

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

**Novo material híbrido nanoestruturado constituído de  
cloreto de amoniopropil silsesquioxano e sílica.**

**Dissertação de Mestrado**

**Carolina de Moraes da Trindade**

**Outubro de 2009**

**Porto Alegre – RS**

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

**Mestranda: Carolina de Moraes da Trindade**

**Orientador: Edilson Valmir Benvenutti**

*Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para a obtenção do grau Mestre em Química.*

**Outubro de 2009**

**Porto Alegre – RS**

## DECLARAÇÃO

O presente trabalho foi desenvolvido no Instituto de Química da UFRGS entre setembro de 2007 e setembro de 2009, inteiramente por mim, Carolina de Moraes da Trindade, salvo eventuais colaborações devidamente referenciadas, sob orientação do professor Doutor Edilson Valmir Benvenuti.

### Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Altair Soria Pereira

---

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Márcia Russman Gallas

---

Prof. Dr. Edilson V. Benvenuti

---

**Carolina de Moraes da Trindade**

## AGRADECIMENTOS

Sem perceber, ao longo da vida, nos cercamos de pessoas que com a única intenção de ajudar, tornam-se amigos e grandes companheiros. Pessoas estas que muitas vezes transformam os objetivos alheios, seus próprios ideais. Durante todo o período da realização deste trabalho percebi a existência destes companheiros, hoje amigos. Agradeço a presença, trabalho, estímulo e companheirismo, além do conhecimento oferecido.

Agradeço em especial à minha família, pela confiança e incentivo, e aos professores Edilson Valmir Benvenuti e Tania Haas Costa, pela orientação competente que contribuiu muito para que eu pudesse alcançar o objetivo desse trabalho.

Muito obrigada a todos!

*“Tudo o que um sonho precisa para ser realizado  
é alguém que acredite que ele possa ser realizado.”*

(Roberto Shinyashiki)

## LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Trindade, C. M. da; Stoll, G. C.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; An innovative series of layered nanostructured aminoalkylsilica hybrid material. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2009, vol.20, n.4, pp. 737-743. doi: 10.1590/S0103-50532009000400017

Trindade, C. M. da; Stoll, G. C.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; “Two-dimensional molecular spaced silica based hybrid xerogel material obtained by the presence of amine groups in the layered structure.”. In: Hybrid Materials 2009, Tours. **First International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials.**, 2009. v.B1. p.B1.1.16.

Trindade, C. M. da; Moro, C. C.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H., Benvenuti, E. V.; “Insertion of sílica xerogel in interlayer space of bidimensional protonated amoniopropil silsesquioxane.”. In: **15<sup>th</sup> Internacional Sol-Gel Conference.**, Porto de Galinhas, 2009, PSG110, p. 234.

Trindade, C. M.da; Stoll, G. C.; Gushikem, Y.; Arenas, L. T.; Moro, C.C.; Gallas, M. R.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E.V.; Influência do contra-íon na organização nanoestrutural de híbridos com o grupo 1,4-bis(3-propil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano. In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, Blumenau. **XVI Encontro de Química da Região Sul: A Química como Ciência, Educação e Tecnologia** , 2008.

Benvenuti, E.V.; Trindade, C. M.da; Arenas, L. T.; GALLAS, M. R.; GUSHIKEM, Y.; Moro, C.C.; Costa, T. M. H.; Influence of the counter-ion on the interplanar distance of nanostructured hybrid materials containing charged organic group. In: Congresso Iberoamericano de química, 2008, Cusco. **Sociedad química del Peru**. Lima: Libro de resúmenes, 2008. v.1. p.NCM077-589 .

## SUMÁRIO

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	x
Abreviaturas	xi
Resumo	xii
Abstract	xiii
<b>1. Introdução</b>	<b>01</b>
<b>2. Objetivo</b>	<b>03</b>
<b>3. Revisão Bibliográfica</b>	<b>04</b>
3.1 Método Sol-Gel de Síntese	04
3.2 Materiais Híbridos Organo-Inorgânicos	06
3.2.1 Silsesquioxanos	08
3.2.1.1 Híbridos Organo-Inorgânicos Auto-Organizados	10
3.2.1.2 Híbridos do Tipo Pendente Organizados	11
<b>4. Parte Experimental</b>	<b>18</b>
4.1 Síntese do Material Híbrido	18
4.1.1 Síntese da Série de Amostras do Material Híbrido	18
4.2 Difração de Raios X	19
4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	20
4.4 Área Específica	20
4.5 Análise Elementar	20
4.6 Solubilidade	20

4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	21
4.8 Análise de RMN de $^{29}\text{Si}$	21
4.9 Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS)	21
<b>5. Resultados e Discussão</b>	<b>22</b>
5.1 Síntese da Série de Amostras do Híbrido	22
5.2 Difractogramas de Raios X e Espalhamento de Raios X Baixos Ângulos (SAXS)	23
5.3 Análise Elementar e Solubilidade do Material	25
5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	27
5.5 Medidas de Áreas Específicas	29
5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	29
5.7 Análise de RMN de $^{29}\text{Si}$	31
<b>6. Conclusão</b>	<b>36</b>
<b>7. Referências Bibliográficas</b>	<b>38</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b>	Representação Esquemática das classes de híbridos: (a) Classe I e (b) Classe II.	07
<b>Figura 2:</b>	Tipos de híbridos de Classe II: (a) híbridos do tipo pendente e (b) híbrido do tipo ponte.	08
<b>Figura 3:</b>	Representação das fórmulas mínimas de silsesquioxanos totalmente reticulados.	09
<b>Figura 4:</b>	Estruturas dos silsesquioxanos: (a) aleatória, (b) bidimensional e (c) tridimensional.	10
<b>Figura 5:</b>	(A) Variação da distância basal para o híbrido sintetizado em diferentes solventes: (a) etanol e (b) água. (B) Variação da distância basal para o híbrido sintetizado com diferentes contra-íons.	12
<b>Figura 6:</b>	Ilustração dos híbridos (a) 4-amidapropilsilica piridínio e (b) 4-amidafenilsilica piridínio.	13
<b>Figura 7:</b>	Esquema da auto-organização apresentada pelo material híbrido em ponte e suas transformações até tornar-se um híbrido pendente.	14
<b>Figura 8:</b>	Representação da (a) formação dos alcoxissilanotrióis e (b) estrutura proposta para o material híbrido organo-inorgânico com auto-organizado lamelar	15
<b>Figura 9:</b>	Mecanismo proposto para a formação dos tubos de polisiloxano com fase hexagonal.	17
<b>Figura 10:</b>	Reação da síntese do precursor orgânico APCI- silsesquioxano.	18
<b>Figura 11:</b>	Monolito obtido após secagem à 60°C da amostra S50 do material híbrido.	22
<b>Figura 12:</b>	Difratograma de raios X da série de amostras do material híbrido.	23



<b>Figura 13:</b>	Relação entre a razão molar inorgânico/orgânico e a distância basal de cada amostras da série	24
<b>Figura 14</b>	Difratogramas obtidos por SAXS das amostras S50, S67 e S75, com seus respectivos valores de distância basal.	25
<b>Figura 15</b>	Relação entre a razão molar inorgânico/orgânico e a quantidade de grupos amoniopropil presente em cada uma das amostras da série do material híbrido.	26
<b>Figura 16</b>	Curvas termogravimétricas da série de amostras do material híbrido.	27
<b>Figura 17</b>	Termograma da amostra S75.	28
<b>Figura 18</b>	Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra S75, mostrando a difração de elétrons.	30
<b>Figura 19</b>	Representação do arranjo bidimensional do cloreto de amoniopropil silsesquioxano.	31
<b>Figura 20</b>	Espectro de RMN de $^{29}\text{Si}$ das amostras do material híbrido.	32
<b>Figura 21</b>	Ilustração do modelo proposto para o material híbrido.	35

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I:</b>	Quantidade de reagentes utilizadas nas sínteses.	15
<b>Tabela II:</b>	Distâncias basais da série de amostras do híbrido.	19
<b>Tabela III:</b>	Análise elementar de nitrogênio e solubilidade em água para a série de amostras do material híbrido.	21
<b>Tabela IV:</b>	Resultados da análise termogravimétrica das amostras.	23
<b>Tabela V:</b>	Atribuição das espécies T e Q na análise de RMN de $^{29}\text{Si}$	27
<b>Tabela VI:</b>	Quantidades relativas das espécies $\text{T}^n$ e $\text{Q}^n$ obtidas na análise de RMN de $^{29}\text{Si}$ das amostras do híbrido.	27

## ABREVIATURAS

TEOS - ortossilicato de tetraetila

TMOS - ortossilicato de tetrametila

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

POSS - oligômeros poliédricos de silsesquioxanos

LDHs - hidróxidos duplos lamelares

ATMS - 3-aminopropiltrimetoxissilano

PAPS-Cl - cloreto de 3-aminopropilsiloxano

PAPS-NO<sub>3</sub> - nitrato de 3-aminopropilsiloxano

APCl-silsesquioxano - cloreto de 3-amoniopropil silsesquioxano

Sz - amostra do material híbrido, onde z é a porcentagem de precursor inorgânico adicionado durante a síntese

TGA - Análise Termogravimétrica

BET - Brunauer, Emmet, Teller

CHN - Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

SAXS - Espalhamento de raios X a baixos ângulos

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

## RESUMO

Nesse trabalho, usando-se o método sol-gel de síntese foi obtida uma série de amostras de um novo material híbrido a base de sílica, contendo o grupo catiônico amoniopropil, ligado à matriz na forma pendente. A série de amostras foi caracterizada usando-se difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$ , espalhamento de raios X em baixo ângulo, análise termogravimétrica, análise elementar CHN e isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. O material híbrido mostrou-se nanoestruturado, sendo constituído de dois componentes: a) silsesquioxano bastante reticulado, com arranjo lamelar, contendo o grupo catiônico e; b) sílica amorfa inserida no espaço interlamelar. A partir da quantidade de sílica inserida, foi possível modificar as distâncias basais entre os valores de 2,7 a 5,4 nm. O material híbrido mostrou-se termicamente estável até a temperatura de 260 °C.

## ABSTRACT

In this study it was used the sol-gel method to obtain a set of silica based hybrid material samples, containing the cationic ammoniumpropyl group bonded to the matrix in a pendant way. The set of samples was characterized using X-ray diffraction, transmission electron microscopy,  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance, small angle X-ray scattering, thermogravimetric analysis, CHN elemental analysis and  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms. The hybrid material shows a nanostructural organization, being formed by two moieties: a) a crosslinked silsesquioxane, with lamellar arrangement, containing the cationic group and; b) amorphous silica inserted in the interlamellar space. From the amount of inserted silica, it was possible to change the basal distances with values between 2.7 and 5.4 nm. The hybrid material shows thermal stability up to 260 °C.

## 1. INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico a busca por novos materiais com composição e estruturas diferenciadas vem crescendo muito. Materiais conhecidos como híbridos organo-inorgânicos vêm ao encontro desse interesse. Estes apresentam componentes orgânicos e inorgânicos combinados em um único material. A síntese desses materiais híbridos propicia a combinação das propriedades físico-químicas de cada um dos seus constituintes, assim como a obtenção de materiais com novas propriedades únicas, resultantes da combinação de seus componentes em nível nanométrico e/ou molecular. Para conseguir que a dispersão se encontre em um nível tão reduzido o método de síntese mais utilizado é o método sol-gel. Os materiais híbridos obtidos a partir desse método diferem daqueles em que ocorre modificação apenas na superfície da matriz, como, por exemplo, o método enxerto (grafting). Nesse último a dispersão entre os componentes não ocorre no nível molecular ou nanométrico, e as vezes nem mesmo no micrométrico, portanto esses materiais são mais conhecidos como organofuncionalizados ao invés de híbridos<sup>1-6</sup>.

Os precursores orgânicos e inorgânicos utilizados no método sol-gel de síntese são geralmente alcóxidos de silício, alumínio, zircônio e titânio. Os mais utilizados são os alcóxidos de silício, pois estes apresentam uma cinética mais lenta em relação àqueles que possuem os metais citados acima<sup>6-10</sup>.

Materiais híbridos apresentam diversas aplicações como: catalisadores seletivos<sup>11,12</sup>, materiais sorventes<sup>13</sup>, materiais para processos de separação<sup>14</sup>, carreadores de fármacos<sup>15</sup>, sensores eletroquímicos<sup>16</sup>, dispositivos ópticos<sup>17</sup>, revestimentos protetores<sup>18,19</sup>, carga para polímeros<sup>20</sup> e materiais de partida para síntese de outros híbridos<sup>20</sup>.

Empregando os alcóxidos de silício no método sol-gel de síntese pode-se obter dois tipos de materiais híbridos: os híbridos a base de sílica e os silsesquioxanos.

1. Híbridos à base de sílica: são aqueles em que são utilizados organossilanos como precursores do componente orgânico simultaneamente com ortossilicatos de tetralquila como precursores do componente inorgânico, geralmente ortossilicato de tetraetila, TEOS, e ortossilicato de tetrametila, TMOS. Os precursores

organossilanos apresentam pelo menos um grupo orgânico ligado diretamente ao silício por uma ligação Si – C não hidrolisável<sup>21-22</sup>.

2. Silsesquioxanos: Nestes híbridos é utilizado apenas o precursor orgânico, o organossilano, e isto faz com que esse material apresente-se com um alto grau de incorporação de grupos orgânicos. Nos silsesquioxanos todo silício presente, que é proveniente do organossilano, se encontra ligado a um grupo orgânico, e esta é a característica que difere o silsesquioxano dos demais híbridos a base de sílica<sup>23-27</sup>.

A auto-organização de materiais híbridos, tanto aqueles a base de sílica quanto os silsesquioxanos, é imposta geralmente pela rigidez do grupo orgânico ligado quimicamente à fração inorgânica do material<sup>21,28-30</sup>. Atualmente sabe-se que esta auto-organização também pode ser obtida através da presença de grupos orgânicos carregados<sup>31</sup>. Para híbridos a base de sílica a auto-organização sempre se dá com a presença de grupamentos orgânicos, ligados em forma de ponte<sup>16,31</sup>. Já para silsesquioxanos sabe-se que auto-organização também pode ocorrer quando o grupo orgânico se encontra na forma pendente. Estudos recentes mostraram que é possível obter um silsesquioxano organizado em forma lamelar e hexagonal com grupos orgânicos carregados na forma pendente, usando-se o método sol-gel em meio ácido, sendo que os produtos obtidos não são sólidos, mas geralmente líquidos viscosos<sup>30,32-36</sup>. Mesmo quando submetidos a processos de cristalização ou liofilização resultam em pós mecanicamente frágeis e de difícil manuseio<sup>32-33</sup>.

Tentando superar a dificuldade de manipulação e ampliar as possibilidades de aplicação desses novos materiais híbridos auto-organizados surgiu a ideia deste trabalho.

## **2. OBJETIVO**

Obter novos materiais híbridos nanoestruturados cujo componente principal seja um silsesquioxano auto-organizado que apresente grupo orgânico pendente com carga e propriedades mecânicas melhoradas. Obtidos na forma de monolitos, facilitando sua manipulação e ampliando as possibilidades de aplicação.



### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. MÉTODO SOL-GEL DE SÍNTESE**

O método sol-gel de síntese é uma importante rota para a preparação de materiais organofuncionalizados, já que ele proporciona a modificação da superfície da sílica fazendo assim com que suas características físicas e químicas sejam modificadas e com isso ampliando suas aplicações. De um modo geral, o método sol-gel consiste na transição de um líquido contendo inicialmente precursores moleculares, para um sólido reticulado. Os precursores moleculares utilizados são geralmente alcóxidos metálicos ou de silício<sup>6-7</sup>.

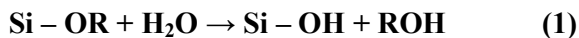
O sol é definido como uma dispersão de partículas coloidais (dimensões entre 1 e 100 nm) que permanecem em suspensão no líquido devido ao movimento Browniano e a interação entre elas é do tipo van der Waals e cargas de superfície. Já o gel é um sistema formado por uma estrutura rígida que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios<sup>37</sup>.

Assim, a transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel através de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede tridimensional sólida. No início, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas resultantes de polimerização de monômeros e dependendo das condições do meio estas partículas podem se ligar formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais denominadas microgeis. Essas estruturas crescem até atingir o ponto de gel, apresentando um alto grau de viscosidade, onde se comportam como sólidos elásticos. A partir desse ponto de gel as cadeias estruturadas crescem até formar uma rede contínua por todo sistema. Com a evaporação total do solvente o material sólido resultante recebe o nome de xerogel, isto quando à temperatura e pressão ambientes<sup>6,21-22</sup>.

Os precursores moleculares mais utilizados são compostos de silício, devido a sua cinética mais lenta que permite interferir nas condições de síntese, e este é o tipo que será abordado neste trabalho<sup>6-10</sup>.

As principais reações que ocorrem durante o processo sol-gel são as seguintes<sup>38</sup>:

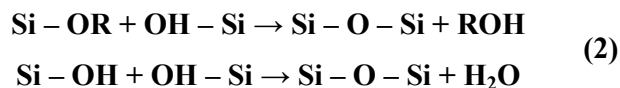
**Hidrólise:**



onde: R é um grupo alquila e ROH é o álcool formado durante essa reação.

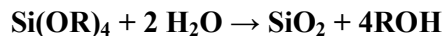
Na reação de hidrólise ocorre a troca dos grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxilas (OH).

**Condensação:**



Aqui as reações envolvendo grupos silanóis (Si - OH) dão origem a ligações siloxanos (Si - O - Si), além de álcool e água.

A reação completa de gelificação para a formação do gel de sílica pura é a seguinte:



Quando se utiliza o método sol-gel para síntese de materiais híbridos organo-inorgânicos também são adicionados outros componentes, como os precursores moleculares do componente orgânico, que aumentam a complexidade do sistema<sup>38</sup>.

Devido as reações de gelificação de alcóxidos de silício apresentarem uma cinética muito lenta são utilizados catalisadores, que geralmente são ácidos orgânicos ou inorgânicos, sais de fluoreto ou bases. A gelificação com catalisador ácido resulta em cadeias que se unem para formar géis poliméricos que após secagem dão origem a materiais mais compactos com baixo volume de poros, menores que 2 nm, chamados microporos. Já na catalise básica, o gel cresce esfericamente formando partículas primárias esféricas. O material final após secagem apresenta poros maiores, de 2 a 50 nm, chamados mesoporos. Na utilização do ânion fluoreto, chamada catálise nucleofílica, os materiais gelificam mais rapidamente e, em geral, formam materiais mesoporosos<sup>38</sup>.

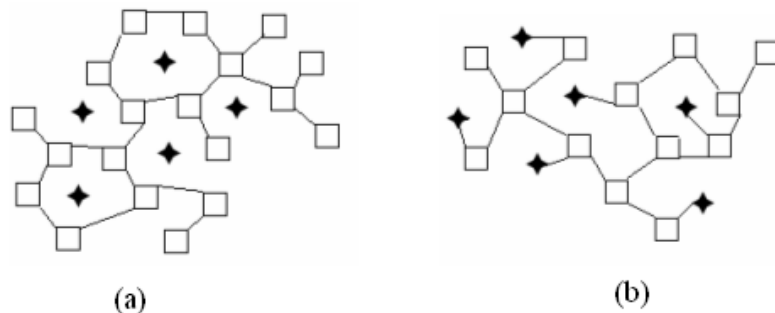
### 3.2. MATERIAIS HÍBRIDOS ORGANO-INORGÂNICOS

Híbridos orgânico-inorgânicos são materiais de grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos, com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos. Estes materiais são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Normalmente as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares, que não são encontradas em uma única substância. As propriedades de um material híbrido não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes; existe um sinergismo que depende também da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos e do tamanho e morfologia dos correspondentes domínios. Segundo a IUPAC, materiais híbridos são composto por uma mistura íntima de seus componentes, orgânicos, inorgânicos ou ambos, em uma escala menor que 1µm. Como os domínios têm dimensões moleculares, a influência da interface é muito significativa, e a natureza desta vem sendo utilizada para classificar os híbridos em diferentes classes<sup>1-6,38-41</sup>.

De um modo geral, os materiais híbridos podem ser preparados de três modos: i) pela incorporação apenas física dos constituintes, ii) através de ligações químicas entre os componentes e iii) combinação dos dois tipos de interação descritos acima. Assim, de acordo com o tipo de interface entre os componentes, os materiais híbridos são classificados em duas principais classes: Classe I e Classe II<sup>21,38</sup>.

**Classe I:** quando os componentes orgânico e inorgânico interagem através de pontes de hidrogênio, van der Waals. Isto ocorre porque durante o processo de gelificação no método sol-gel é adicionado um precursor organossilano não polimerizável. Esse tipo de material é conhecido como híbridos de classe I ou dopados (Figura 1a).

**Classe II:** nesta classe é adicionado um precursor organossilano polimerizável, que apresente pelo menos uma ligação não hidrolisável, isto é, uma ligação entre o grupo orgânico e silício. Aqui os componentes orgânico e inorgânico estão ligados de forma covalente (Figura 1b).

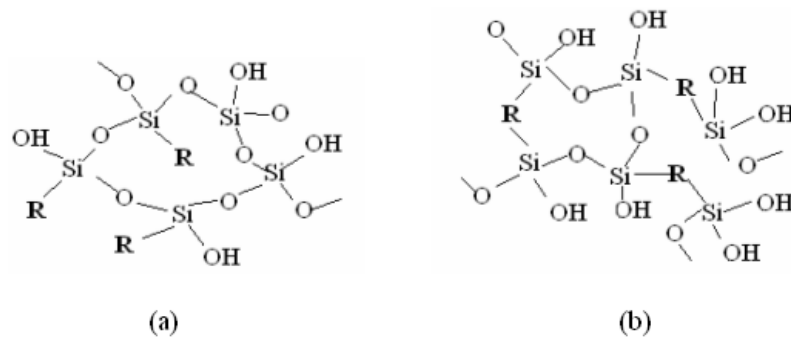


Legenda: □ : representação dos domínios inorgânicos  
 ◆ : representação do componente orgânico

**Figura 1:** Representação Esquemática das classes de híbridos: (a) Classe I e  
 (b) Classe II.

Alguns exemplos de organossilanos polimerizáveis são:  $(RO)_3 - Si - R'$  e  $(RO)_2 - Si - R_2'$ , onde R é geralmente etil ou metil e R' um grupo orgânico aromático ou alifático que pode conter ou não diferentes grupos funcionais. Dependendo do número de pontos de polimerização que o organossilano utilizado na síntese desse tipo de híbrido apresenta esses materiais são classificados em dois diferentes tipos:

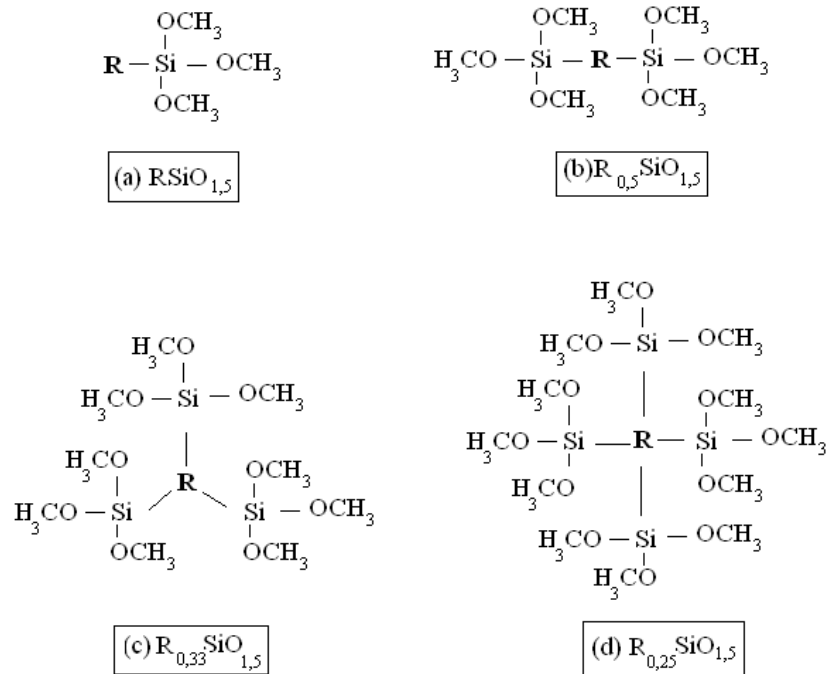
- a) aqueles que são formados por precursores moleculares orgânicos que apresentam apenas um ponto polimerizável. Neste caso o híbrido irá apresentar o componente orgânico ligado a matriz de sílica na forma pendente (Figura 2a).
- b) aqueles em que são utilizados organossilanos que apresentam mais de um ponto de polimerização, assim o componente inorgânico estará preso a matriz inorgânica na forma ponte (Figura 2b).



**Figura 2:** Tipos de híbridos de Classe II: (a) híbridos do tipo pendente e (b) híbrido do tipo ponte.

### 3.2.1 Silsesquioxanos

Um tipo interessante de material híbrido é aquele em que todo o silício está ligado ao componente orgânico. Estes materiais são chamados silsesquioxanos e podem se apresentar na forma totalmente reticulada ou não, e o que determina o quão reticulado será este material é a natureza do grupo orgânico, como seu tamanho de cadeia, flexibilidade e efeitos eletrônicos. O tamanho da rede oligomérica e a solubilidade dos silsesquioxanos também são dependentes do grupo orgânico<sup>23-27,42-43</sup>. Quando a reticulação é completa, os silsesquioxanos apresentam a proporção oxigênio/silício igual a 1,5. Na Figura 3 estão representadas as fórmulas mínimas de silsesquioxanos totalmente reticulados obtidos através dos precursores moleculares mais comuns<sup>43</sup>.



**Figura 3:** Representação das fórmulas mínimas de silsesquioxanos totalmente reticulados.

Observa-se na Figura 3 que os silsesquioxanos do tipo pendente (Figura 3a) apresentam um grupo orgânico para cada átomo de silício enquanto que para os silsesquioxanos no tipo ponte essa relação é menor que  $1^{43}$ .

Os silsesquioxanos podem se apresentar nas seguintes estruturas: a) aleatória: na qual os oligômeros não estão arranjados ordenadamente; b) bidimensional: onde os oligômeros se mostram arranjados na forma de camada ou de escada e c) tridimensional: são os conhecidos POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes) também chamados de esferosilsesquioxanos<sup>26,44</sup>; e estão representados na Figura 4. Silsesquioxanos do tipo POSS têm sido utilizados principalmente na preparação de nanocompósitos com vários polímeros termoplásticos e termofixos, que possuem uma grande variedade de aplicações. A principal vantagem da adição de POSS é que estes melhoram as propriedades mecânicas dos polímeros. Já os silsesquioxanos bidimensionais são utilizados principalmente como revestimentos protetores<sup>20, 24, 26, 27,45</sup>.



**Figura 4:** Estruturas dos silsesquioxanos: (a) aleatória, (b) bidimensional e (c) tridimensional.

### 3.2.1.1 Híbridos organo-inorgânicos auto-organizados

Materiais híbridos organo-inorgânicos com organização estrutural, como, por exemplo, lamelas, que se comportem como argilas minerais e LDHs (hidróxidos duplos lamelares) são amplamente investigados. Este interesse se deve à presença de nanoespaços interlamelares que podem adsorver moléculas orgânicas e/ou inorgânicas. A intercalação de espécies nestes híbridos abre a perspectiva de obtenção de novos materiais com propriedades diferentes daqueles já existentes<sup>36, 44,46</sup>.

A obtenção de materiais híbridos organo-inorgânicos, à base de sílica com organização estrutural até poucos anos atrás só era obtida através da utilização de direcionadores de estruturas, tais como surfactantes ou alcóxidos de metais com cadeias alquílicas, que têm o mesmo papel que os tensoativos. Os tensoativos atuam como modeladores de estrutura permitindo que a reação com alcóxidos de silício, forme produtos que apresentem estruturas regulares, isto é, uma organização estrutural<sup>30,33-36,44</sup>.

Neste contexto, na década de 90, uma nova família de materiais porosos, apresentando um sistema de mesoporos de tamanho bem definido com arranjo espacial regular foi descoberta. Esta família de materiais foi denominada MCM e é composta por três tipos de fases: uma com simetria hexagonal  $P6mm$  (MCM-41), apresentando um sistema de poros unidirecional, outra com simetria cúbica  $Ia3d$  (MCM-48) apresentando um sistema de poros tridirecional e uma terceira fase lamelar (MCM-50). Estes materiais apresentam altas áreas superficiais, em torno de  $1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$  e diâmetro de poros entre 2 e 10 nm, o que se mostra bastante atrativo, na perspectiva de sua utilização como adsorventes<sup>36,47</sup>.

Atualmente são conhecidos materiais híbridos que apresentam auto-organização. Essa auto-organização pode ser encontrada em híbridos que apresentam ligações covalentes entre os componentes orgânico e inorgânico. A auto-organização, no princípio, foi obtida em materiais híbridos à base de sílica através da utilização de componentes orgânicos, organossilanos, que apresentavam cadeias orgânicas rígidas<sup>8,10</sup>. O tamanho da cadeia orgânica do organossilano além de participar da auto-organização também influencia no tamanho de poro que o material apresenta<sup>16</sup>. Sabe-se também que materiais híbridos à base de sílica contendo grupos orgânicos carregados positivamente apresentam auto-organização<sup>31</sup>. Inicialmente essa auto-organização era obtida apenas para híbridos à base de sílica e do tipo ponte, mas hoje em dia essa auto-estruturação também pode ser encontrada em híbridos do tipo pendente. Entretanto, o número de trabalhos publicados de híbridos do tipo pendentes auto-organizados é bastante limitado<sup>30,33-36,44</sup>.

### **3.2.1.2 Híbridos do tipo pendente organizados**

Como foi mencionado, materiais híbridos organo-inorgânico podem apresentar organização estrutural. Esta organização pode ser observada nos dois tipos de híbridos, nos em ponte e pendentes. Estes materiais podem ser organizados pela presença de um direcionador de estrutura, como um surfactante, ou então serem auto-organizados, isto quer dizer, quando apresentam organização estrutural sem a presença de direcionadores.

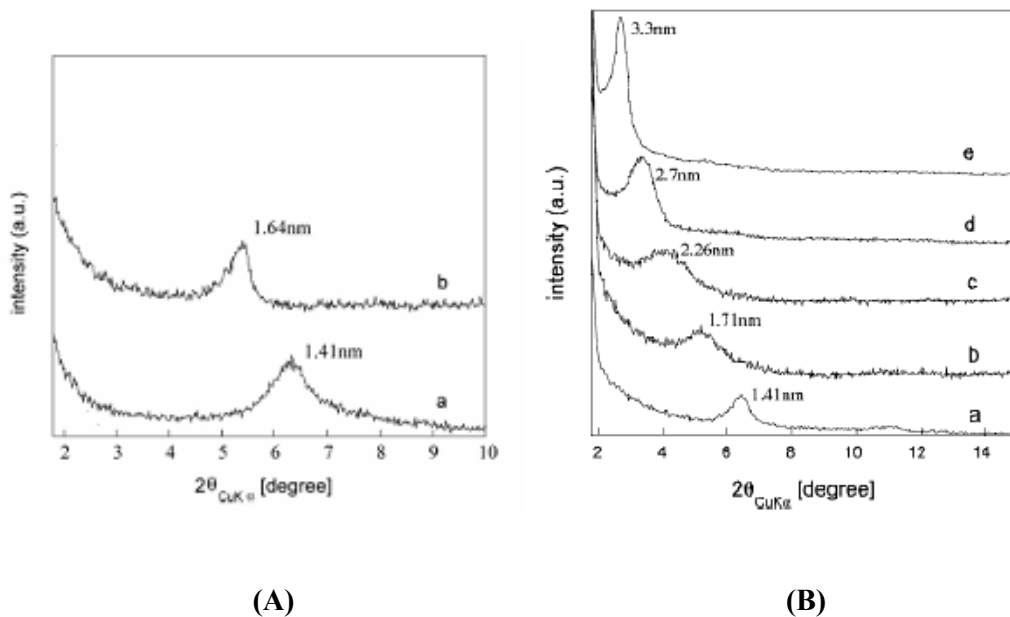
Materiais híbridos organo-inorgânico auto-organizados do tipo pendente não são tão comuns como os materiais híbridos auto-organizados do tipo ponte. Nos poucos trabalhos publicados sobre este assunto, a auto-organização dos materiais se dá através da rigidez do grupo ligado na forma pendente e/ou por interações entre as cargas presentes na estrutura do material. Estes materiais apresentam auto-organização nas formas lamelar e hexagonal. A auto-organização em materiais híbridos organo-inorgânicos do tipo pendente se dá sempre em meio ácido (pH 0-3)<sup>30,33-36,44</sup>.

- **Na presença de surfactantes:**

Yao et. al<sup>36</sup>, sintetizou um híbrido organo-inorgânico lamelar pela reação do 3-aminopropiltrimetoxissilano (ATMS) e o tensoativo dodecil sulfato de sódio, em meio ácido. Foi considerado que a interação iônica entre o grupo aniônico do surfactante e o

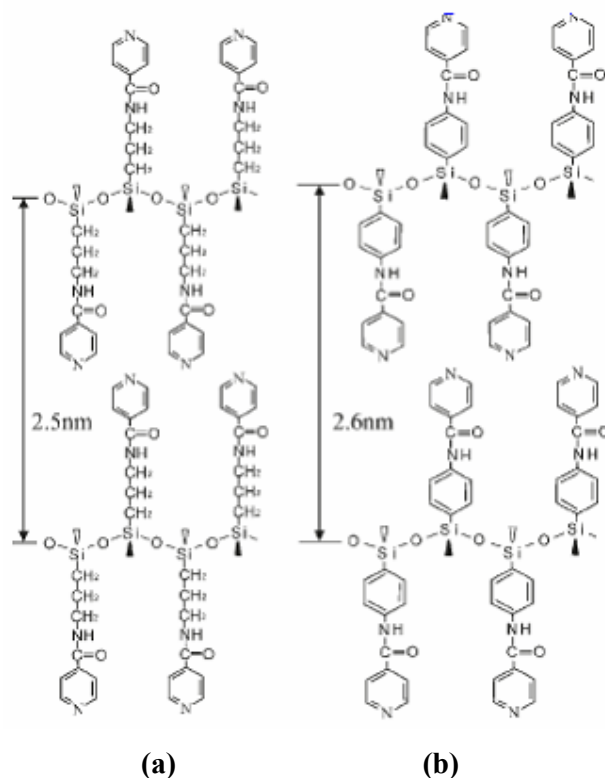


grupo catiônico do organossilano foi a responsável pela organização lamelar desse híbrido. Após a remoção do surfactante a estrutura permanece lamelar, além disso, a distância basal da estrutura lamelar pode ser modificada a partir da variação do solvente (Figura 5a) e do contra-íon (Figura 5b)<sup>36</sup>.



**Figura 5:** (A) Variação da distância basal para o híbrido sintetizado em diferentes solventes: (a) etanol e (b) água. (B) Variação da distância basal para o híbrido sintetizado com diferentes contra-íons<sup>36</sup>.

Chen, et. al.<sup>34</sup>, sintetizou materiais bidimensionais com grupos piridínio, o 4-amidapropilsilica piridínio e o 4-amidafenilsilica piridínio, foram sintetizados enxertando grupos piridínios nas lamelas do amoniopropilsilica e do amoniofenilsilica, usando o cloreto de 4-acil piridínio. A síntese destes materiais foi feita por meio de precipitação. Os resultados das análises feitas com estes materiais com grupos piridínios demonstraram que todo surfactante presente nos materiais de partida foi substituído pelo ânion piridínio. E estes materiais apresentaram valores das distâncias basais diminuídas com a saída do surfactante. A diferença nas distâncias basais dos materiais 4-amidapropilsilica piridínio e 4-amidafenilsilica piridínio foram atribuídas ao fato que a cadeia propílica do primeiro é flexível enquanto que o anel benzênico da segunda impõe rigidez a cadeia<sup>34</sup>.

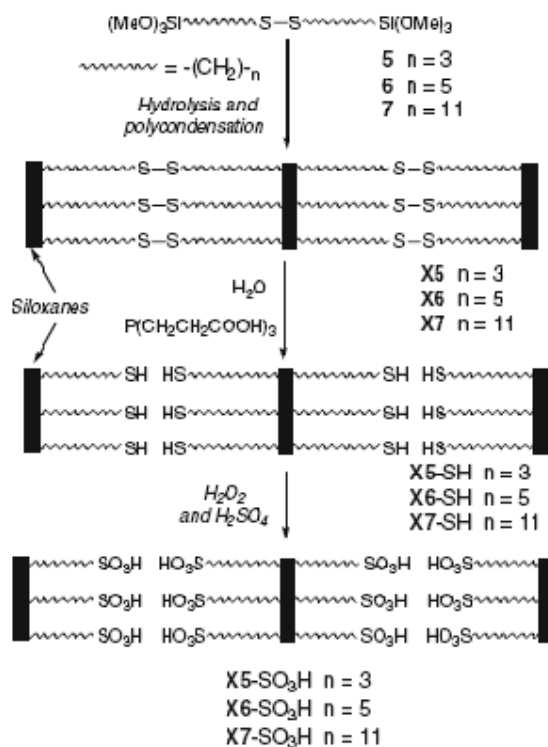


**Figura 6:** Ilustração dos híbridos (a) 4-amidapropilsilica piridínio e (b) 4-amidafenilsilica piridínio<sup>34</sup>.

- **Sem a presença de surfactantes:**

Uma classe de materiais híbridos organo-inorgânicos lamelares sintetizada por Alauzun e colaboradores<sup>30</sup>, foi obtida através do método sol-gel de síntese utilizando precursores organossilanos em ponte que apresentavam longas cadeias alquílicas que foram as responsáveis pela auto-organização destes materiais, devido a interações do tipo van der Waals. Cadeias alquílicas com grupos – SS – permitem a funcionalização de lamelas através de uma transformação dos grupos – SS – em grupos SH e SO<sub>3</sub>H. Esta metodologia, de transformar materiais híbridos auto-organizados do tipo ponte em híbrido auto-organizados do tipo pendente, também foi utilizada para a formação de híbridos lamelares com grupos aminos e grupos carboxílicos. Neste último exemplo a hidrólise e condensação do cianoalquiltrialcoxissilano permite a síntese de um híbrido lamelar devido à presença de ligações de hidrogênio entre os grupos carboxílicos. As reações de hidrólise e condensação de todos os materiais sintetizados foram realizadas em

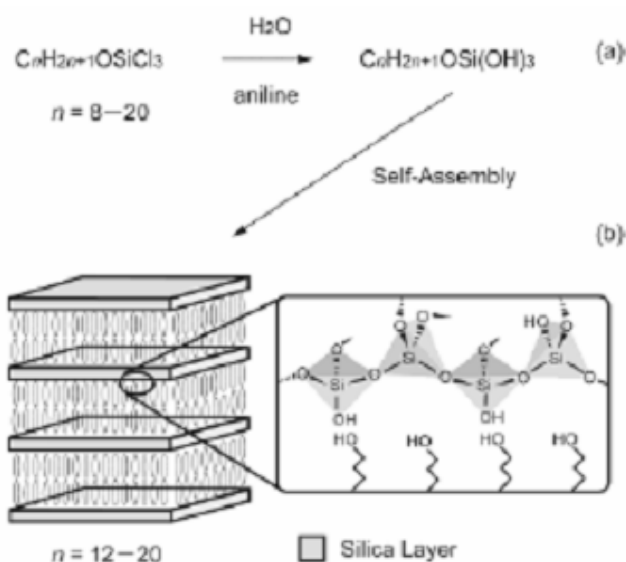
solução aquosa de pH 1,5. Os híbridos lamelares sintetizados por este método de síntese apresentaram alta capacidade quelante para metais de transição e íons lantanídeos<sup>30</sup>.



**Figura 7:** Esquema da auto-organização apresentada pelo material híbrido em ponte e suas transformações até tornar-se um híbrido pendente<sup>30</sup>.

Fujimoto, et. al.<sup>35</sup>, sintetizou um material organo-inorgânico nanoestruturado do tipo lamelar por hidrólise e condensação do precursor, o n-alcoxitriclorossilanos do tipo  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSiCl}_3$ , onde n assume os valores 12,14,16,18 e 20. Os resultados indicaram que os materiais apresentam distâncias basais entre 3,95 nm e 6,13 nm, variação decorrente do tamanho da cadeia alquílica apresentada pelo precursor, e que a estrutura lamelar dos materiais é composta de lamelas bimoleculares de longas cadeias hidroxiladas e finas camadas de sílica. A formação destes materiais necessita de um controle na adição de água,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  3:3. Os difratogramas de raios X dos produtos obtidos mostraram picos em ângulos baixos, característico de materiais lamelares. Notou-se, que os valores de “d” dos materiais são aparentemente maiores do que os dos álcoois sólidos com os mesmos comprimentos de cadeia e isto foi interpretado como, ao não empacotamento das cadeias alquílicas. As imagens de MEV dos produtos

mostraram partículas retangulares empilhadas, demonstrando a estrutura lamelar dos produtos. Os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  mostraram a presença de unidades  $\text{Q}^4$  indicando que os grupos  $\text{Si} - \text{OR}$  assim como os grupos  $\text{Si} - \text{OH}$  nos alcoxissilanotrióis estão bem condensados na forma de ligações  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ . Com base nos resultados obtidos foi proposto um modelo estrutural para este material. Ele teria estruturas lamelares formadas por finas camadas de sílica e camadas bimoleculares de álcool com cadeias alquílicas. A nanoestrutura deste material é similar a de híbridos lamelares obtidos por hidrólise e condensação de alquiltriclorossilanos ou alquiltrietoxissilanos. Em comparação com híbridos lamelares derivados de alquilssilanos com interface feita por ligações  $\text{Si} - \text{C}$ , este híbrido apresenta um espaço “d” ligeiramente maior, o que pode ser interpretado como a presença de grupos hidroxilas terminais e ligações não-covalentes entre as camadas de siloxano e cadeias alquil<sup>35</sup>.



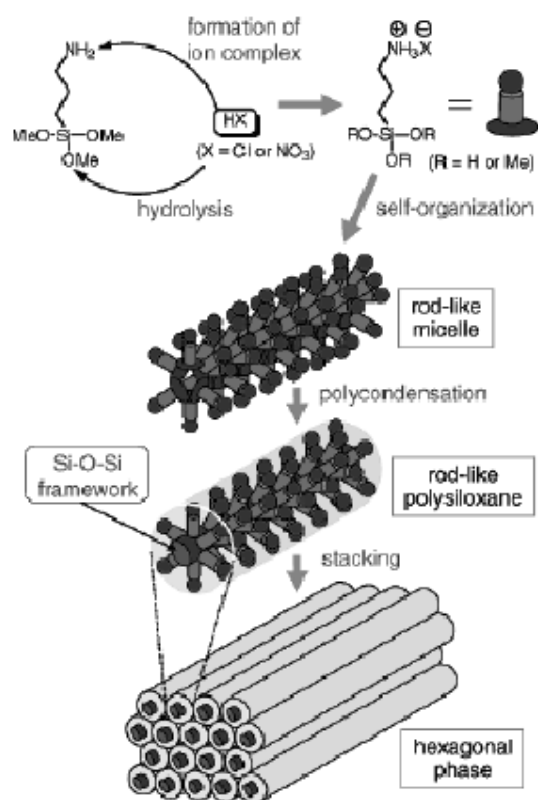
**Figura 8:** Representação da (a) formação dos alcoxissilanotrióis e (b) estrutura proposta para o material híbrido organo-inorgânico com auto-organizado lamelar<sup>35</sup>.

Kaneko e colaboradores<sup>33</sup>, sintetizou um silsesquioxano com alta organização estrutural pelo método sol-gel de síntese utilizando o 3-aminopropiltrimetoxissilano (ATMS). A síntese do híbrido foi feita através da hidrólise e condensação do ATMS em meio ácido (solução de  $\text{HCl}$  ou  $\text{HNO}_3$ ), à temperatura de  $70^\circ\text{C}$ . Os produtos obtidos em  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$  geraram os silsesquioxanos cloreto de 3-aminopropilsiloxano (PAPS-Cl) e

nitrate de 3-aminopropilsiloxano (PAPS-NO<sub>3</sub>), respectivamente. Os difratogramas de raios X do PAPS-Cl e PAPS-NO<sub>3</sub> mostraram picos característicos de nanoestruturação em fase hexagonal. Para que ocorra a formação desta fase hexagonal foi necessária a razão [ácido/ATMS] >1. Ocorrendo uma mudança na umidade do material ocorreu um deslocamento nos picos, aumentando a umidade do sistema aumenta o valor de “d”, mas não há uma mudança na razão entre os picos, indicando que a fase hexagonal permanece, isto indicou que a fase hexagonal foi formada pelo empilhamento de tubos poliméricos que são formados por redes de Si – O – Si no centro com grupos amônios do lado externo. Pela análise de adsorção de N<sub>2</sub> a área específica encontrada foi em torno de 6m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, indicando que o silsesquioxano, apresenta uma estrutura rígida. As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos híbridos PAPS-Cl e PAPS-NO<sub>3</sub> mostraram imagens que sugeriram que os tubos de polisiloxano estão regularmente alinhados e formam a fase hexagonal. Através da observação das imagens da análise MET, foi confirmado que os tubos de polissiloxanos estão empilhados paralelamente e as imagens da MEV mostraram um agregado de polissiloxanos alinhados em uma única direção, sugerindo que a nano-ordenação tubular influencia na micro-estruturação. A habilidade de trocador aniônico do PAPS-Cl foi estudada através de uma reação de troca iônica entre este material e o sal n-octanoato de sódio. Os valores de distância basal encontrados para o material após feita a troca são maiores que os valores dos “d” do PAPS-Cl. Isso indica que o diâmetro do tubo de polissiloxano muda de acordo com o tamanho do contra-íon, mas a fase hexagonal é mantida<sup>33</sup>.

Através dos resultados obtidos ficou claro que o material apresenta fase hexagonal e esta é oriunda do empilhamento de polisilsesquioxanos tubulares, e estes tubos seriam provavelmente originados da formação de uma micela com grupos amônio do lado externo. Sendo assim, a formação de um íon-complexo é de extrema importância, devido sua hidrofobicidade. O ácido utilizado não serviu somente como catalisador para a hidrólise, ele é um reagente para a formação do íon-complexo junto com o grupo amônio. As micelas tubulares, que são constituídas de um íon-complexo com cadeia hidrofóbica do lado externo e um alcoxisilano e/ou hidroxissilano do lado interno, seriam formadas em solução aquosa e poderiam ocorrer policondensações formando tubos poliméricos uni-dimensionais com o Si – O – Si no centro. Por fim, os tubos poliméricos se empilhariam, durante a secagem, para formar a fase hexagonal. Sugeriu-se que a formação da micela é menos influenciada pela hidrofobicidade da

cadeia e o fator determinante da formação da micela deve ser a interação eletrostática dos íons-complexos<sup>33</sup>.

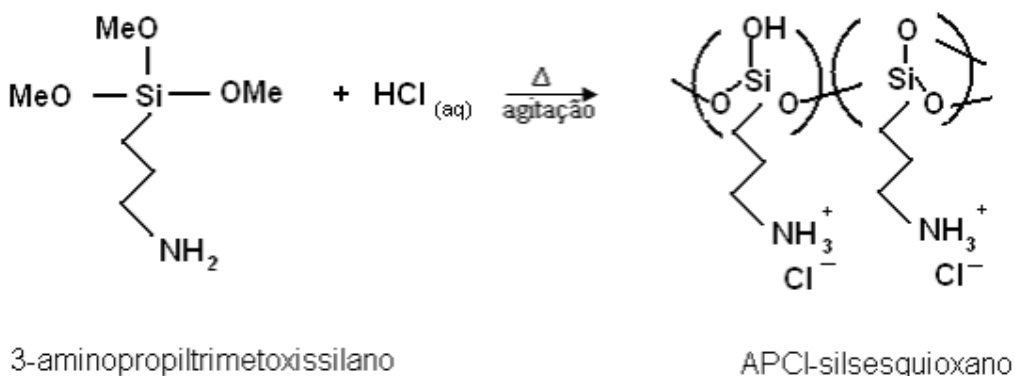


**Figura 9:** Mecanismo proposto para a formação dos tubos de polisiloxano com fase hexagonal<sup>33</sup>.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Síntese do Material Híbrido

Inicialmente foi sintetizado o precursor orgânico para a síntese do híbrido através da reação entre o 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) e ácido clorídrico (HCl)  $1 \text{ molL}^{-1}$ , em uma razão molar de 1/3, APTMS/HCl. Na primeira hora a reação se processou sob agitação à temperatura ambiente, logo após foi agitada durante 3 horas à  $150^\circ\text{C}$ . O produto obtido foi um líquido iônico viscoso denominado cloreto de 3-amoniopropil silsesquioxano (APCI-silsesquioxano). Na Figura 10 está representada esquematicamente a reação de síntese do precursor orgânico<sup>33</sup>.



**Figura 10:** Reação da síntese do precursor orgânico APCI-silsesquioxano.

#### 4.1.1 Síntese da Série de Amostras do Material Híbrido

O material híbrido foi sintetizado através da reação de gelificação do precursor orgânico protonado cloreto de 3-amoniopropil silsesquioxano (APCI-silsesquioxano) com o precursor inorgânico ortossilicato de tetraetila (TEOS). Variando a razão molar entre os precursores foi obtida uma série de amostras denominadas Sz, onde z é a porcentagem de precursor inorgânico adicionado na amostra do material híbrido em questão. Na Tabela I estão apresentadas as quantidades de cada um dos precursores e

reagentes utilizados na síntese de cada amostra. Em todas as amostras foi utilizado ácido fluorídrico 40% (HF) como catalisador ( 0,1 mL ~ 2 gotas).

**Tabela I:** Quantidades de reagentes utilizadas nas sínteses.

Amostra Sz	Razão molar TEOS/APCI-silsesquioxano	TEOS/mL	ETOH/mL	H <sub>2</sub> O/mL
S50	1/1	1,7	3,5	5,1
S57	1,4/1	2,4	4,8	7,2
S61	1,6/1	2,7	5,5	8,1
S64	1,8/1	3,1	6,1	9,2
S67	2/1	3,4	6,8	10,2
S75	3/1	5,2	10,2	15,3

As soluções das amostras foram deixadas durante 15 dias à temperatura ambiente para gelificarem. Após, os produtos resultantes foram aquecidos à 60°C em uma estufa.

Observa-se na Tabela I, que além de variar da porcentagem da TEOS, componente inorgânico, nas amostras também se variou as quantidades de cada solvente utilizada em cada síntese. Isto porque se a quantidade de solvente utilizada na síntese da amostra não for cinco vezes maior que a quantidade de componente inorgânico (em volume) utilizado não se obtém o material híbrido auto-organizado. Deste volume de solvente adicionado, 3/5 são de água e os outros 2/5 de etanol.

A massa final de amostra, em cada síntese é compatível com a quantidade de reagentes adicionados. Todo silício adicionado permanece nas amostras, pois as mesmas não são submetidas a processo de lavagem. Entretanto não foram efetuados cálculos de rendimento devido a dificuldade de diferenciar massa de material de resíduos de solvente que podem permanecer encapsulados.

## 4.2 Difração de Raios X

Os difratogramas das amostras foram obtidos com um Difrátometro Siemens modelo D500, usando K $\alpha$  do Cu como fonte de radiação ( $\lambda = 0,15418$  nm), com uma velocidade de varredura de 2° min<sup>-1</sup>. Para calcular as distâncias basais das amostras



analisadas foi utilizada a equação de Bragg ( $d = \lambda / 2\text{sen}\theta$ ). A análise de raios X foi realizada usando-se o método pó.

#### **4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas foram feitas no analisador TA modelo TGA Q5000. As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma velocidade de aquecimento de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , sob fluxo de nitrogênio, partindo da temperatura ambiente até  $700^\circ\text{C}$ .

#### **4.4 Área Específica**

A área específica de todas as amostras foi determinada utilizando o método BET multipontos<sup>48</sup>, a partir de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, na temperatura de nitrogênio líquido. Para esta análise, as amostras foram previamente degaseificadas à  $150^\circ\text{C}$ , durante 2 horas. O instrumento utilizado para esta análise foi um aparato volumétrico, desenvolvido em nosso laboratório, que é constituído de uma linha de vácuo conectada a uma bomba de vácuo Edward turbo molecular. As medidas de pressões foram feitas utilizando um barômetro capilar de mercúrio.

#### **4.5 Análise Elementar**

A análise elementar das amostras do material híbrido foi feita utilizando um analisador CHN Perkin M CHNS/O, modelo 2400. Todas as análises foram feitas em duplicata.

#### **4.6 Solubilidade**

Para o teste de solubilidade das amostras, pesou-se uma quantidade de amostra para qual foram sendo adicionadas quantidades conhecidas de água sob constante agitação. A solubilização foi observada macroscopicamente na temperatura ambiente.

#### **4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As imagens de MET da amostra S75 foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão Jeol de 200 KeV- JEM 2010. A micrografia foi feita dispersando a amostra em hexano, usando-se banho ultrassônico e gride de carbono-cobre.

#### **4.8 Análise de RMN de $^{29}\text{Si}$**

A análise de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido foi feita em um equipamento Bruker 300/P, usando pulso de 2,5 ms em um intervalo de 1s. Realizado na Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

#### **4.9 Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)**

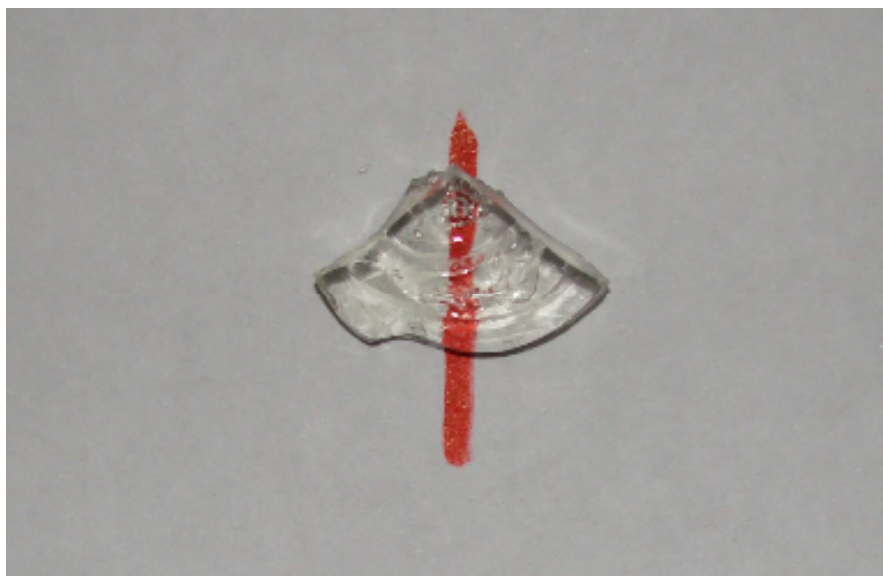
Os difratogramas das amostras foram obtidos com o equipamento Shimadzu XD3, usando  $K\alpha$  do Cu como fonte de radiação. Esta análise também foi realizada na Universidade Estadual de Campinas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Síntese da Série de Amostras do Híbrido

Para a obtenção da série de amostras do material híbrido, o primeiro passo foi a síntese do precursor orgânico protonado, o cloreto de 3-amoniopropil silsesquioxano, denominado de APCI-silsesquioxano, que apresentou-se na forma de um líquido viscoso. O passo seguinte foi a gelificação do APCI-silsesquioxano (precursor orgânico) em presença do precursor inorgânico ortossilicato de tetraetila usando-se diferentes razões molares. Estas amostras foram deixadas durante 15 dias gelificando à temperatura ambiente. Neste tempo, o solvente utilizado na síntese foi evaporando e o material começou a apresentar um aspecto semelhante a um látex. Após, esses 15 dias as amostras foram secas em uma estufa à 60°C durante 10 horas.

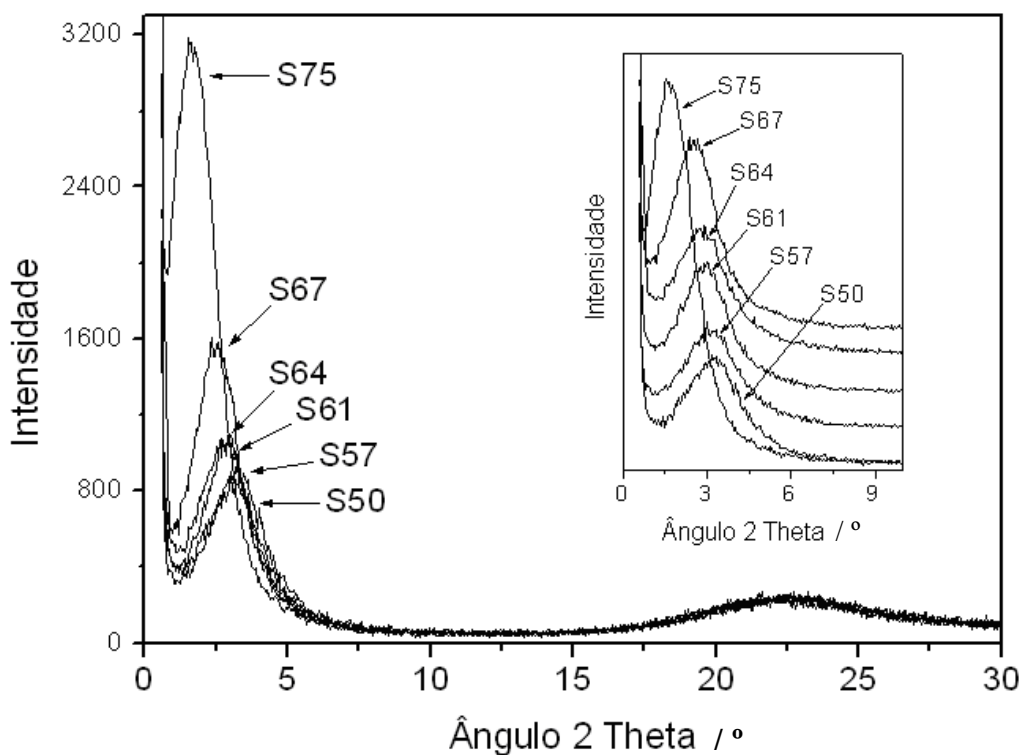
Observou-se que durante esse aquecimento à 60°C as amostras fundiam e após total evaporação do solvente formavam monolitos transparentes como mostra a Figura 11. Esta etapa de fusão das amostras é de extrema importância para a formação do material híbrido nanoestruturado auto-organizado.



**Figura 11:** Monolito obtido após secagem à 60°C da amostra S50 do material híbrido.

## 5.2 Difratogramas de Raios X e Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)

Todos os difratogramas apresentaram um pico intenso em torno de  $5^\circ$  e um pico alargado em torno de  $22^\circ$ , como mostrado na Figura 12. O pico alargado em torno de  $22^\circ$  é característica da sílica amorfa, indicando a presença do componente inorgânico no material. Já o pico que está localizado na região abaixo de  $5^\circ$  é característico de materiais que apresentam organização em camadas<sup>27,45</sup>.



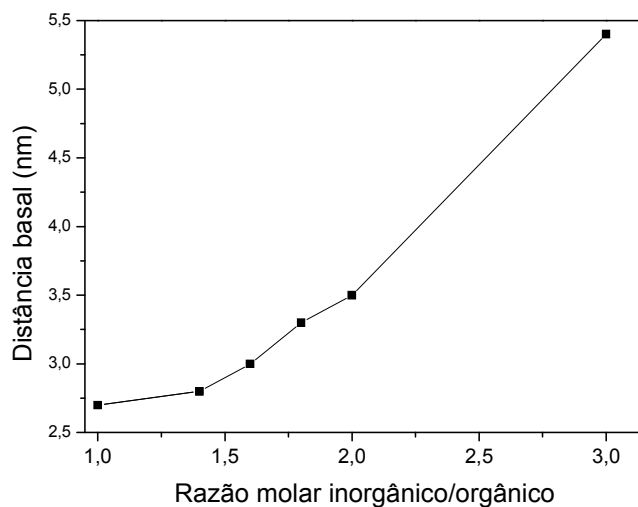
**Figura 12:** Difratograma de raios X da série de amostras do material híbrido.

Observou-se que a intensidade do pico aumenta com o aumento da proporção do componente inorgânico deslocando-se para ângulos inferiores. Utilizando a equação de Bragg foram calculadas as distâncias basais, para cada uma das amostras. Os valores variaram de 2,7 a 5,4 nm e são apresentados na Tabela II. Os valores de ângulo ( $2\theta$ ) foram determinados através dos valores de pico máximo, pois os difratogramas não apresentaram uma boa linha de base para que fosse possível a utilização de programas de ajuste.

**Tabela II:** Distâncias basais da série de amostras do híbrido.

Amostra	Razão molar TEOS/APCI- silsesquioxano	Ângulo ( $2\theta$ )/ $\pm 0,05^\circ$	Distância basal/ $\pm 0,1\text{nm}$	Distância basal/ $\pm 0,1\text{nm}$ (SAX)
S50	1/1	3,31	2,7	2,6
S57	1,4/1	3,19	2,8	—
S61	1,6/1	2,97	3,0	—
S64	1,8/1	2,70	3,3	—
S67	2/1	2,54	3,5	3,0
S75	3/1	1,64	5,4	5,4

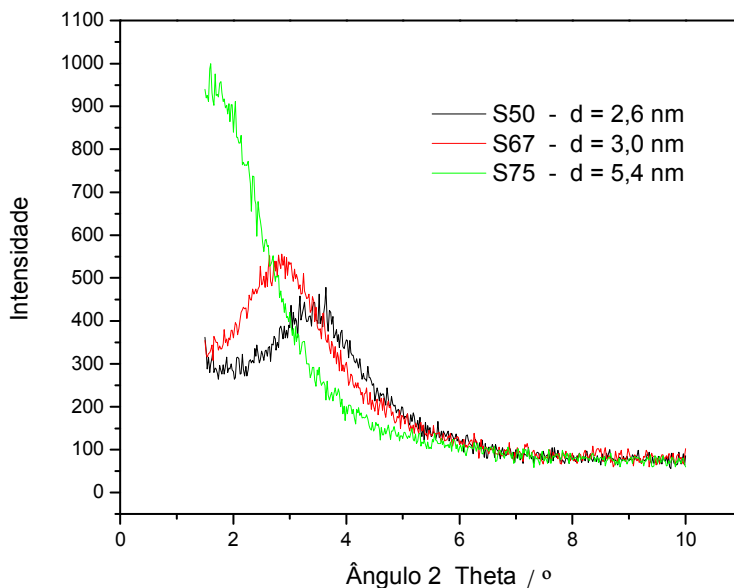
Na Figura 13 é apresentada a relação da razão molar inorgânico/orgânico com a distância basal para as amostras do material híbrido. Apesar de ocorrer um aumento progressivo da distância basal com o aumento da relação inorgânico/orgânico, não é possível observar uma relação linear entre ambas.



**Figura 13:** Relação entre a razão molar inorgânico/orgânico e a distância basal de cada amostras da série.

Análise por SAXS foi realizada a fim de confirmar os valores de ângulos  $2\theta$  encontrados nos difratogramas de raios X e também verificar se não existiria nenhum

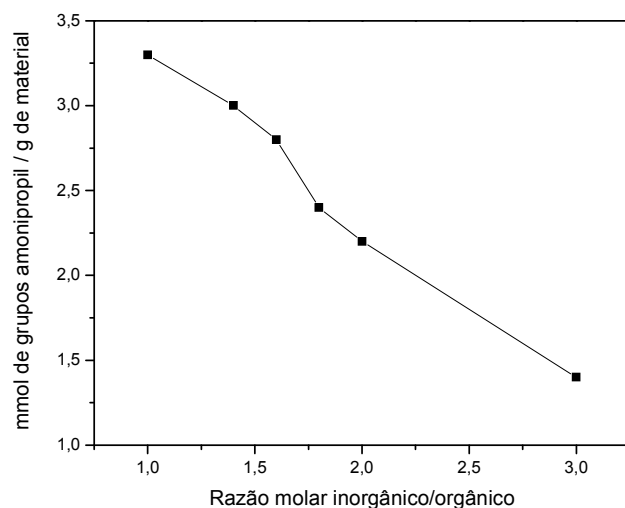
outro pico em ângulos menores. E os valores encontrados foram semelhantes aqueles obtidos por difração de raios X. A Figura 14 mostra as curvas obtidas por SAXS com as distâncias basais, em nm, encontradas.



**Figura 14:** Difractogramas obtidos por SAXS das amostras S50, S67 e S75, com seus respectivos valores de distância basal.

### 5.3 Análise Elementar e Solubilidade do Material

Na Tabela III estão apresentados os resultados encontrados na análise elementar. Os resultados expressam a quantidade, em mmol, do grupo catiônico amoniopropil, presente em cada grama da amostra do material híbrido. Observou-se que a quantidade de material orgânico presente em cada amostra diminui a medida que a quantidade de precursor inorgânico, que foi utilizado durante a síntese de cada amostra, aumenta, conforme representado no Figura 15.



**Figura 15:** Relação entre a razão molar inorgânico/orgânico e a quantidade de grupos amoniopropil presente em cada uma das amostras da série do material híbrido.

**Tabela III:** Análise elementar de nitrogênio e solubilidade em água para a série de amostras do material híbrido.

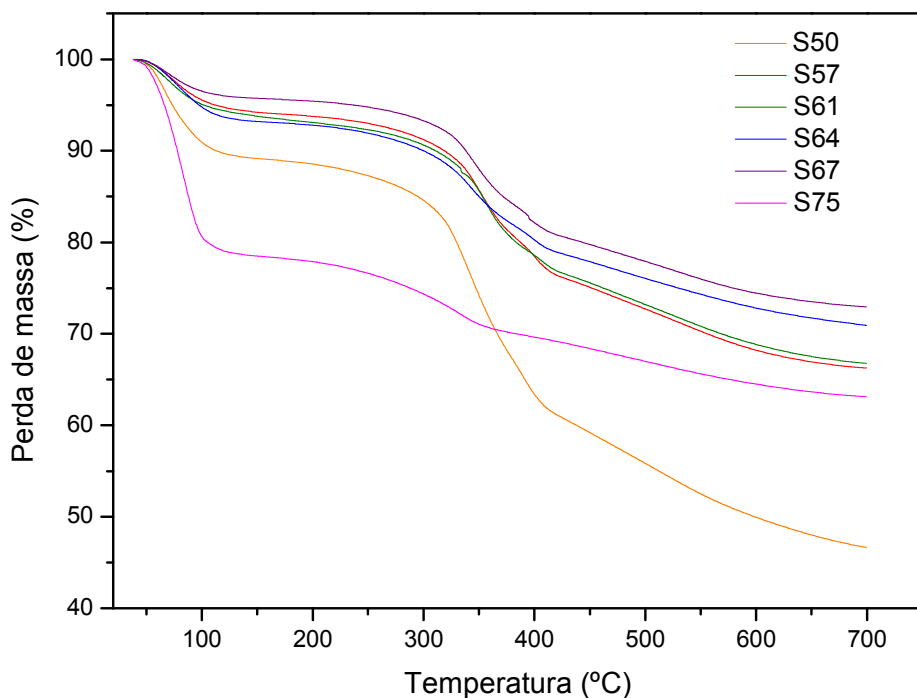
<b>Amostra</b>	<b>Análise Elementar/ mmol g<sup>-1</sup></b>	<b>Solubilidade/ g<sup>-1</sup>L</b>
<b>S50</b>	3,3	14,7
<b>S57</b>	3,0	9,9
<b>S61</b>	2,8	9,7
<b>S64</b>	2,4	3,7
<b>S67</b>	2,2	2,2
<b>S75</b>	1,4	0,7

Na mesma tabela também estão expostos os valores de solubilidade em água da série de amostras do material híbrido. A hidrossolubilidade das amostras diminui com o aumento da quantidade de componente inorgânico presente em cada amostra. Este tipo de comportamento é concordante com resultados já relatados para materiais híbridos contendo amônia quaternária como componente orgânico, onde a solubilidade destas

amostras foi atribuída à interação do tipo íon-dipolo entre água e a amônia quaternária<sup>2,49</sup>.

#### 5.4 Análise Termogravimétrica

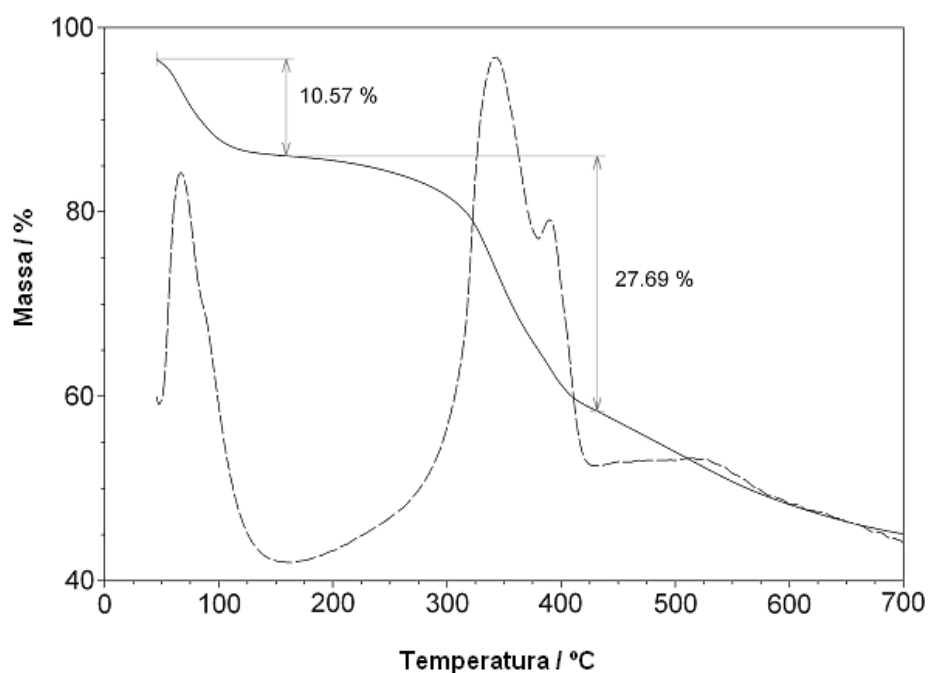
A sílica preparada pelo método sol-gel é um sólido amorfo e altamente poroso. A polimerização incompleta do sol de sílica produz uma distribuição aleatória de grupos silanóis na superfície, que são responsáveis pela adsorção de água. Nas curvas termogravimétricas mostradas na Figura 16 pode-se observar a saída dessa água adsorvida até a temperatura de 150°C. Após essa temperatura também há saída de água proveniente da desidroxilação da superfície<sup>38</sup>, por isso não há um patamar horizontal na curva.



**Figura 16:** Curvas termogravimétricas da série de amostras do material híbrido.



Na Figura 17 é apresentada a curva termogravimétrica da amostra S50, juntamente com sua derivada. Pode-se observar que grande inflexão da curva de dessorção de orgânicos ocorre acima de 300°C. Essa elevada estabilidade do componente orgânico é típica de materiais híbridos de classe II em que apresentam interface entre os componentes orgânico e inorgânico de natureza covalente<sup>50,51</sup>.



**Figura 17:** Termograma da amostra S50.

Na Tabela IV estão representados os valores de perda de massa em função da temperatura.

**Tabela IV:** Resultados da análise termogravimétrica das amostras.

Amostra	% de perda de massa/ 30 -150°C	% de perda de massa/ 150 - 430°C
S50	10,57	27,69
S57	5,53	18,29
S61	6,14	17,91
S64	6,66	15,03
S67	4,13	15,48
S75	20,14	9,53

Analisando a primeira perda de massa (30-150 °C) observou-se um comportamento diferente entre as amostras da série. As amostras S50, S57, S61, S64 e S67 apresentaram uma razão molar grupo orgânico/água próximo a 3, enquanto que a amostra S75 apresentou uma razão de 0,47. O valor da razão molar grupo orgânico/água próximo a 3 encontrado nas cinco primeiras amostras foi atribuído à água que está solvatando o grupamento iônico amoniopropil. Já o valor de 0,47 observado na amostra S75 sugere que além da água de solvatação do grupo carregado existe uma outra água, pois esta apresenta uma grande perda de massa até 150°C. Essa diferença de valores encontrados pode ser atribuída a presença de uma quantidade maior de sílica na amostra S75, que tem capacidade de adsorver água em sua superfície.

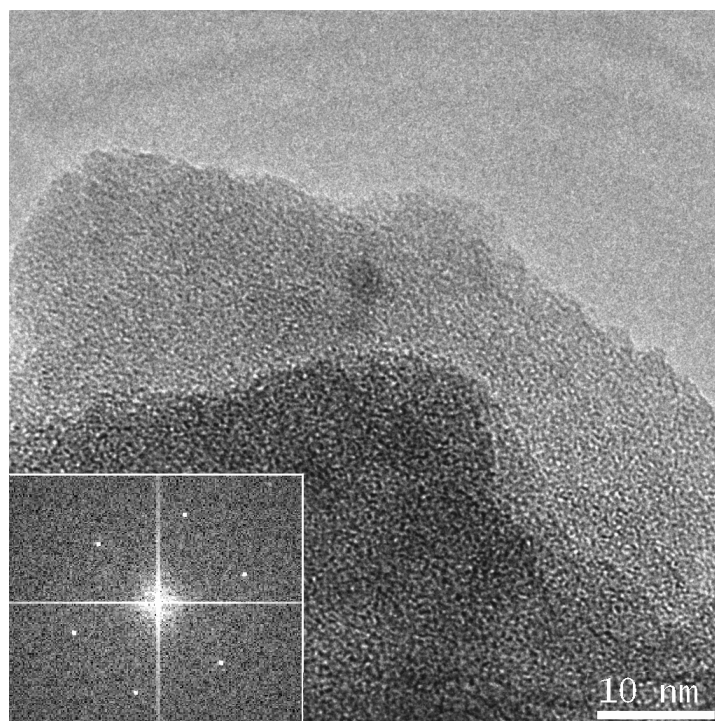
A perda de massa orgânica diminuiu com o aumento da quantidade de precursor inorgânico que foi adicionada durante a síntese do híbrido, isto é, da amostra S50 para a amostra S75. Este resultado está de acordo com os obtidos na análise elementar da série (Tabela III), onde constatou-se que foi obtido uma série de amostras com diferentes razões molares inorgânico/orgânico.

## **5.5 Medidas das Áreas Específicas**

Os valores de área específica para as cinco primeiras amostras, isto é da S50 até S67, foram inferiores a  $(60 \pm 10) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e para a amostra S75, a que apresenta uma maior quantidade de componente inorgânico, o valor de área foi de  $(550 \pm 25) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , mostrando isoterma do tipo I típica de material microporoso<sup>37,52,53</sup>. Essa microporosidade apresentada pode ser atribuída à presença do ácido clorídrico durante a síntese. Por ser microporosa, a amostra S75 possui uma alta área superficial em comparação com as demais, devido a formação de uma rede inorgânica. Isso justifica a quantidade de água adsorvida observada na análise termogravimétrica dessa amostra.

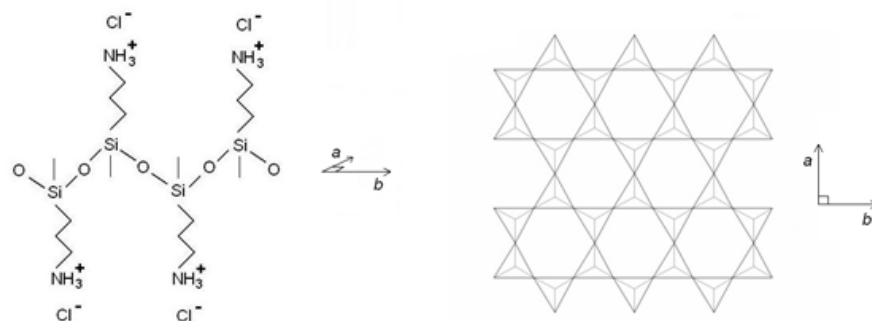
## **5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A Figura 18 mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra S75. É possível observar uma estrutura de camadas cuja difração eletrônica mostra cristalinidade. O padrão de cristalinidade foi observado por toda extensão da amostra.



**Figura 18:** Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra S75, mostrando a difração de elétrons.

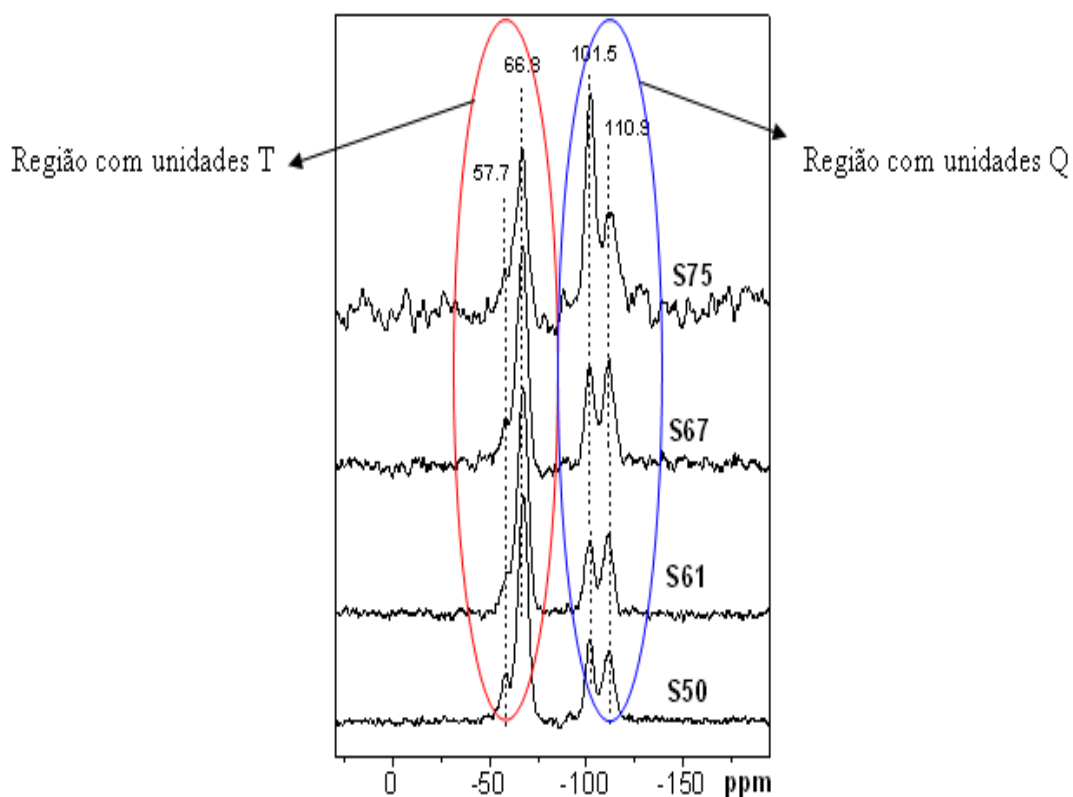
Esse padrão de cristalinidade já foi observado para o cloreto de amônio propil silsesquioxano bidimensional, quando preparado na presença de tensoativos e na ausência de precursor inorgânico, TEOS. Os autores deste trabalho, Yao, et. al., calcularam os parâmetros de retículo que foram compatíveis com estrutura de silicatos e propuseram que o silsesquioxano estaria organizado bidimensionalmente formando estruturas hexagonais semelhante às aquelas observadas em silicatos<sup>36</sup>. Essa proposição está representada na Figura 19.



**Figura 19:** Representação do arranjo bidimensional do cloreto de amoniopropil silsesquioxano<sup>36</sup>.

### 5.7 Análise de RMN de <sup>29</sup>Si

O espectro de RMN de <sup>29</sup>Si de algumas das amostras da série do híbrido estão mostradas na Figura 20. Existem duas regiões diferentes com picos intensos, a primeira região, que apresenta deslocamentos químicos entre -50 e -75 ppm é devido à unidades T e segunda região que apresenta deslocamento químico entre -85 e -120 ppm é devido a unidades Q. As unidades T são aquelas formadas por átomos de silício ligado a átomos de carbono de grupos orgânicos e unidades Q são aquelas nas quais os átomos de silício estão ligados a grupamentos silanóis e siloxanos<sup>54-56</sup>.



**Figura 20:** Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  das amostras do material híbrido.

Os picos e as designações para cada uma das formas das espécies T e Q <sup>31,54</sup> estão apresentados na Tabela V, e as quantidades de cada uma das formas T e Q, para as amostras do híbrido, estão apresentadas na Tabela VI. É notável que a área total dos picos da região T,  $T_{\text{total}}$ , diminui da amostra S50 para S75, e que ocorre um aumento da área total dos picos da região Q,  $Q_{\text{total}}$ , em concordância com os resultados obtidos nas análises elementar e termogravimétrica.

**Tabela V:** Atribuição das espécies T e Q na análise de RMN de  $^{29}\text{Si}$ .

Deslocamento químico/ ppm		Designação dos ligantes do Si
~ - 50	T <sup>1</sup>	C-Si*(OH) <sub>2</sub> (OSi)
- 57,7	T <sup>2</sup>	C-Si*(OH)(OSi) <sub>2</sub>
- 66,8	T <sup>3</sup>	C-Si*(OSi) <sub>3</sub>
~ - 91	Q <sup>2</sup>	(SiO) <sub>2</sub> Si*(OH) <sub>2</sub>
-101,5	Q <sup>3</sup>	(SiO) <sub>3</sub> Si*(OH)
-110,9	Q <sup>4</sup>	(SiO) <sub>4</sub> Si*

**Tabela VI:** Quantidades relativa das espécies T<sup>n</sup> e Q<sup>n</sup> obtidas na análise de RMN de  $^{29}\text{Si}$  das amostras do híbrido.

Amostra	T <sup>2</sup>	T <sup>3</sup>	Área do pico / %		T <sub>total</sub>	Q <sub>total</sub>
			Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>		
S50	14,6	85,4	51,2	48,8	63,1	36,9
S61	12,8	87,2	45,2	54,8	64,2	33,8
S67	12,5	87,5	46,1	53,9	59,4	40,6
S75	19,2	80,8	61,7	38,3	35,9	64,1

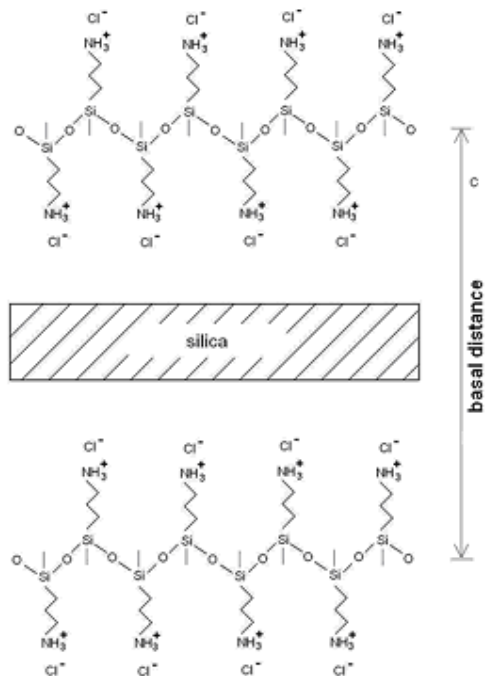
Analisando a região que apresenta as unidades T na Figura 20 e a abundância de valores indicadas na Tabela VI notou-se uma grande presença da forma T<sup>3</sup>, superior a 80% para todas as amostras. A forma T<sup>1</sup> não foi observada, indicando que o silsesquioxano encontra-se bastante reticulado. Quando se analisou a região com unidades Q, na mesma figura, verificou-se uma distribuição semelhante entre as formas Q<sup>3</sup> e Q<sup>4</sup>, exceto na amostra S75 que apresenta uma grande fração de Q<sup>3</sup>, o que indica a presença de uma grande quantidade de grupos silanóis nesta última amostra. Este resultado está de acordo com a alta área específica e valores de água adsorvidos para esta amostra. Não foram observadas espécies Q<sup>1</sup> e Q<sup>2</sup>, indicando que a sílica encontra-se bastante reticulada.

Considerando todos os resultados obtidos foi proposto um modelo de estrutura para as amostras da série do material híbrido obtido neste trabalho. De acordo com os dados, esse novo híbrido é formado por dois componentes distintos. O primeiro, formado por estruturas bidimensionais de APCI-silsesquioxano bastante reticulado e com um padrão de cristalinidade<sup>57</sup>. A proposta sugerida para este primeiro componente

está relacionada diretamente com os resultados encontrados no RMN  $^{29}\text{Si}$  e MET. O segundo componente seria a sílica formada durante o processo de gelificação. Esta sílica está localizada nos espaços interlamelares de cada amostra<sup>57</sup>, como mostra a Figura 21. Esta proposta está de acordo com os resultados encontrados para as distâncias basais, entre 2,7 e 5,4 nm, através dos dados obtidos nos difratogramas de raios X, além dos resultados obtidos nas análises BET e termogravimétrica.

A síntese de materiais híbridos com grupos orgânicos na forma pendente auto-organizados em camadas já é conhecida, vários já foram relatados<sup>30,33-35,44</sup>, entretanto em todos eles a distância basal está relacionada com o comprimento da cadeia orgânica apresentada pelo precursor orgânico ou de grupos direcionadores de estruturas, como tensoativos. Já no híbrido sintetizado neste trabalho as distâncias basais encontradas são muito maiores que o grupo amoniopropil. As grandes distâncias basais encontradas nessa série de amostras do híbrido podem ser interpretadas como sendo devidas à formação de sílica entre os espaços interlamelares.

A presença de componentes distintos, sílica e APCI-silsesquioxano, ao invés da formação de um material híbrido “tradicional” com dispersão molecular, pode ser explicada considerando que o silício da APCI-silsesquioxano sofreu condensação, na primeira etapa de síntese, formando um líquido viscoso. Além disso, a presença de grupos amonioalquil impede novas reações de condensação, evitando que o precursor inorgânico aproxime-se da camada de APCI-silsesquioxano. Este impedimento faz com que ocorra a formação de sílica, que não se liga covalentemente à camada de silsesquioxano. Esta sílica formada foi inserida nos espaços interlamelares durante o processo de aquecimento ocorrido na gelificação, mais provavelmente durante a fusão. Esta parte do processo de síntese é imprescindível para a obtenção do material organizado.



**Figura 21:** Ilustração do modelo proposto para o material híbrido<sup>57</sup>.

No modelo proposto para este material, a sílica foi formada na região interlamelar, e está relacionada com as camadas de APCI-silsesquioxano através de ligações de hidrogênio e van der Waals. A sílica localizada no espaço interlamelar é amorfa e pode apresentar variações na espessura e quantidade de água adsorvida. Então, não existe um padrão regular de empilhamento no eixo *c*, representado na Figura 21. É importante destacar que a sílica presente no espaço interlamelar apresenta porosidade, principalmente a amostra S75, que mostrou área específica de  $550\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Essa porosidade não está contemplada na ilustração da Figura 21. O modelo proposto na ilustração da Figura 21 é compatível com os resultados do RMN  $^{29}\text{Si}$ , que demonstram uma grande rede entrelaçada de APCI-silsesquioxano e sílica, representadas pelas espécies  $\text{T}^3$  e  $\text{Q}^4$ , respectivamente, e também pode explicar os picos largos encontrados nos resultados as análises de difração de raios X.



## 6. CONCLUSÕES

O objetivo do trabalho foi alcançado. O material híbrido nanoestruturado auto-organizado na forma pendente foi obtido. Ele apresentou-se na forma de monolito, indicio de que suas propriedades mecânicas foram melhoradas, facilitando sua manipulação e ampliando suas possibilidades de aplicação.

Este material mostrou-se constituído de dois componentes distintos: a) um silsesquioxano auto-organizado contendo grupo orgânico carregado; e b) sílica amorfa. Para se alcançar a auto-organização apresentada por este material híbrido é fundamental que sejam consideradas duas condições experimentais: i) a relação entre as quantidades de solvente e componente inorgânico utilizados na síntese; e ii) o processo de fusão. Sem estes requisitos não se observou auto-organização dos materiais.

O silsesquioxano apresenta-se bastante reticulado com padrão de cristalinidade compatível com arranjo hexagonal de silicatos, formando camadas bidimensionais, enquanto que a sílica amorfa está inserida no espaço interlamelar. Adicionalmente, esse novo material híbrido é estável termicamente até temperaturas superiores a 200°C. A solubilidade do material híbrido varia de acordo com a quantidade de componente inorgânico presente em cada amostra, quanto maior a porcentagem de sílica amorfa menor a solubilidade do material híbrido em água.

O motivo de classificar este material híbrido nanoestruturado como um novo tipo de material se deve ao fato dele apresentar a estrutura lamelar imposta pelo componente orgânico, o silsesquioxano. Ou seja, não do nosso conhecimento o relato anterior de material híbrido em que a distância basal tenha sido modificada pela quantidade de componente inorgânico. Adicionalmente, esse material apresenta outra característica peculiar. Apesar do silsesquioxano ser um híbrido de classe II, esse material também pode ser considerado um híbrido de classe I, onde os componentes sílica e o silsesquioxano, não apresentam interface covalente.

Nesse trabalho foi possível distribuir sílica porosa de forma bidimensional nos espaços interlamelares, produzidos pelo silsesquioxano. Considerando as características

adsorventes das sílicas, esse trabalho abre a perspectiva de inserção de espécies organizadas que possam ser adsorvidas na superfície dessa sílica.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Schubert, U.; Hüsing, N.; Lorenz, A.; *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 2010.
2. Arenas, L. T.; Aguirre, T. A. S.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; *Polymer*, **2003**, 44, 5521.
3. Li, J.; Shi, J.; Zhang, L.; Hua, Z.; Jiang, P.; Huang, W.; Wei, C.; *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, 111, 150.
4. Kim, J. H.; Ko, J. H.; Bae, B. S.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2007**, 41, 249.
5. Costa, T. M. H.; Hoffmann, H. S.; Benvenuti, E. V.; Stefani, V.; Gallas, M. R.; *Opt. Mater.*, **2005**, 27, 1819.
6. Brinker, C. J.; G. Scherer, W.; *Sol-Gel Science*, Academic Press, Londres, **1990**.
7. Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulinelli, S. H.; *Quím. Nova*, **1995**, 18, 171.
8. Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1420.
9. Airoidi, C.; Farias, R. F.; *Quím. Nova*, **2004**, 27, 84.
10. Cervau, G.; Corriu, R. J. P.; Framery, E.; *Polyedron*, **2000**, 19, 307.
11. Wight, A. P.; Davis, M. E.; *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3589.
12. Lu, Z.; Lindner, E.; Mayer, H. A.; *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3543.
13. Pavan, F. A.; Lima, I. S.; Benvenuti, E. V.; Gushikem, Y.; Airoidi, C.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 275, 386.
14. Peng, F.; Lu, L.; Sun, H.; Wang, Y.; Liu, J.; Jaing, Z.; *Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 2206.
15. Fonseca, L. S.; Silveira, R. P.; Debonni, A. M.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; Guterres, S. S.; Pohlmann, A. R.; *Int. J. Pharm.*, **2008**, 358, 292.
16. Arenas, L. T.; Dias, S. L. P.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Lucho, A. M. S.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 297, 244.
17. Levy, D.; Esquivias, L.; *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 120.
18. Pathak, S. S.; Khanna, A. S.; Sinha, T. J. M.; *Corros. Rev.*, **2006**, 24, 281.
19. Tamborim, S. M. D.; Azambuja, S.; Arenas, L. T.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Organ. Coating*, **2009**, submetido a publicação.
20. Gushikem, Y.; Benvenuti, E. V.; Kholin, Y. V.; *Pure Appl. Chem.*, **2008**, 80, 1593.

21. Kickelbick, G.; *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 48, 23.
22. Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Framery, E.; *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3373.
23. Alemán, J.; Chadwick, A. V.; He, J.; Hess, M.; Horie, K.; Jones, R. G.; Kratochvíl, P.; Meisel, I.; Mita, I.; Moad, G.; Penczek, S.; Stepto, R. F. T.; *Pure Appl. Chem.*, **2007**, 7, 1081.
24. Park, E. S.; Ro, H. W.; Nguyen, C. V.; Jaffe, R. L.; Yoon, D. Y.; *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 1548.
25. Iacono, S. T.; Vij, A.; Grabow, W.; Smith, D. W.; Mabry, J. M.; *Chem. Commun.*, **2007**, 4992.
26. Phillips, S. H.; Haddad, T. S.; Tomczak, S. J.; *Curr Op. Solid State Mater. Sci.*, **2004**, 8, 21.
27. Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T.; *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1409.
28. Muramatsu, H.; Corriu, R. J. P.; Boury, B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 854.
29. Moreau, J. J. E.; B. Pichon, P.; Bied, C.; Man, M. W. C.; *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3929.
30. Alauzun, J.; A.; Mehdi, Mouawia, R.; Reyé, C.; Corriu, R. J. P.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2008**, 46, 383.
31. Arenas, L. T.; Pinheiro, A. C.; Ferreira, J. D.; Livotto, P. R.; Pereira, V. P.; Gallas, M. R.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 318, 96.
32. Kaneko, Y.; Iyi, N.; Matsumoto, T.; Fujii, K.; Kurashima, K.; Fujita, T.; *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 2058.
33. Kaneko, Y.; Iyi, N.; Kurashima, K.; Matsumoto, T.; Fujita, T.; Kitamura, K.; *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3417.
34. Chen, J.; Yao, K.; Shanguan, W.; Yuan, J.; *Langmuir.*, **2009**, 25, 5993.
35. Fujimoto, Y.; Shimojima, A.; Kuruda, K.; *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4768.
36. Yao, K.; Imai, Y.; Shi, Liyi; Dong, A.; Adachi, Y.; Nishikubo, K.; Aabe, E.; Tateyama, H.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 285, 259.
37. Alfaya, S. A; Kobota, T. L.; *Quím. Nova.* **2002**, 25, 835.
38. Costa, T. M. H.; Moro, C. C.; Benvenutti, E. V.; Materiais híbridos nanoestruturados obtidos pelo método sol-gel. In.: Pohlmann, A. R.; Petler, C. O.; Balzaretto, N. M.; Guterres, S. S. (ORG.). *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia.*, UFRGS Editora, Porto Alegre, **2008**, p. 203-216.

39. José, N. M.; Prado, L. A. S. A.; *Quim. Nova.*, **2005**, 28, 288.
40. Esteves, A. C. C.; Barros-Tommons, A.; Trindade, T.; *Quím. Nova.*, **2004**, 27, 789.
41. Jones, R. G.; *Pure Appl. Chem.*, **2007**, 79, 1801.
42. Shea, K. J.; Loy, D. A.; *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3306.
43. Benvenuti, E.V.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Gallas. M.R.; *Quím. Nova*, **2009**, no prelo.
44. Yao, K.; Fu, Y.; Shi, L.; Wan, W.; You, X.; Yu, F.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, 315, 400.
45. Yu, F. T.; Yao, K.; Shi, L. Y.; Wang, H. Z.; Fu, Y.; You, X. Q.; *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 335.
46. Farias, R. F.; Airoidi, C.; *Quím. Nova.*, **2000**, 23, 88.
47. D. Kumar, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, M. Grün and K. K. Unger.; *Colloids and Surfaces A.*, **2001**, 187, 109.
48. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
49. Arenas, L. T.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Moro, C. C.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2003**, 28, 51.
50. Pavan, F. A.; Gobbi, S. A.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Thermal. Anal. Calorim.*, **2002**, 68, 199.
51. Foschiera, J. L.; Pizzolato, T. M.; Benvenuti, E. V.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2001**, 12, 159.
52. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T.; *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603.
53. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, Londres, **1982**, Cap. 3 e 4.
54. Sassi, Z.; Bureau, J. C.; Bakkali, A.; *Vibrat. Spectrosc.*, 2002, 28, 299.
55. Oviatt, H. W.; Shea, K. J.; Small, J. H.; *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 943.
56. Dabrowski, A.; Barczak, M.; Stolyarchuk, N. V.; Melnyk, I. V.; Zub, Y. L.; *Adsorption*, **2005**, 11, 501.
57. Trindade, C. M. da; Stoll, G. C.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2009**, 20, 737.