



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÕES DOS SILSESQUIOXANOS
DICARBOXILATOS DE CADEIA LONGA DERIVADOS DO
PRECURSOR DICATIÔNICO
BIS(3-N-PROPILTRIHIDROXISILIL)-1,4 DIAZONIABICICLO
[2,2,2] OCTANO**

TESE DE DOUTORADO

Geraldo Beyer Machado

Maio de 2014

Porto Alegre- RS

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÕES DOS SILSESQUIOXANOS
DICARBOXILATOS DE CADEIA LONGA DERIVADOS DO
PRECURSOR DICATIÔNICO
BIS(3-N-PROPILTRIHIDROXISILIL)-1,4 DIAZONIABICICLO
[2,2,2] OCTANO**

Tese de Doutorado elaborada sob a orientação da Profa. Dra. Tania Maria Haas Costa, apresentada ao Instituto de Química como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Maio de 2014

Porto Alegre-RS

DECLARAÇÃO

A presente Tese de Doutorado foi inteiramente desenvolvida pelo aluno Geraldo Beyer Machado, no período de dezembro de 2009 a abril de 2014, no Laboratório de Sólidos e Superfícies e em outros laboratórios do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob a orientação da Prof. Dra. Tania Maria Haas Costa.

A Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão examinadora

Profa. Dra. Daniela Bianchini – UFPEL.

Profa. Dra. Jadna Catafesta – UCS.

Profa. Dra. Maria do Carmo Alves – PPGQ/UFRGS.

Prof. Dr. SilvioLuiz Pereira – PPGQ/UFRGS..

DEDICATÓRIA

À minha esposa Eliane.

Aos meus familiares.

Aos meus colegas de trabalho e ao comando do CMPA.

Aos meus colegas e professores do laboratório LSS.

Aos demais colegas de curso de mestrado e doutorado

sem os quais seria mais difícil chegar a este final,

dedico estes quatro anos de trabalho

Geraldo Beyer Machado.

AGRADECIMENTOS

Aos integrantes do CMPA meus maiores incentivadores e patrocinadores desses meus anos de estudo, que puderam ver esse trabalho concluído, em especial aos professores da Secção de Ciências, Subsecção de Química, pelas palavras de carinho, conforto, compreensão e por sempre estar presente em minha vida, meu muito obrigado por tudo.

Meus agradecimentos ao Prof. Dr. Edilson V. Benvenuti que acreditou em mim e me proporcionou uma porta aberta para realizar este curso.

À minha esposa Eliane, pelo carinho, dedicação e paciência, meus irmãos(ãs), sobrinhos(as), cunhados(as), pelo apoio em todos os momentos.

À profa. Dra. Tania Maria Haas Costa, grande orientadora, por sua colaboração majoritária em minha formação profissional, na realização dessa tese e dos nossos trabalhos, obrigado pelos grandes ensinamentos, pela amizade e compreensão nos momentos difíceis.

Às Professoras Dra. Leliz T. Arenas, Dra. Viviane Dalmoro e Dra. Denise S. Azambuja, pela disposição e interesse em colaborar com este trabalho, e principalmente pela atenção e incentivo.

Aos professores(as) Doutores(as) Maria do Carmo Alves, Paulo Gonçalves, Paulo Netz, João H. Z. dos Santos, Luis E. Damas, Valter Stefani, Eduardo R. de Oliveira, Jairton Dupont e Silvio L. Pereira, do Instituto de Química da UFRGS, pelos ensinamentos que me proporcionaram quando fui aluno em suas disciplinas.

Meus agradecimentos aos técnicos, secretárias, e demais funcionários, que tem realizado seu trabalho de forma digna, permitindo que o ambiente seja agradável e produtivo. Agradecimentos especiais aos técnicos Sr. Otelo pelos difratogramas de raios X e Fabiana pelos espectros no infra vermelho.

Obrigado a todos os colegas, usuários do Laboratório de Sólidos e Superfícies, em especial aos alunos bolsistas de graduação, pela ajuda prestada nas horas difíceis, pelas conversas informais que muito me ajudaram.

Aos grandes amigos(as) conquistados nestes anos de Universidade, obrigado pela amizade, os quais também dedico a vocês este trabalho.

Geraldo Beyer Machado.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA PRESENTE TESE

ARTIGOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORAMENTO

1. Silva, P.R.; Almeida, V.O.; **Machado, G.B.**; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; *Langmuir*, **2012**, 28, 1447-1452. DOI 10.1021/la203056f.

2. Almeida, V.O.; Balzaretto, N.M.; Costa, T.M.H.; **Machado, G.B.**; Gallas, M.R.; *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **2012**, 65, 143-149, DOI 10.1007/s10971-012-2918-0.

EVENTOS

Participação em eventos durante o curso.

1. IX SBPMat, Ouro Preto, MG, Brasil, **2010**. **Sol-gel method and high-pressure technique combined-together to obtain carbon nanotubes/silica nanocomposites.**

Fagundes, W.R.; Silva, P.R.; Costa, T.M.H.; **Machado, G.B.**; and Gallas, M.R.

2. XV International Sol-Gel Conference, Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, **2009**.

Novel anti-corrosion hybrid coating for Cooper. Gay, D.S.F.; **Machado, G.B.**; Tamborim, S.; Grando, S.R.; Azambuja, D.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.

3. X Encontro da SBPMat, Gramado, RS, Brasil, **2011**, **Novel anti-corrosion hybrid xerogel based na charged bis silane group for Cooper substrate.** **Machado, G.B.**

4. I Workshop em materiais híbridos multifuncionais, Porto Alegre, RS, Brasil, **2013**, **Filmes de Diestearato de 3-n-propiltri-hidroxissilil-1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano aplicados em alumínio.** **Machado, G.B.**, Dalmoro, V., Azambuja, D.S., Benvenuti, E.V., Costa, T.M.H.

5. XVII Internacional Sol-Gel Conference, Madrid, Espanha, **2013**, **Synthesis of an ionic silsesquioxane to be applied in the dispersion of the multiwall carbon nanotubes in**

ceramic matrices, Costa, T.M.H.; **Machado, G.B.**; Benvenuti, E.V.; Gallas, M.R.; Arenas, L.T.

6. XII Encontro da SBPMat. Campos do Jordão, SP Brasil, **2013**, **Di-3n-propyltrihydroxisilil-1,4diazoniabicyclo[2,2,2] octane distearate precursor synthesis and application**. **Geraldo Beyer Machado**, Viviane Dalmoro, Tania Maria Haas Costa, Edilson V. Benvenuti, Denise Sherman Azambuja.

SUMÁRIO

Declaração.....	III
Dedicatória.....	IV
Agradecimentos.....	V
Trabalhos gerados a partir dos resultados descritos na presente tese.....	VI
Sumário.....	VIII
Índice das figuras.....	XI
Índice das tabelas.....	XV
Lista de abreviaturas e nomenclaturas.....	XVI
Resumo.....	XVIII
Abstract.....	XIX
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Geral.....	4
2.2. Específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Materiais Híbridos.....	5
3.1.1. Definição e classificação dos híbridos.....	5
3.1.2. Obtenção de híbridos pelo processo sol-gel.....	7
3.1.3. Silsesquioxanos.....	12
3.2. Aplicações de Materiais Híbridos.....	18
3.2.1. Dispersão de nanotubos de carbono em matrizes cerâmicas.....	18
3.2.2. Desenvolvimento de eletrodos sensores.....	23
3.2.3. Filmes protetores à base de materiais híbridos.....	35
4. EXPERIMENTAL.....	44
4.1. Reagentes.....	44
4.2. Síntese dos Precursores.....	45
4.2.1. Síntese e hidrólise do dicloreto de 3-n-propiltrimetoxisilil-1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano.....	45
4.2.2. Síntese do octadecanoato de sódio ou estearato de sódio.....	46
4.2.3. Síntese do cis-9-octadecenoato de sódio ou oleato de sódio.....	47
4.2.4. Síntese do cis-cis-9-12-octadecadienoato de sódio ou linoleato de sódio.....	47

4.2.5. Síntese do diestearato de 3-n-propiltrihidróxisilil-1,4 diazoniabicyclo [2,2,2]octano ou diestearato de dabco hidrolisado.....	47
4.2.6. Síntese do dioleato de 3-n-propiltrihidróxisilil-1,4 diazoniabicyclo [2,2,2]octano ou dioleato de dabco hidrolisado.....	48
4.2.7. Síntese do dilinoleato de 3-n-propiltrihidróxisilil-1,4 diazoniabicyclo [2,2,2] octano ou dilinoleato de dabco hidrolisado.....	49
4.3. Preparação de Dispersões Líquidas Contendo Dicarboxilatos de Dabco Hidrolisados.....	49
4.3.1. Dispersões líquidas de silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco hidrolisados (SilSDcarbDbh) em tri-secbutóxido de alumínio.....	49
4.3.2. Dispersões líquidas de silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco hidrolisados (SilSDcarbDbh) em tetra-npropóxido de zircônio.....	50
4.3.3 Dispersão líquida contendo diestearato de dabco hidrolisado, tri-secbutóxido de alumínio e nanotubos de carbono (NTCPM).....	50
4.3.4. Dispersões líquidas de silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco hidrolisados (SilSDcarbDbh), tri-secbutóxido de alumínio e nanotubos de carbono (NTCPM).....	50
4.3.5. Dispersões líquidas de silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco hidrolisados (SilSDcarbDbh), tetra-npropóxido de zircônio e nanotubos de carbono (NTCPM).....	50
4.4. Preparação de Eletrodos para uso em Voltametria Cíclica (VC.).....	51
4.5. Preparação de Filmes em Corpos de Prova de Alumínio para Estudos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	52
4.6. Métodos de Caracterização.....	53
4.6.1. Análise elementar de cloreto.....	53
4.6.2. Análise elementar CHN.....	53
4.6.3. Difratometria de raios X.....	54
4.6.4. Espectroscopia no infravermelho.....	54
4.6.5. Análise termogravimétrica.....	54
4.6.6. Microscopia eletrônica de varredura.....	54
4.6.7. Microscopia eletrônica de transmissão.....	54
4.6.8. Determinação do ângulo de contato.....	55

4.6.9. Determinação da espessura dos filmes.....	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1. Caracterização dos Derivados Organossilanos do Grupo Dicatiônico 3-n-propiltri-hidróxissilil-1,4 diazoniabicyclo [2,2,2]octano.....	56
5.1.1. Difração de raios X.....	56
5.1.2. Análise elementar CHN e de cloreto.....	63
5.1.3. Análise termogravimétrica.....	65
5.1.4. Espectroscopia no infravermelho.....	66
5.2. Dispersão de Dicarboxilatos de Dabco Hidrolisados e Nanotubos de Carbono em Matrizes Cerâmicas.....	74
5.2.1. Dispersão de dicarboxilatos de dabco hidrolisados e nanotubos de carbono em trisebutóxido de alumínio.....	74
5.2.2. Dispersão de dicarboxilatos de dabco hidrolisados e nanotubos de carbono em tetra n-propóxido de zircônio.....	78
5.3. Caracterização Eletroquímica de Eletrodos à Base de Dicarboxilatos de Dabco Hidrolisados Utilizando a Voltametria Cíclica.....	81
5.4. Aplicação em filmes protetores sobre alumínio.....	89
5.4.1. Composição e espessura dos filmes preparados em liga de alumínio...89	
5.4.2. Ângulos de contato dos filmes formados em liga de alumínio92	
5.4.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) de filme de diestearato de dabco e alumina sobre alumínio: estudo do modo de cura do filme sobre a liga de alumínio.....	94
5.4.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) de filmes de dicarboxilatos de dabco hidrolisados e alumina sobre liga de alumínio.....	99
6. CONCLUSÕES.....	106
7. PERSPECTIVAS FUTURAS DE CONTINUIDADE DO TRABALHO.....	108
8. ANEXOS.....	109
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Híbridos de classe I e de classe II. Círculos pretos são o componente orgânico.....	5
Figura 2. Híbridos de classe II, pendente e em ponte.....	6
Figura 3. Exemplo de híbridos covalentes tipo pendente.....	6
Figura 4. Exemplo de híbrido iônico policatiônico, tendo o cloreto como contra-íon.....	7
Figura 5. Exemplo de processo sol-gel para sílica.....	8
Figura 6. Polimerização sol-gel tipo “template”.....	12
Figura 7. Estruturas de polisilsesquioxanos.....	14
Figura 8. (a) Reação de síntese e organização estrutural do silsesquioxano iônico á base de cloreto de 3-n propiltrimetoxisililamônio. b) DRX ref[61].....	15
Figura 9. Síntese de derivados silsesquioxanos iônicos pelo método sol-gel.....	16
Figura 10. (a) Equação reação de síntese de dabco em presença de (b) líquido iônico....	17
Figura 11. Exemplo de di e tetracatiônico derivado de dabco.....	17
Figura 12. Concepção de imagens de NTCPS e de NTCPM.....	21
Figura 13. Surfactante utilizado na dispersão de NTC.....	23
Figura 14. Representação esquemática da imobilização de organometálico por silsesquioxanos suportados em alumina.....	25
Figura 15. Parâmetros da VC com a representação dos diversos potenciais.....	29
Figura 16. a) Variação de potencial na forma de uma onda triangular; b) Voltamograma obtido, onde Ox e Red representam as espécies oxidada, e reduzida; “ne” o número de elétrons envolvidos).....	29
Figura 17. Esquema de uma célula eletroquímica utilizada em VC.....	31
Figura 18. Voltamograma cíclico representativo de um sistema reversível.....	32
Figura 19. Voltamograma cíclico para um sistema irreversível.....	34
Figura 20. Voltamogramas de um sistema reversível (-) e quase-reversível (--)......	34
Figura 21. Célula eletroquímica ligada a um potenciostato.....	36
Figura 22. Esquema eletrônico simplificado de um potenciostato associado a uma célula eletroquímica.....	37
Figura 23. Diagrama de Nyquist.....	38

Figura 24. a) Modelo em série simples de célula eletroquímica, com uma resistência R_e , uma impedância Z_1 e uma impedância Z_2 b) Circuito de Randles.....	39
Figura 25. Parâmetros obtidos de um diagrama de Bode.....	40
Figura 26. Diagramas de BODE (A e B) de diagramas de NYQUIST (C e D) após 2 horas de imersão em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ para uma liga nua AA 2024-T3 (Δ) e a mesma liga recoberta com filmes protetores: polímero (O), nitrato cérico (\blacksquare), polímero com nitrato cérico (\diamond), nitrato cérico com polímero (\bullet), filme sanduíche (\square)[27].....	41
Figura 27. Equações de reação de síntese de (a) dicloreto de di-3-n-propiltrimetoxisil - 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano e (b) formação do precursor hidrolisado...46	46
Figura 28. Equação de reação de síntese do estearato de sódio.....	46
Figura 29. Equação de reação de síntese por troca iônica de diestearato de 3-n-propiltri-hidróxisilil-1,4 diazoniabicyclo[2,2,2] octano, C ₄₈ H ₁₀₀ Si ₂ N ₂ O ₁₀ , massa molar 920 gmoL ⁻¹ , considerado na forma de monômero.....	48
Figura 30. Sílica de estrutura randômica, obtida por sol-gel, utilizada na construção de eletrodos de pasta de carbono.....	51
Figura 31. Ilustração dos derivados silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco.....	56
Figura 32. DRX do dicloreto de dabco precursor (vermelho) e hidrolisado (preto).....	57
Figura 33. Cloreto de poli(3-aminopropil)silsesquioxano. a) equação de reação de síntese; b) espectro DRX.....	58
Figura 34. Distâncias longitudinais entre os átomos de oxigênio, átomos de silício e as posições relativas dos íons cloreto no dicloreto de dabco precursor	58
Figura 35. Modelagem molecular de Dicloreto de Dabco, mostrando a posição dos contra-íons cloreto.....	59
Figura 36. a) DRX de Diestearato de dabco precursor e b) DRX de diestearato de dabco hidrolisado. Semelhanças e diferenças de espectro.....	60
Figura 37. Sobreposições em escalas diferentes dos derivados dicatiônicos de dabco para comparação. Em (a), (c) e (d) e em (b), o difractograma do estearato de sódio.....	61
Figura 38. Difractogramas dos carboxilatos (oleato e linoleato) de sódio e dabco hidrolisados.....	63
Figura 39. Análise termogravimétrica de diestearato de dabco hidrolisado.....	65

Figura 40. Sobreposição de curvas termogravimétricas de derivados dicatiônicos de dabco.....	66
Figura 41. Espectro de absorção no infravermelho do estearato de sódio.....	67
Figura 42. (a) Espectro no IV do dicloreto de dabco precursor e (b) do hidrolisado.....	67
Figura 43. Sobreposição dos espectros no IV dos diestearatos de dabco precursor (em preto) e do hidrolisado (em vermelho).....	69
Figura 44. Espectros no IV do ácido oleico, oleato de sódio e oleato de dabco, bem como suas sobreposições.....	71
Figura 45. Diferenças relativas ao número de insaturações.....	72
Figura 46. Espectros de IV do ácido linoleico, linoleato de sódio e linoleato de dabco, bem como suas sobreposições.....	74
Figura 47. NTCPM a) dispersos em solução de diestearato de dabco em butanol. b) apenas em butanol.....	75
Figura 48. Dispersões dos NTCPM em silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco, trisecbutóxido de alumínio e solvente n-butanol.....	75
Figura 49. Imagens de MET para a dispersão DiestDb/Alumina/NTCPM, (a) não tratados termicamente e (b) após tratamento em 500 °C [55].....	76
Figura 50. Análise de EED de NTCPM revestido pela matriz de alumina.....	77
Figura 51. Proposta de arranjo espacial do NTC e organosilano na matriz cerâmica.....	78
Figura 52. Dispersões de NTCPM em silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco, tetra n-propóxido de zircônio e solvente butanol	79
Figura 53. Imagens de MEV da dispersão de DiestDb/zircônia/NTCPM.....	79
Figura 54. Imagens de MET e MEV da dispersão DiestDb/zircônia/NTCPM.....	80
Figura 55. Imagens de MEV da dispersão de DiestDb /Zircônia/NTCPM. a) em 2,5µm e em (b) em 5 µm.....	81
Figura 56. Voltamogramas cíclicos do eletrodo SiO ₂ /C (a), e do eletrodo modificado diestDbh/NTC/Zr (b), para o sistema ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , em solução de KCl 0.1 mol L ⁻¹ , v= 20 mV.s ⁻¹	82
Figura 57. Voltamogramas cíclicos do eletrodo SiO ₂ /C/ diestDbh/NTC/Zr em célula contendo uma solução constituída pela mistura de 1 mmol L ⁻¹ de ferricianeto de potássio, 1mmol L ⁻¹ de ferrocianeto de potássio em KCl 0,1 mol L ⁻¹ , a diferentes velocidades de varredura (a – j: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mV/s, respectivamente)	83

Figura 58. Dependência de i_{p_a} e i_{p_c} com a raiz quadrada da velocidade de varredura do eletrodo $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{diestDbh}/\text{NTC}/\text{Zr}$.	83
Figura 59. Sobreposições de voltamogramas de eletrodos contendo diestearato de dabco hidrolisado em comparação com eletrodo de carbono cerâmico.	84
Figura 60. Sobreposições de voltamogramas de eletrodos contendo dioleato de dabco hidrolisado/Alumina em comparação com eletrodo de carbono cerâmico	86
Figura 61. Sobreposições de voltamogramas de eletrodos dioleato de dabco hidrolisado/Zr e dioleato de dabco hidrolisado/Zr/NTCPM, em comparação com eletrodo de carbono cerâmico.	86
Figura 62. Sobreposições de voltamogramas de eletrodos contendo dilinoleato de dabco hidrolisado /Alumina em comparação com eletrodo de carbono cerâmico.	88
Figura 63. Sobreposições de voltamogramas de eletrodos contendo dilinoleato de dabco hidrolisado/Zircônia em comparação com eletrodo de carbono cerâmico	89
Figura 64. Imagens de MEV, de filme depositado em superfície de alumínio, contendo diestearato de dabco hidrolisado/alumina, a) 25 μm e b) 2,5 μm	91
Figura 65. Imagens de MEV, de filme depositado em superfície de alumínio, contendo dioleato de dabco hidrolisado/alumina, a) 25 μm e b) 5 μm .	92
Figura 66. Imagens de filme obtido por MEV em superfície de alumínio, contendo dilinoleato de dabco hidrolisado/alumina, a) 5 μm .	92
Figura 67. Ângulo de contato formado entre um líquido e uma superfície	93
Figura 68. Gotas de água mostrando o grau de hidrofobicidade dos filmes contendo dicarboxilatos de dabco hidrolisados.	94
Figura 69. Diagramas de Bode e de Nyquists 1h.	96
Figura 70. Diagramas de Bode e de Nyquist 24h.	97
Figura 71. Diagramas de Bode e de Nyquist 7 dias.	98
Figura 72. a) Diagrama de Bode do ângulo de fase da resistência, versus log f, para tempo de imersão de 1 hora. b) Diagrama de Nyquist para 1h.	100
Figura 73. Diagramas de Bode (a) e de Nyquist (b) para tempo de imersão de 1 dia.	102
Figura 74. Diagramas de a) Bode e b) Nyquist após 72 horas de imersão.	104
Figura 75. Diagramas de a) Bode e b) Nyquist após sete dias de imersão.	105
Figura 76. Fórmulas estruturais planas dos isômeros do ácido oleico trans e cis.	109
Figura 77. Fórmulas estruturais planas dos isômeros do ácido linoleico.	109

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Comparação entre NTCPS e NTCPM.....	20
Tabela II. Dados de difractogramas dos derivados dicatiônicos de dabco e do estearato de sódio: medidas de ângulos 2θ , distâncias interplanares d em nanômetros e intensidades.....	62
Tabela III. Análise elementar C, H, N e Cl ⁻ dos precursores e seus derivados.....	64
Tabela IV. Análise termogravimétrica dos derivados dicarboxilatos de dabco.....	65
Tabela V. Composição estequiométrica do filme diestearato de dabco hidrolisado/ZrO ₂ /NTCPM.....	79
Tabela VI. Parâmetros obtidos dos voltamogramas cíclicos para o eletrodo SiO ₂ /C e o eletrodo modificado com diest.Dabco hidrolisado/NTC/Zr.....	82
Tabela VII. Parâmetros obtidos dos voltamogramas cíclicos para o eletrodo SiO ₂ /C e para os eletrodos modificados contendo os diestearatos de dabco hidrolisado.e NTC, em matriz de alumina.....	84
Tabela VIII. Parâmetros obtidos dos voltamogramas cíclicos para o eletrodo SiO ₂ /C e para os eletrodos modificados contendo os dioleatos de dabco hidrolisado.e NTC, em matrizes cerâmicas.....	85
Tabela IX. Parâmetros obtidos dos voltamogramas cíclicos para o eletrodo SiO ₂ /C e para os eletrodos modificados contendo os dilinoleatos de dabco hidrolisado e NTC, em matrizes cerâmicas.....	88
Tabela X. Composição estequiométrica da dispersão de diestearato de dabco hidrolisado em trisec-butóxido de alumínio.....	90
Tabela XI. Composição estequiométrica esperada para o filme depositado sobre a superfície de alumínio.....	90
Tabela XII. Composição elementar do filme sólido depositado sobre uma superfície de alumínio.....	90
Tabela XIII. Espessuras das camadas dos filmes híbridos depositados sobre a liga de alumínio, seguindo a norma 12610/10 NBR.....	91
Tabela XIV. Medidas do ângulo de contato e os desvios padrão dos filmes formado sobre a superfície da liga de alumínio AA1100.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E NOMENCLATURAS

IV – Infravermelho (refere-se a espectroscopia na região do infravermelho)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

MET – Microscopia eletrônica de transmissão.

LSS – Laboratório de Sólidos e Superfícies.

CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

HMPA – Hexametilfosforamida.

DABCO – Diazabicyclo[2,2,2]octano

SSQ – Silsesquioxanos.

PSSQ – Polissilsesquioxanos.

SQO – Silsesquioxano oligomérico.

APTMS – 3-aminopropil trimetoxisilano

TEDA – Trietilenodiamina.

MEA – Monoetanolamina.

EDA – Etilenodiamina.

NTC - Nanotubos de carbono.

SBA-15 Santa Bárbara *Amorphous number 15*

NTCPS – Nanotubos de carbono de parede simples.

NTCPM – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

DSS - Dodecil sulfato de sódio.

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

AO - Amplificador operacional.

V_{+} - Valor de potencial aplicado à entrada não inversora.

V_{-} - Valor de potencial aplicado à entrada inversora.

V_{o} - Potencial de saída.

V_{CE} - Contra eletrodo.

AO amplificador operacional.

$V_{\text{amplificado}}$ - Potencial que se deseja aplicar.

$V_{\text{ref/ET}}$ - Potencial entre a referência e o eletrodo de trabalho.

Z_w - Impedância de Warburg.

R_e - Resistência da solução eletrolítica.

R_{tc} - Transferência de carga na interface.

f_c – Frequência característica

EFC - Elemento de fase constante.

CE – Circuito equivalente.

TEOS – Tetraetilortosilicato ou ortosilicato de tetraetila.

ATMP – Aminotrimetilenofosfônico.

EED - Espectroscopia de energia dispersiva.

MFA - Microscopia de força atômica.

EDTPO - Ácido 1,2-diaminoetanotetrakismetilenofosfônico.

CTAB - Brometo de cetiltrimetilamônio.

EIS - Comportamento eletroquímico.

GOD/NTCPM-ACS - Nanotubos de parede múltipla suportados em alumina revestida por sílica.

GCE – Eletrodos de vidro/carbono.

GOx - Glicose oxidase.

VC - Voltametria cíclica.

E_{pc} - Potencial de pico catódico.

E_{pa} - Potencial de pico anódico.

E_{pr} – Potencial de redução.

E_{pox} – Potencial de oxidação.

$E_{inicial}$ – Potencial inicial.

E_{final} – Potencial final.

SCE - Eletrodo de calomelano saturado.

Ag/AgCl - Eletrodo de prata/cloreto de prata.

i_{pa} – Corrente de pico anódico.

i_{pc} – Corrente de pico catódico.

ΔE_p - Diferença entre o potencial de pico anódico e de pico catódico.

i_p - Intensidade da corrente de pico.

E° – Potencial formal.

v – Velocidade de varredura.

α – Coeficiente de transferência.

k_s – Velocidade de transferência de carga.

CPTMS – Cloropropiltrimetóxisilano.

SSDcarbDbh - Silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco hidrolisados.

FRA - Analisador de resposta de frequência.

CPA - Circuito de potencial aberto

RESUMO

Na presente tese, apresentamos a síntese de três silsesquioxanos contendo como unidade monomérica o grupo bis(3-n-propiltri-hidróxissilil)-1,4-diazoniabicyclo [2,2,2] octano e como contra íons, carboxilatos de cadeia longa, mais especificamente os íons estearato, oleato e linoleato. Silsesquioxanos contendo o grupo dicatiônico 1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano e o contra íon cloreto já foram anteriormente preparados e aplicados em vários sistemas porém a introdução de carboxilatos de cadeia longa conferiu novas propriedades e possibilidades de aplicações a esses materiais híbridos devido ao caráter hidrofóbico dos ânions. Os dicarboxilatos de dabco hidrolisados foram obtidos por troca iônica, reagindo o silsesquioxano dicloreto de dabco hidrolisado com carboxilatos de sódio. Considerando-se um modelo tridimensional do diestearato de dabco obtido da modelagem molecular de seu precursor, do seu difratograma de raios X, do seu espectro de infravermelho, das suas análises elementares e termogravimétricas, foi possível comprovar a sua formação e deduzir uma fórmula estrutural espacial. No presente trabalho foram estudadas três aplicações para os derivados silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco. A primeira aplicação foi na dispersão dos feixes de nanotubos de carbono em solventes de baixa polaridade e em matrizes cerâmicas, que foi confirmada em imagens de MEV e MET. A segunda aplicação foi a preparação de eletrodos carbono cerâmicos contendo filmes depositados a partir de dispersões de silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco hidrolisados, nanotubos de carbono e precursores para síntese de matrizes cerâmicas de alumina ou zircônia. Os resultados de voltametria cíclica em reações redox mostraram um aumento na corrente de pico e uma diminuição na separação dos potenciais anódico e catódico dos eletrodos contendo filmes de silsesquioxanos carboxilatos, porém com a adição dos NTCPM essas características não foram observadas, possivelmente devido a uma baixa concentração de nanotubos. A terceira aplicação foi na preparação de filmes protetores contra corrosão em liga de alumínio. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram através de diagramas de Bode e de Nyquist que filmes contendo dicarboxilatos de dabco em associação com alumina, formam barreiras contra ataques corrosivos de soluções de cloreto de sódio. Os máximos valores dos ângulos de fase alcançados pelas ligas revestidas são superiores ao da liga não revestida nos tempos de imersão avaliados.

ABSTRACT

This Thesis describes the synthesis of three silsesquioxanes containing the bis(3-n-propyltrihydroxysilyl)-1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octane as polymeric unit and as counter ions carboxylates of long chain, more specifically the ions stearate, oleate and linoleate. Silsesquioxanes containing the 1,4-diazoniabicyclo dicationic group[2,2,2]octane and having chloride as counter ion were previously prepared and applied in various systems but the introduction of long chain carboxylate conferred new properties and possibilities of application to this hybrid materials due to the hydrophobic character of the anions. The hydrolyzed dabco dicarboxylates were obtained by ion exchange reaction of hydrolyzed dabco silsesquioxane dichloride with sodium carboxylates. Considering a three-dimensional model of the dabco distearate obtained by molecular modeling of its precursor, its X-ray diffractogram, its infrared spectra, its elemental and thermogravimetric analysis, it was possible to prove their synthesis and to deduce a structural spacial formula. In the present study, three applications for dabco dicarboxylates silsesquioxanes derivatives were studied. The first application was the dispersion of the bundles of carbon nanotubes in solvents of low polarity and in ceramic matrices, which was confirmed by SEM and TEM photomicrographs. The second application is the preparation of ceramic carbon electrodes, containing films deposited from dispersions of hydrolyzed dabco dicarboxylates silsesquioxanes, carbon nanotubes and precursors for synthesis of alumina or zirconia ceramic matrices. The results of cyclic voltammetry in redox reactions showed an increase in peak current and a decrease in the separation of anodic and cathodic potential for the electrodes containing the silsesquioxane carboxilate films, but with the addition of NTCPM these characteristics were not observed, possibly because of low concentration of nanotubes. The third application was to prepare protective films against corrosion of aluminum alloy. Electrochemical impedance spectroscopy measurements showed by Bode and Nyquist diagrams dicarboxylates containing film which in combination with DABCO alumina, form barriers against corrosive attacks solution of sodium chloride. The maximum phase angle values 2θ reached by the coated alloy are superior to uncoated alloy under immersion reviews.

1. INTRODUÇÃO

O avanço da tecnologia exige novos materiais de proteção, estruturais ou mesmo decorativos, o que resulta na necessidade contínua de pesquisa. Entre um grande número de novos materiais desenvolvidos surgiu então nas últimas décadas o extenso ramo da pesquisa em **materiais híbridos organo-inorgânicos**. Esses híbridos agregam novas propriedades, devido ao tamanho reduzido dos domínios, em nível nanométrico ou molecular, que os compõe e do grande número de átomos em interfaces. Para os materiais híbridos o **método sol-gel de síntese** tem papel importante, pois as reações são conduzidas a baixa temperatura, permitindo a inserção de grupos orgânicos em sistemas inorgânicos. Em adição, os híbridos organo-inorgânicos obtidos pelo método sol-gel se apresentam na forma de pós, fibras, filmes e outros, criando uma variedade de aplicações [1]. No uso do método sol-gel, quando da evaporação cuidadosa de um gel, forma-se um sólido de estrutura peculiar, chamado **xerogel**. Este material híbrido é obtido quando a fase líquida remanescente é retirada por processo convencional de secagem em estufas com temperaturas inferiores a 100 °C e em pressão atmosférica. Durante esse processo a estrutura do gel é profundamente modificada, havendo uma contração no volume com diminuição da superfície específica e do volume dos poros (sinérese).

Quando, no processo de gelificação (policondensação), não for adicionado um precursor do componente inorgânico, um ortossilicato de tetra alquila, mas somente organossilanos como precursores de componente orgânico, tendo esse, três grupos alcóxidos ligados ao silício, resultará em um material híbrido de alto conteúdo orgânico denominado de **silsesquioxano**. Nesses materiais o grupo orgânico pode estar ligado tanto na forma pendente ao silício como também formando ponte entre dois ou mais átomos de silício. Os silsesquioxanos também podem ser usados como precursores na preparação de outros materiais híbridos.

A crescente importância, diversidade e as múltiplas aplicações dos materiais híbridos motivaram o grupo de trabalho do Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS/UFRGS), a desenvolver novos materiais e aplicações, envolvendo-se assim numa inesgotável fonte de pesquisa. Além de utilizar precursores organossilanos comerciais que são em número limitado, o Laboratório de Sólidos e Superfícies em colaboração com outros, tem desenvolvido vários precursores organossilanos e materiais híbridos a base de sílica, fomentando assim a pesquisa constante e abrindo o leque do conhecimento nesta área da Química Moderna [2, 3, 4, 5].

Xerogéis têm sido estudados quanto às estruturas, propriedades e aplicações. Um destes, o 4-fenilenodiaminopropilsílica, com alta porosidade e estabilidade térmica foi utilizado de modo eficiente na pré-concentração de cobre em águas naturais [5, 6]. O crescimento pelo interesse em híbridos organossilanos tem aumentado, em vista das inúmeras estruturas moleculares [7] e aplicações como extração por fase sólida, uso em fases estacionárias em cromatografia, adsorvente de corantes e íons perigosos ao ambiente natural entre outras [8]. A preparação de sílicas híbridas usando método de enxerto produz materiais com propriedades morfológicas, mecânicas e físicoquímicas planejadas, resultando também em modificação de comportamento [9]. Tão importantes quanto os híbridos moleculares, são os híbridos iônicos, onde os grupos orgânicos inseridos são de natureza catiônica ou aniônica. Esses são obtidos pelo método sol-gel, onde se adicionam precursores orgânicos contendo grupos orgânicos iônicos [10]. Esses híbridos iônicos têm algumas propriedades que os colocam em condições privilegiadas em relação a outras classes de híbridos; se apresentam solúveis em água e em solventes polares [11], desde que o ânion tenha uma força iônica apreciável, da ordem de grandeza do cloreto, sulfato, nitrato ou tal que seu grau de ionização seja maior que 5%. [12]. Os materiais híbridos iônicos se apresentam nano estruturados, ou com organização estrutural demonstrada por difratometria de raios X [13]; podem também, a partir de soluções, formar filmes em superfícies [10,14]; formar xerogeis; participam de reações de troca iônica e também formar estruturas com texturas de mesoporos ou microporos [8].

O grupo imidazólio é uma espécie iônica que tem sido bastante estudada na preparação de vários materiais por reações de enxerto (*grafting*) e também por sol-gel [15]. Por exemplo, a espécie iônica 1-metil-imidazol suportada em vidro tipo Vycor, mesoporoso, foi utilizada como suporte para sintetizar nano partículas de ouro [7, 15, 16]. São conhecidos também sais precursores de imidazol, suportados em sílica SBA-15, com mesoporos ordenados, modificada por reações de enxerto, contendo derivados mono e dicatiônicos: (a) Bipy^+I^- ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SiO}_3\text{I}$) e (b) $\text{Bipy}^{2+} (\text{I}^-)_2$ ($\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{I}_2$), derivados do 4,4-bipiridínio alcoxisilano [10].

Um silsesquioxano polimérico solúvel em água, o cloreto de 3-*n*propilsilil-1-4-azoniazabicyclo[2,2,2]octano foi usado para preparar materiais híbridos de diferentes graus de polimerização de grupo pendente usando o processo sol-gel. Partindo de uma solução, esse silsesquioxano é capaz de se adsorver em sílica ou em alumina, formando um filme altamente aderente [17].

Posteriormente, foi sintetizado no Laboratório de Sólidos e Superfícies, um novo precursor organossilano, o dicloreto de 3-npropiltrimetoxisilil-1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano contendo o grupo orgânico ligado em ponte [11]. Este precursor vem sendo utilizado na preparação de materiais com diversas aplicações, como na remoção de metais [9] e na formação de filmes protetores para agir como barreiras anticorrosivas [18]. Serviu também para imobilizar espécies eletroativas aniônicas, imobilizar corantes e desenvolver eletrodos sensores [8]. Após a hidrólise, o *dicloreto de dabco hidrolisado* torna-se um silsesquioxano, dicatiônico, solúvel em água, que foi utilizado como agente controlador do tamanho e também estabilizador da dispersão de nanopartículas de ouro em soluções e em pó, obtido por evaporação [15]. Filmes contendo nanopartículas de ouro foram preparados a partir de solução aquosa e usados na preparação de eletrodos de pasta de carbono, usando o cloreto de propilpiridínio e o cloreto de dipropil-1-azoniabicyclo[2,2,2]octano como agentes estabilizadores [19]. Justifica-se então dar continuidade na pesquisa do LSS, buscando novos compostos derivados deste importante precursor dicatiônico.

As aplicações e propriedades dos materiais híbridos citados levaram à suposição de que um silsesquioxano do mesmo grupo orgânico 1,4-diazôniabicyclo[2,2,2]octano, porém com contração aniônico de cadeia longa, oriundo de um surfactante, poderia atuar melhor em aplicações específicas como na formação de filmes protetores sobre metais, na dispersão de nanotubos de carbono em matrizes cerâmicas e na construção de eletrodos. Ao que é de nosso conhecimento não são registrados trabalhos na literatura envolvendo esse tipo de silsesquioxanos. Esse silsesquioxano proposto apresentaria características tanto hidrofóbicas da cadeia longa de carbonos como também características e possibilidade de interação com matrizes metálicas e de óxidos já estudada em trabalhos anteriores do grupo. **A proposta então do presente trabalho** é desenvolver silsesquioxanos contendo o grupo dicatiônico 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano, que abreviadamente serão chamados nesse trabalho de *dicarboxilatos de dabco*, contendo como contra íons carboxilatos de cadeia longa, saturados e insaturados, propor e desenvolver para eles algumas aplicações.

O delineamento da pesquisa foi elaborado com base no conhecimento já existente e se buscou um viés ainda não pesquisado, montando-se uma estratégia de pesquisa capaz de levar a novos resultados.

2.OBJETIVOS

2.1.Objetivo Geral

Desenvolver a síntese e aplicações diferenciadas dos silsesquioxanos carboxilatos de cadeia longa derivados do composto dicatiônico bis(3-npropiltrihidróxisilil)-1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar os dicarboxilatos denominados diestearato, dioleato e dilinoleato de bis(3-npropiltrihidróxisilil)-1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano empregando os materiais e métodos usuais de laboratório.
- Caracterizar cada um dos novos silsesquioxanos, utilizando os métodos de difratometria de raios X, espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica, análise elementar CHN e de cloreto, entre outros.
- Estudar a viabilidade de seus usos na dispersão de nanotubos de carbono.
- Estudar seus usos na preparação de eletrodos sensores, avaliando-os através de medidas de voltametria cíclica.
- Utilizá-los na preparação de filmes protetores contra corrosão, avaliando os filmes através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Materiais Híbridos

3.1.1. Definição e classificação dos híbridos

Os híbridos são materiais obtidos por combinação ao nível molecular ou nanométrico de um composto orgânico com outro inorgânico, resultando em um novo material, que combina as propriedades físico-químicas de seus constituintes ou até apresenta propriedades novas decorrentes dessa combinação.

Os materiais híbridos organo-inorgânicos, quanto à sua estrutura, são classificados em **híbridos de classe I e II**. Os híbridos de classe I apresentam o componente orgânico **adsorvido** à rede inorgânica por forças de Van Der Waals, ligações de hidrogênio ou ainda aprisionado nos poros da rede inorgânica. Já os híbridos de classe II, são sintetizados a partir de precursores do componente orgânico, como por exemplo, organossilanos polimerizáveis que apresentam grupo orgânico **ligado** diretamente ao silício, em ligação Si-C não hidrolisável, como, por exemplo, $(RO)_3\text{-Si-R}'$, $(RO)_2\text{-Si-R}'_2$, $RO\text{-Si-R}'_3$, onde R é geralmente etil ou metil e R' um grupo orgânico alifático ou aromático. Diferentes grupos funcionais de interesse podem ser incorporados através de ligação química à estrutura do híbrido, tais como aminas, tióis, haletos orgânicos, e outros. A Figura 1, adaptada de [1] mostra modelos propostos para os materiais híbridos de classe I e de classe II, onde o híbrido resultante apresenta componente orgânico, representado por círculo preto.

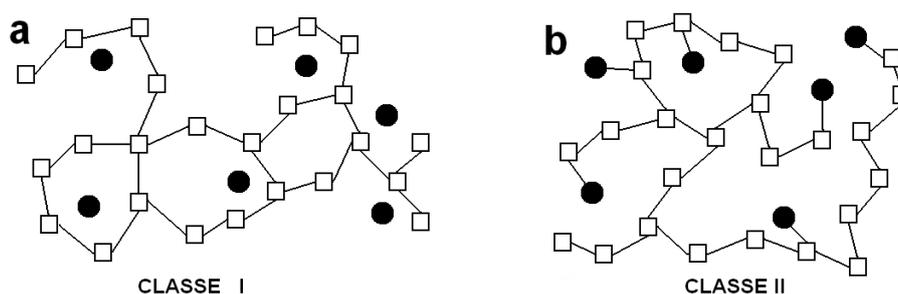


Figura 1. Híbridos de classe I e de classe II. Círculos pretos representam o componente orgânico [1].

Os híbridos de classe II mostram uma maior estabilidade térmica do componente orgânico quando comparado com os de classe I. Os híbridos de classe II dividem-se em duas

subclasses: i) aqueles formados a partir de precursores do componente orgânico que possuem apenas um ponto de conexão com a rede inorgânica, que resultarão em um híbrido com componente orgânico preso à matriz inorgânica na forma pendente, conforme a Figura 2a, onde R representa o grupo orgânico; ii) híbridos formados a partir de precursores do componente orgânico que contenham dois ou mais pontos de conexão com a rede inorgânica. Neste caso, o híbrido formado apresenta componente orgânico preso à rede inorgânica formando pontes, conforme a Figura 2b [1].

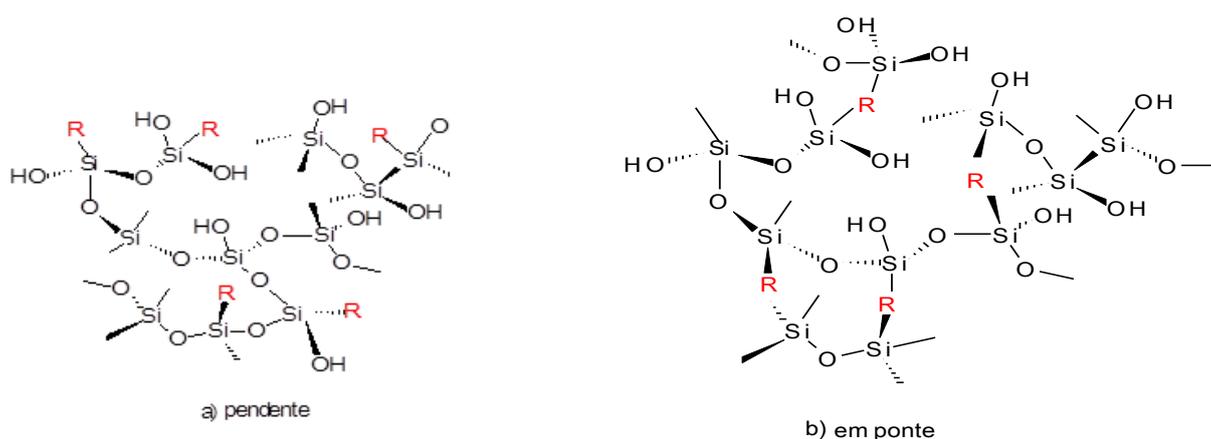


Figura 2. Híbridos de classe II, a) pendente e b) em ponte [1].

Os híbridos podem ainda ser classificados de acordo com sua natureza química em moleculares, ou não-iônicos e iônicos. Os híbridos covalentes possuem fragmentos de cadeia carbônica do precursor orgânico ligados aos grupos silanóis, como por exemplo, o metacriloxipropilmetoxisilano [20] e os exemplos ilustrados na Figura 3, adaptados das referências [4] e [21].

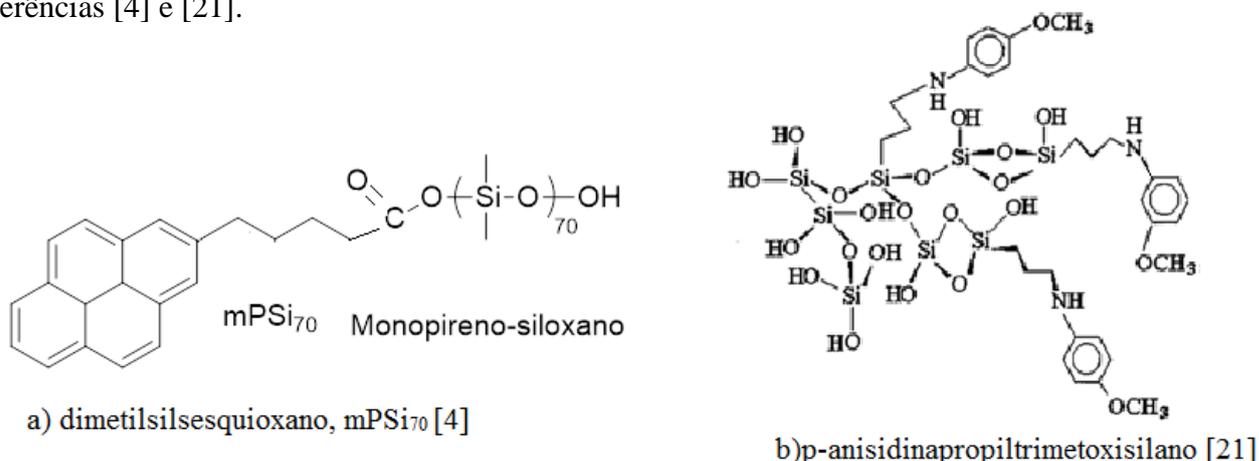


Figura 3. Exemplos de híbridos de classe II tipo pendente.

Os híbridos iônicos de classe II possuem a carga positiva no grupamento silanol mono, di ou policatiônico e a carga negativa, no fragmento orgânico ou ânion inorgânico, tornando a estrutura como um todo um conjunto iônico. [21]. A Figura 4 ilustra um híbrido iônico, o cloreto de 3-propilpiridínio [22].

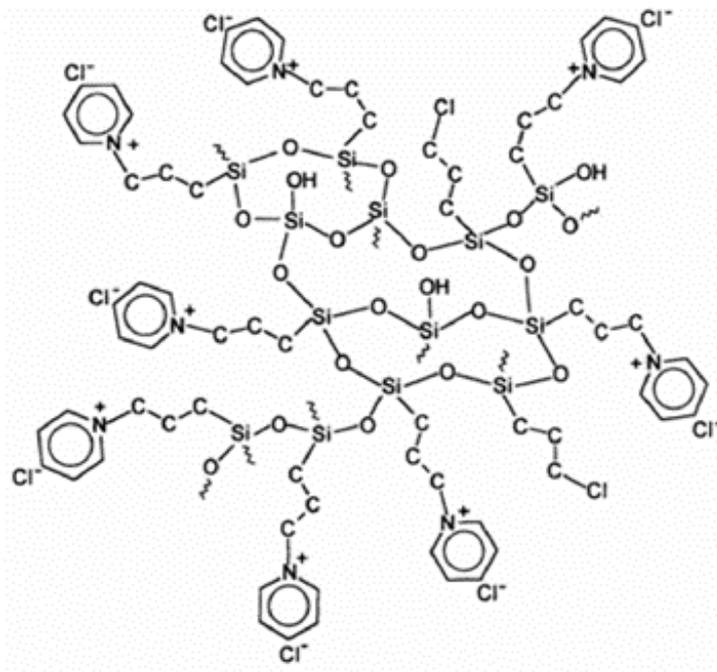
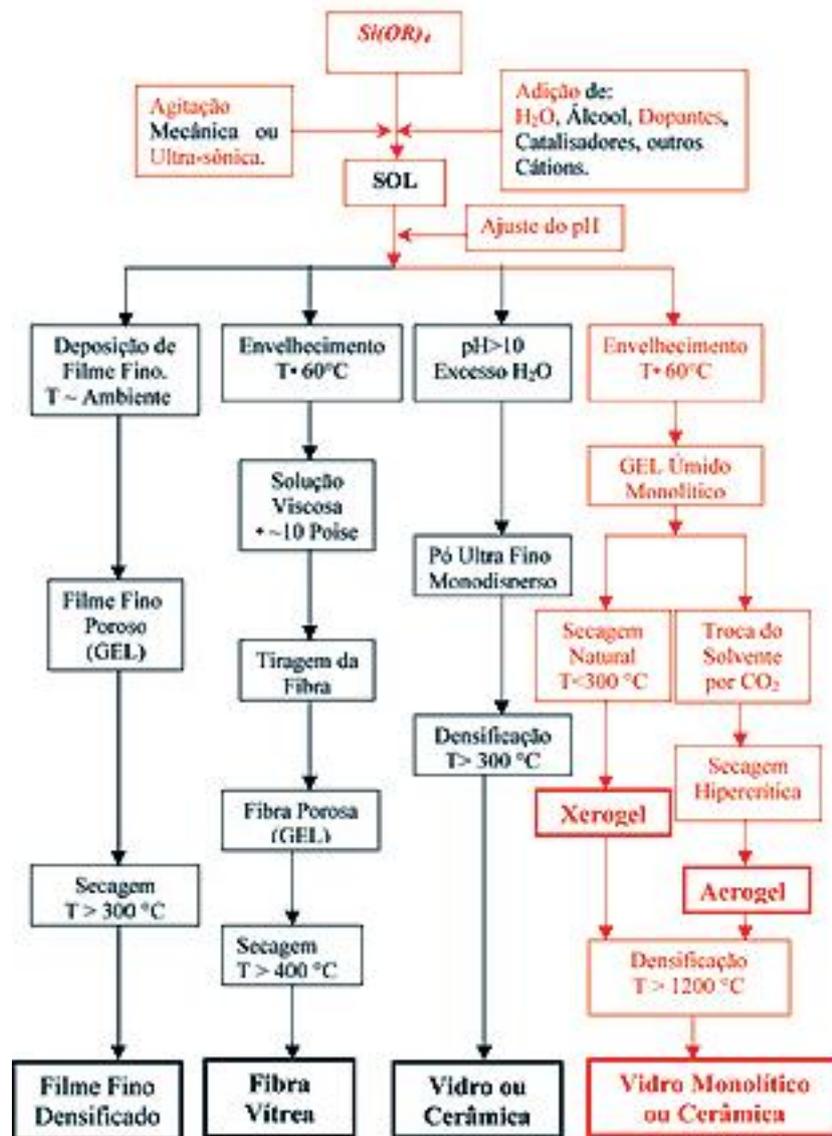


Figura 4. Exemplo de híbrido iônico policatiônico tendo o cloreto como contraíon [22].

3.1.2. Obtenção de híbridos pelo processo sol-gel

Um dos métodos mais importantes para a obtenção de materiais híbridos é o método sol-gel que ocorre por meio de reações de hidrólise e policondensação de precursores, obtendo-se espécies de elevada massa molar. Inicialmente se obtém uma dispersão de partículas coloidais de diâmetro entre 1 a 1000 nm (**sol**) em um líquido. Com o avanço da reação, as moléculas vão formando espécies de maior massa molar agregando-se e terminando por formarem uma rede rígida interconectada por poros e cadeias poliméricas de tamanho médio 1,0 μm (**gel**) [23]. Na Figura 5 é mostrado o processo através do esquema da obtenção de um gel de sílica, para a produção de vidro, tendo como precursor o tetraetoxissilano. Os géis de sílica são amplamente estudados e aplicados. O processo se inicia pela reação de hidrólise em meio ácido ou alcalino, obtendo-se o sol que por policondensação forma o gel (gelificação). Após secagem tem-se o gel seco o qual em altas temperaturas pode ser manufaturado a vidro. O processo sol-gel é realizado em via úmida e pode apresentar muitas possibilidades de rotas dependendo da natureza química dos precursores ou espécies

reagentes e das condições de hidrólise e policondensação, estando nesse fato a sua riqueza e versatilidade. A Figura 5 esquematiza algumas nuances do processo sol-gel [24].



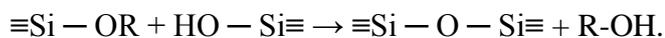
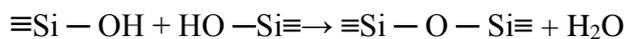
Fluxograma da preparação de produtos pelo processo Sol-Gel.

Figura 5. Exemplo de processo sol-gel para síntese de sílica [24].

O processo sol-gel depende da natureza do precursor inorgânico utilizado: sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) ou alcóxidos. A rota que envolve o uso de precursores do tipo alcóxido aparece como a mais versátil atualmente e será adotada no presente trabalho. As reações químicas que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final. A reação de polimerização sol-gel pode ser dividida em duas etapas básicas. Exemplificando um gel de sílica, na primeira etapa ocorre hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol:



Na segunda etapa ocorre condensação do grupo silanol, formando o sol e logo, o gel [25-27]:



Do mecanismo de sol-gel apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes que as reações de hidrólise terminem tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo [25-28]. As reações de hidrólise e condensação ocorrem via substituição nucleofílica bimolecular no átomo de silício (SN2-Si). Como os alcóxidos de silício possuem uma baixa reatividade (relativa aos alcóxidos metálicos), catalisadores ácidos (H_3O^+), básicos (OH^-) e/ou nucleofílicos [F^- , N-metilimidazol, hexametilfosforamida (HMPA)] são adicionados ao processo para promover um aumento na velocidade das reações de hidrólise e condensação [28, 29].

A reação de hidrólise, sob condições ácidas, envolve a protonação do grupo alcóxido, seguida pelo ataque nucleofílico da água, para formar um intermediário penta-coordenado. A carga positiva sobre o grupo alcóxido confere a ele o caráter de um grupo de saída melhor. Sob condições básicas, acredita-se que o mecanismo envolva o ataque nucleofílico sobre o átomo de silício pelo ânion hidróxido para formar um intermediário penta-coordenado carregado negativamente, seguido pela saída de um ânion alcóxido [25-30].

As propriedades físicas (isto é, área específica, tamanho médio de partículas e dos poros e sua distribuição) de um gel seco (xerogel) dependem fortemente dos parâmetros utilizados no processo sol-gel. A razão molar água/silano, a natureza e a concentração do catalisador e o tipo do precursor alcóxido são parâmetros específicos que afetam fortemente as velocidades relativas das reações de hidrólise e condensação, as quais, por sua vez, ditam as propriedades do material final. Em geral, preparações com baixo valor de pH e baixo teor de água produzem materiais densos com tamanho médio de poros pequeno, enquanto preparações com valores altos de pH e altos teores de água produzem materiais mais porosos [25-31]. Em condições de catálise ácida, a condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanóis localizados em monômeros ou no final de cadeias poliméricas. Isto leva à formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após secagem formam uma matriz de baixo volume de poro. Em condições básicas, a condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, os quais levam à formação

de géis particulados que, após secagem, produzem materiais com alta porosidade [25, 26, 31]. A velocidade das reações de hidrólise e condensação é muito influenciada também pelo tamanho do grupo alcóxido, devido a fatores estéricos. O aumento no tamanho do grupo alcóxido e o maior número de ramificações diminuem a velocidade de hidrólise [25-27].

Existe uma dificuldade de se combinar compostos orgânicos e inorgânicos, a qual se baseia no fato de que os componentes orgânicos não são estáveis nas altas temperaturas em que normalmente se trabalha com os componentes inorgânicos. Para contornar este problema os pesquisadores têm utilizado o processo de sol-gel e obtido ótimos resultados. Este processo, que tem como característica o processamento a baixas temperaturas, oferece a possibilidade de obtenção de materiais híbridos, uma vez que nestas temperaturas os componentes orgânicos não sofrem decomposição [32, 33, 34].

A complexidade associada com o processo de polimerização torna-se ainda mais clara quando da preparação de materiais híbridos a partir de precursores organoalcoxissilanos [30-32]. Aqui, as velocidades relativas de hidrólise e condensação são fortemente dependentes de fatores estéricos e indutivos. Devido aos mecanismos de reação em condições ácidas e básicas envolverem a formação de estados de transição carregados positiva e negativamente, respectivamente, o efeito do substituinte alquila sobre as velocidades de hidrólise deverá ser visivelmente afetado pela natureza do catalisador. Por exemplo, a substituição de um ou mais grupos metila indutores de elétrons em condições ácidas proporciona o aumento da velocidade de hidrólise, devido à estabilização do estado de transição que está carregado positivamente [25-30, 35]. No entanto, em condições básicas, uma significativa diminuição na velocidade é observada, devido à desestabilização do estado de transição carregado negativamente. Assim, a reatividade química individual do precursor organo-alcoxissilano é de suma importância na formação do material híbrido orgânico/inorgânico. Se o grupo funcional orgânico possui propriedades ácidas ou básicas, ele vai influenciar o processo de hidrólise e condensação, tornando a polimerização ainda mais complexa [36]. Precursores de fórmula geral, $R_{4-x}\text{-Si(OR)}_x$, onde $x=1-4$, são obtidos comercialmente ou podem ser preparados via diferentes rotas sintéticas [30, 37, 38]. O grupo funcional R está ligado ao átomo de Si por uma ligação Si-C, a qual é bastante resistente à hidrólise devido à baixa acidez de Lewis do silício. Os trialcoxissilanos ($x=3$) são utilizados como modificadores de rede para melhorar propriedades específicas, como a hidrofobicidade, a reatividade e a flexibilidade na rede inorgânica. Esses precursores podem ser polimerizados sozinhos ou preferencialmente com tetraalcoxissilanos ($x=4$), os quais melhoram a conectividade da rede e a estabilidade do sólido final. Dialcoxissilanos ($x=2$) formam espécies cíclicas ou cadeias nas

condições de hidrólise e condensação, não possibilitando a formação de ligações cruzadas na rede. No entanto, quando se polimerizam esses precursores na presença de tetra ou trialcoxisilanos, eles atuam como modificadores de rede e promovem a flexibilidade na matriz. Embora se possa exercer o controle das reações de hidrólise e condensação de forma a promover uma distribuição homogênea do modificador de rede na matriz, isto não é sempre o que ocorre. Por exemplo, quando trialcoxisilanos são polimerizados sem a adição de qualquer outro formador de rede, acredita-se que o grupo orgânico se localize na superfície e não homogeneamente distribuído pela matriz [27, 37].

Em condições básicas, a velocidade de hidrólise para os organoalcoxisilanos pode ser de várias ordens de magnitude menor do que para os tetraalcoxisilanos. Assim, pode-se promover a formação de materiais nos quais os grupos orgânicos estão localizados na superfície da matriz. A formação de materiais heterogêneos, particularmente na escala nanoscópica, não é necessariamente um fato desfavorável, se o fenômeno puder ser controlado. Entretanto, isto deverá exigir um conhecimento detalhado das velocidades das reações dos precursores sob o conjunto de condições específicas utilizadas na rota de sol-gel.

Nos últimos anos tem-se desenvolvido um tipo especial de processo sol-gel conhecido como polimerização sol-gel do tipo *molde* (“template”), ilustrado na Figura 6. O método vem apresentando considerável interesse na última década. Os materiais produzidos por esta técnica apresentam uniformidade na forma e no tamanho dos poros. Isto é obtido graças a um processo de polimerização sol-gel ao redor de uma molécula ou uma estrutura inerte (“template”), a qual pode ser removida após a formação do material, produzindo neste, micro e meso cavidades regulares na forma e no tamanho. Desta forma, o processo produz, após a remoção da molécula hospedeira, materiais micro ou mesoporosos uniformes [39, 40].

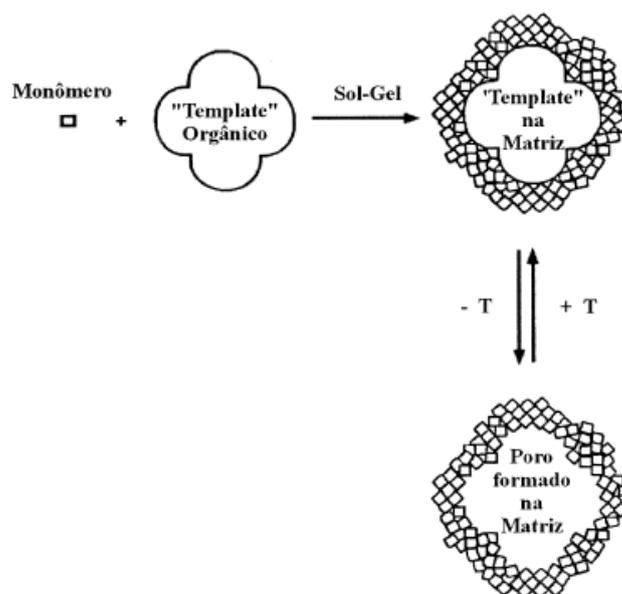


Figura 6. Polimerização sol-gel tipo “template” [40].

3.1.3. Silsesquioxanos

Os silsesquioxanos (SSQ) são materiais híbridos, que resultam da condensação, de precursores organosilanos, como, por exemplo 3-cloropropiltrimetóxisilano ou 3-aminopropiltrimetóxisilano. Esses híbridos contêm uma estrutura de ligações ---R-Si-O-Si--- são híbridos de classe II e tem atraído a atenção em diversos campos de pesquisa em materiais e apresentam vários grupos funcionais, como cadeias carbônicas (R), possuindo compatibilidade com compostos orgânicos, polímeros e outros, sendo assim muito interessantes para serem usados como aditivos ou cargas em vários materiais. Apresentam propriedades térmicas, mecânicas e químicas derivadas das elevadas energias de ligação do arranjo espacial do grupo -R-Si-O- , quando comparadas com as ligações C-C de outros materiais [41-44].

Atualmente são conhecidos vários tipos de silsesquioxanos oligoméricos, com monômeros multifuncionais que geralmente resultam na formação de polímeros insolúveis com estruturas tridimensionais irregulares de rede de ligações Si-O-Si como mostra a Figura 7a [45-50].

No entanto também ocorrem silsesquioxanos oligoméricos poliédricos com estruturas moleculares regulares, como na Figura 7b [45, 46, 47, 48, 49,50] estes polisilsesquioxanos (PSSQ) regularmente estruturados, só foram obtidos em casos limitados, porque foram preparados por policondensação de monômeros de silanos trifuncionais tais como

organotriacoxisilanos e organotriclorosilanos. Se as estruturas conformacionais moleculares de alta organização estrutural dos PSSQs podem ser controladas, uma grande variedade aplicações tecnológicas são esperadas para estes materiais. A Figura 7c mostra PSSQ moleculares controlados de estrutura tipo escada [51, 52, 53, 54, 55]. As estruturas dos PSSQ são classificadas em dois tipos: "Estrutura escada perfeita" na Figura 7c1 e "estrutura de tipo escada com defeito", na Figura 7c2 [56]. Este último tem um pequeno defeito em ligações Si-O-Si que é o vínculo principal de cadeia. Mesmo que Silsesquioxano oligomérico (SSQO) com "estrutura do tipo escada perfeita" possa ser sintetizado através de um método passo-a-passo e os seus métodos de caracterização sejam estabelecidos, é difícil de preparar PSSQ com tais estruturas e caracterizá-los. Na maioria dos casos, os PSSQ estruturados do tipo escada, provavelmente não tem uma "estrutura do tipo escada perfeita" mas tem "estrutura semelhante a escada", como mostra a Figura 7c2 [57].

Os PSSQ escalonados exibem propriedades físicas como rigidez e anisotropia, maiores que as propriedades de SSQ, porque eles têm estruturas de rede unidimensionais de ligações Si-O-Si. Além disso, PSSQ tipo escada são materiais incolores, devido a não existirem absorções de energias pelas ligações Si-O-Si na região da luz visível e podem ser usados em soluções transparentes devido à boa solubilidade em solventes. Estas propriedades dos PSSQ tipo escada seriam úteis para aplicações versáteis, em particular, como agentes de enchimento inorgânicos em materiais funcionais orgânicos. Além disso, o controle de estruturas altamente organizadas (nanoestruturas) de PSSQ seria também significativo para aplicar a vários materiais híbridos orgânico-inorgânicos supramoleculares. Por exemplo, tem sido relatado que os monômeros de silano contendo grupos trifuncionais de cadeias alquílicas longas foram hidrolisados para formar moléculas anfífilas tendo grupos silanol, o que resultou na formação de PSSQ de multicamadas por policondensação, mostrada na Figura 7d [58, 59]. Outro método para controlar estruturas ordenadas de PSSQ é a reação de sol-gel de policondensação hidrolítica do 1,4-bis(trialcoxisilil)benzeno, usado como monômero na presença de agentes tensoativos [60].

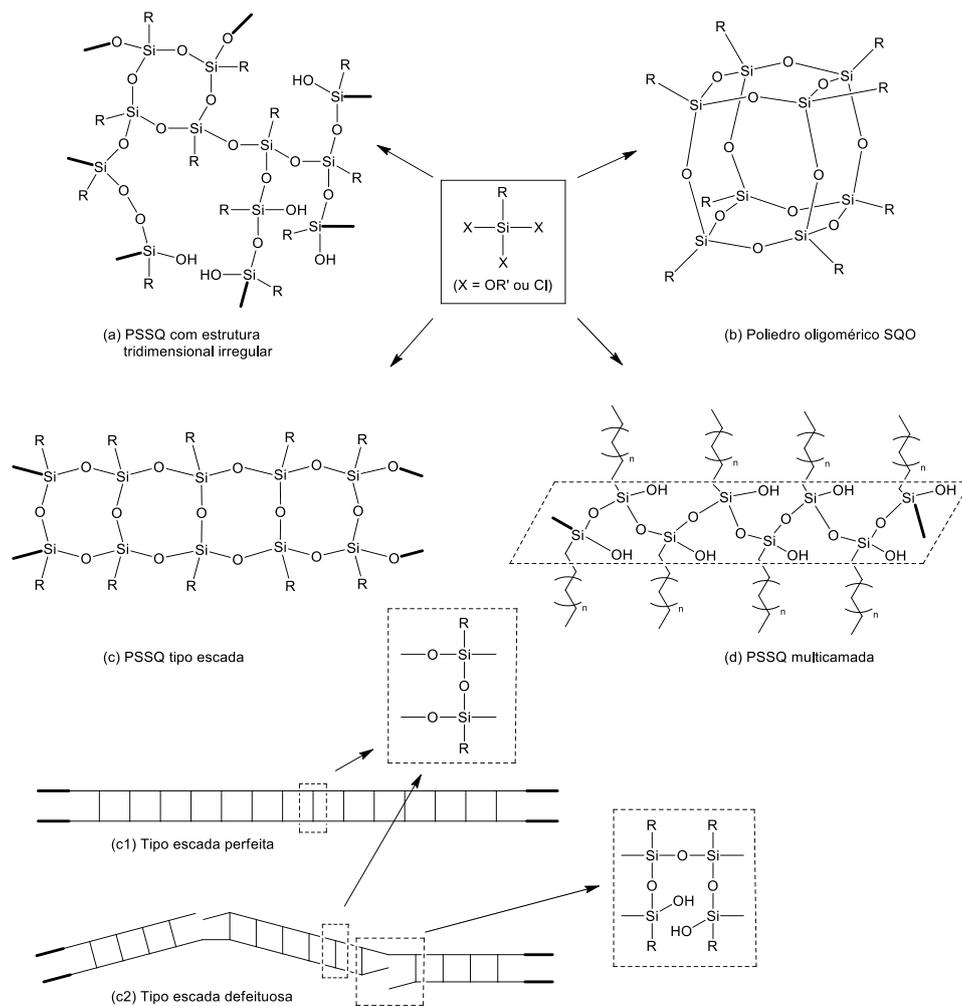
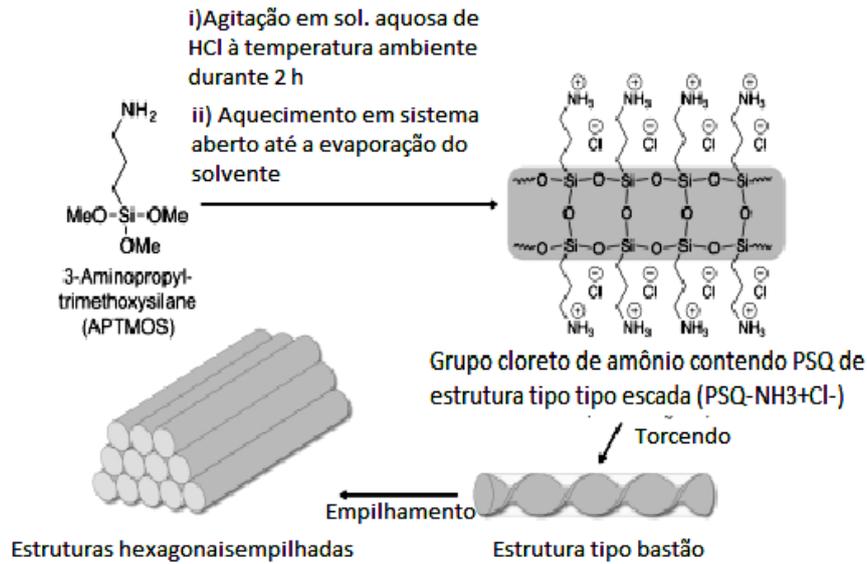
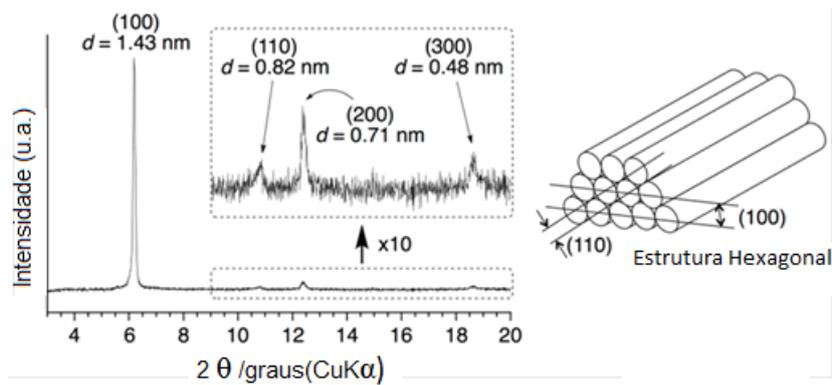


Figura 7. Estruturas de polisilsesquioxanos.

A Figura 8a mostra a síntese e liofilização (uma técnica onde as moléculas estão organizadas empilhadas longitudinalmente) do polisilsesquioxano à base de cloreto de 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTAMOS). A Figura 8b mostra o padrão de difração de raios X do filme de $\text{PSQ-NH}_3^+\text{Cl}^-$. Os picos de difração com a razão dos valores de d 1: 0,5773 e 1/2: 1/3, indicando fortemente que $\text{PSQ-NH}_3^+\text{Cl}^-$ tem uma fase hexagonal. Estes quatro picos correspondem aos planos (100), (110), (200) e (300). No entanto, com base em apenas esses dados, não é possível determinar se esta fase é hexagonal e originada a partir de uma estrutura porosa ou um empilhamento de um polímero semelhante a uma haste [61].



a) Síntese e liofilização do cloreto de poli-silsesquioxano iônico 3-n propiltrimetoxisililamônio.



b) Difractograma do cloreto de PSQ 3-n propiltrimetoxisililamônio.

Figura 8. (a) Ilustração da reação de síntese do silsesquioxano iônico à base de cloreto de 3-n propiltrimetoxisililamônio, o qual por liofilização adquire alta organização estrutural [61].

(b) DRX [61].

Entre os silsesquioxanos se destacam os iônicos que possuem propriedades diferenciadas em relação aos covalentes que são a auto-organização estrutural, a solubilidade em água ou outros solventes de alta constante dielétrica, a possibilidade de formar filmes sobre superfícies de óxidos ou metais e a capacidade de troca iônica. Os silsesquioxanos preparados pelo processo sol-gel possuem alta pureza e reprodutibilidade [62]. Isto pode ser verificado na síntese dos polímeros de silsesquioxanos de cloreto de 3-n-propilpiridínio, designado por SiPy⁺ Cl⁻, cloreto de Dabco, SiDb⁺ Cl⁻, solúveis em água, usados para recobrir muitas superfícies, tais como SiO₂, SiO₂/Al₂O₃, [63, 64], Al₂O₃ [65], grafite [66],

celulose/ Al_2O_3 , (celulose recoberta com filme de Al_2O_3) [67] e superfície de fosfato de alumínio mesoporoso [68]. A Figura 9 mostra a síntese de derivados silsesquioxanos pelo método sol-gel [9, 69, 61].

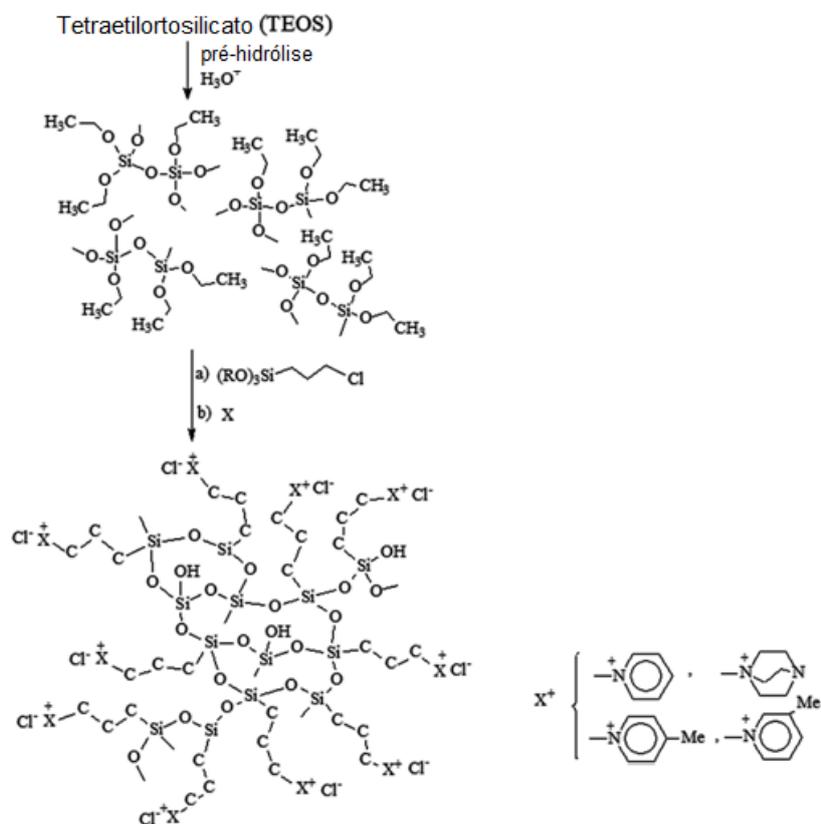


Figura 9. Síntese de derivados silsesquioxanos iônicos pelo método sol-gel [9].

É importante salientar que precursores organosilanos mono e dicatiónicos, muito utilizados em nosso laboratório [11, 63], tem como precursor a trietilenodiamina (TEDA), uma diamina terciária, que, por ser uma estrutura bicíclica, também é conhecida como 1,4 diazabicyclo[2,2,2]octano, abreviadamente chamada de DABCO. Dentre os métodos de obtenção conhecidos destaca-se o da manufatura em meio ácido pela condensação da polietilenoamina. Um método moderno e tecnologicamente promissor é o da reação de monoetanolamina (MEA) ou etilenodiamina (EDA) com líquidos iônicos, onde o que mais se destacou foi 1-n-butil-3-metilimidazólio como cátion e BF_4^- como ânion ilustrado na Figura 10 [41].

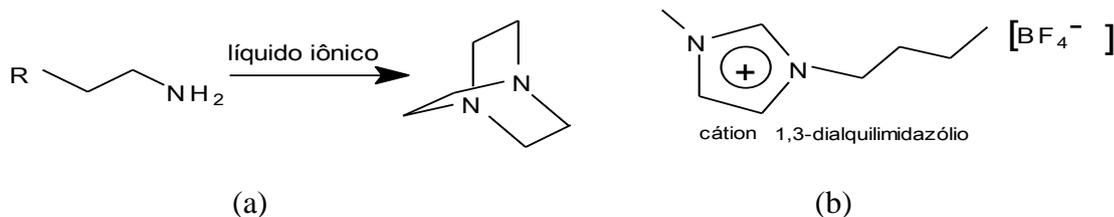


Figura 10. (a) Equação da reação de síntese de dabco em presença de (b) líquido iônico.

O dabco possui dois sítios altamente nucleofílicos que lhe conferem alta reatividade com substratos eletrofílicos. Como nucleófilos, destaca-se sua reatividade para a alquilação onde a escolha criteriosa do solvente e do substrato eletrofílico, permitem a alquilação seletiva em cada um dos dois sítios. Os reagentes eletrofílicos e os solventes sugerem uma grande variedade de lipídios catiônicos e outros materiais úteis que podem ser preparados com dabco. Um aspecto que chama a atenção nesta molécula é que quando ocorre reação em seus sítios, cria uma ou duas cargas positivas, dependendo do pH do meio reacional. Este comportamento torna possível a obtenção de produtos iônicos, mono, di e policatiônicos como mostra a Figura 11 [70, 71, 72, 73,74, 75].

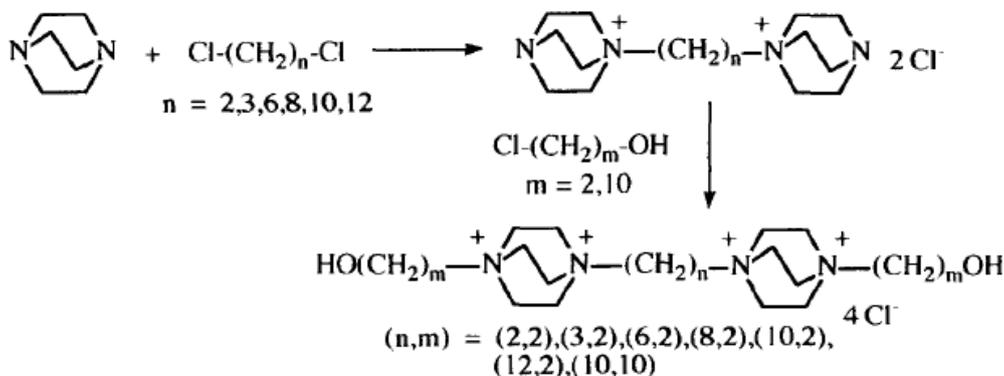


Figura 11. Exemplo de di e tetracatiônicos derivado de dabco [75].

Assim é possível a síntese de mono silanos e bis silanos iônicos, como o monocloreto e o dicloreto de 3-npropiltrimetoxisili-1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano que também podem sofrer reações de hidrólise e policondensação. O dicloreto, um xerogel híbrido mostrou propriedades interessantes, como a estabilidade térmica e uma auto-organização anisotrópica que induziu birrefringência óptica quando o teor de matéria orgânica era superior a 60% [76]. Além disso, esse material pode atuar como um permutador de ânions, o que permite a sua utilização como adsorvente e em dispositivos electroquímicos [77-79]. Uma característica

importante desse material é que ele tem afinidade específica com o alumínio e com o óxido de alumínio e já foi estudado como revestimento protetor para superfícies de alumínio [80].

Devido às potencialidades de aplicação desse grupo é **sugestão do presente trabalho** a possibilidade de troca iônica do cloreto por íons de cadeia longa, mais especificamente, carboxilatos, cujo registro não foi encontrado na literatura. Essa troca abre uma grande possibilidade de novas aplicações devido às características hidrofóbicas das cadeias carbônicas.

3.2. Aplicações de Materiais Híbridos

Atualmente os materiais híbridos, por reunirem combinações diferenciadas de propriedades físico-químicas de compostos orgânicos e inorgânicos, estão tendo um número crescente de aplicações nos mais variados campos da pesquisa e da tecnologia. São utilizados na construção de eletrodos sensores [81], na preparação de filmes protetores [82, 83, 84], em materiais dentários e em combinação com ligas especiais [85-89]. A formação de materiais porosos é uma procura constante por causa das suas numerosas aplicações em ciência de separação, na catálise quiral, e na indústria farmacêutica [90, 91]. Xerogéis de sílica foram estudados como materiais transportadores de vários fármacos, peptídeos e proteínas. [92-98]. Os agentes bioativos podem ser incorporados em xerogel de sílica, quer por adsorção da droga sobre a superfície do xerogel tratado termicamente ou por adição do fármaco, durante a preparação de sol-gel [99, 100, 101, 102]. O desenvolvimento do método sol-gel levou à obtenção de novos materiais com propriedades interessantes, uma variedade de pós de cerâmica e fibras, vidros, filmes finos ou revestimentos, para servir às mais variadas finalidades. Tendo em vista a grande diversidade de aplicações para os materiais híbridos foram selecionadas para estudo no presente trabalho três aplicações principais: dispersão de nanotubos de carbono em matrizes cerâmicas, desenvolvimento de eletrodos sensores eletroquímicos e preparação de filmes protetores para metais.

3.2.1. Dispersão de nanotubos de carbono em matrizes cerâmicas

Nanomateriais tem recebido grande atenção nos últimos anos, nos mais variados campos de aplicação, entre eles, os nanotubos de carbono (NTC). Em 1952, Radushkevich e Lukyanovich publicaram no Jornal Soviético Physical Chemistry [103] imagens claras de

tubos de diâmetro 50 nm feitas de carbono. Trabalho de Oberlin, Endo, e Koyama publicado em 1976, mostraram claramente fibras de carbono ocas, com diâmetro na escala nanométrica usando uma técnica de crescimento [104]. Em 1979, John Abrahamson apresentou evidências dos NTC na 14ª Conferência Bienal de Carbono na Penn State University, onde foram descritos como fibras de carbono, que foram produzidos em ânodos de carbono durante descargas em arco [105]. Em 1981, cientistas soviéticos publicaram os resultados da caracterização química e estrutural de nanopartículas de carbono produzidas por uma reação termocatalítica de monóxido de carbono. Usando imagens de MET e padrões de DRX, os autores sugeriram que os "cristais tubulares de carbono de multi camadas" formavam camadas de grafeno em cilindros [106]. Em 1987 Howard G. Tennent, do Hyperion Catalysis, registrou uma patente nos EUA para a produção de "fibras cilíndricas de carbono, discretos" com diâmetro constante entre 3,5 e 70 nm e comprimento 10^2 vezes seu diâmetro [105, 107]. Muitos atribuem a Sumio Iijima [108] da Nippon Electric Company, a descoberta dos NTC, apesar de que em 1991 muitos trabalhos já haviam sido publicados anteriormente. Em 2006 o editorial escrito por Marc Monthieux e Vladimir Kuznetsov na revista Carbono descreveu a origem do nanotubo de carbono.

Existem pelo menos doze métodos de síntese de nanotubos de carbono sendo uns para nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) e outros para nanotubos de paredes múltiplas (NTCPM). Assim, podem ser citados: métodos de descarga em arco, métodos de ablação a Laser, métodos de deposição química a vapor, método da síntese por chama e método por síntese em solução de silano [109]. O método químico de deposição a vapor é utilizado para a síntese de NTCPM, usados neste trabalho. Este método de síntese se desenvolve nas duas etapas a seguir. Na primeira etapa o catalisador é depositado no substrato e, em seguida, a nucleação sobre o catalisador é realizada por meio de ataque químico ou de recozimento térmico. O amoníaco é utilizado como agente condicionador de lavagem. Os catalisadores metálicos utilizados são Ni, Fe ou Co. Na segunda etapa, a fonte de carbono é, em seguida, colocada em fase gasosa na câmara de reação. Então, o carbono é convertido em nível atômico, utilizando como fonte de energia plasma ou bobina aquecida. Esse carbono vai ser difundido para o substrato, que é revestido com catalisador e os nanotubos crescem ao longo do catalisador metálico. A fonte utilizada é o metano, monóxido de carbono ou acetileno. A faixa de temperatura utilizada para a síntese de nanotubos é de 650 a 900 °C e o rendimento típico é de 30% [109, 110, 111].

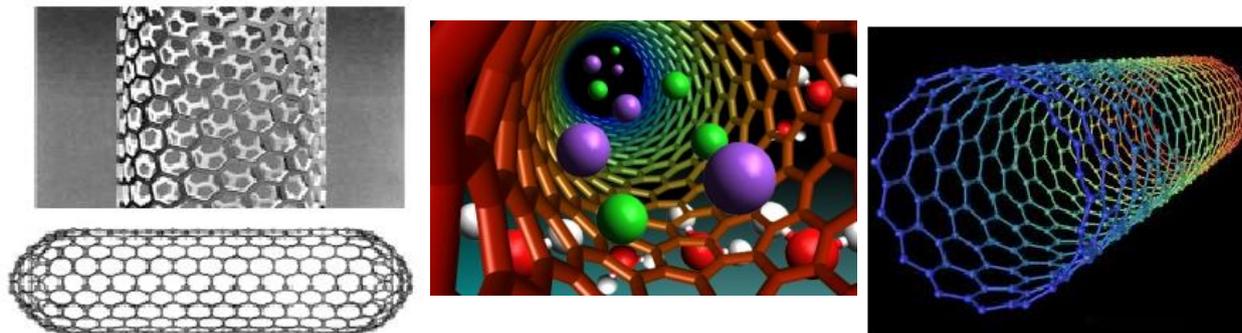
Nanotubos de carbono são constituídos por unidades de carbonos trigonais, presentes em uma estrutura contínua semelhantes a favos sextavados de mel, com vários nanômetros de

diâmetro e vários microns de comprimento. São estruturas fechadas que apresentam duas regiões bem conhecidas com propriedades claramente distintas, em tubos e na forma de meia calota esférica como uma meia molécula de fulereno, com uma topologia contendo defeitos nos anéis pentagonais. A Tabela I faz uma comparação entre os dois tipos de nanotubos de carbono [112] e a Figura 12 ilustra as duas classes de nanotubos de carbono.

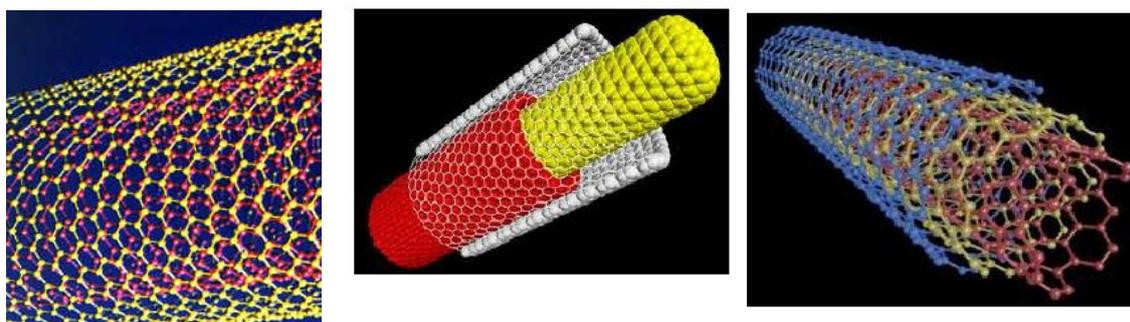
Tabela I. Comparação entre NTCPS e NTCPM [112].

Nº	NTCPS	NTCPM
1.	Uma única camada de grafeno.	Camadas múltiplas de grafeno.
2.	Catalisador é necessário para síntese.	Podem ser produzidos sem catalisador.
3.	Síntese em massa é difícil, exige controle no crescimento e condições atmosféricas.	Síntese em massa é fácil.
4.	Pureza é baixa.	Pureza é alta.
5.	A chance de defeito é maior durante a funcionalização.	A chance de defeito é menor, mas uma vez ocorrido é difícil melhorar.
6.	Menor acúmulo de NTC no corpo.	Maior acúmulo no corpo.
7.	Caracterização e avaliação são fáceis.	Tem uma estrutura muito complexa.
8.	São facilmente torcidos, mais flexíveis.	Não são facilmente torcidos.

Os NTCPM podem ser visualizados como tubos de carbono concêntricos em multicamadas de folhas de grafite com uma espessura típica entre 2 e 25 nm separadas por uma distância de aproximadamente 0,34 nm. Já os NTCPS consistem de uma simples folha de grafite enrolada, definindo um cilindro de 1,0 a 2,0 nm de diâmetro [113,114].



a) Nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS)



b) Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM)

Figura 12. Concepção de imagens de a) nanotubos de carbono tipo NTCPS; b) nanotubos de carbono tipo NTCPM [115].

Os NTC possuem composição química e estrutura de ligações única, possibilitando um grande número de investigações associadas às suas propriedades, químicas, elétricas e mecânicas, mostrando-se um material atrativo para muitas aplicações, principalmente como cargas ou aditivos em outros materiais [36]. A preparação de compósitos com NTC busca associar as propriedades dos materiais com aquelas dos NTC. Porém, são encontradas algumas dificuldades na preparação de materiais híbridos ou compósitos à base de NTC por causa da sua insolubilidade em solventes usuais e a tendência à aglomeração [116]. Entretanto, têm sido propostas algumas técnicas, quando se necessita utilizar os NTC para os mais variados usos [117,118], tais como em transdutores eletroquímicos, na dispersão em polieletrólitos, ou ainda na incorporação em diferentes matrizes cerâmicas ou poliméricas. É conhecido que as aplicações avançadas dos NTC, como nas ciências médicas [119, 120, 121], na eletrônica [122], e em materiais compósitos [123-127], requerem uma dispersão homogênea e estável de nanotubos isolados em ambas as soluções orgânicas e aquosas, antes da preparação do material final.

Atualmente a dispersão de nanotubos de carbono em matrizes cerâmicas está sendo estudada para melhorar propriedades mecânicas e modificar propriedades elétricas. Recentes

desenvolvimentos em nanomateriais, particularmente compósitos de nanotubos de carbono em polímeros [123, 124] e nanocompósitos cerâmicos de NTC [125-127], reportaram que não somente a dispersão é importante, mas também uma forte ligação interfacial dos nanotubos de carbono com os componentes da matriz para que a influência de suas propriedades mecânicas no produto final seja significativa [128].

Dentre os materiais cerâmicos, os de alumina e de zircônia são de grande interesse devido às suas propriedades físico-químicas [129-132]. No entanto, para produzir esses nanocompósitos, os NTC devem ser processados de modo a assegurar que uma dispersão homogênea seja obtida dentro da matriz, ao mesmo tempo desenvolver um adequado grau de ligação interfacial. [125]. Uma grande quantidade de pesquisas tem sido realizada sobre a dispersão dos NTC baseados em abordagens físicas e químicas [133]. A funcionalização química foi proposta como um método promissor para melhorar a dispersão dos NTC em solventes orgânicos e em meios aquosos [133, 134, 135]. No entanto, este método mostrou que funcionalização covalente da superfície pode afetar as propriedades elétricas, mecânicas e óticas inerentes dos NTC. Assim, vários estudos concentraram-se em modificações não covalentes e na utilização de tensoativos para estabilizar a dispersão dos NTC. Diferentes tipos de surfactantes, classificados como aniônicos, catiônicos, não iônicos ou zwitteriônicos, têm sido investigados [136, 137]. A escolha do surfactante depende basicamente do tipo de solvente que é utilizado para dispersar os NTC, o tipo de matriz, polimérico ou cerâmico e onde os NTC serão incorporados para melhorar as propriedades desejadas. Um dos surfactantes aniônicos utilizados para a preparação de uma dispersão de NTCPS é o dodecil sulfato de sódio (DSS) [138].

Em geral, os surfactantes podem interagir com os NTC por vários modos. Um deles é a interação hidrofóbica que ocorre, por exemplo, entre a cadeia hidrofóbica do surfactante e as paredes laterais dos NTC, ou interações $\pi - \pi^*$ de anéis benzênicos em surfactantes com as superfícies dos NTC. Tais interações não são covalentes e a adsorção do surfactante com os NTC, proporciona uma carga total positiva ou negativa sobre a superfície dos NTC, resultando numa solubilidade maior em solução aquosa [138].

Poucos trabalhos sobre dispersão de nanotubos de carbono foram realizados com a utilização de surfactantes silsesquioxanos, como por exemplo, o uso do surfactante 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxifenil)porfirina, (PhrSi₆₀), utilizado na dispersão de NTC, quando de seu uso em proteção contra fogo, ilustrado na Figura 13 [139, 21].

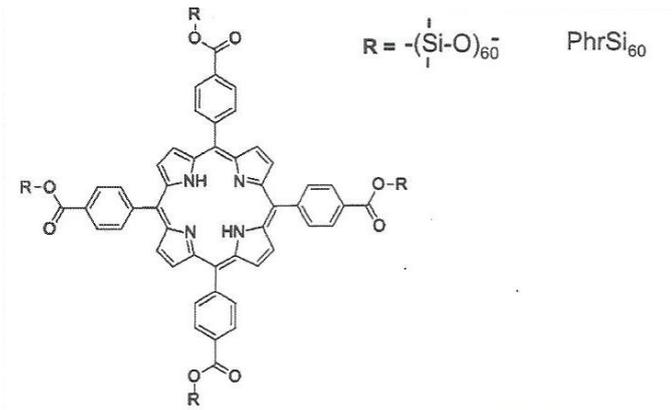


Figura 13. Surfactante utilizado na dispersão de NTC.

O desenvolvimento de um surfactante que possa melhorar a solubilidade do NTC em solvente orgânico não polar (benzeno, tetracloreto de carbono) é de grande interesse, especialmente para a fabricação de compósitos utilizando o método de sol-gel. Este método proporciona uma via alternativa para criar uma dispersão íntima dos NTC em matrizes inorgânicas, bem como uma boa aderência da matriz hospedeira nos NTC. Matrizes cerâmicas de alumina e zircônia produzidas pelo método sol-gel exigem uma escolha cuidadosa do surfactante.

Com base nas características já descritas do silsesquioxano dicloreto de dabcoe na sua afinidade por superfícies de óxidos metálicos e metais abre-se a possibilidade de desenvolver um novo surfactante contendo uma cadeia alquílica, saturada ou insaturada, com número elevado de carbonos, carboxilada, empregada como contra íons do grupo dicatiônico 1,4-diazoniabicyclo [2,2,2]octano, silsesquioxano, carregado positivamente, chamado carboxilato de dabco [20]. Esse silsesquioxano dicatiônico apresentaria tanto afinidade pela matriz inorgânica através da estrutura do silsesquioxano, como também pelos nanotubos de carbono através das cadeias hidrofóbicas.

3.2.2 Desenvolvimento de eletrodos sensores

Os eletrodos de carbono-cerâmico têm sido muito usados como matriz suporte para deposição de filmes, tornando-se modificados, sendo possível o estudo detalhado sobre a sensibilidade dos modificadores. Existem vários tipos de modificadores, como por exemplo, o grupo dos minerais alumino-silicatos, e o grupo dos materiais híbridos organosilanos, entre eles os silsesquioxanos. [140].

Em vista de uma excelente seletividade e dispositivos simples, muita atenção tem sido focada na construção de biosensores de terceira geração. Os biosensores de primeira geração são construídos imobilizando um material biológico (citocromo enzima, bactéria, etc) em Au, ou em SnO com índio. Necessitam altos potenciais para funcionarem. Os eletrodos de segunda geração se baseiam no uso de mediadores ou cofatores (materiais inorgânicos, orgânicos, polímeros, etc) que atuam na transferência de carga entre o sítio ativo de uma enzima e a superfície do eletrodo para diminuir o potencial, mas tem o inconveniente de provocarem reações redox paralelas causando interferências. Os eletrodos de terceira geração se caracterizam pela transferência direta de elétrons entre a enzima e a superfície do eletrodo sob baixos potenciais [141]. Um dos problemas técnicos fundamentais na concepção de sensores eletroquímicos de terceira geração é como conseguir a rápida transferência eletrônica direta entre a superfície do eletrodo e os sítios ativos redox como por exemplo, no estudo de uma enzima redox [142]. Hoje em dia, o uso de nanomateriais tem melhorado significativamente o desempenho dos biosensores e ampliou sua gama de aplicação, que por sua vez acelera consideravelmente o desenvolvimento de novos sensores microminiaturizados.

No momento, vários nanomateriais como Au [143], Pt [144], ZnO [145, 146] e vários materiais de carbono [147-150] são usados para investigar a transferência eletrônica direta entre enzimas redox e eletrodos. Entre esses materiais destacam-se os nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Os NTCPM possuem propriedades eletroquímicas interessantes. Trabalhos sobre eletroatividade foram desenvolvidos com a presença de grupos reativos na superfície e cálculos demonstraram que o melhoramento de transferência de elétron é devido à curvatura dos tubos, originado por trocas de bandas de energia proibidas nos níveis de Fermi. A presença de defeitos pentagonais produz regiões com densidade de carga de grafite hexagonal, em qualquer plano ou estrutura tubular, demonstrando a conexão topológica dos defeitos e da eletroatividade dos NTC. Compton e seus colaboradores reportaram trabalhos interessantes investigando como os nanotubos desenvolvem atividade eletrocatalítica e propuseram que esta atividade é devida à presença de planos na borda dos tubos, com sítios localizados dentro e fora dos defeitos. Outra atividade eletrocatalítica foi detectada e está associada às dimensões, estruturas eletrônicas e defeitos de topologia dos NTC na sua superfície. A condutividade elétrica dos nanotubos de carbono é tão alta que foram determinadas baixas sobretensões e altos picos de correntes em estudos de voltametria em eletrodos modificados com NTC.

Destacam-se a seguir alguns exemplos de eletrodos contendo NTCPM. Foi reportado um bom desempenho eletroquímico em eletrodos de glicose oxidase, imobilizada em filme de nanotubos de parede múltipla, suportados em alumina revestida por sílica (GOD/NTCPM-ACS), considerado um nanobiocompósito, cuja superfície foi morfologicamente caracterizada por MEV [47]. Foi construído também um eletrodo biosensor de filme de carbono suportado em nanotubos de carbono de multicamadas multifuncionalizados em molde de carbono vítreo (glassy carbon GC) NTCPM para caracterizar eletroquimicamente glicose-oxidase [151].

Alguns problemas tecnológicos, como a desnaturação e lixiviação de enzima imobilizada, e especialmente a transferência de elétrons de longa distância entre os sítios ativos da enzima e os eletrodos de apoio [152, 153, 154], precisam ser resolvido com urgência no desenvolvimento de sensores de terceira geração. Os nanomateriais à base de metais como Au [149, 150], Pt [152, 155] e Pd [153] têm sido amplamente utilizados na construção de interfaces funcionais biológico. Deve notar-se que a excelente biocompatibilidade e as propriedades da interface de nanoestruturas de ouro têm estimulado o crescente interesse na concepção de novos dispositivos eletroquímicos biosensores de alto desempenho [154, 156].

Silsequioxanos suportados em alumina são capazes de reter espécies eletroativas e serem utilizados em eletrodos sensores, como o ilustrado na Figura 14 [81].

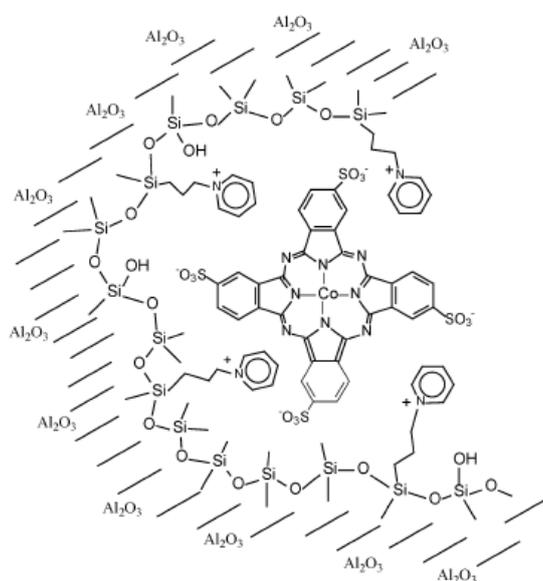


Figura 14. Representação esquemática da imobilização de organometálicos por silsequioxanos suportados em alumina.

Um exemplo de eletrodo sensor à base de silsesquioxano é o polímero cloreto de 3-*n*-propilpiridínio-silsesquioxano (SiPy⁺Cl⁻), que foi utilizado na preparação de um eletrodo seletivo para determinação de Cr (VI) em águas industriais, confeccionado a partir de um bastão de grafite recoberto pelo polímero. Apresentou boa resposta Nernstiana para Cr (VI) entre as concentrações 3,1 a 10⁻⁶ e 1,8 a 10⁻² mol L⁻¹ e limite de detecção de 2,8 a 10⁻⁶ mol L⁻¹ (0,15 ppm). A resposta do eletrodo para Cr (VI) foi rápida (15 s) e o potencial independente do pH na faixa de 3,0 a 7,0. Os coeficientes de seletividade para diversos ânions mostram que o eletrodo apresenta um excelente desempenho. O sensor exibe um tempo de vida útil de 6 meses com boa reprodutibilidade [9].

Em um trabalho desenvolvido no LSS foram preparadas nanopartículas de ouro com diâmetro inferior a 10 nm, em meio aquoso utilizando dois silsesquioxanos iônicos, o cloreto de propilpiridínio e o propil-1-aza-4-azabicyclo[2,2,2]octano, como agentes estabilizadores, os quais se revelaram solúveis em água. Este método de estabilização é inovador permitindo filmes finos contendo nanopartículas de ouro utilizadas pela primeira vez na preparação de eletrodos de pasta de carbono (EPC). Estas nanopartículas foram imobilizadas na matriz de sílica revestida com óxido de alumínio. Os resultados mostraram que os sistemas de nanopartículas de ouro/silsesquioxano estão fortemente aderidos aos filmes finos de superfície. Os materiais Au-Py/AlSi e Au Db/AlSi foram usados para preparar eletrodos para a eletro oxidação de nitrito (NO₂⁻) usando voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial [21].

Materiais híbridos à base de sílica contendo grupos catiônicos funcionais ligados (piridínio, 3- e 4-picolínio, ou 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano) quando dispersos em diversos substratos cerâmicos (Alumina, Zirconia ou Titânia), têm sido eficazmente utilizados para imobilizar várias espécies eletroativas e para a construção de sensores electroquímicos para aplicações analíticas [69].

Um exemplo de sensor electroquímico utilizou o polímero amorfo derivado do silsesquioxano SiPy⁺Cl⁻, designado cloreto de 3-*n*-propilpiridínio. Um outro exemplo de sensor electroquímico foi construído com o silsesquioxano [(SiO₂)₂Db²⁺] (Cl⁻)₂, designado por dicloreto de dabco, estruturalmente ordenado com diâmetros de poros com cerca de 1,5 nm e grande área específica, estão relacionados com os comprimentos das cadeias



Devido a este carácter poroso do material, o complexo aniônico [Fe (CN)₆]⁴⁻ é adsorvido e confinado nesses poros. Experimentos de voltametria cíclica foram realizados alterando o potencial entre -0,2 e 0,8V, em solução de KCl 1 molL⁻¹ a uma taxa de varredura de 1 mV s⁻¹

e verificou-se que durante o processo redox, a difusão de íons de K^+ para dentro e para fora da cavidade não é afetado porque o tamanho dos poros é muito grande em comparação com o raio iônico hidratado do cation (isto é, de 0,24 nm). A interação eletrostática do hexacianoferrato com o íon dicatiônico de dabco suficientemente forte para confinar as espécies eletroativas nos poros [9].

Os trabalhos com silsesquioxanos contendo o grupo catiônico 3-n-propiltrimetoxisilil-1,4 diazôniabicyclo[2,2,2]octano, aparecem sempre haletos como contraíons aniônicos, [18], mas não grupos aniônicos de cadeia longa. Estes ânions destacam as propriedades hidrofóbicas do material híbrido, como por exemplo, a capacidade de interagir com os NTCPM, o que possibilitará a obtenção de novos compostos com as mais variadas aplicações. É um novo campo que se abre para a pesquisa de novos materiais, se considerarmos a infinidade de ânions do tipo carboxilato como é o ânion estearato, onde podem ocorrer ânions com cadeias ramificadas, insaturadas, alicíclicas ou aromáticas, e até mesmo mistas, daí os objetivos deste trabalho.

A seguir seguem conceitos teóricos sobre Voltametria Cíclica desenvolvidos que foram extraídos, em parte do trabalho de *Pedro H. M de Souza, UFGM, 2011* e da referência [157].

A Voltametria cíclica (VC) fornece informações sobre a termodinâmica de processos redox, sobre a cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre a ocorrência de reações químicas acopladas a processos adsorptivos [157]. A técnica eletroanalítica estuda os intermediários e os produtos de reação redox formados nos eletrodos [95]. Na VC a varredura de potencial é feita em uma direção, em seguida na direção inversa, enquanto a corrente é medida, de modo que um experimento pode envolver um ou vários ciclos, e a resposta da corrente de um eletrodo estacionário mantido em uma solução em repouso, é medido, enquanto ocorre a reversão do potencial. Os potenciais nos quais a reversão ocorre, são chamados de *potenciais de inversão* e são escolhidos de tal forma que se observe se a oxidação ou a redução, são controladas por difusão de uma ou mais espécies. O intervalo que costuma ocorrer vão -0,15 a +0,8 V e os ciclos a partir de 1,0 milissegundo se estendendo por um largo intervalo . As Figuras 15a e 15b ilustram as grandezas fornecidas por um voltamograma quando uma solução de $K_3Fe(CN)_6$ 6 mmol.L⁻¹ em KNO_3 1mol.L⁻¹ é sujeita a um sinal de excitação cíclico. O eletrodo de trabalho é estacionário, feito de platina polida e o eletrodo de referência é o eletrodo saturado de calomelano. Observa-se uma pequena corrente anódica no potencial inicial de +0,8 V, o que decai imediatamente para zero à medida que a varredura prossegue. Entre +0,7 e +0,4 V não ocorre óxido-redução. No ponto B das Figuras 15a e 15b inicia uma corrente anódica devido à redução do íon ferricianeto:



No ponto D da Figura 15, tem-se o potencial de pico catódico, E_{pc} , no ponto F a varredura se inverte e a corrente se torna anódica e ocorre reoxidação do íon ferrocianeto. Em J temos o potencial de pico anódico, E_{pa} , A diferença dos potenciais de pico é dada por:

$$\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 0,059/ne, \quad (\text{eq. 8})$$

A Figura 15c mostra a diferença de potencial.

Na equação 8 o termo “ne” é o número de elétrons envolvidos na semi-reação. No caso do sistema redox ferri/ferro .ne = 1

As informações quantitativas são obtidas da equação de Randles-Sevcik;

$$i_p = 2,686 \times 10^5 n^{2/3} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{eq. 9})$$

i_p é a corrente de pico em A;

A área do eletrodo em cm^2 ,

D é o coeficiente de difusão em cm^2/s ,

CE a concentração em mol/cm^3

v é a velocidade de varredura, em V s^{-1}

Os conteúdos teóricos acima descritos podem ser observados na Figura 15 e foram obtidos com um sistema muito usado eletroquimicamente, excelente para experimentos de voltametria cíclica, é o par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. O ferricianeto de potássio é considerado um sistema reversível, apresentando nos dois sentidos, direto e inverso, o pico catódico e anódico em Voltametria Cíclica, (CV). Com este par redox é possível fazer determinações como tais como potencial de redução (E_{pr}) e oxidação (E_{po}), variação da velocidade de varredura de potencial e pesquisa de novos eletrodos [94]. Já há algum tempo, aplicações eletroanalíticas de eletrodos foram estudadas, na determinação de analíticos inorgânicos, como os eletrodos de carbono vítreo, pasta de carbono sem modificação e modificados com alumino-silicato, montmorilonita [158-161] e eletrodos orgânicos [162].

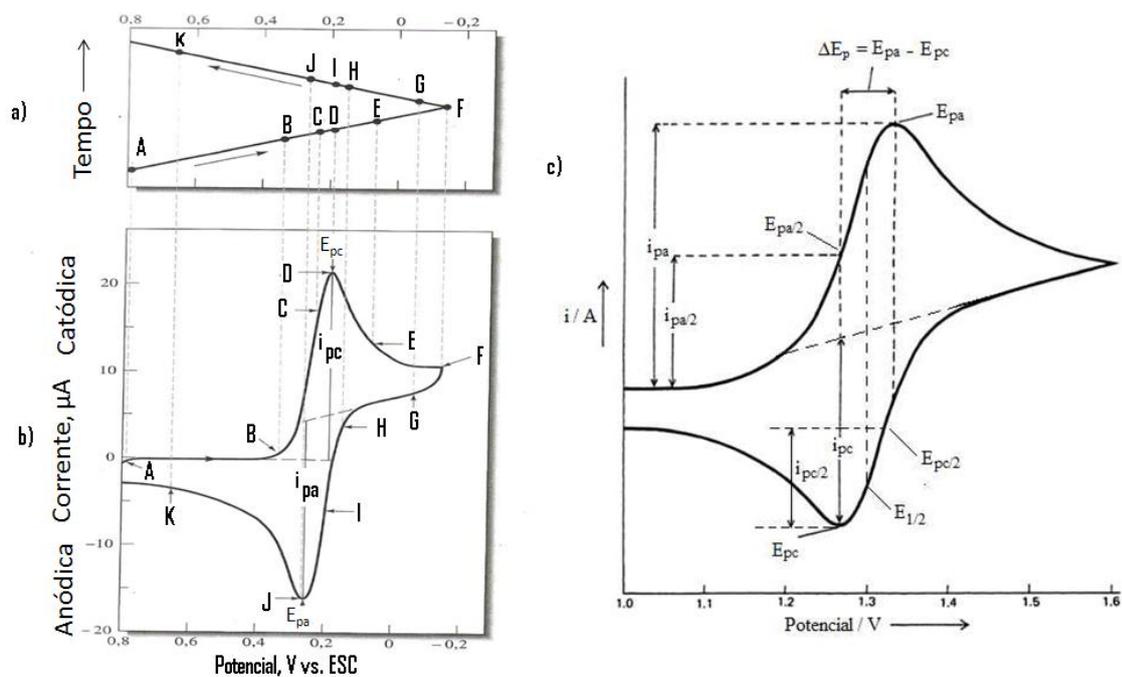


Figura 15. Parâmetros da VC com a representação dos diversos potenciais [50 , 163].

A Figura 16a, mostra um potencial inicial ($E_{inicial}$) que é selecionado e varrido linearmente (varredura direta), a uma velocidade constante em função do tempo, até se alcançar um potencial final (E_{final}) desejado. A partir daí, a direção da varredura é invertida em direção ao $E_{inicial}$, e o ciclo é repetido quantas vezes forem necessárias, obtendo-se como resposta a tal perturbação um gráfico de corrente versus potencial, denominado voltamograma cíclico, mostrado na Figura 16 b.

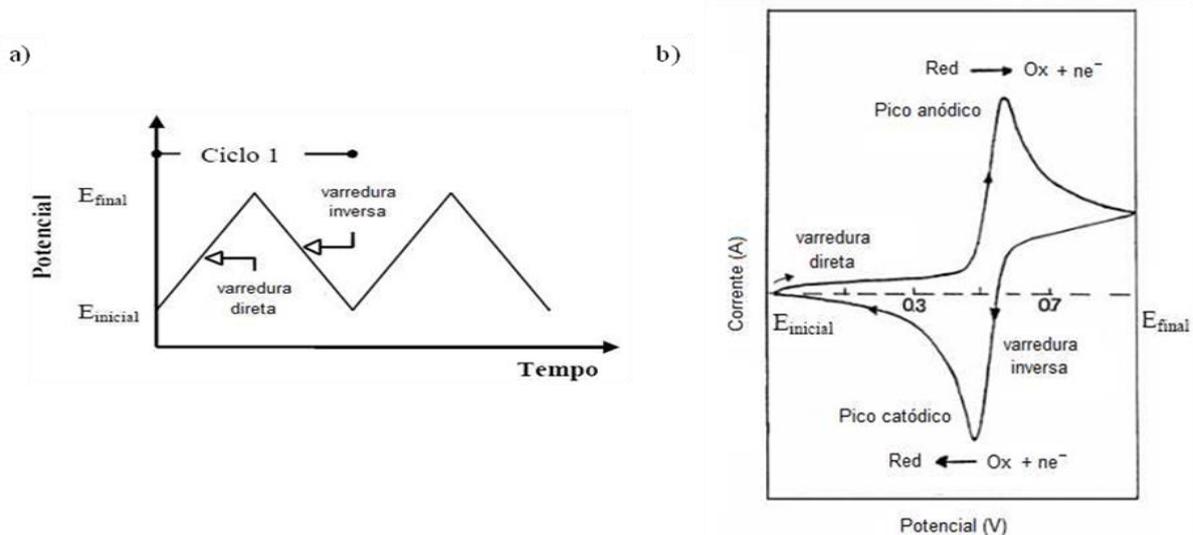


Figura 16. a) Variação de potencial na forma de onda triangular; b) Voltamograma das espécies oxidada e reduzida, [163].

De acordo com o voltamograma cíclico da Figura 16b, quando o potencial inicialmente aplicado é varrido para regiões mais positivas, ocorre a oxidação da espécie eletroativa em solução com conseqüente aumento da corrente, gerando assim um pico anódico de corrente proporcional à concentração do analito em estudo. Posteriormente, em vez de estabilizar no topo do pico, a corrente passa a diminuir à medida que o potencial aumenta. Essa diminuição ocorre porque o analito fica em menor concentração nas proximidades da superfície do eletrodo, e a difusão da solução original é muito lenta para repor o analito próximo do eletrodo [164]. Quando E_{final} é atingido, o potencial passa a ser varrido no sentido inverso. No caso de uma reação reversível, ou seja, uma reação que é suficientemente rápida para manter as concentrações de equilíbrio dos reagentes e produtos na superfície do eletrodo, os produtos que foram gerados no sentido de varredura direta são então reduzidos na varredura inversa, gerando assim um pico de catódico simétrico ao pico anódico.

Na VC são necessários três tipos de eletrodos: de trabalho, de referência e um auxiliar (ou contra-eletrodo) [165]. O eletrodo de trabalho corresponde aquele no qual ocorrem os fenômenos eletroquímicos investigados. Os mais usados são de platina, ouro e prata, paládio, ródio e irídio, carbono vítreo, eletrodo de pasta de carbono [166]. O eletrodo de referência é aquele cujo potencial se mantém constante, é reversível e obedece à equação de Nernst com respeito a alguma espécie no eletrólito, tem potencial estável como tempo e retorna ao potencial do equilíbrio depois que as correntes pequenas são passadas através do eletrodo. Os eletrodos de referência mais comuns são o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) [165, 166].

O eletrodo auxiliar (ou contra-eletrodo) atua como provedor de elétrons para o eletrodo de trabalho de modo que nenhuma corrente passa pelo eletrodo de referência, mantendo assim seu potencial constante [167]. A Figura 17 mostra uma representação esquemática de uma célula eletroquímica.

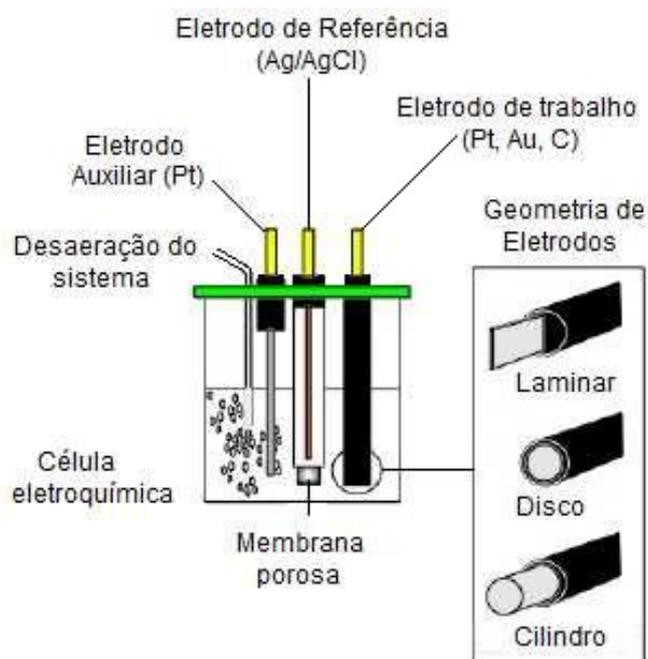


Figura 17. Esquema de uma célula eletroquímica utilizada em VC [165].

Os parâmetros mais importantes que podem ser obtidos a partir de um voltamograma cíclico são: potencial de pico anódico (E_{pa}), potencial de pico catódico (E_{pc}), corrente de pico anódico (i_{pa}), corrente de pico catódico (i_{pc}) e a diferença entre o potencial de pico anódico e de pico catódico (ΔE_p) [166]. O tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre na superfície do eletrodo [157]. A reversibilidade dos sistemas estudados por VC considera dois componentes principais que determinam as reações que podem ocorrer no eletrodo: a transferência difusional de massa do analito em solução para a superfície do eletrodo e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo. Matsuda e Ayabe classificaram os sistemas em *reversíveis*, *irreversíveis* ou *quasi-reversíveis* [165, 167].

Em um *sistema reversível*, a velocidade da reação de transferência de carga é elevada (constante de velocidade superior a 10^{-1} cm^{-1}) e apenas a etapa de transferência de massa controla o processo, ou seja, essa reação ocorre com velocidade suficientemente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface do eletrodo [165]. Nesse tipo de sistema, as varreduras na direção catódica e anódica originam o mesmo número de picos como mostra a Figura 18.

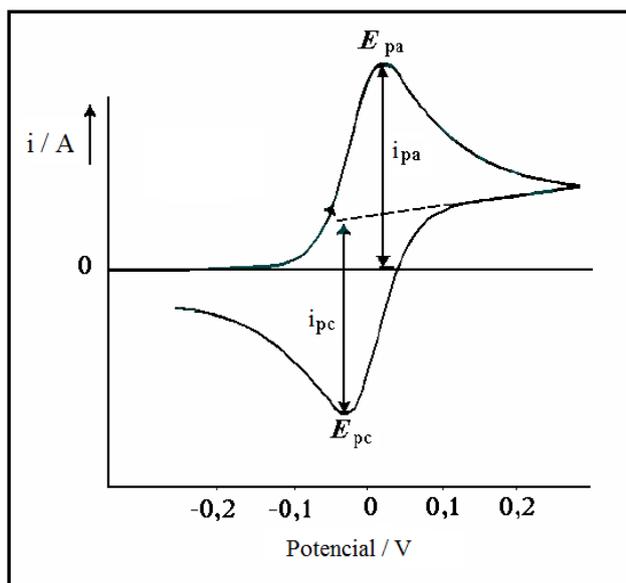


Figura 18. Voltamograma cíclico representativo de um sistema reversível [168].

A intensidade da corrente de pico (i_p) pode ser obtida através da equação de Randles-Sevcik (Eq. 9). Os critérios de reversibilidade são:

- A corrente de pico (i_p) varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, ou seja, $i_p \propto v^{1/2}$ [157, 169, 170, 171].
- A razão da corrente de pico anódico e catódico, i_{pa}/i_{pc} , deve ser igual ou próxima à unidade e independente da v [157, 169, 172, 163,].
- O módulo das correntes de pico anódico e catódico devem ser iguais, independente da v [157, 169, 170].
- A diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico é dada pela já citada equação 8:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$$

E deve se manter constante com o aumento da v .

O *coeficiente nernstiano* é o valor adotado nos trabalhos científicos para ΔE_p , em um sistema reversível, é $59 \text{ mV}/n$, sendo n o número de elétrons envolvidos [165].

O potencial formal, E° , de reações redox reversíveis pode ser determinado com boa aproximação através da média [173].

$$E^\circ = (E_{pa} + E_{pc})/2 \quad (\text{eq. 10}).$$

Os *sistemas irreversíveis* são caracterizados por apresentar a corrente controlada somente pela transferência de carga. Nesse tipo de sistema, a velocidade de transferência de

carga é lenta comparada com a velocidade de varredura (v), assim as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas não serão mais funções apenas do potencial, de forma que esse não exibe, portanto, um comportamento que segue a equação de Nernst [165]. Nessas condições, a equação que descreve a corrente de pico (Equação 11) é afetada pelo coeficiente de transferência (α).

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha n)^{1/2} A D_o^{1/2} C_o v^{1/2} \quad (\text{Eq. 11}) \text{ onde:}$$

n é o número de elétrons transferidos até a etapa determinante da velocidade

A é a área do eletrodo (cm^2)

C_o é a concentração da espécie em solução (mol cm^{-3})

D_o é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

v é a velocidade de varredura (V s^{-1})

α é o coeficiente de transferência.

Nesses sistemas costuma-se observar apenas o pico anódico, conforme observado na Figura 19. Esse pico tende a deslocar-se com o aumento da velocidade de varredura. É importante ressaltar que ele é afetado pelo o coeficiente de transferência catódica (α) e pela velocidade de transferência de carga (ks). Para sistemas irreversíveis devem ser observados os critérios:

- A ausência de pico (catódico) durante a varredura no sentido inverso [174].
- Relação linear entre a corrente de pico e a velocidade de varredura associada ao processo de adsorção de reagente na superfície do eletrodo [169, 174].
- O potencial de pico (E_p) varia com a velocidade de varredura [174, 175].
- Aumento de 10 vezes na velocidade de varredura E_p será deslocado de $(0,030/\alpha n)$ V na direção catódica, ou seja, deverá existir uma relação linear entre o potencial de pico e o logaritmo da velocidade ($E_p \propto \log v$) [157, 170].
- A expressão é representada por:

$$|E_p - E_{p/2}| = (48/\alpha n) V \quad (\text{eq 12})$$

e aplicável a esses sistemas. O α representa o coeficiente de transferência de carga e o $E_{p/2}$ o valor do potencial que é determinado à metade do valor da corrente de pico (i_p) [157, 174].

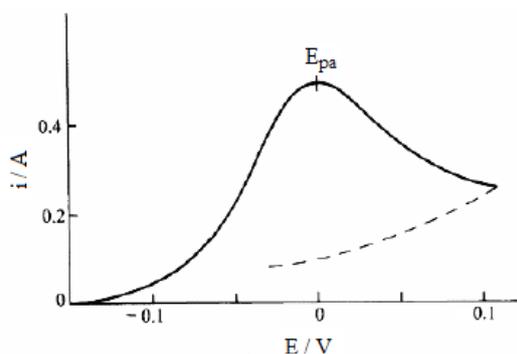


Figura 19. Voltamograma cíclico para um sistema irreversível [157].

Em uma reação eletródica *quasi-reversível*, a corrente é controlada tanto pela etapa de transferência de massa como pela etapa de transferência de carga, deste caso a equação de Nernst é aproximadamente satisfeita [165]. Geralmente, nesses sistemas a reação pode ser reversível a baixas velocidades de varredura e a extensão de irreversibilidade aumenta com o aumento da velocidade e diminui i_p se o caso for reversível e aumenta a separação de picos anódico e catódico [157, 169]. Nos sistemas quasi-reversíveis é comum a separação crescente entre E_{pa} e E_{pc} à medida que a velocidade de varredura aumenta, logo o valor de ΔE_p varia com o aumento da velocidade [176]. A Figura 20 ilustra um voltamograma cíclico característico para um sistema quasi-reversível comparado com um voltamograma cíclico de um sistema reversível [157].

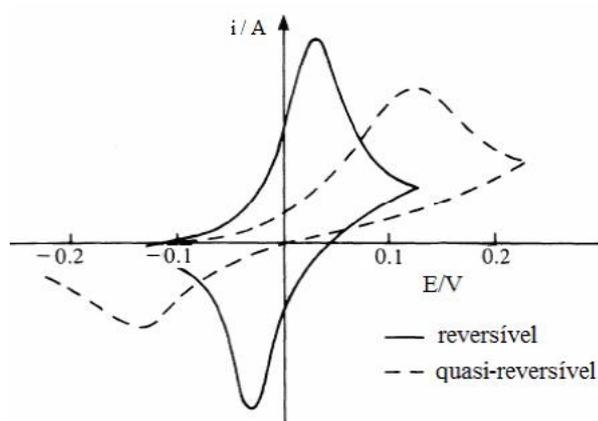


Figura 20. Voltamogramas de um sistema reversível (—) e quasi-reversível (- -).

A técnica de voltametria cíclica será adotada no presente trabalho para testar os eletrodos carbono cerâmicos modificados com filmes de silsesquioxanos contendo ânions dicarboxilatos com e sem nanotubos de carbono suportados em matrizes de alumina e de zircônia.

3.2.3. Filmes protetores à base de materiais híbridos

As propriedades dos filmes protetores preparados com materiais híbridos são correntemente estudadas pela técnica bastante difundida conhecida como Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). É uma técnica de análise que nos últimos anos vem sendo muito utilizada para caracterização de sistemas eletroquímicos. A técnica envolve medidas relativamente rápidas e em diferentes materiais, sem causar danos ao material estudado. Por isso, é indicada para muitos experimentos de longa duração como no estudo de corrosão em meios corrosivos. Esta técnica tem se mostrado poderosa e precisa para medida de barreira contra a corrosão promovida por revestimentos protetores, como filmes finos de materiais. Dentre os métodos de estudo do presente trabalho serão desenvolvidas aplicações na forma de filmes para revestimentos protetores para os novos compostos carboxilatos de silsesquioxanos dicatiônicos em meios corrosivos constituídos por soluções de sais inorgânicos, como NaCl 3,5 % em massa, Na₂SO₄ 0,1 mol/L e outros.

A EIE consiste na aplicação de um potencial elétrico variável, através de um potenciostato em uma célula eletroquímica e a medida da resposta, na forma de corrente elétrica como o mostrado na Figura 21. No arranjo experimental a frequência do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho pode variar de alguns poucos *mili hertz* (10^{-3}) até *quilo hertz* (10^3). Ao medir a corrente alternada que atravessa a célula eletroquímica obtemos a impedância Z dada por:

$$Z = V/I \quad (\text{eq. 13})$$

onde: V = Potencial elétrico aplicado e I = Corrente elétrica medida.

A partir dos dados de impedância, o sistema pode ser modelado como um circuito elétrico que contém capacitores, indutores e resistores, que representam cada um dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem na célula eletroquímica. Assim pode-se, por exemplo, quantizar a resistência do eletrólito ou a capacitância de dupla camada presente junto ao eletrodo de trabalho.

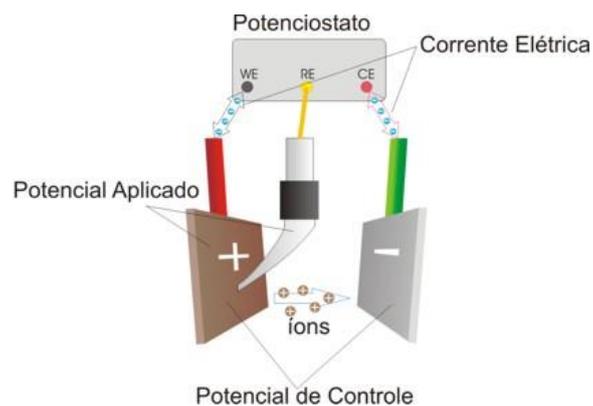


Figura 21. Célula eletroquímica ligada a um potenciostato

Na parte de revestimentos, esta técnica serve tanto para estudar inúmeros tipos de revestimentos como, por exemplo, os poliméricos e as tintas anti corrosivas para automóveis quanto para estudar revestimentos de conversão como, por exemplo, películas anodizadas em alumínio. A impedância eletroquímica também é largamente utilizada nos estudos de corrosão metálica, onde é o método mais recomendado para estudar os mecanismos de corrosão, sendo também aplicada ao estudo de corrosão localizada, também conhecida como corrosão por pites.

O potenciostato é um dispositivo eletrônico que controla a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência presentes em uma célula eletroquímica mostrada na Figura 22. Ao realizar este controle, o potenciostato atua como um catalisador ou inibidor de reações eletroquímicas, ou seja, com um equipamento destes é possível controlar as reações através do potencial elétrico. O potenciostato deve controlar o potencial elétrico do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência. O equipamento mantém o potencial estável controlando a corrente elétrica que circula através da célula eletroquímica, entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar conhecido como contraeletrodo. Esta corrente elétrica é medida e armazenada no computador a fim de se estudar o seu comportamento em relação, por exemplo, à variação do potencial ou com o passar do tempo.

O princípio de funcionamento do Potenciostato é baseado no componente eletrônico chamado *amplificador operacional* (AO) que possui duas entradas e uma saída, onde o valor de potencial elétrico na saída é igual à diferença de potencial das suas entradas multiplicado pelo ganho de malha aberta do AO que é grande, em geral maior que 10^6 vezes (Figura 22). O valor de potencial que se deseja aplicar à célula eletroquímica deve ser aplicado à entrada não inversora (V_+) do AO. Desta forma, se o potencial elétrico da célula eletroquímica, medido

entre a referência e o eletrodo de trabalho e ligado à entrada inversora do AO (V_-), for diferente do potencial desejado, esta diferença será bastante amplificada e será aplicada ao contra eletrodo, que está ligado à saída V_o do AO. Esta grande diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo irá provocar uma corrente elétrica e de íons entre eles, alterando a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e a referência até que esta fique igual à desejada.

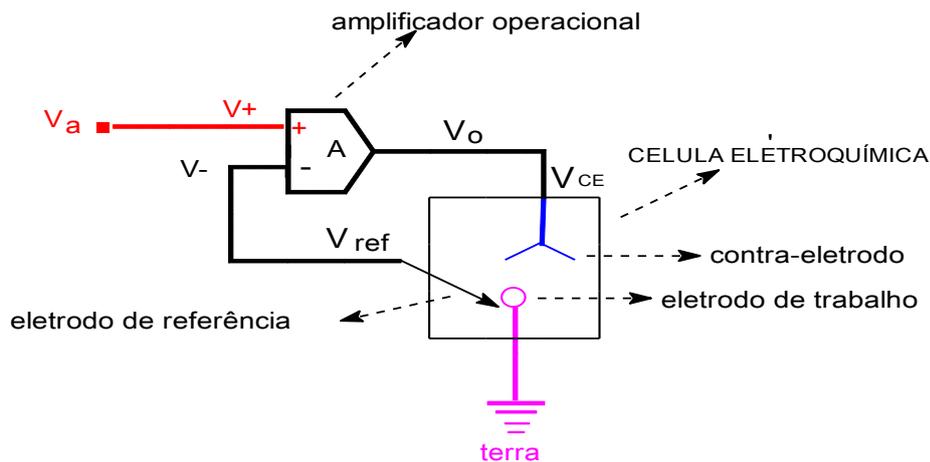


Figura 22. Esquema eletrônico simplificado de um potenciostato associado a uma célula eletroquímica.

A saída V_o do Amplificador operacional é a seguinte:

$$V_o = A(V_+ - V_-) \quad (\text{eq. 14})$$

onde $A = 10^6$ é o ganho do amplificador.

Como V_o está ligado ao contra eletrodo (V_{CE}), V_+ é o potencial que se deseja aplicar (V_{aplicado}) e V_- é o potencial entre a referência e o eletrodo de trabalho ($V_{\text{ref/ET}}$) temos:

$$V_{CE} = A(V_{\text{aplicado}} - V_{\text{ref/ET}}) \quad (\text{eq. 15}), \text{ ou}$$

$$V_{\text{aplicado}} - V_{\text{ref/ET}} = V_{CE}/A \quad (\text{eq. 16})$$

Como A é muito grande, V_{CE}/A é aproximadamente zero, temos:

$$V_{\text{aplicado}} - V_{\text{ref/ET}} \approx 0 \quad (\text{eq. 17}), \text{ ou}$$

$$V_{\text{aplicado}} \approx V_{\text{ref/ET}} \quad (\text{eq. 18})$$

Desta forma, o potenciostato consegue manter a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e a referência igual à diferença de potencial desejada.

Os potenciostatos modernos conseguem manter potenciais com precisão de décimos de milivolt (mV) e medir correntes de dezenas de fento ampère. Além de manter potenciais em valores fixos, os equipamentos modernos também oferecem a possibilidade de gerar rampas (variações lineares) ou pulsos de potencial. Duas ferramentas importantes de interpretação do mecanismo de corrosão, são, o Espectro de Nyquist e o Diagrama de Bode os quais fornecem os parâmetros ou grandezas físico-químicas que explicam os processos corrosivos e sua proteção.

O espectro de Nyquist (Harry Nyquist, 1932) consiste de um semicírculo que representa o processo de corrosão do metal que ocorre no eletrodo de trabalho. Explica a resistência de transferência de carga causada pela camada protetora e a capacitância da dupla camada na interface metal/solução. Verifica-se que camadas protetoras podem ser mais eficientes que a superfície do substrato, apresentando resistências da ordem de $2,5 \times 10^4 \Omega$. Quanto maior o raio do semicírculo, maior será a resistência da camada protetora no meio corrosivo. A figura 23 mostra um diagrama de Nyquist e a Figura 24 um modelo simplificado do circuito representativo de uma célula eletroquímica.

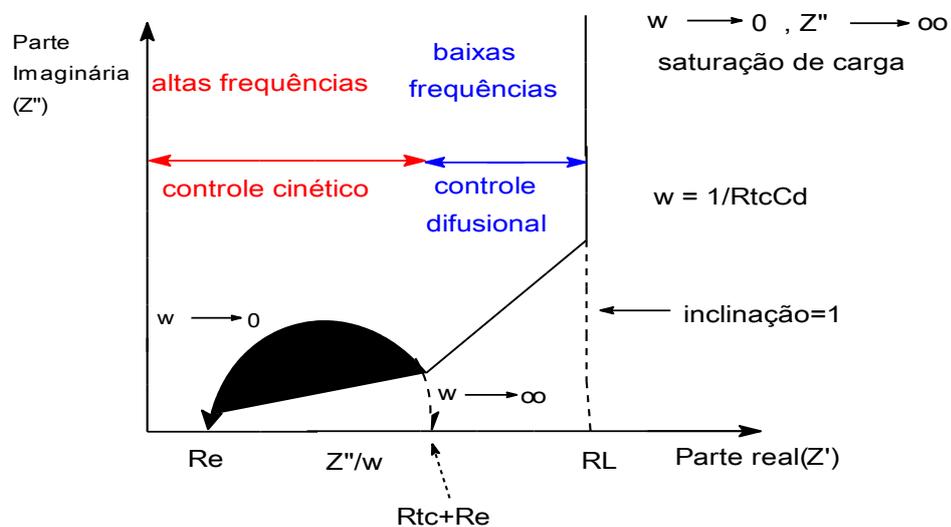


Figura 23. Diagrama de Nyquist[177].

A representação de uma interface eletrificada simples, isto é, quando a interface se comporta até certo ponto analogamente a uma combinação em paralelo de um resistor R e um capacitor C , pode ser feita por um modelo de circuito equivalente onde se analisam reações dos eletrodos. Os circuitos equivalentes representam os processos relacionados às impedâncias Z_1 e Z_2 , no circuito da Figura 24a, que é conhecido como circuito de Randles e

engloba a impedância de Warburg (Z_w). Este modelo prevê que a corrente faradaica resultante das transferências eletrônicas na interface está sempre associada ao componente capacitivo. Os componentes do circuito e as diferentes regiões de resposta em frequência representam o processo eletroquímico global. Na Figura 24b o circuito de Randles mostra que a região de alta frequência está associada com a resistência da solução eletrolítica, R_e . A região de frequências intermediárias está associada com a transferência de carga na interface, R_{tc} . O efeito de relaxação correspondente é apresentado no plano complexo ($jZ'' - Z'$) com um semicírculo, cuja *constante de tempo* é dada pelo produto $R_{tc}C_{dc}$.

Dois parâmetros são obtidos da análise do semicírculo: R_{tc} , a medida do diâmetro (resistência de transferência de carga) e a frequência de relaxação característica, f_c , obtida no valor máximo do semicírculo (na Figura 23 é simbolizada por w).

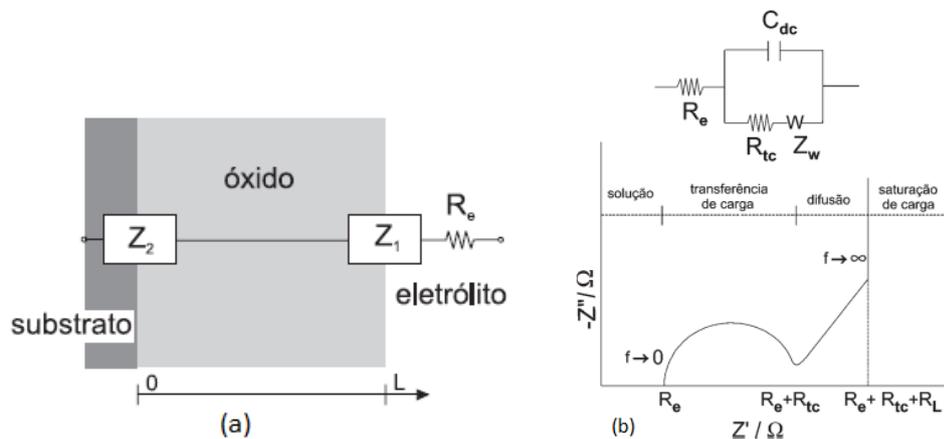


Figura 24. (a) Modelo em série simples de célula eletroquímica, formada por uma resistência R_e , uma impedância Z_1 e uma impedância Z_2 . b) Circuito de Randles.

Em baixas frequências a impedância é caracterizada por processos de transporte de massa por difusão. Duas regiões podem ser identificadas no plano de impedância complexa: uma região linear com ângulo de fase $\pi/4$, correspondendo à difusão semi-infinita e representada pela impedância de Warburg, Z_w , e uma segunda região linear ainda em baixas frequências com um ângulo de fase de $\pi/2$, associada com uma resposta puramente capacitiva. Considerando uma reação de eletrodo onde a etapa mais lenta está relacionada ao transporte iônico em direção à interface, é razoável considerar que a cinética da reação é limitada por difusão. Nestas condições, o processo de difusão é progressivamente limitado pela acumulação de carga eletrônica na interface do eletrodo, resultando em uma capacitância CL , que é obtida através da equação 19:

$$C_L = L^2 / 3DR_L \quad (\text{eq. 19})$$

Onde L é a espessura do eletrodo, D o coeficiente de difusão do íon no eletrólito e RL a resistência limite determinada pela intersecção com o eixo real.

O circuito de Randles descreve os processos que ocorrem na região de altas frequências. Contudo, na região de baixa frequência, para eletrodos porosos, a análise é complexa e a interpretação física da CL não pode ser descrita como uma capacitância pura, sendo representada por um elemento de fase constante (EFC). Uma vez escolhido o circuito elétrico que melhor descreve o processo, se pode relacionar as propriedades físicas ou químicas com elementos do circuito e extrair valores numéricos de todos estes elementos, através de simulações dos dados experimentais, geralmente utilizando-se o método de mínimos quadrados não linear, com o auxílio de um programa de computador adequado. Embora existam diferenças na complexidade e na estratégia de modelagem (e ocasionalmente há pontos que são conflitantes) entre as diversas teorias, estas apresentam similaridades estruturais importantes, sendo que em muitos aspectos são equivalentes. Por exemplo, em certos casos, usando-se a aproximação de circuito equivalente (CE) é possível que sistemas com difusão pura e sistemas com difusão e migração tenham a mesma função de impedância, apesar de apresentarem diferentes valores em alguns parâmetros [177].

Os diagramas de Bode relacionam a parte real da impedância e o ângulo de fase com a frequência, em escalas logarítmicas, Figura 25. Através dele é possível relacionar a barreira de corrosão de um filme protetor com o ângulo de fase. Quanto maior o ângulo de fase, maior a barreira de proteção e maior a resistência associada ao circuito do sistema [65] no diagrama de Bode, que pode ser examinado na Figura 25.

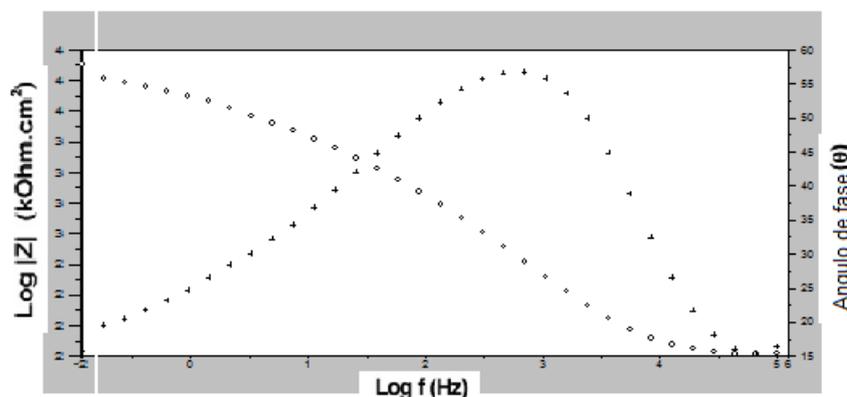


Figura 25. Parâmetros obtidos de um diagrama de Bode.

A Figura 26 mostra um trabalho desenvolvido que utiliza em A e B os diagramas de Bode e em C e D os diagramas de Nyquist [65]. A diferença na eficiência de proteção entre os tratamentos testados pode ser obtida a partir do limite de frequência mais baixa da impedância, que é um parâmetro simples utilizado para avaliar a resistência à corrosão dos eletrodos recobertos [66, 67, 177, 178]. Para avaliar o comportamento da corrosão, neste experimento, a frequência mais baixa utilizada foi 10 mHz.

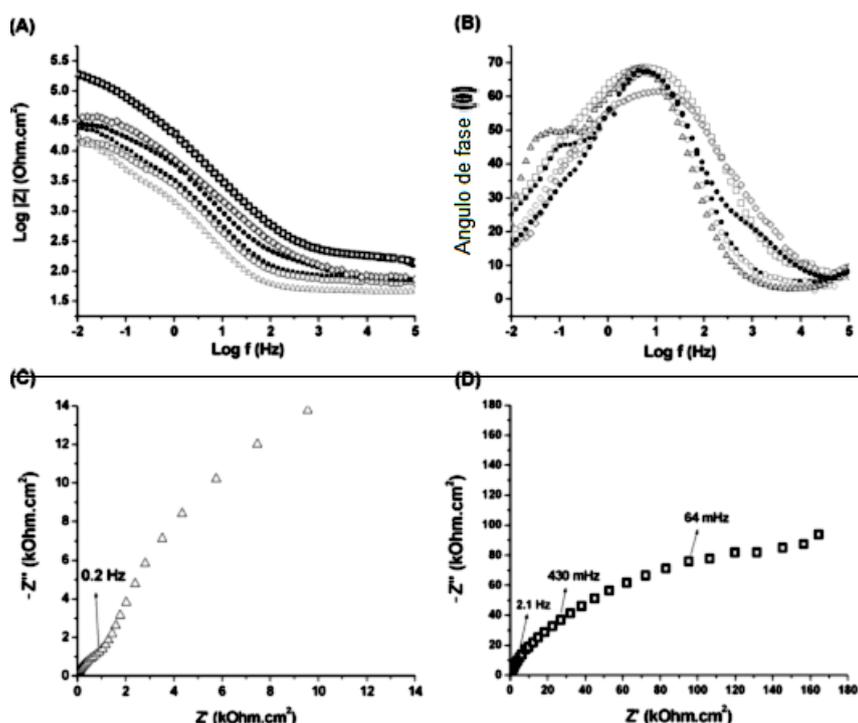


Figura 26. Diagramas de BODE (A e B) de diagramas de NYQUIST (C e D) após 2 horas de imersão em NaCl 0,1 mol L⁻¹ para uma liga nua AA 2024-T3 (Δ) e a mesma liga recoberta com filmes protetores: polímero (O), nitrato cérico (■), polímero com nitrato cérico (◇), nitrato cérico com polímero (●), filme sanduíche constituído por todos os compostos (□) [65].

A literatura mostra que, nos últimos anos, inúmeros trabalhos foram realizados, aplicando organossilanos como revestimentos contra corrosão em metais. Destacam-se a seguir alguns trabalhos. A proteção da liga de alumínio AA2024-T3 contra a corrosão, utilizando uma solução de NaCl 0,05 molL⁻¹ como meio corrosivo foi realizada com um filme de tetraetoxisilicato (TEOS)/ácido aminotrimetilenofosfônico (ATMP), *um híbrido de classe I*. Este filme foi avaliado usando EIE, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EED) e microscopia de força atômica (MFA). O

trabalho investigou a influencia de diferentes processos de pré-tratamentos na superfície da liga de alumínio, bem como a concentração de ATMP com TEOS no filme, o qual se mostrou compacto e homogêneo com ótima resistência ao meio corrosivo [82]. Investigou-se também na mesma liga de alumínio, no mesmo meio corrosivo, a silanização de banhos para obtenção de filmes, monitorando-se o efeito do tempo de hidrólise no sol-gel TEOS/EDTPO (ácido 1,2-diaminoetanotetrakismetileno-fosfônico), o qual revelou a formação de nanopartículas de sílica no desenvolvimento de barreiras e corrosão, revelando-se ser um *híbrido de classe I* devido à incorporação de EDTPO por ligações de Van der Waals à matriz do organossilano TEOS [83].

A incorporação de ácido organofosfônico em silanos foi usada na obtenção de monocamadas de híbridos para proteger liga de alumínio AA1100. Ocorreu a formação de filme de estruturas densamente ligadas, que se mostraram mais efetivas que aquelas de silanos convencionais. Para avaliar a ligação química foram utilizados dois ácidos orgânicos: ácido 1,2-diaminoetanotetrakismetileno-fosfônico e o ácido aminotrimetilenofosfônico, combinados com tetraetilortossilicato, pelo método sol-gel de síntese, que resultou em um *híbrido de classe I* [84]. Os organossilanos, além de apresentarem um ótimo desempenho, também são compatíveis ambientalmente [22]. Resultados promissores utilizando organossilanos têm sido encontrados para o alumínio e suas ligas [63], magnésio e suas ligas, aço [64, 65] além do cobre. Também foram relatados estudos onde o desempenho anticorrosivo de filmes formados por bis-silanos é superior ao de filmes formados por monos-silanos e que a presença de algumas espécies químicas pode aumentar o poder de inibição à corrosão nesses filmes [66-68].

Em nosso laboratório foi desenvolvido um filme à base de dicloreto de 3-n-propiltrimetoxisilil-1,4-diazonia biciclo[2,2,2]octano abreviadamente chamado de dicloreto de dabco, contendo percentual de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), com imersões do cobre em uma suspensão dessa mistura, obtendo-se resultados promissores [179]. São conhecidos na literatura estudos do mecanismo de ação de surfactantes associados a organossilanos, para melhorar o seu desempenho [68, 29]. O cobre é um dos mais importantes metais não ferrosos, e sofre corrosão, suscitando estudos de métodos de proteção contra ataques de meios corrosivos. O cobre, pelo que se sabe, não é estável em meios contendo oxigênio [180]. Com o objetivo de melhorar a sua passividade, espécies inibidoras vêm sendo investigadas. Para formar filmes inibidores em superfícies de cobre, utilizaram-se tensoativos de diferentes classes, tais como: brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e o dodecilsulfato de sódio (DSS) [181,182]. Também foram utilizados derivados triazólicos [183]. Os filmes formados através do método sol-gel em presença de surfactantes, não são ordenados e relatou-

se que as interações entre as moléculas de cadeias longas alifáticas de octadeciltrimetoxisilano, assim como as de condensação daqueles grupos silanóis, são responsáveis pela formação de um eficiente e espesso revestimento silânico [184]. Encontram-se trabalhos sobre o uso de surfactantes como inibidores de corrosão de metais na área de química, mas pouco uso industrial [68, 29]. Foi estudado por meio de (EIE), o comportamento eletroquímico de aço-carbono revestido com um bissilânico, o bis-[trimetoxilpropil]amina em nanopartículas de sílica em meio corrosivo de solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, onde os revestimentos com micropartículas de sílica com tamanhos entre 100 e 500 nm (10-50 μm) foram usadas, obtendo-se boas propriedades de barreiras contra os ataques do meio corrosivo [185]. Tendo em vista esses trabalhos e a afinidade do dicloreto de dabco pelo alumínio, se supôs que o estearato de dabco poderia atuar como protetor nos revestimentos silânicos [186, 187].

4. EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes Utilizados no Trabalho

Na parte experimental do trabalho, foram utilizados os seguintes reagentes e solventes.

dimetilformamida, p.a., Sigma-Aldrich

1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, p.a., Sigma -Aldrich

3-Cloropropiltrimetóxisilano(CPTMS),p.a., Aldrich

argônio, 5.0 analítico, White Martins

metanol, p.a., Merck

etanol, p.a., Química Moderna

ácido clorídrico, 37%, p.a. Merck

ácido fluorídrico, 40%, p.a. Aldrich

formamida, p.a., Vetec

monoestearato de glicerila, p.a., Henkel

hidróxido de sódio, p.a., F.Maia.

cloreto de sódio, p.a., Vetec

ácido cis-9-octadecenóico (ácido oleico), p.a., Aldrich

ácido cis-cis-9-12 octadecadienóico (ácido linoleico), p.a, Aldrich

liga de alumínio AA1100 comercial,

nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM), p.a., Baytubes (Bayer)

n-butanol, p.a., Vetec

triseis-butóxido de alumínio, $\text{Al}(\text{O}-\text{s}-\text{C}_4\text{H}_{10})_3$ p.a., Alfa-Aesar

n-propanol, p.a., Vetec

tetra-n-propóxido de zircônio, $\text{Zr}(\text{O}-\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ p.a., Aldrich

tetraetilortoisilicato, (TEOS), p.a, Aldrich

grafite em pó, p.a., Aldrich

ferricianeto de potássio, p.a, Aldrich

ferrocianeto de potássio, p.a., Aldrich

cloreto de potássio, p.a., Vetec

brometo de potássio, p.a.,Vetec

4.2. Síntese dos Precursores

Todas as sínteses, preparações de dispersões, de eletrodos para os estudos experimentais foram realizados no Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS), no Instituto de Química da UFRGS.

4.2.1. Síntese e hidrólise do dicloreto de bis(3-n-propiltrimetoxisilil)-1,4 diazoniabicyclo [2,2,2] octano

Em balão de três saídas de 250 mL, colocaram-se 65 mL de dimetilformamida e 4 g de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano. Dissolveu-se essa mistura a 60 °C (333K), a seguir adicionaram-se 13 mL de 3-cloropropiltrimetóxisilano, (CPTMS). Esta mistura reacional, com fluxo de argônio, refluxo, agitação e na temperatura considerada, foi mantida por 72 horas, para ocorrer a formação do dicloreto de bis(3-n-propiltrimetoxisilil)-1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano. Esse produto da reação foi lavado com 20 mL de metanol e centrifugado, por três vezes, em seguida foi seco em estufa a 80 °C (353K) por 2 horas, triturado, pesado e acondicionado em frasco apropriado e será chamado nesse trabalho **(R₂dabco)Cl₂**, abreviadamente **dicloreto de dabco precursor** [11].

Na hidrólise do precursor 0,760 g de (R₂dabco)Cl₂ foram dissolvidos em uma mistura de 25 mL de formamida, 0,1 mL de ácido fluorídrico 40% e 1,5 mL de água. Esta mistura foi aquecida a 60 °C com adições de 7 mL de etanol, sob constante agitação. A mistura foi mantida por 7 dias em atmosfera ambiente e à temperatura 50 °C (323K), para evaporação do solvente, até sua gelificação, conforme mostram as equações de reação da Figura 27 [11]. O composto hidrolisado é então o **dicloreto de bis(3-n-propiltri-hidróxisilil)-1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano**, chamado abreviadamente de **dicloreto de dabco hidrolisado**

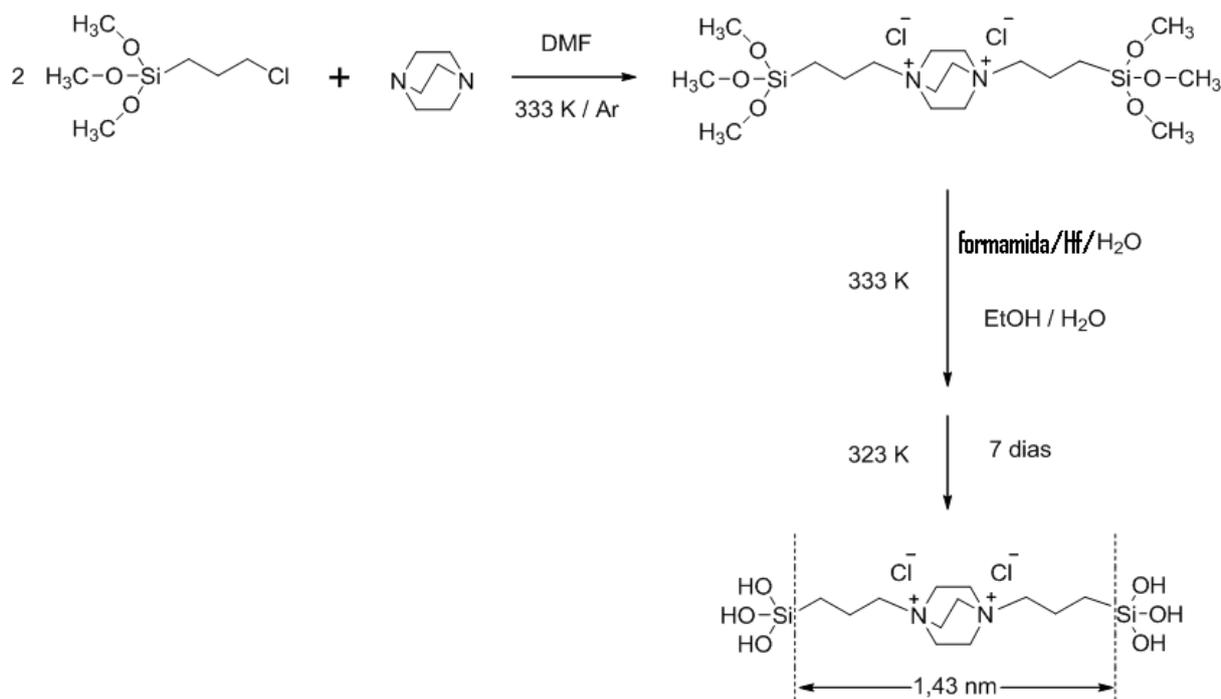


Figura 27. Equações de reação de síntese de dicloreto de bis(3-n-propiltrimetoxisil)-1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano e formação do precursor hidrolisado.

4.2.2. Síntese do octadecanoato de sódio ou *estearato de sódio*

Este composto foi obtido dissolvendo-se 71,6 g de monoestearato de glicerila ($\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_4$) em 150 mL de água, sob aquecimento e agitação. A seguir adicionou-se 150 mL de solução aquosa contendo 10 g de NaOH ($1,6 \text{ mol L}^{-1}$). Agitou-se a mistura por 2 horas. Adicionou-se então 18 g de NaCl sob agitação e deixou-se esfriar na geladeira, em repouso para separar o estearato de sódio da solução. Retirou-se a porção sobrenadante sólida, desprezando-se a solução. A fração sólida foi lavada com água destilada gelada a $2,0^\circ\text{C}$, seca em estufa a 40°C e posteriormente utilizado na síntese do estearato de dabco, como ilustra a Figura 28.

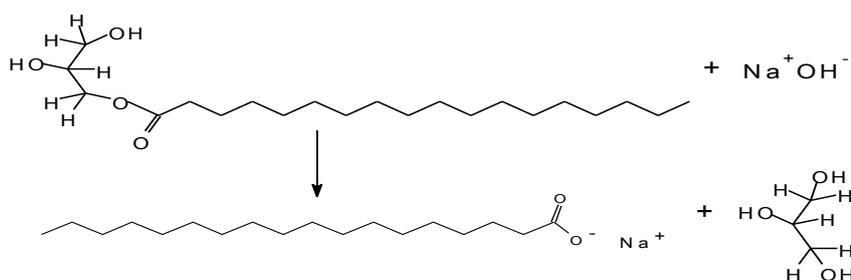
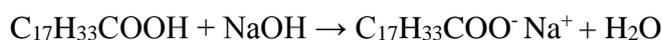


Figura 28. Equação de reação de síntese do estearato de sódio.

4.2.3. Síntese do cis-9-octadecenoato de sódio ou *oleato de sódio*

Oleato de sódio é a denominação simplificada do cis-9-octadecenoato de sódio, massa molar 282,46g/mol, cuja obtenção foi feita reagindo-se 14,39 g do ácido cis-9-octadecenoico (ácido oleico, cuja formula estrutural se encontra na figura 76, anexos, página 109), com 2,04 g de NaOH. A mistura reacional foi feita em 100 mL de água à temperatura de 50°C sob agitação por uma hora. O produto foi seco em chapa de aquecimento, na mesma temperatura e após, à vácuo na mesma temperatura.



A massa molar do oleato de sódio calculada é de 304,461 g/mol

4.2.4. Síntese do cis-cis-9-12-octadecadienoato de sódio ou *linoleato de sódio*

Linoleato de sódio é a nomenclatura usual do cis-cis-9-12-octadecadienoato de sódio, massa molar 302,43 g/mol. Sua obtenção foi feita reagindo-se 13,50 g do ácido cis-cis-9-12 octadecadienoico (ácido linoleico cuja formula estrutural se encontra na figura 76, anexos, página 109), com 0,50 g de NaOH. Foram dissolvidos em 30 mL de água à temperatura de 50°C sob agitação por 30 minutos. O produto foi seco em chapa de aquecimento, e após a vácuo na mesma temperatura.



A massa molar do linoleato de sódio calculada é de 302,43 g/mol.

4.2.5. Síntese do silsesquioxano diestearato de bis(3-npropiltri-hidróxilil) 1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano

A reação de troca iônica foi realizada reagindo uma solução de 4,0 mmol de estearato de sódio [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^- \text{Na}^+$] em 50 mL de água a 70 °C, na qual adicionou-se 2,0 mmol de precursor hidrolisado, $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Si}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_6$, de massa molar 369 g/mol, sob agitação por 30 minutos. A massa molar foi calculada supondo uma unidade monomérica do sal. Ocorreu a precipitação devido à troca iônica. A suspensão foi então esfriada a aproximadamente 2°C, filtrada à pressão reduzida e o precipitado foi lavado, com 800 mL água gelada. O precipitado foi seco por 4 horas em estufa a 80 °C. A Figura 29 mostra a equação da reação.

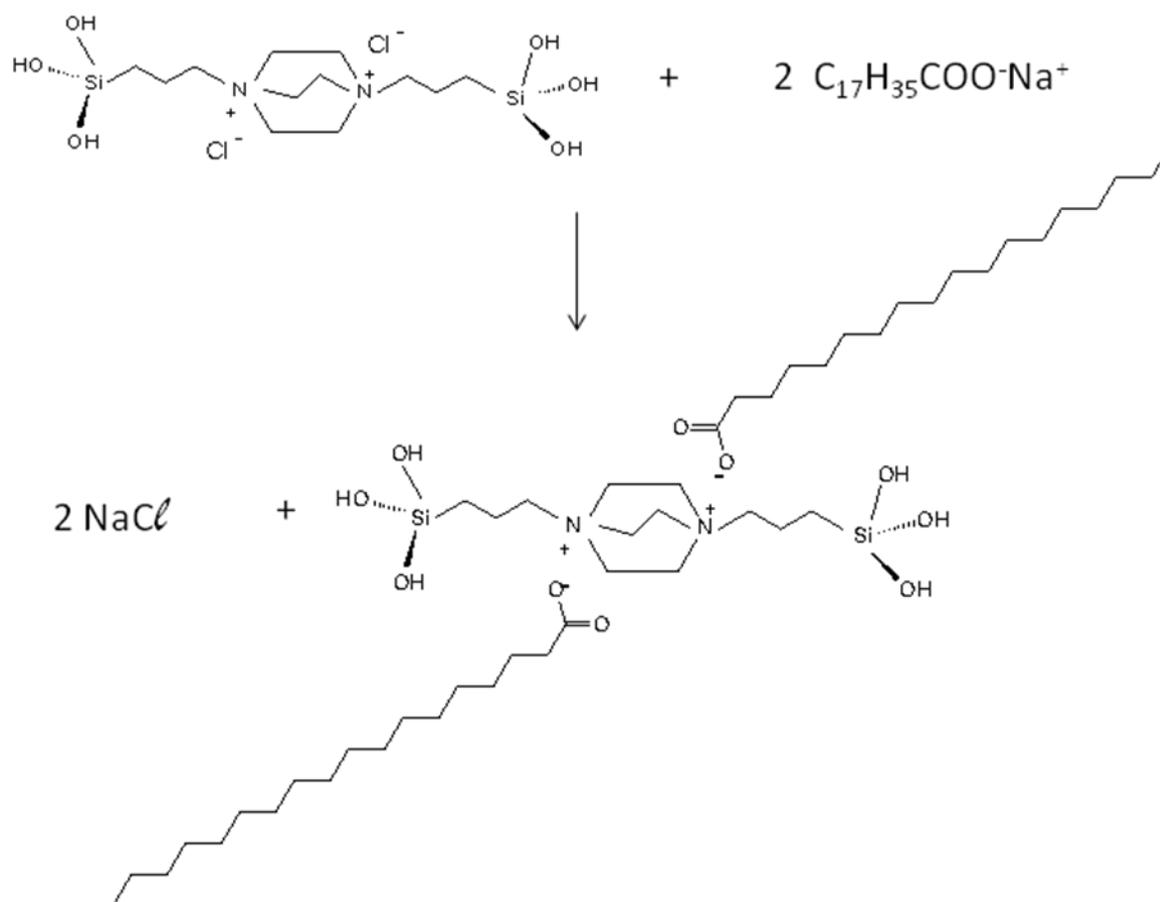


Figura 29. Equação de reação de síntese por troca iônica de diestearato de bis(3-n-propiltri-hidroxisilil)-1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano, $C_{48}H_{100}Si_2N_2O_{10}$, massa molar 920 g mol^{-1} , considerando-se que esteja na forma de monômero.

4.2.6. Síntese do silsesquioxano dioleato de bis(3-n-propiltri-hidróxisilil)-1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano

A reação de troca iônica foi realizada reagindo uma solução de $6,0 \text{ mmol}$ de oleato de sódio, $C_{17}H_{33}COO^-Na^+$ ($3,633 \text{ g}$), em 70 mL de água a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, e adicionou-se $3,0 \text{ mmol}$ de precursor hidrolisado, $C_{12}H_{30}Si_2N_2Cl_2O_6$, ($1,107 \text{ g}$) de massa molar 369 g mol^{-1} , sob agitação por 30 minutos . Ocorreu a precipitação devido à troca iônica. A suspensão foi então esfriada a proximadamente 2°C , filtrada à pressão reduzida e o precipitado foi lavado, com 800 mL água gelada a 2°C . O precipitado foi seco por 4 horas em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. A equação da reação de obtenção é:



O dioleato de dabco formado, $C_{48}H_{96}Si_2N_2O_{10}$, possui massa molar 917,6 g/mol.

4.2.7. Síntese do silsesquioxano dilinoleato de bis(3-n-propiltrihidróxisilil)-1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano

A reação de troca iônica foi realizada reagindo uma solução de 6,0 mmol de linoleato de sódio, $C_{17}H_{31}COO^-Na^+$ (3,6229 g), em 40 mL de água a 70 °C, na qual adicionou-se 3,0 mmol de precursor hidrolisado, $C_{12}H_{30}Si_2N_2Cl_2O_6$, (1,1070 g) de massa molar 369 $g\text{mol}^{-1}$, sob agitação por 30 minutos. Ocorreu a precipitação devido à troca iônica. A suspensão foi então esfriada a 2°C, filtrada à pressão reduzida e o precipitado foi lavado, com 800 mL água gelada a 2°C. O precipitado foi seco por 4 horas em estufa a 70 °C. A equação da reação de obtenção, é:



O dilinoleato de dabco formado, $C_{48}H_{92}Si_2N_2O_{10}$, possui massa molar 913,6 g/mol na forma de monômero.

4.3. Preparação de Dispersões Líquidas de Silsesquioxanos Dicarboxilatos de Dabco Hidrolisados (SSQDcDbh)

A seguir são descritas as dispersões preparadas contendo os silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco hidrolisados (**SSQDcDbh**), os quais são: o diestearato, o dioleato e o dilinoleato de dabco hidrolisados, de maneira genérica, com ou sem nanotubos de carbono que foram usadas: a) na preparação dos filmes sobre corpos de prova de liga de alumínio AA1100, para uso em Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE); b) para o estudo de dispersão de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) em matrizes cerâmicas; c) na preparação de eletrodos para estudo de Voltametria Cíclica (VC).

4.3.1. Dispersões líquidas de silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco hidrolisados (SSDcarbDbh) em tri-secbutóxido de alumínio

A 30 mL de n-butanol (23,82 g) foram adicionados 250 mg do SSQDcDbh, sob agitação, a 80 °C, durante 30 minutos. Esfriou-se a 50 °C e adicionou-se 1,0 mL de tri-secbutóxido de alumínio, $Al(O-s-C_4H_{10})_3$ (1,02 g), sob agitação por 3 horas.

4.3.2. Dispersões líquidas de silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco hidrolisados (SSQDcDbh) em tetra-n-propóxido de zircônio

A 30 mL de n-propanol (24,00 g) foram adicionados 250 mg do SSQDcDbh, sob agitação, a 80 °C, durante 30 minutos. Esfriou-se a 50 °C e adicionou-se 1,0 mL de tetra-n-propóxido de zircônio, $Zr(O-n-C_3H_7)_4$ (0,82 g), sob agitação por 3 horas.

4.3.3 Dispersão líquida contendo diestearato de dabco hidrolisado, trisecbutóxido de alumínio e nanotubos de carbono (NTCPM)

Colocou-se em balão de 250 mL, 50 mL (40,5 g) de n-butanol sob agitação a 50 °C. Adicionou-se 0,500 g de diestearato de dabco hidrolisado e 1,0 mL (1,023g) de tri-secbutóxido de alumínio. Manteve-se sob agitação e temperatura durante 3,5 horas em atmosfera de argônio. Adicionou-se 0,0037 g de NTCPM e submeteu-se por 24 horas a ultrassom de 40 kHz à temperatura ambiente em frasco fechado para a obtenção da dispersão.

4.3.4. Dispersões líquidas de silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco hidrolisados (SSDcDbh), tri-secbutóxido de alumínio e nanotubos de carbono (NTCPM)

A suspensão foi conseguida dissolvendo-se 0,310 g do SSQDcDbh, em 15 mL de n-butanol aqueceu-se 50°C por 30 mim. A seguir foram acrescentados 1,2 mg de NTCPM, agitou-se por 30 minutos e após, submeteu-se a ultrassom por 2 h. Após acrescentou-se 1,0 g de tri-secbutóxido de alumínio, continuou-se a dispersão com ultrassom e adicionou-se 1 mL de TEOS. Agitou-se com ultrassom por mais 1h.

4.3.5. Dispersões líquidas de silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco hidrolisados (SSDcDbh), tetra-n-propóxido de zircônio e nanotubos de carbono (NTCPM)

Colocou-se em balão de 250 mL, 25 mL de n-propanol (20,0 g) sob agitação a 50°C. Adicionou-se 0,250 g de SSQDcDbh e 0,5 mL (0,408 g) de tetra-n-propóxido de zircônio. Manteve-se sob agitação e temperatura durante 3,5 horas em atmosfera de argônio. Adicionou-se 0,0019 g de NTCPMs e submeteu-se por 3,5 horas a ultrassom de 40 kHz à temperatura ambiente em frasco fechado para a obtenção da dispersão.

4.4. Preparação de Eletrodos para Uso em Voltametria Cíclica (VC)

As medidas de VC foram realizadas em um potenciostato marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 302N. Por razões técnicas, também foi utilizado um potenciostato marca IVIUMSTAT. Um sistema convencional de três eletrodos foi usado nos experimentos de voltametria cíclica, o qual consiste de um eletrodo de trabalho feito de pasta de carbono cerâmico (30 mg SiO₂:10 mg C_{graf}), onde a sílica foi obtida a partir da hidrólise ácida de TEOS com HF e HCl como catalisadores, Figura 30, no qual foi depositado o filme da dispersão, um eletrodo auxiliar de fio de platina e um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência.

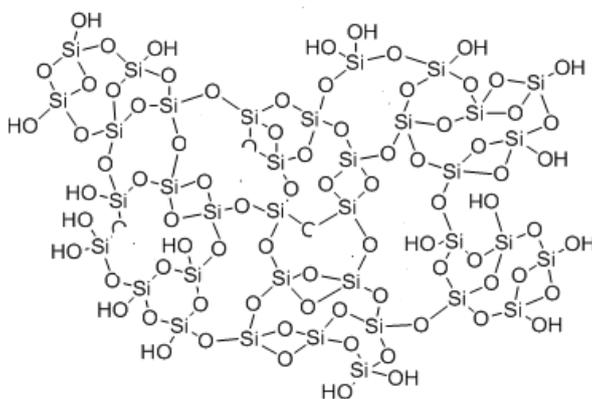


Figura 30. Sílica de estrutura randômica, obtida por sol-gel, utilizada na construção de eletrodos de pasta de carbono.

Os eletrodos de pasta de carbono foram preparados com 10 mg de carbono e uma gota de óleo mineral, pressionados em prensa até formar um disco de 0,5 cm de diâmetro, no qual foi depositado o filme contendo os materiais híbridos SSDcDbh. O eletrodo foi construído colocando-se o disco de pasta de carbono na ponta de um tubo de vidro, dentro do qual se adaptou um fio de cobre para ligar-se ao circuito externo. Dentro da célula eletroquímica usou-se uma solução feita pela dissolução de 0,00823g de K₃[Fe(CN)₆], (1,0 mmol) e 0,0106 g de K₄[Fe(CN)₆] (1,0 mmol) em 25 mL de solução de KCl 0,1 mol L⁻¹. Foram então preparados treze tipos de eletrodos, em duplicata, citados a seguir:

Eletrodos de carbono cerâmico com filme de:

- diestearato de dabco hidrolisado e tri-secbutóxido de alumínio.
- diestearato de dabco hidrolisado, tri-secbutóxido de alumínio e NTCPM
- diestearato de dabco hidrolisado e tetra-n-propóxido de zircônio.

- diestearato de dabco hidrolisado, tetra-n-propóxido de zircônio e NTCPM
- dioleato de dabco hidrolisado e tri-secbutóxido de alumínio.
- dioleato de dabco hidrolisado, tri-secbutóxido de alumínio e NTCPM
- dioleato de dabco hidrolisado e tetra-n-propóxido de zircônio.
- dioleato de dabco hidrolisado, tetra-n-propóxido de zircônio e NTCPM
- dilinoleato de dabco hidrolisado e tri-secbutóxido de alumínio.
- dilinoleato de dabco hidrolisado, tri-secbutóxido de alumínio e NTCPM
- dilinoleato de dabco hidrolisado e tetra-n-propóxido de zircônio.
- dilinoleato de dabco hidrolisado, tetra-n-propóxido de zircônio e NTCPM
- apenas de carbono cerâmico, para comparação.

Os eletrodos foram preparados, fazendo-se a imersão na dispersão durante 30 minutos e secos em estufa a 50°C por uma hora. Estas operações foram repetidas, de modo que cada eletrodo contivesse um filme feito por duas imersões, em cada uma das respectivas dispersões contendo cada um dos SSDcDbh dicarboxilatos com alumina, zircônia sem e com nanotubos de carbono. A seguir os eletrodos foram secos em estufa 50°C durante uma hora e depois e colocados por 12 horas em dessecador à temperatura ambiente..

4.5. Preparação de Filmes em Corpos de Prova de Alumínio para Estudos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As dispersões usadas na preparação dos filmes em corpos de prova de liga de alumínio AA1100, para estudo de EIE, foram aquelas já descritas e não contém nanotubos de carbono. Os instrumentos usados para investigação eletroquímica constam de um potenciostato, AUTOLAB PGSTAT 30, acoplado a um analisador de resposta de frequência (FRA). Uma célula eletroquímica contendo três eletrodos também faz parte. Esta célula é constituída de um eletrodo de trabalho (lâmina de liga de alumínio AA1100 de aproximadamente 1,0 cm² de área exposta), um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de calomelano saturado como referência. O experimento é conduzido em condições ambiente de temperatura, 25°C, em atmosfera aerada, na presença de oxigênio dissolvido. As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas em um potenciostato que opera em modo de circuito de potencial aberto (CPA), usando o AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2, no intervalo de frequência de 10 kHz - 10 mHz com uma diferença de potencial sinoidal de amplitude 10mV.

No estudo da (EIE), foram utilizados filmes depositados em corpos de prova de liga de alumínio AA1100, preparados a partir de lâminas da liga de alumínio, de 2 mm x 15 mm x 20

mm, lixados, sendo a última a tipo lixa d'água carbeta de silício, "T402,1200", marca NortoN. Após foram desengordurados, enxaguados com água destilada e secos em estufa a 70 °C por 15 minutos. A seguir foi realizada a deposição do filme. Em um conjunto de corpos de prova, os filmes foram feitos por duas imersões do corpo de prova na suspensão sob agitação, a 50 °C, por 5 minutos. Após os corpos de prova foram secos em estufa a 100°C por 1 hora para cada imersão. Outro conjunto de corpos de prova foi seco em corrente de ar quente a 80 °C, por 3 minutos, após cada imersão. Uma vez obtidos os filmes sobre os corpos de prova, foi delimitada uma área de aproximadamente 0,5 cm², utilizando-se resina acrílica.

4.6. Métodos de Caracterização

4.6.1. Análise elementar de cloreto

A análise elementar de cloreto dos SSQDcDbh foi realizada no potenciômetro marca Titrette classe A Precision, acoplado a um pHmetro marca Digimed equipado com um eletrodo de Ag/AgCl. A determinação é realizada por titulação potenciométrica de cloreto, de uma solução preparada com 30mg de amostra pura e seca do dicarboxilato de dabco dissolvida em 30 ml de solução 0,1Mol/L de HNO₃, sob agitação em temperatura ambiente por 30 minutos, para a liberação dos íons cloreto que se que determinar. Utiliza-se uma solução de AgNO₃ 0,01026 mol.L⁻¹ [188]. A titulação é conduzida até a obtenção do ponto de equivalência. Constrói-se uma tabela de mililitros adicionados *versus* milivolts. Usando-se o softer Origin 8.0, faz-se o tratamento da tabela para e obter o ponto de equivalência, com o qual se determina o teor de cloreto na amostra,

4.6.2. Análise elementar (CHN)

A análise elementar CHN foi realizada em um aparelho marca Perkin Elmer, modelo 2400 CHNS/O Elemental Analyzer existente na Central Analítica do Instituto de Química. As análises foram feitas em triplicata.

4.6.3. Difractometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi feita em um difratômetro para pó Siemens, equipado com um goniômetro D 500, monocromador de feixe secundário de raios X da radiação emitida pelo Cu K_{α} de comprimento de onda 0,15418 nm e intervalo angular (2θ) entre 2° e 60° . Esse aparelho está em operação no Instituto de Física da UFRGS.

4.6.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho foi realizada em um Espectrômetro Shimadzu FTIR Prestige-21 existente na Central Analítica do Instituto de Química. As amostras em pó foram analisadas utilizando-se a técnica de KBr, na qual 1,5% da amostra foi misturada com KBr anidro e macerada em almofariz de ágata. Após a amostra foi prensada até a forma de disco transparente e o espectro foi obtido com 32 varreduras. A resolução foi obtida em transmitância.

4.6.5. Análise termogravimétrica (TGA)

A Análise termogravimétrica foi feita no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados IF UFRGS, em um aparelho marca Shimadzu modelo TA50, utilizando Nitrogênio ultra puro na vazão de 50 mL/min, equipado com panelinha de platina, usando uma taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de temperatura ambiente até 800°C .

4.6.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas por meio do microscópio eletrônico JSM 5800, que opera a 20 kV. Centro de Microscopia Eletrônica UFRGS

4.6.7. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas por meio do microscópio eletrônico JEOL JEM 1200, que opera a 120 kV. As amostras foram dispersas na forma de pó em álcool isopropílico. A solução foi gotejada em porta-amostra de cobre revestido com filme de carbono. Centro de Microscopia Eletrônica UFRGS.

4.6.8. Determinação do ângulo de contato

As determinações do ângulo de contato foram realizadas no microscópio digital Blue utilizando o programa SurfTens 3.0. Os filmes para a determinação de ângulo de contato foram produzidos nas mesmas condições que aqueles utilizados no estudo da EIE. Laboratório de Fotoquímica e Superfícies do IQ UFRGS.

4.6.9. Determinação da espessura dos filmes

Para determinar as espessuras dos filmes depositados sobre a liga de alumínio AA1100, foi empregado o método descrito na NORMA NBR12610/10, através do medidor de espessura FISCHER DUALSCOPE FMP20.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos Derivados Organossilanos do Grupo Dicatiônico 3-n-propiltrihidróxisilil-1,4 diazôniabicyclo[2,2,2]octano

De acordo com o exposto na parte experimental, a Figura 31 ilustra amostras dos derivados silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco, os quais mostram uma tênue coloração nos compostos oleato e linoleato, os quais apresentam insaturações.

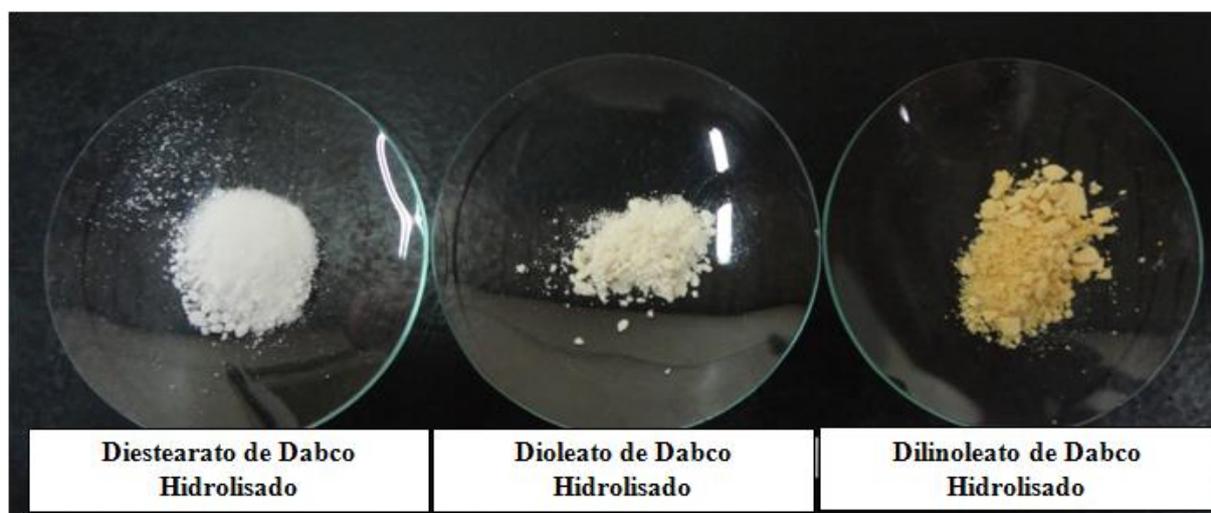


Figura 31. Ilustração dos derivados silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco.

5.1.1. Difração de raios X

A Figura 29 apresentada na parte experimental mostra o esquema de síntese e hidrólise do precursor dicloreto de dabco [11] que é o precursor de dupla carga positiva, contendo os grupos $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ os quais foram hidrolisados. Após hidrólise, o composto passa a se chamar então dicloreto de bis(3-n-propiltrihidróxisilil)-1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano (dicloreto de dabco hidrolisado). As unidades mostradas poderão estar parcialmente policondensadas formando um polisilsesquioxano. Esse precursor foi usado para a preparação dos dicarboxilatos de cadeia longa através de troca iônica. Em trabalhos anteriores sobre silsesquioxanos e híbridos contendo esse mesmo grupo catiônico foi reportado que o comprimento da cadeia do grupo orgânico em ponte, em xerogéis de baixo teor orgânico [11], possui tamanho compatível com o tamanho dos poros do xerogel híbrido, porém para teores

orgânicos maiores do que 50% em mol, o xerogel mostrou uma nanoestrutura com organização anisotrópica [14]. A Figura 32 mostra o difratograma de raios X do dicloreto de dabco precursor e do correspondente precursor hidrolisado. O pico largo com 2θ em torno de 20° é característico da sílica amorfa. No entanto, a presença de picos nos ângulos $5,9^\circ$ e $12,4^\circ$ indicam uma estrutura organizada para os quais foi possível calcular distâncias interplanares de 1,62 nm referentes à distância Si-Si e 0,73 nm relativas às distâncias entre os íons cloreto, na estrutura do híbrido, estando em acordo com trabalhos anteriores [14]. É sabido que materiais híbridos podem apresentar organização estrutural devido a efeito de cadeias rígidas e também por interações intermoleculares entre os grupos orgânicos [189-195]. No presente caso, a organização estrutural estaria sendo imposta pela presença dos grupos orgânicos iônicos.

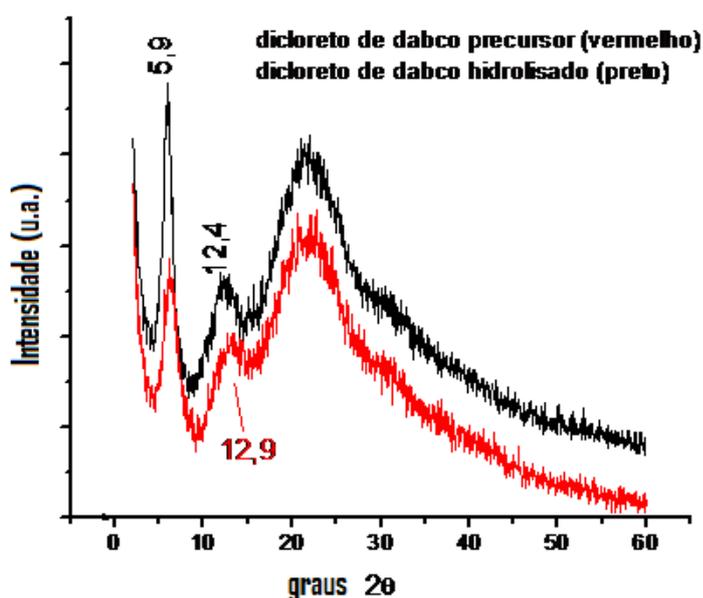


Figura 32. DRX do dicloreto de dabco precursor (vermelho) e hidrolisado (preto).

No entanto, o difratograma encontrado para o dicloreto de dabco é muito similar a padrões de DRX encontrados para silsesquioxanos poliédricos oligoméricos portadores de grupos multi-N-metilol de elevada reatividade chamados R-POSS., ilustrado na Figura 33a, e seu difratograma na Figura 33b [196]. Segundo os autores, a estrutura evidencia um núcleo inorgânico típico de POSS no interior e grupos orgânicos multi-N-metilol na periferia. Estes R-POSS são usados reforçando materiais poliméricos. Eles podem prontamente reticular e melhoram a recuperação elástica do material de celulose. O padrão de difração de raios X (DRX) desse material reativo SSQ foi medido e verificou-se que existem picos de difração do cristal em $6,48^\circ$, $12,52^\circ$, $25,28^\circ$, o que é típico de materiais híbridos organizados.

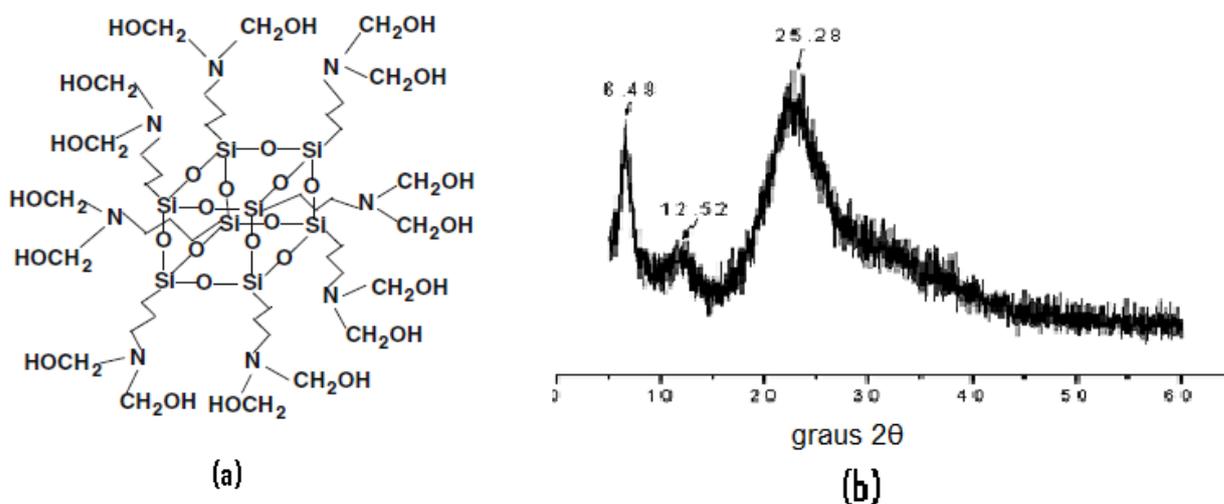


Figura 33. a) Ilustração do polisilsesquioxano oligomérico poliédrico contendo grupos multi-N-metilol R-POSS; b) DRX de R-POSS[196].

As distâncias interplanares relacionadas com os picos de difração foram comparadas com as distâncias calculadas usando a teoria da densidade funcional e as distâncias longitudinais calculadas foram, 1,38 nm entre os átomos de oxigênio, 1,29 nm entre os átomos de silício. São indicadas também as posições relativas dos íons cloreto, considerando uma unidade monomérica do dicloreto de dabco precursor como mostra a Figura 34 [197].

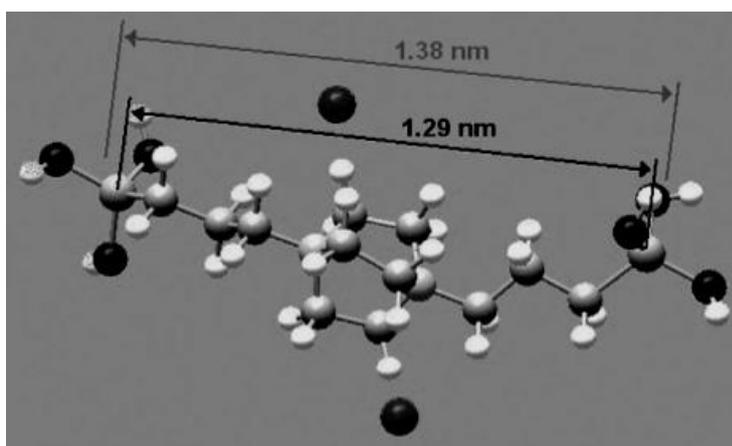


Figura 34. Distâncias longitudinais entre os átomos de oxigênio, átomos de silício e as posições relativas dos íons cloreto no dicloreto de dabco precursor. [197]

Assim, com base na referência 197, a Figura 35 apresenta uma proposta de Paolo R. Livotto fornecida em comunicação pessoal, que é a modelagem molecular do dicloreto de

dabco hidrolisado, mostrando a distribuição de cargas, onde as cores vermelhas apresentam um valor numérico da fração de carga negativa, sugerindo que, no Cloreto e nos oxigênios das hidroxilas tem valores de -0,80 e -0,60 respectivamente e assim por diante com relação aos outros átomos. Na Figura 35 supõe-se que seja uma unidade molecular monômera, de fórmula molecular $C_{12}H_{30}Si_2Cl_2N_2O_6$, onde se observa que os íons cloreto ocupam posições diametralmente opostos, e que a cadeia do cátion se posiciona ao centro da estrutura do composto iônico.

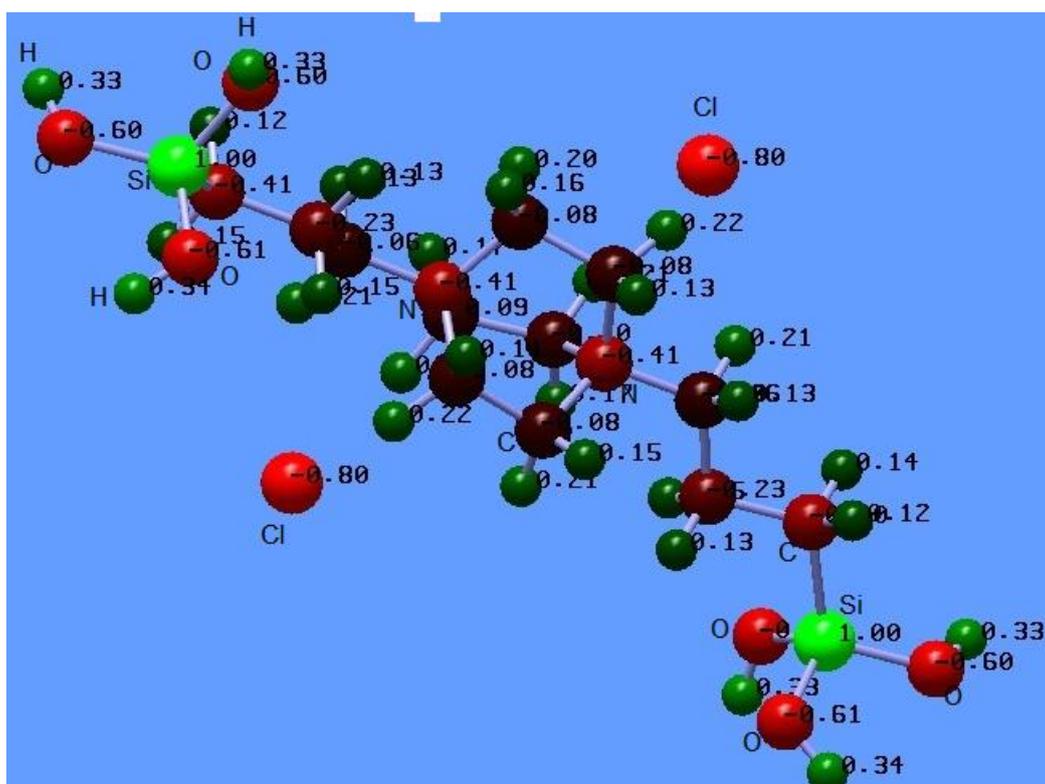


Figura 35. Modelagem molecular de Dicloreto de Dabco, mostrando a posição dos contra-íons cloreto

Os três silsesquioxanos contendo ânions carboxilatos foram obtidos de forma satisfatória. As Figuras 36a e 36b mostram os difratogramas de raios X do diestearato de dabco precursor e do respectivo hidrolisado e a Figura 37, mostra a sobreposição dos difratogramas dos precursores e seus derivados, bem como o do estearato de sódio para comparação. A Tabela II mostra os ângulos dos picos de difração e os respectivos espaçamentos interplanares calculados, bem como as intensidades dos picos. Observa-se claramente para todos os diestearatos de dabco a existência de um pico muito intenso para 2θ em torno de $2,0^\circ$ que corresponde a um espaçamento interplanar de 4,4 nm que é muito

próximo do pico do estearato de sódio. Este pico permanece no material híbrido mesmo após várias lavagens e após a hidrólise do estearato de dabco, pode-se então deduzir que existe no estearato de dabco uma organização associada com a cadeia orgânica adquirida com a troca iônica. Os difratogramas dos diestearatos mostram também picos de pequena intensidade em 2θ entre 5° e 6° , que correspondem a um espaçamento entre 1,32 e 1,66 nm, respectivamente. Nessa região existe um pico do estearato de sódio e também picos dos precursores dicloreto de dabco. Esse pico próximo a 6° apresenta uma distância interplanar semelhante à distância Si-Si calculada para o precursor orgânico cloreto [14, 197].

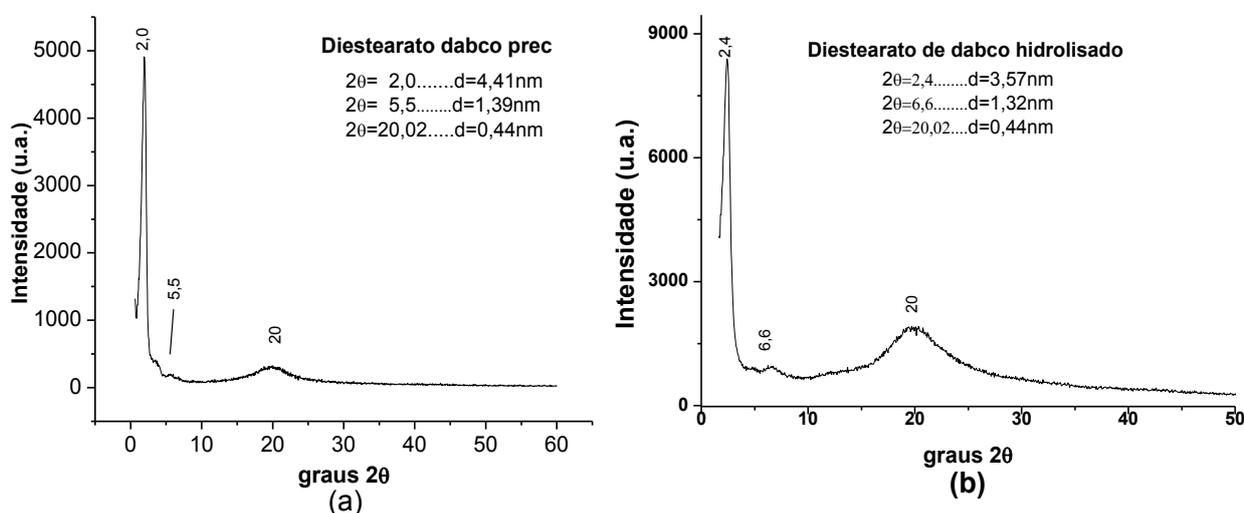


Figura 36. DRX dos Diestearatos de dabco: a) precursor e b) hidrolisado.

A Figura 37b mostra essa região expandida ressaltando que a organização relativa ao grupo catiônico não é afetada pela presença das cadeias orgânicas longas. Os resultados mostram que o material apresenta então três regiões de picos: para menores ângulos mostra um grau elevado de organização principalmente imposto pelas cadeias do estearato, para valores de ângulos intermediários um grau menor de organização devido ao grupo dicatiônico e na região de 20° a influência da sílica amorfa.

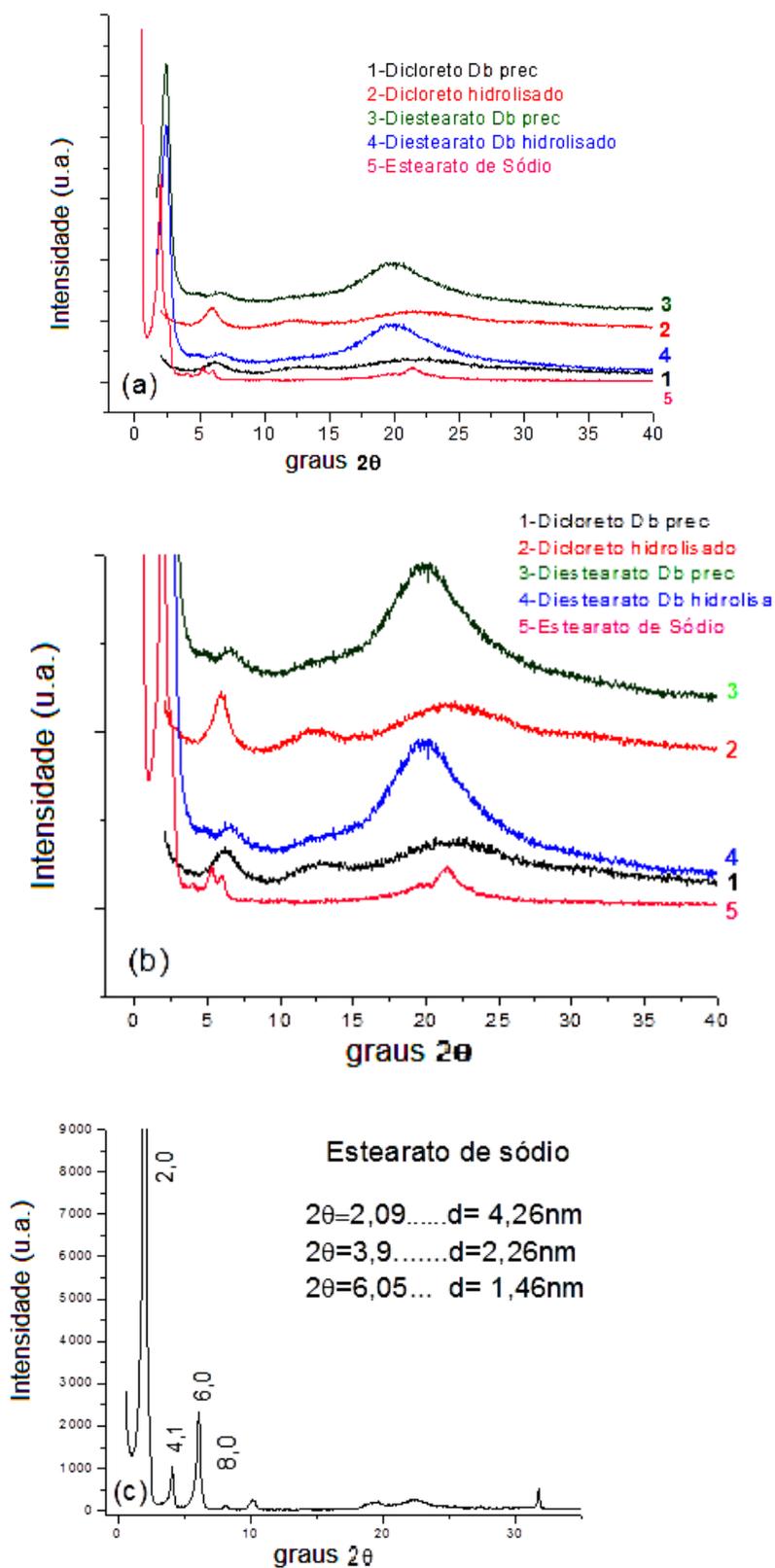


Figura 37. (a) e (b) Sobreposições em escalas diferentes dos derivados diestearatos de dabco para comparação. (c) difratograma do estearato de sódio.

Tabela II. Dados de difratogramas dos derivados dicatiônicos de dabco e estearato de sódio: medidas de ângulos em graus (2θ), distâncias interplanares d (nm) e intensidades(u.a.).

Amostra	2θ	d (nm)	2θ	d (nm)	2θ	d (nm)	2θ
Diestearato precursor	2,05	4,30	5,31	1,66	5,99	1,47	21
Intensidade	6800		200		200		300
Diestearato precursor	2,00	4,41	5,55	1,39			20
Intensidade	5000		200				300
Diestearato hidrolisado	2,47	3,57			6,63	1,32	20
Intensidade	3500				200		1800
Estearato de sódio	2,09	4,26	3,9	2,26	6,05	1,46	amorfo
Intensidade	3000		200		250		

Estudou-se também o comportamento de duas cadeias aniônicas, insaturadas, de 18 carbonos, os íons oleato e linoleato, com uma e duas insaturações, respectivamente, foram preparados por troca iônica: o *dioleato de dabco hidrolisado* e o *dilinoaleato de dabco hidrolisado*. Os difratogramas do dioleato e dilinoaleato de dabco hidrolisados são mostrados na Figura 38 e apresentam um pico de alta intensidade em graus 2θ próximo de 2° que corresponde a um espaçamento de 4,3 nm. Nessa região existem os picos do oleato de sódio e linoleato de sódio que estão se mantendo nos compostos formados. Para valores de ângulos intermediários próximos de $4,5^\circ$, há um grau menor de organização para o dioleato de dabco, com pico semelhante ao do oleato de sódio. Para o dilinoaleato esse pico não é observado. Na região de 20° , observa-se a influência da sílica amorfa. A presença de uma ligação dupla no carbono 9 da cadeia do dioleato de dabco hidrolisado promove uma alta organização estrutural no híbrido o que se pode observar pelo difracograma, onde a região de 2° tem alta intensidade e um pico fino indicando um elevado grau de organização. O mesmo não aconteceu para o dilinoaleato de dabco, o qual possui duas duplas ligações nos carbonos 9 e 12 e apresenta um difratograma similar ao dioleato de dabco, mas com menor intensidade na região de 2° , também não apresentando picos na região de $4,5^\circ$. Nesse caso, a organização atribuída ao grupo orgânico não foi mantida. Observou-se durante o trabalho experimental que o dilinoaleato de dabco não forma um sólido cristalino a temperatura ambiente o que dificulta a obtenção do DRX. O pico em 20° é típico da sílica amorfa.

Pico em 6° indica presença de estruturas lamelares com espaçamento de 1,6 nm dependendo o solvente empregado, podem ocorrer pequenas alterações no espaçamento interlamelar e na organização.

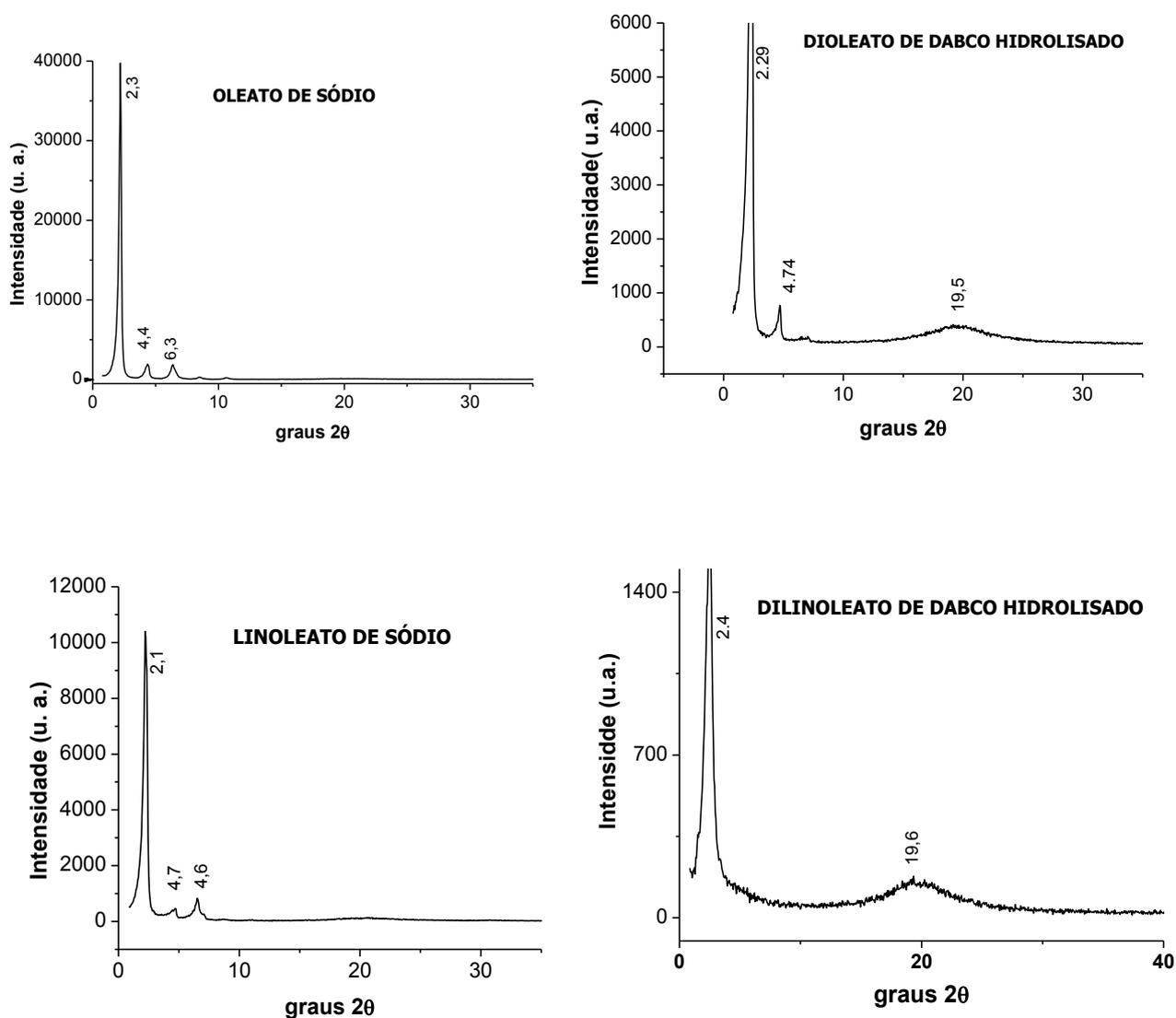


Figura 38. Difractogramas dos carboxilatos (oleato e linoleato) de sódio e dabco hidrolisados

5.1.2. Análise elementar CHN e de cloreto

A análise elementar de cloreto pelo método potenciométrico para os silsesquioxanos dioleato e dilinoleato de dabco hidrolisados e o resultado ficou abaixo do limite mínimo de detecção do equipamento indicando que a troca iônica ocorreu de forma efetiva.

A Tabela III contém os dados percentuais ponderais de análise elementar para C, H, N e Cl. As massas molares de interesse, nessa comparação, foram consideradas como uma unidade estrutural, o conjunto iônico, desconsiderando o fenômeno de reticulação que ocorre tanto em solução como no estado sólido. Os compostos são os seguintes:

Dicloreto de dabco precursor, $C_{18}H_{42}N_2Cl_2Si_2O_6$, $509,70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;

Dicloreto de dabco hidrolizado, $C_{12}H_{30}N_2Cl_2Si_2O_6$, $425,52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;

Diestearato de dabco precursor, $C_{54}H_{112}Si_2N_2O_{10}$, $1004,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;

Diestearato de dabco hidrolizado, $C_{48}H_{100}Si_2N_2O_{10}$, $921,68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

O valor porcentual de carbono obtido para o Dicloreto de dabco precursor foi de 28,27 % e é bem menor do que o teórico esperado de 42,41% o que pode ser atribuído a processos de hidrólise que ocorrem durante a obtenção, lavagens e centrifugação do produto, realizadas em temperatura e pressão ambiente em presença de umidade. Adicionalmente, esse teor de carbono é similar ao teor de carbono do Dicloreto de dabco hidrolizado 29,91%. A diferença entre o teor de carbono teórico e o teor experimental para o dabco precursor indicam uma hidrólise parcial do composto onde são eliminadas as metilas dos grupos metóxi. Após a troca iônica o teor de carbono aumenta para 61,58 % igualando-se ao teor de carbono do dabco estearato teórico hidrolizado. [188]. A porcentagem de cloreto encontrada por determinação potenciométrica por sua vez diminuiu de valores próximos ao teórico a valores inexpressivos, mostrando que houve a reação de troca iônica do cloreto pelo estearato.

Tabela III. Análise elementar C, H, N e Cl⁻ dos precursores e seus derivados.

AMOSTRA(% em massa)	Condição	C	H	N	Cl ⁻
Dicloreto de dabco precursor	teórico	42,41	8,32	5,43	13,91
	experimental	28,27	7,27	6,35	13,86
Dicloreto de dabco hidrolizado	teórico	33,86	7,12	6,58	16,66
	experimental	29,91	7,31	8,35	12,76
Diestearato de dabco precursor	teórico	64,54	11,15	2,78	-
	experimental	58,31	11,40	2,80	-
Diestearato de dabco hidrolizado	teórico	61,60	10,86	3,04	-
	experimental	61,58	11,92	2,51	-

5.1.3. Análise termogravimétrica.

A Tabela IV mostra a análise termogravimétrica de todas as amostras. Pela análise Tabela IV, vemos que no intervalo de 0°C a 150°C o dicloreto de dabco hidrolisado apresenta uma maior perda de massa que é atribuída à eliminação de água adsorvida, por causa da elevada carga iônica do íon cloreto capaz de se solvatar. Após esta temperatura, ele é termicamente estável até cerca de 200 °C, o que permite trabalhos com preparações até este limite de temperatura. Os derivados carboxílicos dicatiônicos de dabco são também termicamente estáveis até cerca de 200 °C, o que permite trabalhos com preparações até este limite de temperatura, como o ilustrado nas Figuras 39 e 40. A partir de 200 °C se iniciam as perdas de massa, decorrentes da decomposição da fase orgânica que vai até 500 °C. Os valores são maiores para os derivados carboxílicos do dabco que apresentam perdas maiores do que 72% ao passo que para o cloreto de dabco a perda é de aproximadamente 58%. Os termogramas apresentam etapas de decomposição semelhantes às do precursor dicloreto de dabco [198].

Tabela IV. Análise termogravimétrica dos derivados dicarboxilatos de dabco.

Amostra	Perda % de massa no intervalo de temperatura (°C)		
	0° - 150°	150° - 600°	total
Dicloreto de dabco hidrolisado	13,567	53,288	67,753
Diestearato de dabco hidrolisado	5,782	78,336	83,684
Dioleato de dabco hidrolisado	5,770	77,851	83,509
Dilinoleato de dabco hidrolisado	6,515	72,696	78,946

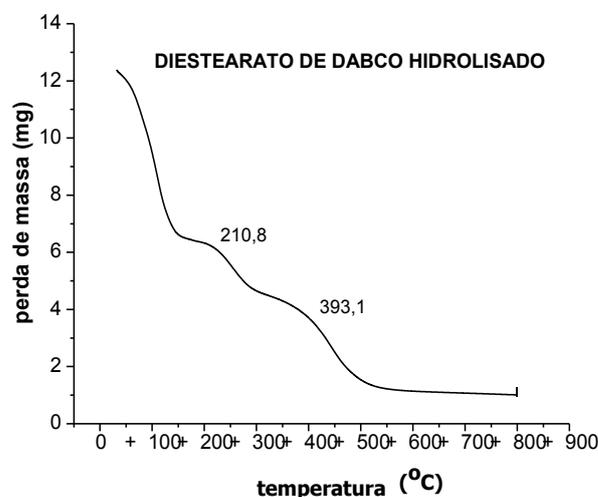


Figura 39. Análise termogravimétrica de diestearato de dabco hidrolisado.

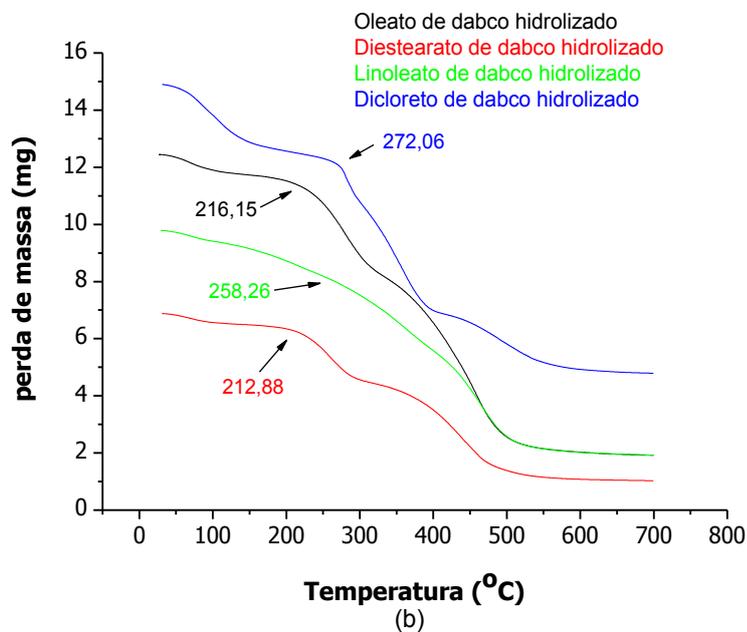
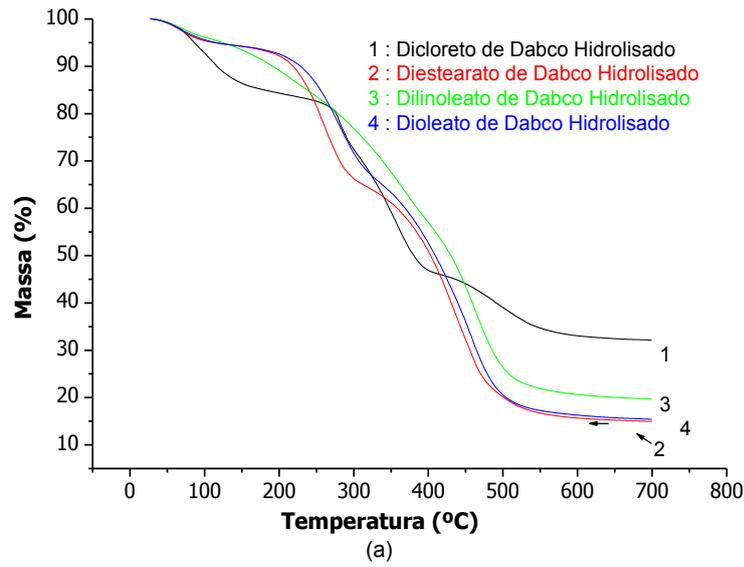


Figura 40. Sobreposição de curvas termogravimétricas de derivados dicatiônicos de dabco. a) massa percentual dos compostos. b) Massa absoluta.

5.1.4. Espectroscopia no infravermelho

A Figura 41 ilustra o espectro no infravermelho do estearato de sódio que apresenta bandas de 1456 cm^{-1} , correspondentes a deformações de CH_2 . A banda de 1560 cm^{-1} refere-se

à carbonila do ânion carboxilato e a banda intensa de 2919, refere-se aos estiramentos dos grupos CH da cadeia saturada, e indicam a presença de carbonos tetraédricos. A banda de 724 cm^{-1} mostram que os grupos CH_2 são em número superior a 4 [199, 200].

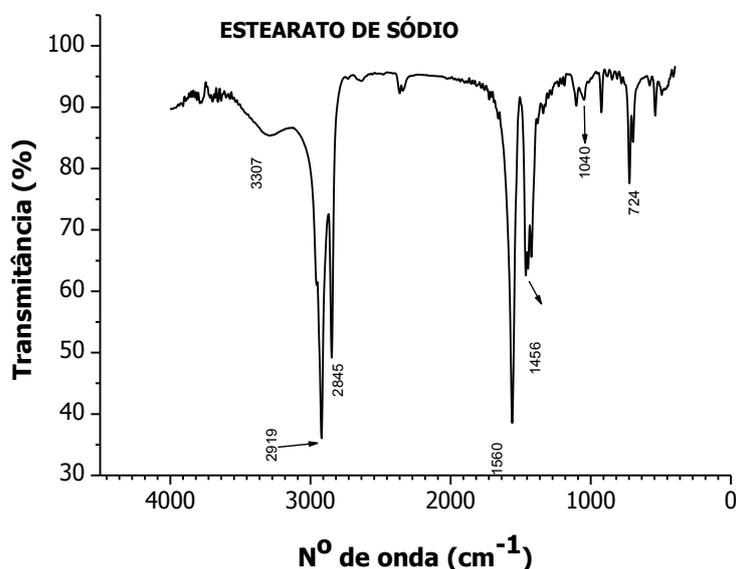


Figura 41. Espectro do estearato de sódio no infravermelho.

A Figura 42 mostra os espectros no infravermelho do dicloreto de dabco precursor e do hidrolisado. As bandas de 1468 e 1337 cm^{-1} indicam presença de CH_2 de grupos propil no grupo catiônico e a banda a 1395 cm^{-1} , a presença de grupos metila. A banda em 1637 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular da água adsorvida. A banda em 1685 cm^{-1} que aparece no espectro do dicloreto de dabco hidrolisado pode ser atribuída aos resíduos do solvente formamida usado na dissolução e hidrólise. As bandas largas em 1103 cm^{-1} e em 1112 cm^{-1} indicam estiramento devido às ligações Si-O-Si. A banda larga em 3433 cm^{-1} se deve às vibrações dos grupos terminais OH dos silanóis dos grupos metóxi que foram hidrolisados ou de água adsorvida [199, 200].

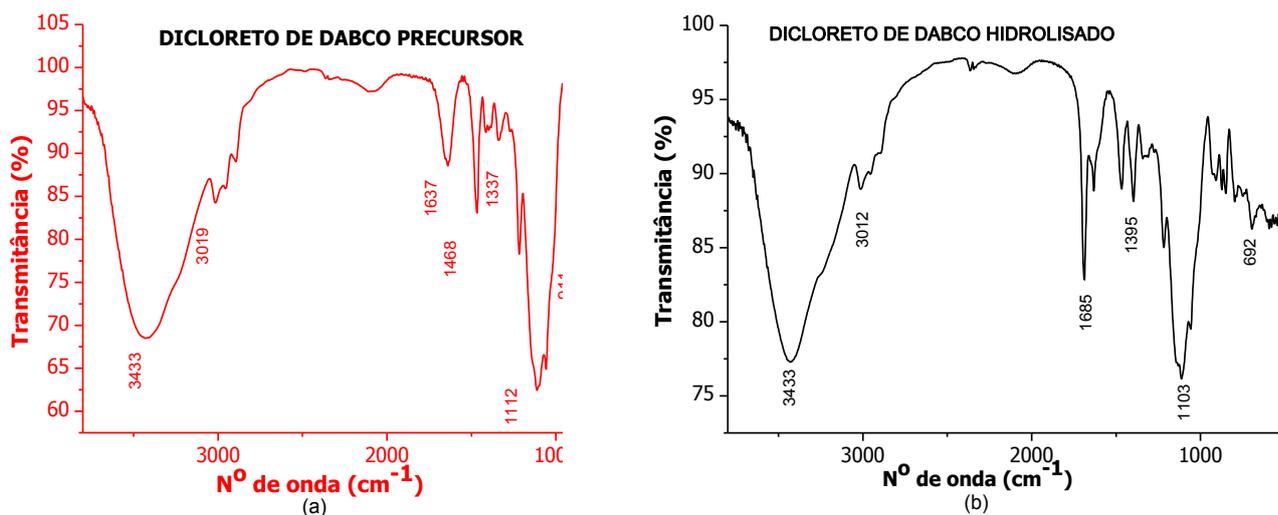


Figura 42. (a) Espectro no IV do dicloreto de dabco precursor e (b) do hidrolisado.

A presença de grupos OH detectada pelo espectro IV confirma os resultados de CHN para o precursor dicloreto de dabco que indicam um elevado grau de hidrólise desse precursor.

A Figura 43 apresenta a sobreposição dos espectros no infravermelho dos diestearato de dabco precursor e do hidrolisado onde há em 1564 cm^{-1} a banda intensa do ânion estearato; 1103 cm^{-1} a banda referente a estiramento de Si-O de tetraedros. Em 2931 cm^{-1} aparece banda intensa de estiramento assimétrico C-H de grupos CH_2 , que é o grupamento mais abundante na cadeia carbônica do diestearato de dabco. A banda de 1403 cm^{-1} também referente a grupamentos CH_2 . Em 3433 cm^{-1} , a banda larga referente a estiramento dos grupos O-H presentes [199, 200]. A banda de 2850 cm^{-1} correspondem a vibrações simétricas de C-H saturados

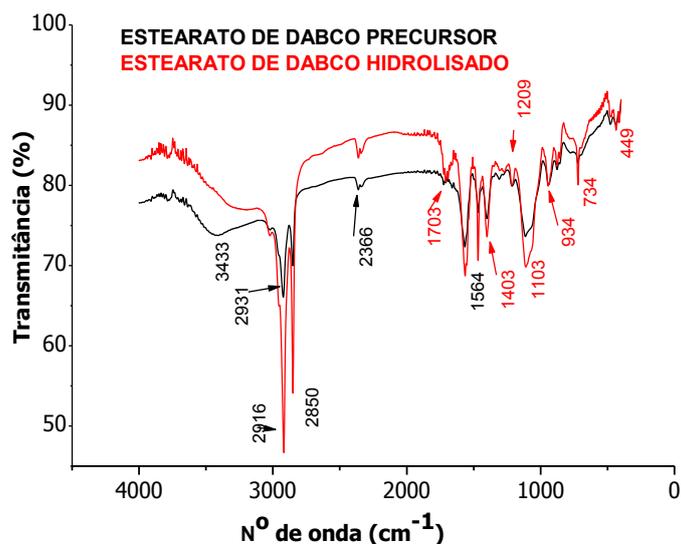


Figura 43. Sobreposição dos espectros no IV dos diestearatos de dabco precursor (em preto) e do hidrolisado (em vermelho).

Os espectros no infravermelho da Figura 44a mostram o derivado olefínico de cadeia longa com 18 carbonos, o ácido *cis*-9-octadecenóico, denominado trivialmente de ácido oleico, onde se observam os modos vibracionais dos grupamentos de átomos das moléculas, permitindo sua identificação. Os espectros podem ser divididos em quatro regiões: I: 3500 – 2500 cm^{-1} , II: 2500 - 1500 cm^{-1} , III: 1500 -1000 cm^{-1} e IV: abaixo de 1000 cm^{-1} . [201].

Na região I do espectro as absorções em 3000 cm^{-1} simétrica e assimétrica corresponde aos estiramentos das ligações C-H olefínicas que sofrem um pequeno aumento de intensidade devido ao número de insaturações, o que se observa uma maior intensidade, mostrado na Figura 44a. As absorções 2926 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} referem-se aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H de grupos metílicos.

Na região II observa-se a banda intensa em 1713 cm^{-1} é do estiramento do grupamento C=O do ácido carboxílico A banda de estiramento da dupla C=C que apareceria em 1658 cm^{-1} está degenerada, devido ao estiramento do grupo C=O.

Na região III ocorrem duas bandas próximas de média intensidade em 1409 cm^{-1} e 1456 cm^{-1} , que resultam da deformação angular simétrica no plano ($\text{CH}_2\text{-simCH}_2$) e deformação assimétrica ($\text{CH}_3\text{- assimCH}_3$) que aparece no ácido oleico e também no linoleico. As bandas são mais sobrepostas devido à contribuição do modo assimétrico, (assim C-H) olefínica próximo a 1409 cm^{-1} . Outra absorção próxima a 1280 cm^{-1} é observada devido a deformação simétrica (simC-H) olefínica de mesma intensidade que a deformação assimétrica. As bandas que aparecem abaixo de 1250 cm^{-1} , devido à deformação angular fora

do plano, simétrica e assimétrica (simCH_2 e assimCH_2) e ao estiramento assimétrico do grupo carboxila, são de intensidade média.

Na região IV, que é a região de baixas frequências, se situa abaixo de 1000 cm^{-1} uma banda importante em 934 cm^{-1} que se deve ao estiramento da ligação C-O da carboxila, há a deformação angular fora do plano dos grupamentos $\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_{\text{olefínico}}$ e $\text{CH}_{\text{olefínico}}$ para os derivados insaturados, entre $1000-700\text{ cm}^{-1}$. A banda observada em 717 cm^{-1} corresponde às vibrações de grupos $(\text{CH}_2)_n$ lineares para $n>4$.

Na Figura 44b é possível verificar as absorções do oleato de sódio em cujo espectro aparecem as mesmas bandas que aparecem no ácido oleico, um pouco deslocadas por causa da saída do H^+ pelo íon sódio e tornando o composto um conjunto iônico. A absorção em 3359 cm^{-1} se deve a possível absorção de umidade, tendo em vista do caráter surfactante deste sal o qual tem um elevado grau de higroscopicidade. A absorção em 1707 cm^{-1} é do grupo carbonílico C=O que está degenerada com a absorção em 1561 cm^{-1} dos carbonos trigonais da dupla C=C. Quando a carbonila está num ânion carboxilato, a banda se desloca para a região de 1560 cm^{-1} por isso a absorção intensa. A absorção em 926 cm^{-1} pode ser causada pela deformação de estiramento do grupo CO do íon carboxilato. As absorções 2928 cm^{-1} e 2846 cm^{-1} referem-se aos estiramentos, simétrico e assimétrico das ligações C-H de grupos metílicos. Duas bandas próximas de média intensidade 1449 cm^{-1} e 1424 cm^{-1} resultam da deformação angular simétrica no plano ($\text{CH}_2\text{-simCH}_2$) e deformação assimétrica ($\text{CH}_3\text{-assimCH}_3$).

A Figura 44c ilustra o espectro do dioleato de dabco onde é possível distinguir absorções oriundas dos íons oleato e aquelas devidas ao grupo dicatiônico (dabcosil). Assim é possível ver as absorções deste novo silsesquioxano dioleato de dabco. A banda larga em 3343 cm^{-1} se deve aos grupos terminais OH dos silanóis dos grupos metóxi hidrolisados e não policondensados ou de água adsorvida. As absorções 2928 cm^{-1} e 2846 cm^{-1} referem-se aos estiramentos simétrico e assimétrico de ligações C-H de grupos metílicos. A absorção em 1641 cm^{-1} é do grupo COO^- que está parcialmente degenerada com a absorção em 1561 cm^{-1} dos carbonos da dupla C=C. Duas bandas próximas de média intensidade 1464 cm^{-1} e 1401 cm^{-1} resultam da deformação angular simétrica no plano ($\text{CH}_2\text{-simCH}_2$) também devidas ao grupo propil e em 1215 cm^{-1} deformação assimétrica ($\text{CH}_3\text{-assimCH}_3$) uma banda muito pouco intensa. A banda larga em 1112 cm^{-1} indica estiramentos devido às ligações Si-O-Si.

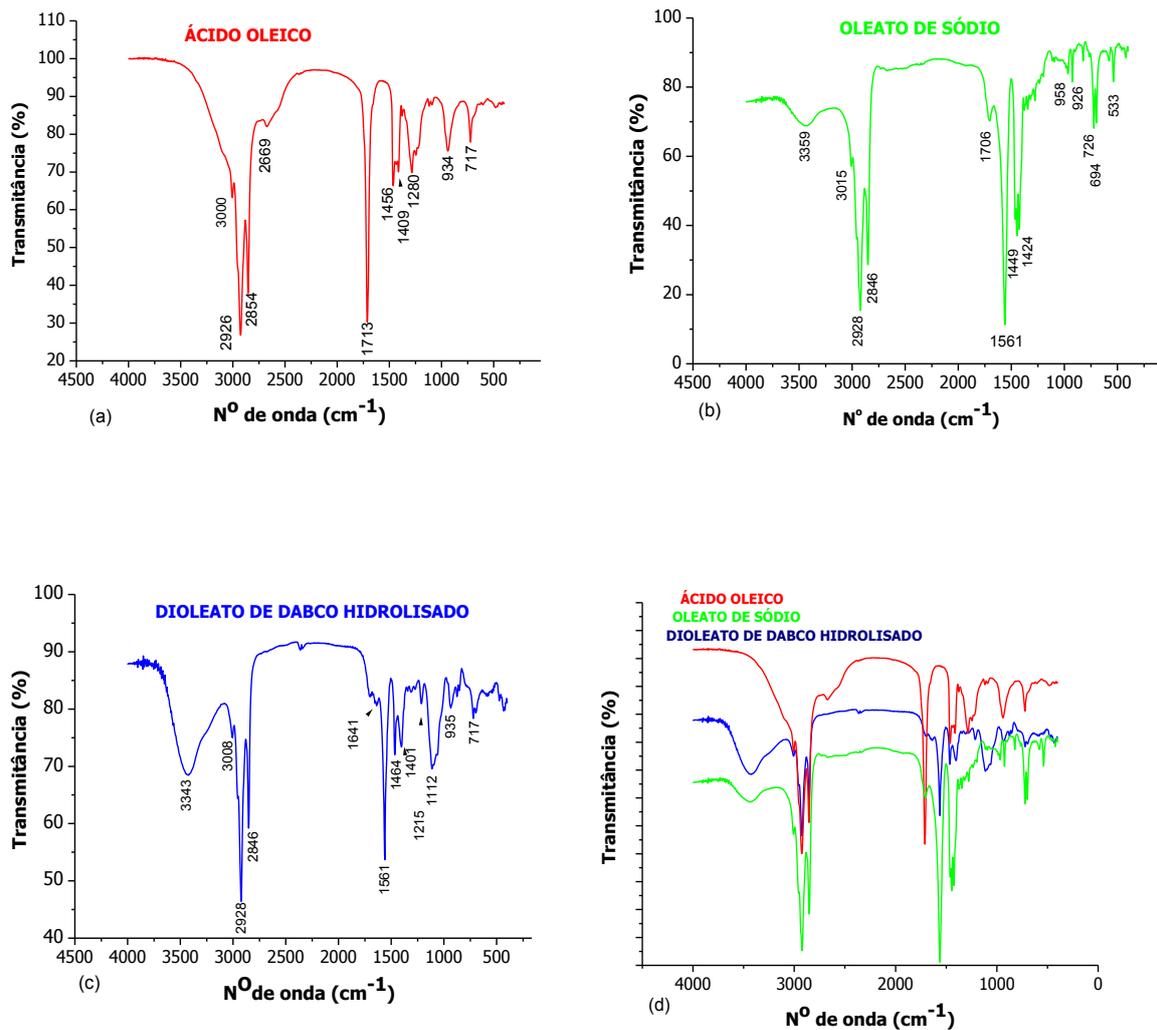


Figura 44. Espectros na região do IV do a) ácido oleico; b) oleato de sódio; c) dioleato de dabco; d) sobreposições dos espectros.

A Figura 45 obtida de [201], ilustra os espectros no infravermelho dos ácidos carboxílicos de cadeia longa, com 18 carbonos, onde é possível comparar as insaturações dos ácidos, oleico e linoleico com uma e duas insaturações, respectivamente, o que permite comparar com os espectros experimentais deste trabalho. O ácido oléico é identificado pela proporção 18:1 enquanto que o ácido linoléico 18:2.

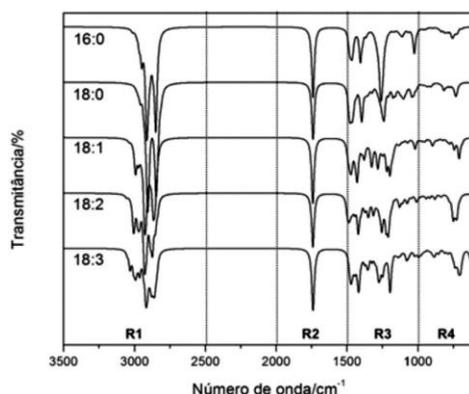


Figura 45. Diferenças relativas ao número de insaturações 18:0 ácido esteárico; 18:1 ácido oleico; 18:2 ácido linoleico [201].

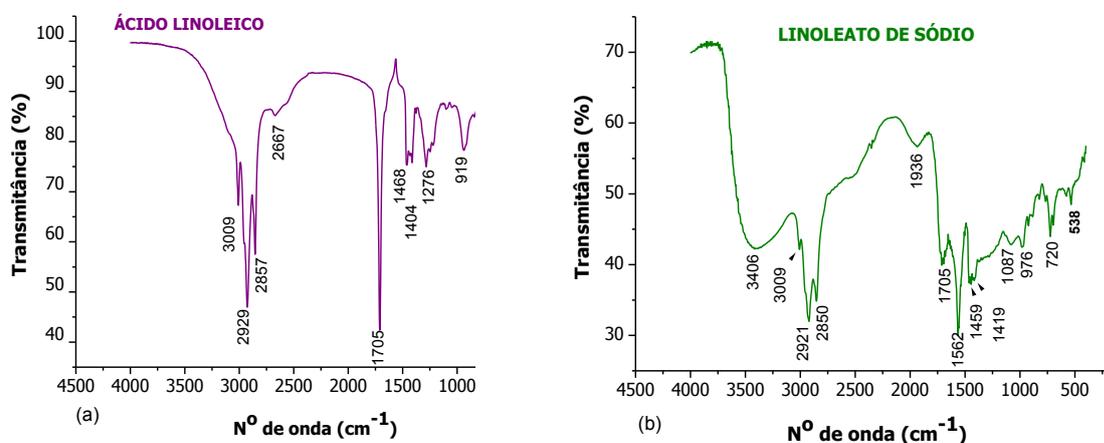
A Figura 46a mostra o espectro no infravermelho do ácido cis-cis-9-12 octadecadienóico denominado trivialmente ácido linoleico. Na região I do espectro tem-se as absorções em 3009 cm^{-1} simétrica e assimétrica correspondem às ligações C-H olefínicas com maior intensidade devido a duas insaturações. As absorções 2929 cm^{-1} e 2857 cm^{-1} referem-se a estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H de grupos metílicos. Na região II observa-se a banda intensa em 1705 cm^{-1} é do estiramento do grupamento C=O de ácido carboxílico e da banda de estiramento das duas duplas C=C que se apresentam degeneradas. Na região III ocorrem duas bandas próximas de média intensidade em 1468 cm^{-1} e 1404 cm^{-1} que resultam da deformação angular simétrica no plano ($\text{CH}_2\text{-simCH}_2$) e da deformação assimétrica ($\text{CH}_3\text{-assimCH}_3$). As bandas são mais sobrepostas devido à contribuição do modo assimétrico, (assim C-H) olefínica próximo a 1404 cm^{-1} . Outra absorção em 1276 cm^{-1} é observada devido a deformação simétrica (simC-H) olefínica de mesma intensidade que a deformação assimétrica. As bandas de deformação angular fora do plano, simétrica e assimétrica (simCH₂ e assimCH₂) não aparecem.

Na região IV, que é a região de baixas frequências, ocorre uma absorção em 919 cm^{-1} provocada pelo estiramento da ligação C-O da carboxila. Em 705 cm^{-1} , temos a vibração de deformação angular fora do plano dos grupamentos C=CH-CH_{olefínico} e CH_{olefínico} para os derivados insaturados, ou seja, grupos $(\text{CH}_2)_n$ com $n > 4$.

A Figura 46b mostra as absorções do linoleato de sódio em cujo espectro se tem as bandas próximas às do ácido linoleico, deslocadas por causa do caráter iônico do linoleato de sódio. As absorções importantes podem ser descritas resumidamente como segue. 3403 cm^{-1} possível absorção de umidade, por ser um sal higroscópico; 3009 cm^{-1} simétrica e assimétrica correspondem às ligações C-H olefínicas; 2921 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} absorções de estiramentos

simétrico e assimétrico de ligações C-H de grupos metilênicos; 1705 cm^{-1} banda de baixa intensidade do estiramento do grupamento C=O de ácido carboxílico; 1562 é da banda de estiramento COO^- ; $1459 - 1419\text{ cm}^{-1}$ duas bandas média intensidade resultam da deformação angular simétrica no plano ($\text{CH}_2\text{-simCH}_2$) e de formação assimétrica ($\text{CH}_3\text{-assimCH}_3$). As bandas são mais sobrepostas devido à contribuição do modo assimétrico, (assim C-H) olefínica próximo a 1404 cm^{-1} ; 1087 cm^{-1} deformação simétrica (simC-H) olefínica de mesma intensidade que a deformação assimétrica em 919 cm^{-1} há estiramento da ligação C-O da carboxila; em 705 cm^{-1} grupos $(\text{CH}_2)_n$ com $n > 4$.

A Figura 46c ilustra o espectro do dilinoleato de dabco onde é possível distinguir absorções oriundas dos íons linoleato e aquelas devidas ao grupo dicatônico (dabcosil). Assim é possível ver as absorções deste novo silsesquioxano dilinoleato de dabco. A banda larga em 3418 cm^{-1} se deve aos grupos terminais OH dos silanóis dos grupos metóxi hidrolisados e não policondensados ou de água adsorvida. A banda 3013 cm^{-1} pertence às absorções simétricas e assimétricas das ligações C-H olefínicas. As absorções 2928 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} referem-se aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H de grupos metilênicos. A absorção em 1706 cm^{-1} é do grupo carbonílico C=O de ácido carboxílico e a absorção em 1563 cm^{-1} devida aos carbonos COO^- . Duas bandas próximas de média intensidade 1463 cm^{-1} e 1397 cm^{-1} resultam da deformação angular simétrica no plano ($\text{CH}_2\text{-simCH}_2$) bastante comuns na substância em análise. A banda larga em 1112 cm^{-1} são bandas de estiramento devido às ligações Si-O-Si. A Figura 46d apresenta a sobreposição dos espectros dos derivados do ácido linoleico.



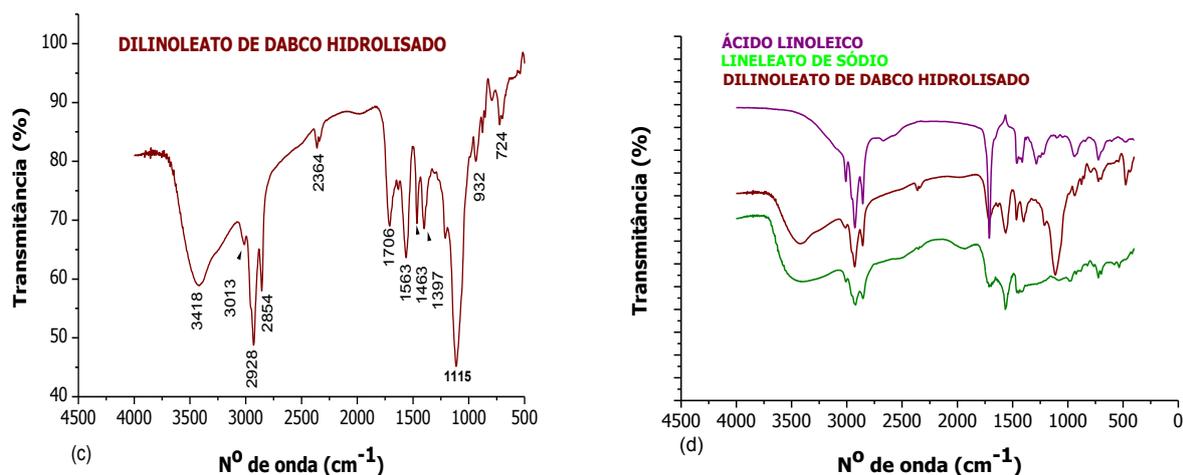


Figura 46. Espectros no IV do: a) do ácido ácido linoleico, b) linoleato de sódio c) dilinoleato de dabco, e d) as sobreposições.

5.2. Dispersão de Dicarboxilatos de Dabco Hidrolisados e Nanotubos de Carbono em Matrizes Cerâmicas

5.2.1. Dispersão de dicarboxilatos de dabco hidrolisados nanotubos de carbono em trisebutóxido de alumínio

O diestearato de dabco sintetizado foi aplicado para dispersar nanotubos de carbono de paredes múltiplas em suspensões de alcóxidos metálicos para posterior hidrólise pelo método sol-gel. A figura 47 mostra a dispersão de NTCPM em butanol na presença de tri-secbutóxido de alumínio. Essa dispersão é estável por vários meses [119].

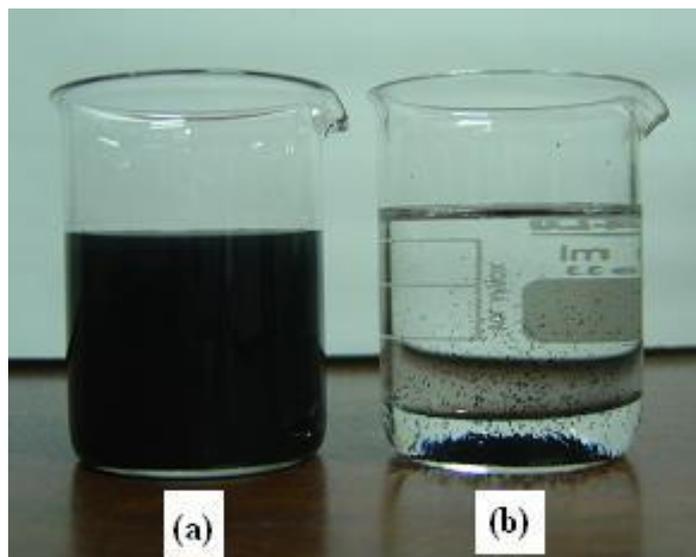


Figura 47. NTCPM a) dispersos em solução de diestearato de dabco, trisebutóxido de alumínio em n-butanol. b) apenas em butanol.

A Figura 48 ilustra as dispersões de NTCPM em silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco, trisebutóxido de alumínio e solvente n-butanol que foram utilizadas para produzir firmes em liga de alumínio AA1100 e também fazer filmes em eletrodos de carbono cerâmico.

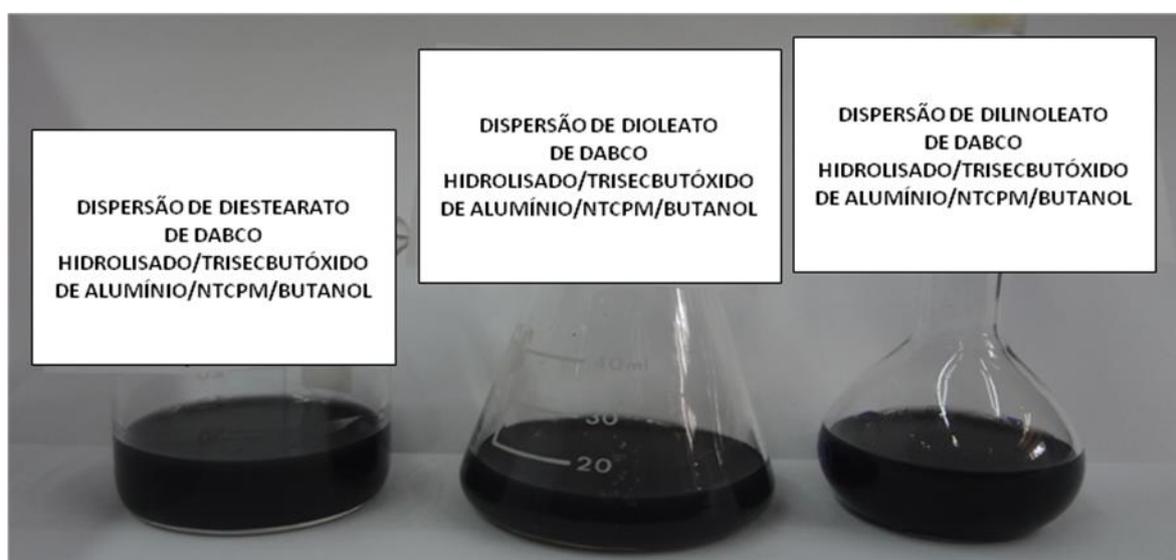


Figura 48. Dispersões dos NTCPM em silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco, trisebutóxido de alumínio em solvente n-butanol.

A Figura 49a mostra a imagem de MET de NTCPM revestidos pela matriz de alumina, com magnificação de 75.000 vezes e resolução de 0,2 μm e a Figura 49b mostra os NTCPM revestidos pela matriz de alumina após calcinação a 500 $^{\circ}\text{C}$, com magnificação de 150.000 vezes e resolução de 100nm.

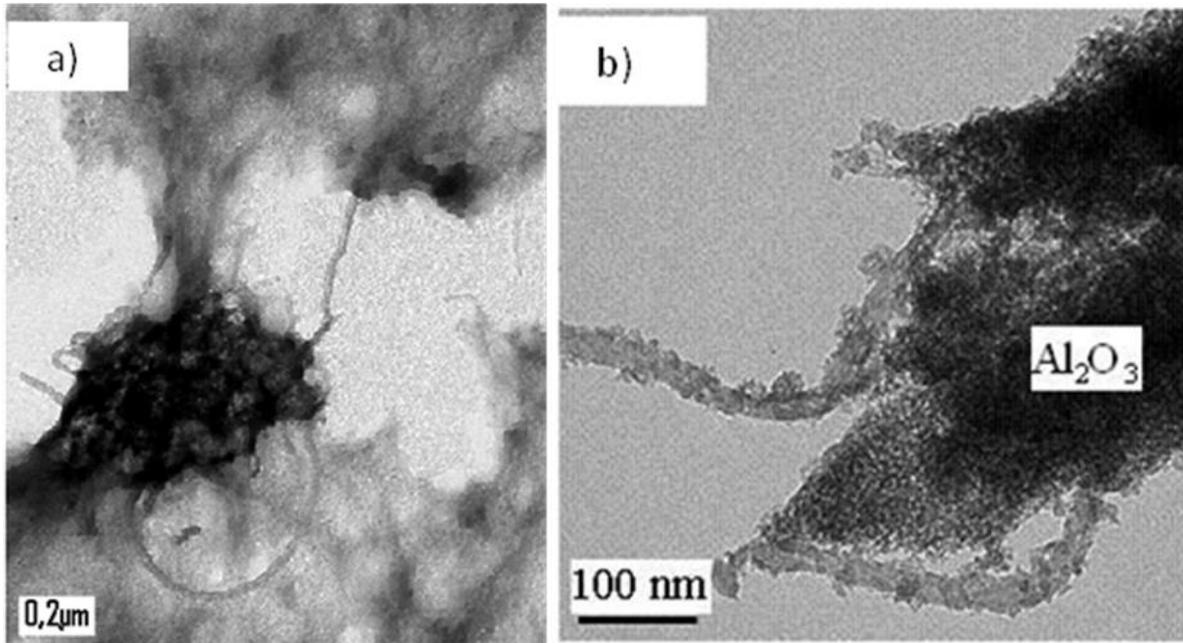


Figura 49 Imagens de MET para a dispersão DiestDb/Alumina/NTCPM, (a) não tratados termicamente e (b) após tratamento em 500 $^{\circ}\text{C}$ [119].

A Figura 50 mostra a imagem e os espectros de espectroscopia de energia dispersiva EED de nanotubos de carbono, onde se pode observar pelos resultados da análise, três diferentes regiões de um nanotubo de carbono, revestido por alumina e evidenciando a afinidade da matriz pelos nanotubos. O pico do cobre se deve ao porta-amostras que é feito desse elemento, no qual se depositou o pó finamente dividido do material cerâmico, alumina com nanotubos de carbono e diestearato de dabco hidrolisado [119]. A magnificação foi de 400.000 vezes e a resolução de 50 nm.

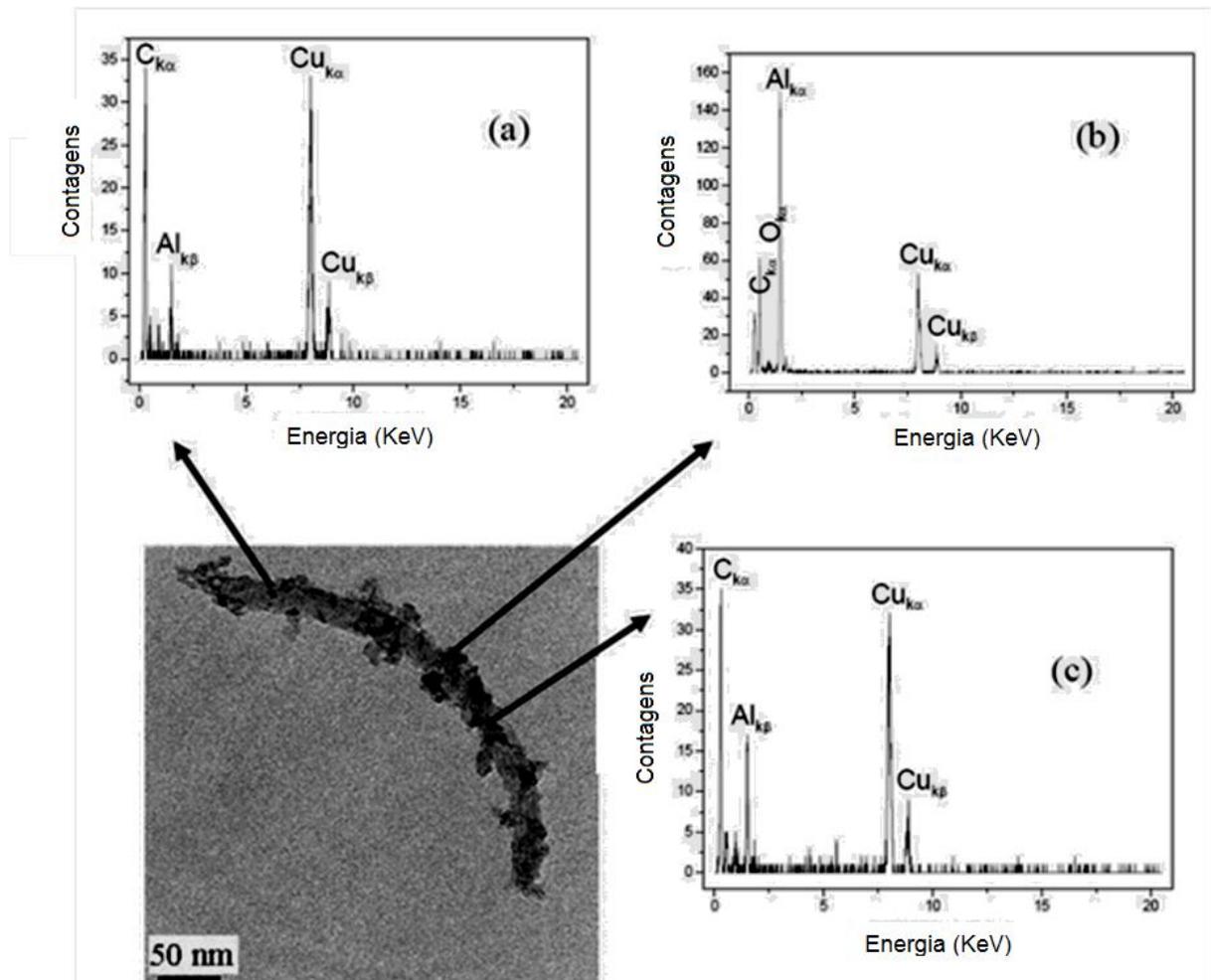


Figura 50. Análise de EED de NTCPM revestido pela matriz de alumina.

A Figura 51 apresenta uma proposta de arranjo espacial do diestearato de dabco hidrolisado, atuando entre um nanotubo de carbono de paredes múltiplas, e a matriz cerâmica, dois materiais nano estruturados, onde os grupos silanóis estabelecem uma interação intermolecular por forças de Van der Waals com o material cerâmico e a cadeia hidrofóbica se liga intermolecularmente à parede externa do nanotubo.

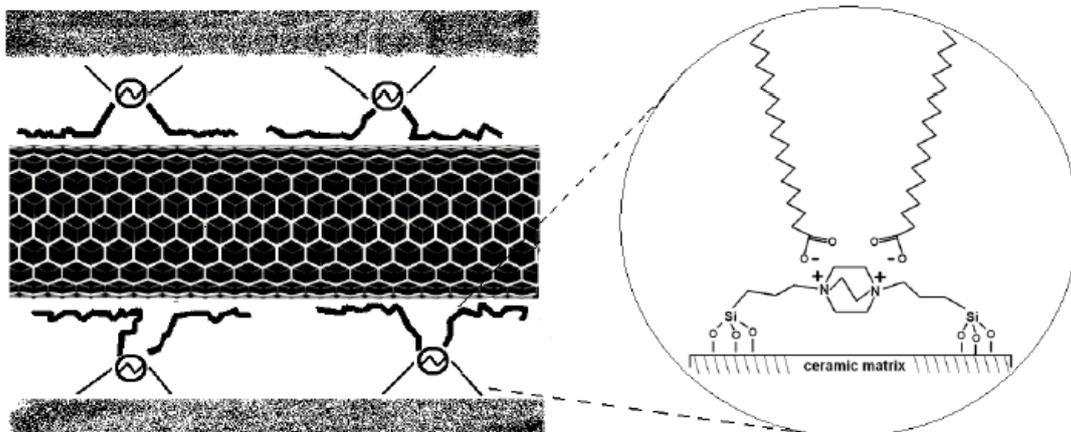
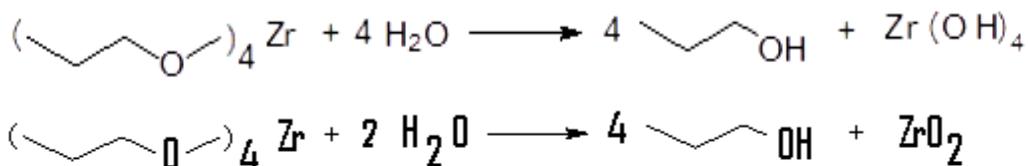


Figura 51. Proposta de arranjo espacial do NTC disperso em silsesquioxano dicarboxilato de dabco na matriz cerâmica [119].

5.2.2. Dispersão de dicarboxilatos de dabco hidrolisados e nanotubos de carbono em tetra n-propóxido de zircônio

A formação de um filme de material sólido constituído por diestearato de dabco hidrolisado, zircônia (ZrO_2) e NTCPM foi calculado com base nos dados experimentais e fundamentado no fato de que o alcóxido de zircônio se hidrolisa formando o hidróxido, de acordo com a equação de reação abaixo e logo formando ZrO_2 .



A figura 52 ilustra as dispersões de NTCPM em silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco e tetra npropóxido de zircônio, usando como solvente o n-butanol. As dispersões que foram utilizadas para a formação de filmes sobre eletrodos de carbono cerâmico.



Figura 52. Dispersões de NTCPM em silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco, tetra n-propóxido de zircônio em solvente butanol.

A Tabela V apresenta a provável composição estequiométrica do filme de diestearato de dabco hidrolisado/ ZrO_2 /NTCPM.

Tabela V. Composição estequiométrica do filme diestearato de dabco hidrolisado/ ZrO_2 /NTCPM.

Composição estequiométrica	Diestearato de dabco hidrolizado	Zircônia (ZrO_2)	MWCNT
% ponderal	1,46	98,51	0,032

A Figura 53 mostra a imagem de uma região de um filme constituído por zircônia, nanotubos de carbono e diestearato de dabco, com magnificação de 75.000vezes e resolução de 1 μm , onde é possível observar os NTCPM separados em uma fissura do filme.

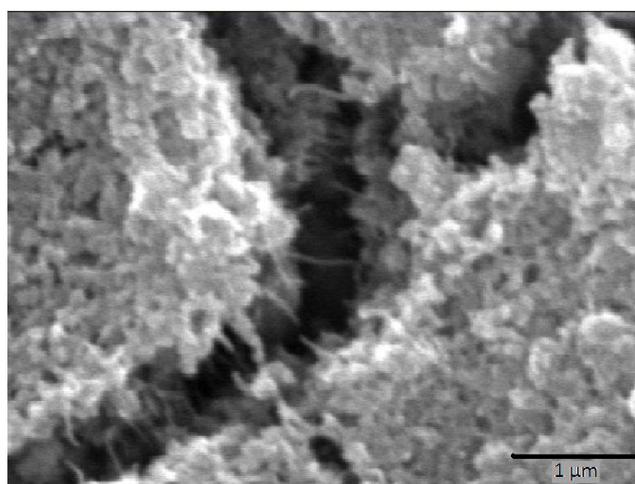


Figura 53. Micrografia de MEV da dispersão de DiestDb/zircônia/NTCPM.

A Figura 54 é ilustrada com as imagens de MET e de MEV da dispersão de diestearato de dabco, zircônia e NTCPM, com uma magnificação de (a) 500.000 vezes e resolução de 50 nm e (b) 200.000 vezes e resolução de 0,5 μ m respectivamente, mostrando o recobrimento dos nanotubos com a zircônia e o diestearato de dabco hidrolisado.

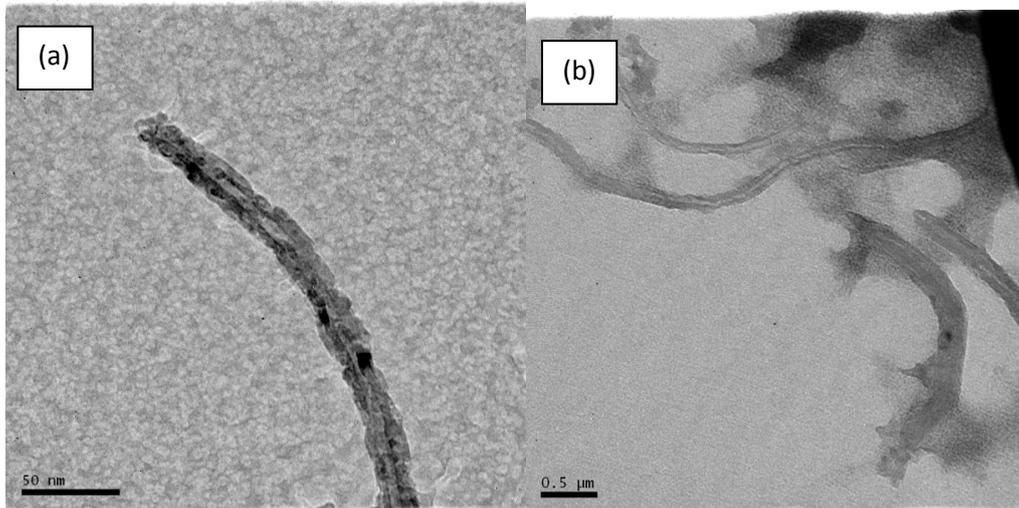


Figura 54. Imagens da dispersão DiestDb/zircônia/NTCPM obtida com a) MET e b) com MEV.

Na Figura 55 estão ilustradas as imagens obtidas por MEV da dispersão de dabco estearato zircônia e NTCPM utilizada na construção de filmes em eletrodos de carbono cerâmico.

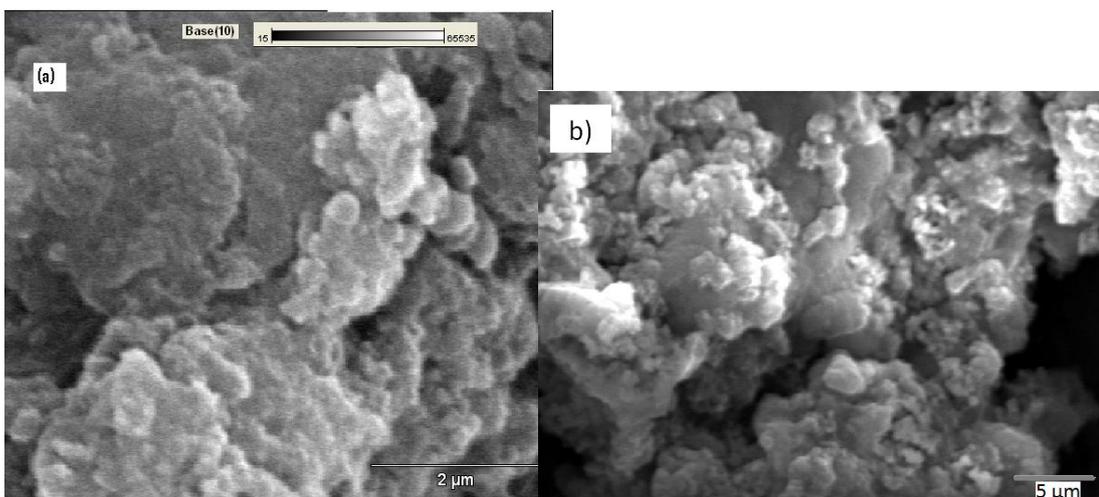


Figura 55. Imagens de MEV da dispersão de DiestDb /Zircônia/NTCPM.

a) Resolução de 2,0 μ m; (b) resolução de 5,0 μ m.

5.3. Caracterização Eletroquímica de Eletrodos à Base de Dicarboxilatos de Dabco Hidrolisados Utilizando a Voltametria Cíclica

Para avaliar a atividade eletrocatalítica de dicarboxilatos de dabco, eletrodos de carbono cerâmico (SiO_2/C) contendo os dicarboxilatos de dabco, NTC e as matrizes cerâmicas alumina e zircônia foram testados. Nas figuras que se seguem é possível observar o comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados que se mostraram promissores, podendo assim ser utilizados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Esses eletrodos foram caracterizados por Voltametria Cíclica e os dados obtidos através desta técnica estão sumarizados nas Tabelas VI a IX.

O material híbrido a base de diestearato de dabco, com nanotubos de carbono e zircônia (diestDbh/NTC/Zr) foi imobilizado na forma de filme sobre a superfície de um eletrodo carbono cerâmico (SiO_2/C). O eletrodo foi denominado $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{diestDbh}/\text{NTC}/\text{Zr}$. A caracterização eletroquímica foi feita usando como sonda o sistema ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em solução de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Os estudos voltamétricos feitos com os eletrodos foram realizados em meio aquoso em pH constante e igual a 7,0 na temperatura ambiente.

A Figura 56 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo suporte SiO_2/C e do eletrodo $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{ZrNTC}$. Observa-se que os voltamogramas mostram picos bem definidos nas varreduras direta e reversa, com uma relação de intensidade de pico anódico (I_{pa}) e intensidade do pico catódico (I_{pc}) aproximadamente igual a 1. Entretanto, observa-se uma maior intensidade de pico no eletrodo modificado com diestDbh/NTC/Zr, esse eletrodo também apresenta menor separação de potencial de pico ($\Delta E = 83 \text{ mV}$) que o eletrodo suporte, SiO_2/C ($\Delta E = 108 \text{ mV}$), o qual é indicativo que o eletrodo modificado apresentou maior facilidade na transferência de elétrons e uma maior área eletroativa. A área eletroativa dos eletrodos foi calculada utilizando a equação de Randles-Sevcik, (eq. 9) [202, 203, 204], e os dados obtidos encontram-se sumarizados na tabela 6. Esses resultados são indicativos de que o híbrido diestearato de dabco hidrolisado incorporado na forma de filme juntamente com NTCPM/Zr aumentou a atividade catalítica e a transferência de carga no sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ por voltametria cíclica.

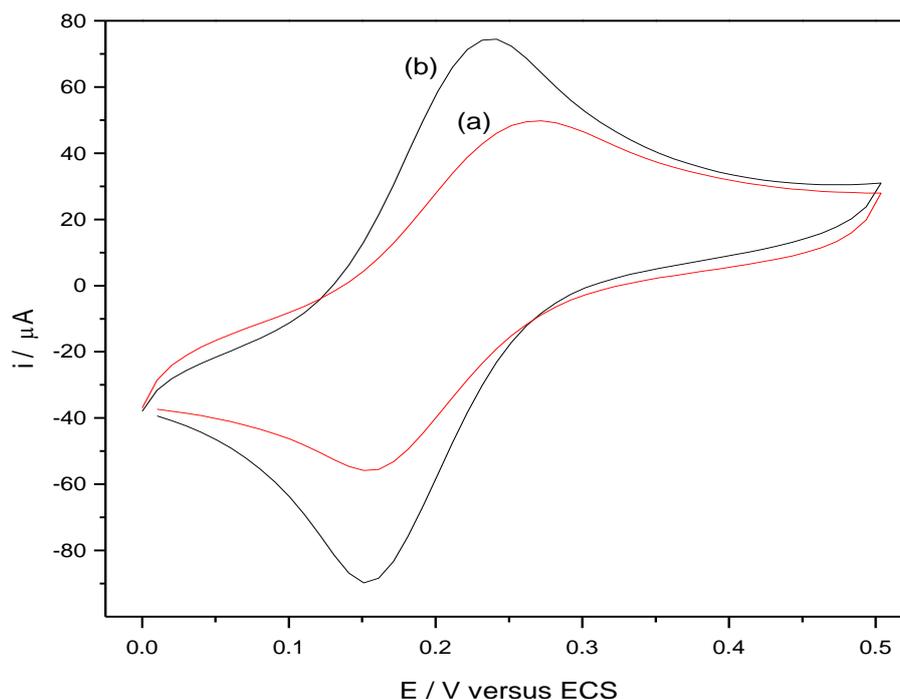


Figura 56. Voltamogramas cíclicos do eletrodo SiO_2/C (a), e do eletrodo modificado diestDbh/NTC/Zr; (b), para o sistema ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio, $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v= 20 \text{ mV.s}^{-1}$

Tabela VI. Parâmetros obtidos dos voltamogramas cíclicos para o eletrodo SiO_2/C e o eletrodo modificado com diestearato de Dabco hidrolisado/NTC/Zr.

Eletrodo	$I_{pa}/\mu\text{A}$	$I_{pc}/\mu\text{A}$	I_{pa}/I_{pc}	P_a (E/mV)	P_c (E/mV)	$\Delta E/$ mV	A eletroat/ cm^2
SiO_2/C	49,5	55,7	0,89	266	158	108	0,45
$\text{SiO}_2/\text{CdiestDbh/NTC/Zr}$	74,5	89,5	0,83	236	153	83	0,68

A Figura 57 ilustra os voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varredura (v) na faixa entre 10 e 100 mV/s para o eletrodo $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{diestDbh/NTC/Zr}$. Pode-se também observar que a presença de pico catódico assegura que este processo é *quase-reversível*. Os voltamogramas mostram que há uma separação crescente entre E_{pa} e E_{pc} à medida que a velocidade de varredura aumenta e o valor de ΔE_p varia com o aumento da velocidade, o que pode ser comparado com a Figura 20, página 34.

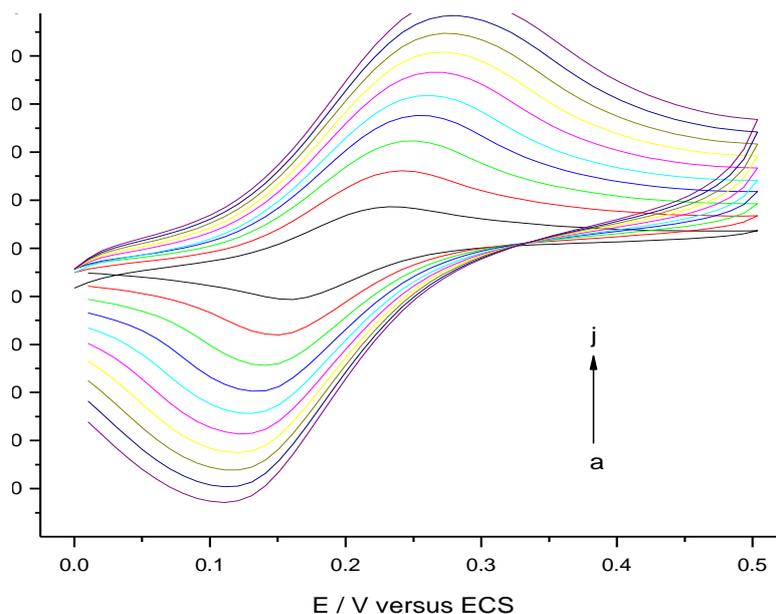


Figura 57. Voltamogramas cíclicos do eletrodo $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{diestDbh}/\text{NTC}/\text{Zr}$ em célula contendo uma solução constituída pela mistura de 1 mmol L^{-1} de ferricianeto de potássio, 1 mmol L^{-1} de ferrocianeto de potássio em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a diferentes velocidades de varredura (a – j: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mV/s , respectivamente).

A Figura 58, mostra que a relação entre os picos anódico (i_p_a) e catódico (i_p_c) aumentam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura apresentando um coeficiente de correlação linear, $R_{ip_a} = 0,99941$ e $R_{ip_c} = 0,99988$, sugerindo que o processo no eletrodo é controlado por difusão.

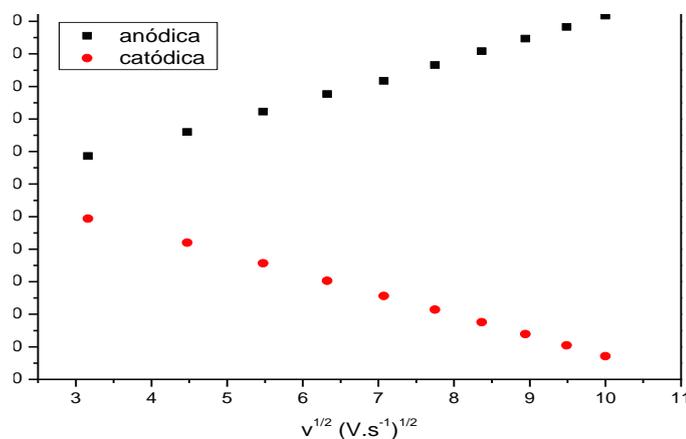


Figura 58. Dependência de i_{p_a} e i_{p_c} com a raiz quadrada da velocidade de varredura do eletrodo $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{diestDbh}/\text{NTC}/\text{Zr}$.

A Figura 59 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo SiO₂/C e os eletrodos SiO₂/C modificados com diestearato/Al e com diestearato/Al/NTC, os voltamogramas mostram picos bem definidos nas varreduras direta e reversa. Na Tabela VII se encontram descritas as intensidades de corrente bem como o potencial dos picos. Os valores obtidos para (I_{pa}) / (I_{pc}) iguais a 1,0 para o eletrodo diestearato/Al e 0,84 para o eletrodo diestearato/Al/NTC. Entretanto, observa-se uma maior intensidade de pico no eletrodo modificado diestearato/Al. Porém, o eletrodo diestearato/Al/NTC apresenta menor separação de potencial de pico ($\Delta E = 50$ mV) que o eletrodo suporte, SiO₂/C ($\Delta E = 100$ mV), o qual é indicativo que o eletrodo modificado apresentou maior facilidade na transferência de elétrons.

Tabela VII. Parâmetros obtidos dos voltamogramas cíclicos para o eletrodo SiO₂/C e para os eletrodos modificados contendo os diestearatos de dabco hidrolisado e NTC, em matriz de alumina.

Eletrodo	I _{pa} /μA	I _{pc} /μA	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (E/mV)	E _{pc} (E/mV)	ΔE /mV
SiO ₂ /C	49,50	-55,00	0,90	260	160	100
diestearato/Al	121,41	-120,49	1,00	270	100	170
diestearato/Al/NTC	33,11	-39,09	0,84	210	160	50

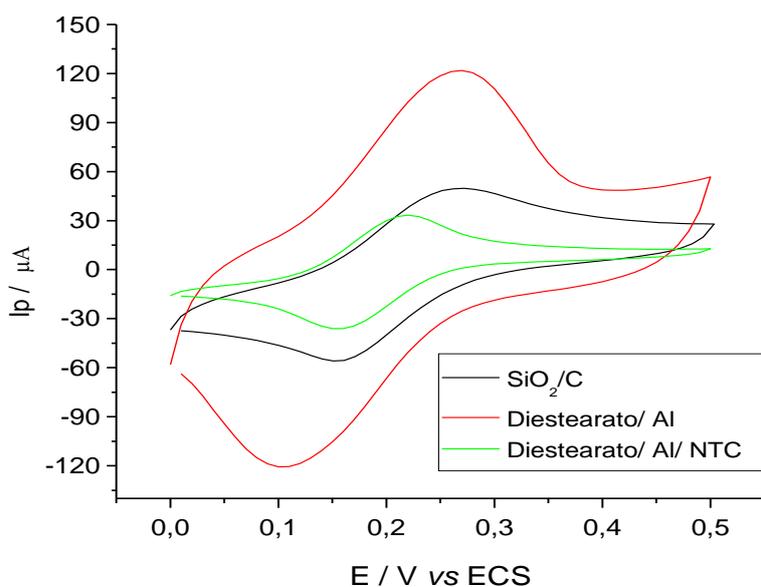


Figura 59. Sobreposições de voltamogramas de eletrodos contendo diestearato de dabco hidrolisado em comparação com eletrodo de carbono cerâmico.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos dioleato/Al, dioleato/Zr, dioleato/Al/NTC e dioleato/Zr/NTC são mostradas nas Figuras 60 e 61 e os dados obtidos se encontram na Tabela VIII. Os sistemas podem ser considerados quase-reversíveis, pois a relação I_{pa}/I_{pc} é próximo de 1. Comparando os eletrodos modificados com o eletrodo SiO_2/C vê-se que o eletrodo dioleato/Al aumenta resistência de transferência de carga pois a separação de pico aumentou; entretanto se observa um aumento significativo nas intensidades dos picos anódico e catódico. Já o eletrodo modificado com dioleato/zircônia, mostrado na Figura 61, também teve um aumento nas intensidades de pico anódico e catódico no eletrodo de dioleato/Al. Com respeito à resistência de transferência de cargas, este eletrodo diminuiu ΔE de 100 para 70 mV, sendo a transferência de carga mais rápida. Considerando que o eletrodo dioleato/Al apresenta maior intensidade de picos anódico e catódico e uma maior área eletroativa, o que pode ser atribuído à interação do dabco carregado positivamente com a molécula sonda, ferricianeto de potássio.

Nos eletrodos modificados com NTC, dioleato/Al/NTC e dioleato/Zr/NTC comparados com o SiO_2/C , observa-se que as intensidades de picos anódico e catódicos do eletrodo dioleato/Al/NTC aumentaram significativamente enquanto que estas medidas diminuíram para o eletrodo dioleato/zircônia/NTC. Com respeito à resistência de transferência de carga ocorre uma diminuição no valor de ΔE de apenas 10% para ambos os eletrodos. O eletrodo dioleato/Zr/NTC possui área eletroativa muito pequena indicando que a dispersão de NTC na zircônia não facilita o processo redox. Esse fato pode ser explicado possivelmente pela concentração muito baixa de nanotubos de carbono no filme sendo que eles se encontram muito dispersos não ocorrendo a percolação necessária à condutividade.

Tabela VIII. Parâmetros obtidos dos voltamogramas cíclicos para o eletrodo SiO_2/C e para os eletrodos modificados contendo os dioleatos de dabco hidrolisado e NTC, em matrizes cerâmicas.

Eletrodo	$I_{pa}/\mu A$	$I_{pc}/\mu A$	I_{pa}/I_{pc}	$E_{pa}(E/mV)$	$E_{pc}(E/mV)$	$\Delta E/mV$
SiO_2/C	49,50	-55,00	0,90	260	160	100
dioleato/Al	137,14	-140,83	0,97	250	140	110
dioleato/Al/NTC	141,25	-146,62	0,96	230	140	90
dioleato/Zr	80,99	-85,78	0,94	220	150	70
dioleato/Zr/NTC	29,51	-33,72	0,87	230	140	90

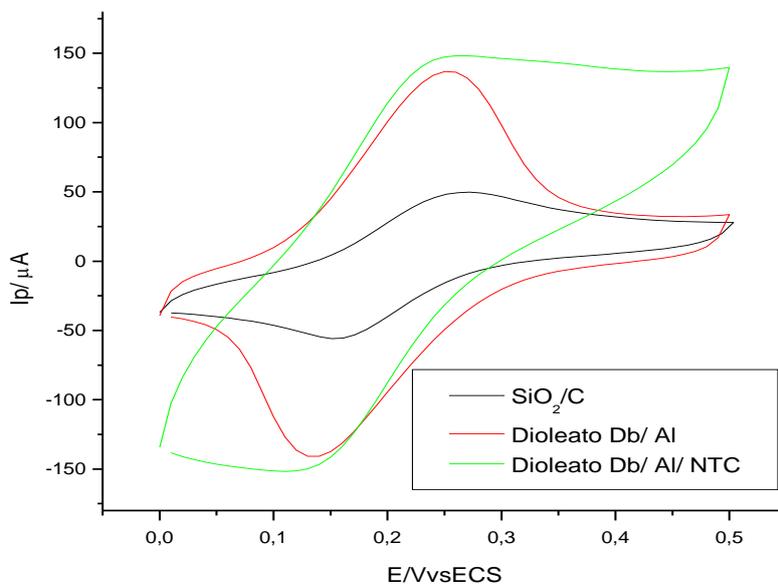
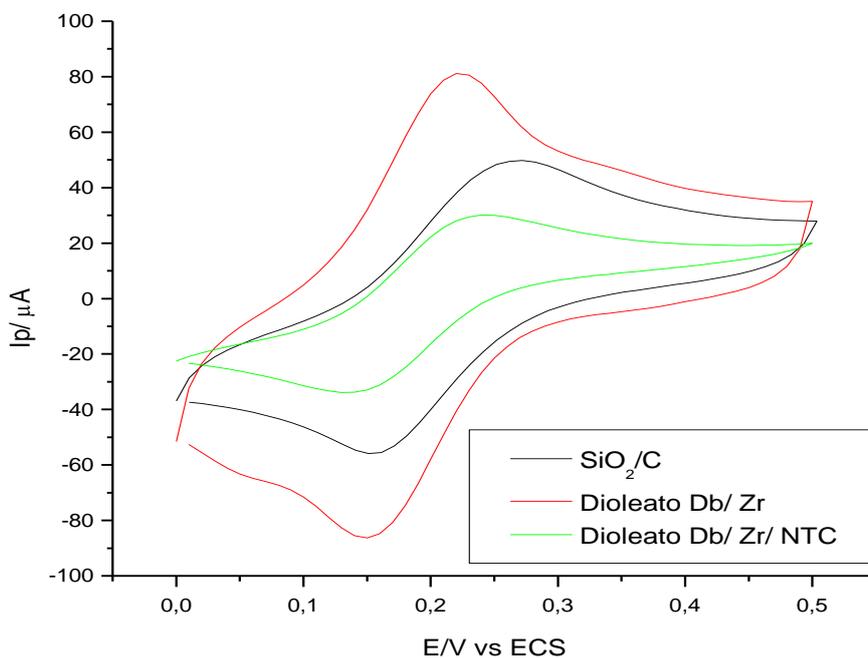


Figura 60. Sobreposições de voltamogramas de eletrodos contendo dioleato de dabco hidrolisado /Alumina em comparação com eletrodo de carbono cerâmico.



v

Figura 61. Sobreposições de voltamogramas de eletrodos dioleato de dabco hidrolisado /Zr e dioleato de dabco hidrolisado/Zr/NTCPM, em comparação com eletrodo de carbono cerâmico.

A partir da tabela IX, podemos tirar conclusões a respeito do desempenho dos eletrodos de SiO₂/C modificados com dilinoleato de dabco hidrolisado, quando se compara com o eletrodo de carbono cerâmico sem filme. Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos dilinoleato/Al, dilinoleato/Zr, dilinoleato/Al/NTC e dilinoleato/Zr/NTC são mostradas nas Figuras 62 e 63. Comparando os eletrodos com o eletrodo SiO₂/C, vê-se que no eletrodo dilinoleato/Al diminui a resistência de transferência de carga pois a separação de pico diminuiu em 10 %; também se observa um aumento significativo nas intensidades dos picos anódico e catódico o que indica que este eletrodo apresenta uma maior área eletrocatalítica. Já o eletrodo modificado com dilinoleato/zircônio, também teve um aumento nas intensidades de pico anódico e catódico, porém menores que no eletrodo de dilinoleato/Al. Com respeito à resistência de transferência de cargas, este eletrodo não apresentou variação, mantendo-se a mesma ($\Delta E = 100$ mV).

Esses resultados indicam que a introdução dos filmes silsesquioxano dicarboxilato derivado de dabco contendo Al ou Zr causaram melhora nas correntes de pico anódico e catódico e na separação dos potenciais facilitando a transferência de carga no processo redox com o sistema ferri/ferrocianeto de potássio. Esses efeitos podem ser atribuídos tanto à presença dos cátions metálicos Al⁺³ ou Zr⁺⁴ como à presença dos grupos iônicos orgânicos. Alguns trabalhos usando silsesquioxanos iônicos são encontrados na literatura onde efeitos semelhantes são produzidos em eletrodos de carbono cerâmicos [19,141]. Desse modo se ampliam as possibilidades de aplicações desses eletrodos.

Nos eletrodos modificados com NTC de paredes múltiplas, dilinoleato/Al/NTC e dilinoleato/Zr/NTC, comparado com o SiO₂/C, observa-se que as intensidades de picos anódico e catódicos do eletrodo dilinoleato/Al/NTC aumentaram significativamente, enquanto que no eletrodo dilinoleato/zircônia/NTC a transferência. Com respeito à resistência de transferência de carga teve um aumento no valor de ΔE em aproximadamente de 60%, para o eletrodo dilinoleato/Al/NTC, mas ocorreu uma diminuição de 25% no valor de ΔE para eletrodo dilinoleato/zircônia/NTC, o que é indicativo que este eletrodo apresenta uma facilidade de transferência de carga. O fato que este eletrodo dilinoleato/zircônia/NTC apresente pouca definição nos picos redox, pode ser devido ao bloqueio dos sítios ativos ocasionados pela baixa concentração e dispersão dos NTC não ocorrendo a percolação necessária.

Tabela IX. Parâmetros obtidos dos voltamogramas cíclicos para o eletrodo SiO₂/C e para os eletrodos modificados contendo os dilinoleatos de dabco hidrolisado e NTC, em matrizes cerâmicas.

Eletrodo	I _{pa} /μA	I _{pc} /μA	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (E/mV)	E _{pc} (E/mV)	ΔE/mV
SiO ₂ /C	49,50	-55,00	0,90	260	160	100
dilinoleato/Al	84,21	-89,41	0,94	230	140	90
dilinoleato/Al/NTC	75,95	-74,98	1,01	110	270	160
dilinoleato/Zr	55,95	-61,80	0,90	240	140	100
dilinoleato/Zr/NTC	20,0	22,0	0,90	200	125	75

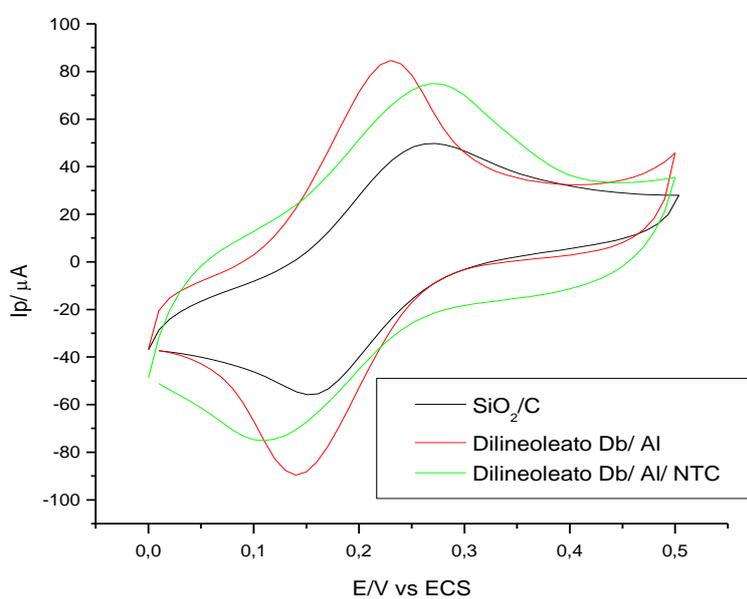


Figura 62. Sobreposições de voltamogramas de eletrodos contendo dilinoleato de dabco hidrolisado/Alumina em comparação com eletrodo de carbono cerâmico.

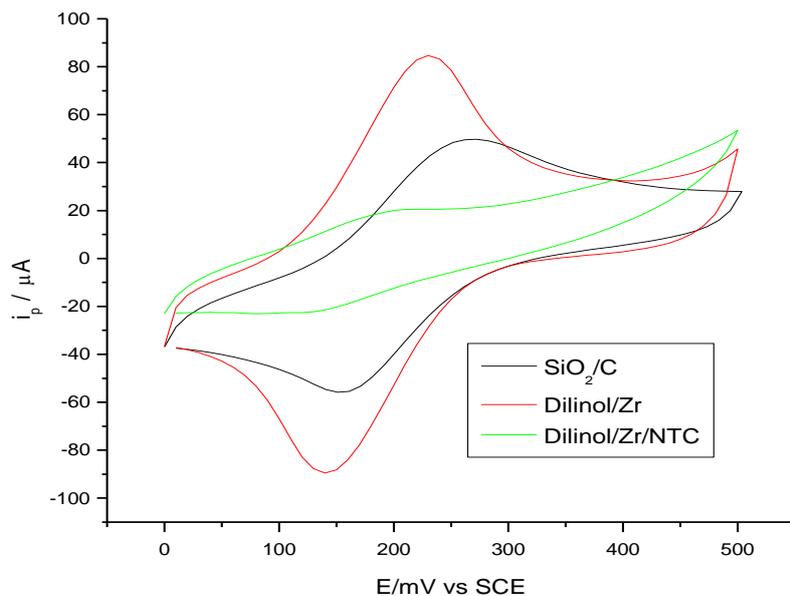


Figura 63. Sobreposições de voltamogramas de eletrodos contendo dilinoleato de dabco hidrolisado/Zircônia em comparação com eletrodo de carbono cerâmico.

Contudo, de uma maneira geral, todos os eletrodos apresentaram voltamogramas característicos de processos quase-reversíveis, o que encoraja à continuidade de estudos de aplicação dos dicarboxilatos de dabco na construção de eletrodos de terceira geração.

5.4. Aplicação em Filmes Protetores Sobre Alumínio

5.4.1. Composição e espessura dos filmes preparados em liga de alumínio

Essa etapa se refere à preparação de filmes protetores em superfície de alumínio que foi estudada através de medidas de impedância eletroquímica. A estequiometria da dispersão que foi utilizada para a deposição dos filmes pode ser observada na Tabela X. Na evaporação do solvente, para a formação do filme sobre a superfície do alumínio, ocorre a hidrólise do trisec-butóxido de alumínio, formando o hidróxido de alumínio amorfo.

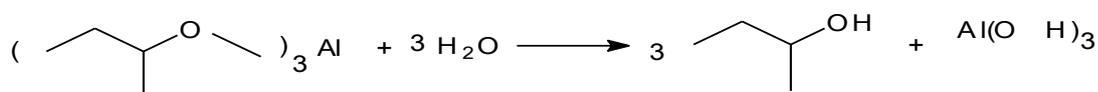


Tabela X. Composição estequiométrica da dispersão de diestearato de dabco hidrolisado em trisec-butóxido de alumínio.

composição	Diestearato de dabco	n-butanol	Trisec-butóxido de Al
Massa (g)	0,501	23,817	1,023
%Ponderal	2,0	94,0	4,0
Massa molar (gmol ⁻¹)	921,68	74,0	246,32
Matéria (mmol)	0,50	321,80	4,10
% molar	0,15	98,54	1,27

Na Tabela XI, tem-se a composição química do filme formado sobre a superfície da liga de alumínio.

Tabela XI. Composição estequiométrica esperada para o filme depositado sobre a superfície de alumínio.

Composição	Diestearato de dabco	Alumina(Al₂O₃)
m(g)	0,50	0,38
n (mmol)	0,50	3,71
% ponderal	56,9	43,1

Os cálculos da Tabela XI indicam uma composição elementar (mmol) para o filme. Esta composição elementar é apresentada na Tabela XII, onde é possível concluir que, no filme, o alto conteúdo de carbono previsto nos cálculos evidencia a presença de diestearato de dabco disperso na alumina. Tal constatação permite afirmar que o híbrido poderá exercer uma proteção maior para o alumínio, frente ao meio corrosivo. É conhecido da literatura o uso de surfactantes para melhorar a proteção em revestimentos anticorrosivos [63-184].

Tabela XII. Composição elementar do filme sólido depositado sobre uma superfície de alumínio.

	C	H	O	N	Si	Al
m(g)	0,4945	0,0858	0,1784	0,0207	0,0482	0,0463
%ponderal	56,32	9,80	20,32	2,36	5,49	5,27

Foram feitas cinco medidas em diferentes pontos do filme e a média das medidas obtidas revelou que o dilinoleato de dabco possui maior espessura que os outros filmes. Os dados são mostrados na Tabela XIII.

Tabela XIII. Espessuras das camadas dos filmes híbridos depositados sobre a liga de alumínio, seguindo a norma 12610/10 NBR.

Componente principal	Diesterato de dabco	Dioleato de dabco	Dilinoleato de dabco	Liga nua de alumínio
Espessura da camada (μm)	0,87	0,58	1,17	-
Desvio padrão	0,74	0,53	0,78	-

As Figuras 64, 65 e 66 ilustram as imagens de MEV do filme depositado sobre alumínio, em duas imersões e seco em estufa. A imagem mostra regiões homogêneas e alguns defeitos e trincas no filme em nível micrométrico, decorrentes da ação do calor da estufa sobre o solvente, ocasionando uma evaporação muito rápida.

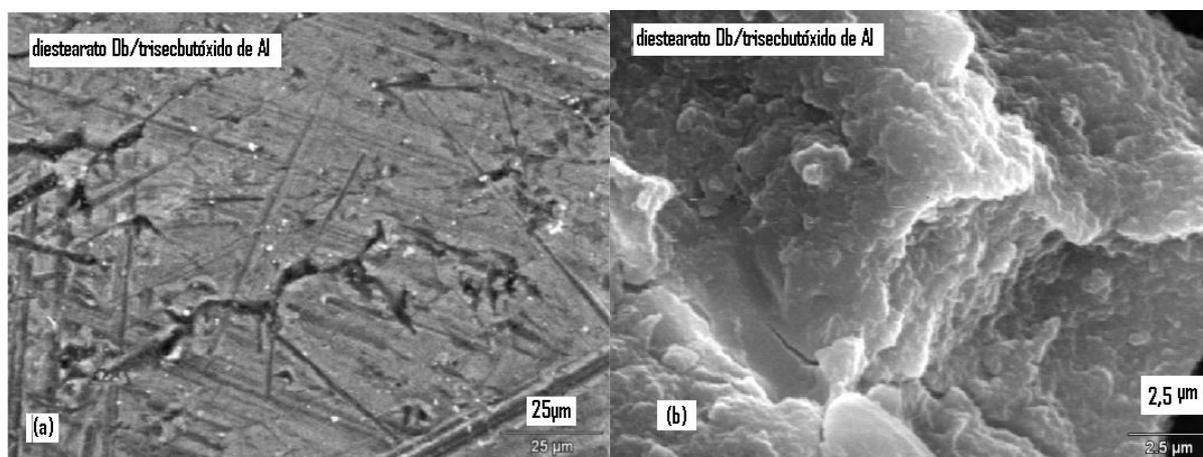


Figura 64. Imagens de filme obtido por MEV, depositado em superfície de alumínio, contendo diesterato de dabco hidrolisado/alumina, a) resolução de 25 μm e b) resolução de 2,5 μm .

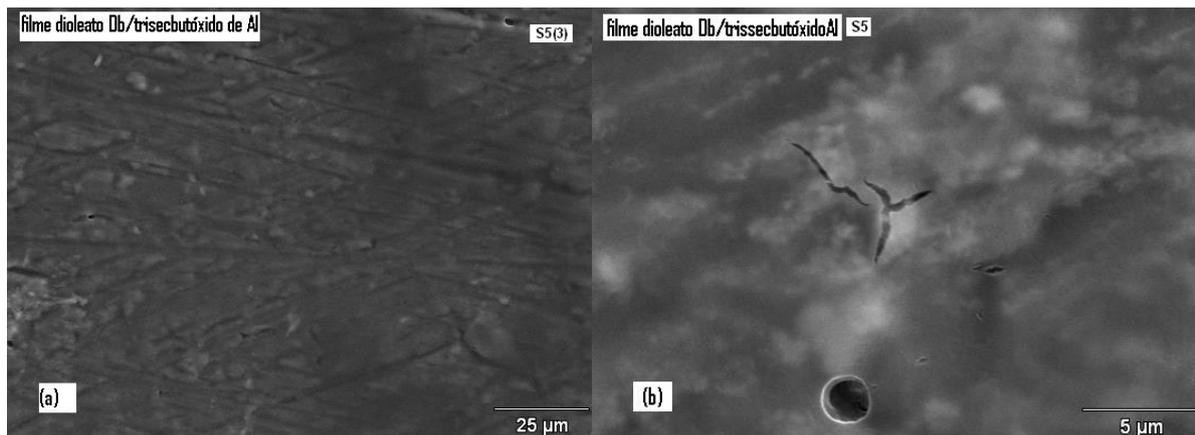


Figura 65. Imagens de filme obtido por MEV, depositado em superfície de alumínio, contendo dioleato de dabco hidrolisado/alumina, a) resolução de 25 μm e b) resolução de 5 μm .

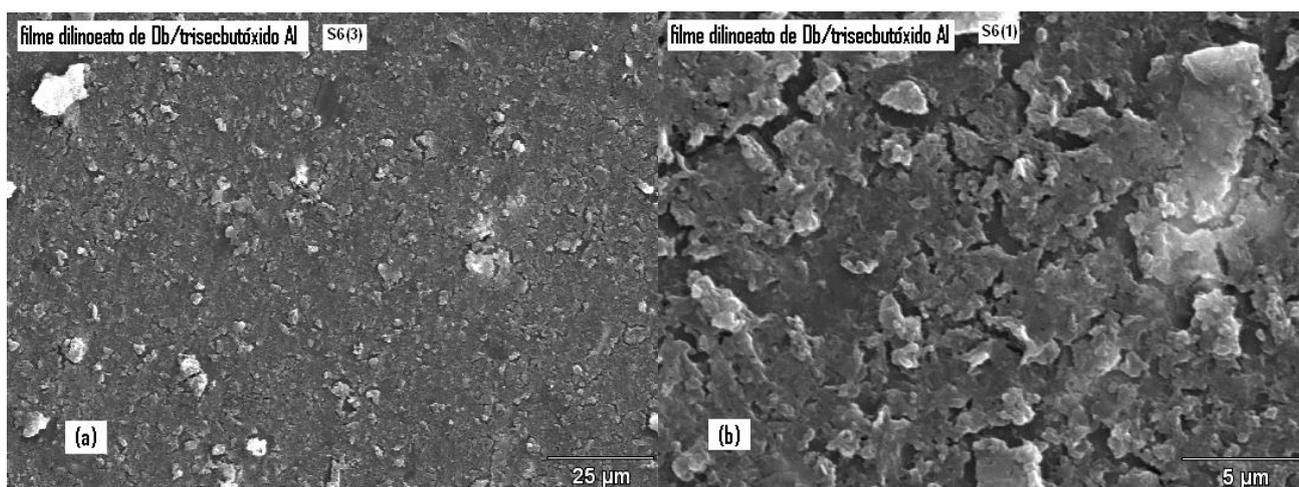


Figura 66. Imagens de filme obtido por MEV, depositado em superfície de alumínio, contendo dilinoleato de dabco hidrolisado/alumina, a) resolução de 25 μm e b) resolução 5 μm .

5.4.2. Ângulos de contato dos filmes formados em liga de alumínio AA1100

Comumente se sabe que o ângulo de contato (Φ) é útil para determinar o grau de hidrofobicidade de uma superfície. Quanto maior o ângulo de contato maior a hidrofobicidade

de uma superfície. Assim, se $\Phi < 90^\circ$ a superfície é hidrofílica, se $\Phi > 90^\circ$, a superfície é hidrofóbica. A Figura 67 mostra um desenho onde aparece o ângulo de contato.

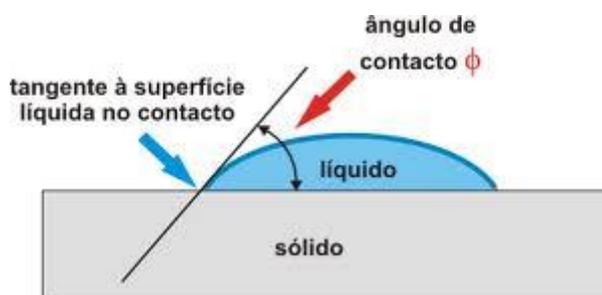


Figura 67. Ângulo de contato formado entre um líquido e uma superfície.

A Tabela XIV apresenta os ângulos de contato dos filmes de silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco hidrolisados. O ângulo de contato apresentou valor crescente para os filmes cuja composição muda apenas no tipo de silsesquioxano dicarboxilato de dabco hidrolisado presente. O ângulo de contato aumenta com o grau de insaturação, isto é, do saturado para o mais insaturado. A Figura 68 ilustra com fotos obtidas experimentalmente das medidas de ângulo de contato da água sobre superfícies de filmes de silsesquioxanos dicarboxilatos e matrizes cerâmicas sobre a liga de alumínio AA1100.

Tabela XIV. Medidas do ângulo de contato e os desvios padrão dos filmes formado sobre a superfície da liga de alumínio AA1100.

Componente principal	Diésterato de dabco	Dioleato de dabco	Dilinoleato de dabco	Liga nua de alumínio
Ângulo (°)	100,78	103,95	117,95	94,25
Desvio padrão	0,51	0,35	0,33	0,35

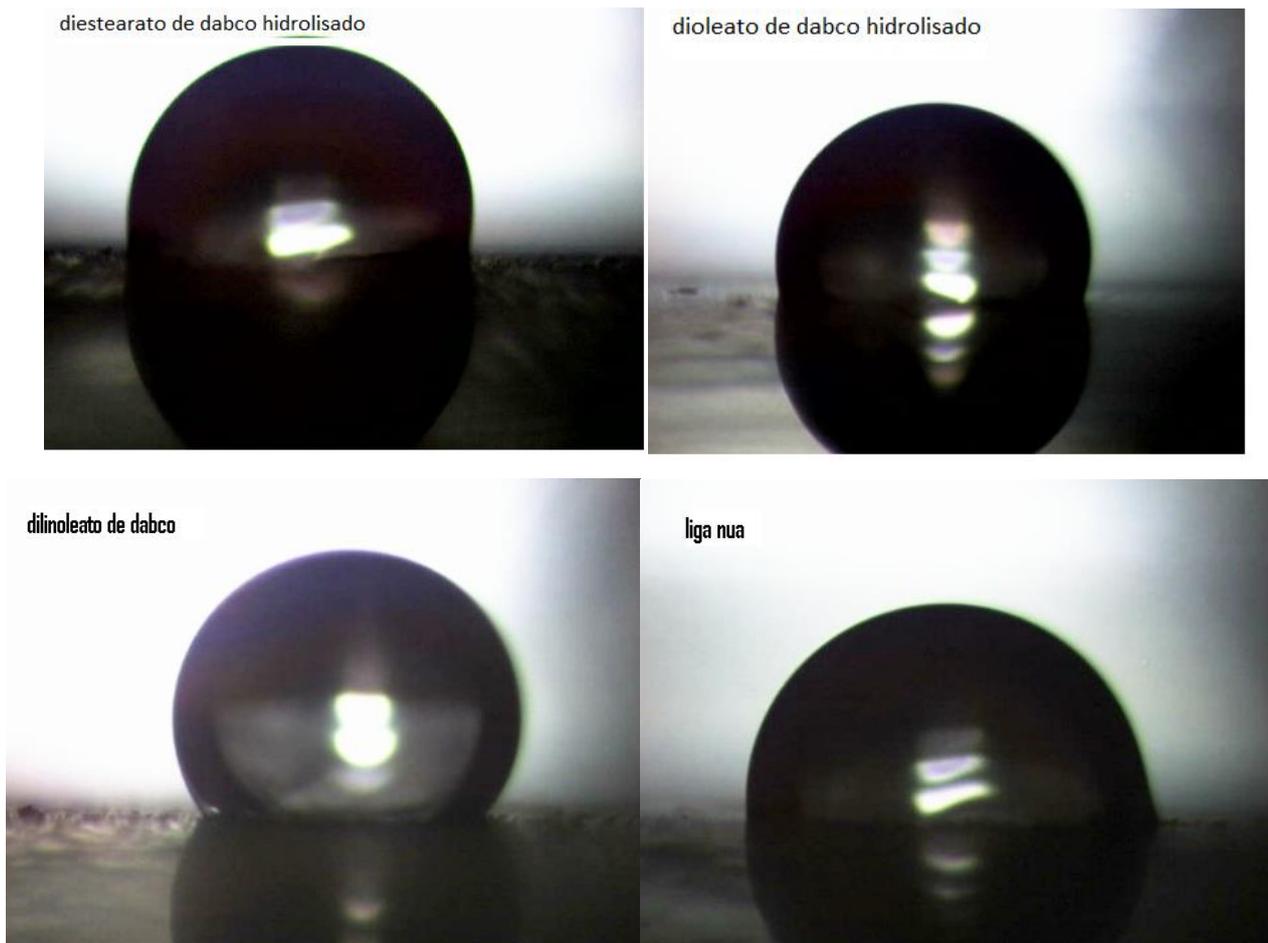


Figura 68. Gotas de água mostrando o grau de hidrofobicidade dos filmes contendo dicarboxilatos de dabco hidrolisados.

5.4.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) de filme de diestearato de dabco e alumina sobre alumínio: estudo do modo de cura do filme sobre a liga de alumínio

Para aumentar a proteção contra corrosão feita pelos silanos, vários trabalhos foram realizados visando à obtenção de filmes mais protetores, variando as condições de obtenção [15, 205] e também misturando diferentes tipos de silanos, diferentes grupos funcionais, com adição de micro-partículas e adição de inibidores de corrosão.

No presente trabalho, filmes de estearato de dabco hidrolisado dispersos em alumina foram preparados sobre a superfície da liga de alumínio AA1100. Dois processos de cura foram investigados: o primeiro consistiu de cura em estufa por 1 h a 100°C e o segundo de cura com fluxo de ar quente, sendo denominados dabco CE e dabco AQ, respectivamente. A

avaliação da influência do tipo de cura, realizada nos filmes de estearato de dabco hidrolisado foi efetuada através de ensaios de EIS. Nas Figuras, 69, 70 e 71 são apresentados os diagramas de Bode e o diagrama de Nyquist, para a liga nua e a liga revestida com o filme contendo dabco CE e dabco AQ após 1 h, 24 h, e 7 dias de imersão em NaCl 0,05 molL⁻¹. Os diagramas de Bode da liga AA110 após 1 h e após 24h de imersão são caracterizados pela presença de um processo de relaxação com ângulo de fase máximo de -60° em torno de 20 Hz e pontos indutivos na baixa frequência. Este processo de relaxação está relacionado ao filme de óxido de alumínio e o comportamento indutivo na baixa frequência à dissolução localizada do alumínio, devido à adsorção de íons cloreto. Os espectros de impedância relativos à liga revestida com os filmes dabco CE e dabco AQ apresentam um processo de relaxação e os pontos indutivos não foram detectados. Este resultado evidencia que os filmes estão protegendo a liga contra a corrosão localizada. Os máximos valores de ângulo de fase alcançados pela liga revestida com dabco CE e dabco AQ após 24 h são -73° e -67°, respectivamente, sendo então superiores ao da liga não revestida em todos os tempos de imersão avaliados. O módulo de impedância total dos sistemas revestidos é superior ao da liga nua, após 1 h e 24 h como se pode observar no diagrama de Bode. O módulo de impedância total aumenta à medida que os produtos de corrosão vão se formando na superfície da liga nua e também se observa este comportamento nos filmes de dabco CE e dabco AQ. Entretanto, após 7 dias verifica-se uma diminuição para o dabco AQ. Estes resultados aliados ao fato do filme ter menor impedância nos leva a concluir que o filme feito por esta técnica é distinto daquele feito por cura em estufa.

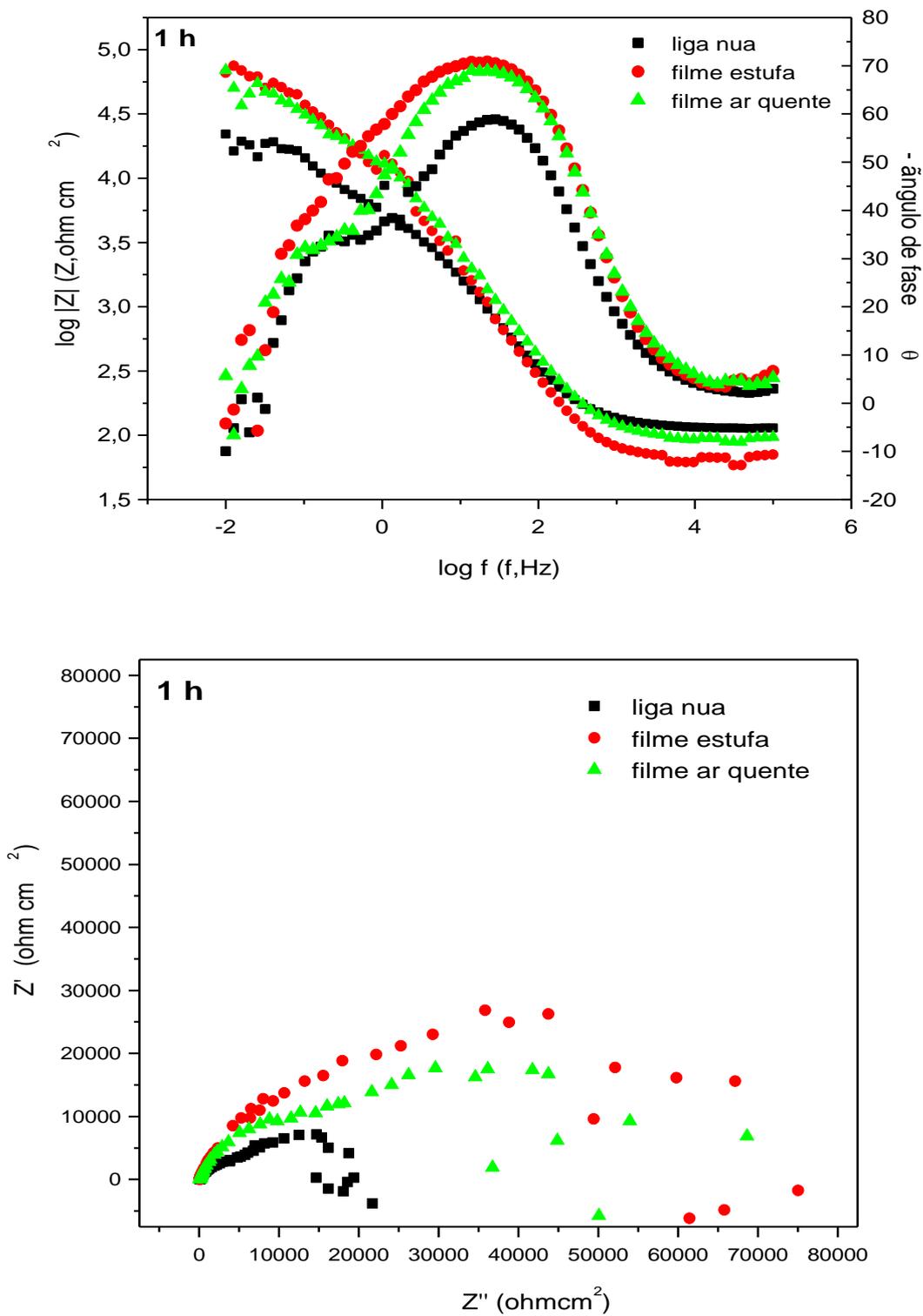


Figura 69. Diagramas de Bode e de Nyquists 1 h.

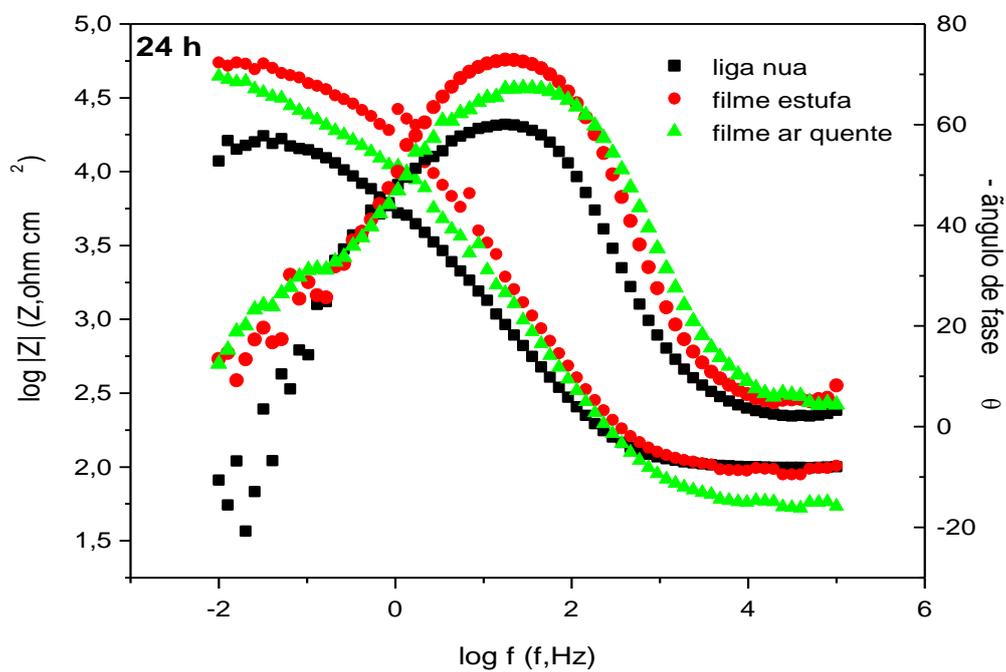
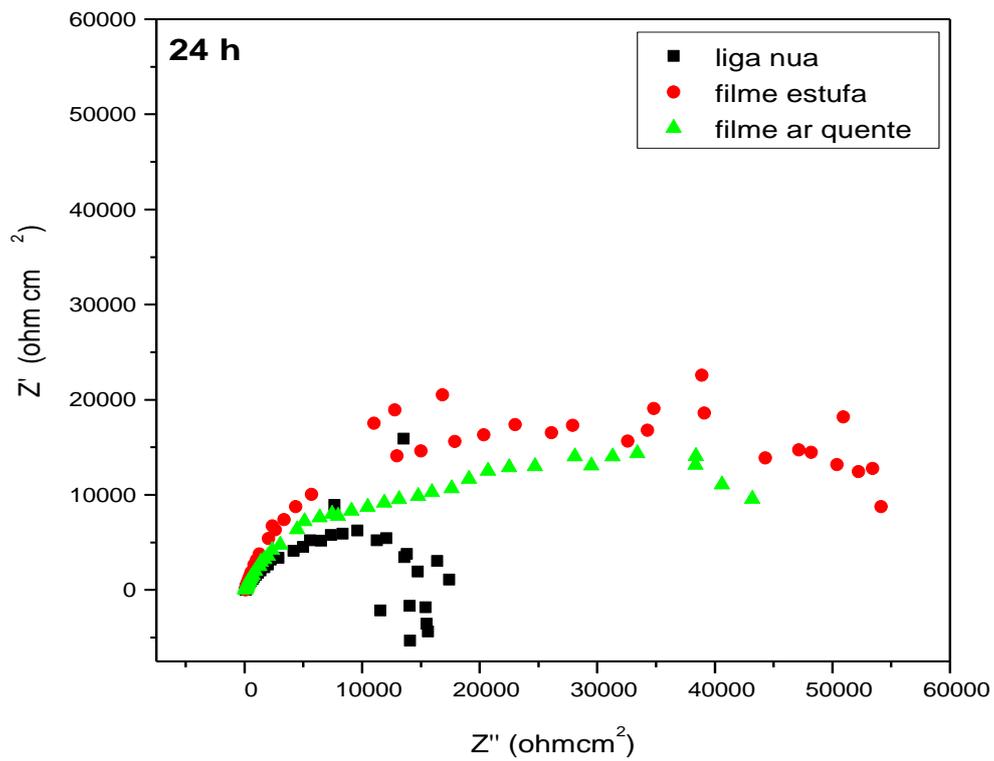


Figura 70. Diagramas de Bode e de Nyquist 24 h.

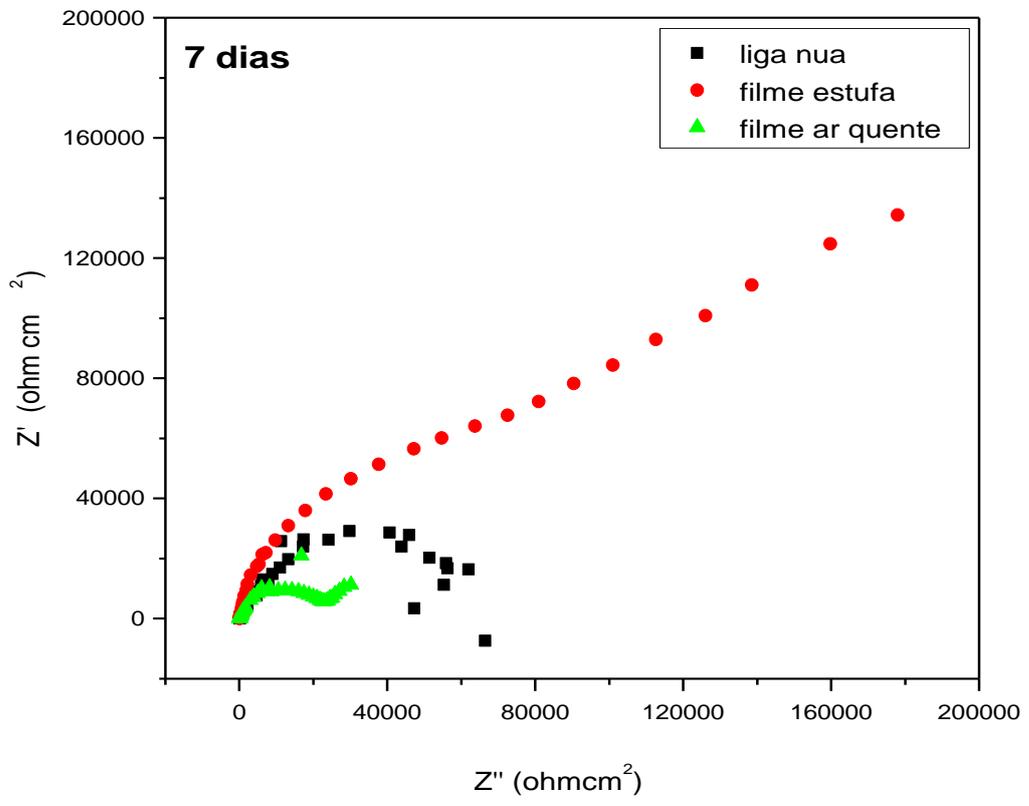
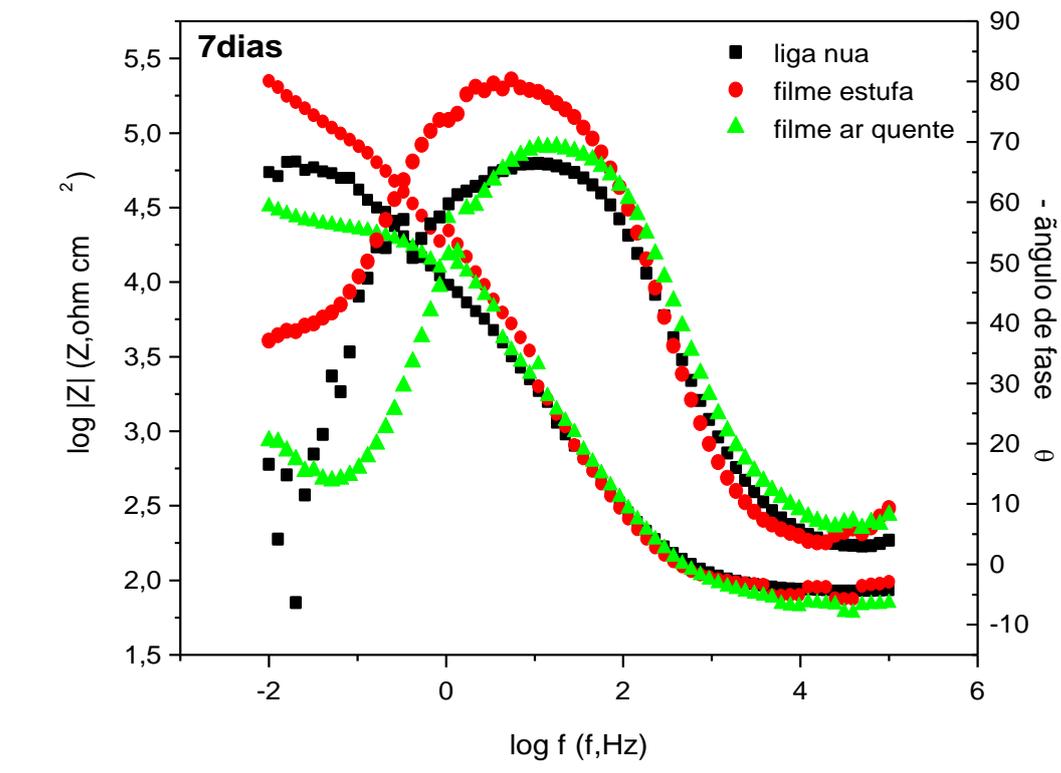


Figura 71. Diagramas de Bode e de Nyquist 7 dias.

5.4.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) de filmes de dicarboxilatos de dabco hidrolisados e alumina sobre liga de alumínio

Nesta secção, denominaremos os filmes estudados:

- Filme de diestearato de dabco hidrolisado e alumina por EstDhAl;
- Filme de dioleato de dabco hidrolisado e alumina, por OIdhAl;
- Filme de dilinoleato de dabco hidrolisado e alumina, por LinDhAl

Os diagramas de ângulo de fase de Bode para a liga nua retratam duas constantes de tempo bem definidas. Uma em frequência mais elevada, 14,8 Hz, com um ângulo de fase máximo em torno de 58°, que pode ser atribuído à presença de uma película de óxido de alumínio hidratado sobre a superfície da liga enquanto a das baixas frequências, com um ângulo de fase máximo em torno de 31°, pode estar relacionado com o início da corrosão, conforme já foi relatado [206, 207, 208].

Os filmes dos três carboxilatos mostraram constantes de tempo sobrepostas em uma ampla faixa de frequência. Pelo exame do diagrama de Nyquist o filme de maior arco capacitivo, após 1 hora de imersão foi LinDhAl, revelando menor valor de capacitância e maior resistência na baixa frequência. Já a liga nua apresentou a menor resistência. Comparando-se o diagrama de Nyquist da liga nua, como mostra a Figura 72b, com o diagrama de Nyquist do filme LinDhAl é também possível observar a melhoria de propriedades de barreira dessa camada. Pelo diagrama de Bode, verifica-se que o filmes de EstDhAl, apresenta um ângulo de fase de 79°, o filme de OIdhAl, mostra um ângulo de fase de 70° e o filme de LinDhAl apresenta um angulo de fase 76°.

A eficiência de proteção exercida pelos filmes testados pode ser obtida a partir da resistência na baixa frequência, que é um parâmetro simples utilizado para avaliar a resistência à corrosão dos eletrodos recobertos [178]. Para avaliar o comportamento de filmes de silsequioxanos carboxilatos de dabco hidrolisados, foi utilizada a resistência, na menor frequência medida experimentalmente que foi 10 mHz, sendo denominada $R_{10 \text{ mHz}}$. Os dados foram obtidos com o *software* Origin 8.0.

Uma comparação dos valores de $R_{10 \text{ mHz}}$ nos diagramas de Nyquist obtidos para a liga nua e para a liga recoberta depois de 1 h de imersão em solução de 0,1 mol L⁻¹ de NaCl, ilustrado na Figura 72b que mostra um aumento progressivo de 14,7 kΩ cm² na liga nua, de 87,1 kΩ cm² para o filme EstDhAl, de 101,6 kΩ cm² para o filme de OIdhAl e de 465,5 kΩ cm² para o filme de LinDhAl. (as resistências mencionadas foram adquiridas do ponto da

curva a partir do qual a curvatura deixa de ser harmoniosa, para cada filme, no diagrama de Nyquist).

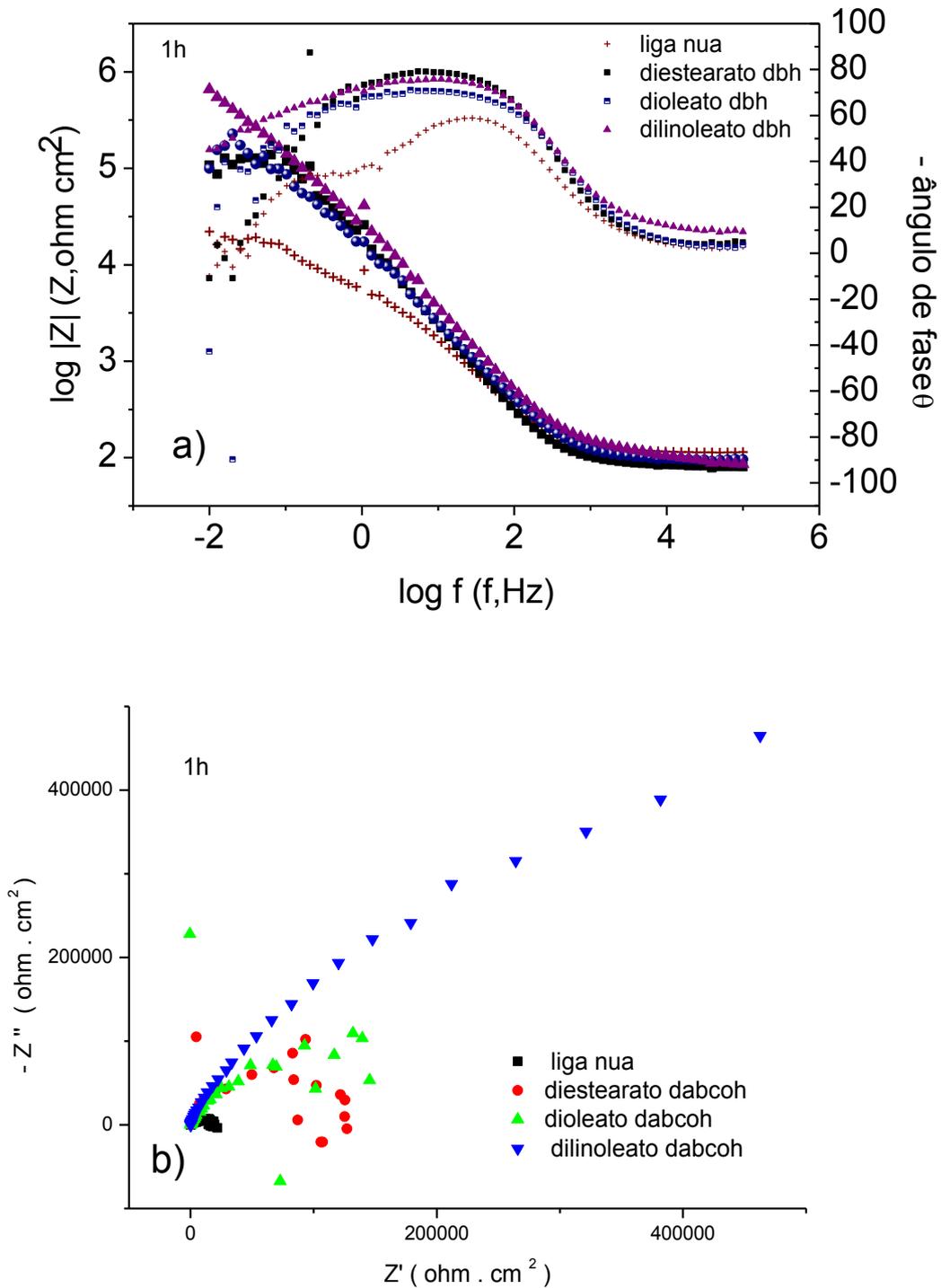


Figura 72. a) Diagrama de Bode do ângulo de fase da resistência versus $\log f$, para tempo de imersão de 1 h. b) Diagrama de Nyquist para 1 h.

Com estes resultados preliminares e com resultados reportados na literatura, já é possível deduzir que as moléculas de bis-silanos são, portanto, capazes de reagir com o substrato de Al formando uma interface com alta densidade de ligações Al-O-Si e, simultaneamente, a construção de um filme de silano reticulado (ou seja, rede Si-O-Si). A menor densidade de ligações Al-O-Al consiste de um filme não totalmente reticulado, que geralmente mostra o desempenho anticorrosivo inferior em comparação com bis-silanos.

A Figura. 73 mostra a resposta de impedância, até 1 dia de imersão na solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Comparando-se a evolução dos diagramas de ângulo de fase de Bode de 1 h, na Figura 72a, e 1 dia de imersão na Figura 73a, o filme LinDhAl apresenta a menor diminuição do ângulo de fase na frequência média atingindo 73,6°. A maior impedância total, como mostrado na Figura 73a, pode ser atribuída à presença de produtos de corrosão aprisionadas na interface liga/filme LinDhAl, devido talvez ao estabelecimento de ligações intermoleculares causadas pelas insaturações da cadeia de linoleato. No filme de EstDhAl há uma pequena queda do ângulo de fase para 71,2° e para o filme de OldhAl o ângulo de fase é em torno de 68,6°. Observando o diagrama de Bode, vê-se que a liga nua diminui seu ângulo de fase para 58° como era de se esperar, uma vez que o filme de óxido não é protetor, sugerindo apresentar porosidade.

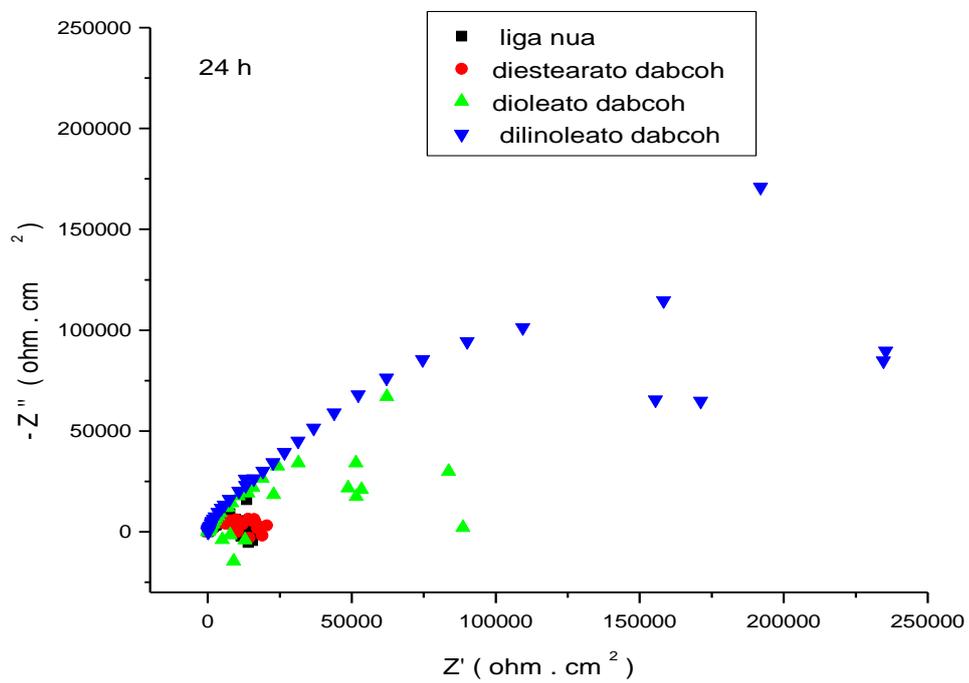
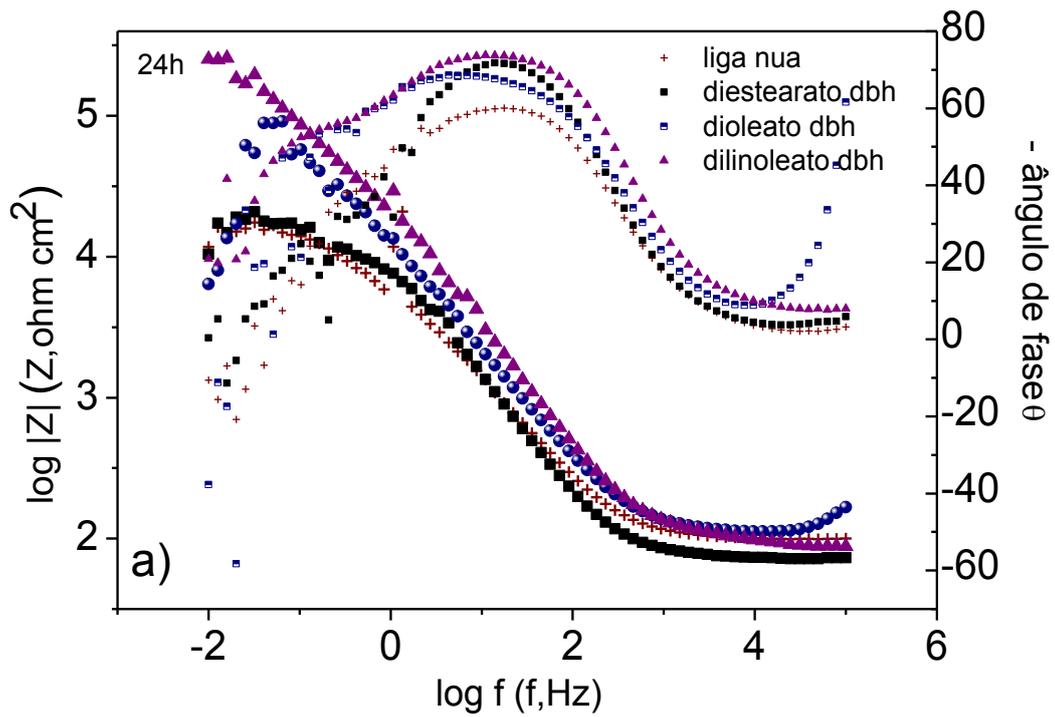


Figura 73. Diagramas de a) Bode e b) Nyquist para tempo de imersão de 1 dia.

Os espectros EIS obtidos após 72 h de imersão em solução de NaCl para a liga nua e os filmes, podem ser apreciados nas Figuras 74a e 74b. Após 72 horas, apenas o dilinoleato possui maior $\log|Z|$ que a liga nua. A liga nua apresenta um aumento do $\log|Z|$ devido aos produtos de corrosão formados, mas não é protetora porque é pouco aderente. Os espectros mostram um comportamento distinto, parcialmente mascarado pela dispersão dos pontos abaixo de 1,0 Hz. Os ângulos de fase pouco variam para oleato e estearato e há um aumento da resistência à corrosão da liga nua, que pode ser atribuído à possível formação de um filme menos poroso e mais consistente com menor número de sítios de dissolução ativos [209, 210]. O aumento da resistência à corrosão para os filmes pode ser atribuído ao mecanismo de bloqueio de produtos de corrosão, como já relatado na literatura [206, 211-213]. Assim, é possível supor que a maior resistência detectada no filme de dilinoleato, quando comparado com os outros filmes, é devido às menores áreas descobertas restantes, talvez devido a que a estrutura curva provocada pelas duas insaturações (nos carbonos 9 e 12) dos íons linoleato, consigam aprisionar ou acomodar uma maior quantidade de produtos de corrosão no filme protetor.

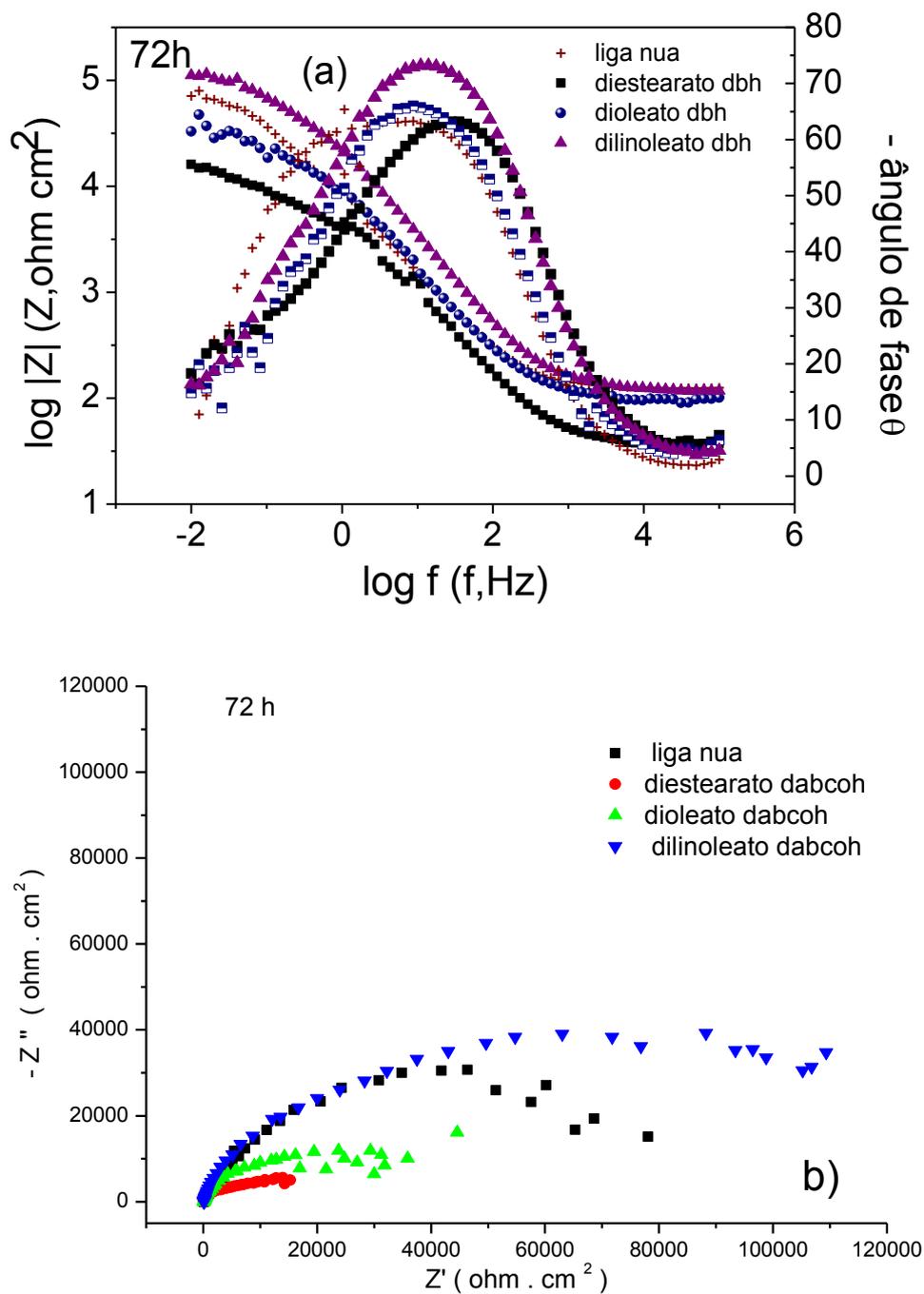


Figura 74. Diagramas de a) Bode e b) Nyquist após 72 horas de imersão.

Após sete dias de imersão, os valores de impedância total se afastam dos valores da liga nua que mostra um ângulo de fase de apenas 60°, sugerindo que a proteção não é completamente efetiva. Pode ser observado que o comportamento dos filmes de carboxilatos

pouco se modificam após elevado tempo de exposição no meio corrosivo. A Figura 75 ilustra os resultados, mostrando que os ângulos de fase entre 65° e 75°.

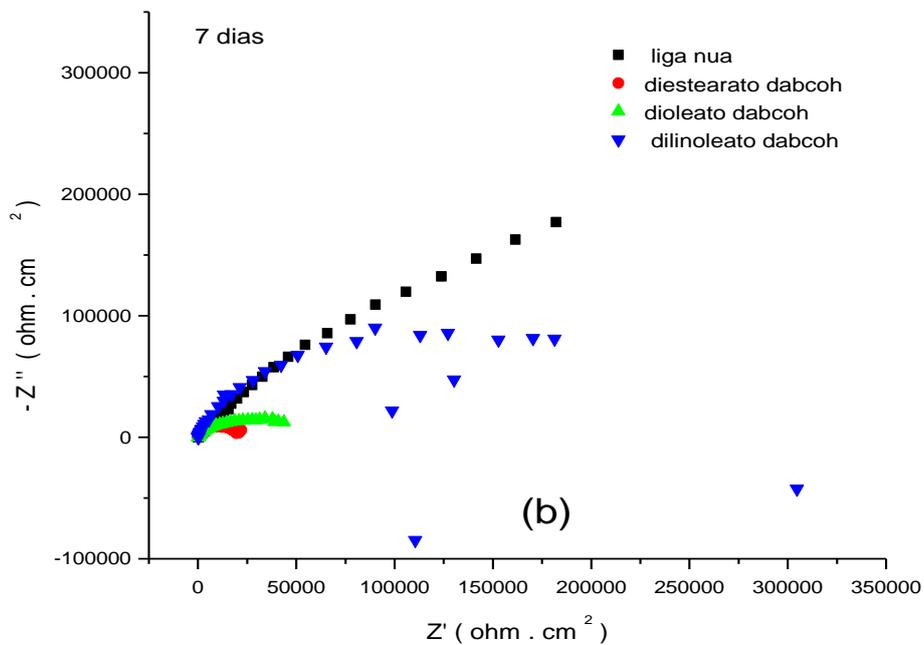
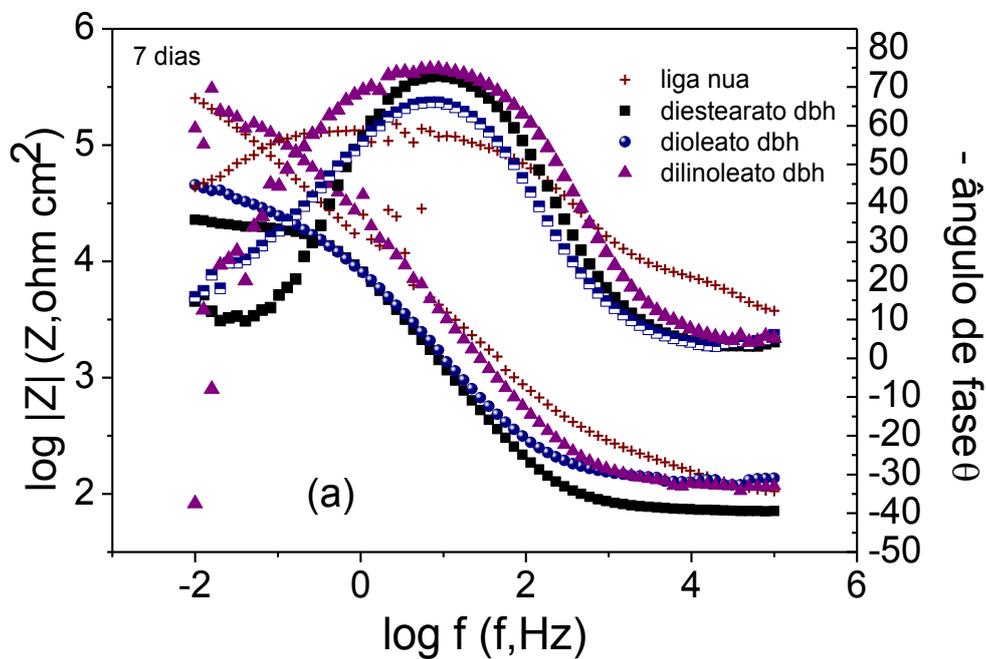


Figura 75. Diagramas de a) Bode e b) Nyquist após sete dias de imersão.

6. CONCLUSÕES

Acreditamos que os objetivos foram alcançados, na medida em que foram obtidos os três silsesquioxanos, que possuem como unidade polimérica o grupo 3-n-propiltrihidróxisilil-1,4 diazôniabíciclo[2,2,2]octano e que tem como contra íons, carboxilatos de cadeia longa mais especificamente os íons estearato, oleato e linoleato. Foram realizadas suas caracterizações por DRX, IV, análise elementar CHN, análise elementar Cl e TGA.

Foi constatada a eficácia dos silsesquioxanos formados na dispersão de NTCPM em matrizes cerâmicas por MEV, MET e EDS. Foi observado visualmente que as dispersões são estáveis por até um ano.

As dispersões de diestearato de dabco hidrolisado, dioleato de dabco hidrolisado e dilinoleato de dabco hidrolisado nas matrizes cerâmicas de trisebutóxido de alumínio e tetra n-propóxido de zircônio foram aplicadas para construir eletrodos com NTC. Estes eletrodos modificados se mostraram promissores, podendo assim ser utilizados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. O eletrodo modificado diestDbh/NTC/Zr revelou uma maior intensidade de pico e também apresenta menor separação de potencial de pico ($\Delta E = 83$ mV) que o eletrodo suporte, SiO_2/C ($\Delta E = 108$ mV), o qual é indicativo que o eletrodo modificado apresentou maior facilidade na transferência de elétrons e uma maior área eletroativa, aumentando também a atividade catalítica e a transferência de carga no sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ por voltametria cíclica. Pode-se observar que a presença de pico catódico assegura que este processo é quasi- reversível em todos os eletrodos testados.

O eletrodo dioleato/Zr/NTC possui área eletroativa muito pequena indicando que a dispersão de NTC na zircônia não facilita o processo redox, devido à concentração muito baixa de NTCPM presente no filme tornando-se muito dispersos e não ocorrendo a percolação necessária à condutividade.

A construção de eletrodos contendo filmes de híbridos silsesquioxanos dispersos em matrizes cerâmicas trouxe resultados satisfatórios que colocam em posição de destaque para seu uso em reações que envolvam processos redox.

Na investigação do comportamento dos silsesquioxanos dicarboxilatos como barreira de proteção contra a corrosão foram construídos eletrodos depositando-se filmes destes silsesquioxanos sobre a liga de alumínio AA1100. A eficiência de proteção exercida pelos filmes testados pode ser obtida a partir da resistência na baixa frequência de 10 mHz, que é um parâmetro simples utilizado para avaliar a resistência à corrosão. Foi verificado experimentalmente que os três tipos de eletrodos apresentaram resultados satisfatórios nos

valores da resistência dos filmes e nos ângulos de fase máximos no decorrer dos sete dias de avaliação. O aumento da resistência à corrosão para os filmes pode ser atribuído ao mecanismos de bloqueio de produtos de corrosão, pois como mostram as microfotografias de MEV, os filmes apresentam muitas imperfeições como rachaduras e material mal aderido na superfície da liga de alumínio. Tais imperfeições são preenchidas com materiais de corrosão, o que se conclui que a barreira é dinâmica e vai melhorando a proteção com o passar do tempo.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

Como perspectiva de estudos futuros sugere-se a síntese de outros carboxilatos de cadeia longa, saturados ou insaturados, ramificados ou mesmo funcionalizados a fim de fazer com que apareçam novas propriedades físico-químicas nos materiais.

Dos estudos realizados em VC, fica a perspectiva de buscar outras composições para os filmes formados, como por exemplo, aumentar a quantidade de NTCPM para melhorar a transferência de cargas no processo redox ou ainda modificar o modo de preparação dos eletrodos.

No que tange aos estudos realizados em EIE, de filmes protetores contra meios corrosivos, o emprego de silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco torna-se uma perspectiva bastante atraente quando se analisam os resultados obtidos no presente trabalho. Assim, fica como sugestões estudar: o arranjo estrutural dos filmes protetores, a influência do solvente e seu uso quando da formação dos filmes, o modo de preparação da superfície do material que vai receber o filme, o número de imersões versus espessura do filme e procurar outros materiais como aços, ferro, cobre e magnésio.

Estão sendo desenvolvidos de modo satisfatório trabalhos na síntese de filmes contendo dispersos nanotubos de carbono magnéticos, trabalho com alto grau de ineditismo, em colaboração com professora Alice Osório do LACER UFRGS.

Como última perspectiva fica a possibilidade de, com o emprego dos silsesquioxanos dicarboxilatos de dabco, modificados ou não, desenvolver estudos na busca de fios de NTCPM com dimensões macroscópicas comparáveis a fios de cabelo humano, objetivo este, perseguido por inúmeros pesquisadores e até curiosos.

8. ANEXOS

8.1. As fórmulas estruturais planas dos isômeros do ácido oleico são apresentadas na Figura 76 para comparação. No trabalho experimental utilizou-se o isômero cis, citado na página 48.

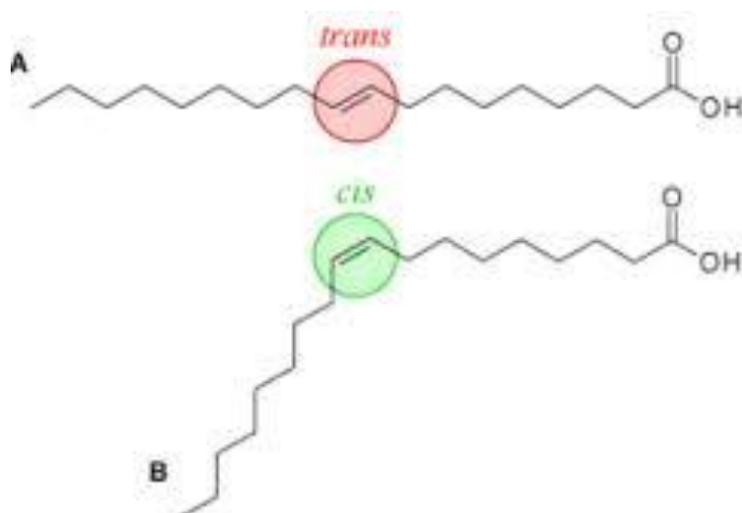


Figura 76. Fórmulas estruturais planas dos isômeros do ácido oleico trans e cis.

A Figura 77 mostra as fórmulas estruturais dos isômeros do ácido linoleico, onde é possível distinguir as posições das insaturações, citado na página 48, obtido de [214].

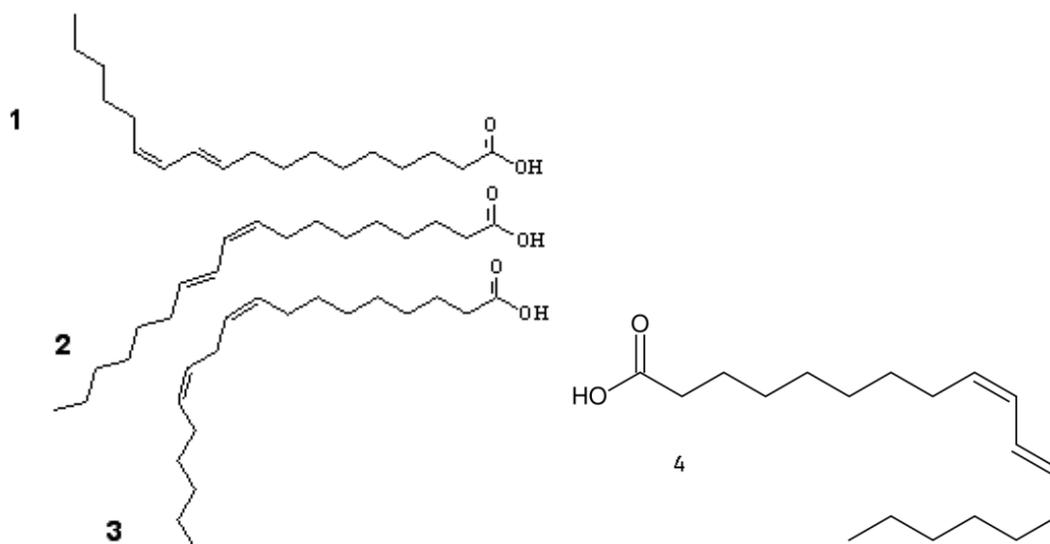


Figura 77. Fórmulas estruturais planas dos isômeros do ácido linoleico.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. Benvenutti, E.V.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; *Quím. Nova*, **2000**, Vol. XY, 1-8.
02. Pavan, F.A.; Franken, L.; Moreira, C.A.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; Gushikem, Y.; *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **2002**, 23, 129-133.
03. Grando, S.R.; Santos, F.da S.; Gallas, M.R.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; Rodembusch, F.S.; *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **2012**, 63: 235-241.
04. Franken, L.; dos Santos, L.S.; Caramão, E.B.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; *Quím. Nova*, **2002**, Vol. 25, No. 4, 563-566.
05. Vaghetti, J.C.P.; Michely, Z.; Karime, R.S.B.; Ferreira, L.S.F.; Benvenutti, E.V.; Lima, E.C.; *Anal. At. Spectrom*, **2003**, 18, 376-378.
06. Gay, D.S.F.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **2005**, 34, 189-195.
07. Strauss, M.; Damasceno, J.P.V.; Maroneze, C.M.; da Costa, L.P.; Sigoli, F.A.; Gushikem, Y.; Mazali, I.O.; *J. Nanopart. Res.*, **2013**, 15: 1441 DOI 10.1007/s11051-013-1441-8M.
08. Arenas, L.T.; Langaro, A.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; Gushikem, Y.; *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **2003**, 28, 51-56.
09. Gushikem, Y.; Benvenutti, E.V.; Kohlin, Y.V.; *Pure Appl. Chem.*, **2008**, Vol. 80, No. 7, pp. 1593-1611, 2008. DRAFT doi: 10.1351/pac200880071593.
10. Fattori, N.; Maroneze, C.M.; Magosso, E.A.; Kohlin, Y.V.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, 384, 137-142.
11. Arenas, L.T.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; Lucho, A.M.S.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 297, 244-250.
12. Arenas, L.T.; Gay, D.F.S.; Moro, C.C.; Dias, S.L.P.; Azambuja, D.S.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; *Microp. Macrop. Mat.*, **2008**, 112, 273-283.
13. De Menezes, E.W.; Schneid, A.S.; Roesch, E.W.; Sperb, F.; Matte, U.S.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; *I Workshop em materiais híbridos multifuncionais- Lss-UFRGS*, **2013**.
14. Arenas, L.T.; Lima, E.C.; dos Santos, A.A.; Jr., Vaghetti, J.C.P.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; *J. Colloids and Surfaces A*, **2007**, 297, 240-248.
15. Nunes, M.R.; Dupont, J.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; Gushikem, Y.; Landers, R.; *J. Sol-Gel Sci. Tech. Springer*, **2012**, DOI 10.1007/s10971-012-2696-8.

16. Fattori, N.; Maroneze, C.M.; da Costa, L.P.; Strauss, M.; Sigoli, F.A.; Mazali I.O.; Gushikem Y.; *Langmuir*, **2012**, 28, 10281-10288.
17. Arenas, L.T; Aguirre, T.A.S.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; *Polymer*, **2003**, 44, 521-5525
18. Ma, H.; Chen, S.; Yin, B.; Zhao, S.; Liu, X.; *Corr. Sci.*, **2003**, 45, 867-882.
19. De Menezes, E.W.; Nunes, M.R.; Arenas, L.T.; Dias, S.L.P.; Garcia, I.T.S.; Gushikem, Y.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; *J. Solid State Electrochem*, **2012**, 16, 3703-3713.
20. Tamborim, S.M.; Maisonnave, A.P.Z.; Azambuja, D.S.; Englert, G.E.; *Surf. & Coat. Tec.*, **2008**, 202, 5991-6001.
21. Ji, Y.; Huang, Y.; Tajbakhsh, A.R.; Terentjev, E.M.; *Langmuir*, **2009**, 25(200), 12325-12331.
22. Muxel, A.A.; de Jesus, D.A.; Alfaya, R.V.S.; Alfaya, A.A.S.; *J. Braz.Chem.Soc.*, **2007**, 18 (3), 572-576.
23. Mamedes, N.; Prado, L.A.S.A.; *Quím. Nova*, **2005**, Vol. 28, No. 2, 281-288.
24. <http://www>, Imagens de preparação de vidro por sol-gel, **2014**
25. Brinker, C.J.; Scherer, G.W.; *Sol-Gel Science-The Physics and Chemistry-of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc.: San Diego, **1990**.
26. Brinker, C.J.; *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 31.
27. Hench, L.L.; West, J.K.; *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 33.
28. Hiratsuka, R. S.; Santili, C.V.; Pulcinelli, S.H.; *Quím. Nova*, **1995**, 18, 171.
29. Gay, D.S.F.; *Tese de Doutorado*, **2010**, Ufrgs.
30. Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1996**, 35, 1420.
31. Buckley, A.M.; Greenblatt, M.; *J. Chem. Educ.*, **1994**, 71, 599.
32. Wen, J.; Wilkes, G.L.; *Chem. Mater*, **1996**, 8, 1667.
33. Mackenzie, J.D.; Chung, Y.J.; Hu, Y.; *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 147-148, 271.
34. D, L.; Seddon, A.B.; *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, 210, 187.
35. Schmidt, H.; Scholze, H.; Kaiser, A.; *J. Non-Cryst. Solids*, **1994**, 63, 1.
36. Rodrigues, J.; Elola, M.D.; Laria, D.; *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 36.
37. Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A.; *Chem. Mater*, **1995**, 7, 2010.
38. Deschler, U.; Kleinschmit, P.; Panster, P.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1986**, 25, 236.
39. Raman, N.; Anderson, M.; Brinker, C.J.; *Chem. Mater*, **1996**, 8, 1682.
40. Makote, R.; Collinson, M.M.; *Chem. Mater*, **1998**, 10, 2440.
41. Baney, R.H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Susuki, T.; *Chem Rev.*, **1995**, 1409-1430.

42. Choi, J.; Harcup, J.; Yee, A.F.; Zhu, Q.; Laine, R.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 123, 11420-11430.
43. Wang, F.; Lu, X.; He, C.; *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 2775-2782.
44. Yu, X.; Zhong, S.; Li, X.P.; Tu, Y.F.; Yang, S.G.; Van Horn, R.M.; Ni, C.Y.; Pochen, D.J.; Quirk, R.P.; Wesdesmiotis, C.; Zhang, W.B.; Cheng, S.Z.D.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2010**, 132, 16741-16744.
45. Feher, F.J.; Wyndham, K.D.; *Chem. Commun.*, **1998**, 323-324.
46. Laine, R.M.; Zhang, C.; Sellinger, A.; Viculis, L.; *Appl. Organometal. Chem.*, **1998**, 12: 715-723.
47. Cordes, D.B.; Lickiss, P.D.; Rataboul, F.S.; *Chem. Rev.*, **2010**, 110: 2081-2173.
48. Tanaka, K.; Ishiguro, F.; Chujo, Y.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132: 17649-17651.
49. Tanaka, K.; Chujo, Y.; *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22: 1733-1746.
50. Loy, D.A.; Baugher, B.M.; Baugher, C.R.; Schneider, D.A.; Rahimian, K.; *Chem. Mater*, **2000**, 12: 3624-3632.
51. Brown, J.F.Jr.; Vogt, L.H.Jr.; Katchman, A.; Eustance, J.W.; Kiser, K.M.; Krantz, K.W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82: 6194-6195.
52. Brown, J.F.Jr.; Vogt, L.H.Jr.; Prescott, P.I.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86: 1120-1125.
53. Unno, M.; Chang, S.; Matsumoto, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, 78: 1105-1109.
54. Zhang, X.; Xie, P.; Shen, Z.; Jiang, J.; Zhu, C.; Li, H.; Zhang, T.; Han, C.C.; Wan, L.; Yan, S.; Zhang, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45: 3112-3116.
55. Seki, H.; Kajiwara, T.; Abe, Y.; Gunji, T.; *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695: 1363-1369.
56. Abe, Y.; Gunji, T.; *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29: 149-182.
57. Unno, M.; Suto, A.; Matsumoto, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124: 1574-1575.
58. Parikh, A.N.; Schivley, M.A.; Koo, E.; Seshadri, K.; Aurentz, D.; Mueller, K.; Allara, D.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119: 3135-3143.
59. Shimojima, A.; Sugahara, Y.; Kuroda, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, 70: 2847-2853.
60. Inagaki, S.; Guan, S.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; *Nature*, **2002**, 416: 304-307.
61. Kaneko, Y.; Intech, *Open Science Open Minds*, **2012**, chapter 4, 73-90.
62. Gushikem, Y.; Alfaya, R.V.S.; Alfaya, A.A.S.; *Patente INPI N°PI9803053-1*, **1998**.
63. Arenas, L.T.; Azambuja, D.S.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; Takeuchi, S.M.T.; *Patente N° 200800519-A2*, **2009**, P82641.
64. Suegama, P.H.; Aoki, I.V.; *17º Congr. Bras. Eng. e Ciên. dos Mat.*, **2006**, 8649-8660.

65. Suegama, P.H.; Melo, H.G.; de Recco, A.A.C.; Tschiptschin, A.P.; Aoki, I.V.; *Surf .and Coat. Tchen.*, **2008**, 202, 2850-2858.
66. Hu, J.; Li, Q.; Zhong, K.; Kang, W.; *Progres in Organic Coating*, **2008**, 63, 13-17.
67. Deflorian, F.; Rossi, S.; Fedrizzi, L.; *Eletrochim. Acta*, **2006**, 51, 6097-6103.
68. Fouda, A.S.; Elewady, Y.A.; Abd El-Aziz, H.K.; Ahmed, A.M.; *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, 7, 10456-10475.
69. Lucho, A.M.S.; Oliveira, E.C.; Pastore, H.O.; Gushikem, Y.; *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, 573, 55.
70. Engel, R.; Rizzo, J.L.I.; Rivera, C.; Ramirez, M.; Huang, M.L.; Montenegro, D.; Copofiferro, C.; Behaj, V.; Thomas, M.; Klaritc-vrana, B.; Engel, J.F.; *Chem. Phys. Of Lipids*, **2009**, 158, 61-69.
71. Lall, S.I.; Mancheno, D.; Castro, S.; Thoma, R.; Behaj, V.; Cohen, J.I.; Engel, R.; *J. Eng. Soc. Commun.*, **2000**, 2413.
72. Lall, S.I.; Mancheno, D.; Castano, R.; Thomas, R.; Behaj, V.; Cohen, J.I.; Engel, R.; Scumpia, R.; Castro, A.; *Syntesis*, **2002a**, 1430.
73. Lall, S.I.; Mancheno, D.; Castano, R.; Casro, S.; Rikin, A.; Cohen, J.I.; Engel, R. *Phosphorus and Sulfur*, **2002b**, 177, 2267.
74. Lall, S.I.; *Phosphorus and Sulfur*, **2002**, 177, 1441.
75. Cohen, J-Lee; Traficante, L.; Schwartz, P.W.; Engel, R.; *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, 8617-86-20.
76. Ji, Y.; Huang, Y.Y.; Tajbakhsh, A.R.; Terentjev, E.M.; *Langmuir*, **2009**, 25, 12325-12331.
77. Vaisman, L.; Wagner, H.D.; Marom, G.; *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 128-130, 37-46.
78. Bergin, S.D.; Sun, Z.; Streich, P.; Hamilton, J.; Coleman, J.N.; *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 231-237.
79. Xu, Z.; Yang, X.; Yang, Z.; *Nano Lett.*, **2010**, 10, 985-991.
80. Pereira, V.P.; Gallas, M.R.; Gushikem, Y.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 318, 96-102.
81. Lucho, A.M.S.; Pissetti, F.L.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 275- 251.
82. Dalmoro, V.; dos Santos, J.H.Z.; Azambuja, D.S.; *J. Solid State Electrochem*, **2011**, DOI 10.1007/s10008-011-1346-3.
83. Dalmoro, V.; dos Santos, J.H.; Armelimb, E.; Alemamb, C.; Azambuja, S.D.; *Corr. Science*, **2013**, 273,758-768.

84. Dalmoro, V., dos Santos, J.H.; Armelimb, E.; Alemamb, C.; Azambuja, S.D.; *Corr. Science*, **2012**, 60, 173-180.
85. Soh, M.S.; Sellinger, A.; Yap, A.U.; *Current Nanoscience*, **2006**, 2, 373-381 3731573-4137/06.
86. Smales, R.J.; Webster, D.A.; *J. Dent.*, **1991**, 19, 272.
87. Ruyter, I.E.; Nilsen, J.; *J. Dent. Res.*, **1993**, 72, 177.
88. Mitra, S.B.; Wu, D.; Holmes, B.N.; *J. Am. Dent. Assoc.*, **2003**, 134, 1382.
89. Wolter, H.; Storch, W.; Fraunhofer-Gesellschaft, **1993**, EP 643752 B1.
90. Geo Paul.; Jan Heimink.; and Hubert Koller; *Chem. Mater*, **2008**, 20, 5083-5089.
91. Fireman-Shoresh, S.; Marx, S.; Avnir, D.; *Adv. Mat.*, **2007**, 19, 2145.
92. Sieminska, L.; Zerda, T.W.; *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 4591.
93. Nicoll, S.B.; Radin, S.; Santos, E.M.; Tuan, R.S.; Ducheyne, P.; *Biomaterials*, **1997**, 18, 853.
94. Böttcher, H.; Slowik, P.; Suss, W.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1998**, 13, 277.
95. Falaize, S.; Radin, S.; Ducheyne, P.; *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, 82, 969.
96. Santos, E.M.; Radin, S.; Ducheyne, P.; *Biomaterials*, **1999**, 20, 1695.
97. Ahola, M.; Korteso, P.; Kangasniemi, I.; Kiesvaara, J.; Yli-Urpo, A.; *Ind.J. Pharm.*, **2000**, 195, 219.
98. Ahola, M.; Säilynoja, E.; Raitavuo, M.; Salonen, J.; Yli-Urpo; A.; *Biomaterials*, **2001**, 22, 2163.
99. Sieminska, L.; Ferguson, M.; Zerda, T.W.; Cough, E.; *J. Sol-Gel Sci. Tehnol.*, **1997**, 8, 1105.
100. Ahola, M.; Korteso, P.; Kangasniemi, I.; Kiesvaara, J.; Yli-Urpo, A.; *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **1999a**, 25, 955.
101. Otsuka, M.; Tokumitsu, K.; Matsuda, Y.; *J. Controlled Release*, **2000**, 67, 369.
102. Langer, R.; Folkman, J.; *Nature*, **1976**, 263, 797.
103. Radushkevich, L.V.; Lukyanovich, V.M.; *Soviet J. of Phys. Chem.*, **1952**, 26: 88-95.
104. Oberlin, A.; Endo, M.; Koyana, T.; *J. Cryst. Growth*, **1976**, 32: 335-349.
105. Abrahamson, J.; Wiles, P.G.; Rhode, B.; *Carbon*, **1999**, 37: 1873-1875.
106. Lzvestiya Akadermii nauk SSSR. *Metals* **1982**; 3: 12-17.
107. US PATENT No.4663230.
108. Iijima, S.; *Nature*, **1991**, 354, 56-58.
109. Hirlekar, R.; Yamagar, M.; Garse, H.; Vij, M.; Kadam, V.; *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, **2009**, Vol.2 (17) Issue 4, ISSN 0974-2441.

110. <http://www.pharmainfo.net> Vol. 5 Issue 4, **2007** Methods of Carbon Nanotube and Nanohorn Synthesis: A Review
111. Vander, W.; Randall, L.; Hall.; Lee, J.; Berger, G.M.; *Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, 106: 3564-3567.
112. [http://en.wikipedia.org/www/Carbon % nanotube](http://en.wikipedia.org/www/Carbon%20nanotube). NTC1.
113. Wang, J.; Chen, Y.; Blau, W.J.; *Journal of Materials Chemistry*, **2009**, 19, 7425-7443.44.
114. Nirmalraj, P.N.; Lyons, P.E.; De, S.; Coleman, J.N.; Boland, J.J.; *Nano Letters*, **2009**, vol 43.
115. Rivas, G.A.; Rubianes, M.D.; Rodrigues, M.C.; Ferreyra, N.F.; Luque, G.L.; Pedano, M.L.; Miscória, S.A.; Parrado, C.; *Talanta*, **2007**, 74, 291-3.
116. Mei, X.; Ouyang, J.; *Carbon*, **2010**, 293-299.
117. Das, A.; Söckelhuber, K.W.; Jurk, R.; Fritzsche, J.; Klüppel, M.; Heinrich, G.; *Carbon*, **2009**, 47, 3313-3321.
118. Ionescu, E.; Francis, A.; Riedel, R.; *Journal, Materials Science*, **2009**, 44 2055-206242.
119. Silva, P.R.; Almeida, V.O.; Machado, G.B.; Benvenutti, E.V.; Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; *Langmuir*, **2012**, 28, 1447-1452.
120. Narita, N.; Kobayashi, Y.; Nakamura, H.; Maeda, K.; Ishihara, A.; Mizoguchi, T.; Usui, Y.; Aoki, K.; Simizu, M.; Kato, H.; Ozawa, H.; Udagawa, N.; Endo, M.; Takahashi, N.; Saito, N.; *Nano Lett.*, **2009**, 9, 1406-1413.
121. Zanello, L.P.; Zhao, B.; Hu, H.; Haddon, R.C.; *Nano Lett.*, **2006**, 6, 562-567.
122. Wei, D.; Liu, Y.; *Adv. Mater*, **2008**, 20, 2815-2841.
123. Coleman, J.N.; Khan, U.; Gunko, Y.K.; *Adv. Mater*, **2006**, 18,689–706.
124. Bokobza, L.; *Polymer*, **2007**, 48, 4907-4920.
125. Cho, J.; Boccaccini, A.R.; Schaffer, M.S.P.; *J. Mater. Sci.*, **2009**, 44, 1934-1951.
126. Hu, Y.; Shenderova, O.A.; Hu, Z.; Padgett, C.W.; Brenner, D.W.; *Rep. Prog. Phys.*, **2006**, 69, 1847-1895.
127. De Andrade, M.J.; Lima, M.D.; Bergmann, C.P.; Ramminger, G.O.; Balzaretto, N.M.; Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; *Nanotechnology*, **2008**, 19, 265607.
128. Almeida, V.O.; Balzaretto, N.M.; Costa, T.M.H.; Machado, G.B.; Gallas, M.r.; *J. Sol-GelSci. and Tech.*, **2012**, DOI 101007/s10971-012-2918-0.43.
129. Ahmad, I.; Unwin, M.; Cao, H.; Chen, H.; Zhao, H.; Kennedy, A.; Zhu, Y.Q.; *Compos. Sci. Technol.*, **2010**, 70, 1199-1206.

130. Mo, C.B.; Cha, S.I.; Kim, K.T.; Lee, K.H.; Hong, S.H.; *Mater.Sci. Eng., A*, **2005**, 395, 124-128.
131. Zhou, J.P.; Gong, Q.M.; Yuan, K.Y.; Jian, J.W.; Chen, Y.F.; Li, C.S.; Liang. *Mater. Sci. Eng., A*, **2009**, 520, 153-157.
132. Duszová, A.; Dusza, J.; Tomásek, K.; Blugan, G.; Kuebler, J.; *J. Eur. Cer. Soc.*, **2008**, 28, 1023-1027.
133. Wefers, K.; Chanakaya, M.; *Alcoa Lab. Rep.*, **1987**, 19.
134. Chen, Q.; Saltiel, C.; Manickavasagam, S.; Schadler, L.S.; Siegel, R.W.; Yang, H.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 280, 91-97.
135. Wang, Q.; Han, Y.; Wang, Y.; Qin, Y.; Guo, Z-X.; *J. Phys. Chem.B*, **2008**, 112, 7227-7233.
136. Díaz-Parralejo, A.; Ortiz, A.L.; Caruso, R.; *Ceram. Int.*, **2010**, 36, 2281-2286.
137. Martínez, M.T.; Callejas, M.A.; Benito, A.M.; Cochet, M.; Seeger, T.; Ansón, A.; Schreiber, J.; Gordon, C.; Marhic, C.; Chauvet, O.; Fierro, J.L.G.; Maser, W.K.; *Carbon*, **2003**, 41, 2247-2256.
138. Angelikopoulos, P.; Bock, H.; *Langmuir*, **2010**, 26, 899-907.
139. Beigbeder, A.; Linares, M.; Devalckenaere, M.; Degee, P.; Claes, M.; Beljonne, D.; Lazzaroni, R.; Dubois, P.; *Adv. Mater*, **2008**, 20, 1003-1007.
140. Bois, L.; Bonhommé, A.; Ribes, A.; Pais, B.; Raffin, G.; Tessier, F.; *Coll. and Surf. A: Physicomchem. Eng. Aspects*, **2003**, 221, 221-230.
141. Arguello, J.; Magosso, H.A.; Landers, R.; Pimentel, V.L.; Gushiken, Y.; *Electrochimica Acta*, **2010**, 56, 340-345.
142. Park, S.; Boo, H.; Chung, T.D.; *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 556, 46.
143. Li, J.; Yu, J.; Zhao, F.; Zeng, B.; *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 587, 33.
144. Wang, Y.; Yuan, R.; Chai, Y.; Li, W.; Zhuo, Y.; Yuan, Y.; Li, J.; *J. Mol. Catal. B: Enzym*, **2011**, 71, 146.
145. Zha, Y.; Zhai, S.; Chen, G.; Zhang, K.; Yue, Q.; Wang, L.; Liu, J.; Jia, J.; *J. Electroanal.Chem.*, **2011**, 656, 198.
146. Hu, F.; Chen, S.; Wang, C.; Yuan, R.; Chai, Y.; Xiang, Y.; Wang, C.; *J. Mol. Catal. B:Enzym*, **2011**, 72, 298.
147. Li, M.; Xu, S.; Tang, M.; Liu, L.; Gao, F.; Wang, Y.; *Electrochim. Acta*, **2011**, 56, 1144.
148. Liu, Q.; Lu, X.; Li, J.; Yao, X.; Li, J.; *Biosens. Bioelectron*, **2007**, 22, 3203.

149. Shao, Y.; Wang, J.; Wu, H.; Liu, J.; Aksay, I.A.; Lin, Y.; *Electroanalysis*, **2010**, 22, 1027.
150. Deng, C.; Chen, J.; Chen, X.; Xiao, C.; Nie, L.; Yao, S.; *Biosens. Bioelectron*, **2008**, 23, 1272.
151. Huang, K.J.; Wang, L.; Li, J.; Gan, T.; Liu, Y.M.; *Measurement*, **2013**, 46, 378-383.
152. Cao, Z.; Zou, Y.; Xiang, C.; Sun, L-X.; Xu, F.; *Anal. Lett.*, **2007**, 40,2116.
153. Huang, Y.; Zhang, W.; Xiao, H.; Li, G.; *Biosens. Bioelectron*, **2005**, 21, 817.
154. Dai, Z.H.; Ni, J.; Huang, X.H.; Lu, G.F.; Bao, J.C.; *Bioelectrochemistry*, **2007**, 70, 250.
155. Shangguan, X.; Zhang, H.; Zheng, J.; *Electrochem. Commun*, **2008**, 10, 1140.
156. Qiu-C.; Wang-X.; Liu-X.; Hou-S.; Ma-H.; *Electrochimica Acta*, **2012**, 67, 140-146.
157. Brett, A.M.O.; Brett, C.M.A.; *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*, **1996**, Oxford University Press, v.5, p. 236-244, 416-418.
158. Do Carmo, D.R.; da Silva, R.M.; Stradiotto, N.R.; *Eclética Quim.*, **2002**, vol.27,no. Spe. 197-210.
159. James, J.V.N.; Daryl, A.R.; et al, *J. of Chem Educ.*, **1983**, 60(9), 772-776.
160. Kottwitz, J.; Arruda, G.; *Monografia UEMS, Dourados*, **2005**.
161. Mabbott, G.A.; *J. of Chem Educ.*, **1983**, 60(9) 697-701.
162. Wang, Y.; Liu L.; Li, M.; Xu, S.; Gao, F.; *Biosensors and Bioelectronics*, **2011**, 30 107-111.
163. Pereira, A.C.; Kubota, L.T.; *Quím. Nova*, v. 27, n. 5, p. 725-729, **2004**.
164. Harris, D.C.; *Análise Química Quantitativa*, LTC Editora, R.J., **2001**, 5. ed.
165. Silva, D.C.; Silva, G.F.; *Métodos Eletroanalíticos: Voltametria Cíclica*, **2006**, Monografia de Pós-Graduação em Química - UFMG, Belo Horizonte.
166. Kissinger, P.T.; Heineman, W.R.; *J. Chem. Educ.*, **1983**, v. 60, p.702-706.
167. Matsuda, H.; Ayabe, Y.Z.; *Elektrochem.*, **1955**, v. 59, p. 494-503.
168. Greff, R.; Peat, R.; Peter, L.M.; Pletcher, D.; Robinson, J.; *Instrumental Methods in Electrochemistry*, N. Y., John Wiley & Sons Ltd., Ellis Horwood Ltd.,**1985**.
169. Bard, A.J.; Faulkner, L.R.; *Electrochem. methods: fundam and applications*. 2^aEd, **2001**, New York: Wiley, 718p.
170. Andrade, L.S.; Rocha, R.C.; Bocchi, N.; Biaggio, S.R.; *Quím Nova*, **2004**,6, n. 27, p.866-872.
171. Matsumiya, M.; Terazono, M.; Tokuraku, K. *Electrochimica Acta*, **2006**v. 51, p. 1178-1183.

172. Dick, J.G.; Nandler, S.; *Monograph - Electrode Reaction, Kinetics, Determined by Cyclic Sweep Triangular Wave Voltammetry*, **1983**, Metrohm Ion Analysis.
173. Rieger, P.H.; *Electrochemistry*. New York: Chapman & Hall, **1993**, 2ed., 483 p.
174. Evans, D.H.; O'Connell, K.M.; Petersen, R.A.; Kelly, M.J.; *J. Chem. Educ.*, **1983**, .v. 60, n. 4,p. 290-293.
175. Mabbott, G.A.; *J. Chem. Educ.*, **1983**, v. 60, n. 9, p. 697-702.
176. Carvalho, L.A.; de Andrade, A.R.; *Quím. Nova*, **2006**, Vol. 29, No. 4, 796-804.
177. Hu, J-M.; Liu, X-L.; Zang, J-Q.; Cao, C.N.; *Prog. Org. Coat.*, **2006**, 55-388.
178. Magalhães, A.A.O.; Margarit, I.C.P.; Mattos, O.R.; *Electrochim. Acta*, **1999**, 44, 4281.
179. Machado, G.B.; Gay, D.S.F.; Tamborim, S.M.; Azambuja, D.S.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; *X Encontro da SBPMat*, Gramado, RS, Brasil, **2011**.
180. Scendo, M.; *Corrosion Science*, **2007**, 49, 3953-3968.
181. Villamil, R.F.V.; de Matos, J.B.; D'Elia, E.; Agostinho, S.M.L.; *Mat. Chem. and Physics.*, **2002**, 78,448-452.
182. Dominguez, H.; *Langmuir*, **2009**, 25(16), 9006-9011.
183. Qafsaoui, W.; Blanc, C.; Roques, J.; Re, N.P.B.; Srhiri, A.; Mijoule, C.; Mankowski, G.; *J. of applied Electrochem*, **2001**, 31, 223-231.
184. Zucchi, F.; Grassi, V.; Frignani, A.; Trabanelli, G.; Monticelli, C.; *Chem. and Ph.*, **2007**, 103, 340-344.
185. Foschiera, J.L.; Pizzolato, T.M.; Benvenuti, E.V.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2001**, 12, N°2, 159-164.
186. Arenas, L.T.; Simon, N.M.; Gushikem, Y.; Costa, T.M.H.; Lima, E.C.; Benvenuti, E.V.; *Eclética Quím.*, **2006**, 31(2), 53-58.
187. Machado, G.B.; Dalmoro, V.; Costa, T.M.H.; Azambuja, D.S.; Benvenuti, E.V.; *XIIº Encontro da SBPMat*. Campos do Jordão, SP Brasil, **2013**.
188. Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.; Crouch, S.R.; *Fund. de Quím. Anal.*, Cengage Learning, SP, **2011**.
189. Ben, F.; Boury, B.; Corriu, R.J.P.; Strat, V.L.; *Chem. Mater*, **2000**, 12, 3249.
190. Boury, B.; Bem, F.; Corriu, R.J.P.; Delord, Nobili, P.; M., *Chem. Mater.*; **2002**, 4, 730.
191. Muramatsu, H.; Corriu, R.J.P.; Boury, B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 854.
191. Vergnes, A.; Nobili, M.; Delord, P.;Cipelletti, L.; Boury, B.; Corriu, R.J.P.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2003**, 26, 621.
193. Kapoor, M.P.; Yang, Q.; Shinji, I.; *Chem. Mater*, **2004**, 16, 1209.
194. Cerveau, G.; Corriu, R.J.P.; Framery, E.; Lerouge, F.; *Chem. Mater*, **2004**, 16, 3794.

195. Lerouge, F.; Cerveau, G.; Corriu, R.J.P.; *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 90.
196. Xie, K.; Zhang, Y.; Chen, S.; *J. of Organometallic Chem.*, **2010**, 695, 687-691.
197. Arenas, L.T; Pinheiro, A.C.; Ferreira, J.D.; Livotto, P.R.; Pereira, V.P.; Gallas, M.R.; Gushikem, Y.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; *J.of Colloid and Interface Sci.*, **2008**, 318, 96 -102.
198. Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; Benvenuti, E. V.; Jornada, J.A.H.; *J. of Non-Crystalline Sol*, **1997**, 220, 196-201.
199. Pavia, D.L.; Lampapman, G.M.; Kriz, G.S.; *Introduction to Spectroscopy: a guide for students of Organic Chemistry*, Ed. Philadelphia, Saunders, Coll., **1996**, 2nd Ed.
200. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos* Guanabara Koogan, **1994**, 5^a Ed.
201. Castilho, E.W.; dos Santos, H.F.; de Miranda, A.M.; Jorio, A.; Ferreira, E.H.M.; Achete, C.A.; Armond, R.A.S.Z.; Anconi, C.P.A.; De Almeida, W.B.; *Quím Nova*, **2012**, vol 35, n^o9, 1752-1757.
202. Caridade, C.G.; Paulikaite, R.; Brett, C.M.A.; *Electrochim. Acta*, **2008**, 53, 6732-6739.
203. Wu, W-C.; Huang, J-L.; Tsai, Y-C.; *Mat. Sci. and Eng.*, **2012**, C 32 983-987.
204. Zhu, Z.; Song, W.; Burugapalli, K.; Moussy, F.; Li Y.L.; Zhong, X-H.; *Nano-technology*, **2010**, 21, 165501-16551058.
205. Silva, C.R.; Airoidi, A.; *J. Colloid and interface Sci.*, **1997**, 195,381-387.
206. Palomino, L.E.M.; Suegama, P.H.; Aoki, I.V.; Pászti, Z.; de Melo, H.G.; *Electrochim. Acta* 35, **1990**.
207. Ji, W.G.; Hu, J.M.; Liu, L.; Zang, J.Q.; Cao, C.N.; *Surf. Coat. Technol.*, **2007**, 201, 4789.
208. Quinet, M.; Neveua, B.; Moutarlier, V.; Audebert, P.; Ricq, L.; *Prog. Org. Coat.*, **2007**, 58, 46.
209. Brett, C.M.; *J. Appl. Electrochem.* **1990**, 20, 1000.
210. Bessone, J.C.; Mayer, C.; Juttner, K.; Lorenz; *Electrochim. Acta*, **1983**, 28, 171.
211. Montemor, M.F.; Ferreira, M.G.S.; *Electrochim. Acta* 52, **2007**, 7486.
212. Cabral, A.M.; Trabelsi, W.; Serra, R.; Montemor, M.F.; Zheludkevich, M.L.; Ferreira, M.G.S. *Corros. Sci.*, **2006**, 48, 3740.
213. Ferreira, M.G.S.; Duarte, R.G.; Montemor, M.F.; Simões, A.M.P.; *Electrochim. Acta.*, **2004**, 49 2927.
214. Funck L.G.; Arellano, D.B.; Block J.M.; *Depto. De Ci. e Tecn. de Alim. UFSC, Florianópolis*, **2014**, Google.
215. Souza, P.H.M., Diss. de mestrado, UFGM, **2011**, 10-19.

