

MATERIAIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL

Edilson V. Benvenutti*, Celso C. Moro e Tania M. H. Costa

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CP 15003, 91501-970 Porto Alegre - RS, Brasil

Marcia R. Gallas

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CP 15015, 91501-970 Porto Alegre - RS, Brasil

Recebido em 16/12/08; aceito em 16/3/09; publicado na web em 17/9/09

SILICA BASED HYBRID MATERIALS OBTAINED BY THE SOL-GEL METHOD. This review deals with silica based hybrid materials obtained by the sol-gel method. It involves concepts, classifications and important definitions regarding the sol-gel method that allows obtaining materials with organic and inorganic components dispersed in a molecular or nanometric level. We discuss the properties and characteristics of hybrid materials related to experimental synthesis conditions. We devote a special attention to the nanostructured materials, where the self-organization is imposed by the organic component. Finally, we present some important applications of these materials based on their specific properties.

Keywords: organic-inorganic materials; silsesquioxanes; silica based hybrid xerogels.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da ciência dos materiais trouxe importantes contribuições no avanço da tecnologia. A busca constante por novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas para aplicações inovadoras e o aperfeiçoamento de materiais já existentes é um desafio e um dos motivos da evolução técnica e científica atual.¹⁻⁸ Nesse contexto, encontra-se a possibilidade de combinar no nível molecular ou nanométrico os componentes orgânico e inorgânico, resultando em novos materiais conhecidos como híbridos organo-inorgânicos.⁹ Esses materiais híbridos, além de oferecerem a oportunidade de combinar de forma sinérgica as propriedades físico-químicas inerentes de seus constituintes, permitem obter novas propriedades, resultantes da combinação de seus componentes, devido ao tamanho reduzido dos domínios que os compõem.¹⁰⁻¹³ Para alcançar esse nível tão reduzido de dispersão, pode-se utilizar o método sol-gel de síntese, que envolve a formação de uma rede polimérica inorgânica por reações de gelificação a baixas temperaturas. As reações resultam na transição de um líquido para um sólido, sendo que os reagentes precursores dos componentes, orgânico e inorgânico, que são geralmente alcóxidos de silício ou de metais como alumínio, titânio, zircônio, se encontram inicialmente dissolvidos nesse líquido. No decorrer do processo, as reações de gelificação levam à formação de um estado sol, que se caracteriza por apresentar oligômeros que formarão cadeias de dimensões coloidais e partículas primárias dispersas. A evolução desse processo forma o estado gel que apresenta conectividade entre as unidades de dimensões coloidais, formando uma rede tridimensional, entrelaçada macroscopicamente observável.¹⁴

Além da possibilidade de obter os componentes orgânico e inorgânico altamente dispersos, o método sol-gel de síntese apresenta outras características interessantes, tais como: i) as reações de gelificação são processadas a baixas temperaturas, o que permite inserir à matriz sólida biomoléculas como enzimas, proteínas e anticorpos, de difícil incorporação por outros métodos que utilizem temperaturas mais elevadas;¹⁵⁻¹⁷ ii) possibilidade de obter materiais sob diferentes configurações como fibras, corpos cerâmicos, monolitos, filmes, membranas e pós.¹⁸

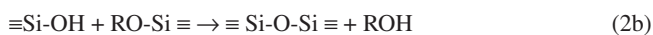
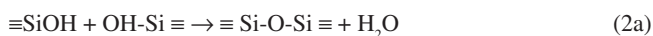
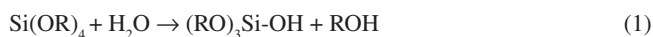
Já como desvantagens do processo sol-gel podem-se destacar: i) o alto custo de alguns precursores; ii) o número limitado de precursores disponíveis comercialmente; iii) longos tempos de processamento; iv)

a reprodutibilidade nas propriedades finais dos materiais só é alcançada com um controle minucioso das condições experimentais de síntese.¹⁹

Os híbridos que apresentam como componente inorgânico a sílica, também chamados de híbridos à base de sílica, são os mais importantes, estudados e aplicados tecnologicamente. Para esses híbridos tem-se um maior controle dos processos químicos envolvidos durante as reações de gelificação. Essa característica decorre do fato de que os precursores alcóxidos de silício apresentam cinética lenta nas reações de gelificação.¹⁴ Assim, é possível interferir no sistema de forma a arquitetar as propriedades finais dos materiais como, por exemplo, tamanho e forma de partículas, volume e distribuição de tamanho de poros, área superficial específica. Adicionalmente, quando comparado a outros metais como titânio, zircônio ou alumínio, o silício apresenta menor reatividade em relação a grupos quelantes presentes no sistema e em processos de oxidação redução que poderiam levar à formação de subprodutos. Devido a essas características, os materiais híbridos à base de sílica têm apresentado possibilidade de aplicações tecnológicas como catalisadores,^{20,21} materiais adsorventes para processos de separação,²²⁻²⁵ carreadores de fármacos,^{26,27} sensores eletroquímicos,²⁸⁻³⁰ dispositivos ópticos^{15,31-33} e revestimentos protetores.^{34,35}

MÉTODO SOL-GEL DE SÍNTESE

Para o método sol-gel, as principais reações de gelificação são^{14,36,37} 1) hidrólise e 2) condensação, que estão representadas nas Equações 1, 2a e 2b, para precursores do tipo ortossilicato de tetra-alquila:



Sendo as reações de gelificação de alcóxidos de silício bastante lentas, comumente são adicionados catalisadores que geralmente são classificados em dois tipos: ácidos e básicos.^{38,39} Na gelificação em meio ácido de Bronsted, como reações principais, ocorre o ataque do ácido ao oxigênio ligado ao silício, Si – OH ou Si – OR, propiciando sua saída e, conseqüentemente, facilitando o ataque nucleofílico ao silício, de grupos H₂O no caso de hidrólise ou Si – OH para condensação.

*e-mail: benvenutti@iq.ufrgs.br

Considerando que as variações de basicidade do oxigênio e de acidez do silício seguem a ordem representada na Figura 1, o ataque ácido se dará preferencialmente ao oxigênio do alcóxido, que é mais abundante nas extremidades dos oligômeros. Portanto, a gelificação em meio ácido resultará em cadeias que se unem para formar géis poliméricos, representados na Figura 2a, que após a secagem dão origem a uma matriz compacta com baixo volume de poros e cujo tamanho é, geralmente, menor que 2 nm de diâmetro, chamados microporos.⁴⁰⁻⁴² A imagem de microscopia eletrônica de varredura, Figura 2a, foi obtida de um híbrido à base de sílica, sintetizado em presença de catalisador ácido. Pode-se observar que nesse nível de ampliação a amostra apresenta-se compacta.

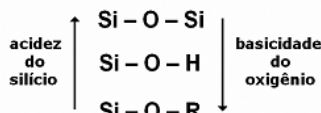


Figura 1. Variação de acidez do silício e basicidade do oxigênio

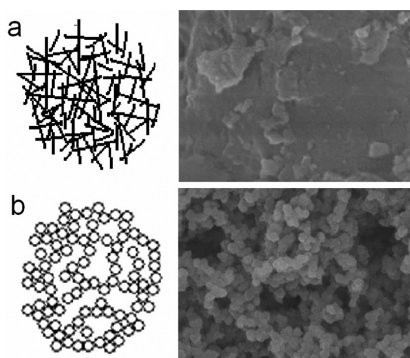


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de híbridos à base de sílica, sintetizados em nosso laboratório, obtidas com ampliação de 60.000 vezes: a) sintetizado em meio ácido; b) sintetizado em meio básico

Entretanto, se a reação de gelificação for realizada em meio básico, que se caracteriza inicialmente pelo ataque nucleofílico ao silício, por HO⁻ para hidrólise ou Si-O⁻ no caso de condensação, o ataque dar-se-á no silício mais ácido que é o mais reticulado. Nesse caso, o gel tende a crescer mais esfericamente, formando partículas primárias esféricas. A imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, Figura 2b, mostra um híbrido à base de sílica, sintetizado em presença de catalisador básico. Pode-se claramente observar que o híbrido é constituído de partículas primárias esféricas. O gel resultante da interconexão das partículas primárias é chamado de gel coloidal que, após a secagem, resultará em matriz com maior porosidade que o gel polimérico, com largas frações de poros entre 2 e 50 nm de diâmetro, chamados mesoporos.^{13,40-42}

Outro catalisador bastante empregado é o ânion fluoreto, que pode ser utilizado tanto em meio ácido ou básico e tem se mostrado como o catalisador mais eficiente para o processo de gelificação de híbridos à base de sílica. Apesar do mecanismo de sua ação não ser completamente compreendido, há um consenso que o fluoreto, por ser um ânion muito pequeno e difundir facilmente no sistema, inicia o processo, através de um ataque nucleofílico ao silício, coordenando-se a ele e promovendo as reações subsequentes. O fluoreto é comumente usado na forma de HF, pois foi observado que na forma salina, como NaF, o cátion metálico interage eletrostaticamente com os grupos alcóxidos, inibindo o processo de policondensação.⁴³ São raros os estudos sistemáticos sobre a influência do ânion fluoreto nas caracte-

terísticas finais dos materiais híbridos. Foi relatado que o aumento na razão molar fluoreto/ortossilicato de tetraetila, adicionados na síntese, na faixa de valores entre 0,02 e 0,20 resulta em materiais com maior volume de poros, menor tamanho de partículas e maior área superficial, com alto teor orgânico incorporado.⁴⁴

Os materiais híbridos sintetizados usando-se catálise ácida, que geralmente apresentam estrutura microporosa, quando submetidos à análise textural por adsorção/dessorção de nitrogênio, à temperatura de 77 K, mostram uma isoterma que, de acordo com Brunauer,^{41,45} está classificada como Tipo I. Nesse tipo de sólido, a isoterma de adsorção apresenta o perfil semelhante ao descrito pela Figura 3 onde se observa grande volume de gás adsorvido em baixos valores de P/P₀. Como os microporos são rapidamente preenchidos pelo gás em baixas pressões relativas, a isoterma atinge um patamar de saturação. Entretanto, os materiais híbridos sintetizados usando-se catálise básica geralmente são mesoporos, ou seja, apresentam poros com diâmetros na faixa de 2 a 50 nm, sendo que o preenchimento dos seus poros se dá em pressões mais elevadas, conforme representado na Figura 4. Adicionalmente, esses materiais geralmente apresentam histerese na curva de dessorção, que não é observada em materiais microporosos. A teoria da condensação capilar nos fornece uma explicação satisfatória do fenômeno da histerese de adsorção. Esse fenômeno ocorre quando a isoterma de dessorção não coincide com a isoterma de adsorção e se manifesta em valores de P/P₀ maiores que 0,3. Uma explicação possível para esse fenômeno é dada em termos de histerese do ângulo de contato. Na adsorção, quando o líquido avança sobre uma superfície seca, o ângulo de contato é geralmente maior do que na dessorção, quando o líquido retrocede de uma superfície úmida. Pela Equação de Kelvin (3) conclui-se que a pressão abaixo da qual um líquido evapora de um determinado capilar será, nessas circunstâncias, menor do que a pressão requerida para a condensação capilar.⁴⁶

$$RT \ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V_m \cos\theta}{r} \quad (3)$$

onde: γ = tensão superficial do líquido; V_m = volume molar do líquido; r = raio do poro; θ = ângulo de contato entre o líquido e a parede.

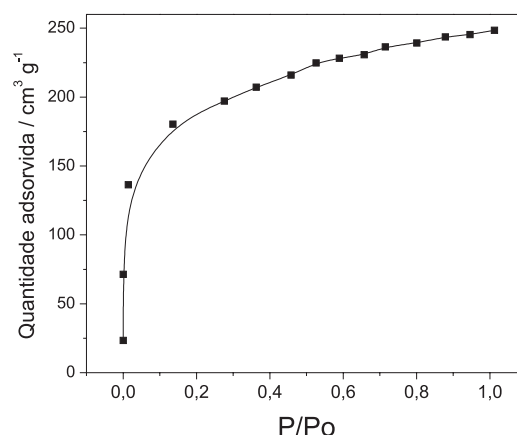


Figura 3. Isotherma de adsorção de N₂, de material híbrido à base de sílica, microporoso, sintetizado em nosso laboratório, pelo método sol-gel usando-se meio ácido

Outra teoria da histerese de adsorção considera a presença de dois tipos de poros, cada qual com uma distribuição de tamanhos. Os poros do primeiro tipo se apresentam na forma de V, enchendo-se e esvaziando-se reversivelmente. O segundo tipo apresenta um orifício de entrada estreito e um interior relativamente volumoso. Esses poros

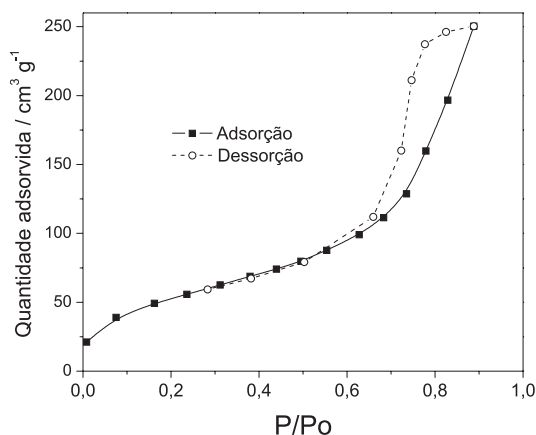


Figura 4. Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 de material híbrido mesoporoso à base de sílica, sintetizado em nosso laboratório, pelo método sol-gel, usando-se meio básico

com uma forma de garrafa podem encher-se completamente quando é atingido um valor de P/P_o correspondente ao interior relativamente amplo do poro; mas uma vez preenchidos, esses poros retêm o líquido até um valor de P/P_o se reduzir a um valor abaixo do correspondente à entrada estreita do poro.⁴⁶

Além do pH e do tipo de catalisador utilizados outros parâmetros experimentais de síntese também influenciam significativamente nas características finais dos materiais híbridos, sendo um desses parâmetros a temperatura de gelificação, para o qual não são encontrados muitos trabalhos. A temperatura de gelificação mostrou-se inversamente proporcional ao tempo de gelificação para o híbrido contendo o grupo 1,4-diaminofenil para as temperaturas estudadas entre 5 e 70 °C.⁴⁷ O conteúdo orgânico e a morfologia também foram influenciados pela temperatura de gelificação. Para as amostras gelificadas a 50 e 70 °C houve uma redução na área superficial específica, sendo esse efeito mais pronunciado para as amostras com maior teor orgânico. Essas amostras apresentaram-se termicamente estáveis e mostraram uma fração de matéria orgânica aprisionada em poros fechados. Por outro lado, as amostras gelificadas a 5 °C apresentaram um grau de policondensação menor, visto que foi observado que a matéria orgânica é gradualmente dessorvida quando a amostra é aquecida sob vácuo, em temperaturas inferiores a 300 °C, possivelmente devido a uma alta fração de oligômeros formados.⁴⁸ A maior estabilidade térmica e o maior grau de recobrimento da superfície foram obtidos para as amostras gelificadas a 25 °C. Nessa mesma temperatura, também foram obtidos nanocompósitos de sílica com vários polímeros, com propriedades mecânicas e ópticas otimizadas.⁴⁹ Também foi observado que a gelificação na temperatura de 20 °C produziu materiais com maiores valores de área superficial específica,⁵⁰ sendo que o efeito é mais pronunciado em presença de ácido acético.⁵¹

Outro importante parâmetro de síntese é a razão entre a quantidade de precursores orgânico e inorgânico adicionados na síntese. O aumento dessa razão produz uma elevação no teor de orgânico no material final até alcançar uma saturação, influenciando suas características morfológicas e texturais. Híbridos com menor teor orgânico apresentam maior porosidade, maior área superficial específica⁵²⁻⁵⁶ e maior estabilidade térmica do componente orgânico.⁵⁷

O efeito da razão molar água/ortossilicato de tetraetila também foi estudado, no caso do híbrido contendo o grupo aminonaftaleno. Foi observado que a elevação na relação água/ortossilicato de tetraetila, produz um aumento na porosidade do híbrido, atingindo os maiores valores entre 4 e 6. Entretanto, para razões molares água/ortossilicato de tetraetila acima de 6, um efeito inverso foi observado.⁵⁸ Resultados

similares foram igualmente relatados para sílica pura.⁵⁹ Também foi observado que um aumento da razão água/ortossilicato de tetraetila produz um aumento no tamanho de partículas coloidais de filmes híbridos como também na sua espessura.⁶⁰

Tipos de materiais híbridos

O processo de gelificação, representado nas Equações 1 e 2, refere-se à formação de sílica pura, onde se utiliza apenas o precursor do componente inorgânico, do tipo ortossilicato de tetra-alkila. Na preparação de materiais híbridos à base de sílica o processo, apesar de semelhante, envolve a adição de novos constituintes que aumentam a complexidade do sistema, ou seja, também são adicionados precursores moleculares do componente orgânico. Nesse caso, dois tipos de procedimentos podem ser utilizados: a) o primeiro, envolve a adição de precursores moleculares orgânicos não polimerizáveis, que são solúveis ao meio no qual se obtém sílica pura (Equações 1 e 2), mas que não participam diretamente das reações de gelificação.³⁷ O híbrido resultante apresenta o componente orgânico, representado pelos círculos escuros da Figura 5a, adsorvido à rede inorgânica por forças intermoleculares do tipo van der Waals ou ligações de hidrogênio. Uma contribuição adicional para a adesão do componente orgânico pode ainda ser alcançada com a sua oclusão em poros fechados da rede da sílica, conforme também representado na Figura 5a. Esses materiais são também chamados de híbridos de classe I; b) o segundo processo utiliza, como precursores do componente orgânico, organossilanos polimerizáveis que apresentam grupo orgânico ligado diretamente ao silício, em ligação Si - C não hidrolisável como, por exemplo:^{37,61} $(RO)_3 - Si - R'$, $(RO)_2 - Si - R'_2$, $RO - Si - R'_3$, onde R é geralmente etil ou metil e R' um grupo orgânico alifático ou aromático que pode conter diferentes grupos funcionais de interesse para serem incorporados através de ligação química à estrutura do híbrido, conforme representado na Figura 5b. Esses materiais, também conhecidos como híbridos de classe II, mostram uma maior estabilidade térmica do componente orgânico quando comparados aos híbridos de classe I.^{48,57,62}

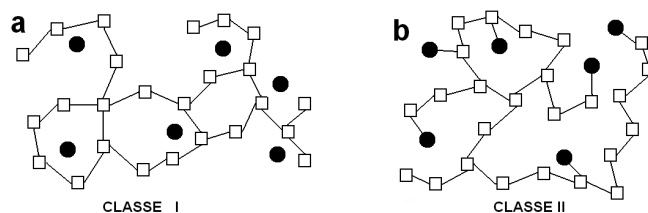


Figura 5. Representação de classes de materiais híbridos

Pode-se ainda subdividir os híbridos de classe II em dois tipos distintos: i) aqueles formados a partir de precursores do componente orgânico que apresentem apenas um ponto de polimerização, que resultarão em um híbrido com o componente orgânico preso à matriz inorgânica na forma pendente, conforme representado na Figura 6a, onde R representa o grupo orgânico; ii) híbridos formados a partir de precursores do componente orgânico que contenham dois ou mais pontos de polimerização. Nesse caso, o híbrido resultante apresenta o componente orgânico preso à rede inorgânica formando pontes, conforme representado na Figura 6b.

Silsesquioxanos

Se no processo de gelificação não for adicionado precursor do componente inorgânico, um ortossilicato de tetra-alkila, mas somente organossilanos como precursores do componente orgânico, tendo esses, três grupos alcóxidos ligados ao silício, resultará em um material híbrido com alto conteúdo orgânico. Esses materiais

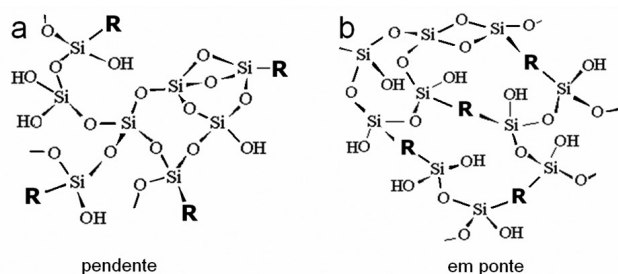


Figura 6. Representação de tipos de híbridos de classe II

são conhecidos como silsesquioxanos, sendo que o grupo orgânico do organossilano pode estar ligado tanto na forma pendente ao silício como também formando ponte entre dois ou mais átomos de silício. A fórmula mínima dos silsesquioxanos, obtidos a partir dos precursores moleculares mais comuns, está representada na Figura 7, considerando-se uma reticulação completa, nesse caso também são chamados de polisilsesquioxanos. Pode-se observar que os silsesquioxanos do tipo pendente apresentam um grupo orgânico para cada átomo de silício, enquanto que para os silsesquioxanos do tipo ponte essa relação é menor que 1 e será tanto menor quanto maior o número de átomos de silício ligados ao grupo orgânico.

| Precursor utilizado | Fórmula mínima do híbrido |
|---------------------|-----------------------------------|
| | $\text{RSiO}_{1,5}$ |
| | $\text{R}_{0,5}\text{SiO}_{1,5}$ |
| | $\text{R}_{0,33}\text{SiO}_{1,5}$ |
| | $\text{R}_{0,25}\text{SiO}_{1,5}$ |

Figura 7. Fórmula mínima de silsesquioxanos formados considerando reticulação completa

Porém, os silsesquioxanos são estruturas oligoméricas, que nem sempre estarão completamente reticulados. O grau de reticulação dependerá do tamanho da cadeia orgânica do grupo R dos precursores representados na Figura 7, como também da flexibilidade dessa cadeia e de seus efeitos eletrônicos.⁶³ Se for considerada uma reticulação completa, o valor encontrado na literatura, para a proporção oxigênio/silício é 1,5^{64,65} (Figura 7), entretanto esse valor poderá aumentar na medida em que a reticulação não for completa e grupos siloxanos sejam substituídos por grupos silanóis. Na Figura 8 estão representadas algumas dessas situações.

Dessa forma, propõe-se que seja aplicada uma equação para especificar a fórmula mínima de silsesquioxanos.

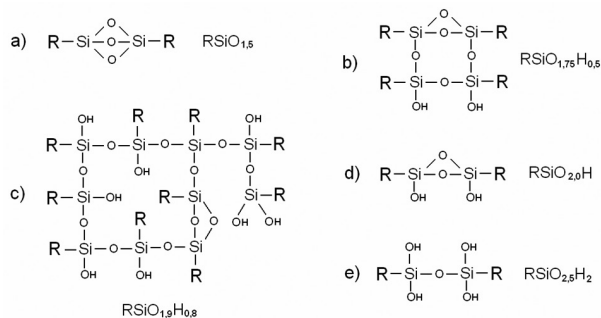


Figura 8. Representação de oligômeros silsesquioxanos com diferentes taxas de reticulação

$$\text{RSiO}_{1,5+n}\text{H}_{2n} \quad (4)$$

onde n está inversamente relacionado com o grau de reticulação. Essa equação é válida para oligômeros de diferentes massas molares. Essa proposição é interessante, pois permite estimar a partir de uma análise elemental de hidrogênio, o nível de reticulação do silsesquioxanos.

É importante salientar que a atenção dedicada à taxa de reticulação dos silsesquioxanos deve-se ao fato de serem espécies oligoméricas, onde a fração de silanóis pode alterar significativamente sua fórmula mínima. No caso de sílica pura, a taxa de reticulação é desprezada, pois a proporção de silanóis é muito menor que a fração de siloxanos do corpo da amostra, por isso, para sílica, a fórmula mínima é SiO_2 .

As estruturas para silsesquioxanos que têm sido relacionadas na literatura são estruturas: i) aleatória, onde os oligômeros não mostram arranjos ordenados (Figura 9a); ii) bidimensional, que podem ter arranjo em camadas^{66,67} ou na forma de escada;^{68,69} (Figura 9b); iii) tridimensionais, conhecidos por POSS *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*⁶⁸⁻⁷⁰ (Figura 9c). Na Figura 9 estão representadas essas estruturas. Os silsesquioxanos são utilizados em várias áreas científicas e tecnológicas, sendo que aqueles que apresentam arranjos bidimensionais têm sido aplicados principalmente como revestimentos protetores.^{65,71} Já os silsesquioxanos do tipo POSS têm sido usados principalmente na preparação de novos nanocompósitos com vários polímeros termoplásticos e termofixos que possuem uma grande variedade de aplicações.⁶⁵ A adição dos POSS melhora as propriedades mecânicas dos polímeros,⁶⁹ inclusive com aplicações em resinas dentárias.⁷²

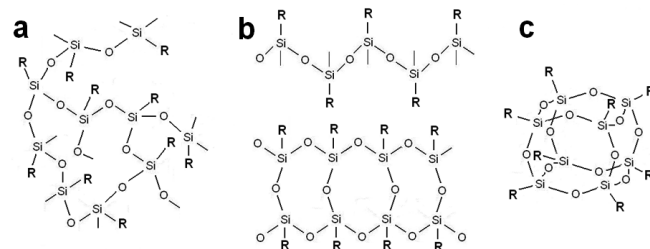


Figura 9. Estruturas de silsesquioxanos: a) aleatória; b) ordenação bidimensional; c) ordenação tridimensional do tipo POSS

Materiais híbridos auto-organizados

Além dos silsesquioxanos, materiais híbridos do tipo ponte, contendo maior carga inorgânica também podem apresentar estruturas organizadas.⁷³ Esses híbridos podem apresentar características adicionais, se comparados com os do tipo pendente como, por exemplo, uma maior possibilidade de controle das suas propriedades físico-químicas a partir das características estruturais dos grupos que formam ponte. Já foi observado que o tamanho da cadeia orgânica

em ponte está diretamente relacionado com o tamanho dos poros dos materiais.^{63,74,75} Também tem sido demonstrada a possibilidade de obtenção de híbridos com estruturas em camadas usando-se bifenileno como grupo orgânico em ponte, nesse caso a rigidez estrutural do bifenileno exerce a função espaçadora, gerando uma estrutura lamelar.⁷⁶ Além disso, alguns híbridos do tipo ponte quando submetidos à luz polarizada cruzada, apresentaram birefringência.⁷⁷⁻⁷⁹ Esse fenômeno ocorre quando a velocidade da luz que atravessa a amostra não é a mesma em todas as direções. Essa anisotropia óptica, apesar de ser uma manifestação em escala micrométrica, é um indicativo de organização nanoestrutural, conforme ilustrado na Figura 10. Esses materiais são conhecidos por híbridos auto-organizados sendo que sua organização decorre da rigidez e da geometria do grupo orgânico.^{64,78}

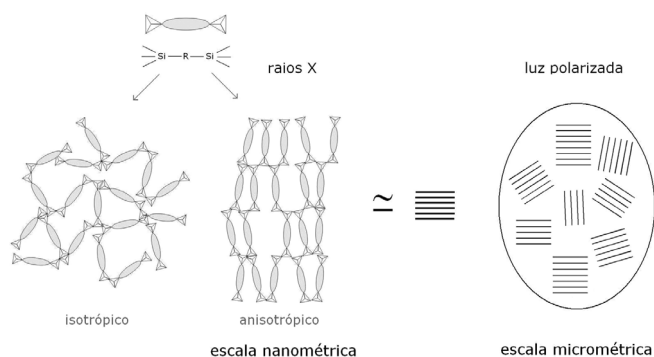


Figura 10. Representação de arranjo estrutural anisotrópico de híbridos do tipo ponte

Mais recentemente, foi demonstrado que silsesquioxanos e híbridos à base de sílica contendo grupos orgânicos carregados positivamente também podem apresentar essa propriedade de auto-organização.⁸⁰⁻⁸⁴ Esses materiais apresentam apreciável solubilidade em solventes com elevada constante dielétrica, como água e etanol, conseqüentemente, podem ser facilmente depositados sobre outras matrizes inorgânicas,⁸⁵⁻⁸⁸ ou mesmo utilizados como precursores moleculares para síntese de híbridos contendo teor inorgânico mais elevado.^{29,89,90} Adicionalmente, pelo fato desses silsesquioxanos ou híbridos carregados possuírem um contra-íon em sua estrutura, tornam-se potencialmente importantes em diversas áreas, tais como trocadores iônicos,⁹¹⁻⁹⁵ na separação e adsorção química e no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.^{74,89,96-98} Já foram desenvolvidos filmes,⁹⁹ membranas,¹⁰⁰ partículas¹⁰¹ e monólitos⁹⁶ de silsesquioxanos e híbridos catiônicos com grupo amônio quaternário. Nesses materiais, o grupo orgânico contendo o sal de amônio caracteriza-se por possuir estabilidade térmica e elevada capacidade de troca aniônica.²⁹

Também foi relatado que materiais híbridos com estruturas de poros com organização em nível nanométrico ou sub-micrométrico podem ser obtidos usando-se agentes direcionadores de estruturas.¹⁰²⁻¹⁰⁴ Por outro lado, sílicas puras contendo estruturas de poros altamente ordenadas já são bastante conhecidas e aplicadas. Esses materiais são conhecidos por MCMs (*Mesoporous Crystalline Materials*)¹⁰⁵⁻¹⁰⁹ e são obtidos em sistemas híbridos, usando-se agentes direcionadores de estrutura, como agentes tensoativos, que são posteriormente extraídos.

Exemplos de aplicações de materiais híbridos

Os materiais híbridos podem ter aplicações muito abrangentes em várias áreas da ciência, conseqüentemente são abordados neste texto apenas alguns exemplos importantes, além das aplicações já mencionadas para silsesquioxanos e híbridos auto-organizados.

Os materiais híbridos de classe II, devido ao fato de poderem ser sintetizados com diferentes propriedades texturais e morfológicas, tais como tamanho de partículas, área superficial específica, tamanho e volume de poros, podem ser utilizados como materiais adsorventes.¹¹⁰⁻¹¹² Adicionalmente, é possível inserir nesses materiais grupos orgânicos quelantes, com sítios específicos, que possibilitam a adsorção de metais. Já foram desenvolvidos materiais adsorventes de metais pesados de interesse ambiental, tanto em meio aquoso^{22,113-119} como também em meio etanólico,^{120,121} sendo que alguns apresentaram seletividade a cátions específicos como Cu(II) e Hg(II).¹²²⁻¹²⁴

Além de adsorventes de metais, os materiais híbridos de classe II também têm sido usados na adsorção de compostos orgânicos de interesse ambiental.¹²⁵⁻¹²⁷ Também foi relatado o seu uso em processos de SPME, microextração em fase sólida.^{24,25,128-131}

Pelo fato de materiais híbridos à base de sílica serem sintetizados em condições brandas de temperatura e, também, por apresentarem biocompatibilidade,¹³² podem ser aplicados no planejamento de sistemas carreadores de fármacos.¹³³ Quando o componente orgânico é o fármaco, inserido durante o processo de síntese à matriz de sílica,^{134,135} tem-se um híbrido de classe I. Nesse caso o fármaco permanece homogêneo distribuído nos poros da matriz sílica que atua como carreadora. Também já foi relatado o uso de híbrido de classe II atuando como carreador.^{26,27,136}

Materiais híbridos de classe II também têm sido muito aplicados em catálise heterogênea, agindo como catalisadores,¹³⁷ ou como suporte para heterogeneização de catalisadores homogêneos, como complexos metálicos^{20,21,138-142} ou nanopartículas metálicas.^{143,144} Nesse caso o componente orgânico atua não somente como suporte para a imobilização, mas também como estabilizador das nanopartículas metálicas.

Outro tipo interessante de material híbrido, com grande potencial de aplicação tecnológica que tem sido muito estudado na última década, são os chamados *imprinted materials*, que inicialmente foram preparados para atuar mimetizando os mecanismos de catálise enzimática. Nesses híbridos um composto de coordenação ou um grupo orgânico é adicionado ao processo de gelificação. A matriz resultante mantém em sua estrutura a impressão molecular, do grupo orgânico ou do composto de coordenação, que pode apresentar quiralidade, e que age como sítio seletivo para adsorção e catálise^{2,145-149} conforme representado na Figura 11.

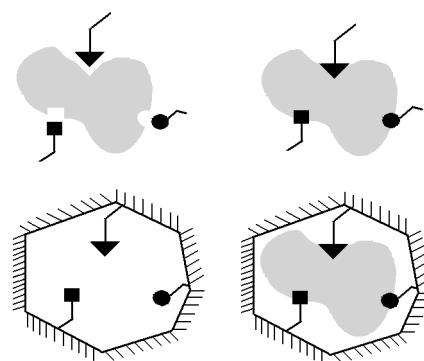


Figura 11. Representação esquemática de impressão molecular de sítios específicos impostos por um grupo direcionador contendo três diferentes sítios

O fato do componente inorgânico, a sílica, ser transparente na região do espectro da luz visível, tornou-a uma matriz interessante para a incorporação de moléculas orgânicas com propriedades ópticas de interesse, visando a preparação de dispositivos ópticos. Esses estudos iniciaram na década de 80 no sistema sílica/rodamina 6G,¹⁵⁰ enfocando híbridos de classe I e vêm evoluindo até o presente. Foi observado que as propriedades ópticas de corantes quando incorporados à matriz de sílica são semelhantes às suas propriedades

quando em solução etanólica, sugerindo uma dispersão no nível molecular.¹⁵¹⁻¹⁵³ Uma alternativa criada para preparar dispositivos ópticos com resistência mecânica, densidade e dureza, que permitem polimento e melhoram a transparência, é aplicar a técnica de alta pressão em híbridos de classe I, usando um meio altamente hidrostático, na faixa de 4,0 a 7,7 GPa (1 GPa = 9870 atm).¹⁵⁴ Dessa forma, são obtidos compactos sílica/corante orgânico, onde o corante fica aprisionado em poros fechados da matriz de sílica, mantendo suas propriedades ópticas,¹⁵⁵⁻¹⁵⁷ inclusive aumentando a intensidade de emissão.¹⁵⁸ Para explicar essa densificação foi proposto um mecanismo de sinterização a frio onde os grupos silanois da superfície da sílica se aproximam, devido ao efeito da alta pressão, aumentando a concentração de grupos silanois em ponte, que se condensam para formar ligações siloxano.¹⁵⁹

Híbridos de classe II, que apresentam o componente orgânico quimicamente ligado à matriz sílica, também foram submetidos à alta pressão.¹⁶⁰⁻¹⁶² Foi observado que para concentrações elevadas de orgânico, o processo de sinterização a frio não é tão efetivo. Foi proposto um mecanismo para a inibição da sinterização a frio produzida pelos grupos orgânicos que funcionam como espaçadores, evitando parcialmente a condensação dos grupos silanois.¹⁶³

CONCLUSÕES

Materiais híbridos organo-inorgânicos que apresentam seus componentes dispersos no nível molecular ou nanométrico podem ser obtidos usando-se o método sol-gel de síntese. Dentre os materiais híbridos se destacam aqueles à base de sílica, que podem ter sua síntese melhor controlada devido à cinética lenta nas reações de gelificação de seus precursores. Portanto, o conhecimento da influência das condições experimentais de síntese é importante, pois permite o controle do sistema, de modo a se arquitetar as características finais dos materiais obtidos. Devido a essa versatilidade, os materiais podem ser obtidos com diferentes propriedades que permitem sua aplicação nas mais variadas áreas da ciência e da tecnologia. Muitas aplicações já estão estabelecidas e existem muitas ainda a serem exploradas, tornando essa área muito promissora para pesquisa.

Os materiais híbridos podem ser classificados de várias formas, tanto considerando a natureza da interface organo-inorgânica, gerando híbridos de classes I e II, como também a partir da escolha dos precursores moleculares usados na síntese, resultando em híbridos de classe II dos tipos, pendente e em ponte. Híbridos do tipo ponte podem apresentar organização estrutural imposta pela rigidez e geometria do grupo orgânico, bem como pela presença de carga elétrica.

Um tipo especial de híbridos de classe II são os silsesquioxanos que contêm um elevado teor de componente orgânico. Apesar de apresentarem estrutura definida quando completamente reticulados, os silsesquioxanos podem estar na forma oligomérica, parcialmente reticulados. Assim, nesse texto é proposta uma fórmula mínima que permite representar, de forma mais detalhada, os silsesquioxanos, bem com estimar os diferentes graus de reticulação.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à FAPERGS, CAPES e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

REFERÊNCIAS

- Zhao, L.; Vaupel, M.; Loy, D. A.; Shea, K. J.; *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 1870.
- Hong-Ji, C.; Meng, F.; *Macromolecules* **2007**, *40*, 2079.
- Khiterer, M.; Loy, D. A.; Cornelius, C. J.; Fujimoto, C. H.; Small, J. H.; McIntire, T. M.; Shea, K. J.; *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3665.
- Schubert, U.; Gao, Y.; Kogler, F. R.; *Progress Solid State Chem.* **2007**, *35*, 161.
- Zhao, L.; Loy, D. A.; Shea, K. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14250.
- Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1420.
- Schnitzler, D. C.; Zarkin, A. J. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 378.
- Malta, M.; Silva, L. H.; Galebeck, A.; Korn, M.; *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1221.
- Costa, T. M. H.; Moro, C. C.; Benvenuti, E. V. Em *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia*; Pohlmann, A. R.; Petter, C. O.; Balzaretto, N. M.; Guterres, S. G., eds.; Ed. da UFRGS: Porto Alegre, 2008, p. 203.
- Ogoshi, T.; Chujo, Y.; *Composite Interface* **2005**, *11*, 539.
- Burkett, C. M.; Underwood, L. A.; Volzer, R. S.; Baughman, J. A.; Edmiston, P. L.; *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1312.
- Colilla, M.; Salinas, A. J.; Vallet-Regi, M.; *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5676.
- Ariga, K.; Vinu, A.; Hill, J. P.; Mori, T.; *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2562.
- Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press: San Diego, 1990.
- Keeling-Tucker, T.; Brennan, J. D.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3331.
- Avnir, D.; Coradin, T.; Lev, O.; Livage, J.; *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1013.
- Coradin, T.; Allouche, J.; Boissiere, M.; Livage, J.; *Curr. Nanosci.* **2006**, *2*, 219.
- Kickelbick, G.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, *46*, 281.
- Collinson, M. M.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1999**, *29*, 289.
- Duchateau, R.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3525.
- Polshettiwar, V.; Varma, R. S.; *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4637.
- Burleigh, M. C.; Dai, S.; Hagaman, E. W.; Lin, J. S.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2537.
- Lucho, A. M. S.; Panteleimonov, A. V.; Kholin, Y. V.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *310*, 47.
- Kumar, A.; Gaurav, Malik, A. K.; Tewary, D. K.; Singha, B.; *Anal. Chim. Acta* **2008**, *610*, 1.
- Silva, R. G. C.; Augusto, F.; *J. Chromatogr., A* **2006**, *1114*, 216.
- González, B.; Colilla, M.; Vallet-Regi, M.; *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4826.
- Lin, C. X.; Qiao, S. Z.; Yu, C. Z.; Ismajli, S.; Lu, G. Q.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, *117*, 213.
- Shin, J. H.; Privett, B. J.; Kita, J. M.; Wightman, R. M.; Schoenfish, M. H.; *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 6850.
- Gushikem, Y.; Benvenuti, E. V.; Kholin, Y. V.; *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 1593.
- Alfaya, A. A. S.; Kubota, L. T.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 835.
- Dunn, B.; Zink, J. I.; *Acc. Chem. Rev.* **2007**, *40*, 747.
- Reisfeld, R.; *Polimery* **2006**, *51*, 95.
- Dahmouche, K.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Bermudez, V. Z.; Craievich, A. F.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *37*, 99.
- Yasakau, K. A.; Zheludkevich, M. L.; Karavai, O. V.; Ferreira, M. G. S.; *Prog. Org. Coatings* **2008**, *63*, 352.
- Pathak, S. S.; Khanna, A. S.; Sinha, T. J. M.; *Corros. Rev.* **2006**, *24*, 281.
- Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *Quim. Nova* **2005**, *18*, 171.
- José, N. M.; Prado, L. A. S. A.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 281.
- Silva, C. R.; Airoidi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *195*, 381.
- Nassar, E. J.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 27.
- 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.
- Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press: London, 1982.
- Sing, K. S. W.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *76-77*, 3.
- Pavan, F. A.; Gushikem, Y.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *Colloid Polym. Sci.* **2003**, *281*, 173.
- Pavan, F. A.; Gobbi, S. A.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Porous. Mater.* **2002**, *9*, 307.

45. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. S.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723.
46. Lowell, S.; Shields, J. E.; *Powder Surface Area and Porosity*, 3rd ed., Chapman & Hall: London, 1991.
47. Gay, D. S. F.; Gushikem, Y.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2005**, *34*, 189.
48. Pavan, F. A.; Gobbi, S. A.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Thermal Anal. Calorim.* **2002**, *68*, 199.
49. Bandyopadhyay, A.; Bhowmick, A. K.; *J. Polymer Engineer* **2006**, *26*, 821.
50. Pavan, F. A.; Hoffmann, H. S.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *Mater. Lett.* **2002**, *55*, 378.
51. Arenas, L. T.; Simm, C. W.; Gushikem, Y.; Dias, S. L. P.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 886.
52. Arenas, L. T.; Aguirre, T. A. S.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; *Polymer* **2003**, *44*, 5521.
53. Pavan, F. A.; Franken, L.; Moreira, C. A.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *241*, 413.
54. Vagheti, J. C. P.; Brasil, J. L.; Costa, T. M. H.; Lima, E. C.; Benvenuti, E. V.; *Eclat. Quim.* **2005**, *30*, 43.
55. Pavan, F. A.; de Magalhaes, W. F.; de Luca, M. A.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, *311*, 54.
56. da Trindade, C. M.; Stoll, G. C.; Pereira, A. S.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 737.
57. Nassar, E. J.; Ávila, L. R.; Pereira, P. F. S.; Nassor, E. C. O.; Cestari, A.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1567.
58. Azolin, D. R.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *337*, 201.
59. Xi, Y.; Liangying, Z.; Sasa, W.; *Sens. Actuators B* **1995**, *24&25*, 347.
60. Castricum, H. L.; Sah, A.; Kreiter, R.; Blank, D. H. A.; Vente, J. F.; Elshof J. E.; *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2150.
61. Airoidi, C.; de Farias, R. F.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 84.
62. Franken, L.; Santos, L. S.; Caramão, E. B.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 563.
63. Shea, K. J.; Loy, D. A.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3306.
64. Boury, B.; Ben, F.; Corriu, R. J. P.; Delord, P.; Nobili, M.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 730.
65. Li, G.; Wang, L.; Ni, H.; Pittman Jr., C. U.; *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2002**, *11*, 123.
66. Kaneko, Y.; Matsumoto, T.; Fujii, K.; Kurashima, K.; Fujita, T.; *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2058.
67. Yu, F. T.; Yao, K.; Shi, L. Y.; Wang, H. Z.; Fu, Y.; You, X. Q.; *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 335.
68. Park, E. S.; Ro, H. W.; Nguyen, C. V.; Jaffe, R. L.; Yoon, D. Y.; *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1548.
69. Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 1409.
70. Phillips, S. H.; Haddad, T. S.; Tomczak, S. J.; *Curr Op. Solid State Mater. Sci.* **2004**, *8*, 21.
71. Tamborim, S. M.; Azambuja, D. S.; Arenas, L. T.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Surf. Coatings. Technol.*, submetido.
72. Soh, M. S.; Sellinger, A.; Yap, A. U. J.; *Curr. Nanosci.* **2006**, *2*, 373.
73. Fujita, S.; Inagaki, S.; *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 891.
74. 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.
75. Ide, A.; Scholz, G.; Thomas, A.; *Langmuir* **2008**, *24*, 12539.
76. Okamoto, K.; Goto, Y.; Inagaki, S.; *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4136.
77. Boury, B.; Ben, F.; Corriu, R. J. P.; Delord, P.; Nobili, M.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 730.
78. Muramatsu, H.; Corriu, R. J. P.; Boury, B.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 854.
79. Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Framery, E.; Lerouge, F.; *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3794.
80. Lee, B.; Im, H. J.; Luo, H.; Hagaman, E. W.; Dai, S.; *Langmuir* **2005**, *21*, 5372.
81. Wong, E. M.; Markowitz, M. A.; Qadri, S. B.; Golledge, S. L.; Castner, D. G.; Gaber, B. P.; *Langmuir* **2002**, *18*, 972.
82. Kaneko, Y.; Iyi, N.; Kurashima, K.; Matsumoto, T.; Fujita, T.; Kitamura, K.; *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3417.
83. Arenas, L. T.; Pinheiro, A. C.; Ferreira, J. D.; Livotto, P. R.; Pereira, V. P.; Gallas, M. R.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 96.
84. Arenas, L. T.; Gay, D. S. F.; Moro, C. C.; Dias, S. L. P.; Azambuja, D. S.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *112*, 273.
85. Ramos, A. R.; Arguello, J.; Magosso, H. A.; Gushikem, Y.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 755.
86. 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.
87. Arenas, L. T.; Simon, N. M.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Lima, E. C.; Benvenuti, E. V.; *Eclat. Quim.* **2006**, *31*, 53.
88. Splendore, G.; Benvenuti, E. V.; Kholin, Y. V.; Gushikem, Y.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 147.
89. Lucho, A. M. S.; Oliveira, E. C.; Pastore, H. O.; Gushikem, Y.; *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *573*, 55.
90. Alfaya, R. V. S.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *213*, 438.
91. Pissetti, F. L.; Magosso, H. A.; Yoshida, I. V. P.; Gushikem, Y.; Myrnyi, S. O.; Kholin, Y. V.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *314*, 38.
92. Alfaya, R. V. S.; Fujiwara, S. T.; Gushikem, Y.; Kholin, Y. V.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *264*, 32.
93. Arenas, L. T.; Lima, E. C.; Santos Jr., A. A.; Vagheti, J. C. P.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *Colloids Surf. A* **2007**, *297*, 240.
94. Fujiwara, S. T.; Gushikem, Y.; Alfaya, R. V. S.; *Colloids Surf. A* **2001**, *178*, 135.
95. Tien, P.; Chau, L. K.; Shieh, Y. Y.; Lin, W. C.; Wei, G. T.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1124.
96. Kanungo, M.; Collinson, M. M.; *Langmuir* **2005**, *21*, 827.
97. Alfaya, R. V. S.; Gushikem, Y.; Alfaya, A. A. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 281.
98. Ribeiro, E. S.; Gushikem, Y.; *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 3589.
99. Lin, C. L.; Tien, P.; Chau, L. K.; *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*, 573.
100. Wu, C.; Xu, T.; Weihua, Y.; *J. Membr. Sci.* **2003**, *216*, 269.
101. Wu, C.; Xu, T.; Weihua, Y.; *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 1901.
102. Yao, K.; Imai, Y.; Shi, L.; Dong, A.; Adachi, Y.; Nishikubo, K.; Abe, E.; Tateyama, H.; *J. Colloid. Interface Sci.* **2005**, *285*, 259.
103. Lee, B.; Im, H.-J.; Luo, H.; Hagaman, E. W.; Dai, S.; *Langmuir* **2005**, *21*, 5372.
104. Nicole, L.; Boissière, C.; Grosso, D.; Quach, A.; Sanchez, C.; *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3598.
105. Kato, M.; Shigeno, T.; Kimura, T.; Kuroda, K.; *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6416.
106. Xiao, F. S.; *Top. Catal.* **2005**, *35*, 9.
107. Su, B. L.; Léonard, A.; Yuan, Z. Y.; *Chimie* **2005**, *8*, 713.
108. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S.; *Nature* **1992**, *359*, 710.
109. Sanchez, C.; Boissière, C.; Grosso, D.; Laberty, C.; Nicole, L.; *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 682.
110. Faria, A. M.; Bottoli, C. B. G.; Jardim, I. C. S. F.; Collins, C. H.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 300.
111. Lee, B.; Kim, Y.; Lee, H.; Yi, J.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *50*, 77.
112. Arenas, L. T.; Vagheti, J. C. P.; Lima, E. C.; Moro, C. C.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 895.
113. Passos, C. G.; Lima, E. C.; Arenas, L. T.; Simon, N. M.; da Cunha, B. M.; Brasil, J. L.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *Colloids Surf. A* **2008**, *316*, 297.
114. Airoidi, C.; Arakaki, L. N. H.; *Polyhedron* **2001**, *20*, 929.

115. Vaghetti, J. C. P.; Zat, M.; Bentes, K. R. S.; Ferreira, L. S.; Benvenuti, E. V.; Lima, J.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2003**, *18*, 376.
116. Pavan, F. A.; Lima, I. S.; Benvenuti, E. V.; Gushikem, Y.; Airolidi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275*, 386
117. Sales, J. A. A.; Prado, A. G. S.; Airolidi, C.; *Surf. Sci.* **2005**, *590*, 51.
118. Passos, C. G.; Ribaski, F. S.; Simon, N. M.; dos Santos, A. A.; Vaghetti, J. C. P.; Benvenuti, E. V.; Lima, E. C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *302*, 396.
119. Dey, R. K.; Oliveira, F. J. V. E.; Airolidi, C.; *Colloids Surf. A* **2008**, *324*, 41
120. Pavan, F. A.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Jacques, R. A.; Cordova, M. C.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 730.
121. Pavan, F. A.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *Colloids Surf. A* **2003**, *226*, 95.
122. Im, H. J.; Yang, Y.; Allain, L. R.; Barnes, C. E.; Dai, S.; Xue, Z.; *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 2209.
123. Pavan, F. A.; Lucho, A. M. S.; Gonçalves, R. S.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *263*, 688.
124. Brown, J.; Mercier, L.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Commun.* **1999**, 69.
125. Brambilla, R.; Pinto, C. F.; Miranda, M. S. L.; dos Santos, J. H. Z.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *391*, 2673.
126. de Moraes, S. V. M.; Passos, J. B.; Schossler, P.; Caramão, E. B.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *Talanta* **2003**, *59*, 1039.
127. Pinto, C. F.; Silveira, F.; Stedile, F. C.; dos Santos, J. H. Z.; *Ads. Sci. Technol.* **2007**, *25*, 623.
128. Bianchi, F.; Bisceglie, F.; Careri, M.; Di Berardino, S.; Mangia, A.; Musci, M.; *J. Chromatogr. A* **2008**, *1196–1197*, 15.
129. Chong, S. L.; Wang, D.; Hayes, J. D.; Wilhite, B. W.; Malik, A.; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 3889.
130. Pilau, E. J.; Silva, R. G. C.; Jardim, I. C. E. S.; Augusto, F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 1136.
131. Biajoli, A. F. P.; Augusto, F.; *Anal. Sci.* **2008**, *24*, 1141.
132. Radina, S.; Falaizea, S.; Leea, M. H.; Ducheynea, P.; *Biomaterials* **2002**, *23*, 3113.
133. Coradin, T.; Boissiere, M.; Livage, J.; *Curr. Med. Chem.* **2006**, *13*, 99.
134. Paul, G.; Heimink, J.; Koller, H.; *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5083.
135. Fonseca, L. S.; Silveira, R. P.; Deboni, A. M.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; Guterres, S. S.; Pohlmann, A. R.; *Int. J. Pharmaceut.* **2008**, *358*, 292.
136. Jiang, Y.; Wu, Z.; You, L.; Xiang, H.; *Colloids Surf. B* **2006**, *49*, 55.
137. Lu, Z.; Lindner, E.; Mayer, H. A.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3543.
138. Teixeira, S.; Dallmann, K.; Schuchardt, U.; Buffon, R.; *J. Mol. Catal. A* **2002**, *182–183*, 167
139. Pellegrino, R. B.; Buffon, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 527.
140. Brasil, M. C.; Benvenuti, E. V.; Gregório, J. R.; Gerbase, A. E.; *React. Funct. Polym.* **2005**, *63*, 135.
141. de Campos, J. D. R.; Buffon, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 17.
142. Cauzzi, D.; Graiff, C.; Pattacini, R.; Predieri, G.; Tiripicchio, A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 908.
143. Garcia-Martinez, J.; Linares, N.; Sinibaldi, S.; Coronado, E.; Ribera, A.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, *117*, 170.
144. Purcar, V.; Donescu, D.; Petcu, C.; Luque, R.; Macquarri, D. J.; *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 395.
145. Wulff, G.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1.
146. Song, C. E.; Lee, S.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3495.
147. Wang, P.; Yang, J.; Liu, J.; Zhang, L.; Yang, Q.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, *117*, 91.
148. Hunnius, M.; Rufinska, A.; Maier, W. F.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *29*, 389.
149. Defreese, J. L.; Katz, A.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *89*, 25.
150. Avnir, D.; Levy, D.; Reusefeld, R.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5956.
151. Avnir, D.; *Acc. Chem. Rev.* **1995**, *28*, 328.
152. Costa, T. M. H.; Jornada, J. A. H.; Gallas, M. R.; Stefani, V.; Balzaretto, N.; *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3377.
153. Sakka, S.; Aoki, K.; Kozuka, J.; Yamaguchi, J.; *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 4607.
154. Costa, T. M. H.; Stefani, V.; Balzaretto, N.; Francisco, L. T. S. T.; Gallas, M. R.; da Jornada, J. A. H.; *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *221*, 157.
155. Costa, T. M. H.; Hoffmann, H. S.; Benvenuti, E. V.; Stefani, V.; Gallas, M. R.; *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1819.
156. Costa, T. M. H.; Stefani, V.; Balzaretto, N. M.; Gallas, M. R.; da Jornada, J. A. H.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *374*, 201.
157. Costa, T. M. H.; Stefani, V.; Gallas, M. R.; Balzaretto, N. M.; da Jornada, J. A. H.; *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *333*, 221.
158. Gehlen, M. H.; Pereira, R. V.; Gallas, M. R.; Costa, T. M. H.; Stefani, V.; *J. Photochem. Photobiol. A.* **2006**, *181*, 147.
159. Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; da Jornada, J. A. H.; *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *220*, 195.
160. Laranjo, M. T.; Stefani, V.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; Rammingger, G. O.; Gallas, M. R.; *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 24.
161. de Moraes, S. V. M.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; *High Press. Res.* **2006**, *26*, 11.
162. de Moraes, S. V. M.; Laranjo, M. T.; Zat, M.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; *Appl. Phys. A* **2005**, *81*, 1053.
163. Kober, U. A.; Campo, L. F.; Costa, T. M. H.; Stefani, V.; Rammingger, G. O.; Gallas, M. R.; *J. Photochem. Photobiol. A.* **2007**, *186*, 24.