, 2016.

ZHAO, M.; XU, J.; HOU, W.-G. Synthesis and Sustained Release Property of Fe₃O₄@(TF-LDHs) Nanocomposites. **Chemical Journal of chinese universities**, v. 33, p. 1572–1578, 2012.

ZHAO, Y. et al. Development and Optimization of Attapulgite Clay Based Microencapsulation for Lactic Acid Bacteria by Response Surface Methodology. **International Journal of Food Engineering**, v. 15, n. 8, p. 1–11, 2019.

ZHU, C. et al. Adsorption of amino acids at clay surfaces and implication for biochemical reactions: Role and impact of surface charges. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 183, n. August, p. 110458, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110458>>.

ZHUANG, G. et al. Dressing protective clothing: stabilizing alizarin/halloysite hybrid pigment and beyond. **Dyes and Pigments**, v. 166, n. January, p. 32–41, 2019a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.03.006>>.

ZHUANG, G. et al. A new durable pigment with hydrophobic surface based on natural nanotubes and indigo: Interactions and stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 552, p. 204–217, 2019b.

CAPÍTULO 2

**Entendendo o encapsulamento de ureia em diferentes argilas como um possível sistema
de nutrição animal**

**ENTENDENDO O ENCAPSULAMENTO DE UREIA EM DIFERENTES ARGILAS
COMO UM POSSÍVEL SISTEMA DE NUTRIÇÃO ANIMAL**

Fabrcia de Castro Silva^{1,2}, Edson Cavalcanti da Silva Filho²

¹ *Campus Senador Helvídio Nunes Barros, CSHNB, Universidade Federal do Piauí, Picos
64607-670, PI, Brasil;*

² *Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados-LIMAV, Universidade Federal do
Piauí, Teresina 64049-550, PI, Brasil.*

RESUMO

Considerando os desafios da administração de ureia devido à alta atividade ureolítica do rúmen e a importância de seu uso, além de levar em consideração a relevância de explorar de forma sustentável o potencial tecnológico da biodiversidade, esta pesquisa estuda o encapsulamento da ureia em diferentes argilas (palygorskita (Pal), sepiolita (Sep) e montmorilonita (Mmt) como uma alternativa para uso como fontes de nitrogênio não proteico (NNP). Um método de incorporação de adsorção foi desenvolvido no qual o encapsulamento da ureia foi comprovado por difração de raios X; argilas fibrosas, Pal e Sep apresentaram características semelhantes devido à diminuição da intensidade relativa do plano (011), sugerindo uma diminuição na ordem de empilhamento devido à presença de ureia na superfície ou nos canais internos. Por outro lado, a Mmt mostrou uma mudança de reflexão de $7,74^\circ$, sugerindo um aumento no espaçamento basal de $11,45 \text{ \AA}$ na Mmt puro para $14,88 \text{ \AA}$ na amostra após o encapsulamento da ureia. Por termogravimetria, observou-se que a presença de ureia não alterou os perfis de perda de massa, mas apenas aumentou o percentual de perda nos respectivos eventos, indicando incorporação de ureia nas argilas. Esses resultados fornecem uma alternativa promissora para a administração de fontes de NNP na dieta de ruminantes.

Palavras-Chave: Argilas. Ureia. Encapsulação.

ABSTRACT

Considering the challenges of urea administration due to the high ureolytic activity of the rumen and the importance of its use as well as taking into account the relevance of sustainably exploiting the technological potential of biodiversity, this research studies the encapsulation of urea in different clays (palygorskite (Pal), sepiolite (Sep) and montmorillonite (Mt)) as an alternative for use as nonprotein nitrogen (NPN) sources. A method of adsorption incorporation was developed in which the encapsulation of urea was proven by X-ray diffraction; fibrous clays, Pal and Sep had similar characteristics due to the decrease in the plane relative intensity (011), suggesting a decrease in the order of their stacking due to the presence of urea on the surface or inside channels. By contrast, Mt showed a 7.74° reflection shift, suggesting an increase in basal spacing from 11.45 Å in pure Mt to 14.88 Å in the sample after urea encapsulation. By thermogravimetry, it was observed that the presence of urea did not change the mass loss profiles but only increased the percentage of loss in respective events, indicating urea incorporation in the clays. These results provide a promising alternative for administering NPN sources in the ruminant diet.

Keywords: Clays. Urea. Encapsulation.

1 INTRODUÇÃO

A ureia é uma fonte de nitrogênio não proteico (NNP), amplamente utilizada na dieta de ruminantes, devido ao baixo custo por unidade de nutriente e por ser uma alternativa importante que pode substituir parcialmente a verdadeira proteína encontrada na farinha de legumes. No entanto, quando ingerida por um animal, a ureia é rapidamente hidrolisada, produzindo amônia (N-NH₃) e dióxido de carbono. Quando os níveis de amônia absorvidos pelo rúmen excedem o limite do fígado para convertê-lo em ureia, a amônia se acumula na corrente sanguínea, causando intoxicação podendo ocasionar a morte do animal (DE AZEVEDO et al., 2008).

Vários estudos mostraram que o pico de amônia no rúmen após a alimentação depende das fontes de nitrogênio presentes na ração. Quando a ureia é fornecida, o pico de amônia geralmente ocorre 1 a 2 horas após a alimentação, enquanto que para fontes verdadeiras de proteínas, esse pico ocorre aproximadamente 3 a 5 horas após a alimentação e varia de acordo com a degradabilidade das substâncias no rúmen. No entanto, quando a taxa de degradação de proteínas no rúmen excede a taxa de uso de compostos nitrogenados na síntese microbiana, o excesso de amônia produzido no rúmen atravessa a parede do rúmen e pode ser perdido pela urina na forma de ureia (SANTOS; PEDROSO, 2011).

Pesquisas apontam para as vantagens de formular dietas nas quais a taxa de degradação de carboidratos é sincronizada com a taxa de degradação de proteínas. Em geral, a sincronização da degradação de proteínas e carboidratos no rúmen maximiza o uso de DPR (proteína degradável no rúmen) e minimiza a perda de amônia através da parede ruminal (SANTOS; PEDROSO, 2011).

A alta atividade ureolítica do rúmen, aliada à necessidade de adaptar os animais à alimentação contendo ureia, impulsionaram o desenvolvimento de produtos que permitem a

lenta liberação da ureia no ambiente ruminal, no entanto um dos obstáculos ao desenvolvimento desses produtos é que as alternativas geralmente são mais caras que a ureia (DE AZEVEDO et al., 2008).

A taxa de degradação da ureia no rúmen pode ser reduzida e várias tecnologias foram testadas nas últimas décadas para controlar a taxa de degradação da ureia, incluindo a starea (BARTLEY; DEYOE, 1975), a ureia tratada com formaldeído (PROKOP; KLOPFENSTEIN, 1997), proteção contra graxa (FORERO; OWENS; LUSBY, 1980), proteção com biureto (LÖEST et al., 2001), ureia líquida e cloreto de cálcio (CASS; RICHARDSON, 1994) e ureia encapsulada em polímero (GALO et al., 2003).

Embora a microencapsulação seja considerada um método relativamente novo, ela foi desenvolvida na década de 1970 como uma tecnologia de embalagem na forma de revestimentos poliméricos finos para uso em sólidos, gotículas líquidas ou material gasoso, formando pequenas partículas chamadas microcápsulas capazes de liberar rapidamente seu conteúdo sob condições específicas (TODD, 1970).

A microencapsulação desempenha um papel importante nas indústrias química, alimentícia, agrícola e farmacêutica (DUBEY; BHAVANI; SINGH, 2009). Na indústria de alimentos, em particular, a microencapsulação é amplamente utilizada para a incorporação de compostos bioativos, como corantes naturais, compostos antimicrobianos, antioxidantes e minerais (MCCLEMENTS, 2014). A microencapsulação também permite a inserção de aditivos que alteram a textura, melhoram a qualidade ou controlam certas propriedades (EZHILARASI et al., 2013). Desai e Park (2005) observaram que, por sua capacidade de fornecer liberação controlada finamente ajustada, a microencapsulação não é apenas um método para agregar substâncias em uma formulação alimentar, mas é uma fonte de ingredientes totalmente novos com propriedades únicas (DESAI; PARK, 2005).

O material a ser encapsulado é chamado de enchimento ou núcleo, e o material que forma a cápsula é chamado de cápsula de encapsulante, cobertura ou parede (GIBBS et al., 1999). O encapsulante é um dos principais fatores que influenciam a estabilidade dos compostos encapsulados (ROSENBERG; KOPELMAN; TALMON, 1990). Os encapsulantes devem atender aos requisitos de ter boas propriedades de formação de filme, baixa higroscopicidade, baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos, sabor e odor leves, fácil reconstituição e baixo custo, além de serem insolúveis e não reativos com o núcleo (JACKSON; LEE, 1991).

Os produtos destinados ao uso na preparação de protetores na forma de excipientes ou como ingredientes ativos devem atender a vários requisitos de segurança, estabilidade e alta inércia química. Na indústria farmacêutica, a argila é comumente usada porque é química e microbiologicamente inócua, além de outros atributos físicos, como sabor e cor. Esses atributos afetam a aceitação pelo organismo e os processos técnicos de textura e teor de água (VISERAS; LOPEZ-GALINDO, 1999). A sílica e alguns filossilicatos, como argila talco, caulinita, esmectita e fibrosa, estão entre as argilas mais amplamente utilizadas na composição de minerais medicinais (HERMOSIN et al., 1981; ALVAREZ, 1984; GALAN; LISO; FORTEZA, 1985). Esses minerais podem ser utilizados em sua forma natural ou após tratamentos químicos projetados para lhes proporcionar uma qualidade específica. Dessa maneira, as características especiais da palygorskita, sepiolita e montmorilonita podem torná-las ideais para uso como complexadores de moléculas de aminoácidos com o mesmo sucesso que foi observado para excipientes farmacêuticos ou ingredientes ativos.

Considerando os desafios da administração de ureia devido à alta atividade ureolítica do rúmen e a importância de seu uso e levando em consideração a relevância de explorar de forma sustentável o potencial tecnológico da biodiversidade, esta pesquisa estuda

a liberação lenta de uma fonte de NPN na dieta de ruminantes por meio da microencapsulação de ureia usando diferentes matrizes de argila.

2 PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS

As argilas palygorskita, sepiolita e montmorilonita, de grau farmacêutico, (Pharmasorb® Colloidal) foram utilizadas sem purificação prévia, e a ureia (Sigma-Aldrich) foi utilizada em soluções preparadas com água desionizada.

3.2. ENCAPSULAÇÃO DE UREIA NAS ARGILAS

Para se incorporar a ureia nas argilas em estudo, utilizou-se do método de adsorção em que 1,0 g de cada argila palygorskita (Pal), sepiolita (Sep) e montmorilonita (Mmt), foi suspenso em alíquotas de 30,0 mL de soluções aquosas de ureia (Ure) preparadas a uma concentração de 0,01 mol L⁻¹. O experimento foi realizado em triplicata e as suspensões foram mantidas a uma temperatura de 37 ± 1 °C, por 48 h sob agitação constante. Em seguida, os sólidos foram separados por filtração, lavados para remover o excesso de ureia encapsulada e secos a 50 °C durante 24 horas. As amostras após o encapsulamento foram chamadas Pal@Ure, Sep@Ure e Mmt@Ure.

3.3. CARACTERIZAÇÕES

As técnicas utilizadas para caracterizar os materiais antes e após a adsorção foram difração de raios X, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, infravermelho e potencial zeta.

2.1.1 Difractometria de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi realizada em um instrumento Shimadzu (modelo XR-D600 A) operado a 40 kV e 30 mA, variando de 2θ na faixa entre 2° e 70° . A velocidade de varredura foi de 2° min^{-1} . Uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ foi usada, e o comprimento de onda foi 154.06 pm.

2.1.2 Análises térmicas (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um instrumento da marca TA (modelo SDT Q-600 V20.9 Build 20) a uma temperatura variando de 25 a 1000°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e fluxo constante de nitrogênio.

2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o equipamento QUANTA FEI 250 Field Emission Gun (FEG). As amostras foram dispersas em álcool isopropílico, sonicadas durante 8 minutos e gotejadas. As amostras foram cobertas com papel alumínio. O tempo de secagem foi de aproximadamente 1 hora. Micrografias foram obtidas a 20 kV e tamanho de pontos 3.

2.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras foram obtidos usando um espectrômetro FTIR da PerkinElmer. Utilizou-se o método da pastilha de KBr de amostra a 1%. Realizando 60 varreduras na região de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

2.1.5 Potencial Zeta

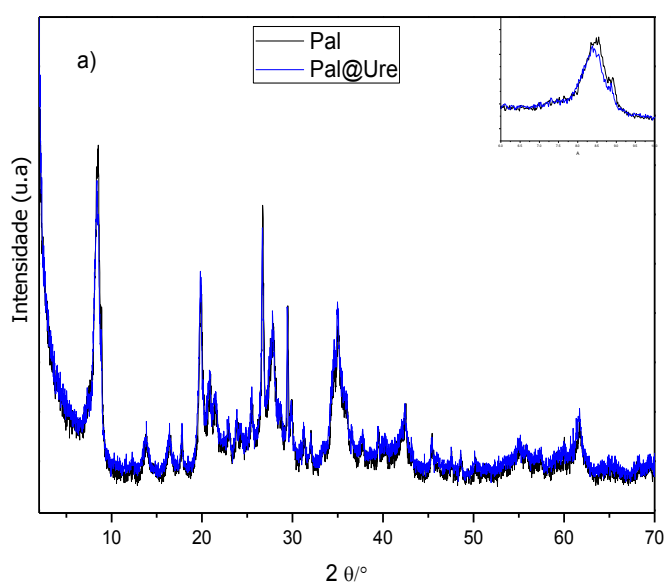
As propriedades de carga superficial dos materiais foram determinadas a partir dos seus valores de potencial zeta (ζ) em suspensão aquosa (0,05%, p/v, pH 6,4) em um instrumento Malvern Zetasizer Nano (Malvern Instruments, USA).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os materiais utilizados neste estudo são argilas pertencentes a dois grupos: argilas fibrosas, das quais foram utilizadas palygorskita e sepiolita, e argilas lamelares, das quais foi utilizada montmorilonita. Estas matrizes são sólidos multifásicos em que as fibrosas são constituídas das fases principais (indexados a partir dos cartões JCPDS 00-021-0958 e 00-029-0863 para palygorskita e sepiolite respetivamente) com a presença de pequenas quantidades de quartzo e ilita (indexados a partir dos cartões JCPDS 01-078-125 e 00-029-1496 para quartzo e ilita respetivamente), enquanto que a lamelar, foi identificada como uma mistura de fases de montmorilonita (JCPDS 00-002-0037) e cristobalita (JCPDS 01-082-1409).

Com a encapsulação da molécula de interesse nas matrizes, foi possível observar, através da caracterização por difração de raios X (Figura 1), características diferentes que podem ser associadas a cada tipo de argila.



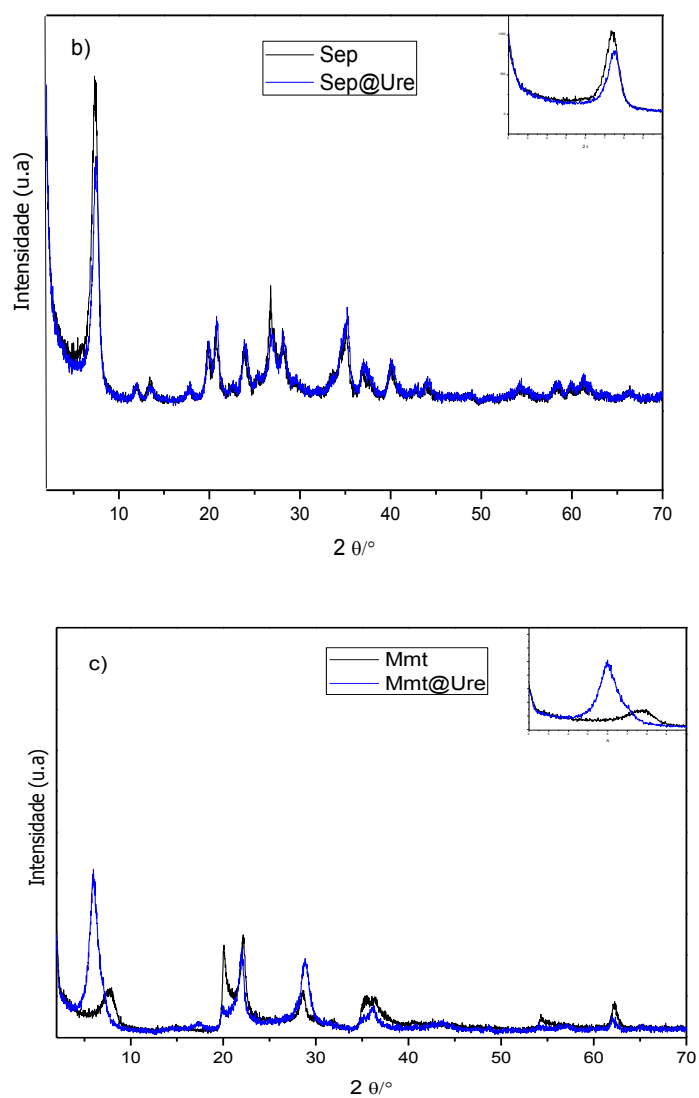


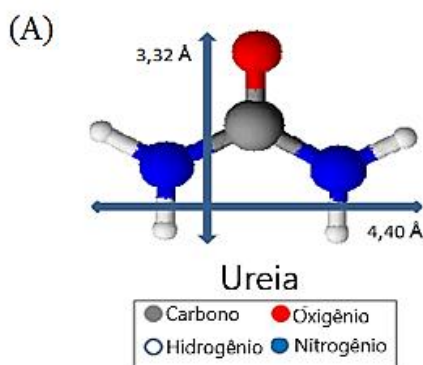
Figura 1. Difratomogramas de raios X das argilas antes e após o encapsulamento. a) Palygorskita e Pal@Ure, b) sepiolite e Sep@Ure, c) montmorilonita e Mmt@Ure.

Para as argilas fibrosas Sep (Figura 1a) e Pal (Figura 1b), não observamos alterações significativas nas reflexões características das matrizes utilizadas após o encapsulamento da ureia, mostrando que essas argilas permanecem inalteradas na estrutura e organização cristalina.

Essas argilas permanecem inalteradas devido às características não expansíveis das argilas fibrosas Pal e Sep, que não permitem alterações nas distâncias basais. A única característica observada para mudar essas argilas na técnica de difração de raios X foi uma pequena diminuição na intensidade relativa da reflexão 011 (aproximadamente $7,31^\circ$ e $8,35^\circ$ para Sep e Pal, respectivamente, como visto nas ampliações mostradas em os gráficos da Figura 1a para Sep e Figura 1b para Pal). Essas observações sugerem que o encapsulamento da ureia nas matrizes, superficialmente ou dentro dos canais das argilas, induz uma diminuição em sua ordem de empilhamento (MOREIRA et al., 2017).

Nos difratogramas que representam a interação de Mmt com ureia (Figura 1c), observamos uma mudança de reflexão relacionada ao espaçamento basal de aproximadamente $7,74^\circ$ no material de partida para o ângulo inferior, ou seja, o espaçamento basal aumentou de $11,45 \text{ \AA}$ em montmorilonita pura para $14,88 \text{ \AA}$ na amostra após encapsulamento por adsorção de ureia.

O aumento no espaçamento basal observado após o encapsulamento de adsorção de ureia em Mmt é da mesma ordem que o tamanho calculado para a respectiva molécula orgânica, como visto na Figura 2 (A). Portanto, foi possível construir o esquema de encapsulamento de ureia proposto nas argilas estudadas, como mostra a Figura 2 (B), que é suportada pelas caracterizações subsequentes.



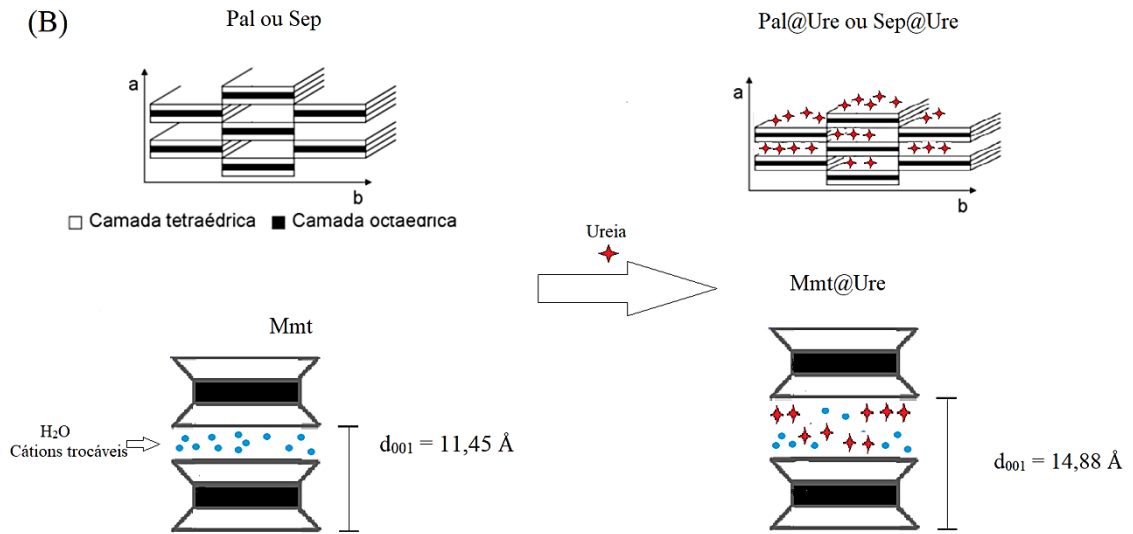


Figura 2. (A) Ilustração esquemática da estrutura molecular da ureia e suas dimensões (calculada usando o software Chem Sketch 12.0). (B) Esquema proposto para o encapsulamento de ureia.

3.2. ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTG)

A Figura 3 mostra as curvas termogravimétricas de Pal, Sep e Mmt antes e após o encapsulamento da ureia. Para as duas argilas fibrosas, são observados quatro eventos de perda de massa que são diferenciados pela temperatura e a respectiva porcentagem de perda de massa para cada evento. Já a montmorilonita, argila lamelar, sofre 3 eventos de perda de massa.

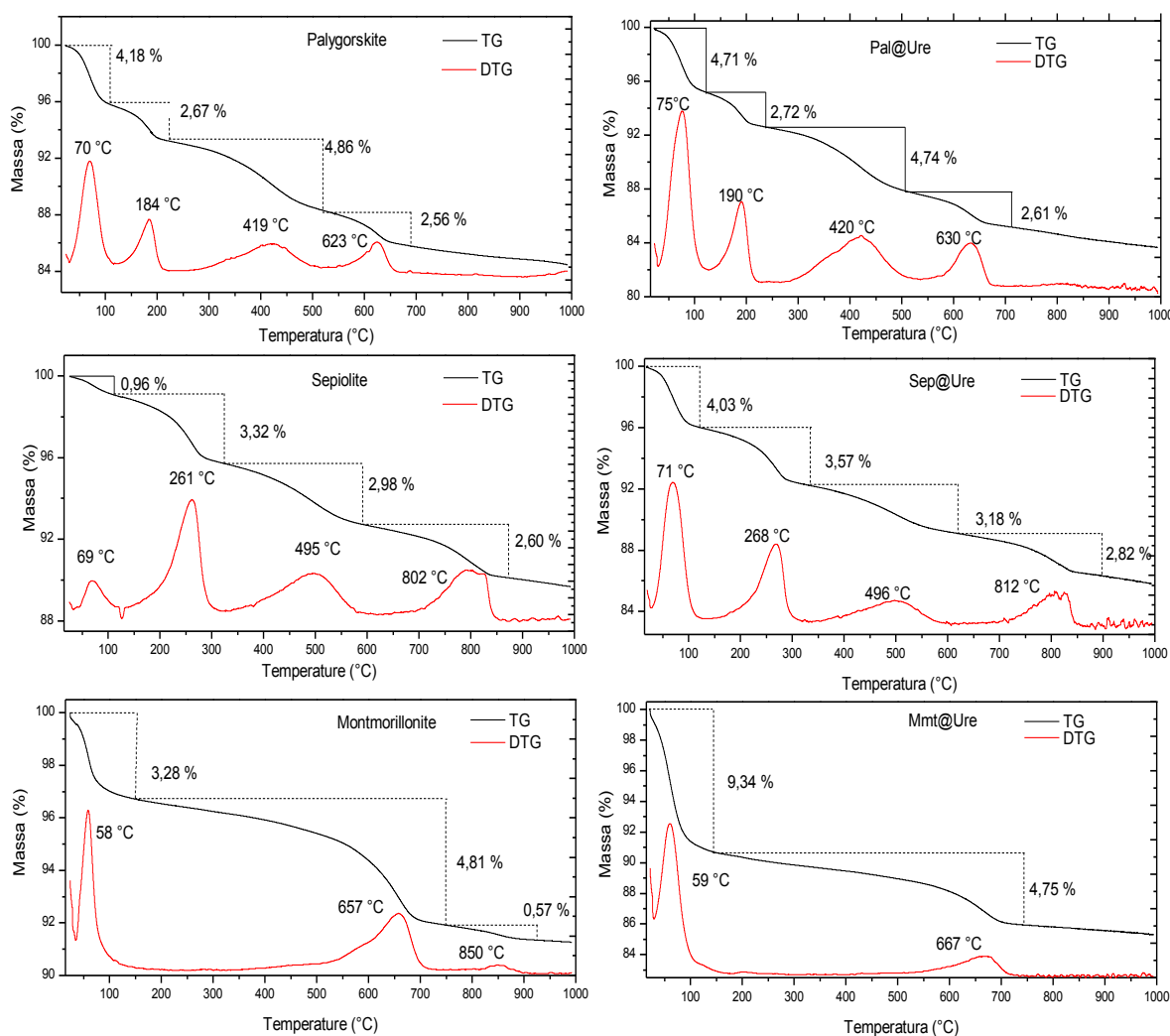


Figura 3. Curvas TG e DTG das argilas antes e após o encapsulamento da ureia.

Para a argila Pal, o primeiro evento de perda de massa ocorre a aproximadamente 70 °C, com uma perda de massa de aproximadamente 4,18%. Este evento está associado à eliminação de moléculas de água superficialmente adsorvidas na estrutura da argila. O segundo evento, que ocorre a 184 °C com perda de massa de 2,67%, é atribuído à perda de moléculas de água zeolítica dos canais e ligações de hidrogênio na estrutura fibrosa. Os dois últimos eventos, a 419 °C (4,86%) e 623 °C (2,56%), são atribuídos à desidroxilação da argila (XAVIER et al., 2016; SANTANA et al., 2017).

Para Sep, os quatro eventos de perda de massa apresentam uma perda máxima a 70 °C, 261 °C, 495 °C e 802 °C, com as respectivas porcentagens de perda de massa de 0,96%, 3,32%, 2,98% e 2,60%. Sep tem as mesmas atribuições que Pal, e as argilas são diferenciadas pelas temperaturas e porcentagens de perda em cada evento (ZHANG et al., 2015, 2017).

O primeiro evento de perda de massa observado no gráfico de Mmt tem um máximo de 58 °C e é atribuído à liberação de moléculas de água de superfície, levando a uma perda de massa de 3,28%. A perda começa em aproximadamente 510 °C e se estende a 900 °C. Há dois eventos, com um pico de DTG centrado em 657 °C e outro com uma intensidade mais baixa a 850 °C, levando a uma perda de massa total de aproximadamente 5,38% devido à eliminação da água coordenada que está mais fortemente ligada aos cátions octaédricos e à desidroxilação do silanol (SILVA et al., 2012; DOS SANTOS et al., 2018).

A incorporação da molécula orgânica nas argilas (Figura 3), promoveu pequenas mudanças nas temperaturas e nas porcentagens de perda de massa, mantendo os eventos de degradação dos materiais de partida.

Observando o primeiro evento de perda de massa das três argilas após o encapsulamento, notamos uma ligeira mudança dos picos de DTG para temperaturas mais altas (essas alterações são mais bem observadas na Tabela 1). Essas alterações podem estar associadas a dois fatores. Primeiro, o fortalecimento das interações intermoleculares com as moléculas de água remanescentes após o encapsulamento pode causar uma mudança devido à contribuição das ligações de hidrogênio formadas com os grupos amina da ureia. Segundo, a possível liberação de NH₃ pode contribuir para a mudança. Esses eventos são indicados pelo aumento da porcentagem de perda de massa nos três casos. Também é importante mencionar que o aumento no percentual de perda de massa relacionado a esse evento é mais pronunciado para o Mmt, o que possivelmente indica a maior capacidade de incorporação da ureia devido à

característica expansível dessa argila, como visto na caracterização de DRX. Essa característica pode levar à acomodação de uma quantidade maior de ureia (GAMBA et al., 2017).

Um efeito semelhante foi observado nos eventos de perda de massa relacionados às respectivas perdas de água de condensação e desidroxilação de cada argila, o que geralmente leva ao deslocamento dos picos de DTG. Esse deslocamento pode estar associado à pequena quantidade de energia adicional necessária para interromper as novas interações intermoleculares devido ao encapsulamento de ureia, bem como à decomposição adicional de matéria orgânica para liberação de CO₂, o que contribui para os respectivos aumentos nas porcentagens de perda de massa. O caso específico da montmorilonita, que não possui pico de DTG a 850 °C, está associado à coordenação da água com os cátions octaédricos. Os dois últimos eventos podem se sobrepor devido ao maior espaçamento interlamelar após a incorporação da ureia (ALVES; ROSA; MORALES, 2017; ERDOĞAN ALVER, 2018; ZHONG et al., 2018).

Tabela 1: Temperaturas e porcentagens de perda de massa em cada evento demonstrado nas curvas termogravimétricas.

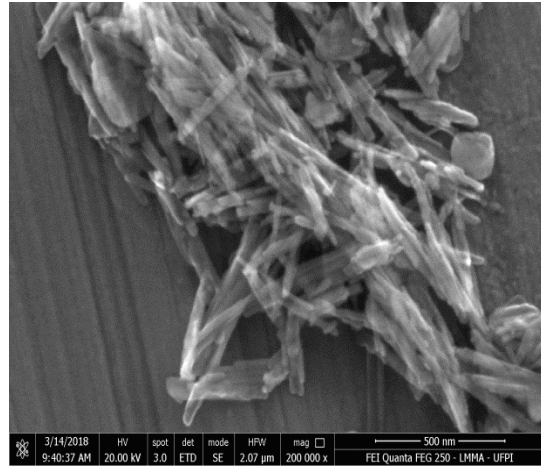
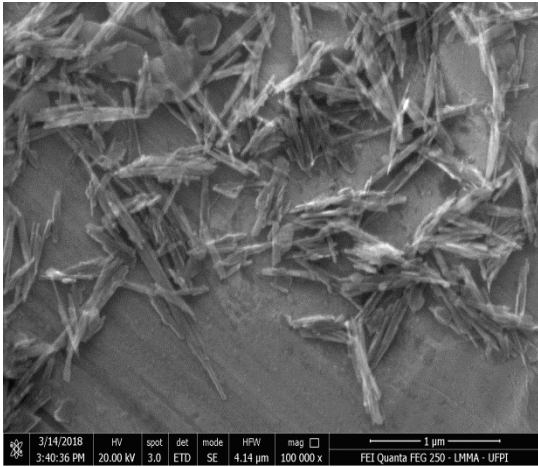
Argilas		Evento 1	Evento 2	Evento 3	Evento 4
Palygorskita	Natural	70 °C	184 °C	419 °C	623 °C
		4,18%	2,67 %	4,86 %	2,56 %
	Com ureia	75 °C	190 °C	420 °C	630 °C
		4,71%	2,72%	4,74%	2,61%
Sepiolita	Natural	69 °C	261 °C	495 °C	802 °C
		0,96 %	3,32 %	2,98 %	2,60 %

Com Ureia	71 °C	268 °C	496 °C	812 °C
	4,03 %	3,57 %	3,18 %	2,82 %
Natural	58 °C	657 °C	850 °C	-
	3,28 %	4,81 %	0,57 %	-
Com Ureia	59 °C	667 °C	-	-
	9,37 %	4,75 %	-	-

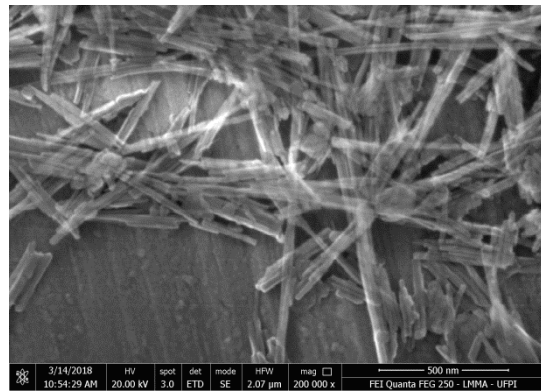
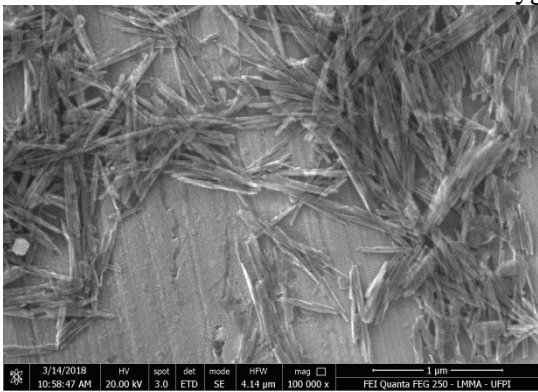
Considerando a diferença entre a perda de massa de argila antes e após a incorporação da ureia, a montmorilonita foi a mais eficiente, com uma diferença de massa total de 5,46%, seguida pela sepiolita com um total de 3,74% e paligorskita com um total de 0,52%. Essa ordem pode ser explicada pelo fato de o Mmt ser uma argila lamelar e a intercalação ocorrer mais eficientemente em argilas lamelares do que em argilas fibrosas. Entre as argilas fibrosas, a maior eficiência ocorreu na sepiolita, porque os canais dessa argila são maiores que os da paligorskita.

3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

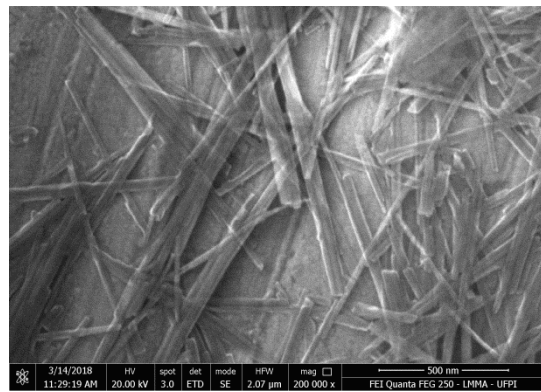
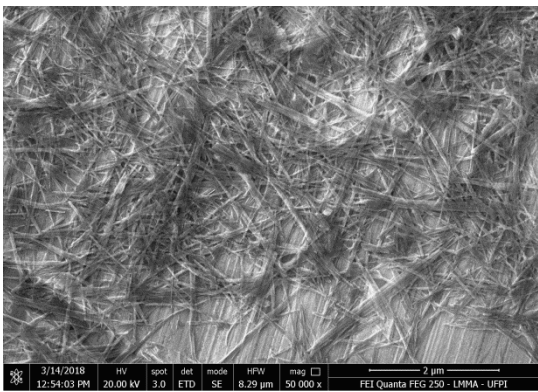
Os resultados obtidos pelo MEV fornecem informações sobre a morfologia das argilas antes e após o encapsulamento da ureia e são apresentados na Figura 4.



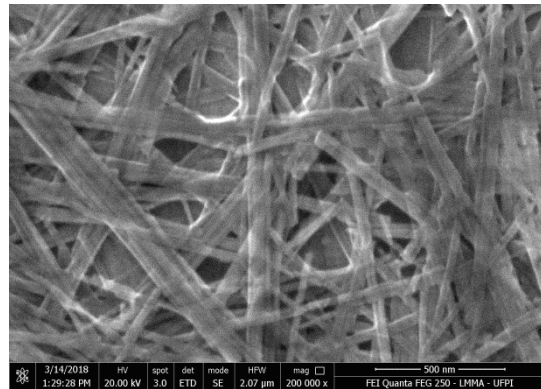
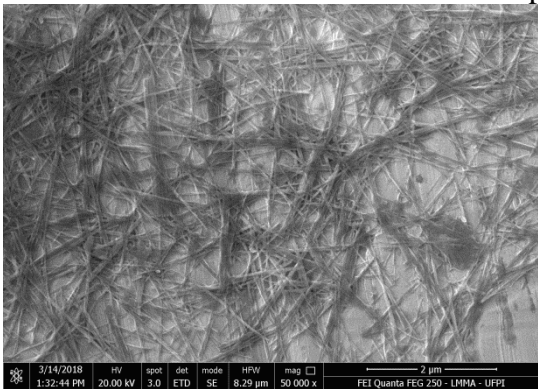
Palygorskita



Pal@Ure



Sepiolita



Sep@Ure

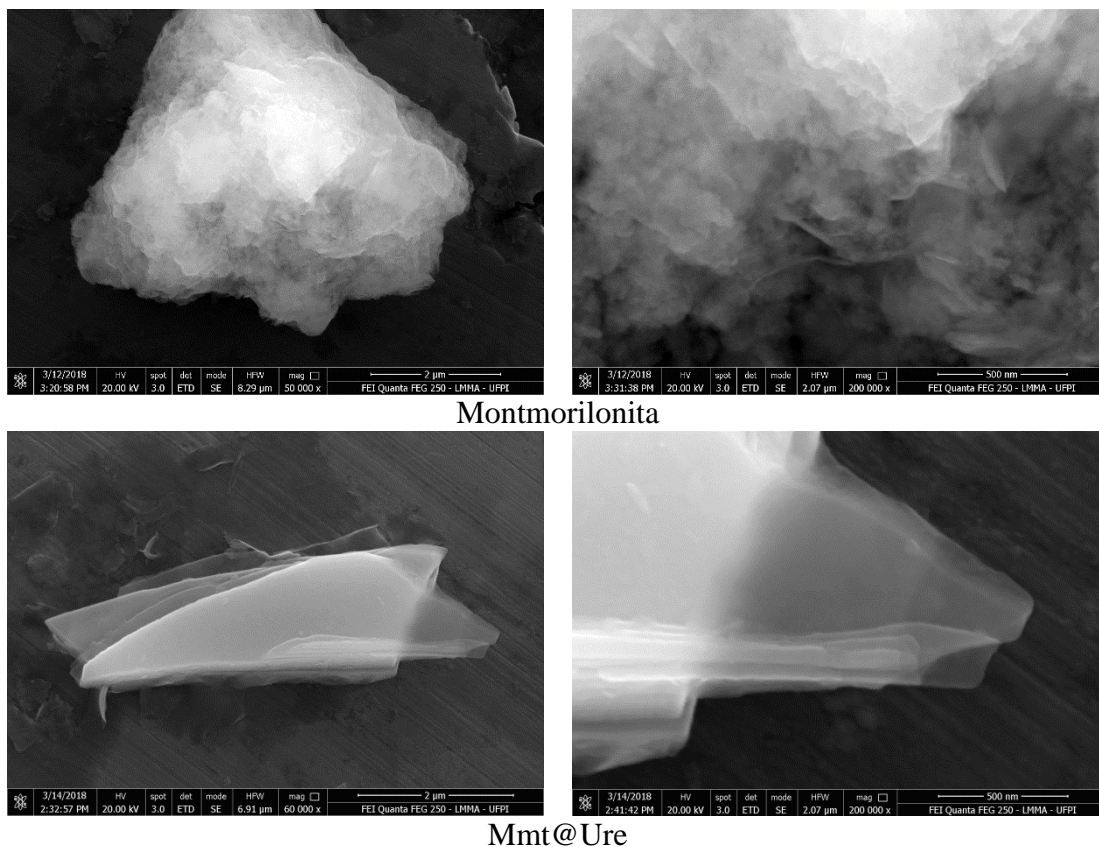


Figura 4. Imagens MEV das argilas Pal, Sep e Mmt antes e após o encapsulamento da ureia.

O Pal e o Sep natural têm uma estrutura fibrosa e formam aglomerados de fitas e agulhas (XAVIER et al., 2016) ou tapetes e fibras entrelaçadas com espessuras e comprimentos variados. Os histogramas mostram médias de 47 nm e 44 nm para a espessura de Pal e Sep, respectivamente. Após a incorporação, foram encontrados agregados mais claramente orientados e espessuras médias superiores às dos materiais de partida, especificamente a 52 nm e 48 nm para Pal@Ure e Sep@Ure, respectivamente. É provável que essas alterações sejam favorecidas pela presença dos grupos amina da ureia, que formam ligações de hidrogênio entre siloxano (Si-O-Si) ou hidroxil (Mg-OH), mantendo as fibras unidas (ÇAGATAY, 1990; FROST; XI; HE, 2010; MOREIRA et al., 2017).

A amostra natural de Mmt tinha a morfologia lamelar característica, uma tendência de agregação e o formato de plaquetas espiraladas orientadas aleatoriamente. Essas plaquetas tornaram-se mais espaçadas após o encapsulamento da ureia, com camadas planas que se agregaram principalmente em uma direção. Esse resultado corroborou os resultados da DRX, que observaram um aumento no espaçamento interlamelar (LUO; SASAKI; HIRAJIMA, 2018).

3.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros de absorção na região de infravermelho são mostrados na Figura 5. As três argilas exibem bandas características em regiões semelhantes e foram diferenciadas pelas intensidades e larguras de banda nas principais áreas que caracterizam os materiais. Essas áreas estão relacionadas às placas tetraédricas Si-O-Si ($950-1250\text{ cm}^{-1}$) e octaédricas M-OH (M indica um metal, por exemplo, Al-Al-OH, Mg-Mg-OH, Al-Fe-OH) que aparecem na região de baixo comprimento de onda, bem como nas bandas atribuídas a hidroxilos e moléculas de água que aparecem entre $3200-3440\text{ cm}^{-1}$ e 1650 cm^{-1} , respectivamente (KATTI; KATTI; DASH, 2008; FROST; XI; HE, 2010; HUO; YANG, 2010; MADEJOVÁ et al., 2016; ZHANG et al., 2017; CARAZO et al., 2018).

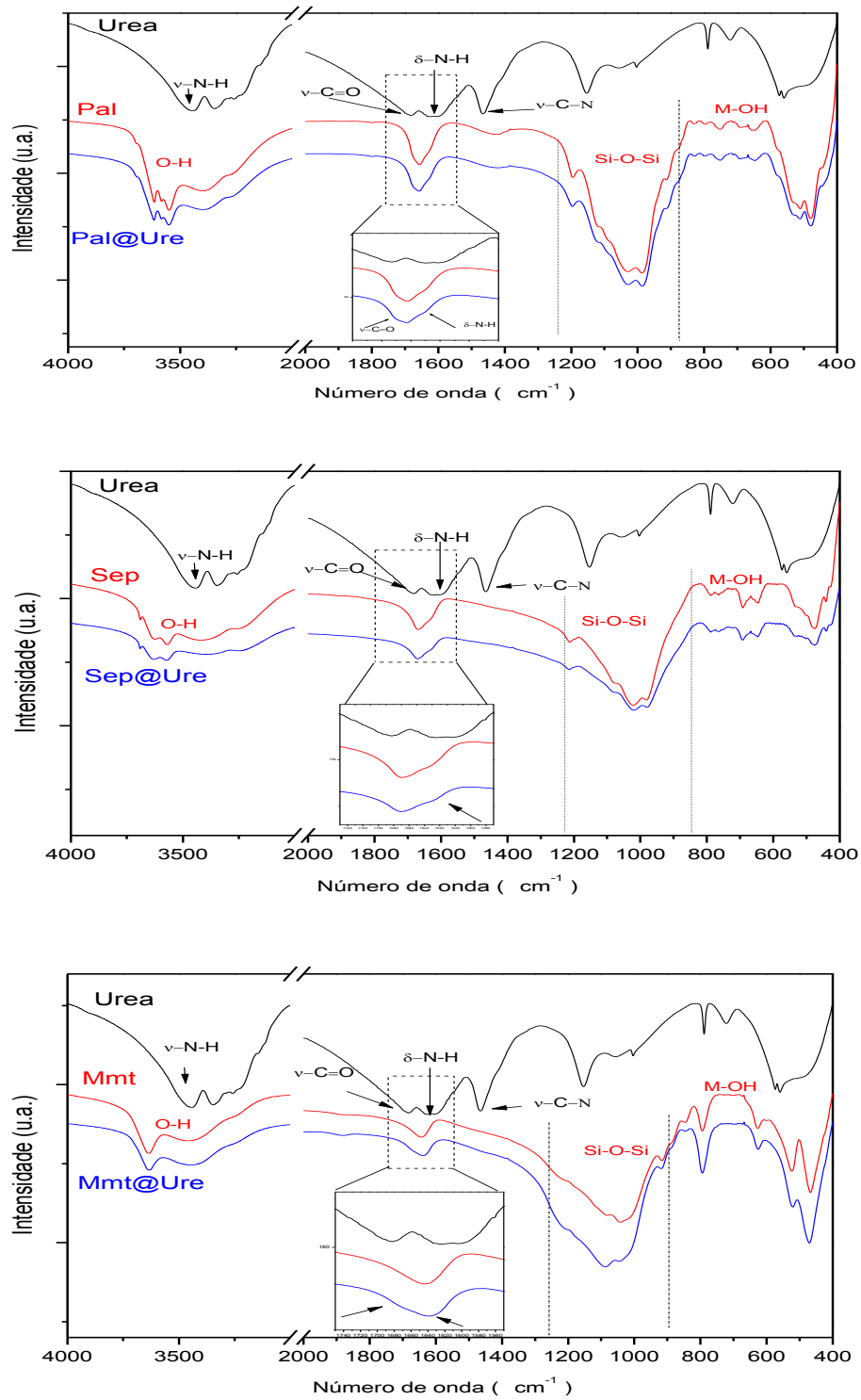


Figura 5. Espectros de FTIR da ureia e das argilas antes e após o encapsulamento.

No espectro FTIR representando ureia pura, destacam-se as principais bandas, a absorção de estiramento e a deformação da ligação NH que aparecem em 3447 cm^{-1} e 1618

cm⁻¹, respectivamente, bem como as frequências de estiramento C = O e CN que aparecem em 1682 cm⁻¹ e 1465 cm⁻¹, respectivamente (MANIVANNAN; RAJENDRAN, 2011).

A interação entre moléculas orgânicas e silicatos é geralmente identificada pela observação de mudanças na região entre 1200 e 2000 cm⁻¹. Essa região coincide com a região onde as principais bandas da molécula orgânica aparecem neste estudo, e observa-se que, embora a quantidade de ureia incorporada não promova o surgimento de novas bandas nos espectros de argila, há um aumento sutil das bandas presentes na região mencionada. Esse aumento vem das contribuições das absorções relacionadas às ligações C = O, N-H e C-N. O alargamento da banda entre 3200-3440 cm⁻¹ também é observado nas argilas após o encapsulamento, e essa alteração está associada à contribuição da vibração do NH, confirmando a presença de ureia nos materiais finais (DE FARIA et al., 2009; FROST; XI; HE, 2010; MACHADO et al., 2013; MOREIRA et al., 2017).

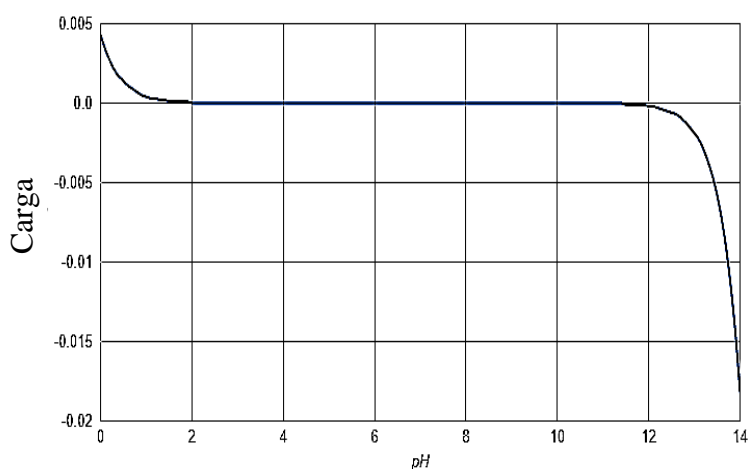
3.5. POTENCIAL ZETA

Os possíveis valores zeta encontrados para as amostras deste trabalho são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Potencial zeta de argilas antes e após o encapsulamento da ureia.

Material	Potencial Zeta das argilas (mV)	Potencial Zeta das argilas com ureia (mV)
Palygorskita	-14,1	-13,6
Sepiolita	-22,0	-18,7
Montmorilonita	-34,4	-32,7

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, a interação entre as argilas e a ureia é de natureza não eletrostática, uma vez que existem pequenas diferenças nas superfícies de carga dos materiais que tornam os valores de ζ mais positivos após o encapsulamento. Além disso, a ureia não possui átomos ionizáveis, fazendo com que a molécula permaneça neutra, mesmo em meios com diferentes valores de pH, como mostra a Figura 6.



Ponto Isoeletrônico	
pH	Charge
1.7	0.00
4.6	0.00
6.5	0.00
7.4	0.00
8.0	0.00

Figura 6. Ponto isoeletrônico de ureia (calculado usando o software MarvinSketch18.8).

A pequena alteração observada no potencial zeta pode ser atribuída à compressão elétrica de dupla camada como resultado da coordenação do nitrogênio entre os grupos ureia amina e silano superficial (Si-OH) através de interações superficiais e no interior dos canais no caso de argilas fibrosas e o aumento do espaçamento interlamelar após a incorporação de moléculas orgânicas no caso da montmorilonita (CARAZO et al., 2018; LUO; SASAKI; HIRAJIMA, 2018).

4 CONCLUSÃO

O processo de encapsulamento por adsorção foi satisfatório para a obtenção de novos materiais de argila-ureia. A caracterização desses materiais (DRX, TG, MEV, FTIR e potencial zeta) comprovou a eficácia do encapsulamento da ureia nas argilas propostas (palygorskita, sepiolita e montmorilonita).

Os resultados de DRX indicam dois comportamentos diferentes de encapsulamento de ureia dependente da morfologia corroborada por MEV (fibrosa Pal ou Sep e lamelar Mmt), especificamente, Pal e Sep apresentaram características semelhantes que sugerem uma diminuição na ordem empilhamento devido à presença de ureia na superfície ou no interior dos canais, enquanto Mmt mostrou uma mudança no pico d001 que sugere um aumento no espaçamento basal de 11,45 Å para 14,88 Å após o encapsulamento da ureia.

As análises térmicas mostraram aumentos na porcentagem nos eventos de perda de massa, o que indicou incorporação de ureia com maior taxa de encapsulamento para a montmorilonita, o que pode ser explicado por sua característica expansiva que permite a intercalação de moléculas orgânicas no espaço interlamelar. Os espectros de FTIR e os resultados do potencial zeta também corroboram com estes resultados.

Assim, esses resultados fornecem uma alternativa promissora para o planejamento da administração de fontes de NNP na dieta de ruminantes. Essa linha de pesquisa, que envolve a biodisponibilidade do nitrogênio por uma fonte não proteica, é promissora e sua continuidade pode oferecer uma alternativa para melhorar a dieta de ruminantes, bem como reduzir os custos de alimentação.

5 REFERÊNCIAS

- ALVAREZ, A. Sepiolite: properties and uses. In A. Singer, E. Galán (Eds.), *Palygorskite–Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses* (pp. 253–287). Amsterdam: Elsevier, 1984.
- ALVES, J. L.; ROSA, P. de T. V. e.; MORALES, A. R. Evaluation of organic modification of montmorillonite with ionic and nonionic surfactants. **Applied Clay Science**, v. 150, n. September, p. 23–33, 2017.
- BARTLEY, E. E.; DEYOE, C. W. Starea as a protein replacer for ruminants: a review of 10 years of research. **Feedstuffs**, v. 47, p. 42–44, 1975.
- ÇAGATAY, M. N. Palygorskite in the Eocene Rocks of the Dammam Dome , Saudi Arabia. **Clay and clay minerals**, v. 38, n. 3, p. 299–307, 1990.
- CARAZO, E. et al. Adsorption and characterization of palygorskite-isoniazid nanohybrids. **Applied Clay Science**, v. 160, n. October 2017, p. 180–185, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.027>>.
- CASS, J. L.; RICHARDSON, C. R. Vitro Ammonia Release from Urea/Calcium Compounds as Compared to Urea and Cottonseed Meal. National Research Technology Report. T-5-342, Texas Tech University, 1994.
- DE AZEVEDO, E. B. et al. Incorporação de ureia encapsulada em suplementos protéicos fornecidos para novilhos alimentados com feno de baixa qualidade. **Ciencia Rural**, v. 38, n. 5, p. 1381–1387, 2008.
- DE FARIA, E. H. et al. Hybrid materials prepared by interlayer functionalization of kaolinite with pyridine-carboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 335, n. 2, p. 210–215, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.067>>.
- DESAI, K. G. H.; PARK, H. J. **Recent developments in microencapsulation of food ingredients**. *Journal Drying Technology*, 23, 1361-1394, 2005.
- DOS SANTOS, A. et al. Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 355, p. 136–144, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.041>>.
- DUBEY, S. C.; BHAVANI, R.; SINGH, B. Development of Pusa 5SD for seed dressing and Pusa Biopellet 10G for soil application formulations of *Trichoderma harzianum* and their evaluation for integrated management of dry root rot of mungbean (*Vigna radiata*). **Biological Control**, v. 50, n. 3, p. 231–242, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biocontrol.2009.04.008>>.
- ERDOĞAN ALVER, B. Hydrogen adsorption on natural and sulphuric acid treated sepiolite and bentonite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 2, p. 831–838, 2018.
- EZHILARASI, P. N. et al. Freeze drying technique for microencapsulation of Garcinia fruit

extract and its effect on bread quality. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 513–520, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.009>>.

FORERO, O.; OWENS, F. N.; LUSBY, K. S. Evaluation of Slow-Release Urea For Winter Supplementation Of Lactating Range Cows 1, 2, 3 bluestem (*Andropogon gerardii*) and Indian- grass (*Sorghastrum nutans*). **Journal of Animal Science**, v. 50, n. 3, p. 532–538, 1980.

FROST, R. L.; XI, Y.; HE, H. Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, n. 1, p. 153–161, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.027>>.

GALAN, E.; LISO, M. J.; FORTEZA, M. Minerales utilizados en la industria farmaceutica. **Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía**, v. 8, p. 369–378, 1985.

GALO, E. et al. Effects of a polymer-coated urea product on nitrogen metabolism in lactating holstein dairy cattle. **Journal of Dairy Science**, v. 86, n. 6, p. 2154–2162, 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(03\)73805-3](http://dx.doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(03)73805-3)>.

GAMBA, M. et al. Insight into thiabendazole interaction with montmorillonite and organically modified montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 59–68, 2017.

GIBBS, B. F. et al. Encapsulation in the food industry: A review. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 50, n. 3, p. 213–224, 1999.

HERMOSIN, M. C. et al. Sepiolite, a potential excipient for drugs subject to oxidative degradation. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 70, n. 2, p. 189–192, 1981.

HUO, C.; YANG, H. Synthesis and characterization of ZnO/palygorskite. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 3, p. 362–366, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.028>>.

JACKSON, L. S.; LEE, K. Microencapsulation in the food industry. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 24, n. 4, p. 289–297, 1991.

KATTI, K. S.; KATTI, D. R.; DASH, R. Synthesis and characterization of a novel chitosan/montmorillonite/ hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering. **Biomedical Materials**, v. 3, n. 3, 2008.

LÖEST, C. A. et al. Branched-chain amino acids for growing cattle limit-fed diets based on soybean hulls. **Kansas Agricultural Experiment Station Research Reports**, n. 1, p. 77–79, 2001.

LUO, W.; SASAKI, K.; HIRAJIMA, T. Influence of the pre-dispersion of montmorillonite on organic modification and the adsorption of perchlorate and methyl red anions. **Applied Clay Science**, v. 154, n. May 2017, p. 1–9, 2018.

MACHADO, G. S. et al. Cationic and anionic metalloporphyrins simultaneously immobilized onto raw halloysite nanoscrolls catalyze oxidation reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 460–461, p. 124–131, 2013. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.014>>.

MADEJOVÁ, J. et al. Near-infrared spectroscopy as an effective tool for monitoring the conformation of alkylammonium surfactants in montmorillonite interlayers. **Vibrational Spectroscopy**, v. 84, p. 44–52, 2016.

MANIVANNAN, M.; RAJENDRAN, S. Investigation of Inhibitive Action of Urea- Zn 2⁺ System in the Corrosion Control of. **International Journal of Engineering Science and Technology**, v. 3, n. 11, p. 8048–8060, 2011.

MCCLEMENTS, D. J. **Nanoparticle and Microparticle-Based Delivery Systems: Encapsulation, Protection and Release of Active Compounds**. 1. ed. CRC Press., Pag. 548, 2014.

MOREIRA, M. A. et al. Effect of chemical modification of palygorskite and sepiolite by 3-aminopropyltriethoxysilane on adsorption of cationic and anionic dyes. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 394–404, 2017.

PROKOP, M. J.; KLOPFENSTEIN, T. J. **Slow Ammonia Release Urea**. Nebraska B ed. University of Nebraska–Lincoln: Lincoln, NE, USA: Report, 1997.

ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J.; TALMON, Y. Factors Affecting Retention in Spray-Drying Microencapsulation of Volatile Materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 38, n. 5, p. 1288–1294, 1990.

SANTANA, A. C. S. G. V. et al. Obtaining the palygorskite:chitosan composite for modified release of 5-aminosalicylic acid. **Materials Science and Engineering C**, v. 73, p. 245–251, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.12.068>>.

SANTOS, F. A. P.; PEDROSO, M. A. **Metabolismo de proteínas** (T. T. Berchielli, A. V. Pires, S. G. Oliveira, Eds.) **In Nutrição de Ruminantes**. p. 265-297. Jaboticabal: FUNEP, 2011.

SILVA, M. M. F. et al. Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 259–268, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.009>>.

TODD, R. D. **Microencapsulation and Flavour Industry**. *Flavour Industry*, 1 768-771, 1970.

VISERAS, C.; LOPEZ-GALINDO, A. Pharmaceutical applications of some Spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): Some preformulation studies. **Applied Clay Science**, v. 14, n. 1–3, p. 69–82, 1999.

XAVIER, K. C. M. et al. Thermally activated palygorskites as agents to clarify soybean oil. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 338–347, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.037>>.

ZHANG, Q. T. et al. Structure, morphology, and properties of LDPE/sepiolite nanofiber nanocomposite. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 28, n. 8, p. 958–964, 2015.

ZHANG, Y. et al. Phase transformation and morphology evolution of sepiolite fibers during thermal treatment. **Applied Clay Science**, v. 143, n. March, p. 205–211, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.042>>.

ZHONG, L. et al. New finding on Sb (2–3 nm) nanoparticles and carbon simultaneous anchored on the porous palygorskite with enhanced catalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 743, p. 394–402, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.338>>.

CAPÍTULO 3

Pigmentos híbridos baseados em Alizarina e Hectorita: influência da organofuncionalização na descoloração

**PIGMENTOS HÍBRIDOS BASEADOS EM ALIZARINA E HECTORITA:
INFLUÊNCIA DA ORGANOFUNCIONALIZAÇÃO NA DESCOLORAÇÃO**

Fabírcia de Castro Silva^{1,2}, Edson Cavalcanti da Silva Filho²

¹ *Campus Senador Helvídio Nunes Barros, CSHNB, Universidade Federal do Piauí, Picos*

64607-670, PI, Brasil;

² *Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados–LIMAV, Universidade Federal do*

Piauí, Teresina 64049-550, PI, Brasil.

RESUMO

O desenvolvimento de pigmentos híbridos tem despertado interesse na comunidade científica, uma vez que os mesmos são utilizados na composição de obras de arte de grande valor e seu desbotamento deve ser retardado. Neste trabalho, os pigmentos alizarina/hectorita foram preparados nos pH 9 e 12. A hectorita foi inicialmente modificada com cetiltrimetilamônio e pectina para produzir organo-hectoritas. A influência da organofuncionalização na estabilização da alizarina foi avaliada. A difração de raios X (DRX) sugeriu a formação de estruturas esfoliadas/delaminadas após a organofuncionalização com cetiltrimetilamônio. Para hectorita e seus derivados com pectina, DRX indicou que a interação do corante se deu na superfície externa. A formação dos pigmentos híbridos foi também confirmada por espectroscopia no infravermelho. As curvas de termogravimetria confirmam a organofuncionalização das hectoritas indicando maior carga de alizarina em pH 12. Os híbridos preparados em pH 12 apresentaram mais fotoestabilidade que os preparados em pH 9. Esse comportamento provavelmente ocorreu devido à desprotonação total das moléculas de corante, que promoveu melhores interações entre as moléculas hospedes e os as matrizes hospedeiras levando a melhores fotoestabilidades.

Palavras-Chave: Hectorita. Organofuncionalização. Pigmentos. Alizarina.

ABSTRACT

The development of hybrid pigments has aroused interest in the scientific community, as they are used in the making of valuable artwork and their fading should be delayed. In this work, hectorite/alizarin pigments were prepared at pH 9 and 12. Hectorite was initially modified with cetyltrimethylammonium and pectine to produce organo-hectorites. The influence of organofunctionalization on the stabilization of alizarin was evaluated. X-ray diffraction suggested the formation of exfoliated/delaminated structures after organofunctionalization of the hectorite with cetyltrimethylammonium. For hectorite and their derivatives with pectin, XRD indicated interaction of dye on external surface. The formation of hybrid pigments was also confirmed by infrared spectroscopy. Thermogravimetry curves confirm the hectorite organofunctionalization and that the alizarin loading was higher at pH 12. The hybrids prepared at pH 12 showed more stability than ones prepared at pH 9. This behavior was probably due to the total deprotonation of dye molecules, which promoted better interactions between the hosts and guests, leading to better photostabilities.

Keywords: Hectorite. Organofunctionalization. Pigments. Alizarin.

1 INTRODUÇÃO

A arte é uma forma de linguagem universal que conecta cultura, tempo e pessoas em suas várias formas. A pintura era a forma de arte escolhida/desenvolvida pelos homens primitivos como testemunho da vida cotidiana, e desde então a humanidade usou essa expressão para refletir importantes valores artísticos e históricos que podem fornecer pistas para a compreensão da cultura antiga (CHAZINE, 2000; ROSETI et al., 2017; PECCHIONI et al., 2019).

Ao longo dos séculos, os corantes orgânicos foram amplamente aplicados como fonte de cores. Vindo de fontes naturais, como animais e plantas, bem como de fontes sintéticas após o surgimento da moderna química industrial no século XIX, sabe-se que o corante orgânico existe em uma ampla gama de tipos que podem ser classificados por sua estrutura, cores e/ou forma de anexo. A antraquinona é uma classe de corantes polifenólicos de ocorrência natural que tem sido comumente usada em obras de arte. Possui a alizarina (1,2-diidroxiantraquinona, abreviada como ALZ), sendo o corante representativo mais importante um dos principais componentes que ocorrem em *Rubia tinctorum* L. A alizarina foi identificada na Idade do Bronze, em vestimentas têxteis e em pinturas mostrando seu emprego representativo através dos tempos (SZOSTEK et al., 2003; LOPES; QUADRI; QUADRI, 2007; WAGNER et al., 2014; AHMED et al., 2017).

Infelizmente, os corantes orgânicos apresentam pouca estabilidade térmica e fotoestabilidade e ao longo dos anos as técnicas de pintura foram aprimoradas, agregando valor a essa forma de arte, e o aprimoramento da estabilidade do corante tem sido um grande desafio que interessa a artistas, arqueólogos e cientistas. Uma possibilidade é preparar pigmentos híbridos orgânicos-inorgânicos onde uma forte interação entre cromóforos

orgânicos e matrizes inorgânicas visa obter pigmentos estáveis (FERNÁNDEZ-GARCÍA; PÉREZ-GÁLVEZ, 2017; FABJAN et al., 2018; ZENG et al., 2018).

Nesta perspectiva, com avanços científicos, especialmente na engenharia de materiais, o desenvolvimento de pigmentos híbridos tem despertado interesse na comunidade científica (TANG; FENG; LI, 2011; DE VIGUERIE et al., 2017; TAGUCHI et al., 2018; GUILLERMIN et al., 2019; MARZEC et al., 2019; MOUJAHID et al., 2019; ZHUANG et al., 2019a). As argilas, em particular, têm sido amplamente exploradas neste campo científico, devido à sua natureza abundante, baixo custo de aquisição e potencial diversificado de uso, devido à facilidade com que esses materiais são quimicamente modificados (COELHO et al., 2008; BRITO et al., 2018; LOPES et al., 2019; QUEIROGA et al., 2019). Os cátions presentes na superfície da argila (Na^+ , K^+ e Ca^{2+}) podem ser substituídos por cátions orgânicos através da troca iônica e a superfície da argila se torna organofílica (YUE et al., 2011).

O uso de argilas para o preparo de pigmentos híbridos orgânico-inorgânicos, a fim de melhorar a estabilidade, tem sido cada vez mais relatado na literatura (SILVA et al., 2018; CHEN et al., 2019; ZHUANG et al., 2019b). Em particular, as argilas esmectitas, que constituem uma família de óxidos em camadas com estruturas de rede de camada 2: 1 (TRIGUEIRO et al., 2018). Alumínio, ferro, magnésio e, às vezes, lítio ocupam os sítios octaédricos, enquanto o silício e, em parte, o alumínio, ocupam os locais tetraédricos. Vários cátions, mas especialmente Na^+ e Ca^{2+} , podem ocupar posições interlamelares (SÁNCHEZ; SALAGRE; CESTEROS, 2013).

A hectorita ($\text{Na}_{0,7}[\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) é uma argila sintética composta de camadas empilhadas, com cerca de 0,96 nm de espessura (ZHANG et al., 2019), amplamente utilizada em processos de adsorção de corantes (XIA et al., 2011; MA et al., 2012, 2016;

PAWAR et al., 2018a). Além disso, sua modificação pode melhorar suas características para diferentes campos de aplicação (BASKARALINGAM et al., 2007; ZHANG et al., 2019).

O uso de surfactantes de sal quaternário de amônio, como o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB), para a modificação de argila são amplamente utilizados. Em geral, esses compostos incorporam cadeias alifáticas curtas e grupos benzila nos grupos de argilas, melhorando suas propriedades existentes (ÖZCAN et al., 2007; MONTEIRO et al., 2018; SHEN; YU; WANG, 2019).

Além disso, a pectina (PEC) tem sido utilizada devido à sua capacidade de formar géis, natureza não tóxica e seu baixo custo (VEISI et al., 2019). É um heteropolissacarídeo de ácido α -galacturônico com um número variável de grupos ésteres metílicos solúveis em água, extraídos das paredes celulares das plantas (MARAN et al., 2013; LIEW; CHIN; YUSOF, 2014).

Este trabalho tem como objetivo utilizar Hectorita como suporte inorgânico para o desenvolvimento de pigmento híbrido, por meio da modificação química de sua estrutura com os agentes orgânicos CTAB e PEC, para posterior reação com o corante alizarina, a fim de desenvolver um pigmento quimicamente fotoestável.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS

Ácido fluorídrico, acetato de sódio, acetato de magnésio, acetato de lítio, sílica, brometo de cetiltrimetilamônio, nitrato de prata, hidróxido de sódio, pectina, alizarina e água deionizada. Todos os produtos químicos aplicados neste trabalho foram adquiridos da Aldrich ou da Sigma-Aldrich de grau analítico e utilizados sem qualquer purificação prévia.

2.2 SÍNTESE DE HECTORITA (HEC)

Para a síntese da hectorita de sódio, os reagentes foram misturados na seguinte ordem, de acordo com a seguinte fórmula teórica: $\text{Na}_{0,3}[\text{Si}_4\text{Mg}_{2,7}\text{Li}_{0,3}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$: água desionizada, ácido fluorídrico, acetato de sódio, acetato de magnésio, acetato de lítio e sílica. Os hidrogéis foram envelhecidos sob agitação à temperatura ambiente por 2 h e depois foram autoclavados para reação a 220 °C por 72 h. Os produtos foram lavados com água destilada e centrifugados. Os sólidos foram então secos a 50 °C por 24 h.

2.3 SÍNTESE ORGANO-HECTORITA

2.3.1 Brometo de cetiltrimetilamônio (CTA_Hec)

A síntese de hectorita organofuncionalizada com CTAB foi realizada adicionando 2,0 g de hectorita em 100 mL de solução de surfactante ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e mantidos sob agitação a 50 °C. Três banhos sucessivos foram conduzidos sob agitação, 4 h, 4 h e 16 h. Após o banho

final de 16 h, o sólido foi separado por centrifugação e lavado várias vezes com água destilada a 50 °C até que nenhum íon brometo pudesse ser detectado por uma solução aquosa de AgNO₃, e então seco em estufa a 50 °C por 24 h. O material obtido é chamado CTA_Hec.

2.3.1 Pectina (PEC_Hec)

Para modificação de hectorita com pectina, 2,0 g de Hec foi disperso em 100,0 mL de solução de pectina (4,0 mg L⁻¹) foi agitado por 16 h, então o material foi centrifugado, lavado e seco em estufa a 50 °C por 24 h . O material obtido é chamado PEC_Hec.

2.4 SÍNTESE DE PIGMENTOS HÍBRIDOS

Os materiais (Hec, CTA_Hec e PEC_Hec) foram carregados com alizarina (ALZ) considerando os diferentes valores de pKa, para alizarina são estabelecidos dois valores (6,6-7,5 e 12,4-13,5) (CLARO et al., 2008; TRIGUEIRO et al., 2018). Para cada amostra, 1,0 g de cada material foram adicionados a 100,0 mL de solução de alizarina (0,2 g L⁻¹) e foram deixados sob agitação por 4 h. As amostras foram então centrifugadas e secas a 50 °C por 24 h.

2.5 CARACTERIZAÇÃO

2.5.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X foi registrada usando o difratômetro de raios X D8 Advance Bruker-AXS Powder com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Os padrões de DRX foram realizados entre $5\text{-}70^\circ$ (2θ) com taxa de varredura de $0,05 \text{ graus min}^{-1}$ para amostras em pó e $1\text{-}10^\circ$ (2θ) com taxa de varredura de $0,05 \text{ graus min}^{-1}$ para amostras preparadas pelo método do depósito de argila na lâmina de vidro, cujas dispersões de argilas de $60,0 \text{ mg}$ em $1,0 \text{ mL}$ de água foram depositadas gota a gota em uma lâmina de vidro para obter camada de $9\text{-}10 \text{ mg cm}^{-2}$ que secaram a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. A lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$) foi usada para calcular o espaçamento d (001).

2.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises foram realizadas em um espectrômetro Agilent Cary 630 FTIR usando um módulo de transmissão Agilent com resolução espectral $> 2 \text{ cm}^{-1}$ e 32 varreduras. As amostras sólidas foram preparadas pelo método de pellet KBr prensado e os espectros foram adquiridos pelo Microlab FTIR Software (Agilent Technologies) entre 4000 e 650 cm^{-1} .

2.5.3 Análises térmica (TG/DTG)

As análises termogravimétricas foram realizadas usando um analisador TA Instrument SDT Q600. A taxa de aquecimento foi de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de ar seco de $10,0 \text{ mL min}^{-1}$ e usando cadinho de alumina.

2.5.4 Envelhecimento induzido pela luz

Os efeitos do envelhecimento foram simulados pela exposição de pigmentos sólidos à irradiação da luz branca por 192 h, usando uma lâmpada LED para fornecer 100 Klx de intensidade de iluminação, onde esse tempo é equivalente a aproximadamente 30 anos de exposição em um museu.

A espectrofotocolorimetria foi realizada utilizando um dispositivo Ocean Optics Halogen e Deuterium Light Source HL-2000-FHSA como feixe de luz incidente e detector ocean optics USB4000 para aquisição. A fibra de vidro QP400-1-UV-VIS da Ocean Optics foi usada para conectar esses dispositivos. Para cada aquisição, uma média de 100 varreduras foram úteis para obter o sinal ideal. A faixa do comprimento de onda da refletância foi ajustada de 400 a 950 nm e as medições são feitas em amostras prensadas em função das coordenadas L^* , a^* e b^* . As diferenças de cores entre amostras não expostas e expostas à luz foram calculadas pela equação $\sqrt{((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)}$ de acordo com a “Commission Internationale of l’Eclairage” (CIE).

2.5.5 Teste qualitativo de liberação

Uma massa de 2,0 g de cada material foi adicionado a 2,0 ml de água, que permaneceram em contato sob agitação mecânica a 2.000 RPM por 30 min, posteriormente as amostras foram centrifugadas a 13.000 RPM.

2.5.6 Teste qualitativo de hidrofobicidade

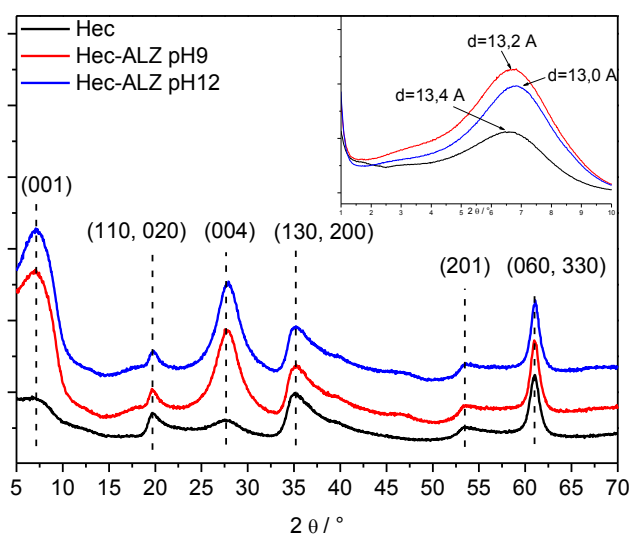
Foram preparadas pastilhas contendo 35,0 mg de cada material, posteriormente foi depositada cuidadosamente um gota de água sobre cada pastilha com o auxílio de uma pipeta.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÕES

3.1.2 Difração de Raios X (DRX)

Os resultados obtidos por difração de raios X para todos os materiais são mostrados na Figura 1A-C. O padrão de DRX para Hec sintetizado mostrou que as reflexões características correspondem a [001], [110, 020], [004], [130, 200], [201] e [060, 330] planos típicos de argila hectorita encontrados em valores de 2θ de $6,58^\circ$ ($d = 13,44 \text{ \AA}$), $19,63^\circ$ ($d = 4,59 \text{ \AA}$), $27,56^\circ$ ($d = 3,33 \text{ \AA}$), $35,18^\circ$ ($d = 2,67 \text{ \AA}$), $53,37^\circ$ ($d = 1,92 \text{ \AA}$) e $61,07^\circ$ ($d = 1,76 \text{ \AA}$), respectivamente.



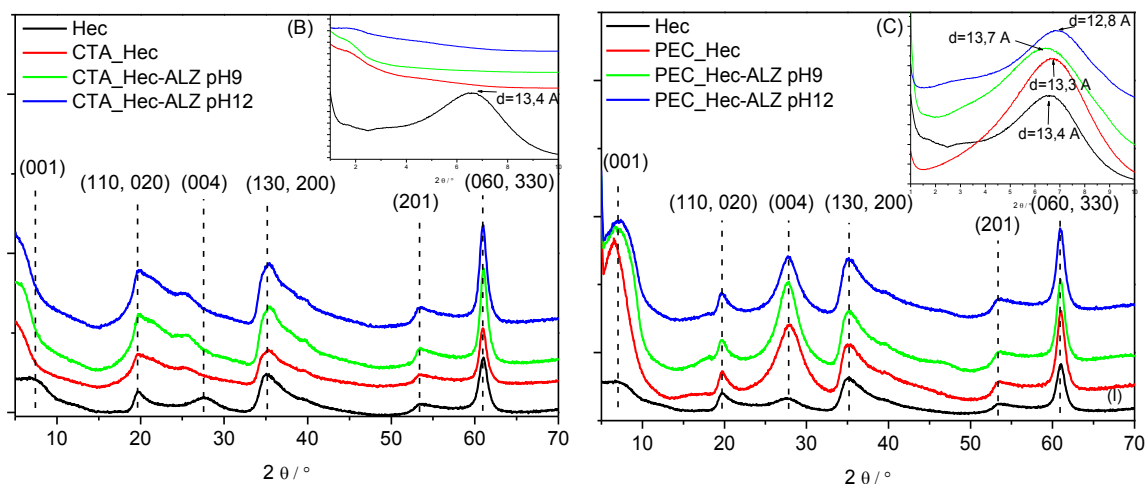


Figura 1. Padrões DRX do (A) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em Hec (B) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em CTA_Hec e (C) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em PEC_Hec, mostrado na inserção a mudança no pico d_{001} .

A Figura 1A mostra os padrões de raios X do pigmento híbrido obtido após o carregamento de ALZ em Hec. A adsorção direta de ALZ em Hec não induz mudanças significativas no d_{001} para justificar uma intercalação de corante no espaço entre camadas. Provavelmente devido à repulsão eletrostática com molécula de corante desprotonada, devido ao pH das bateladas de adsorção. No entanto, pode-se notar mudanças na definição de algumas reflexões (ex.: [001] e [004]) que indicam uma organização estrutural com aumento da agregação de placas, o que provavelmente seja devido às interações intermoleculares entre os anéis conjugados π do corante de antraquinona e os grupos hidroxila da superfícies em Hec (SÁNCHEZ; SALAGRE; CESTEROS, 2013). Comportamento semelhante é observado para o pigmento híbrido obtido após o carregamento de ALZ em PEC_Hec nos padrões de raios X representados na Figura 1C.

Os pigmentos híbridos formados após o carregamento do corante em CTA_Hec (veja na Figura 1B) mostraram um mecanismo diferente de interação que fornece diferentes mudanças na reflexão principal em comparação com a argila natural. Nesse caso, a reflexão [001] desaparece após a troca com o surfactante catiônico, indicando a provável esfoliação/delaminação das lamelas de Hec, o que deve fornecer um empilhamento desordenado das camadas de Hec (PAWAR et al., 2013; TANGARAJ et al., 2017). Após o carregamento com ALZ, nenhuma alteração significativa foi encontrada nos materiais compostos com base em CTA_Hec. A representação esquemática da possível interação na formação dos pigmentos híbridos é mostrada na Figura 2.

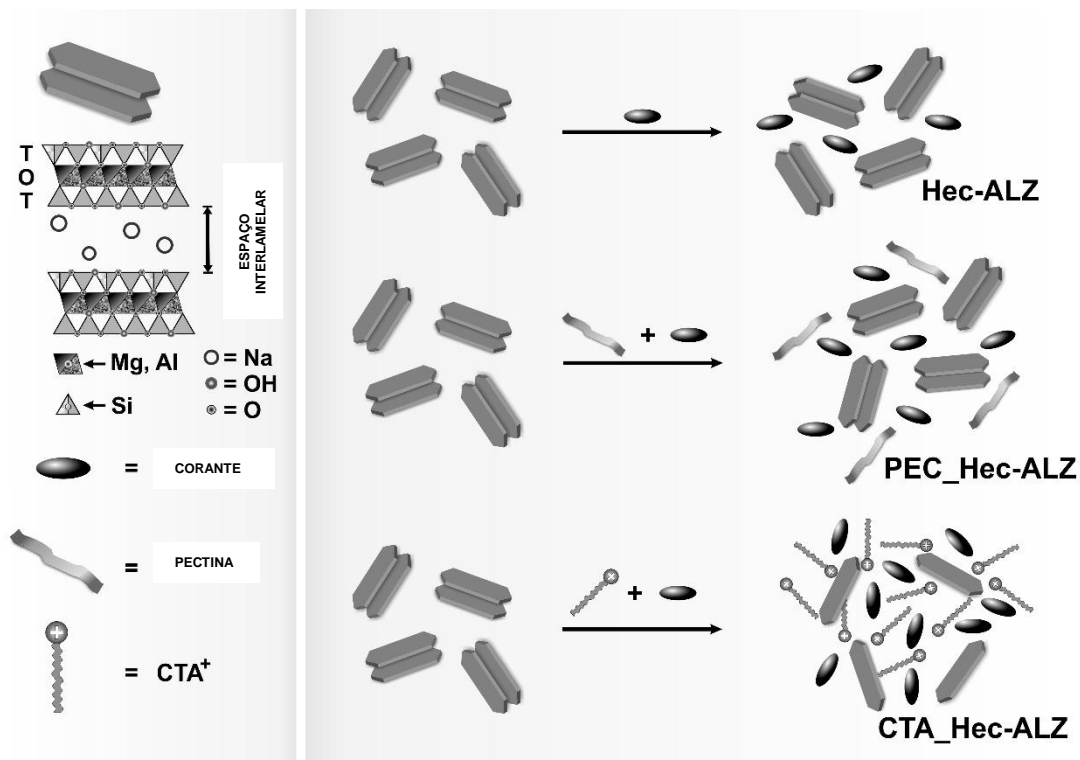


Figura 2. Representação esquemática da formação de pigmentos híbridos.

3.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho-FTIR

Os espectros de FTIR da hectorita e seus híbridos formados são mostrados na Figura 3A-C.

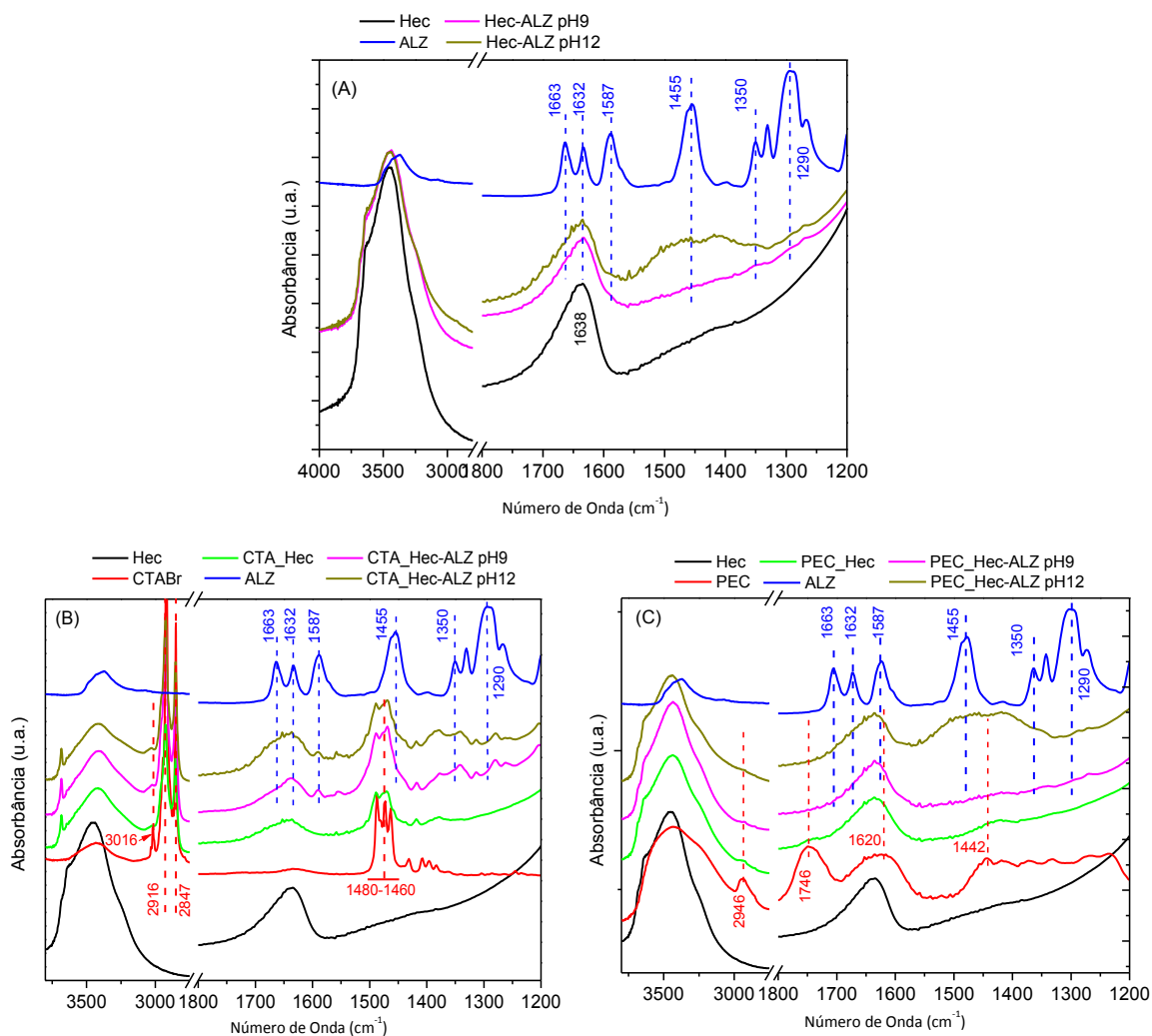


Figura 3. Espectros de FTIR de (A) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em Hec; (B) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em CTA_Hec e (C) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em PEC_Hec.

Bandas características de hectorita, Figura 3A, podem ser encontradas em cerca de $3750\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$, atribuídas à vibração de alongamento do OH estrutural (MgO-H e SiO-H) e água absorvida, a banda em 1638 cm^{-1} é atribuída aos modos de flexão de -OH na molécula de água absorvida coordenada diretamente aos cátions permutáveis da argila e a vibração de estiramento Si-O-Si é encontrada em 1020 cm^{-1} (VICENTE; SALAGRE; CESTEROS, 2010; MA et al., 2018).

As principais bandas de CTAB estão representados na Figura 3B, onde a vibração $\nu_{as} [N(CH_3)_3]$ é encontrada em 3016 cm^{-1} , a banda de absorção em 2916 cm^{-1} e 2847 cm^{-1} é atribuída aos $\nu_{as}(C-H)$ e $\nu_s(C-H)$, respectivamente, enquanto a região entre $1460-1488\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao modo de flexão dos grupos $[N(CH_3)_3]$ e (CH_2) (TANGARAJ et al., 2017; CORTEZ CAMPOS et al., 2019). Estes picos característicos foram observados nos espectros de CTA_Hec, Figura 3B, confirmando a presença de CTAB em Hec.

As bandas de absorção típicas exibidas pelos polissacarídeos foram observadas nos espectros de PEC na Figura 3C. A região entre $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ corresponde à vibração de alongamento O-H, a banda em 2946 cm^{-1} é atribuída à vibração de alongamento C-H. A banda de absorção em 1746 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento $C = O$ do éster carbonil, e os grupos carboxila não metilados são representados pela banda de absorção em torno de 1620 cm^{-1} . O sinal em 1442 cm^{-1} corresponde à vibração das ligações C-O no COOH (YANG et al., 2018; CHEIKH et al., 2019). A presença dessas bandas características nos espectros de PEC_Hec (Figura 3C) aparece como ombros em 2946 cm^{-1} e 1446 cm^{-1} .

Os espectros correspondem ao corante alizarina, mostram bandas características relacionadas aos grupos antraquinona, nas quais a vibração de alongamento do grupo $\nu (C = O)$ quinona, a vibração de alongamento do grupo $\nu (C = C)$ e a vibração de flexão aromática e do grupo $\delta (OH)$, que aparecem em 1663 cm^{-1} , 1587 cm^{-1} e 1455 cm^{-1} , respectivamente (PÉREZ et al., 2017; TRIGUEIRO et al., 2018).

Para o pigmento híbrido Hec-ALZ (Figura 3A) a banda em 1638 cm^{-1} apresentou-se mais larga devido as contribuições das bandas de ALZ de $1663-1587\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(C = O)$ e $\nu(C = C)$), bem como a presença da banda em 1455 cm^{-1} do grupo $\delta (OH)$ no híbrido a pH 12. Os pigmentos híbridos formados por CTA_Hec possuem as principais bandas de ALZ com algumas alterações, sendo que as bandas em 1663 cm^{-1} e 1632 cm^{-1} aparecem como uma única banda larga e a banda em 1290 cm^{-1} referente a vibração de $(C-O)$ desloca-se para 1285 cm^{-1} ,

talvez devido à interação entre -OH e Hec. Já nos espectros dos híbridos formados por PEC_Hec observamos discretas alterações principalmente no híbrido a pH 12, na qual temos a presença de uma banda larga entre 1559 cm^{-1} e 1330 cm^{-1} intervalo na qual encontramos vibrações referentes a grupos tanto de ALZ quanto de PEC.

3.1.4 Análises Térmicas (TG/DTG)

As curvas DTG para todas as amostras são mostradas na Figura 4. Para a amostra Hec, uma região de perda de massa foi observada em temperaturas abaixo de 100 °C , mais precisamente em $T_{\text{max}} = 56\text{ °C}$, com perda de massa em torno de 8,14%, atribuída a saída de água fisissorvida (MA et al., 2018; PAWAR et al., 2018b).

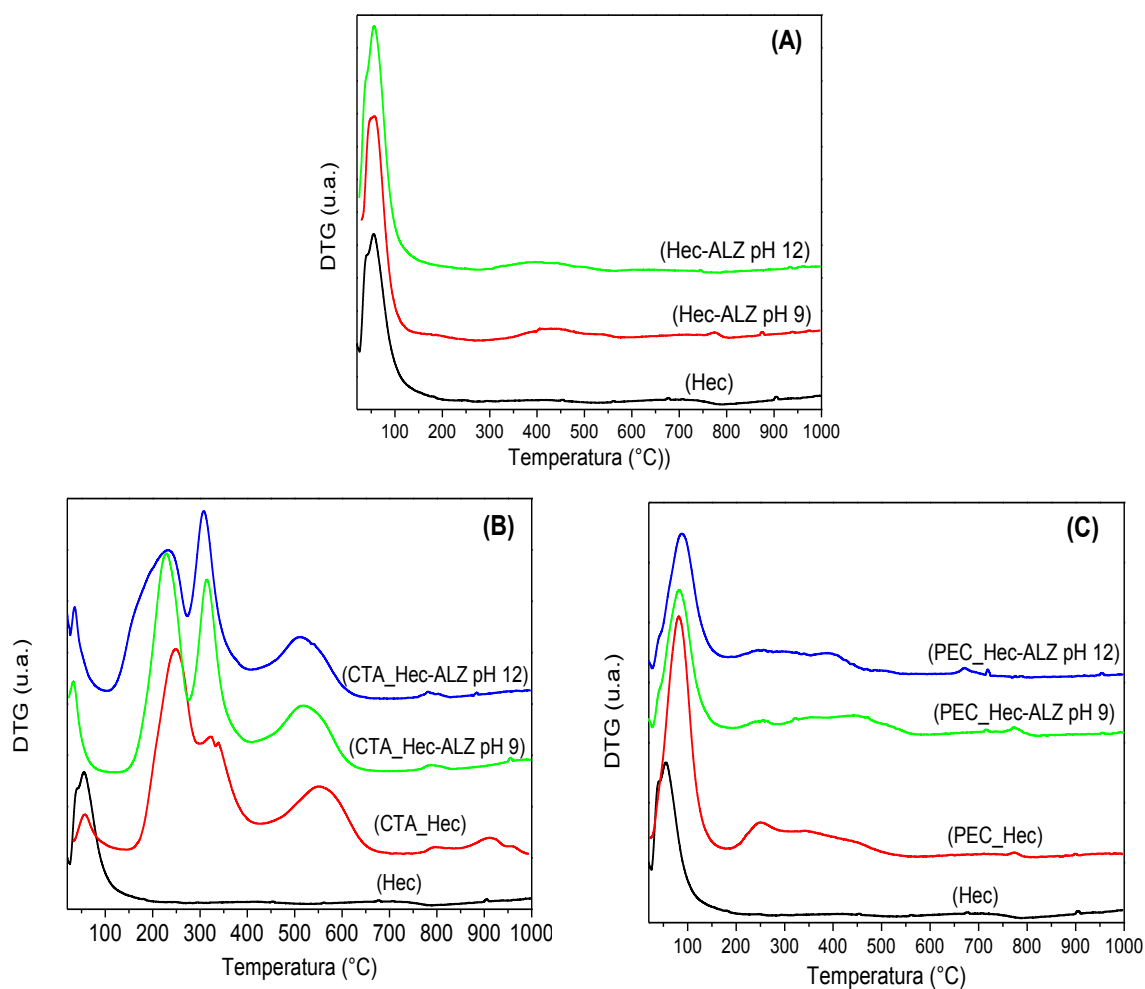


Figura 4. Curvas de termogravimetria derivadas de (A) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em Hec; (B) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em CTA_Hec e (C) pigmento híbrido obtido após o carregamento de alizarina em PEC_Hec.

As curvas DTG dos derivados Hec (Figura 4A) mostraram um segundo evento, que ocorre em uma ampla faixa de temperaturas entre 108 °C e 662 °C, com diferentes formas e/ou faixa de temperatura, dependendo da composição e quantidade de matéria orgânica. Para pigmento híbrido obtido após o carregamento de ALZ na Hec Figura 4A, o segundo evento ocorre entre 270-590 °C com $T_{max} = 434$ °C e 405 °C para Hec-ALZ pH 9 e Hec-ALZ pH 12 respectivamente, o que corresponde para perda de massa de 2,85% e 2,25% do corante de alizarina, respectivamente.

As curvas DTG de amostras preparadas com PEC (Figura 4C) apresentam uma mudança no primeiro pico de perda de massa de $T_{max} = 56$ °C para $T_{max} = 83$ °C para Hec e PEC_Hec, respectivamente, provavelmente devido à nova interação intermolecular formada com moléculas de pectina que promovem uma interação mais forte com a água fisissorvida e também aumentam sua quantidade (a perda de massa muda de 8,14% em Hec para 13,02% em PEC_Hec). Após o carregamento de ALZ, o primeiro evento não foi alterado, no entanto uma diminuição na perda de massa de 13,02% para 8,92% e 9,42% para PEC_Hec, PEC_Hec-ALZ pH 9 e PEC_Hec-ALZ pH 12, respectivamente, foi observado. O segundo evento ocorre entre 170-560 °C com perda de massa de 7,44%, 7,03% e 7,35% para PEC_Hec, PEC_Hec-ALZ pH 9 e PEC_Hec-ALZ pH 12, respectivamente. Todos os dados obtidos na análise térmica são apresentados na Tabela 1 para melhor visualização.

Tabela 1: Temperaturas e porcentagens de perda de massa em cada evento demonstrado nas curvas termogravimétricas.

Amostras	Evento	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
Hec	1	25-165	8,14
	2	–	–
Hec-ALZ pH 9	1	25-270	9,55
	2	270-590	2,25
Hec-ALZ pH 12	1	25-170	11,43
	2	243-560	2,85
PEC_Hec	1	25-170	13,02
	2	170-560	7,44
PEC_Hec-ALZ 9	1	25-192	8,92
	2	192-634	7,03
PEC_Hec-ALZ 12	1	25-180	9,42
	2	180-555	7,35
CTA_Hec	1	25-105	2,19
	2	105-690	37,00
CTA_Hec-ALZ 9	1	25-117	2,57
	2	117-670	37,40
CTA_Hec-ALZ 12	1	25-104	3,54
	2	104-670	38,15

Conforme mostrado na Figura 4B e Tabela 1, a curva DTG para pigmentos híbridos com base em CTA_Hec exibe uma redução na perda de massa abaixo de 100 °C, atribuída à água adsorvida, de 8,14% para 2,19% de Hec para CTA_Hec, indicando um aprimoramento da hidrofobicidade da superfície, como pode ser visto na Figura 5 (ANDRIANI et al., 2013). Após o carregamento do corante, o T_{max} para perda de água muda para temperaturas mais baixas a cerca de 35 °C, confirmando a fraca interação com a água fisissorvida. Nesse caso, o segundo evento associado à degradação orgânica ocorre entre 105-690 °C associado a três perdas de peso de 37,00%, 37,40% e 38,15% para CTA_Hec, CTA_Hec-ALZ pH 9 e CTA_Hec-ALZ pH 12, respectivamente, e confirmam a maior quantidade de matéria orgânica incorporada do que os outros híbridos.

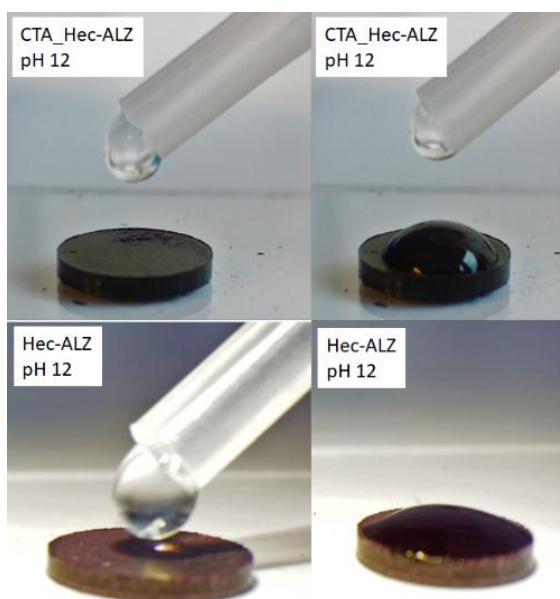


Figura 5. Teste qualitativo de hidrofobicidade para CTA_Hec-ALZ pH12 e Hec-ALZ pH12.

3.2 ENVELHECIMENTO INDUZIDO PELA LUZ

Alizarina apresenta dois valores diferentes de pK_a (6,6-7,5 e 12,4-13,5). A Figura 6 mostra as espécies de ALZ em solução em função dos diferentes pH. Em pH abaixo de 5,2,

ALZ ocorre na forma de solução amarela em função da presença de espécies na forma neutra (carga 0). Na faixa entre pH 6-10, sua forma desprotonada (Carga -1) ocorre em ânions monovalentes tornando a solução vermelha. Finalmente, ocorre na forma di-aniônica violeta (Carga -2) em valores de pH acima de 12 (TRIGUEIRO et al., 2018).

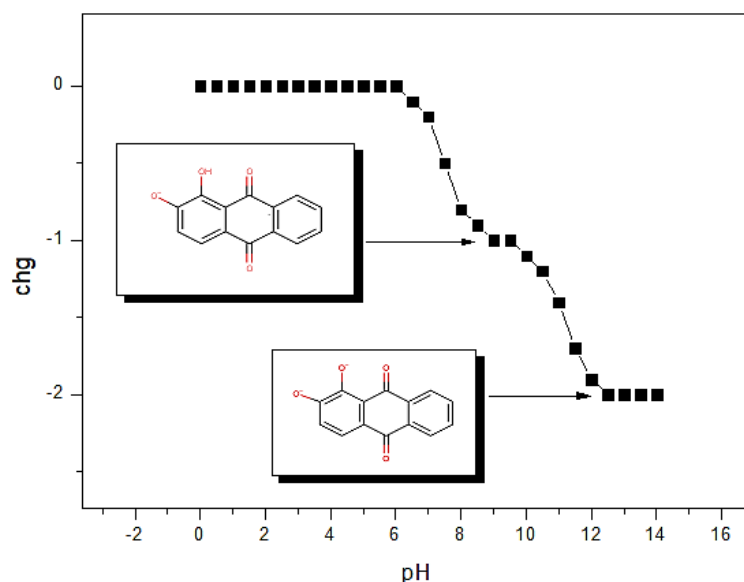


Figura 6. Diagrama de especiação de alizarina (calculado a partir do plugin de microespécie do plugin da calculadora no MarvinSketch 19.11).

As principais microespécies presentes nas soluções de pH usadas para preparar os pigmentos híbridos (pH 9 ou 12) permitem diferentes interações possíveis. Hec e PEC_Hec provavelmente possuem cargas residuais negativas devido à dissociação do polissacarídeo (Para PEC_Hec) e dos grupos OH da superfície da argila (Para Hec). Como as moléculas do corante são carregadas negativamente nos valores de pH estudados (carga -1 a pH 9 e -2 a pH 12), ocorre repulsão eletrostática entre o corante e a superfície mineral. Portanto, as interações podem ser impulsionadas por atrações fracas, como forças de Van der Waals e/ou ligações de hidrogênio. A semelhança nas respectivas cores dos pigmentos sólidos, como pode ser visto

na Figura 7A-B, também apoia as hipóteses de interações semelhantes para amostras de Hec-ALZ e PEC_Hec-ALZ.

Já as cores dos pigmentos baseados em CTA_Hec são diferentes em comparação com as cores baseadas em Hec e PEC_Hec (Figura 7A). Esse comportamento indica diferentes interações corante/organo-argila, provavelmente devido à possível atração eletrostática entre as espécies intercaladas CTA^+ e ALZ com carga negativa.

As diferentes interações intermoleculares também influenciam o comportamento da liberação do corante em água, como pode ser visto na Figura 7 (B). As altas forças de atração nos pigmentos baseados em CTA_Hec explicam a retenção do corante, enquanto a interação fracamente intermolecular para os híbridos baseados em Hec e PEC_Hec permitiu uma leve liberação do corante na água.

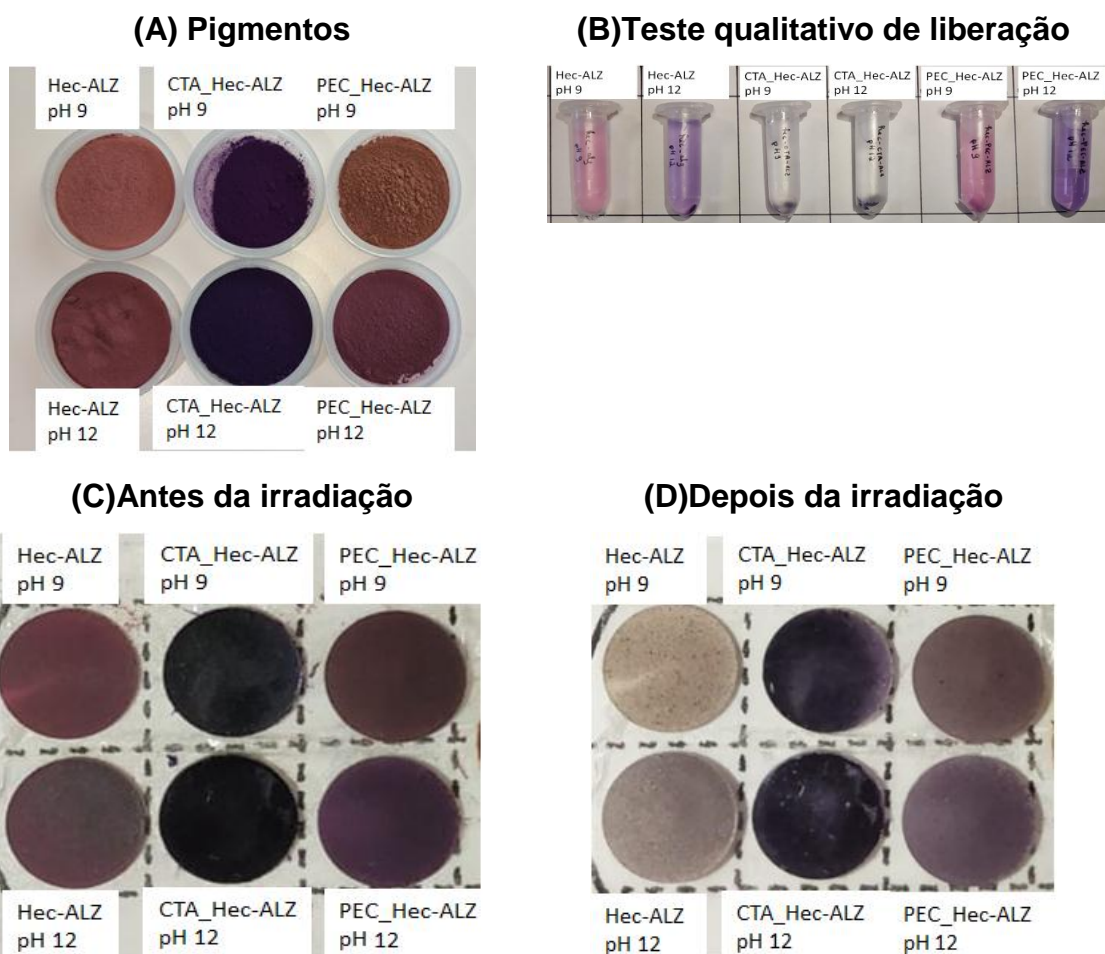


Figura 7. (A) Pigmentos obtidos em diferentes pH (B) Teste de liberação em água (C) Amostras de pigmentos sólidos antes e (D) após irradiação com LED.

Estudos demonstraram os danos irreversíveis causados a obras de arte por um longo período de exposição à luz (JO et al., 2019). Os pigmentos híbridos foram prensados em pellets e colocados sob exposição à luz durante 192 h, no qual este tempo é equivalente a aproximadamente 30 anos de exposição em um museu (Figura 7C-D).

Para melhor compreender a mudança de cor, os espectros de reflectância das amostras antes e depois da exposição (ver Figura 8), bem como a evolução das diferenças de cor durante o tempo de exposição (ver Figura 9) foram medidos para avaliar a estabilidade de cor de pigmento híbrido.

Pode-se notar que os espectros de reflectância para pigmentos baseados em Hec mostraram um deslocamento em valores mais altos de reflectância, provavelmente devido ao desbotamento do corante como observado na Figura 7. Em geral, os outros híbridos apresentam espectros semelhantes após a irradiação, sugerindo menos variação de cores e, conseqüentemente, alta resistência (TRIGUEIRO et al., 2018).

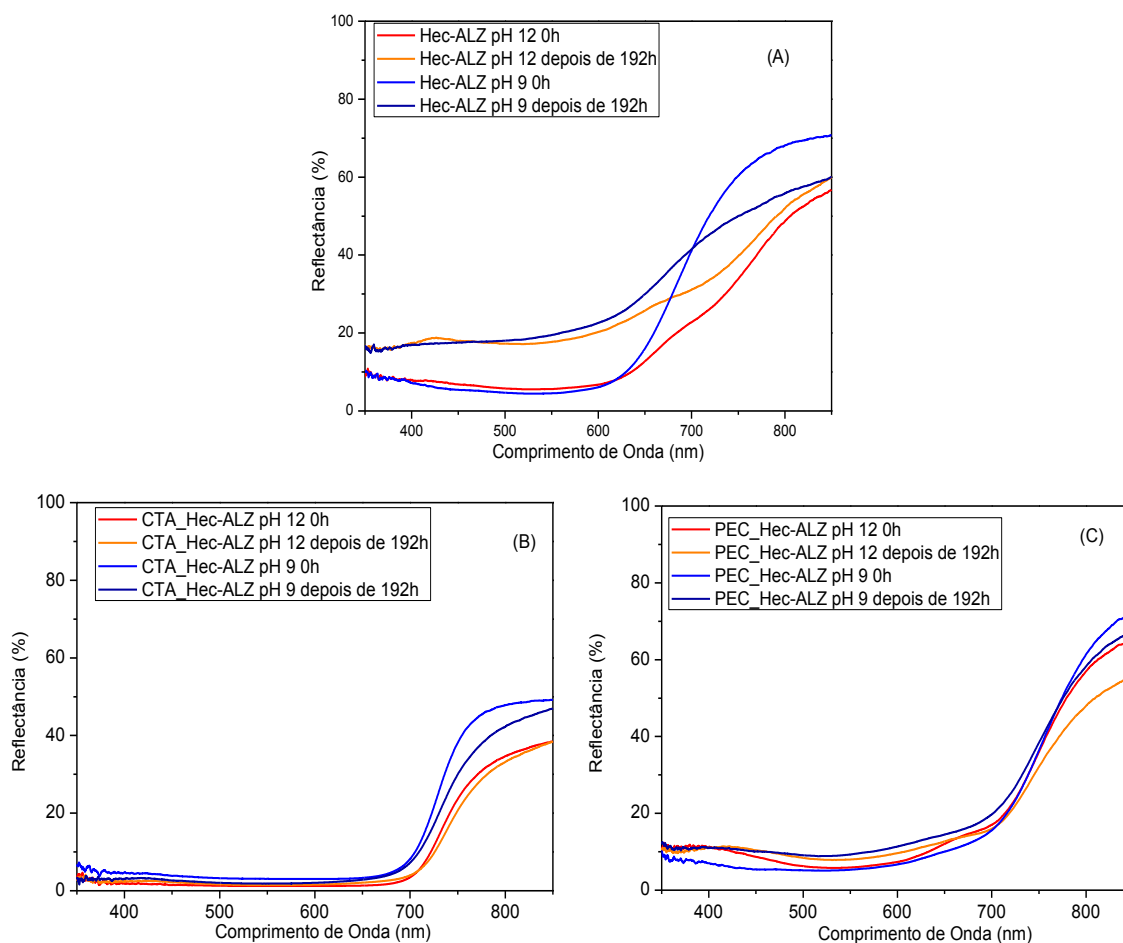


Figura 8. Espectros de reflectância de pigmentos antes e depois da exposição à luz durante 192 h para (A) híbridos Hec-ALZ (b) híbridos CTA_Hec-ALZ e híbridos (C) PEC_Hec-ALZ.

Para quantificar a mudança de cor com mais precisão, o parâmetro de croma foi medido por um espectrofotômetro sobre as escalas CIE L^* , a^* e b^* (MELVILLE, 2015). A variação do ΔE no tempo de exposição à luz é mostrada na Figura 9, cuja menor diferença de cor revela a melhor estabilidade de cor do pigmento (VODYANITSKII; SAVICHEV, 2017; CHEN et al., 2019). Os valores máximos de ΔE observados foram 24, 13 e 7 para Hec-ALZ pH 9, PEC_Hec-ALZ pH 9 e CTA_Hec -ALZ pH 9 respectivamente, e 18, 10 e 4 para Hec-ALZ pH 12, PEC_Hec-ALZ pH 12 e CTA_Hec-ALZ pH 12, respectivamente. Estes resultados sugerem alta estabilidade para híbridos baseados no CTA_Hec, provavelmente

devido à proteção do corante na camada intermediária, formando uma barreira que promove a fotodegradação. Em todos os casos, os híbridos preparados em pH 12 apresentaram valores menores de ΔE do que aqueles preparados em pH 9.

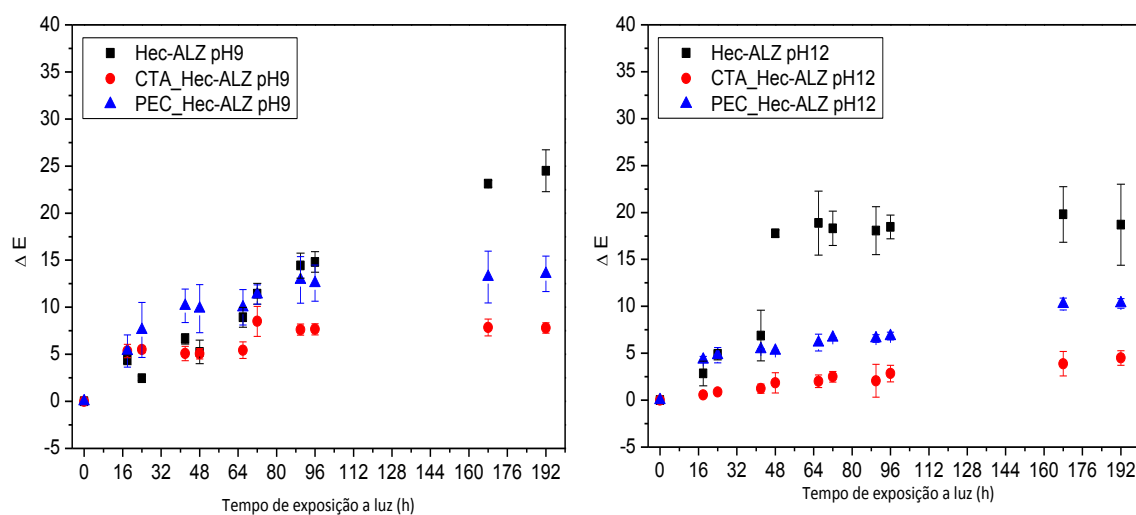


Figura 9. Diferença de cores (ΔE^*) para (a) pigmentos obtidos em pH 9 e (b) pigmentos sólidos obtidos em pH 12 expostos à luz por 192 h.

4 CONCLUSÃO

Os pigmentos híbridos foram formados por adsorção de ALZ em solução aquosa a pH 9 e 12 em Hec sintética e seus derivados orgânicos. Os pigmentos preparados exibem cores diferentes associadas às diferentes interações entre o corante e cada hospedeiro, as interações são conduzidas por forças de Van der Waals e/ou ligações de hidrogênio com silanol nas bordas de pigmentos à base de Hec ou PEC_Hec, no caso de CTA_Hec-ALZ, ocorrem forças eletrostáticas.

Os resultados de DRX, FTIR e DTG confirmam a intercalação do surfactante no espaço interlamelar da hectorita (CTA_Hec), a adsorção superficial de pectina (PEC_Hec) e suas interações com a molécula de corante ALZ.

A proteção do corante no espaço expandido entre camadas do CTA_Hec explica sua melhor estabilidade. Embora as moléculas de corante sejam mais expostas ao ataque de oxigênio nos materiais baseados em PEC_Hec, a pectina promove uma leve proteção pelas possibilidades de fazer mais interações intermoleculares, o que pode ser explicado por sítios interativos adicionais para estabilizar o pigmento.

5 REFERÊNCIAS

AHMED, H. E. et al. Identification of natural dyes in rare Coptic textile using HPLC- DAD and mass spectroscopy in museum of Faculty of Arts, Alexandria University, Egypt. **Dyes and Pigments**, v. 145, p. 486–492, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.035>>.

ANDRIANI, Y. et al. Organization of mixed dimethyldioctadecylammonium and choline modifiers on the surface of synthetic hectorite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 409, p. 72–79, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.055>>.

BASKARALINGAM, P. et al. Modified hectorites and adsorption studies of a reactive dye. **Applied Clay Science**, v. 37, n. 1–2, p. 207–214, 2007.

BRITO, D. F. et al. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7080–7090, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.006>>.

CHAZINE, J.-M. Découverte de peintures rupestres h Bornéo 1. **L'Anthropologie**, v. 104, p. 459–471, 2000.

CHEIKH, D. et al. Complex of chitosan pectin and clay as diclofenac carrier. **Applied Clay Science**, v. 172, p. 155–164, maio 2019.

CHEN, H. et al. A new method to prepare ‘Maya red’ pigment from sepiolite and Basic red 46. **Applied Clay Science**, v. 174, n. March, p. 38–46, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.023>>.

CLARO, A. et al. The use of microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments. **Talanta**, v. 74, n. 4, p. 922–929, jan. 2008.

COELHO, G. L. N. et al. Preparation and evaluation of inclusion complexes of commercial sunscreens in cyclodextrins and montmorillonites: Performance and substantivity studies. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 34, n. 5, p. 536–546, 2008.

CORTEZ CAMPOS, A. F. et al. Removal of direct yellow 12 from water using CTAB-coated core-shell bimagnetic nanoadsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 103031, mar. 2019.

DE VIGUERIE, L. et al. A 19th Century “Ideal” Oil Paint Medium: A Complex Hybrid Organic–Inorganic Gel. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 6, p. 1619–1623, 2017.

FABJAN, E. Š. et al. Diketopyrrolopyrrole pigment core@multi-layer SiO₂ shell with improved photochemical stability. **Dyes and Pigments**, v. 156, n. January, p. 108–115, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.064>>.

FERNÁNDEZ-GARCÍA, E.; PÉREZ-GÁLVEZ, A. Carotenoid:β-cyclodextrin stability is

- independent of pigment structure. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1317–1321, abr. 2017.
- GUILLERMIN, D. et al. New pigments based on carminic acid and smectites: A molecular investigation. **Dyes and Pigments**, v. 160, n. May 2018, p. 971–982, 2019.
- JO, S. et al. LED illumination-induced fading of traditional Korean pigments. **Journal of Cultural Heritage**, v. 37, p. 129–136, maio 2019.
- LIEW, S. Q.; CHIN, N. L.; YUSOF, Y. A. Extraction and Characterization of Pectin from Passion Fruit Peels. **Italian Oral Surgery**, v. 2, p. 231–236, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aaspro.2014.11.033>>.
- LOPES, J. da S. et al. Modification of kaolinite from Pará/Brazil region applied in the anionic dye photocatalytic discoloration. **Applied Clay Science**, v. 168, n. December 2018, p. 295–303, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.028>>.
- LOPES, T. J.; QUADRI, M. G. N.; QUADRI, M. B. Recovery of anthocyanins from red cabbage using sandy porous medium enriched with clay. **Applied Clay Science**, v. 37, n. 1–2, p. 97–106, 2007.
- MA, J. et al. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption by cobalt-hectorite composite. **Dyes and Pigments**, v. 93, n. 1–3, p. 1441–1446, 2012.
- MA, J. et al. Adsorption Properties of Methylene Blue on ODA-Hectorite: Equilibrium, Kinetic Studies. v. 104, n. Icmcm, p. 441–446, 2016.
- MA, J. et al. Tunable white-light emission of lanthanide(III) hybrid material based on hectorite. **Chinese Chemical Letters**, v. 29, n. 2, p. 321–324, fev. 2018.
- MARAN, J. P. et al. Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, n. 2, p. 703–709, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.052>>.
- MARZEC, A. et al. Characterization and properties of new color-tunable hybrid pigments based on layered double hydroxides (LDH) and 1,2-dihydroxyanthraquinone dye. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 70, p. 427–438, 25 fev. 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X18313364>>. Acesso em: 24 abr. 2019.
- MELVILLE, M. Soil colour : Its measurement and its designation in models of uniform colour space Soil colour : its measurement and its designation in. n. September, p. 495–512, 2015.
- MONTEIRO, M. K. S. et al. Influence of the ionic and nonionic surfactants mixture in the structure and properties of the modified bentonite clay. **Journal of Molecular Liquids**, v. 272, p. 990–998, 2018.
- MOUJAHID, E. M. et al. Dyes and Pigments New organic dye / anionic clay hybrid pigments : Preparation , optical properties and structural stability. **Dyes and Pigments**, v. 162, n. May 2018, p. 998–1004, 2019.

ÖZCAN, A. et al. Modification of bentonite with a cationic surfactant : An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 173–179, 2007.

PAWAR, R. R. et al. Template free synthesis of mesoporous hectorites: Efficient host for pH responsive drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 446, n. 1–2, p. 145–152, mar. 2013.

PAWAR, R. R. et al. Porous synthetic hectorite clay-alginate composite beads for effective adsorption of methylene blue dye from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 1315–1324, 2018a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.008>>.

PAWAR, R. R. et al. Porous synthetic hectorite clay-alginate composite beads for effective adsorption of methylene blue dye from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 1315–1324, jul. 2018b.

PECCHIONI, E. et al. Chemical and mineralogical characterization and ¹⁴C dating of white and red pigments in the rock paintings from Nyero (Uganda). **Microchemical Journal**, v. 144, n. July 2018, p. 329–338, 2019.

PÉREZ, E. et al. Hybrid pigments resulting from several guest dyes onto γ -alumina host: A spectroscopic analysis. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 172, p. 174–181, fev. 2017.

QUEIROGA, L. N. F. et al. Microwave bentonite silylation for dye removal: Influence of the solvent. **Applied Clay Science**, v. 168, n. December 2018, p. 478–487, 2019.

ROSETI, L. et al. Scaffolds for Bone Tissue Engineering: State of the art and new perspectives. **Materials Science and Engineering C**, v. 78, p. 1246–1262, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.017>>.

SÁNCHEZ, T.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y. Ultrasounds and microwave-assisted synthesis of mesoporous hectorites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 171, p. 24–34, maio 2013.

SHEN, Y.; YU, X.; WANG, Y. Facile synthesis of modified rectorite (M-REC) for effective removal of anionic dye from water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 278, p. 12–18, 2019.

SILVA, G. T. M. et al. Organic/inorganic hybrid pigments from flavylum cations and palygorskite. **Applied Clay Science**, v. 162, n. June, p. 478–486, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.002>>.

SZOSTEK, B. et al. Investigation of natural dyes occurring in historical Coptic textiles by high-performance liquid chromatography with UV – Vis and mass spectrometric detection. v. 1012, p. 179–192, 2003.

TAGUCHI, T. et al. An easy and effective method for the intercalation of hydrophobic natural dye into organo-montmorillonite for improved photostability. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 116, n. January, p. 168–173, 2018.

TANG, P.; FENG, Y.; LI, D. Dyes and Pigments Improved thermal and photostability of an anthraquinone dye by intercalation in a zinc e aluminum layered double hydroxides host. **Dyes and Pigments**, v. 90, n. 3, p. 253–258, 2011.

TANGARAJ, V. et al. Adsorption and photophysical properties of fluorescent dyes over montmorillonite and saponite modified by surfactant. **Chemosphere**, v. 184, p. 1355–1361, out. 2017.

TRIGUEIRO, P. et al. When anthraquinone dyes meet pillared montmorillonite: Stability or fading upon exposure to light? **Dyes and Pigments**, v. 159, n. June, p. 384–394, 2018.

VEISI, Z. et al. Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Responsive coatings from naturally occurring pectin polysaccharides. v. 176, n. December 2018, p. 387–393, 2019.

VICENTE, I.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y. Preparation of pure hectorite using microwaves. **Physics Procedia**, v. 8, p. 88–93, jan. 2010.

VODYANITSKII, Y. N.; SAVICHEV, A. T. The influence of organic matter on soil color using the regression equations of optical parameters in the system CIE- L*a*b*. **Annals of Agrarian Science**, v. 15, n. 3, p. 380–385, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.aasci.2017.05.023>>.

WAGNER, M. et al. Dyes of late Bronze Age textile clothes and accessories from the Yanghai archaeological site , Turfan , China : Determination of the fi bers , color analysis and dating. v. 348, p. 214–223, 2014.

XIA, C. et al. Adsorption properties of congo red from aqueous solution on modified hectorite: Kinetic and thermodynamic studies. **Desalination**, v. 265, n. 1–3, p. 81–87, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.035>>.

YANG, X. et al. Pomegranate peel pectin can be used as an effective emulsifier. **Food Hydrocolloids**, v. 85, n. May, p. 30–38, 2018.

YUE, D. et al. Removal of Neutral Red from aqueous solution by using modified hectorite. **Desalination**, v. 267, n. 1, p. 9–15, 2011.

ZENG, W. et al. One-coat epoxy coating development for the improvement of UV stability by DPP pigments. **Dyes and Pigments**, v. 151, p. 157–164, abr. 2018.

ZHANG, J. et al. Hectorite : Synthesis , modification , assembly and applications. **Applied Clay Science**, v. 177, p. 114–138, 2019.

ZHUANG, G. et al. A new durable pigment with hydrophobic surface based on natural nanotubes and indigo: Interactions and stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 552, p. 204–217, 2019a.

ZHUANG, G. et al. Dressing protective clothing: stabilizing alizarin/halloysite hybrid pigment and beyond. **Dyes and Pigments**, v. 166, n. March, p. 32–41, 2019b.

CAPÍTULO 4

Adsorção de alanina em minerais argilosos e sua possível contribuição para a origem da vida

**ADSORÇÃO DE ALANINA EM MINERAIS ARGILOSOS E SUA POSSÍVEL
CONTRIBUIÇÃO PARA A ORIGEM DA VIDA**

Fabrcia de Castro Silva^{1,2}, Edson Cavalcanti da Silva Filho²

¹ *Campus Senador Helvídio Nunes Barros, CSHNB, Universidade Federal do Piauí, Picos
64607-670, PI, Brasil;*

² *Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados-LIMAV, Universidade Federal do
Piauí, Teresina 64049-550, PI, Brasil.*

RESUMO

Estudar a formação de aminoácidos no início da Terra e sua condensação em peptídeos é um assunto extremamente importante para a química prebiótica. As argilas aparecem neste cenário como recipientes capazes de pré-concentrar aminoácidos e também podem catalisar a reação de formação de peptídeos. O objetivo do presente trabalho é investigar a adsorção de um aminoácido selecionado, a alanina, em argilas expansivas e não-expansivas e depois estudar a possível condensação peptídica após a ativação térmica. Após o processo de adsorção e ativação térmica dos materiais obtidos, os mesmos foram caracterizados por difração de raios X, análises térmicas e espectroscopia na região do infravermelho. Os resultados indicam que as argilas são capazes de adsorver o aminoácido, na superfície e/ou no espaço entre camadas. Após a ativação térmica, a interação com a argila expansiva parece ser mais atraente para promover o ambiente necessário a condensações peptídicas.

Palavras-Chave: Argilas. Alanina. Química prebiótica.

ABSTRACT

Studying the formation of amino acids in early Earth and their condensation into peptides is an extremely important subject for prebiotic chemistry. Clays appear in this scenario as containers capable of pre-concentrating amino acids and may also catalyze the peptide formation reaction. The objective of the present work is to investigate the adsorption of a selected amino acid, alanine, in expansive and non-expansive clays and then study the possible peptide condensation after thermal activation. After the adsorption process and thermal activation of the obtained materials, they were characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. The results indicate that clays are capable of pre-concentrating the alanine on their surface and / or their interlayers space. After thermal activation, interaction with expansive clay seems to be more attractive to promote the environment required for peptide condensations.

Keywords: Clays. Alanine. Prebiotic Chemistry.

1 INTRODUÇÃO

Como a vida emerge? A questão que intriga pesquisadores de diferentes áreas, sendo cientistas ou não. Com a evolução da ciência, as abordagens deste conteúdo foram alteradas da teoria da geração espontânea para o experimento de Miller, surgindo assim a Química Prebiótica (MORO; ULIAN; VALDRÈ, 2019).

Bernal (1949) foi o primeiro pesquisador a associar minerais argilosos à origem da vida. De acordo com sua hipótese, as argilas tiveram papel importante na pré-concentração de aminoácidos, pois são bons adsorventes (ZAIA, 2012; CARNEIRO et al., 2013; VILLAFANE-BARAJAS et al., 2018).

Atualmente, é conhecida a importância das membranas celulares para a existência da vida e os minerais de argila funcionavam como uma espécie de membrana celular primitiva, permitindo concentrar, confinar e proteger moléculas, criando um ambiente seguro para reações bioquímicas (YANG et al., 2013).

Esta hipótese, inovadora no meio científico, ganhou força com o passar dos anos, uma vez que os minerais argilosos têm ampla distribuição, prevalência histórica ao longo da linha do tempo dos eventos geológicos e biológicos na Terra e possui afinidade por moléculas orgânicas, desencadeando assim novas possibilidades de pesquisas, servindo de direcionamento para cientistas que se dedicam a desvendar a relação desses materiais com o surgimento de vida no nosso planeta (PONNAMPERUMA; SHIMOYAMA; FRIEBELE, 1982; ANIZELLI et al., 2016; AGUILAR-OVANDO et al., 2018; PEDREIRA-SEGADE; MICHOT; DANIEL, 2018; VILLAFANE-BARAJAS et al., 2018).

Na química prebiótica, é importante investigar rotas alternativas para reações de polimerização e a sobrevivência de moléculas em um ambiente hostil (KRANKSITHA et al., 2010). Assim, a adsorção de aminoácidos em argilas impulsiona pesquisas que visam elucidar

as interações entre eles e a matriz inorgânica, bem como os fatores que influenciam as possíveis reações que podem ocorrer quando os aminoácidos estão confinados. Esses trabalhos têm contribuído para uma melhor compreensão da origem da vida. (LAMBERT, 2008; RAMOS; HUERTAS, 2013; BU et al., 2019a; MORO; ULIAN; VALDRÈ, 2019; ZHU et al., 2019).

A caulinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ pertence à família de minerais caulim e é um dos minerais mais comuns da argila aluminossilicato. A estrutura da caulinita tem dois tipos distintos de superfície entre os planos de base (001) e os planos de aresta (110) e (010). Uma superfície tetraédrica de siloxano ($-Si - O - Si-$) constitui uma face e a outra superfície basal consiste em uma folha de gibsita octaédrica ($Al(OH)_3$). Os locais de reatividade das superfícies de caulinita são majoritariamente acionados por grupos hidroxilas localizados nos planos das bordas, cuja carga líquida depende do pH (SPENCE; KELLEHER, 2012).

Estudos que relatam adsorção de moléculas orgânicas em caulinitas têm sido amplamente relatados na literatura (IKHSAN et al., 2004; DUARTE-SILVA et al., 2014) nos quais sua importância na química prebiótica também já vem sendo investigada (JACKSON, 1971; MENG; XIA; GUO, 2007; ZHU et al., 2019).

Esmectita é outro grupo importante de minerais argilosos que provavelmente ocorreram amplamente em ambientes extremos, devido ao intemperismo de rochas vulcânicas no início da Terra. Eles são caracterizados por terem uma estrutura de camada 2:1, que consiste em uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas (BU et al., 2019b). Esses minerais têm algumas características que os tornam úteis para um amplo campo de aplicações, como capacidade de troca catiônica, reatividade superficial para adsorção e fácil delaminação na água em nano-camadas individuais.

A fórmula química ideal da esmectita hectorita é $Na_{0,3}Mg_{2,7}Li_{0,3}Si_4O_{10}(OH)_2$, na qual sua estrutura de camadas é composta por uma folha octaédrica de $MgOLi$ entre duas

folhas SiOSi tetraédricas. A polaridade das ligações Mg-O e Li-O nas folhas octaédricas da hectorita leva os átomos de oxigênio octaédricos a serem mais carregados negativamente, o que facilita interações apropriadas com o aminoácido *zwitterion* para a reação de condensação. Os grupos de amônio com carga positiva são principalmente orientados pela associação com átomos de oxigênio nas folhas octaédricas, enquanto os grupos COO de aminoácidos interagem com os grupos Si-OH livres (BUJDÁK; RODE, 1999).

Assim o objetivo do presente trabalho é analisar a interação entre alanina e minerais argilosos, por meio das diferentes caracterizações (difração de raios X, análise termogravimétrica e infravermelho), a fim de verifique se as argilas fornecem ou não meios para a formação de peptídeos.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS

Caulinita (Kao), L-alanina (Ala), amônia 28%, água desionizada, ácido fluorídrico, acetato de sódio, acetato de magnésio, acetato de magnésio, acetato de lítio, sílica, e água deionizada. Todos os produtos químicos aplicados neste trabalho foram adquiridos da Aldrich ou da Sigma-Aldrich de grau analítico e utilizados sem qualquer purificação prévia.

2.2 SÍNTESE DE HECTORITA (HecS)

Para a síntese da hectorita de sódio, os reagentes foram misturados na seguinte ordem, de acordo com a seguinte fórmula teórica: $\text{Na}_{0.3}[\text{Si}_4\text{Mg}_{2.7}\text{Li}_{0.3}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$: água desionizada, ácido fluorídrico, acetato de sódio, acetato de magnésio, acetato de magnésio, acetato de lítio e sílica. Os hidrogéis foram envelhecidos sob agitação à temperatura ambiente por 2 h e depois foram autoclavados para reação a 220°C por 72 h. As autoclaves foram resfriadas à temperatura ambiente e os produtos foram lavados cuidadosamente com água destilada e centrifugados. Os sólidos foram então secos a 50°C por 24 h.

2.3 ISOTERMAS EXPERIMENTAIS

Para obtenção da isoterma, foram utilizadas soluções de alanina na faixa de concentração de 0,05-1,25 mol/L (Tabela 1). Dessa maneira, 150,0 mg de cada argila foram colocados em contato com a solução de alanina (5,0 mL para caulinita e 15,0 ml para HecS),

em diferentes tubos e submetidos a agitação mecânica por 2h, sem controle de temperatura. Após este período os mesmos foram centrifugados e analisados. O pH da solução foi medido antes, no momento e após o contato com as argilas.

Tabela 1: Especificação da concentração de alanina utilizada.

Concentração	Amostras
0,05 mol/L	1
0,10 mol/L	2
0,15 mol/L	3
0,20 mol/L	4
0,35 mol/L	5
0,50 mol/L	6
0,65 mol/L	7
0,85 mol/L	8
1,0 mol/L	9
1,25 mol/L	10

2.4 TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS

As amostras obtidas por adsorção foram submetidas a tratamento térmico (20,0 mg) em estufa em U a diferentes temperaturas com fluxo de oxigênio de 100 mL/min, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Tratamento térmico realizado.

Amostras	Temperatura (°C)	
	Ala/HecS 1 (0.05 M)	160
Ala/HecS 2 (0.1 M)	160	270
Ala/Kao 5 (0.35 M)	-	280
Kao	-	280

2.5 CARACTERIZAÇÃO

2.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises por infravermelho foram realizadas no espectrômetro Agilent Cary 630 FTIR, com resolução espectral $> 2\text{cm}^{-1}$ e 32 varreduras. As amostras sólidas foram preparadas pelo método de pellet KBr prensado e os espectros foram adquiridos pelo Microlab FTIR Software (Agilent Technologies) entre 4000 e 400 cm^{-1} .

2.5.2 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X foi registrada usando o difratômetro de raios X D8 Advance Bruker-AXS Powder com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405\text{ \AA}$). Os padrões de DRX foram realizados entre $5-70^\circ$ (2θ) com taxa de varredura de $0,05\text{ graus. min}^{-1}$.

2.5.3 Análise térmica (TG/DTG)

As análises termogravimétricas foram realizadas usando um analisador TA Instrument SDT Q600. A taxa de aquecimento foi de $5\text{ }^\circ\text{C.min}$ de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de ar seco de 100 mL min^{-1} , e usando panela de alumina.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ALANINA EM CAULINITA

O processo de adsorção foi seguido pela medição do pH das soluções de alanina antes do contato, imediatamente após o contato e após 2 horas de contato antes da separação dos sólidos. Como mostrado na Figura 1, o valor do pH não apresenta muita variação, exceto nas soluções mais diluídas em que é observado um discreto desvio ácido. Em concentrações mais altas, tem o valor constante de 6,2 influenciado pelo tampão de alanina.

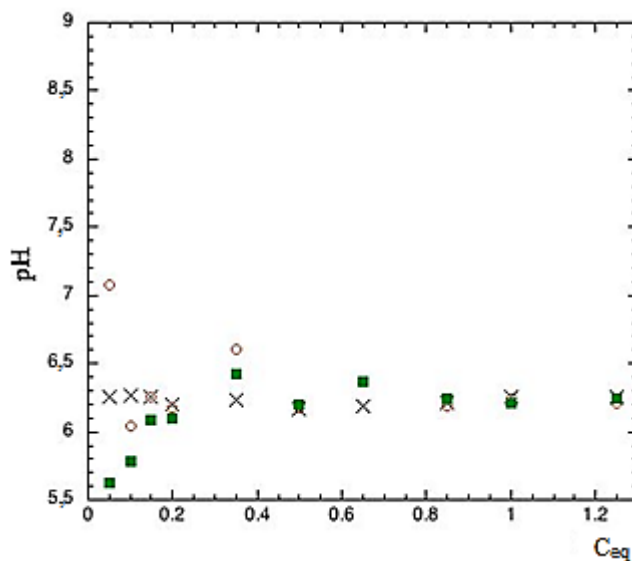


Figura 1. Evolução do pH após contato das soluções de Ala com caulinita, em função da concentração inicial de [Ala] em que (x) antes do contato; (o) imediatamente o contato e (■) após o contato.

Na Figura 2 são apresentados os resultados de DTG e DSC da caulinita. A caulinita bruta não apresenta evento de perda massa significativo antes de 300 °C. Em

particular, ela não retém água fisissorvida. Em temperaturas mais altas, apresenta uma única perda de massa endotérmica, atingindo um pico a 490 °C correspondente à transformação em metacaulim (LAMBERT, 1989), com uma perda de massa de 14,5 a 14,9%. Finalmente, a 985 °C, a transformação em mulita é mostrada por um sinal exotérmico agudo de DSC sem perda de massa.

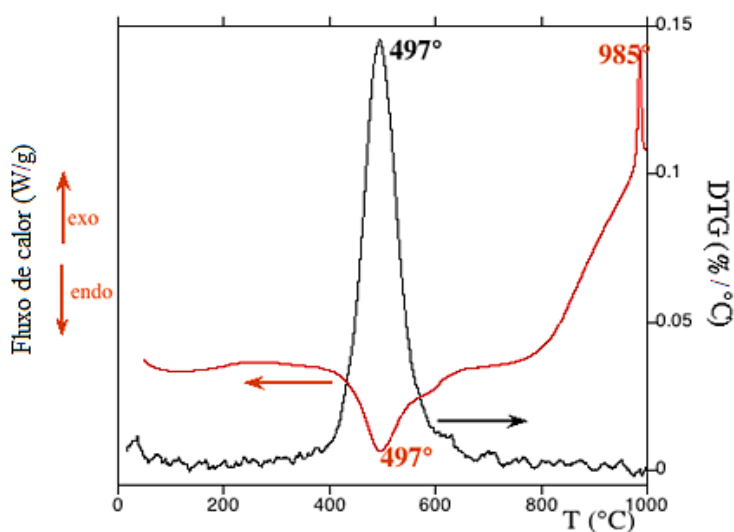


Figura 2. Análise térmica da caulinita (DTG/DSC).

O evento de transição da caulinita para metacaulinita permanece inalterado nas amostras de Ala/Kao (Figura 3). As amostras após adsorção da alanina também apresentam um evento adicional de perda de massa endotérmica na região de 175-265 °C, cuja intensidade aumenta com o aumento da concentração da solução de alanina que entrou em contato com a caulinita. Toda a matéria orgânica é perdida após esse evento e, portanto, pode ser usada para determinar a quantidade de alanina (ou compostos derivados da alanina) contida no sólido seco inicial.

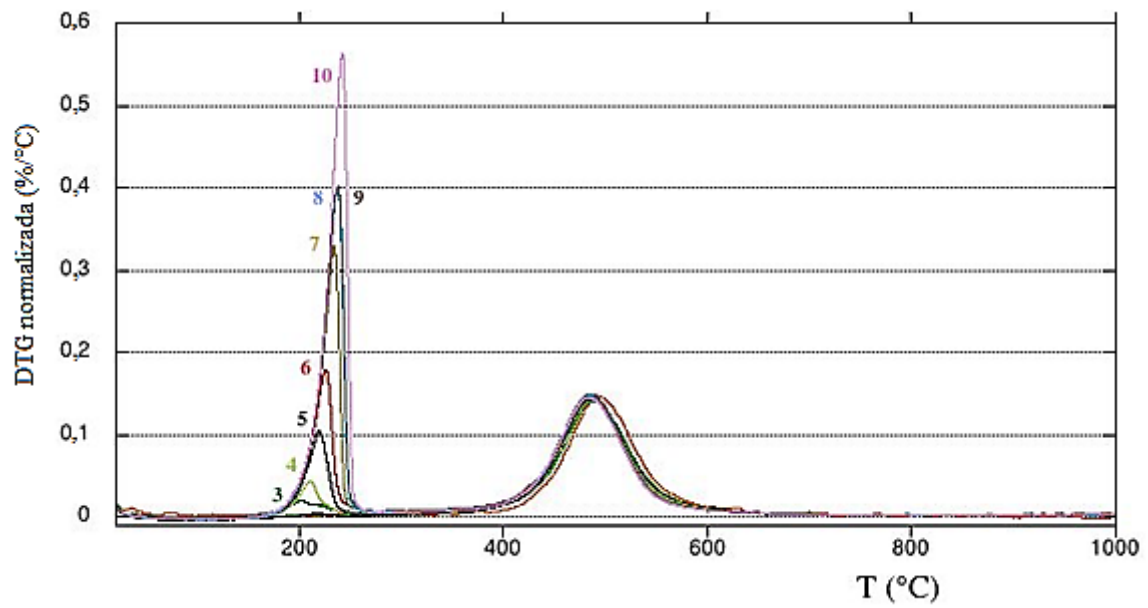


Figura 3. Curvas DTG de amostras de caulinita e Ala/Kao contendo quantidades crescentes de alanina (1 a 10).

A quantidade de alanina retida é plotada em função da concentração da solução na

Figura 4.

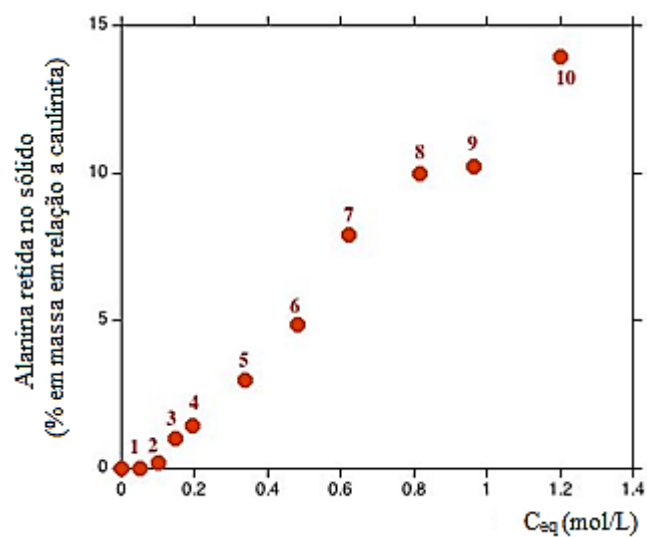


Figura 4: Quantidade de alanina (da quantificação por TG) retida em amostras sólidas de Ala/Kao em função da concentração final em solução (aumento das concentrações de 1 a 10).

Em princípio, poderia ser interpretado como uma isoterma de adsorção. Nesse caso, no entanto, e como nenhuma etapa de lavagem foi aplicada, é provável que uma pequena quantidade da solução contendo alanina tenha sido fisicamente retida pelo sólido antes da secagem, a quantidade retida é de fato linearmente proporcional à concentração inicial da solução, correspondente a cerca de 4% da quantidade total de alanina em solução; em outras palavras, a caulinita reteria fisicamente cerca de 1,3 mL de solução por grama.

A eliminação de toda a matéria orgânica em um único evento endotérmico sugere que uma simples dessorção está acontecendo. A alanina pura sublima nas mesmas condições de aquecimento, com uma taxa máxima de perda de massa em 289 °C (T_{max}). Uma ampliação do evento de eliminação da alanina nas amostras analisadas indica que o T_{max} aumenta com a quantidade de alanina presente (Figuras 5 e 6).

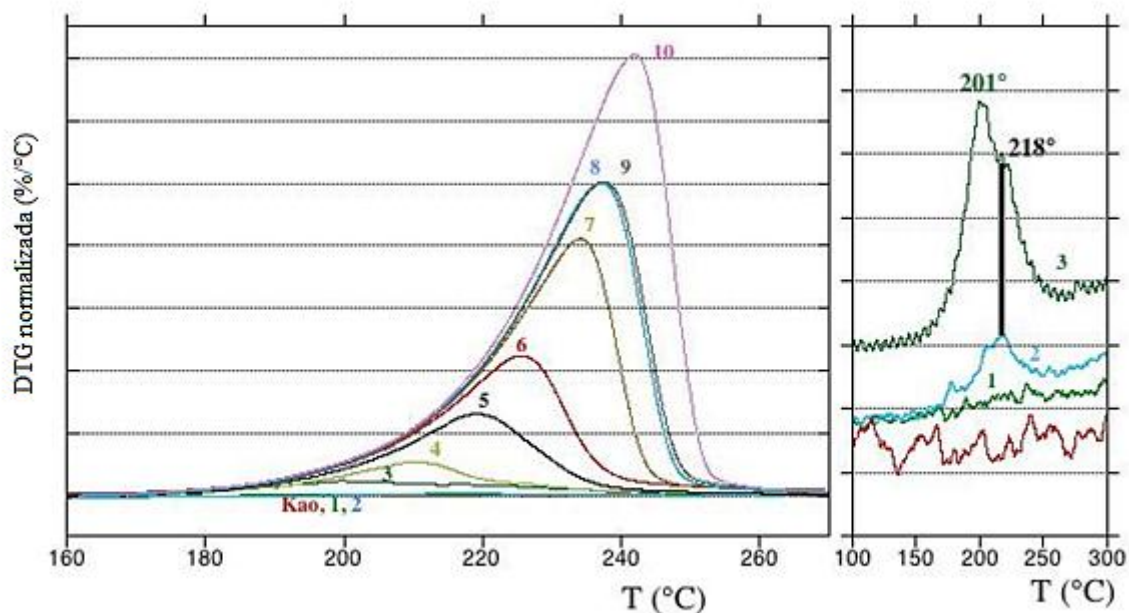


Figura 5. Curvas DTG de amostras de caulinita e Ala/Kao contendo quantidades crescentes de alanina (1 a 10), com destaque para região de eliminação da alanina.

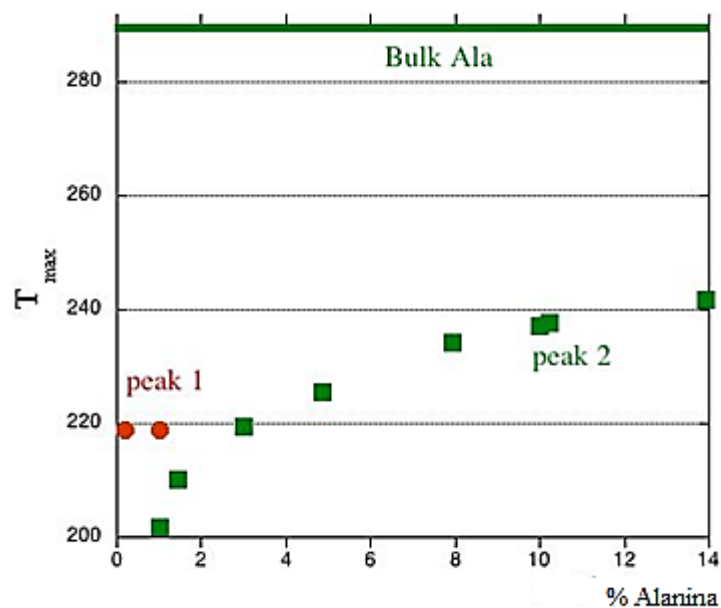


Figura 6. $T_{\text{máx}}$ dos eventos de eliminação de alanina, plotados em função da quantidade de alanina retida pelas amostras de Ala/Kao.

Estes dados e a forma geral dos eventos DTG sugerem um mecanismo de dessorção de ordem zero, provavelmente a partir de pequenas partículas de alanina precipitadas. No entanto, para as amostras com as concentrações de Ala mais baixas (amostra 2 e ombro na amostra 3, veja a Figura 5), um pequeno pico adicional é aparente a uma $T_{\text{máx}}$ de 218 °C. Se presente em amostras com maior carga, seria obscurecido pelo evento de sublimação muito mais intenso. Pensamos que isso poderia corresponder à dessorção de uma quantidade menor de moléculas de alanina (no máximo 0,3% em massa) interagindo com locais específicos da superfície da caulinita.

Os difratogramas mostrados na Figura 7 confirmam o fato de que a maior parte da alanina nas amostras sólidas não está interagindo com a caulinita. Quando a concentração de alanina é aumentada, os picos característicos da alanina recristalizada começam a aparecer em

superposição aos da caulinita que permanecem presentes. A Figura 7 mostra essa tendência para os dois picos mais intensos de L-Ala (indexados de acordo com (SHKIR et al., 2017).

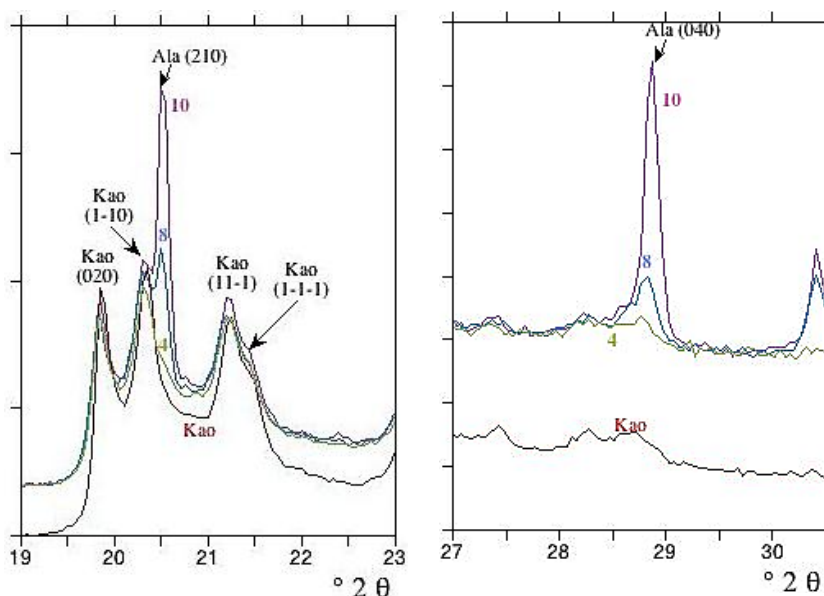


Figura 7. Difratomogramas para a caulinita e três amostras de Ala/Kao com aumento da concentração de Ala.

Picos indicativos de cristalitos de alanina recristalizada são discerníveis quando a amostra contém pelo menos 2% de Ala. Em cargas mais baixas, a alanina pode ser adsorvida na superfície da caulinita e/ou formar cristalitos muito pequenos e/ou em quantidades muito pequenas para serem evidenciados por DRX.

Os resultados de FTIR das amostras são apresentados na Figura 8. A caulinita exibe bandas bem conhecidas nas regiões de 550-1200 cm^{-1} (vibrações da rede) e 3600-3750 cm^{-1} (alongamento de OH) (CASTELLANO et al., 2010). A Figura 8A compara o espectro de uma amostra de Ala/Kao com a de caulinita. O primeiro apresenta um conjunto de bandas adicionais nítidas, mas de baixa intensidade, na região da “impressão digital”, que podem ser atribuídas às vibrações da α -L-alanina cristalina (ROSADO, DUARTE E FAUTO, 1997)

(veja inserção na parte à direita da figura). Bandas de alongamento C-H fracas também são aparentes na região de 2850-3000 cm^{-1} .

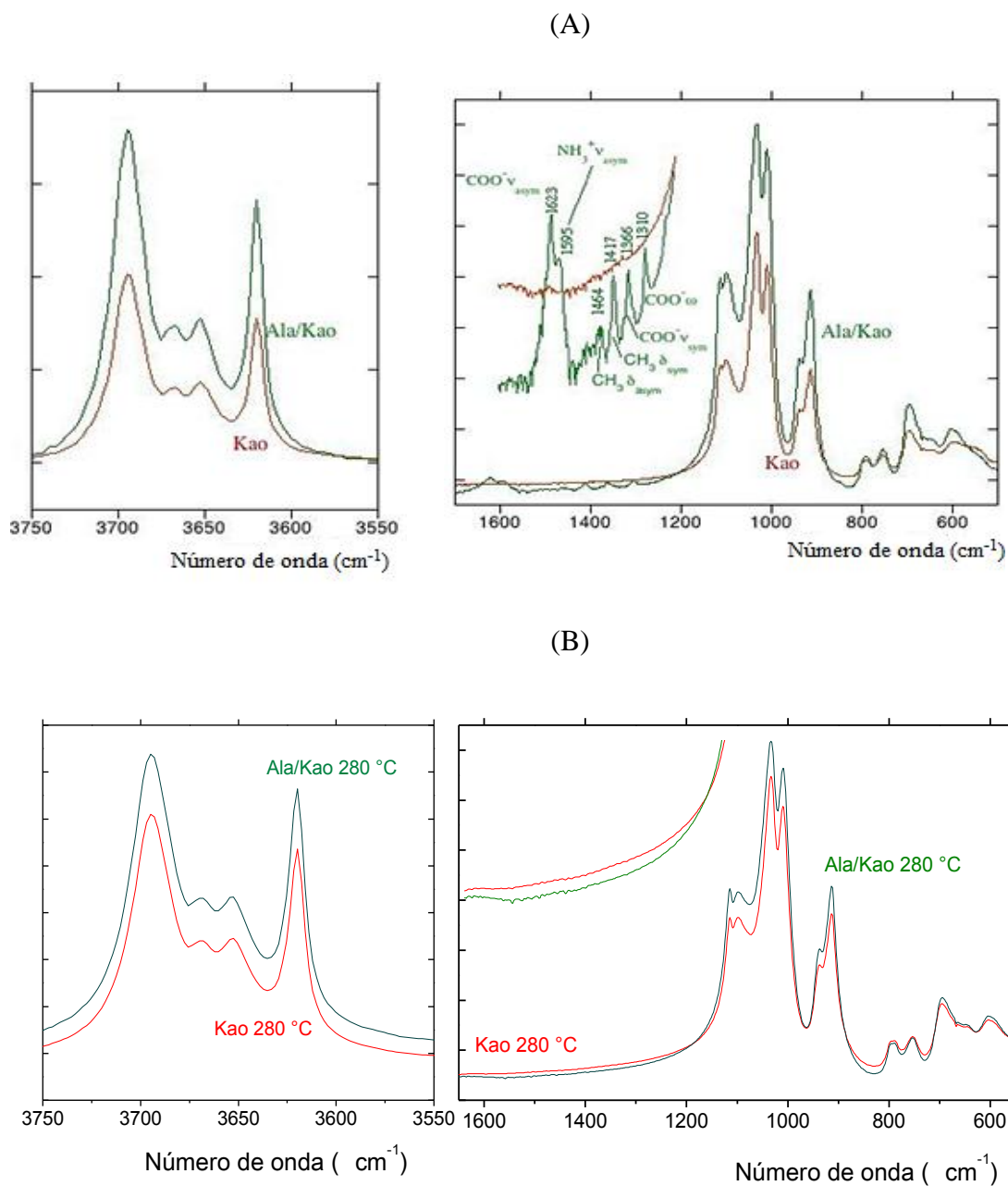


Figura 8. Espectro FTIR da amostra de Ala/Kao comparado com o da caulinita. (A) antes e (B) após tratamento térmico a 280 °C.

A Figura 8B mostra a caulinita bruta e Ala/Kao após tratamento térmico. As bandas características atribuídas às vibrações da α -L-alanina cristalina desapareceram após

aquecimento até 280 °C (Final do evento térmico 1 observado na DTG). Em comparação com sistemas similares, o sistema caulinita/serina foi estudado (WANG 2017), no entanto, antes da adsorção do aminoácido, a caulinita foi previamente modificada, a fim de expandir previamente a distância entre as lamelas da caulinita. A existência de bandas em 1599 e 1624 cm^{-1} (neste trabalho 1595 e 1623 cm^{-1}), referentes a COO^- e NH_3^+ , respectivamente, confirmou a presença de alanina na estrutura da caulinita, mas não há dados de tratamento térmico para comparação.

As atribuições para alanina e Ala/Kao sem tratamento térmico são detalhadas na Tabela 3.

Tabela 3: Número de onda (cm^{-1}) de bandas vibracionais de alanina pura e Ala/Kao. n.o. (não observado).

Atribuições	Posição na Alanina	Ala/Kao
CH δ	1235	n.o.
NH_3^+ δ_{sym}	1307	1310
COO^- ν_{sym}	1366	1366
CH_3 δ_{sym}	1408	1417
CH_3 δ_{asym}	1458	1464
NH_3^+ δ_{asym}	1523	n.o.
NH_3^+ δ_{asym}	1592	1595
COO^- ν_{asym}	1623	1623

Observamos na Tabela 3 que a maioria das bandas atribuídas a Alanina pura estão presentes na amostra de caulinita obtida por adsorção, com discretos deslocamentos, exceto

para os grupos $\text{COO}^- v_{\text{sym}}$ e $\text{COO}^- v_{\text{asym}}$, que se apresentam em mesmos valores de numero de onda, indicando que as possíveis interações fracas se dão entre os grupos positivos de Ala e a carga residual negativa das lamelas de caulinita.

3.2 ALANINA EM HECTORITA

Em contato com a hectorita, o pH das soluções de alanina são significativamente modificadas, aumentando imediatamente após o contato e apresentando outro ligeiro aumento ao fim do contato (Figura 9). Os sistemas atingiram valores de pH entre 7,3 e 8,3 a partir do 6.2 inicial. Os aumentos mais significativos são observados para as concentrações mais baixas de alanina.

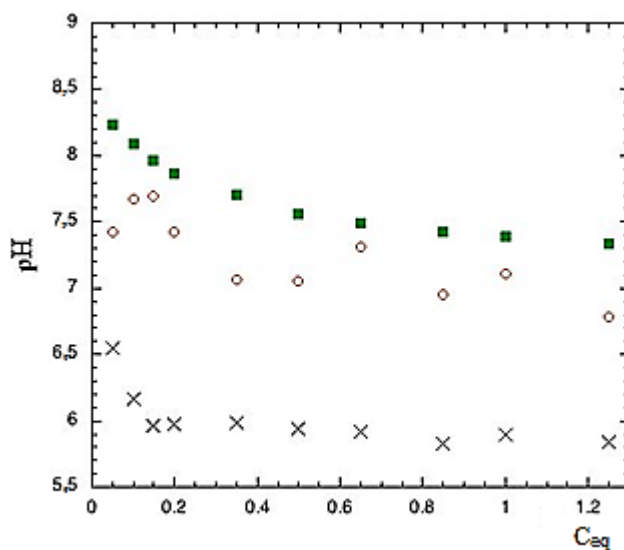


Figura 9. Evolução do pH por contato de soluções Ala com hectorita, em função da concentração inicial de [Ala] em que (x) antes do contato; (o) imediatamente o contato e (■) após o contato.

Esta forte variação corresponde a um aumento na razão base/ácido devido o par alanina/alaninato. Essas duas espécies podem ser denominadas como HAla^\pm e Ala^- , o primeiro símbolo representa o fato de que a alanina está presente como um *zwitterion*. De acordo com a conhecida equação de Henderson-Hasselbach (Eq. 1)

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{Ala}^-]}{[\text{HAla}^\pm]}\right), \text{ com pKa sendo o pKa}_2 \text{ da alanina (9,7).} \quad \text{Eq. 1.}$$

Hectorita, ao contrário da caulinita, é um trocador de cátions. Os cátions compensadores originais podem ser substituídos por cátions presentes na solução, como os íons alanínio, H_2Ala^+ . Embora sejam espécies muito minoritária nas soluções usadas, a reação de dissociação da alanina *zwitterion* (de acordo com a Eq. 2.) deve estar deslocada para a direita se a argila (notada como Hec^-) tiver uma forte afinidade por cátions de alanínio, pois este seria acoplada à reação de troca catiônica (Eq.3) para que a reação global seja como mostrado na Eq.4.



Assim, em princípio, a quantidade de Ala^- em solução seria igual à quantidade de H_2Ala^+ na troca iônica. Os valores estimados de H_2Ala^+ a partir deste princípio foram plotados em relação a concentração inicial das soluções de alanina utilizadas, como mostra a Figura 10 . O formato da curva é de fato semelhante aos observados para a troca iônica em

sistemas binários, mas as quantidades máximas permanecem um fator três vezes inferior a CTC.

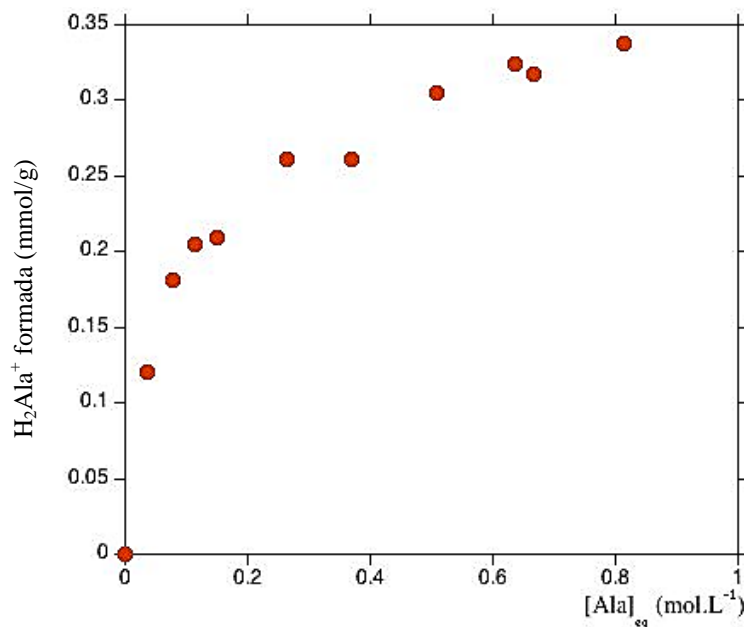


Figura 10. Quantidade de cátions de alanínio formados (da equação de Henderson-Hasselbalch) em função da concentração de alanina de equilíbrio na solução.

A partir dos resultados de DTG (Figura 11), a hectorita bruta mostra principalmente a eliminação endotérmica da água fisissorvida, incluindo a água interlamelar, atingindo o pico a 65 °C e possivelmente o início de uma degradação da estrutura da hectorita, ainda não concluída a 1000 °C.

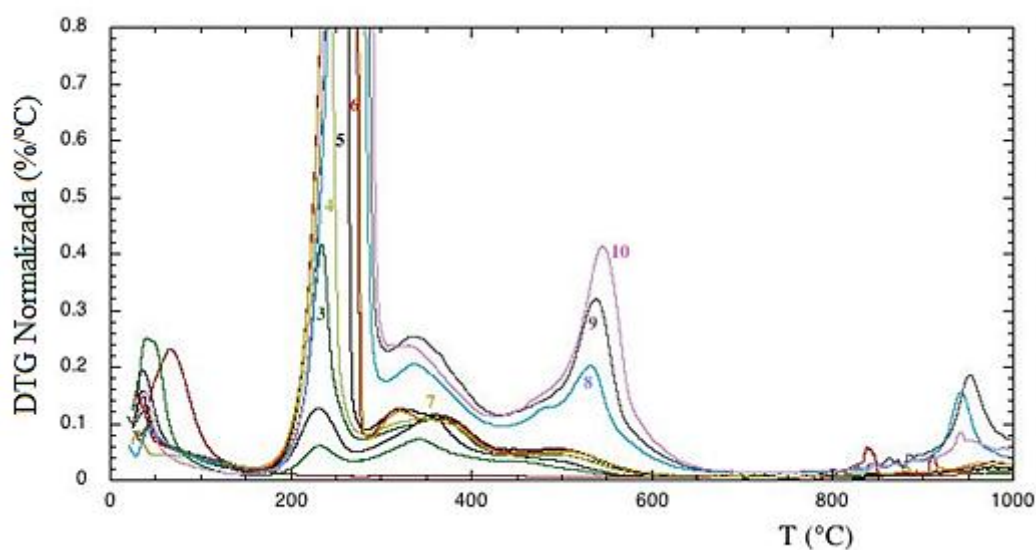


Figura 11. Traços DTG de amostras brutas de Hectorita e Ala/Hec contendo quantidades crescentes de alanina (1 a 10).

As amostras de Ala/Hec mostram picos intensos na região de 200-700 °C, indicativos da eliminação de uma grande quantidade de moléculas orgânicas, mais especificamente, três regiões podem ser identificadas, sendo o primeiro evento endotérmico entre 200 e 300 °C, presente em todas as amostras, mas que aumenta fortemente com a concentração de [Ala] na solução. O segundo evento é exotérmico com forma complexa entre 300 e 600 °C e sobreposta a este último, um evento com pico de 530-545 °C que é fortemente exotérmico e aparece apenas para as amostras com carga mais alta (evento 3). Uma tentativa de quantificação desses eventos é mostrada na Figura 12.

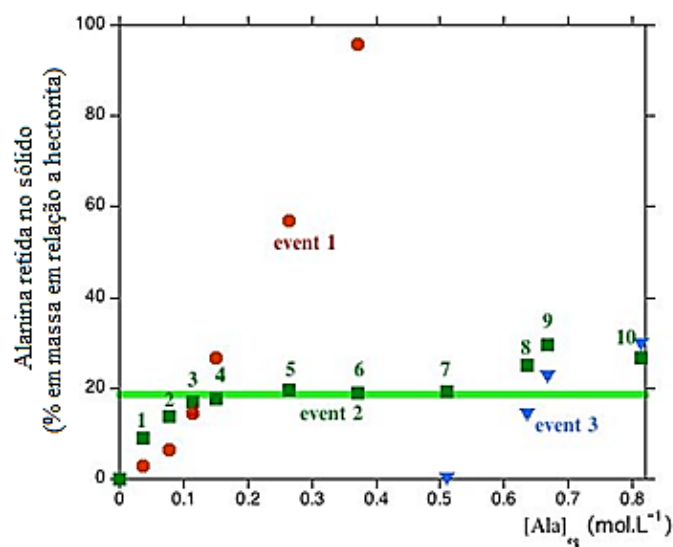


Figura 12. Quantificação dos 3 eventos TG para amostras sólidas de Ala/Hec, em função da concentração final em solução (concentrações crescentes de 1 a 10; evento 1 está fora de escala para as amostras 7 a 10).

Para concentrações iniciais de Ala superiores a 0,35 mol/L, a quantidade de alanina recristalizada retida nas amostras sólidas é superior a 100% do peso de hectorita. Parece razoável excluir essas amostras (7 a 10) de uma discussão mais aprofundada, pelo menos no contexto da química prebiótica, em que essas situações seriam altamente irrealistas.

O evento 1 é muito semelhante ao atribuído à sublimação de alanina nos sistemas Ala/Kao, exceto que quantidades muito maiores de alanina são retidas. A dependência da quantidade correspondente a este evento na concentração de alanina, no entanto, não é linear, assim, a retenção de alanina deve envolver um fenômeno mais complicado que a simples retenção física.

As quantidades correspondentes ao evento 2 seguem uma tendência diferente, com uma forma Langmuiriana, atingindo um platô para uma quantidade de alanina de 19% em relação a hectorita, ou 2,1 mmol Ala por grama de hectorita - a ser comparada com o

CTC, que é 1 mmol/g. O evento é exotérmico, o que significa que as moléculas de alanina correspondentes não são desorvidas após a ativação térmica - elas são eliminadas pela combustão (possivelmente catalítica) pelo oxigênio do fluxo de ar.

A Figura 13 mostra a intensidade dos picos de DRX que confirmam a presença de cristalitos de alanina, começando, pelo menos, a partir da amostra 2, que conteria 6,5% de alanina "cristalizada", de acordo com o TG. Eles não são discerníveis na amostra 1 (2,9% de alanina "cristalizada"). A intensidade dos picos de alanina aumenta com a mesma tendência que a do evento 1 no TG.

Os picos de hectorita permanecem visíveis em Ala/Hec, embora em escala reduzida devido às grandes quantidades de alanina nas amostras. Isso inclui o d_{001} , que é observado em 13,0 Å na hectorita bruta e em 13,8 a 14,05 Å nas amostras que contêm alanina. É difícil dizer se isso indica intercalação das moléculas orgânicas, já que mudanças nessa ordem podem muito bem ser devidas a diferentes estados de hidratação.

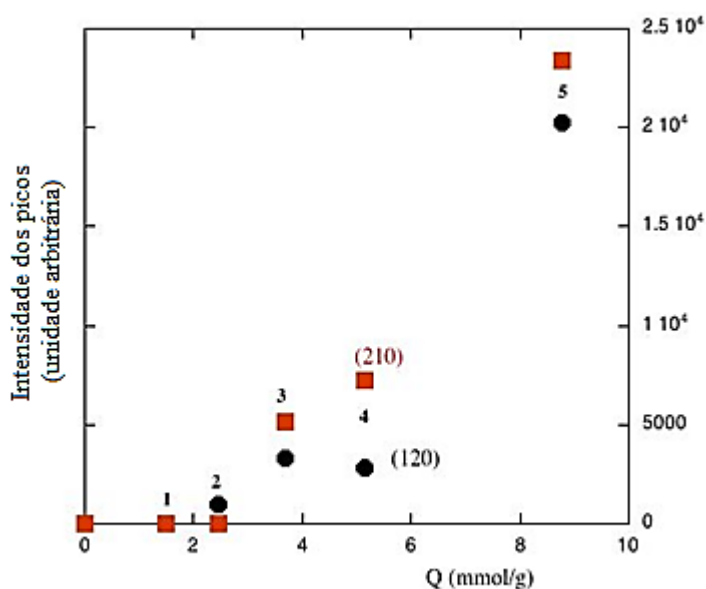


Figura 13. Intensidades de pico de DRX de amostras de Ala/Hec contendo quantidades crescentes de alanina.

Para as investigações de FTIR, as amostras com baixa carga de alanina foram priorizadas para que as informações sobre espécies de alanina adsorvida não fossem suprimidas pela de massa de alanina recristalizada. A Figura 14 apresenta os espectros de FTIR das duas amostras com o menor conteúdo de alanina. Na região das impressões digitais, a hectorita possui apenas uma pequena banda em 1639 cm^{-1} , principalmente devido ao δ_{HOH} do H_2O adsorvido.

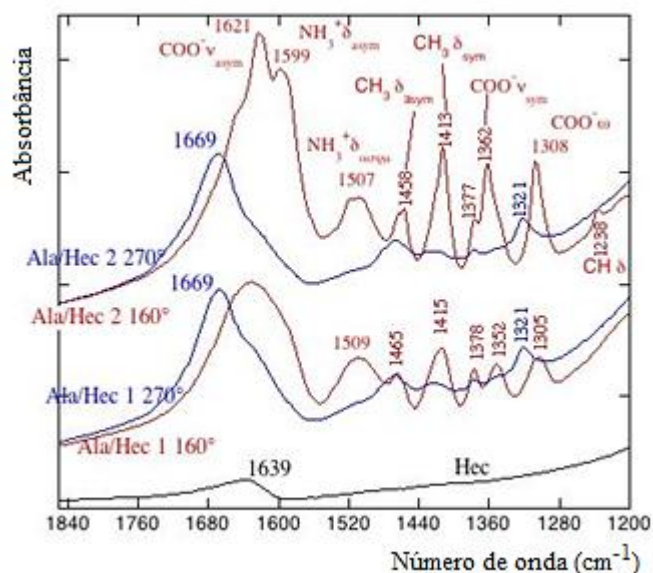


Figura 14. Espectros FTIR das amostras 1 e 2 de Ala/Hec, tratados à 160 e 270 °C, com atribuições de banda.

As amostras carregadas com alanina e aquecidas a 160 °C (uma temperatura em que a desidratação está completa, mas os eventos associados à alanina ainda não começaram) mostram uma série de novas bandas que podem ser atribuídas à alanina, principalmente na sua forma zwitteriônica, como já era o caso de Ala/Kao. A maioria deles (Tabela 4) é deslocada em no máximo alguns cm^{-1} em comparação com a alanina pura. No entanto, o $\text{NH}_3^+ \delta_{\text{asym}}$ é

deslocado para o vermelho em 12-15 cm^{-1} (banda principal na amostra 1, coexiste com o não deslocado na amostra 2), e a região $\text{COO}^- \nu_{\text{sym}}$ parece mostrar dois componentes: um próximo da posição de alanina pura e um duplete que pode resultar da divisão dessa vibração devido a uma interação do carboxilato. Assim, em cargas baixas, uma forma ligeiramente modificada do *zwitterion* parece estar presente. A modificação deve ser associada às porções COO^- e NH_3^+ , uma vez que as trocas de banda acompanhantes são maiores do que as observadas para ligações de hidrogênio, mas menores que para ligações covalentes.

Tabela 4: Número de onda (cm^{-1}) de bandas vibracionais de alanina pura e Ala/HecS. n.o. (não observado).

Atribuições	Posição na Ala (cm^{-1})	Ala/HecS (cm^{-1})
CH δ	1235	1238
$\text{NH}_3^+ \delta_{\text{sym}}$	1307	1305-1308
$\text{COO}^- \nu_{\text{sym}}$	1366	1377-1378 and 1352 1362 (amostra 2 somente)
$\text{CH}_3 \delta_{\text{sym}}$	1408	1413-1415
$\text{CH}_3 \delta_{\text{asym}}$	1458	1458-1465
$\text{NH}_3^+ \delta_{\text{asym}}$	1523	1507-1509 1518 (amostra 2 somente)
$\text{NH}_3^+ \delta_{\text{asym}}$	1592	1599
$\text{COO}^- \nu_{\text{asym}}$	1623	1621

Os espectros mostram que COO^- e NH_3^+ estão presentes, mas não a forma protonada COOH , que seria evidente por um alongamento de C=O em 1730-1750 cm^{-1} . Isso significa que a forma catiônica (íon anilínio) está ausente ou presente em pequenas quantidades.

Após o aquecimento até 270 °C (conclusão do evento térmico 1), fortes mudanças são observadas. As bandas atribuíveis ao COO⁻ e NH₃⁺ diminuem fortemente (embora possam não desaparecer completamente), enquanto as bandas CH₃ não são afetadas, e novas bandas aparecem em 1321 e 1669 cm⁻¹. Por comparação com sistemas similares em sílica (SAKHNO et al., 2019), esta última é provavelmente uma banda amida I, os grupos amida sendo formados por condensação do amônio e carboxilatos dos aminoácidos originais. Observa-se que a banda amida II esperada na região de 1500-1600 cm⁻¹ parece estar ausente, uma ocorrência que foi correlacionada com a possível formação do dímero cíclico (dicetopiperazina).

4 CONCLUSÃO

Para o sistema Ala/kao, a alanina em solução aquosa dificilmente mostra qualquer interação específica com a caulinita. As amostras sólidas separadas de tais soluções não continham quantidades significativas de alanina, provavelmente devido à retenção física de quantidades limitadas de solução pelo sólido; quando os sistemas são secos, a maior parte da alanina precipita em cristais separados da fase caulinita, que são aparentes após a caracterização por DRX e FTIR. Além disso, as soluções não são significativamente modificadas pelo contato com a caulinita, exceto por um pequeno desvio de pH nos mais diluídos. A análise dos DTGs fornece evidências de uma quantidade muito pequena de adsorção específica. Após o tratamento térmico, observou-se que a caulinita não reteve a alanina adsorvida, o que foi evidenciado pelo desaparecimento das características das bandas de FTIR.

No caso da hectorita, a mudança para o pH básico é bem explicada se houver intercalação especificamente da forma catiônica, ou seja, o aprisionamento seletivo da forma catiônica da solução muda o balanço de desproporção da *zwitterion* para a direita. A capacidade de troca catiônica da esmectita parece desempenhar um papel importante para melhor reter a alanina do que a caulinita e a forma zwitteriônica da alanina parece estar presente nos sinais de FTIR. Após o tratamento térmico, é possível observar que a hectorita não apenas retém sinais de alanina, mas também apresentam novos sinais de FTIR provavelmente associados à amida I. Essas observações associadas à ausência de sinais de amida II podem ser correlacionadas com a formação do dímero cíclico.

5 REFERENCIAS

AGUILAR-OVANDO, E. et al. Irradiation of glyceraldehyde under simulated prebiotic conditions: Study in solid and aqueous state. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 316, n. 3, p. 971–979, 2018.

ANIZELLI, P. R. et al. Adenine interaction with and adsorption on Fe-ZSM-5 zeolites: A prebiotic chemistry study using different techniques. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 493–504, 2016.

BU, H. et al. Formation of macromolecules with peptide bonds via the thermal evolution of amino acids in the presence of montmorillonite: Insight into prebiotic geochemistry on the early Earth. **Chemical Geology**, v. 510, n. February, p. 72–83, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.02.023>>.

BU, H. et al. Formation of macromolecules with peptide bonds via the thermal evolution of amino acids in the presence of montmorillonite: Insight into prebiotic geochemistry on the early Earth. **Chemical Geology**, v. 510, p. 72–83, 5 abr. 2019b. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254119300737>>. Acesso em: 10 abr. 2019.

BUJDÁK, J.; RODE, B. M. The effect of clay structure on peptide bond formation catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 144, n. 1, p. 129–136, 1999.

CARNEIRO, C. E. A. et al. Modification of montmorillonite with sodium sulfide for prebiotic chemistry studies: Characterization using spectroscopy methods and X-ray diffractometry. **Applied Clay Science**, v. 86, p. 18–22, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.016>>.

Castellano, M. et al. Bulk and surface properties of commercial kaolins. **Applied Clay Science**, 446-454, 2010.

DÉCSINÉ GOMBOS, E. et al. Laponite immobilized TiO₂ catalysts for photocatalytic degradation of phenols. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 387, p. 112045, 15 jan. 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603019304022>>. Acesso em: 8 nov. 2019.

DUARTE-SILVA, R. et al. Structural, textural and protein adsorption properties of kaolinite and surface modified kaolinite adsorbents. **Applied Clay Science**, v. 90, p. 73–80, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.027>>.

GEORGELIN, T. et al. Stabilization of ribofuranose by a mineral surface. **Carbohydrate Research**, v. 402, p. 241–244, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2014.07.018>>.

IKHSAN, J. et al. Adsorption of aspartic acid on kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, n. 1, p. 1–5, 2004.

JACKSON, T. A. Preferential polymerization and adsorption of L-optical isomers of amino acids relative to D-optical isomers on kaolinite templates. **Chemical Geology**, v. 7, n. 4, p. 295–306, 1971.

JANSSON, M. et al. Intercalation of cationic peptides within Laponite layered clay minerals in aqueous suspensions: The effect of stoichiometry and charge distance matching. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 557, p. 767–776, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.055>>.

KALRA, S. et al. Studies on the adsorption of peptides of glycine/alanine on montmorillonite clay with or without co-ordinated divalent cations. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 212, n. 1, p. 43–50, 1 jan. 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775702002881?via%3Dihub>>. Acesso em: 25 abr. 2019.

Kollára, T. Pálinkó, I., Kónya, Z., Kiricsi, I. Intercalating amino acid guests into montmorillonite host. **Journal of Molecular Structure**, v. 651–653, p. 335–340, 2003.

KRANKSITHA, L. L. E. et al. Radiation-induced reactions of amino acids adsorbed on solid surfaces. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 619, n. 1–3, p. 51–54, 2010.

LAMBERT, J. F. Adsorption and polymerization of amino acids on mineral surfaces: A review. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 38, n. 3, p. 211–242, 2008.

MENG, M.; XIA, L.; GUO, L. Adsorption and Thermal Condensation of Glycine on Kaolinite. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 23, n. 1, p. 32–36, 2007.

MORO, D.; ULIAN, G.; VALDRÈ, G. Amino acids-clay interaction at the nano-atomic scale: The l-alanine-chlorite system. **Applied Clay Science**, v. 172, p. 28–39, 1 maio 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131719300535>>. Acesso em: 25 abr. 2019.

PARBHAKAR, A., CUADROS, J., SEPHTON, M.A., DUBBIN, W., COLES, B.J. & WEISS, D.. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 307, 142–149, 2007.

PEDREIRA-SEGADE, U.; MICHOT, L. J.; DANIEL, I. Effects of salinity on the adsorption of nucleotides onto phyllosilicates. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 3, p. 1938–1952, 2018.

PONNAMPERUMA, C.; SHIMOYAMA, A.; FRIEBELE, E. Clay and the origin of life. **Origins of Life**, v. 12, n. 1, p. 9–40, mar. 1982. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF00926908>>. Acesso em: 25 abr. 2019.

ROSADO, M. T. S., DUARTE, M. L. R. S. & FAUSTO, R. Vibrational spectra (FT-IR, Raman and MI-IR) of α and β -alanine. **Journal of Molecular Structure**, 410–411, 343–348, 1997.

SAKHNO, Y. et al. One step up the ladder of prebiotic complexity: Formation of non-random linear polypeptides from binary systems of amino acids on silica. **Chemistry: A European Journal**, 25, 1275-1285, 2019.

SHKIR, M., YAHIA, I. S., AL-QAHTANI, A. M. A., GANESH, V. & ALFAIFY, S. Investigation on physical properties of L-alanine: An effect of Methylene blue dye. **Journal of Molecular Structure**. 1131, 43-50, 2017.

SPENCE, A.; KELLEHER, B. P. FT-IR spectroscopic analysis of kaolinite–microbial interactions. *Vibrational Spectroscopy*, v. 61, p. 151–155, 1 jul. 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924203112000732>>. Acesso em: 5 nov. 2019.

RAMOS, M. E.; HUERTAS, F. J. Adsorption of glycine on montmorillonite in aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 80–81, p. 10–17, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.05.007>>.

TABERNERO, A. et al. Preparation and characterization of cellulose acetate-Laponite® composite membranes produced by supercritical phase inversion. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 155, 2020.

VILLAFANE-BARAJAS, S. A. et al. Salinity Effects on the Adsorption of Nucleic Acid Compounds on Na-Montmorillonite: a Prebiotic Chemistry Experiment. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 48, n. 2, p. 181–200, 2018.

WANG, Z. et al. Formation of a kaolinite-serine intercalation compound via exchange of the pre-intercalated transition molecules in kaolinite with serine. **Applied Clay Science**, 135, 378–385, 2017.

WANG, H. et al. Stabilization of ASA-in-water emulsions by Laponite modified with alanine. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 436, 294–301, 2013.

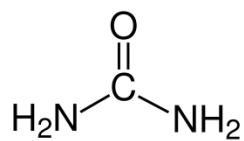
YANG, D. et al. Enhanced transcription and translation in clay hydrogel and implications for early life evolution. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1–6, 2013.

ZAIA, D. A. M. Adsorption of amino acids and nucleic acid bases onto minerals: A few suggestions for prebiotic chemistry experiments. **International Journal of Astrobiology**, v. 11, n. 4, p. 229–234, 2012.

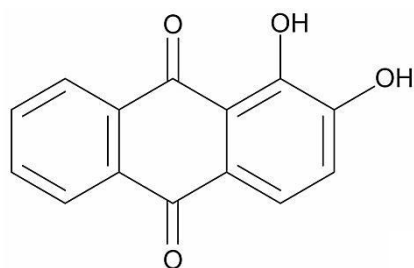
ZHANG, J. et al. Hectorite: Synthesis, modification, assembly and applications. *Applied Clay Science*, v. 177, n. April, p. 114–138, 2019.

ZHU, C. et al. Adsorption of amino acids at clay surfaces and implication for biochemical reactions: Role and impact of surface charges. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 183, n. August, p. 110458, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110458>>.

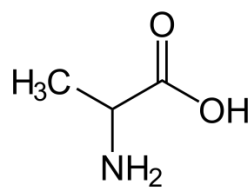
ANEXOS A – ESTRUTURA DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS



UREIA



ALIZARINA



ALANINA

ANEXO B - TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS

1 Inorganic-organic hybrid systems for controlled drug release. AUTORES: Fabrícia Castro Silva, Caio Carvalho Coêlho, Luciano Clécio Brandão Lima, Josy Anteveli Osajima and Edson Cavalcanti da Silva Filho. APRESENTADO EM: XVIII Brazilian Materials Research Society Meeting em 2019 - Balneário Camboriú – SC – Brasil.

2 Argilas como biomaterias aplicados na liberação controlada de drogas: Um estudo prospectivo. AUTORES: Silva, F.C.; Lima, L.C.B.; Silva Filho, E.C.; Nunes, L.C.C. APRESENTADO EM: 5ª Edição do Workshop de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais (5 OBI) em 2017 - Maresias - SP - Brasil.

3 Scaffolds à base de polissacarídeos e argilas para engenharia de tecidos ósseo: Um levantamento bibliográfico. AUTORES: Silva, F. C.; Lima, L. C. B.; da Silva Filho, E. C.. APRESENTADO EM: I workshop da pós-graduação em ciência e engenharia de materiais em 2017 – Teresina – Pi - Brasil.

4 Uso de montmorilonita para liberação controlada de drogas: Uma revisão. AUTORES: Simões, A. M. R.; Lima, L. C. B.; Silva Filho, E. C.; Silva, F. C.. APRESENTADO EM: I workshop da pós-graduação em ciência e engenharia de materiais em 2017 – Teresina – Pi – Brasil.

ANEXO C – ARTIGOS GERADOS A PARTIR DA TESE

CAPITULO 1: Artigo publicado

SILVA, FABRÍCIA C.; LIMA, LUCIANO C.B.; HONORIO, L. M. C.; TRIGUEIRO, P.; OSAJIMA, JOSY A.; LOBO, A. O.; SILVA FILHO, EDSON C.. Clays as Biomaterials in Controlled Drug Release: A Scientific and Technological Short Review. Biomedical Journal of Scientific & Technical Research, v. 15, p. 1-6-11242, 2019.

CAPITULO 2: Artigo Publicado

SILVA, FABRÍCIA C.; LIMA, LUCIANO C. B.; VISERAS, C.; OSAJIMA, JOSY A.; DA SILVA JÚNIOR, JARBAS M.; OLIVEIRA, RONALDO L.; BEZERRA, LEILSON R.; SILVA-FILHO, EDSON C.. Understanding Urea Encapsulation in Different Clay Minerals as a Possible System for Ruminant Nutrition. MOLECULES, v. 24, p. 3525, 2019.

CAPITULO 3: Artigo Aceito

SILVA, FABRÍCIA C.; LIMA, LUCIANO C. B.; SILVA-FILHO, EDSON C.; FONSECA, MARIA GARDÊNIA, JABER, M.. Through Ailzarín-Hectorite pigments: influence of the organofunctionalization. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.

CAPITULO 4: Artigo submetido

SILVA, FABRÍCIA C.; LIMA, LUCIANO C. B.; SILVA-FILHO, EDSON C.; FONSECA, MARIA GARDÊNIA, LAMBERT, J-F., JABER, M. A comparative study of alanine adsorption and condensation to peptides in two clay minerals. Applied Clay Science.