

MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS: PREPARAÇÃO E ALGUMAS APLICAÇÕES

Nadia Mamede José*

Departamento de Físico Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador - BA

Luís Antônio Sanchez de Almeida Prado

Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, Deutschland D-21073

Recebido em 29/1/04; aceito em 19/7/04; publicado na web em 5/11/04

HYBRID ORGANIC-INORGANIC MATERIALS: PREPARATION AND SOME APPLICATIONS. The preparation and application of organic-inorganic hybrid materials are under fast development and constitute an interesting research topic on account of the versatility and wide range of applications offered by these materials. These properties can be achieved due to the mixture of the components at the molecular level. The present review covers the state of the art, the most useful preparation routes and the potential applications of these materials.

Keywords: organic-inorganic hybrid materials; structure-properties-applicability relationship; materials science.

INTRODUÇÃO

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos 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.

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. O desenvolvimento desta área acelerou-se desde a década de 80, destacando-se a preparação de géis inorgânicos, impregnados por polímeros orgânicos¹.

De um modo geral, esses materiais podem ser preparados de três modos: pela incorporação apenas física dos constituintes, através de ligações químicas entre os componentes e ainda uma terceira classe de materiais híbridos, baseada na combinação dos dois tipos de interação descritos acima. No segundo caso, destacam-se os híbridos que apresentam ligações covalentes entre o componente orgânico e o inorgânico.

Uma das principais rotas de obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos é o processo sol-gel. Os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções, onde promovem-se as reações de hidrólise e condensação. Outras técnicas de preparação e aplicações desses materiais serão apresentadas neste trabalho.

Em vista do grande potencial e caráter multidisciplinar, pesquisas voltadas a esta área vêm aumentando nos últimos anos e atraindo a atenção, tanto de pesquisadores acadêmicos, de diferentes áreas, como despertando o interesse para uso industrial. Este trabalho tem por objetivo demonstrar a potencialidade e o estado da arte de materiais híbridos orgânico-inorgânicos e discutir as principais publicações relacionadas à preparação e utilização desses materiais.

DEFINIÇÃO

Um dos mais antigos materiais constituídos de componentes orgânicos e inorgânicos provém da indústria de tintas, onde se adicionavam pigmentos inorgânicos em misturas orgânicas, embora nessa época o termo “*híbrido orgânico-inorgânico*” ainda não fosse mencionado². Esse termo começou a ser usado muito recentemente, nos últimos 20 anos, com o desenvolvimento de ORMOSILS, silicatos organicamente modificados³.

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente em escala de nanômetro a sub-micrômetro⁴. Embora tais materiais sejam macroscopicamente homogêneos, suas propriedades refletem a natureza química dos blocos pelos quais foram formados^{4,5}.

Os termos compósitos e híbridos orgânico-inorgânicos têm sido, inadvertidamente, empregados na literatura como sinônimos. Compósitos são materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas⁶, usualmente combinados em escala macroscópica, os quais devem estar presentes em proporções razoáveis (>5%). Deste modo, compósito e híbrido diferem entre si nas dimensões e na dispersão de seus componentes⁴; além disso, um compósito não é, necessariamente, constituído por componentes orgânicos e inorgânicos. O termo nanocompósitos foi introduzido por Roy e colaboradores⁷, entre 1982-1983, para designar materiais compósitos contendo mais de uma fase sólida, nos quais a fase dispersa apresenta, pelo menos, uma das suas dimensões em escala nanométrica, tratando-se, por conseguinte, de um tipo particular de compósitos⁸. Os nanocompósitos podem ser divididos em três tipos, em função das dimensões da fase dispersa: isodimensionais, quando as três dimensões são da ordem de nanômetros (nanopartículas esféricas de sílica), no segundo tipo, duas dimensões estão em escala nanométrica (nanotubos de carbono ou “whiskers” de celulose) e o terceiro tipo, quando apenas uma dimensão da fase dispersa está em escala nanométrica, sob a forma de lâminas (materiais lamelares)⁸.

As propriedades de um material híbrido não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes; existe um

*e-mail: nadia@ufba.br

sinergismo que depende também da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos e do tamanho e morfologia dos correspondentes domínios.

Como as fases têm dimensões moleculares, a influência da interface é muito significativa, e a natureza desta vem sendo utilizada para classificar os híbridos em diferentes classes.

CLASSIFICAÇÃO

Classe I: quando os componentes orgânicos e inorgânicos interagem através de pontes de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos da classe I podem ser preparados por diferentes rotas sintéticas:

- a) componentes orgânicos (corantes, catalisadores, etc) podem ser imobilizados numa rede inorgânica, basicamente pela mistura homogênea destas moléculas, em solução, com precursores inorgânicos da rede, em um solvente comum. Durante o processo de policondensação do precursor inorgânico, as moléculas orgânicas ficam aleatoriamente dispersas, e no ponto de gel, ficam aprisionadas nos interstícios da rede inorgânica, permanecendo neles após a remoção do solvente, conforme ilustrado na Figura 1. Outra alternativa para se obter híbridos com esta concepção, é mergulhar um xerogel inorgânico em uma solução de moléculas orgânicas². Após a remoção do solvente, estas moléculas também ficam confinadas na rede inorgânica.

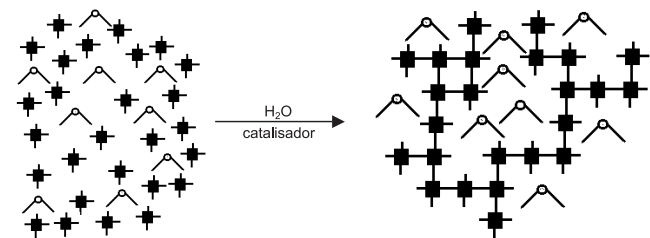





Figura 1. Moléculas orgânicas () imobilizadas numa rede inorgânica () preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos ()

Venton e Gudipati⁹ prepararam materiais da classe I, imobilizando as enzimas urease e invertase numa rede polimérica preparada a partir de uma mistura do tetraetoxissilano e 3-aminopropil-trietoxissilano, via processo sol-gel. A imobilização de catalisadores em redes poliméricas tem sido utilizada recentemente na busca de catalisadores com maior seletividade e estereoespecificidade¹⁰.

- b) Monômeros orgânicos podem ser embebidos nos poros de uma matriz inorgânica e, então, polimerizados, em processos iniciados por radiação UV, por aquecimento ou por iniciadores de polimerização¹¹. O polímero resultante fica entrelaçado à rede inorgânica, gerando uma rede polimérica semi-interpenetrante (semi-IPN) orgânico-inorgânica, conforme apresentado na Figura 2.

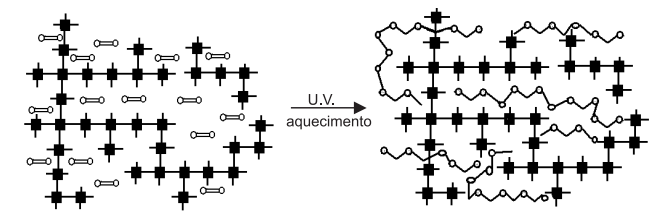





Figura 2. Monômeros orgânicos () embebidos em uma matriz inorgânica () seguida da polimerização, gerando o correspondente polímero ()

- c) Pela formação simultânea de duas redes independentes, a partir de precursores orgânicos e inorgânicos, adequadamente funcionalizados, sem ligação química entre as fases², conforme mostra a Figura 3. Neste caso, o produto pode ser descrito como uma verdadeira rede polimérica interpenetrante (IPN). Um dos exemplos desta classe de híbridos, citado por Matejka e colaboradores¹², é uma IPN, onde o componente orgânico é a resina epoxi curada com amina polifuncional, e a fase inorgânica é constituída de sílica, preparada a partir da hidrólise e condensação do tetraetoxissilano, TEOS.

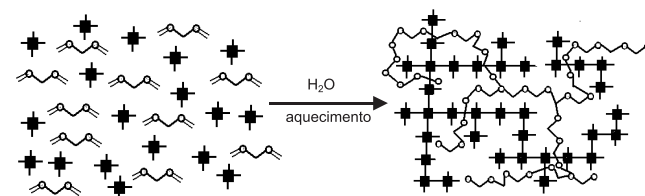




Figura 3. Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos () e precursores inorgânicos ()

Classe II: Materiais híbridos orgânico-inorgânicos que são constituídos de estruturas nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente ou iônico-covalente, conforme esquematizado na Figura 4.

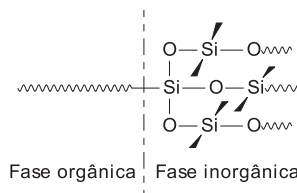


Figura 4. Material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases

Ballard e colaboradores¹³ desenvolveram materiais híbridos orgânico-inorgânicos da classe II, utilizados em recobrimento de superfícies, a partir do óleo de soja como fase orgânica e diferentes misturas de óxidos de titânio e zircônio como fase inorgânica. As duas fases estão ligadas por fortes ligações covalentes. Características físicas como dureza, adesão, flexibilidade, resistência ao impacto e à fratura apresentaram efeito sinérgico.

Nas últimas duas décadas, o crescente interesse no desenvolvimento de novos materiais levou à preparação de silicatos organicamente modificados ORMOSILS ou "CERAMERS". Esses materiais podem ser sintetizados pela incorporação de polímeros orgânicos a redes de sílica gerada *in situ*¹⁴, através do processo sol-gel¹⁵. Materiais preparados a partir do TEOS e do poli(dimetilsiloxano), PDMS enquadram-se nesta classificação¹⁶.

Park e colaboradores¹⁶ investigaram uma série de géis de silicatos organicamente modificados, com diferentes grupos alquila, como metil, propil, fenil e octil, a fim de determinar o efeito desses grupos nas propriedades texturais, tais como área superficial, volume de poros, microporosidade e hidrofobicidade. Neste caso, observou-se que a presença dos grupos orgânicos promoveu uma redução na conectividade da rede de siloxano e na tensão superficial, causando um aumento na microporosidade.

Classe III: Baseada na combinação dos dois tipos de interação descritos nas classes I e II. Um exemplo deste híbrido é o material obtido por um polímero orgânico contendo grupos alcossilanos,

(SiOR)₃, hidrolisáveis, e grupos aceptores de hidrogênio (carbonila, amina, imida, etc..), conforme esquematizado na Figura 5.

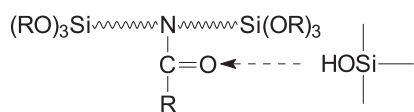


Figura 5. Material híbrido orgânico-inorgânico formado por ligações covalentes apresentando pontes de hidrogênio

PREPARAÇÃO DE HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS

Processo sol-gel

Independentemente da estratégia utilizada na preparação de um híbrido, o processo sol-gel é, indiscutivelmente, o mais empregado. O sol é constituído de uma suspensão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 1000 nm) em um líquido¹⁷ e o gel é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios¹.

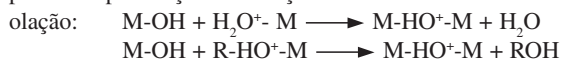
As reações químicas envolvidas num processo sol-gel convencional, baseado em derivados alcóxidos, são:

1 – Hidrólise do precursor¹⁷⁻¹⁹



onde M=Si, Sn, Ti, Al, Mo, etc

2 – A etapa posterior envolve reações de condensação que podem se processar por olação e oxolação¹⁸:



O processo sol-gel é relativamente complexo, envolvendo diversas variáveis, como tempo e temperatura da reação, natureza do catalisador, concentração de reagentes, etc. Estas variáveis determinam as características finais dos materiais, incluindo a porcentagem de hidrólise e condensação de grupos reativos, densidade de reticulação, homogeneidade do produto, etc. Além disso, aditivos químicos podem ser usados para melhorar o processo e obter materiais com melhores propriedades. Tais aditivos podem ser agentes estabilizantes ou agentes químicos controladores de secagem, DCCA, que em muitos casos permitem a obtenção do produto na forma de um monolito livre de trincas^{19,20}.

A natureza do catalisador, ácido ou básico, influencia fortemente a cinética de reação, assim como a estrutura final do gel^{17,21}. Se a hidrólise for catalisada por base, a reação deve se processar através de uma substituição nucleofílica, e a velocidade de hidrólise será maior que a velocidade de condensação, levando à formação de cadeias mais ramificadas no início do processo. Se a hidrólise for catalisada por ácido, vai ocorrer uma reação eletrofílica, e a velocidade da condensação será maior que a da hidrólise, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo.

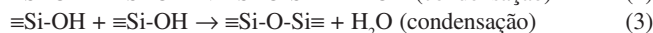
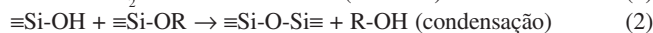
Rotas de preparação

Nesta parte, as principais rotas sintéticas para a preparação dos híbridos das classes I, II e III encontram-se descritas, além da química envolvida nesses processos. As rotas estão preparadas em função da natureza do constituinte inorgânico.

Híbridos contendo sílica

A hidrólise e condensação de alcóxidos de silício é um método relativamente barato e conveniente para a produção de silicatos, que podem ser finamente dispersos em diferentes matrizes poliméricas.

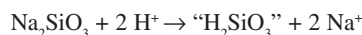
Esse processo¹ pode ser descrito por reações de hidrólise e condensação ilustradas pelas Equações 1-3



(onde R = metil, etil, iso-propil, propil)

As reações de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício requerem o uso de catalisadores. Diferentes estruturas são obtidas quando se utiliza catalisadores ácidos ou básicos¹⁷. Estes diferentes arranjos dos silicatos se refletem na distribuição dos domínios de sílica nos híbridos. Encontra-se bem estabelecido que os catalisadores ácidos produzem estruturas mais lineares e fáceis de dispersar que os catalisadores alcalinos²². Neste caso, estruturas mais ramificadas e condensadas são geradas, as quais não se dispersam bem em matrizes poliméricas. Em matrizes polares, como acrílicos²³, poli(imidas)²⁴, poli(amidas)²⁵, poli(acetato de vinila)²⁶ e poli(álcool vinílico)²⁷, a presença de segmentos lineares ricos em grupos Si-OH favorece a formação de pontes de hidrogênio entre os grupos carbonila e N-H destes polímeros, favorecendo a compatibilização entre as fases orgânica e inorgânica.

Mais recentemente, o uso de ácido polissilícico tem se mostrado conveniente quando se almeja um maior controle na estrutura molecular da sílica²⁸. O ácido polissilícico é produzido pela adição de ácidos minerais a silicato de sódio, conforme ilustra a reação abaixo.



Conforme descrito para os alcóxidos, os grupos Si-OH sofrem condensação, produzindo cadeias de silicato solúveis em solventes orgânicos. Por esse processo, podem ser produzidos híbridos de sílica tendo poli(metacrilato de 2-hidroxil etila) como matriz .

Híbridos contendo siloxanos

Analogamente ao descrito para híbridos/nanocompósitos, o termo silicato é, às vezes, confundido com o termo siloxano. A unidade SiO_{4/2} é o monômero que constitui a sílica, nesse caso o termo silicato é perfeitamente aplicável. Porém quando um silício apresenta-se ligado a um ou mais substituintes orgânicos e a um oxigênio, o termo siloxano é o mais apropriado. Entre os siloxanos, existe ainda uma sub-classe, a dos silsesquioxanos, onde um átomo de silício encontra-se ligado a um hidrogênio (ou um grupo orgânico) e a três oxigênios²⁹ (Figura 6).

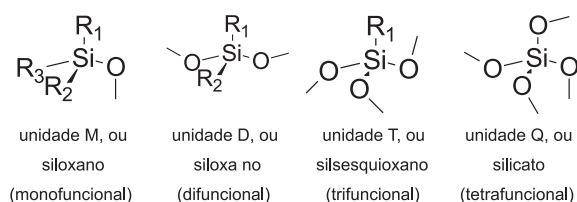


Figura 6. Fórmulas estruturais das unidades de repetição encontradas em polissiloxanos

A reatividade e compatibilidade dos siloxanos com matrizes poliméricas pode ser controlada não apenas pelas condições experi-

mentais, mas também pelas características impostas pelo substituinte. Há uma infinidade de monômeros comercializados, contendo aminas, acrilatos, vinila, heterociclos ligados ao silício³⁰. Existem duas estratégias básicas neste caso.

a. Preparação de polímeros com grupos alcóxidos. Dois ou mais monômeros reagem, dando origem a um co-polímero contendo grupos alcóxidos ao longo da cadeia. Por esse processo podem ser produzidos híbridos poli(metacrilato de metila)/siloxanos³¹, poli(imida)/siloxanos³², resinas epóxi modificadas com organossiloxanos³³, entre outros. Essa estratégia encontra-se ilustrada na Figura 7.

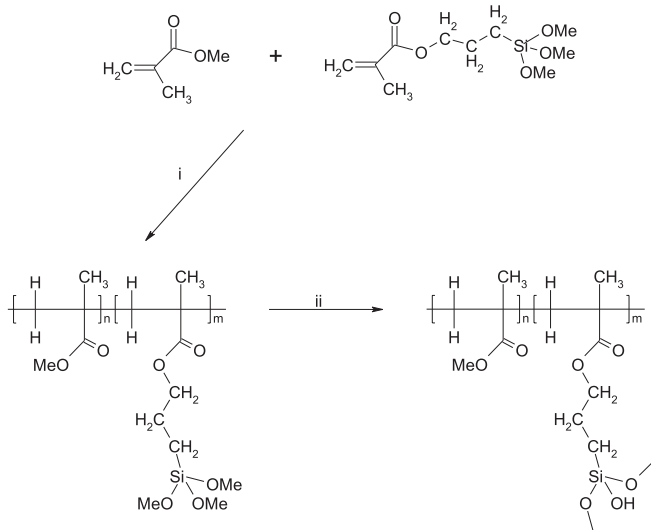


Figura 7. Rota para a produção de um híbrido de poli(metacrilato de metila) e siloxanos: (i) co-polimerização do metacrilato de metila e do 3-metacrilóxi-propiltrimetoxissilano (ii) policondensação dos grupos $-Si(OMe)_3$ dando origem a uma rede polimérica de siloxanos

b. Funcionalização de polímeros. Neste caso, um polímero é modificado quimicamente e os grupos alcóxidos ligados ao silício são introduzidos e, através de hidrólise e condensação, produzem os domínios de siloxanos. Por esse processo poli(sulfonas)³⁴ e poli(éteres) contendo grupos aromáticos³⁵ podem ser modificados. Polímeros sulfonados também podem ser funcionalizados por esse processo, utilizando-se organossiloxanos contendo grupos amino³⁶. Exemplos encontram-se na Figura 8.

Fosfatos organicamente modificados (fosfonatos)³⁷

Analogamente aos organossiloxanos, são moléculas contendo grupos orgânicos e unidades de ácido fosfônico. Graças à facilidade de funcionalização³⁸, ácidos fosfônicos contendo grupos funcionais polimerizáveis, tais como aminas, álcoois, insaturações, epóxidos, podem ser preparados por processos relativamente simples. Contudo, híbridos contendo fosfonatos não são tão comuns quanto os híbridos contendo organossiloxanos e silicatos.

Óxidos de metais de transição e alumina

Diferente do silício, alcóxidos de metais de transição e de alumínio (III) possuem elevada reatividade frente à hidrólise e condensação. Esse fato é justificável, levando-se em consideração a tendência desses metais em expandir o número de coordenação³⁹. O $Ti(OC_2H_5)_4$ contém um átomo de titânio ligado a quatro grupos alcóxidos, po-

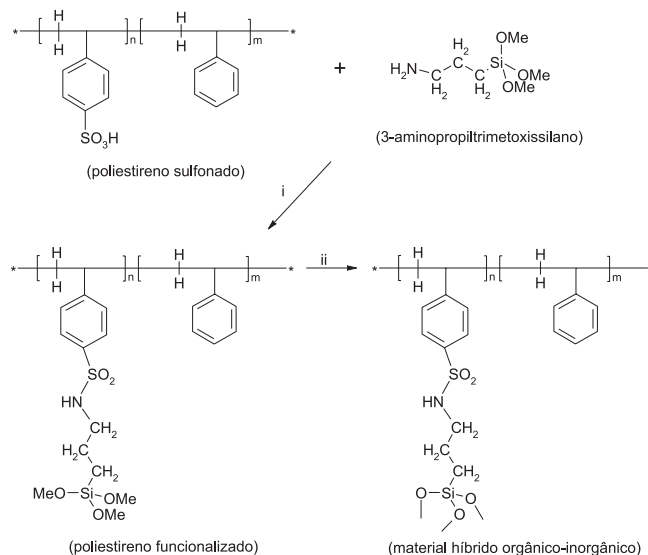


Figura 8. Rota para a produção de um híbrido de poli(estireno) sulfonado e siloxanos: (i) funcionalização do polímero através de reação com 3-aminopropiltrimetoxissilano (ii) policondensação dos grupos $-Si(OMe)_3$ dando origem a uma rede polimérica de siloxanos

rém a razão carga/raio iônico do cátion Ti^{4+} indica que o número de coordenação ideal para esse íon seria seis⁴⁰. Deste modo, os alcóxidos de titânio formam oligômeros cujo tamanho e geometria são bastante afetados pelo tamanho do substituinte orgânico ligado ao oxigênio, quer por efeitos eletrônicos, quer por efeitos estéricos. O mesmo é válido para os alcóxidos de alumínio, estanho, zircônio, tungstênio, molibdênio e vanádio, entre outros³⁹.

O processo de hidrólise e condensação desses alcóxidos é significativamente mais complexo que o descrito para as espécies $Si(OR)_4$, em virtude do maior número de possibilidades estruturais, incluindo espécies com grupos $-OH$ e $-OR$ em ponte entre dois ou três íons metálicos.

A reatividade destes alcóxidos pode ser controlada pelo uso de agentes quelantes, que aumentam o número de coordenação do íon central, diminuindo a sua reatividade⁴¹. O ligante mais conhecido e utilizado é a 2,4-pentanodiona (acetil-acetona). Outros ligantes utilizados incluem ácido etanóico (ácido acético), amino-ácidos, ligantes bi- ou multidentados capazes de formar complexos relativamente estáveis com esses íons⁴¹.

Em muitos casos, o polímero já possui esses grupos, tais como os polímeros sulfonados, ou polímeros do ácido acrílico ou metacrílico. Deste modo, a formação de híbridos contendo esses óxidos finamente dispersos é possível.

No caso de polissiloxanos como matrizes poliméricas, existe ainda a possibilidade de formação de ligações $M-O-Si$, através de reações de condensação⁴². Por esse processo, poli(dimetilsiloxano) contendo grupos $-OH$ no final de cadeia pode ser vulcanizado por alcóxidos de metais de transição.

Materiais híbridos a partir de precursores com estrutura molecular controlada

Poliedros de silsesquioxanos (oligossilsesquioxanos)

As unidades $RSiO_{3/2}$ podem combinar-se formando poliedros contendo de 8 a 12 átomos de silício⁴³. Embora as condições de preparo desses precursores em bons rendimentos nem sempre sejam simples, o uso destes tem se tornado cada vez mais comum, uma vez que o grupo R pode conter unidades capazes de participar de reações

de polimerização ou de reagir com polímeros contendo grupos funcionais específicos⁴⁴. Estruturas típicas desses poliedros podem ser vistas na Figura 9.

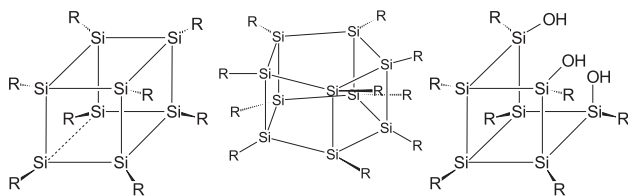


Figura 9. Modelos estruturais para poliedros de silsesquioxanos: (i) octâmero (esquerda) (ii) decâmero (centro) e (iii) estruturas parcialmente condensadas. (As arestas destes poliedros representam ligações Si-O-Si e R, um grupo orgânico)

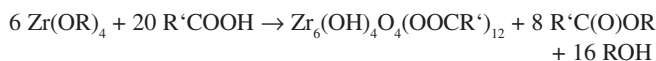
A química destes poliedros tem-se desenvolvido com relativa rapidez, sendo possível também a preparação de poliedros contendo dois ou mais grupos funcionais diferentes, dando origem a materiais com diferentes estruturas moleculares e propriedades macroscópicas⁴⁵.

Poliedros a partir de silicatos

Os silicatos também podem ser preparados na forma de poliedros de 8 a 12 átomos em rendimentos quantitativos⁴⁶. Esses poliedros, por sua vez, podem reagir com organossilanos, dando origem a poliedros funcionalizados, com estruturas semelhantes às representada na Figura 9 onde R, neste caso, corresponde a um grupo silil (-Si(CH₃)₂OH; -Si(CH₃)₂H; -Si(CH₃)₂(CH=CH₂), etc)⁴⁷.

Polioxometalatos

Recentemente, Schubert e colaboradores⁴⁸ descreveram a preparação de espécies derivadas da reação entre alcóxidos de metais de transição e ácido acrílico/metacrílico, com um bom controle da estrutura molecular. Essas espécies são polioxometalatos, ou seja, espécies oligoméricas constituídas por metais de transição e oxigênio (semelhante ao dicromato e ao tricromato, porém muito mais estáveis) funcionalizadas com grupos acrílicos e metacrílicos, conforme ilustra a reação abaixo.

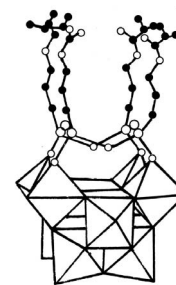


A co-polimerização destes polioxometalatos com metacrilato de metila produz híbridos de poli(metacrilato de metila), PMMA, com óxidos com excepcional transparência e boa estabilidade térmica.

Precursores derivados de heteropoliácidos⁴⁹

Heteropoliácidos constituem uma classe especial dos polioxometalatos. Normalmente um ânion central (fosfato, silicato, ou borato) encontra-se no centro de um poliedro, cujas arestas são compostas por óxidos de metais de transição. Os heteropoliácidos comerciais contêm fósforo e molibdênio (ácido fosfomolibdico, H₃PMo₁₂O₄₀), fósforo e tungstênio (ácido fosfotungstico, H₃PW₁₂O₄₀), molibdênio e silício (ácido silicomolibdico, H₄SiMo₁₂O₄₀), tungstênio e silício (ácido silicotungstico H₄SiW₁₂O₄₀).

Estruturas onde um ou dois átomos de metal são substituídos por organossiloxanos (vide Figura 10), ou por fosfonatos já se encontram descritas na literatura⁴⁹. No entanto, apenas um material híbrido foi preparado até então, contendo poli(estireno) e ácido silicotungstico⁴⁹.



(i)



Figura 10. (i) Estrutura do ácido silicotungstico modificado com organossiloxanos (ii) Rota de síntese do precursor

Aplicações

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser facilmente preparados e modificados com a grande variedade de combinações dos componentes disponíveis, conferindo diferentes contribuições nas propriedades do material resultante, o que possibilita modificações nas propriedades mecânicas, controle da porosidade e ajuste no balanço hidrofílico/hidrofóbico⁵⁰. Essa grande versatilidade associada às suas propriedades ópticas, estabilidade química e termo-mecânica fazem com que esses materiais se apresentem com um grande potencial em diferentes aplicações, como no desenvolvimento de sensores químicos⁵¹, aplicações ópticas⁵², biomateriais⁵³, em catálise⁵⁴, revestimentos⁵⁵, aplicações cromatográficas⁵⁶, preparação de membranas e materiais compósitos⁵⁷.

Sensores químicos

O uso de materiais híbridos na fabricação de sensores químicos é devido, principalmente, à transparência óptica, estabilidade fotoquímica e eletroquímica destes materiais⁵⁸. Os reagentes podem ser incorporados nos poros da matriz, por dopagem física, durante a gelificação⁵⁹. Embora esse método seja bastante simples, pode ocorrer a lixiviação do dopante⁶⁰. Os sensores podem ser preparados via polimerização de precursores organossilanos, contendo o reagente desejado, o qual é ligado covalentemente à estrutura do siloxano, impedindo assim sua saída da matriz. Através da síntese do vermelho de metila funcionalizado com grupos alcossilanos e copolimerização deste com tetrametoxissilano (TMOS), foi preparado um sensor de pH⁶¹. Materiais híbridos também são usados na fabricação de biosensores amperométricos, eletrodos indicadores e eletrodos potenciométricos. Esses eletrodos podem ser preparados pela adição de carbono em pó no ormosil sol e a pasta resultante é moldada em tubos de vidro onde é adaptado um contato elétrico⁶². Para a fabricação de um sensor amperométrico de glicose, foi sintetizado o alcóxido de ferrocenoacetamidassilano, através da reação do ácido ferrocenoacético com 3-aminopropiltrimetoxissilano⁶³.

Aplicações ópticas

Esses materiais têm sido investigados para uso em dispositivos de óptica não linear (NLO), como guias de ondas⁶⁴, etc. Materiais fotocromáticos são preparados pelo aprisionamento de corantes orgânicos, fotocromáticos, em matriz polimérica. Esses materiais

fotocromicos mudam de cor em resposta à absorção de luz e são usados principalmente em revestimento de proteção⁵⁷. As primeiras tentativas na preparação de materiais NLO concentraram-se na imobilização, por dopagem física, dos grupos cromóforos por sol-gel. Uma desvantagem dessa técnica está associada ao movimento rotacional desses grupos nos poros da matriz, que permitem adquirir orientações randômicas, quando o campo elétrico é removido. A fim de superar essa limitação, foram preparados silicatos organicamente modificados, Ormosils, R-Si(OR')₃, onde R = grupos cromóforos⁶⁵. Os grupos cromóforos foram covalentemente ancorados, restringindo, desse modo, sua mobilidade molecular.

Biomateriais

Materiais que podem substituir tecidos vivos, de forma apropriada, são denominados de biomateriais e devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com esses tecidos hospedeiros, de modo a estimular uma resposta adequada dos mesmos. Tais propriedades caracterizam a biocompatibilidade⁶⁶. Foi relatada a síntese e caracterização de materiais biocompatíveis e biodegradáveis à base de tetraetoxissilano (TEOS) e poli(ϵ -caprolactana), PCL, com potencial indicação no uso de implantes ósseos⁶⁷. Híbridos orgânico-inorgânicos vêm sendo utilizados em aplicações odontológicas, na confecção de próteses e restaurações⁶⁸.

Chang e colaboradores⁶⁹ testaram implantes de córneas artificiais em coelhos, preparadas por enxertia do poli(2-hidroxiethylmetacrilato), pHEMA, em membranas de silicone, confirmando a biocompatibilidade do material.

Catálise

O desenvolvimento de novos materiais para catálise heterogênea vem sendo usado na preparação de suportes híbridos orgânico-inorgânicos, onde o catalisador é aplicado na superfície de diferentes suportes, como sílica, alumina, cloreto de magnésio e materiais zeólitos⁵⁷. A imobilização de catalisadores em membranas poliméricas tem sido uma das estratégias recentes utilizadas na busca de catalisadores heterogêneos, com maior seletividade, rendimento e velocidade para algumas reações⁵⁴. Reatores de membranas catalíticas, que combinam simultaneamente as etapas de reação e separação, em uma única unidade de operação, podem representar uma alternativa em um grande número de reações industriais⁷⁰.

Revestimentos

Os requisitos necessários para utilização de um material como revestimento incluem uma efetiva proteção contra corrosão, abrasão e que exiba boa adesão entre o revestimento e a superfície e, no caso de superfícies porosas, uma boa penetração nos poros do material⁷¹. Polímeros híbridos orgânico-inorgânicos vêm tendo um grande volume de aplicações como revestimento na indústria automotiva⁷². A maioria desses materiais, naturalmente, são protegidos por patentes⁷². É condição necessária que a temperatura de cura do revestimento polimérico para aplicação em áreas grandes seja a ambiente, o que possibilita a aplicação "on-site"⁷³. O processo sol-gel, mais uma vez, é o método mais adequado para esses casos, pois geralmente a cura ocorre à temperatura ambiente⁷⁴.

Pilz e Römich⁷³ sintetizaram materiais, via processo sol-gel, a partir do 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano ou γ -metacriloxipropiltrimetossilano, modificados com diferentes silanos, condições de cura e aditivos. Esses híbridos foram testados como revestimentos de proteção contra corrosão em esculturas de bronze, apresentando boa adesão, estabilidade e reversibilidade (facilidade de remoção).

Aplicações cromatográficas

Materiais híbridos têm sido usados no desenvolvimento de fases estacionárias para cromatografia líquida⁷⁵. Colunas para fase reversa⁷⁶ ou fase normal podem ser preparadas pela escolha adequada dos precursores organossilanos. Seguindo uma nova tendência de combinar propriedades distintas em um único material, Silva *et al.*⁷⁷ prepararam fases estacionárias reversas, contendo grupos polares do tipo uréia. Filmes para aplicação em cromatografia foram preparados através da hidrólise e condensação do metiltrimetoxissilano, na presença do vermelho de bromocresol, que funciona como catalisador e dopante formador de poros. O dopante é lavado da matriz com etanol, formando poros de tamanhos apropriados no filme⁷⁸.

Membranas

A utilização de materiais híbridos tem recebido uma atenção especial na tecnologia de membranas, especialmente naquelas que atuam em processos de osmose reversa⁷⁹, ultrafiltração⁸⁰, diálise, troca de íons⁷⁹, pervaporação⁸¹, reatores catalíticos⁷⁰, membranas condutoras de prótons usadas no desenvolvimento de células combustíveis⁸², e membranas para separação de gases⁸³. Diferentes materiais híbridos vêm sendo investigados na preparação de membranas para separação de gases, em vários grupos de pesquisa⁸⁴. Raman e Brinker⁸⁴ prepararam membranas com porosidade controlada a partir da hidrólise e co-condensação do metiltriethoxissilano com TEOS. As membranas exibiram boa permeabilidade frente aos gases CO₂, CH₄, He e N₂ e foi obtida seletividade para o par CO₂/CH₄.

Compósitos

São materiais constituídos pela mistura de uma matriz (componente em maior quantidade) e cargas, que podem ser ativas, designadas como reforço e que são introduzidas para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas do compósito, ou cargas inertes, que têm a finalidade de reduzir custos e facilitar a moldagem⁶. Tem sido descrito o emprego de carbetos de silício, sílica, óxido de alumínio e argilas como cargas ativas em compósitos de matriz polimérica, conferindo maior resistência mecânica e estabilidade térmica⁸⁵. O processo sol-gel tem sido usado para preparar diferentes compósitos em matrizes de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos⁸⁶. Yoshida e colaboradores⁸⁷ prepararam membranas à base de material compósito, obtidas a partir de uma matriz polimérica (híbrido orgânico-inorgânico) preparada com poli(dimetilsiloxano), PDMS, reticulado com núcleos dendríticos de pentaeritritoltriacrilato, aminoetilaminopropiltrimetoxissilano e tetraetoxissilano e como carga ativa foi usado o óxido de alumínio em diferentes proporções. A introdução do reforço levou a uma maior estabilidade térmica e acarretou um aumento nos valores do módulo de armazenamento (E'), proporcional à quantidade da carga.

CONCLUSÕES

A combinação de componentes inorgânicos e orgânicos ou bioativos, em escala nanométrica, em um único material levou ao desenvolvimento de uma nova área na ciência dos materiais. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos vem se tornando uma atrativa área de estudos, devido a sua grande versatilidade e potencialidade, associada ao seu caráter multidisciplinar, que requer a associação de cientistas de diferentes domínios. A expectativa de expansão desta área do conhecimento é ilimitada, devido às infinitas possibilidades de combinações dos componentes e aplicações novas e sofisticadas surgirão desses estudos.

REFERÊNCIAS

- Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 171.
- Judeinstein, P.; Sanchez, C.; *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511.
- Hu, Y.; Chung, Y. J.; Mackenzie, J. D.; *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 6549.
- Saegusa, T.; *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1965.
- Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A.; *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2010.
- Patterson, J. M.; Tsai, S. Em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overbeyer, C. G.; Menges, G., eds.; John Wiley & Sons Inc: New York, 1989, vol. 14; Shackelford, J. F.; *Introduction to Materials Science for Engineers*, 4a ed., Prentice Hall Inc: New Jersey, 1998, cap. 10; Matthews, F. L.; Rawlings, R. D.; *Composite Materials: Engineering and Science*, Chapman & Hall: London, 1996, cap. 1.
- Roy, R.; Komarneni, S.; Roy, D. M.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1984**, *32*, 347.
- Komarneni, S.; *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1219; Alexandre, M.; Dubois, P.; *Mater. Sci. Eng., B* **2000**, *28*, 1; Newnham, R. E.; Giniiewicz, J. R. Em *Comprehensive Composite Materials*; Kelly, A.; Zweben, C.; Chou, T. W., eds.; Oxford, 2000, vol. 1, cap. 15.
- Venton, D. L.; Gudipati, E.; *Biochim. Biophys. Acta* **1995**, *1250*, 117.
- Adima, A.; Moreau, J. J. E.; Man, M. W. C.; *Chirality* **2000**, *12*, 411; Zhao, S. F.; Zhou, R. X.; Yang, Y. F.; Zheng, X. M.; *React. Kinet. Catal. Lett.* **2003**, *79*, 333; Yu, K. Q.; Jones, C. W.; *Organometallics* **2003**, *22*, 2571; Danelli, T.; Annunziata, R.; Benaglia, M.; Cinquini, M.; Cozzi, F.; Tocco, G.; *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 461; Parton, R. F.; Vankelecom, I. F. J.; Tas, D.; Janssen, K. B. M.; Gerrits, P. P. K.; Jacobs, P. A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *113*, 283; Hellhörfer, M.; Alt, H. G.; Ebenhoch, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 3021; Haag, M. C.; Dupont, J. Stedile, F. C.; Santos, J. H. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *197*, 223; Greco, P. P.; Stedile, F. C.; Santos, J. H. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *197*, 233.
- Levy, D.; Einhorn, S.; Avnir, D.; *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, *113*, 137; Pope, E. J. A.; Asami, A.; Mackenzie, J. D.; *J. Mater. Res.* **1989**, *4*, 1018.
- Matejka, L.; Dušek, K.; Pleštil, J.; Kriš, J.; Lednický, F.; *Polymer* **1998**, *40*, 171.
- Ballard, R. L.; Williams, J. P.; Njus, J. M.; Kiland, B. R.; Soucek, M. D.; *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 381.
- Mackenzie, J. D.; Huang, Q.; Iwamoto, T.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1996**, *7*, 151.
- Ou, D. L.; Seddon, A. B.; *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *210*, 187; Yamada, N.; Yoshinaga, I.; Katayama, S.; *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1491.
- Hu, Y.; Mackenzie, J. D.; *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 4415; Park, M.; Komarneni, S.; *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 3817; Guo, L.; Lee, J. H.; Beaucage, G.; *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *243*, 61.
- Brinker, C. J.; Scherrer, G. W.; *Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic: San Diego, 1990, cap. 2.
- Fonseca, M. G.; Airoidi, C.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 699.
- Hench, L. L.; West, J. K.; *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- Sanchez, C.; Livage, J.; Henry, M.; Babonneau, F.; *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 65.
- Sanchez, C.; Ribot, F.; *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1007.
- Schubert, U.; Hüsing, N.; *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH: Weinheim, Alemanha, 1a ed., 2001, cap. 4.
- Berriot, J.; Montes, H.; Lequeux, F.; Long, D.; Sotta, P.; *Europhys. Lett.* **2003**, *64*, 50; Montes, H.; Lequeux, F.; Berriot, J.; *Macromolecules* **2003**, *38*, 8107; Tong, X.; Tang, X.; Huang, Z.; Huang, B. T.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 3532; Mizutani, R.; Oono, Y.; Matsuoka, J.; Nasu, H.; Kamiya, K.; *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 5773.
- Qiu, W. L.; Luo, Y. J.; Chen, F. T.; Duo, Y. Q.; Tan, H. M.; *Polymer* **2003**, *43*, 5821; Liu, J.; Gao, Y.; Wang, F. D.; Li, D. C.; Xu, J.; *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 3085; Ha, C. S.; Park, H. D.; Frank, C. W.; *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 839.
- Kim, J. H.; Lee, Y. M.; *J. Membr. Sci.* **2001**, *193*, 209; Ahmad, Z.; Sarwar, M. I.; Mark, J. E.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 1345.
- Donescu, D.; Zaharescu, M.; Gosa, K.; Moscu, S.; *J. Dispersion. Sci. Technol.* **2000**, *21*, 815; Beaudry, C. L.; Klein, L. C.; McCauley, R. A.; *J. Thermal. Anal.* **1996**, *46*, 55.
- Uragami, T.; Okazaki, K.; Matsugi, H.; Miyata, T.; *Macromolecules* **2002**, *35*, 9156; Pereira, A. P. V.; Vasconcelos, W. L.; Orefice, R. L.; *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *273*, 180.
- Hsu, Y. G.; Lin, K. H.; Chiang, I. L.; *Mater. Sci. Eng., B* **2001**, *87*, 31; Hajji, P.; David, L.; Gerard, J. F.; Pascault, J. P.; Vigier, G.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1999**, *37*, 3172; Rueda-Rodriguez, C.; Arias-Garcia, C.; Fortune, R.; Bardet, L.; *Eur. Polym. J.* **1998**, *34*, 645.
- Prado, L. A. S. de A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2001; Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1049; Loy, D. A.; Shea, K. J.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431.
- <http://www.abcr.de>, acessada em Julho 2004; <http://www.sigmaaldrich.com>, acessada em Julho 2004.
- Sarmento, V. H. V.; Dahmouche, K.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; Craievich, A. F.; *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 473; Kotoky, T.; Ray, B. C.; Dolui, S. K.; *J. Polym. Mater.* **2003**, *20*, 257; Gunji, T.; Okonogi, H.; Sakan, T.; Takamura, N.; Arimitsu, K.; Abe, Y.; *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 580; Costa, R. O. R.; Lameiras, F. S.; Vasconcelos, W. L.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *27*, 343; Jang, J.; Park, H.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 2074; Costa, R. O. R.; Vasconcelos, W. L.; *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, *304*, 84; Saito, R.; Kuwano, K.; Tob, T.; *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2002**, *39*, 171; Tissot, I.; Raymond, J. P.; Lefebvre, F.; Bourgeat-Lami, E.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1325; Chan, C. K.; Chu, I. M.; Lee, W.; Chin W. K.; *Macromol. Phys. Chem.* **2001**, *202*, 911; Jang, J.; Bae, J.; Kang, D.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 2310; Tai, H.; Sergienko, A.; Silverstein, M. S.; *Polymer* **2001**, *42*, 4473; Jana, R. N.; Bhunia, H. P. Nando, G. B.; *Termochim. Acta* **1997**, *302*, 1; Gilmer, T. C.; Hall, P. K.; Ehrenfeld, H.; Wilson, K.; Bivens, T.; Clay, D.; Endreszl, C.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 1025.
- Park, H. B.; Kim, J. K.; Nam, S. Y.; Lee, Y. M.; *J. Membr. Sci.* **2003**, *220*, 59; Wang, H. M.; Tao, X. M.; Newton, E.; *High Perform. Polym.* **2002**, *14*, 271; Park, H. B.; Kim, J. H.; Kim, J. K.; Lee, Y. M.; *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 544; Sysel, P.; Hobzova, R.; Sindelar, V.; Brus, J.; *Polymer* **2001**, *42*, 10079; Andre, S.; Guida-Pietrasanta, F.; Rousseau, A.; Boutevin, B.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2414; Tsai, M. H.; Whang, W. T.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 2500; Furukawa, N.; Yuasa, M.; Kimura, Y.; *Polymer* **1999**, *40*, 1853; McGrath, J. E.; Dunson, D. L.; Mecham, S. J.; Hedrick, J. L.; *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *140*, 61; Furukawa, N.; Yuasa, M.; Yamada, Y.; Kimura, Y.; *Polymer* **1998**, *39*, 2941.
- Kumar, S.A.; Narayanan, T. S. N. S.; *Prog. Org. Coat.* **2002**, *45*, 323; Chiang, C. L.; Ma, C. C. M.; *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 2219; Kumar, S. A.; Alagar, M.; Mohan, V.; *J. Mater. Eng. Perform.* **2002**, *11*, 123; Ochi, M.; Takahashi, R.; Terauchi, A.; *Polymer* **2001**, *42*, 5151; Lin, Y. H.; Pramoda, K. P.; He, C. B.; Chen, W. Y.; Chung, T. S.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2215; Canto, C. F.; Radovanovic, E.; Yoshida, I. V. P.; *Acta Microscopica*, **2000**, *9*, 315; Canto, C. A. F.; Prado, L. A. S. de A.; Yoshida, I. V. P.; *Resumo do 5º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais*, Águas de São Pedro, Brasil, 2000; Matejka, L.; Dukh, O.; Kolarik, J.; *Polymer* **2000**, *41*, 1449.
- Kim, S. H.; Woo, H. G.; Kim, J. S.; Lee, H. W.; Kim, W. G.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2937.
- Noel, J. L.W.; Wilkes, G. L.; Mohanthy, D. K.; McGrathy, D. E.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *40*, 1177.
- Nunes, S. P.; Ruffmann, B.; Rikowski, E.; Vetter, S.; Richau, K.; *J. Membr. Sci.* **2002**, *203*, 215.
- Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Vioux, A.; *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 1153; Mao, J. G.; Wang, Z. K.; Clearfield, A.; *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6106; Clearfield, A.; Sharma, C. V. K.; Zhang, B. P.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3099.
- Cadogan, J. I. G. Em *Advances in Radical Chemistry*; Willians, G. H., ed.; Academic Press: London, 1990, cap. 5; Page, P.; Blonski, C.; Périé, J.; *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, *7*, 1403; Pelaprat, N.; Brondino, C.; Rigal, G.; Boutevin, B.; *Eur. Polym. J.* **1996**, *32*, 761; Campbell, I. G. M.; Raza, S. M.; *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 1836.
- Sanchez, C.; Ribot, F.; *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1007.
- Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann: Oxford, Inglaterra, 2a ed., 1997, cap. 21.
- Gbureck, U.; Probst, J.; Thull, R.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *27*, 157; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 967; Schubert, U.; Tewinkel, S.; Lamber, R.; *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2047; Rude, E.; Llorens, J.; Mans, C.; *Colloids Surf., A* **1996**, *119*, 57.
- Julian, B.; Gervais, C.; Cordoncillo, E.; Escibano, P.; Babonneau, F.; Sanchez, C.; *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3026; Vu, B. T. N.; Mark, J. E.; Schaefer, D. W.; *Compos. Inter.* **2003**, *10*, 451; Rajan, G. S.; Sur, G. S.; Mark, J. E.; Schaefer, D. W.; Beaucage, G.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 1897; Kawamura, T.; Urayama, K.; Kohjiya, S.; *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9105; Yamada, N.; Yoshinaga, I.; Katayama, S.; *J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 1720; Breiner, J. M.; Mark, J. E.; Beaucage, G.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1999**, *37*, 142; Hild, G.; *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1019.
- Bassindale, A. R.; Liu, Z. H.; MacKinnon, I. A.; Taylor, P. G.; Yang, Y. X.; Light, M. E.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 2945.
- Huang, J. C.; He, C. B.; Xiao, Y.; Mya, K. Y.; Dai, J.; Siow, Y. P.; *Polymer* **2003**, *44*, 4491; Richter, I.; Burschka, C.; Tacke, R.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 200; Ropartz, L.; Foster, D. F.; Morris, R. E.; Slawin, A. M. Z.; Cole-Hamilton, D. J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1997; Haddad, T. S.; Viers, B. D.; Phillips, S. H.; *Inorg. Organomet. Polym.* **2001**, *11*, 155.

45. Bassindale, A. R.; Parker, D. J.; Taylor, P. G.; Watt, A. C.; *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1341; Duchateau, R.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3525; Lorenz, V.; Spoida, M.; Fischer, A.; Edelmann, F. T.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 1; Feher, F. J.; Wyndham, K. D.; Soulivong, D.; Nguyen, F.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1491.
46. Ray, N.; Plaisted, R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 475.
47. Hasegawa, I.; Ino, K.; Ohnishi, H. *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 287; Choi, J.; Yee, A. F.; Laine, R. M.; *Macromolecules* **2003**, *36*, 5666; Costa, R. O. R.; Vasconcelos, W. L.; Tamaki, R.; Laine, R. M.; *Macromolecules* **2001**, *34*, 5398.
48. Schubert, U.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 47; Gross, S.; Di Noto, V.; Schubert, U.; *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *322*, 154; Kickelbick, G.; Holzinger, D.; Brick, C.; Trimmel, G.; Moons, E.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4382; Trimmel, G.; Moraru, B.; Gross, S.; Di Noto, V.; Schubert, U.; *Macromol. Symp.* **2001**, *175*, 357; Schubert, U.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3487; Trimmel, G.; Gross, S.; Kickelbick, G.; Schubert, U.; *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 401.
49. Wang, X.; Liu, J.; Li, J.; Liu, J.; *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 372; Mazeaud, A.; Dromze, Y.; Thouvenot, R.; *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4735; Mayer, C. R.; Fournier, I.; Thouvenot, R.; *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 105; Judeinstein, P.; *Chem. Mater.* **1991**, *4*, 4.
50. Zoppi, R. A.; Castro, C. R.; Yoshida, I. V. P.; Nunes, S. P.; *Polymer* **1997**, *38*, 5705.
51. Levy, D.; *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1073; He, H.; Fraatz, R. J.; Leiner, M. J. P.; Rehn, M. M.; Tusa, J. K.; *Sens. Actuators, B* **1995**, *29*, 246; Tsujimura, Y.; Yokoyama, M.; Kimura, K.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2401; Livage, J.; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, *2*, 132; Calvo-Munoz, M. L.; Truong, T. T.; Tran-Thi, T. H.; *Sens. Actuators, B* **2002**, *87*, 173; Calvo-Munoz, M. L.; Roux, C.; Brunet, F.; Bourgoin, J. P.; Ayrál, A.; El-Mansouri, A.; Tran-Thi, T. H.; *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 461; de Campos, J. D. R.; Buffon, R.; *New J. Chem.* **2003**, *27*, 446.
52. Sanchez, C.; Lebeau, B.; Ribot, F.; In, M.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *19*, 31; Krug, H.; Schmidt, H.; *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1125; Croutx-Barghorn, C.; Soppera, A.; Chevallier, M.; *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, *288*, 219; Sanz, N.; Baldeck, P. L.; Ibanez, A.; *Synth. Met.* **2000**, *115*, 229; Zaccaro, J.; Baruchel, J.; Ibanez, A.; *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 403; Boilot, J. P.; Bítéau, J.; Chaput, F.; Gacoïn, T.; Brun, A.; Darracq, B.; Georges, P.; Levy, Y.; *Pure Appl. Opt.* **1998**, *7*, 169.
53. Zoppi, R. A.; Contant, S.; Duek, E. A. R.; Marques, F. R.; Wada, M. L. F.; Nunes, S. P.; *Polymer* **1999**, *40*, 3275; Lee, S. D.; Hsiue, G. H.; Kao, C. Y.; Chang, T.; *Biomaterials* **1996**, *17*, 587.
54. Moreau, J. J. E.; Man, M. W. C.; *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 1073; Farrusseng, D.; Julbe, A.; Lopez, M.; Guizard, C.; *Catal. Today* **2000**, *56*, 211; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J.; *Chem. Commun.* **1998**, *8*, 853; Villemin, D.; Jaffres, P. A.; Nechab, B.; Courivaud, F.; *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6581; Epifani, M.; Leo, G.; Lomascolo, M.; Vasanelli, L.; Manna, L.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 441; Teixeira, S.; Dallmann, K.; Schuchardt, U.; Buffon, R.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182*, 167.
55. Mackenzie, J. D.; Bescher, E. P.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 371; Kasemann, R.; Schmidt, H.; *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1117.
56. Cheng, Y. F.; Walter, T. H.; Lu, Z. L.; Iraneta, P.; Alden, B. A.; Gendreau, C.; Neue, U. D.; Grassi, J. M.; Carmody, J. L.; O'Gara, J. E.; Fisk, R. P.; *LCCG North Am.* **2000**, *18*, 1162.
57. Collinson, M. M.; *Microchim. Acta* **1998**, *129*, 149.
58. Avnir, D.; *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 328; Lev, O.; Tsionsky, M.; Rabinovich, L.; Glezer, V.; Sampath, S.; Pankratov, I.; Gun, J.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 22A.
59. Avnir, D.; Levy, D.; Reisfeld, R.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5956.
60. Severin-Vantilt, M. M. E.; Oomen, E. W. J. L.; *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, *6*, 38.
61. Aharonson, N.; Altstein, M.; Avidan, G.; Avnir, D.; Bronshtein, A.; Lewis, A.; Liberman, K.; Ottolenghi, M.; Polevaya, Y.; Rottman, C.; Samuel, J.; Shalom, S.; Strinkovski, A.; Turniansky, A.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, *346*, 519.
62. Sampath, S.; Lev, O.; *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 2015.
63. Lev, O.; Gun, J.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *336*, 95.
64. Burland, D. M.; Miller, R. D.; Walsh, C. A.; *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 31.
65. Sanchez, C.; Lebeau, B.; *Pure Appl. Opt.* **1996**, *5*, 689; Lebeau, B.; Brasselet, S.; Zyss, J. Sanchez, C.; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1012.
66. Kawachi, E. Y.; Bertran, C. A.; Reis, R. R.; Alves, O. L.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 518.
67. Tian, D.; Blacher, S.; Dubois, Ph.; Jérôme, R.; *Polymer* **1998**, *39*, 855; Tian, D.; Blacher, S.; Jerome, R.; *Polymer* **1999**, *40*, 951.
68. Jagger, D. C.; Harrison, A.; Jandt, K. D.; *J. Oral Rehabilitation* **1999**, *26*, 185; Skrtic, D.; Antonucci, J. M.; Eanes, E. D.; Eldelman, N.; *Biomaterials* **2004**, *25*, 1141.
69. Lee, S. D.; Hsiue, G. H.; Kao, C. Y.; Chang, P. C. T.; *Biomaterials* **1996**, *17*, 587.
70. Rangel, M. C.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 486.
71. Kasemann, R.; Schmidt, H.; *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1117.
72. Arkles, B.; *MRS Bull* **2001**, *may*, 402.
73. Pilz, M.; Römich, H.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, *8*, 1075.
74. Airoldi, C.; Farias, R. F. de; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 84.
75. Neue, U. D.; Walter, T. H.; Alden, B. A.; Jiang, Z. P.; Fisk, R. P.; Cook, J. T.; Glose, K. H.; Carmody, J. L.; Grassi, J. M.; Cheng, Y. F.; Lu, Z. L.; Crowley, R. J.; *American Laboratory* **1999**, *31*, 36.
76. Silva, C. R.; Jardim, I. C. S.; Collins, C. H.; Airoldi, C.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 270.
77. Silva, C. R.; Jardim, I. C. S.; Collins, C. H.; Airoldi, C.; *J. Chromatogr. A* **2003**, *987*, 139; Silva, C. R.; Jardim, I. C. S.; Collins, C. H.; Airoldi, C.; *J. Chromatogr. A* **2003**, *987*, 127.
78. Tsionsky, M.; Vanger, A.; Lev, O.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, *2*, 595.
79. Maldonado, J.; *Membranas e Processos de Separação*, Instituto Nacional de Tecnologia, INT: Rio de Janeiro, 1991.
80. Laue, T. M. Em ref. 6; vol. 17.
81. Sforça, M. L.; Yoshida, I. V. P.; Borges, C. P.; Nunes, S. P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 178.
82. Ponce, M. L.; Prado, L. A. S. de A.; Silva, V.; Nunes, S. P.; *Desalination* **2004**, *162*, 383; Ponce, M. L.; Prado, L.; Ruffmann, B.; Richau, K.; Mohr, R.; Nunes, S. P.; *J. Membr. Sci.* **2003**, *217*, 5; Prado, L. A. S. de A.; Wittich, H.; Schulte, K.; Goerigk, G.; Garamus, V. M.; Willumeit, R.; Ruffmann, B.; Nunes, S. P.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2004**, *42*, 567; Ruffmann, B.; Silva, H.; Schulte, B.; Nunes, S. P.; *Solid State Ionics* **2003**, *162-163*, 269; Honma, I.; Nomura, S.; Nakajima, H.; *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 83.
83. Cot, L.; Ayrál, A.; Durand, J.; Guizard, C.; Hovnanian, N.; Julbe, A.; Larbot, A.; *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 313; He, Y.; Yang, J.; Li, H.; Huang, P.; *Polymer* **1998**, *39*, 3393; Pandey, P.; Chauhan, R. S.; *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 853.
84. Smahih, M.; Jermoumi, T.; Marignan, J.; Noble, R. D.; *J. Membr. Sci.* **1996**, *116*, 211; Guizard, C.; Lacan, P.; *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1097; Raman, N. K.; Brinker, C. J.; *J. Membr. Sci.* **1995**, *105*, 273; Sforça, M. L.; Yoshida, I. V. P.; Borges, C. P.; Nunes, S. P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 178; Zoppi, R. A.; Yoshida, I. V. P.; Nunes, S. P.; *Polymer* **1998**, *39*, 1309.
85. Kusakabe, K.; Li, Z. Y.; Maeda, H.; Morooka, S.; *J. Membr. Sci.* **1995**, *103*, 175; Li, Z. Y.; Kusakabe, K.; Morooka, S.; *J. Membr. Sci.* **1996**, *118*, 159.
86. Ahmad, Z.; Sarwar, M. I.; *Polymer* **1997**, *38*, 4523; Ochi, M.; Takahashi, R.; Terauchi, A.; *Polymer* **2001**, *42*, 5151; Hu, Q.; Marand, E.; *Polymer* **1999**, *40*, 4833; Nunes, S. P.; Peinemann, K. V.; Ohlrogge, K.; Alpers, A.; Keller, M.; Pires, A. T. N.; *J. Membr. Sci.* **1999**, *157*, 219.
87. José, N. M.; Redondo, S. U. A.; Yoshida, I. V. P.; *Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, Natal, Brasil, 2002.