



Universidade de Caxias do Sul  
Pró-Reitoria de Pesquisa, Inovação e Desenvolvimento Tecnológico  
Coordenadoria de Pesquisa e Pós-Graduação *Stricto Sensu*  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

**ADAPTAÇÃO DE FORNO MICRO-ONDAS DOMÉSTICO PARA  
PREPARAÇÃO DE POLIEDROS OLIGOMÉRICOS  
SILSESQUIOXANOS – POSS**

Igor Luiz Penso

Orientador: Prof. Dr. Márcio R. F. Soares  
Coorientador: Prof. Dr. Otávio Bianchi

Caxias do Sul  
2015

**Igor Luiz Penso**

**ADAPTAÇÃO DE FORNO MICRO-ONDAS DOMÉSTICO PARA  
PREPARAÇÃO DE POLIEDROS OLIGOMÉRICOS  
SILSESQUIOXANOS – POSS**

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”, com a orientação do Prof. Dr. Márcio R. F. Soares e coorientação do Prof. Dr. Otávio Bianchi.

Caxias do Sul, junho de 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

P418a Penso, Igor Luiz, 1979-  
Adaptação de forno micro-ondas doméstico para preparação de poliedros oligoméricos silsesquioxanos - POSS / Igor Luiz Penso. – 2015.  
63 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2015.  
Orientador: Prof. Dr. Márcio R. F. Soares ; coorientador: Prof. Dr. Otávio Bianchi.

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Poliedros oligoméricos silsesquioxanos. 3. Fornos de microondas. 4. Materiais - Testes. I. Título.

CDU 2.ed.: 66.017-022.532

Índice para o catálogo sistemático:

|   |                |
|---|----------------|
| 1. Nanocompósitos (Materiais)             | 66.017-022.532 |
| 2. Poliedros oligoméricos silsesquioxanos | 66.091         |
| 3. Fornos de microondas                   | 542.41-732     |
| 4. Materiais – Testes                     | 620.1          |

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária  
Ana Guimarães Pereira – CRB 10/1460

"Adaptação de forno micro-ondas doméstico para preparação de poliedros oligoméricos silsesquioxanos - POSS "

**Igor Luiz Penso**

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Caracterização e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 08 de junho de 2015.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Márcio Ronaldo Farias Soares (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Otávio Bianchi - coorientador  
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Gustavo de Medeiros Azevedo  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Profa. Dra. Jadna Catafesta  
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Heitor Luiz Ornaghi Junior  
Universidade de Caxias do Sul

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador Prof. Dr. Márcio R. F. Soares e meu coorientador do Prof. Dr. Otávio Bianchi pela infinita paciência, dedicação e disponibilidade para me orientar.

Aos colegas, do Laboratório de Reologia, Caroline Luvison, Eduardo Cechinatto, Henrique Wanke e Pedro Antônio Ourique pela contribuição para esse trabalho, além dos momentos de estudo, descontração e amizade.

A minha irmã Camila, e meus pais Dino e Lourdes, que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

E, em especial, a minha esposa Camila Araújo de Figueirêdo que sempre esteve ao meu lado oferecendo todo amor e compreensão que eu poderia desejar.

Obrigado!

Lembre-se que as pessoas podem tirar  
tudo de você, menos o seu conhecimento.

(Albert Einstein)

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| LISTA DE FIGURAS .....  | 5  |
| LISTA DE TABELAS .....  | 7  |
| LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS .....                                | 8  |
| RESUMO .....  | 9  |
| 1. INTRODUÇÃO.....  | 11 |
| 2. REFERENCIAL TEÓRICO.....   | 13 |
| 2.1 Silsesquioxanos.....  | 13 |
| 2.1.1 Definições, estruturas e nomenclaturas .....                            | 13 |
| 2.1.2 Formação de gaiolas e redes silsesquioxano .....                        | 16 |
| 2.2 Micro-ondas .....   | 19 |
| 2.2.1 Estrutura e funcionamento de um forno de micro-ondas .....              | 20 |
| 2.2.2 Obtenção de materiais utilizando micro-ondas .....                      | 21 |
| 2.3 Utilização de fornos de micro-ondas em reações químicas .....             | 26 |
| 3. OBJETIVOS.....   | 28 |
| 3.1 Objetivos Gerais .....  | 28 |
| 3.2 Objetivos Específicos .....   | 28 |
| 4. METODOLOGIA.....   | 29 |
| 4.1 Adaptações do forno de micro-ondas .....                                  | 29 |
| 4.2 Preparação dos POSS.....  | 30 |
| 4.3 Caracterização dos POSS.....  | 31 |
| 4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... | 31 |
| 4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup> H.....              | 32 |
| 4.3.3 Cromatografia por Permeação em Gel (GPC).....                           | 32 |
| 4.3.4 Análises Termogravimétricas (TGA).....                                  | 32 |
| 4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....                          | 33 |

|  |    |
|--|----|
| 4.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....          | 33 |
| 4.3.7 Difração de raios X (DRX) .....                            | 34 |
| 4.3.8 Análise Le Bail.....                                       | 34 |
| 5. RESULTADOS .....  | 36 |
| 5.1 Rendimento .....   | 36 |
| 5.2 Análises Espectroscópicas .....                              | 37 |
| 5.2.1 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....      | 37 |
| 5.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup> H..... | 38 |
| 5.3 Análise Cromatografia por Permeação em Gel (GPC).....        | 41 |
| 5.4 Análise Termogravimétrica (TGA) .....                        | 44 |
| 5.5 Análises Morfológicas .....                                  | 45 |
| 5.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....             | 45 |
| 5.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....          | 46 |
| 5.6 Análise Estrutural .....                                     | 48 |
| 5.6.1 Difração de raios X (DRX) .....                            | 48 |
| 6. CONCLUSÕES .....  | 52 |
| 7. APÊNDICE .....  | 55 |
| 7.1 Circuito elétrico do forno de micro-ondas adaptado .....     | 55 |
| 7.2 Micrografias de MET.....                                     | 56 |
| 8. BIBLIOGRAFIA .....  | 58 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1: Silsesquioxanos com estruturas (a) aleatórias, (b) escada, (c) gaiola aberta e (d) gaiola condensada. ....   | 14 |
| Figura 2: Nomenclatura silsesquioxano. ....  | 14 |
| Figura 3: Diferentes estruturas em gaiola dos silsesquioxanos (os termos T <sub>6</sub> , T <sub>8</sub> , T <sub>10</sub> e T <sub>12</sub> referem-se ao número de átomos de silício na gaiola) [15]. ....       | 15 |
| Figura 4: Estruturas macromoleculares dos sistemas polímero/POSS com diferentes funcionalidades do POSS, adaptado de [20]. ....  | 16 |
| Figura 5: Hidrólise e condensação de silsesquioxanos, adaptado de [23]. ....   | 17 |
| Figura 6: Localização da região de micro-ondas no espectro eletromagnético. ....   | 19 |
| Figura 7: Representação esquemática da magnetron. Adaptado de [35]. ....   | 21 |
| Figura 8: Geometria típica de um forno de micro-ondas doméstico. ....  | 21 |
| Figura 9: Micrografia de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> crescido pelo aumento da concentração inicial de TMOS. Concentração inicial de TMOS igual a (a) 15, (b) 25, (c) 35 e (d) 45 mM, adaptado de [44]. .... | 23 |
| Figura 10: Mecanismo de aquecimento convencional, adaptado de [48]. ....   | 24 |
| Figura 11: Moléculas de água com e sem influência de campo elétrico. Adaptado de [8]. ....   | 25 |
| Figura 12: Mecanismo de aquecimento dielétrico, adaptado de [48]. ....   | 25 |
| Figura 13: Possíveis interações entre micro-ondas e diferentes materiais [49]. ....  | 25 |
| Figura 14: (a) Distribuição de micro-ondas no interior do forno multimodo, (b) distribuição de micro-ondas no interior do forno monomodo. Adaptado de [48] ....  | 27 |
| Figura 15: Adaptações do forno de micro-ondas doméstico. ....  | 29 |
| Figura 16: (a) Síntese para o aquecimento convencional em refluxo; (b) síntese para o aquecimento dielétrico em refluxo. ....  | 31 |
| Figura 17: Espectros de FTIR do POSS VTES (a) convencional; (b) micro-ondas. ....  | 37 |
| Figura 18: Espectros de FTIR do POSS VTES/TEOS (a) convencional; (b) micro-ondas. ....   | 38 |
| Figura 19: Espectro de RMN para os precursores VTES e TEOS. ....   | 38 |
| Figura 20: Espectro de RMN <sup>1</sup> H das amostras de POSS VTES sintetizadas em meio (a) convencional e (b) micro-ondas. ....  | 39 |
| Figura 21: Espectro de RMN <sup>1</sup> H da amostra de POSS sintetizadas em micro-ondas utilizando VTES/TEOS 90/10 mol%/mol% ....   | 40 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 22: Espectro de RMN <sup>1</sup> H da amostra de POSS sintetizada em meio convencional utilizando VTES/TEOS 90/10 mol%/mol% .....  | 41 |
| Figura 23. Cromatograma de GPC para amostras de POSS preparadas com VTES via aquecimento (a) convencional e (b) micro-ondas. ....   | 42 |
| Figura 24: Cromatograma de GPC para amostras de POSS preparadas com VTES/TEOS 90/10 mol%/mol% via aquecimento (a) convencional e (b) micro-ondas. ....  | 43 |
| Figura 25: TGA das amostras de POSS (a) VTES/TEOS micro-ondas; (b) VTES convencional; (c) VTES micro-ondas e (d) VTES/TEOS convencional. ....   | 45 |
| Figura 26: Micrografia do POSS, (a) VTES aquecimento convencional, (b) VTES aquecimento dielétrico, (c) VTES/TEOS aquecimento convencional, (d) VTES/TEOS aquecimento dielétrico. ....  | 46 |
| Figura 27: Micrografia do POSS, (a) e (b) VTES via aquecimento dielétrico.....  | 47 |
| Figura 28: Micrografia do POSS, (a) e (b) VTES com aquecimento convencional.. ....  | 47 |
| Figura 29: Micrografia do POSS VTES/TEOS. Em (a) aquecimento convencional, e em (b) aquecimento dielétrico. ....  | 48 |
| Figura 30: Difratoograma típico das amostras de POSS sintetizadas (a) VTES micro-ondas; (b) VTES convencional; (c) VTES/TEOS micro-ondas e (d) VTES/TEOS convencional. ....   | 49 |
| Figura 31: Padrão de DRX, com resultado do refinamento Le Bail de uma amostra de POSS VTES convencional. Os círculos representam os dados experimentais, a linha preta representa o perfil refinado e a linha azul a diferença entre o difratograma experimental e o calculado. As barras indicam as posições dos picos de Bragg da amostra. .... | 50 |
| Figura 32: Padrão de DRX, com resultado do refinamento Le Bail de uma amostra de POSS VTES micro-ondas. Os círculos representam os dados experimentais, a linha preta representa o perfil refinado e a linha azul à diferença entre o difratograma experimental e o calculado. As barras indicam as posições dos picos de Bragg da amostra. ....  | 50 |
| Figura 33: Micrografias de MET das amostras de POSS com regiões e magnificações distintas. (a) VTES com aquecimento dielétrico; (b),(c) e (d) VTES com aquecimento convencional; (d) VTES/TEOS com aquecimento convencional; (e) VTES/TEOS com aquecimento dielétrico .....   | 57 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1: Comparação do rendimento da síntese de ciclopentiltrisilanol por aquecimento dielétrico e aquecimento convencional, adaptado de [41]..... | 22 |
| Tabela 2: Constante dielétrica $\epsilon'$ e fator de dissipação $\tan \delta$ de algumas substâncias [48].....                                     | 26 |
| Tabela 3: Resultados de rendimento de reação de síntese de POSS. ....   | 36 |
| Tabela 4: Valores de massa molecular numérica média ponderal (Mw) e porcentagem de estruturas $T_8$ .....   | 41 |
| Tabela 5: Parâmetros de rede e indicadores de confiabilidade após refinamento Le Bail. ....   | 51 |

## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

|        |   |
|--------|---|
| Å      | Angstrom  |
| CETENE | Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste  |
| DRX    | Difração de raios X   |
| FTIR   | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier   |
| GPC    | Cromatografia por Permeação em Gel  |
| HCl    | Ácido clorídrico  |
| IUPAC  | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> - União Internacional de Química Pura e Aplicada |
| MET    | Microscopia Eletrônica de Transmissão   |
| MEV    | Microscopia Eletrônica de Varredura   |
| mg     | Miligrama   |
| mM     | Milimol   |
| min    | Minuto  |
| µs     | Microsegundos   |
| nm     | Nanometro   |
| POSS   | Poliedros oligoméricos silsesquioxanos  |
| RMN    | Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H   |
| t      | Tempo   |
| T      | Temperatura   |
| TEOS   | Tetraetil ortosilicato  |
| TMOS   | Tetrametil ortosilicato   |
| TMS    | Tetrametilsilano  |
| THF    | Tetrahidrofurano  |
| TGA    | Análise Termogravimétrica   |
| UCS    | Universidade de Caxias do Sul   |
| UFRGS  | Universidade Federal do Rio Grande do Sul   |
| VTES   | Viniltrietoxsilano  |
| θ      | Ângulo de difração de Bragg   |
| λ      | Comprimento de onda   |

## RESUMO

Materiais híbridos, como poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS), têm recebido especial atenção nos últimos anos pois são materiais que possuem uma combinação sinérgica de propriedades de materiais orgânicos e inorgânicos. Sua preparação necessita de elevados tempos de síntese e o uso de aquecimento dielétrico se apresenta promissor. Entretanto, reatores comerciais são caros e uma alternativa passa a ser a adaptação de fornos de uso domésticos. Neste contexto, este trabalho busca adaptar um forno de micro-ondas doméstico para a síntese de POSS, comparando materiais obtidos via aquecimento por micro-ondas e convencional (banho em óleo). O POSS foi sintetizado através da condensação hidrolítica do viniltrióxido de silício (VTES) e da mistura VTES e tetraetil ortosilicato (TEOS). As amostras sintetizadas foram caracterizadas por FTIR, RMN de  $^1\text{H}$ , TGA, GPC, MEV, MET e DRX. O uso de micro-ondas possibilitou a obtenção de POSS com maior rendimento para os sistemas VTES e VTES/TEOS, apresentando taxas de reação respectivas de 47 e 59 vezes maior que a síntese convencional. Todas as amostras apresentaram bandas FTIR intensas em  $\sim 1090$  e  $\sim 568\text{ cm}^{-1}$ , ambas relacionadas a formação de gaiolas de silsesquioxanos. Não foram observadas vibrações  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$  mostrando que a reação de hidrólise foi totalmente completa. A presença de deformações OH nas amostras VTES/TEOS indica a formação de estruturas não totalmente condensadas, confirmada pelos espectros de RMN de  $\text{H}^1$  onde é observada a presença de silanóis não condensados. Análises GPC para o POSS VTES apresentaram a maior fração (96,5%) de estruturas  $\text{T}_8$  via convencional, e (93,93%) via micro-ondas. A adição de TEOS reduziu a fração de estruturas  $\text{T}_8$  obtidas, (78,0%) via dielétrico e (33,0%) convencional. A análise TGA de todas as amostras mostraram uma única etapa de degradação, onde diferenças observadas no sistema VTES/TEOS são associadas ao tamanho da estrutura do POSS conforme a análise de GPC. Imagens de MEV mostraram a presença de estruturas cúbicas e esféricas em todas as amostras, e a adição de TEOS indicou uma tendência a redução de tamanho. Imagens por MET para o POSS VTES mostrou morfologia similar as observadas por MEV, e para VTES/TEOS, a presença de aglomerados esféricos regulares nanométricos. O DRX para o POSS VTES micro-ondas, convencional e VTES/TEOS micro-ondas, indicou a presença de uma rede cristalina de estrutura romboédrica, típica de POSS  $\text{T}_8$ . O POSS VTES/TEOS via convencional apresentou um padrão de DRX de uma amostra amorfa. As nanopartículas híbridas de POSS VTES, via aquecimento convencional e dielétrico em refluxo, mostrou possuírem características químicas muito semelhantes, confirmadas pelas técnicas de análise realizadas. Entretanto, a mesma comparação entre o POSS obtido via mistura VTES/TEOS, a mesma semelhança não é observada. Isto se deve ao precursor VTES ser trifuncional e ao TEOS ser tetrafuncional, ou seja, possuem momentos dipolares diferentes, induzindo estruturas irregulares orientadas aleatoriamente e de diferentes tamanhos, principalmente no aquecimento convencional, onde a reação apresentada é mais lenta.

## ABSTRACT

Hybrid materials, such as polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), nowadays have received special attention because they are materials that have a synergistic combination of organic and inorganic materials properties. Their preparation requires high time of synthesis and the use of dielectric heating appears promising. However, commercial reactors are expensive and the adaptation of domestic microwave ovens becomes an alternative. In this context, this work aims to adapt a domestic microwave oven for the synthesis of POSS, comparing materials obtained by microwave and conventional (oil bath) heating. The POSS was synthesized by the hydrolytic condensation of vinyltriethoxysilane (VTES) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) in different proportions. The synthesized samples were characterized by FTIR,  $^1\text{H-NMR}$ , TGA, GPC, SEM, TEM and XRD. The use of microwaves enable the manufacture of POSS with increased yield for VTES and VTES/TEOS systems, respectively with rates of 47 to 59 times higher than conventional synthesis. All samples showed intense FTIR bands at  $\sim 1090$  and  $\sim 568\text{ cm}^{-1}$ , both related to formation of silsesquioxane cages. It was not observed  $-\text{O-CH}_2\text{CH}_3$  vibrations showing the hydrolysis reaction has been fully completed. The presence of OH deformations in the VTES/TEOS samples indicate the formation of non-fully condensed structures, confirmed by  $^1\text{H NMR}$  spectra, where it is observed the presence of non-condensing silanol. GPC analysis for the POSS VTES exhibited a major fraction (96.5%) of  $\text{T}_8$  structures via conventional, and (93.9%) via microwave synthesis. The addition of TEOS decreased the fraction of  $\text{T}_8$  structures, (78.0%) via dielectric and (33.0%) for conventional synthesis. TGA analysis of all samples showed a single stage of degradation, differences between VTES/TEOS samples are associated with the size of the POSS structure according to GPC analysis. SEM images showed the presence of spherical and cubic structures in all samples, and the addition of TEOS indicated a tendency to increase the size of these structures. TEM images for POSS VTES showed similar morphology to those observed by SEM. The presence of nanometric regular spherical agglomerates was observed in VTES/TEOS samples. The XRD for POSS VTES microwave, conventional and VTES/TEOS microwave synthesis, indicated the presence of rhombohedral lattice structure, typical POSS  $\text{T}_8$ . The POSS VTES/TEOS conventional route showed a XRD pattern of an amorphous sample. The hybrid nanoparticles of POSS VTES, prepared via conventional and dielectric heating using reflux system, showed a very similar chemical properties as confirmed by the analytical techniques performed. However, the same comparison between the POSS obtained via mixing of VTES/TEOS, the same behavior is not observed. This is due to the VTES precursors be trifunctional and TEOS tetrafunctional, i.e. have different dipole moments, inducing randomly oriented irregular structures and different sizes, especially in the conventional heating where reaction is slower.

## 1. INTRODUÇÃO

As mais recentes tecnologias de engenharia requerem materiais com combinações de propriedades que não são encontradas em materiais convencionais. Neste contexto, materiais híbridos preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos associam propriedades de diferentes classes de materiais e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma ampla faixa de aplicação [1].

Poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) têm recebido atenção considerável da comunidade científica nos últimos anos, pois eles possuem uma combinação sinérgica de propriedades de materiais orgânicos e inorgânicos. Essas estruturas em forma de gaiola são caracterizadas por possuírem uma fórmula geral do tipo  $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ , no qual  $R$ , é o grupo orgânico e  $n$ , um número inteiro. POSS é um material de aplicação diversificada em áreas como revestimentos, dispositivos ópticos, dielétricas, telas de cristal líquido, aplicações biomédicas, nanocompósitos poliméricos, entre outros [2-4].

POSS são derivados dos silsesquioxanos que são obtidos por técnicas de sol-gel a partir de completa condensação hidrolítica de precursores, geralmente  $\text{XSiY}_3$ , onde  $X$  é um grupo estável ( $\text{CH}_3$ , fenil, vinil) e  $Y$  é um grupo reativo ( $\text{Cl}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OR}$ ). São considerados como mesofases ou uma classe de polisiloxanos reticulados. O POSS é influenciado pela estabilidade estrutural das ligações  $\text{Si-O}$ ,  $\text{C-C}$  e  $\text{Si-O-Si}$ , que promovem o equilíbrio químico e a dinâmica da flexibilidade na sua estrutura [2]. Os POSS constituem uma classe de materiais tridimensionais de ordem nanométrica, onde suas moléculas possuem tamanho que variam de 1 a 5 nm [5].

Voronkov [6] juntamente com Feher e colaboradores [7] revisaram os progressos na síntese de POSS assim como o grande número de reações que conduzem à formação de POSS e seus derivados. Feher obteve estruturas de POSS utilizando reações de hidrólise e condensação de vinil silanos. Estes tipos de POSS também foram obtidos em outros trabalhos da literatura [8, 9] que demonstraram que sua incorporação em materiais poliméricos promove melhoria das propriedades térmicas, melhoria na resistência a oxidação, redução da inflamabilidade e endurecimento da superfície.

No entanto, a preparação de POSS necessita elevados tempos de síntese, demorado dias, podendo chegar a meses. Uma solução viável seria a utilização de aquecimento dielétrico através do uso de micro-ondas. O uso de micro-ondas em química analítica já é conhecido desde a década de 70 e tem mostrado excelentes resultados na preparação de

materiais [10]. Em contraponto a este fato, os reatores comerciais para uso de micro-ondas são caros. Pesquisadores [11, 12] buscam adaptar fornos de micro-ondas convencionais para uso em reações químicas e também na preparação de materiais.

O presente trabalho tem por objetivo adaptar um forno de micro-ondas doméstico e utilizá-lo na preparação de Poliedros Oligoméricos Silsesquioxanos utilizando precursores alcoxi-silanos. Como principais aspectos o trabalho pretende comparar características morfológicas, químicas, térmicas e estruturais de POSS obtidos via aquecimento convencional e aquecimento dielétrico em refluxo.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Silsesquioxanos

O termo silsesquioxano refere-se a um grupo de compostos com fórmula geral  $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ , onde R pode ser um hidrogênio ou qualquer grupo, como: alquil, alquilenos, aril, arileno ou grupos organofuncionais derivados de alquil, alquilenos, aril ou arilenos [2, 13]. Esta fórmula geral coloca os silsesquioxanos como um intermediário entre a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e o silicone  $(\text{R}_2\text{SiO})_n$ . Silsesquioxanos pode, portanto, ser considerados híbridos, com estruturas inertes e termicamente estáveis devido às ligações Si-O-Si e grupos R potencialmente reativos e facilmente modificados para mudanças de solubilidades em sistemas orgânicos.

Devido às similaridades estruturais e às propriedades eletrônicas exibidas pelos materiais à base de silsesquioxanos, inúmeras podem ser as aplicações destes compostos quando utilizados como precursores na formação de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos [14]. Estes materiais são utilizados em catálise [15], como aditivos [16], em polímeros [17] e em cristais líquidos [18].

#### 2.1.1 Definições, estruturas e nomenclaturas

O nome "silsesquioxano" pode ser dividido em três termos: "sil-" (silício), "-sesqui-" (um-e-meio), e "-oxane" (oxigênio), que se referem à razão 1,5 entre os átomos de silício e de oxigênio. Silsesquioxanos são produtos de reações de condensação hidrolíticas de monômeros trifuncionais de silício,  $\text{RSiX}_3$ , onde X é normalmente um grupo halogênio, ou um grupo alcóxido. Diferentes estruturas de silsesquioxanos podem ser formadas dependendo das condições de reação. Vários tipos de estruturas podem ser obtidos nos silsesquioxanos dentre as principais cabe destacar: aleatórias, escada, gaiola aberta e gaiola fechada (Figura 1). Em geral, a formação de espécies moleculares distintas é favorecida sob alta diluição, o que resulta em uma hidrólise mais lenta e maior possibilidade de reações intramoleculares. Por outro lado, a formação de estruturas aleatórias ocorre mais prontamente sob as concentrações mais elevadas de reagentes.

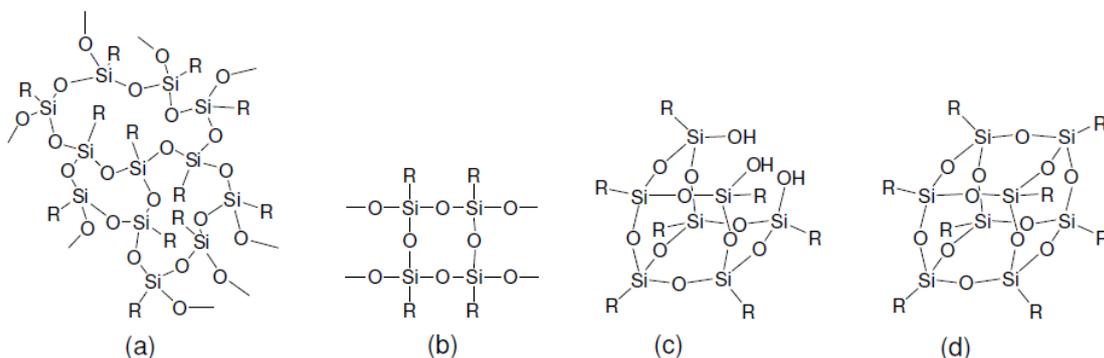


Figura 1: Silsesquioxanos com estruturas (a) aleatórias, (b) escada, (c) gaiola aberta e (d) gaiola condensada.

A sistemática de nomenclatura da IUPAC para silsesquioxano é complexa e trabalhosa, e, portanto, os compostos são mais convenientemente nomeados usando nomenclatura sistemática que indica o número de unidades de silsesquioxano ( $\text{SiO}_{1,5}$ ) na molécula e os substituintes nos átomos de silício [6]. Como exemplo, o  $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_8$  ou octametilsilsesquioxano, tem uma estrutura de gaiola (octamérica) com oito grupos metil ligados os átomos de silício.

Uma alternativa em nomear moléculas de silsesquioxano é usar notações reduzidas comumente usadas na química [19]. Estas notações usam letras para descrever a quantidade e tipo de ligação que o átomo de silício está disposto na estrutura de silício-oxigênio. Para essa notação podem ser usados índices numéricos que denotam o número de átomos de silício na molécula, e sobrescritos opcionais que denotam os tipos de grupos funcionais ligados aos átomos de silício. Existem quatro formas de representar os átomos de silício sob esta notação abreviada (Figura 2): uma unidade "M" tem um átomo de silício ligado a um átomo de oxigênio, uma "D"-unidade de átomo de silício está ligado a dois átomos de oxigênio, um "T" unidade tem três átomos de oxigênio ligados ao átomo de silício, e uma unidade "Q" consiste de um átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio [20]. Com o exemplo anterior, octametilsilsesquioxano, é denotado como  $\text{T}_8^{\text{Me}}$  ou  $\text{Me}_8\text{T}_8$ , tendo uma estrutura de gaiola octamérica com cada átomo de silício ligado a três átomos de oxigênio e um grupo metila.

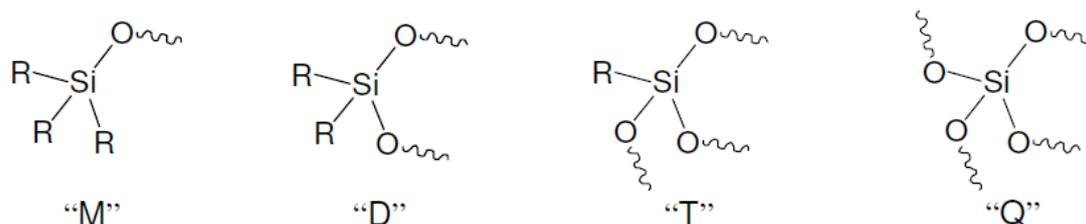


Figura 2: Nomenclatura Silsesquioxano.



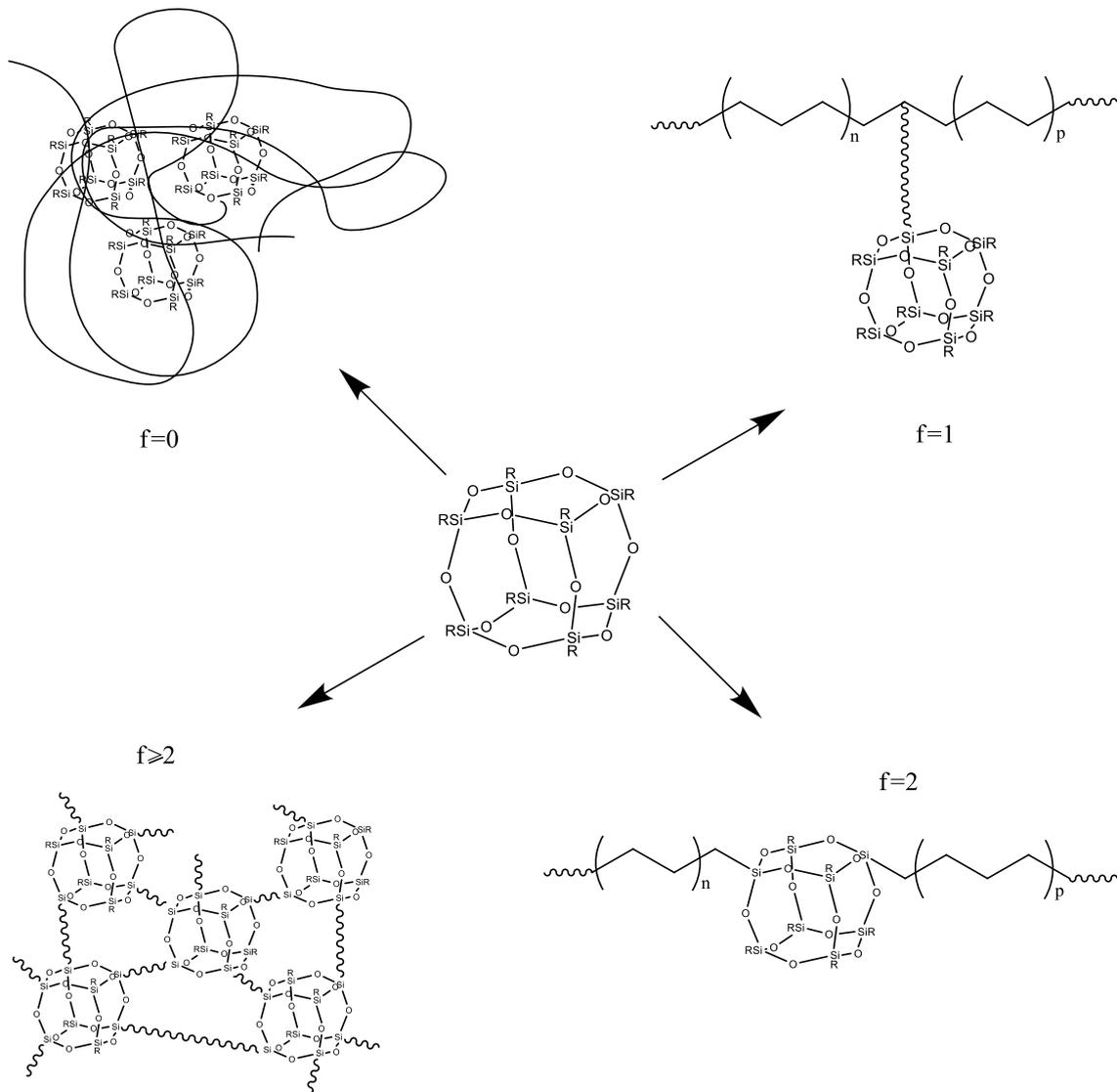
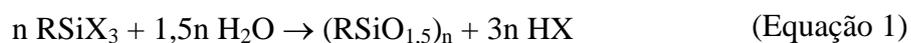


Figura 4: Estruturas macromoleculares dos sistemas polímero/POSS com diferentes funcionalidades do POSS, adaptado de [24].

### 2.1.2 Formação de Gaiolas e Redes Silsesquioxano

As reações de condensação hidrolítica de  $\text{RSiX}_3$  para produzir silsesquioxanos são complexas, demoradas e compostas por processos de múltiplas etapas, mesmo que possa ser representado por um esquema aparentemente simples:



Estas reações são influenciadas por uma série de condições de reação tais como concentração de  $\text{RSiX}_3$ , solvente, características dos grupos R e X, catalisador, adição de água, e solubilidade dos produtos de condensação [19, 25]. Durante esta reação, numerosos

intermediários são formados e estão em equilíbrio. Esses intermediários podem ser oligosiloxanos lineares com dois a quatro átomos de silício, oligosiloxanos cíclicos, bem como policiclosiloxanos condensado [26] (Figura 5).

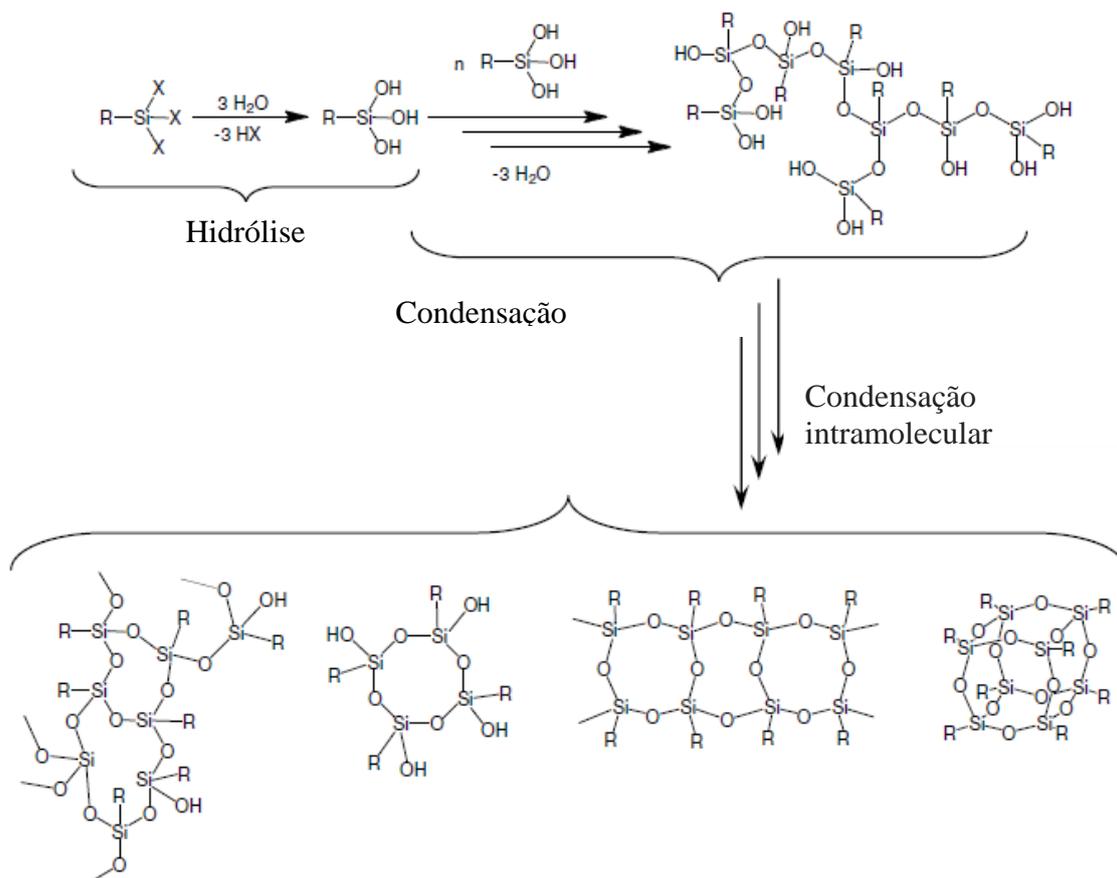


Figura 5: Hidrólise e condensação de silsesquioxanos, adaptado de [27].

A formação exata do mecanismo de POSS é um processo em evolução e sua reação ainda permanece incerta. Qu e colaboradores [28] rastream o processo de síntese de poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) pela reação de condensação hidrolítica de organosilanos trifuncionais  $[RSiCl_3$  ou  $RSi(OR)_3]$ . Verificaram que os siloxanos lineares, siloxanos cíclicos, e polisiloxanos de gaiola foram formados durante a reação. Consequentemente não só demonstraram a existência dos siloxanos lineares e cíclicos, mas também detectaram com precisão o sequencial de mudança de siloxanos na formação do POSS.

Deve-se notar que, devido à natureza complexa do processo de condensação e à forte interdependência entre as condições de reação, não há procedimentos universais que podem ser aplicados na síntese dos silsesquioxanos. No entanto, através do controle rigoroso das

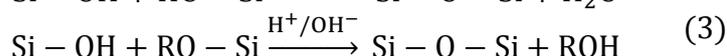
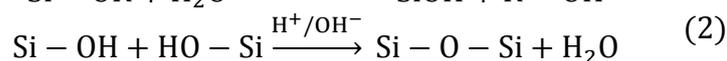
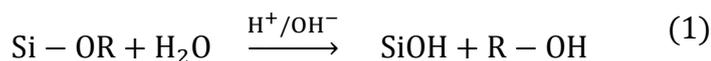
condições de reação, os equilíbrios dos intermediários podem ser levantados para favorecer a formação de estruturas específicas. Existem diversos procedimentos desenvolvidos para a síntese de silsesquioxanos específicos, causando um aumento no número de publicações e patentes sobre silsesquioxanos [19, 20, 29-31].

Mesmo não havendo procedimentos universais para as sínteses de silsesquioxanos, há algumas tendências gerais observadas no que diz respeito como certas condições de reação podem afetar as estruturas do produto silsesquioxano. Como mencionado acima, elevadas concentrações de monômero  $\text{RSiX}_3$  favorecem a formação de estruturas aleatórias de silsesquioxano, enquanto a ciclização intramolecular predomina em soluções diluídas para produzir silsesquioxanos com estruturas poliédricas. Solventes polares, em especial álcoois, têm capacidade de solvatar os intermediários de siloxano e favorecem a formação de estruturas aleatórias, enquanto inerte, os solventes orgânicos não-polares diminuem o grau da associação intermolecular e favorecem a condensação intramolecular. Grupos mais reativos R e X, tais como R = hidrogênio, metil e X = Cl, OH, são submetidos a hidrólise mais rápida e favorece a formação de polímeros de silsesquioxano. Reação em baixo pH auxilia a ciclização de reações intermediárias, mas pH alto auxilia sua condensação. A água é necessária para atingir a hidrólise e ciclização, mas seu excesso na reação provoca a formação de estruturas poliméricas (aleatórias). A solubilidade de uma espécie específica de silsesquioxano formada durante a reação de condensação, o que em parte é ditada pelo tipo de grupo R no precursor (monômero), tem uma grande influência sobre o rendimento daquelas espécies. As espécies de silsesquioxano menos solúveis precipitam no meio reacional, deslocando o equilíbrio dos produtos intermediários da reação para a formação de mais dessa espécie. Este processo continua até que as quantidades dos compostos intermediários no meio reacional reestabelecem o equilíbrio um com o outro [6, 25].

Os poliedros oligoméricos silsesquioxanos são considerados como mesofases ou uma classe de polisiloxanos reticulados. O POSS é influenciado pela estabilidade estrutural das ligações Si-O, C-C e Si-O-Si, que promovem o equilíbrio químico e a dinâmica da flexibilidade na sua estrutura [2]. O processo sol-gel tem sido usado na preparação de novos materiais híbridos, onde as reações de síntese ocorrem a partir de precursores inorgânicos do tipo  $\text{ROM}(\text{OR}')_3$ , em que frequentemente M é Si ou Ti, e R pode ser igual a R' ou, alternativamente, ser um grupo orgânico não hidrolisável [32].

As reações envolvidas no processo são: a hidrólise (reação 1), em meio ácido ou básico, na qual os grupos OR são substituídos por grupos silanol (Si-OH). Estes grupos

silanóis podem reagir entre si, (reação 2) ou com outros grupos OR (reação 3) através de reações de condensação formando ligações siloxano, dando origem a uma rede tridimensional de sílica [33]. Na preparação de nanopartículas utilizando o método sol-gel, a hidrólise dos grupos R' dos derivados alcóxidos seguida de reações de condensação levam à formação da estrutura [34].



## 2.2 Micro-ondas

A utilização da energia de micro-ondas para o aquecimento de materiais é um método alternativo e promissor em relação às técnicas convencionais de aquecimento, com uma história de aproximadamente 60 anos desde a invenção do forno de micro-ondas [35]. São radiações do espectro eletromagnético do tipo não ionizante, que possuem frequências entre 300 a 300.000 MHz correspondendo a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m, e não possuem energia suficiente para alterar diretamente os níveis vibracionais e eletrônicos de uma molécula ou romper uma ligação química [36]. No espectro eletromagnético, elas, se situam entre a região de infravermelho e ondas de rádio, conforme ilustrado na Figura 6.



Figura 6: Localização da região de micro-ondas no espectro eletromagnético.

Ampla faixa do espectro confere às micro-ondas grande versatilidade de aplicação em função da frequência selecionada. Radares de aviação civil, aparelhos de telefonia celular e fornos de micro-ondas domésticos, são exemplos de dispositivos que operam através da

geração, transmissão e absorção de micro-ondas, e estão presentes no cotidiano de milhões de pessoas em todo o mundo [37].

Dentre as muitas aplicações possíveis, a radiação de micro-ondas tem sido amplamente utilizada como uma nova rota para alcançar processamentos superiores em materiais cerâmicos, poliméricos e, em menor escala, em materiais metálicos. Geralmente, o tratamento térmico por micro-ondas resulta em menores custos energéticos e diminuição do tempo de processamento [38]. O interesse do uso de micro-ondas tem decorrido da redução do número de etapas em muitas sínteses e melhorias de propriedades físicas em cerâmicas tecnológicas [39].

### 2.2.1 Estrutura e funcionamento de um forno de micro-ondas

O forno de micro-ondas é composto basicamente por uma fonte de alta tensão, um transdutor de energia para micro-ondas, um guia de ondas e uma cavidade ou câmara interna. O transdutor é uma válvula denominada magnetron (Figura 7), que consiste em um dispositivo sob vácuo, constituída de um filamento (catodo) e cavidades ressonantes em uma placa coletora (ânodo). A partir do aquecimento do catodo, mantendo o anodo em potencial mais elevado, elétrons são emitidos e acelerados em direção ao anodo pelo campo elétrico gerado. Ao mesmo tempo, ímãs externos montados em torno do anodo criam um campo magnético externo axial ao eixo do cátodo, fazendo com que os elétrons descrevam trajetórias helicoidais em torno do catodo. De forma síncrona, antes de atingirem o ânodo, os elétrons transformam sua energia em oscilações de micro-ondas de acordo com as cavidades do bloco anódico, as quais são ajustadas para uma frequência específica. Assim, as micro-ondas, a partir de uma das cavidades de ressonância são acopladas a uma linha de transmissão usualmente terminada em uma antena, e guiadas até a cavidade interna do forno [40, 41].

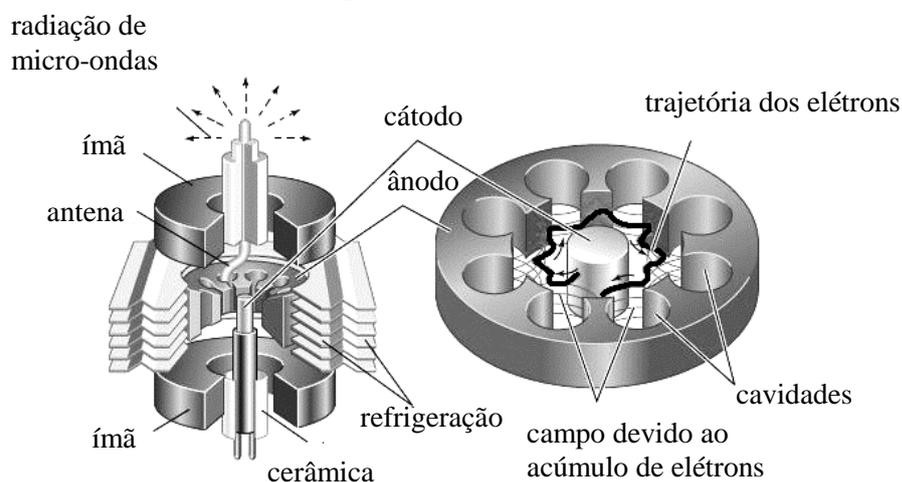


Figura 7: Representação esquemática da magnetron. Adaptado de [42].

Historicamente a magnetron foi desenvolvida por Randall e Booth na Universidade de Birmingham, Inglaterra, durante a 2ª Guerra Mundial [40]. Este equipamento era o principal dispositivo dos aparelhos de RADAR (“*Radio Detection and Ranging*”). Poucos anos após o desenvolvimento deste equipamento, o engenheiro Percy L. Spencer descobriu, por acaso, que as micro-ondas poderiam ser usadas para aquecimento. Spencer notou que uma barra de chocolate havia derretido em seu bolso ao permanecer em frente a uma válvula que estava em operação. Pouco tempo depois, a empresa Raytheon, onde Spencer desenvolvia os seus experimentos, solicitou a primeira patente para utilizar as micro-ondas para o aquecimento de alimentos [40]. Atualmente os fornos de micro-ondas comerciais fabricados para uso doméstico ou para laboratórios empregam frequências de 2.450 MHz e potências típicas entre 500 a 900 W. A Figura 8 ilustra uma geometria típica de um forno de micro-ondas doméstico.

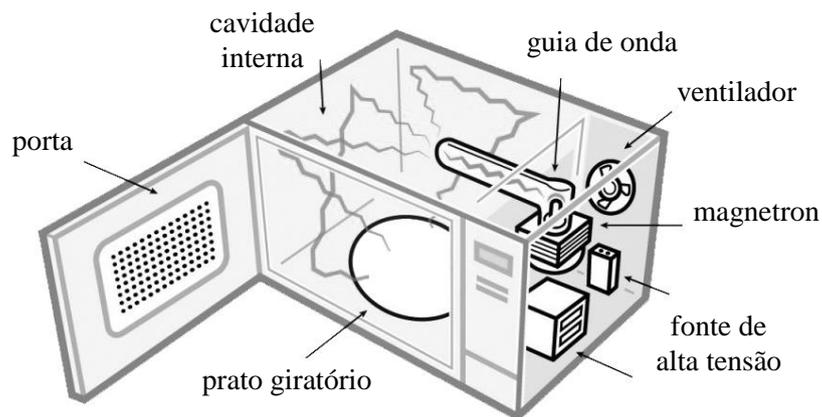


Figura 8: Geometria típica de um forno de micro-ondas doméstico.

### 2.2.2 Obtenção de materiais utilizando micro-ondas

A tecnologia de micro-ondas vem atraindo nos últimos anos, um grande interesse de indústrias e de pesquisadores devido ao aquecimento rápido. Tal tecnologia pode ser considerada como uma fonte de energia alternativa ao tratamento térmico convencional [43-45] e vem sendo aplicada a vários processos, como a obtenção de materiais cerâmicos, análise química, tratamento de lixo, secagem, síntese de polímeros, decomposição de materiais, etc. [46-48].

Baghbanzadeh e colaboradores [49] destacaram o uso de radiação micro-ondas no estudo de nanocristais metálicos, nanomateriais avançados que apresentam uma flexibilidade de propriedades físico-químicas. Destacaram em seu trabalho o crescente número de pesquisadores que estão explorando essa tecnologia de preparação de nanocristais, assim como o melhor rendimento e menor tempo. Em contra partida, ressaltaram uma das principais desvantagens da utilização do aquecimento via micro-ondas que é o alto custo dos equipamentos.

Janowski e Pielichowski [50] descreveram o sucesso da síntese de ciclopentiltrisilanol  $(c\text{-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  pela condensação hidrolítica assistida por micro-ondas. A reação sob radiação de micro-ondas (também conhecido por aquecimento dielétrico) é consideravelmente mais rápida e com um rendimento superior ao método convencional (Tabela 1). Observa-se que no aquecimento dielétrico quantidades úteis de  $(c\text{-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  já podem ser obtidas após 20 h de reação, em contrapartida, o aquecimento convencional requer mais 10 h para se chegar a esse rendimento.

Tabela 1: Comparação do rendimento da síntese de ciclopentiltrisilanol por aquecimento dielétrico e aquecimento convencional. Adaptado de [50].

| Tempo de reação (h) | Aquecimento dielétrico |       | Aquecimento convencional |       |
|---------------------|------------------------|-------|--------------------------|-------|
|                     | Rendimento             |       | Rendimento               |       |
|                     | (mg)                   | (%)   | (mg)                     | (%)   |
| 10                  | 2,0                    | 0,16  | 0,0                      | 0,00  |
| 12                  | 5,0                    | 0,41  | -                        | -     |
| 15                  | 30,0                   | 2,44  | -                        | -     |
| 20                  | 173,5                  | 14,11 | 7,0                      | 0,57  |
| 30                  | 200,0                  | 16,26 | 180,0                    | 14,63 |

Derek e colaboradores [51] demonstraram como obtiveram nanopartículas de sílica de forma rápida e controlada, assistida por micro-ondas, a partir da hidrólise e condensação ácida de tetrametil ortosilicato (TMOS). Os resultados foram vantajosos em relação às técnicas de aquecimento convencional, visto que no aquecimento dielétrico há uma grande quantidade de energia transmitida rapidamente de forma controlada para pequenos volumes de absorção, promovendo evento espontâneo de nucleação [49, 51]. Relataram também que a escolha adequada do solvente, do precursor de ácido silícico, catalisador e o tempo da radiação de micro-ondas foram as variáveis utilizadas para controlar o tamanho de nanopartículas e, em última instância, superar as deficiências anteriormente relatadas de quem utiliza micro-ondas para a síntese de nanopartículas de sílica. Nestas reações, a acetona intervém na reação de

condensação, enquanto que a absorção seletiva da radiação de micro-ondas pelo precursor promove o crescimento de nanopartículas (Figura 9).

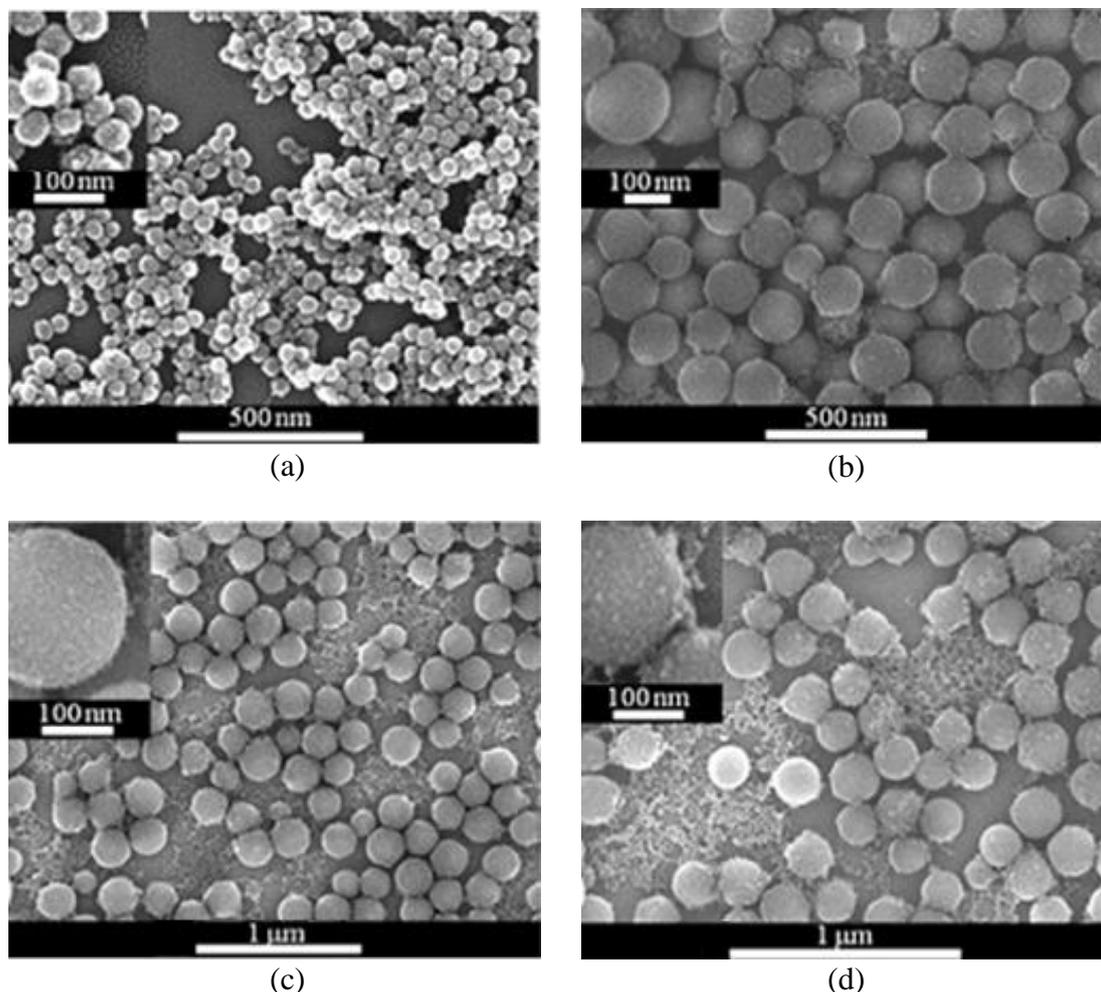


Figura 9: Micrografia de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  crescido pelo aumento da concentração inicial de TMOS. Concentração inicial de TMOS igual a (a) 15, (b) 25, (c) 35 e (d) 45 mM. Adaptado de [51].

Chiacchio e colaboradores [52] relataram a síntese de POSS funcionalizados assistida por micro-ondas. As principais características das reações assistidas por micro-ondas em relação ao método térmico convencional são representadas pelo aumento da seletividade, maior velocidade de reação, maiores rendimentos e formação de produtos mais puros e limpos.

A síntese de POSS pode ser feita através de reações de hidrólise e condensação de clorossilanos ou alcoxi-silanos. Porém estas reações demandam um longo tempo quando utilizado aquecimento convencional, que pode chegar de dias até meses [53]. Uma alternativa para a redução dos tempos de reações é a utilização de métodos de aquecimento dielétrico,

que geram pequenos gradientes térmicos localizados e resultam no aumento do rendimento de inúmeras reações.

Tradicionalmente estas reações orgânicas são realizadas em temperatura utilizando aquecedores externos (por exemplo, banho em óleo), onde o calor é transferido por condução e convecção (Figura 10). A ineficiência desse método, para que ocorra a transferência de energia para o sistema, depende da condutividade térmica do sistema e o resultado disso é que a temperatura do balão é mais elevada do que a da mistura da reação [54].

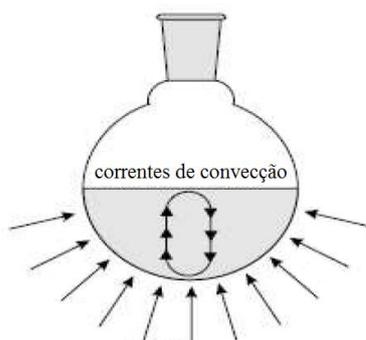


Figura 10: Mecanismo de aquecimento convencional. Adaptado de [55].

O aquecimento por micro-ondas atua por dois principais mecanismos de transformação de energia em calor associada a um campo elétrico [35]. O primeiro deles é chamado de rotação de dipolo elétrico, que está relacionado ao alinhamento das moléculas (dipolos permanentes ou induzidos) frente à aplicação de um campo elétrico oscilante. Neste caso, como o campo elétrico oscila na frequência de 2,45 GHz, ou seja, a cada ciclo a molécula (dipolo) inverte espacialmente sua orientação  $4,9 \cdot 10^9$  vezes por segundo, e a geração de calor é dada pelo atrito entre as moléculas do meio devido ao grande número de moléculas em rotação. Com a cessão do campo estas moléculas retornam a um estado desordenado. Uma representação esquemática é ilustrada na Figura 11, onde é usado como exemplo moléculas de água [10].

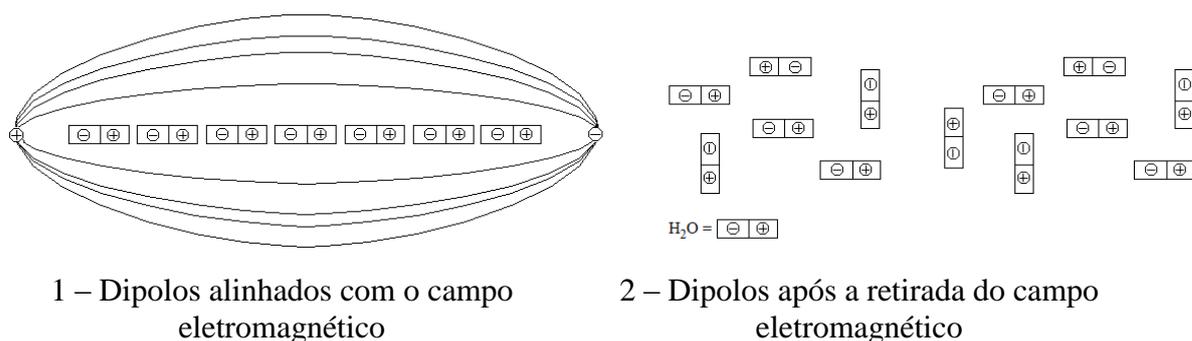


Figura 11: Moléculas de água com e sem influência de campo elétrico. Adaptado de [10].

O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, onde o calor é gerado através de perdas por atrito pela migração de íons dissolvidos ao meio sob ação de um campo elétrico oscilante. Estas perdas dependem do tamanho, carga, condutividade e interação destes íons dissolvidos com o solvente presente na solução [10]. A Figura 12 ilustra o mecanismo de aquecimento dielétrico, onde as micro-ondas penetram através do balão, visto que o mesmo é transparente à energia de micro-ondas, sem haver perdas por absorção ocasionando um superaquecimento localizado.

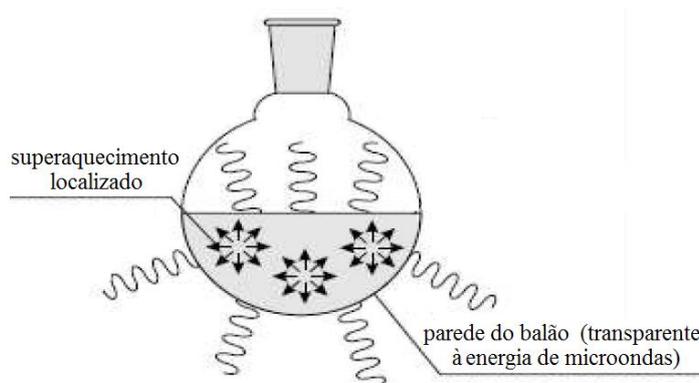


Figura 12: Mecanismo de aquecimento dielétrico. Adaptado de [55].

As micro-ondas têm comportamento bem descrito pela óptica e podem ser transmitidas, absorvidas ou refletidas, dependendo do material exposto [56]. A Figura 13 ilustra as possíveis interações que podem ocorrer entre as micro-ondas e diferentes materiais.

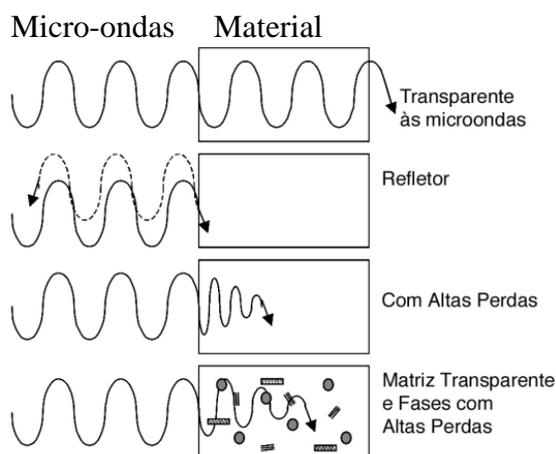


Figura 13: Possíveis interações entre micro-ondas e diferentes materiais [56].

As características de aquecimento de uma amostra exposta a radiação de micro-ondas são dependentes de suas propriedades dielétricas. Como a constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) de uma substância é uma medida que indica a sua polaridade, e o fator de perda dielétrica ( $\epsilon''$ ), que mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor. A razão  $\epsilon''/\epsilon'$  (que é numericamente igual a  $\tan \delta$ ) é chamada de fator de dissipação, que significa a habilidade de um dado material converter radiação eletromagnética absorvida em calor, ou seja, quanto maior for este valor mais eficientemente a substância é aquecida por micro-ondas. A Tabela 2 ilustra algumas substâncias e suas respectivas constantes dielétricas e fator de dissipação.

Tabela 2: Constante dielétrica  $\epsilon'$  e fator de dissipação  $\tan \delta$  de algumas substâncias [57].

| Material | $\epsilon'$ | $\tan \delta$ |
|----------|-------------|---------------|
| Acetona  | 20,6        | 0,042         |
| Etanol   | 24,3        | 0,054         |
| Metanol  | 32,7        | 0,941         |
| Água     | 80,4        | 0,123         |

Em geral, substâncias polares são mais eficientes em absorver micro-ondas (como água, etanol e acetona), enquanto que substâncias menos polares ou substâncias com momento de dipolo nulo (hidrocarbonetos aromáticos, dióxido de carbono e éter dietílico) são menos eficientes em absorver micro-ondas. Materiais cristalinos altamente ordenados também são pouco aquecidos por micro-ondas (já que não há pouca ou nenhuma rotação de dipolo) [57].

### 2.3 Utilização de fornos de micro-ondas em reações químicas

Os primeiros relatos de reações orgânicas conduzidas em forno de micro-ondas doméstico surgiram em 1986 em dois trabalhos independentes de Gedye [58] e Guigere [59]. Uma notável redução no tempo de reação foi observada. Os primeiros relatos de reações conduzidas em forno de micro-ondas doméstico também levaram aos primeiros relatos de acidentes, pois alguns frascos deformaram ou explodiram devido às condições de irradiação.

Reações orgânicas com aquecimento por micro-ondas podem ser conduzidas em fornos de micro-ondas modificados, em digestores de micro-ondas (que tradicionalmente são usados em química analítica) e em reatores de micro-ondas. O surgimento de reatores de micro-ondas para condução de reações orgânicas ocorreu como consequência direta do estudo das reações em forno doméstico, que demonstrou o grande potencial desta técnica. Estes aparelhos, segundo alguns autores, teriam vantagens marcantes sobre o forno doméstico de

micro-ondas, tais como: possibilidade de realização de refluxo e controle de temperatura e pressão (que não é possível no forno doméstico) [10]. A segurança operacional também seria muito maior, já que o forno de micro-ondas doméstico não é fabricado para aplicação direta no uso em química. Outro fator importante, é que esses reatores operam de forma diferente que um forno doméstico, pois a distribuição das micro-ondas no interior do forno não é homogênea (forno multimodo). Já nestes reatores, a distribuição é homogênea (monomodo) conforme ilustra a

Figura 14.

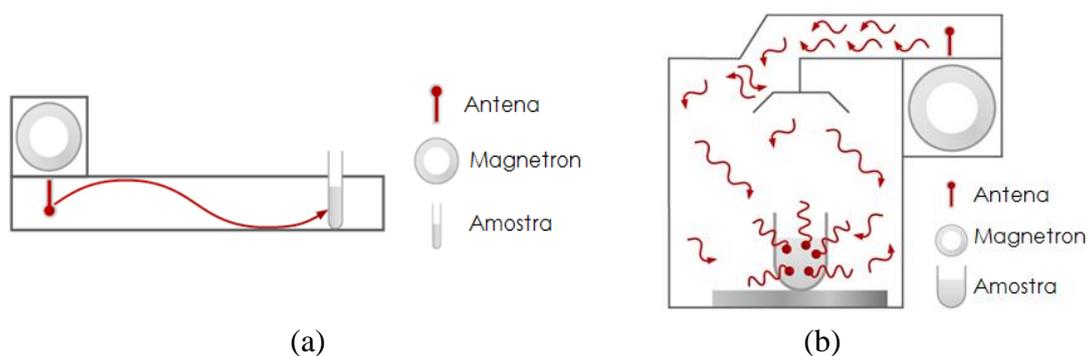


Figura 14: (a) distribuição de micro-ondas no interior do forno multimodo, (b) distribuição de micro-ondas no interior do forno monomodo. Adaptado de [55].

Apesar disso, inúmeros trabalhos seguiram após estes primeiros relatos, sendo reportado na literatura diversas reações orgânicas conduzidas com sucesso em forno de micro-ondas doméstico e com segurança, segundo os autores destes trabalhos [40, 60, 61].

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivos Gerais**

Relacionar as propriedades térmicas, morfológicas, espectroscópicas e estruturais de nanopartículas híbridas de Poliedros Oligoméricos Silsesquioxanos – POSS obtidas utilizando o aquecimento convencional e o aquecimento dielétrico.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- a) Adaptar um forno de micro-ondas doméstico para realizar a síntese de POSS;
- b) Determinar o rendimento das reações;
- c) Caracterizar os materiais obtidos em reação com aquecimento convencional e dielétrico através de técnicas espectroscópicas (FTIR, RMN), térmica (TGA); cromatográfica (GPC); morfológicas (MEV, MET) e estrutural (DRX);
- d) Determinar os parâmetros de rede das estruturas cristalinas dos materiais obtidos.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Adaptações do forno de micro-ondas

As adaptações foram realizadas em um forno de micro-ondas doméstico da marca Electrolux, 220 V modelo ME 18S. Inicialmente foi realizado um furo localizado na parte superior do forno para acoplamento de uma junta (adaptador de vidro) e um condensador de refluxo. Este procedimento foi baseado na literatura [62]. O prato giratório e seu motor de rotação foram retirados, no lugar destes foi adaptado um agitador magnético usando de uma haste, um ventilador, um potenciômetro e ímãs de neodímio-ferro-boro. Para evitar vazamento de radiação nos locais onde foram feitas as adaptações, foi aplicado um revestimento com uma malha metálica com aproximadamente 2 mm de abertura, restringindo desse modo a radiação no interior da cavidade do forno. Para refrigeração da válvula magnetron, foi adaptado um ventilador extra conforme utilizado no trabalho de Silva e colaboradores [62]. A eletrônica de controle original do forno foi substituída por um temporizador da marca Inova, associado a um relé de estado sólido monofásico para o chaveamento das cargas. No apêndice 7.1 está representado o esquema elétrico adaptado para sistema. As modificações no forno estão apresentadas na Figura 15.

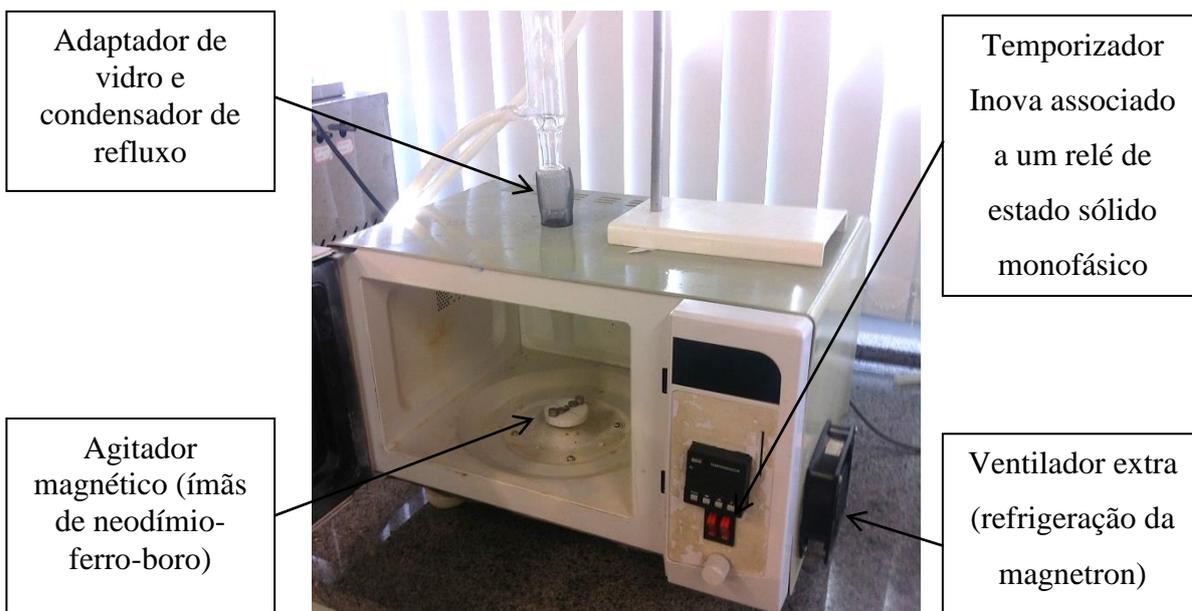


Figura 15: Adaptações do forno de micro-ondas doméstico.

Todas as reações foram realizadas utilizando sistemas de refluxos. A verificação do tempo de reação e do ciclo da válvula magnetron em operação foi controlada pelo temporizador. Para determinar a potência efetiva que o forno está fornecendo ao sistema, foram realizados testes de aquecimento utilizando água mili-Q, conforme a literatura [63]. A potência da magnetron foi determinada pela medida do aumento da temperatura  $\Delta T$ , em °C, de 1 L de água aquecida à potência máxima por 2 minutos [64].

Através da Equação 2 abaixo foi possível determinar aproximadamente o valor da potência:

$$P = \frac{c_p K \Delta T m}{t} \quad (\text{Equação 2})$$

onde,  $P$  é a potência absorvida pela amostra (W);  $K$  é o fator de conversão de calorias para J;  $c_p$  é a capacidade calorífica (cal/(g°C));  $m$  é a massa da amostra (g); e  $t$  é o tempo (s). A exatidão das medidas depende de posicionar a amostra sempre no mesmo lugar no interior da cavidade e também de utilizar sempre o mesmo recipiente.

## 4.2 Preparação dos POSS

Os POSS foram obtidos a partir dos precursores viniltrietoxisilano (VTES – [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>SiCH=CH<sub>2</sub>]) e da combinação 90/10 mol%/mol% de VTES e tetraetil ortosilicato (TEOS – Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) através de reações de hidrólise e condensação ácida. O VTES (97%) e TEOS (98%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich Chemistry. A Acetona PA, Diclorometano PA e Etanol PA foram comprados da Dinâmica. Todos os reagentes utilizados continham pureza analítica e foram utilizados sem qualquer purificação prévia.

A síntese ocorreu durante 48 h para o aquecimento convencional em refluxo, onde há pouco risco de explosões nesse sistema (Figura 16a), conforme procedimento adaptado de Guizhi e colaboradores [2]. Para obtenção de POSS a partir do VTES, foi inicialmente adicionado 13,091 g de VTES; 102,7 ml de Acetona; 17,1 ml de HCl e 19,7 ml de água mili-Q. Para o meio VTES/TEOS, foi adicionado 11,782 g de VTES; 1,433 g de TEOS 102,7 ml de Acetona; 17,1 ml de HCl e 19,7 ml de água mili-Q. As mesmas quantidades também foram usadas no sistema com aquecimento dielétrico (Figura 16b).

As reações com aquecimento dielétrico foram feitas utilizando forno de micro-ondas doméstico adaptado com refluxo. A síntese ocorreu durante 2 h utilizando ciclos de 5 s com magnetron ligado e 5 s desligado.

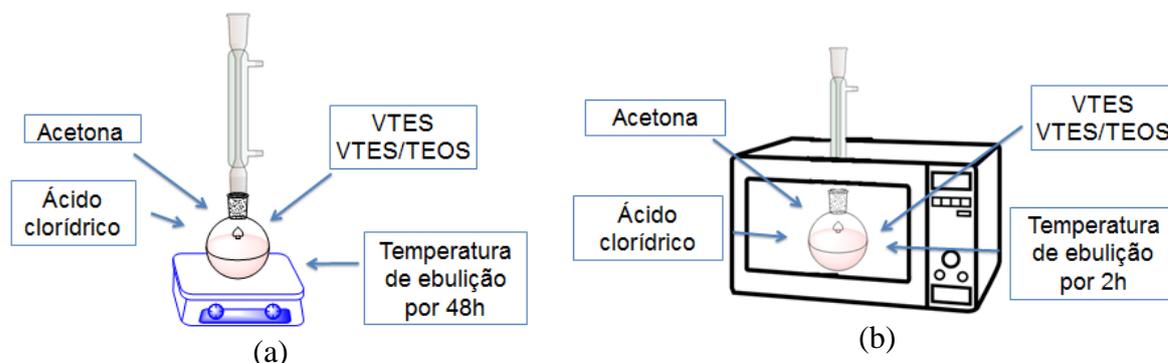


Figura 16: (a) Síntese para o aquecimento convencional em refluxo; (b) Síntese para o aquecimento dielétrico em refluxo.

### 4.3 Caracterização dos POSS

Nessa seção são apresentados os procedimentos experimentais de caracterização dos materiais obtidos em reações com aquecimento convencional e dielétrico através de técnicas espectroscópicas (FTIR, RMN), térmica (TGA), cromatográfica (GPC), morfológicas (MEV, MET) e estrutural (DRX).

#### 4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

FTIR é uma técnica que permite a identificação de grupos funcionais através da absorção de energia associada aos movimentos vibracionais (principalmente estiramentos e deformações angulares). Fornece informações sobre os tipos de ligações presentes em um material e muitas vezes pode permitir ao analista identificar o material [65].

As análises por infravermelho dos precursores e produtos de síntese (POSS) foram realizadas em um equipamento da Perkin Elmer modelo Spectrum 400, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais 2 da UCS, utilizando no modo Reflectância Total Atenuada (ATR). Nestas análises foram utilizadas as seguintes condições: resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  com 32 varreduras na faixa de  $450\text{ a }4.000\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de $^1\text{H}$

RMN indica a disposição do esqueleto hidrocarbônico, ou seja, as diferentes situações de ambientes químicos dos átomos de hidrogênio na estrutura. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram realizados no equipamento da central analítica do Instituto de Química da UFRGS no equipamento Inova-300 da Varian. Cerca de 20 mg de amostra foram dissolvidas em 1 mL de  $\text{CDCl}_3$ . O experimento foi conduzido a 22 °C utilizando como referência interna o tetrametilsilano (TMS). Nessas análises utilizou-se um pulso de 6,85  $\mu\text{s}$  correspondendo a um ângulo de 45°, com um tempo de aquisição de 2,049 s, tempo de relaxação de 1s, largura espectral de 4.799,3 Hz. Foram efetuadas 128 varreduras em 397 s.

#### 4.3.3 Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

GPC é uma técnica utilizada para determinar as massas molares médias e a distribuição de massas molares de polímeros. Várias propriedades dos polímeros que são importantes em termos de sua processabilidade e aplicações estão diretamente relacionadas com as massas molares específicas. Isto ocorre porque as propriedades mecânicas, químicas e outras são drasticamente afetadas pela massa molar média e especialmente pelas frações de baixa e alta massa molar.

As análises de GPC foram realizadas em equipamento Viscotek modelo TDAm<sup>TM</sup>, equipado com um conjunto de 4 colunas dispostas em sequência (Waters HR-4E, HR-4, HR-3 e HR-2), com fase estacionária constituída de microesferas de copolímeros de estireno divinil benzeno (Ultrastyrigel). A temperatura das colunas foi mantida em 45 °C. O solvente tetrahidrofurano (THF) foi usado como fase móvel a vazão de 1 ml/min. As soluções com concentração de 10 g/ml foram injetadas com volume de 150  $\mu\text{l}$  e fluxo de solvente de 1 ml/min. Foram realizados experimentos em duplicata. As medidas foram realizadas utilizando detector de índice de refração e calibração de massa molecular com padrões de poliestireno. Estas análises foram realizadas no Instituto de Química da UFRGS.

#### 4.3.4 Análises Termogravimétricas (TGA)

TGA é a técnica termoanalítica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura. As amostras de POSS foram preparadas, na

forma de pó, com aproximadamente  $9,0 \pm 0,3$  mg. Os experimentos termogravimétricos foram realizados em um equipamento Shimadzu modelo TA-50, no Laboratório de Polímeros da UCS. As amostras foram aquecidas à taxa de aquecimento  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  sob atmosfera de nitrogênio. Após foi realizada a troca de atmosfera para ar sintético para a determinação da quantidade total de óxido de silício contido após a degradação térmica

#### 4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

MEV é largamente empregada na análise de materiais inorgânicos, permitindo a visualização de diversas características dos mesmos, como microestrutura, defeitos e espessuras de camadas. Uma das principais características da microscopia eletrônica de varredura, que a colocam como uma técnica extremamente útil na análise de materiais é a capacidade de ampliação de imagem, que pode chegar a centenas de milhares de vezes, permitindo a visualização de estruturas e formações na escala de micrométrica e submicrométrica. Além disso, a técnica permite a formação de imagens com sensação de profundidade, mostrando a superfície da amostra em aspecto tridimensional [66].

A caracterização da morfologia do POSS foi realizada através de um microscópio eletrônico de varredura de marca Shimadzu SSX-550 Superscan, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais 1 da UCS, com potencial de aceleração em torno de 15 kV. A superfície da amostra foi primeiramente recoberta com uma fina camada de ouro, usando a técnica de *sputtering*, com tempo de duração de 2 min.

#### 4.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

MET é utilizado para avaliar a morfologia de materiais em escala nanométrica. Nesta análise, um feixe de elétrons atravessa um espécime ultrafino. A imagem é então formada pelo resultado da interação entre os elétrons transmitidos e a amostra, sendo ampliada e focalizada em um dispositivo de imagem tipo tela fluorescente ou câmera CCD.

Estas análises foram conduzidas em um microscópio FEI Tecnai20, no Laboratório de Microscopia e Microanálise do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE, aplicando uma tensão de aceleração de 100 kV. Uma única gota com um volume de  $\sim 10 \text{ }\mu\text{L}$  das várias suspensões de nanopartículas foram secas em uma grade de carbono (Holey Carbon

300 mesh). O excesso de solução foi rapidamente retirado com um pedaço de papel filtro deixando a amostra seca.

#### 4.3.7 Difração de raios X (DRX)

DRX é uma técnica amplamente utilizada para caracterização de materiais, é um procedimento de análise não destrutivo, que pode fornecer informações a respeito da distribuição dos átomos em um material na ordem do comprimento de onda dos raios X (aproximadamente 1 Å). Assim a análise de DRX foi utilizada para determinar a estrutura característica dos POSS. A geometria de baixo ângulo de espalhamento foi utilizada para a obtenção dos picos de difração do POSS. Utilizando a lei de Bragg (Equação 3) é então possível calcular a distância interplanar ( $d$ ) relativa à estrutura do POSS.

$$d = \frac{\lambda n}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad (\text{Equação 3})$$

A difração de raios X foi realizada em um difratômetro Shimadzu modelo XRD 6000, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais 1 da UCS. A radiação utilizada foi de Cu  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5404$  Å), com monocromador de grafite no feixe secundário, em uma varredura angular de 2° a 40° e com passo de 0,05°.

#### 4.3.8 Análise Le Bail

O método Le Bail, cujo desenvolvimento ocorreu em 1988, é um procedimento de refinamento da estrutura cristalina de materiais sólidos que não requer qualquer informação estrutural, exceto um valor inicial aproximado dos parâmetros de rede e informações instrumentais [67]. Este método consiste no ajuste de um modelo teórico aos dados de difração de raios X, otimizando os parâmetros visando à minimização dos desvios quadráticos entre os valores calculados e os experimentais.

As análises Le Bail foram realizadas com o auxílio do programa computacional FullProf [68]. Uma função pseudo-Voigt foi usada para ajustar os perfis dos picos de Bragg. Os parâmetros específicos refinados para as amostras de POSS VTES convencional e dielétrico foram: parâmetros de rede, largura a meia altura e assimetria. Os parâmetros globais

refinados, ou seja, os parâmetros que dependem das condições experimentais foram os parâmetros do background e ponto zero do detector.

A qualidade do refinamento foi avaliada após todos os parâmetros refináveis atingirem a convergência, ou seja, quando atingirem um mínimo não variando mais em cada ciclo. Esta avaliação é feita pelos indicadores de confiabilidade.

Para o refinamento Le Bail, são descritos indicadores (*R-fatores*) referentes às intensidades calculadas e observadas com as seguintes equações:

$$R_p = 100 \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)} \quad (\text{Equação 4})$$

onde  $R_p$  é o *R*-perfil,  $y_i(obs)$  é a intensidade observada e  $y_i(calc)$  é a intensidade calculada. Outro fator frequentemente reportado é o  $R_{wp}$  (*R*-ponderado), descrito como

$$R_{wp} = 100 \left( \frac{\sum w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum w_i [y_i(obs)]^2} \right)^{1/2} \quad (\text{Equação 5})$$

onde  $w_i$  é o peso.

Os indicadores  $R_p$  e  $R_{wp}$  estão relacionados apenas com o perfil do difratograma. Para obter a qualidade do modelo estrutural refinado deve-se avaliar  $R_B$  (*R*-Bragg) que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos.

$$R_B = 100 \frac{\sum |I(obs) - I(calc)|}{\sum |I(obs)|} \quad (\text{Equação 6})$$

onde  $I(obs)$  e  $I(calc)$  são as intensidades integrada observada e calculada para uma determinada reflexão *hkl*.

## 5. RESULTADOS

### 5.1 Rendimento

Na Tabela 3 estão apresentados os dados de rendimento da reação de síntese para as amostras obtidas no método convencional e dielétrico. O rendimento da reação foi maior para amostras preparadas com aquecimento dielétrico. Para amostra com VTES/TEOS 100/0 foi observado o maior valor de conversão, chegando a 17% em massa, já para preparada com aquecimento convencional o rendimento foi de 9%.

Tabela 3: Resultados de rendimento de reação de síntese de POSS.

| Razão molar de Precursores (VTES/TEOS) | Tipo de aquecimento | Tempo (h) | Rendimento (% em massa) |
|--|---------------------|-----------|-------------------------|
| 100/0                                  | Convencional        | 48        | 9,00 ± 0,69             |
| 90/10                                  |                     | 48        | 1,80 ± 0,64             |
| 100/0                                  | Micro-ondas         | 2         | 17,00 ± 0,99            |
| 90/10                                  |                     | 2         | 4,46 ± 1,00             |

Para as reações utilizando o aquecimento dielétrico o tempo de reação diminui drasticamente com aumento do rendimento da reação [58, 59], que em termos de velocidade da reação, esta ocorre 47 vezes maior para o sistema VTES e cerca de 59 vezes maior para o sistema VTES/TEOS. É possível que essa drástica redução no tempo de reação ocorra devido à alta taxa de aquecimento, causada pela capacidade da acetona em absorver as micro-ondas irradiadas e converter essa energia em calor ( $\tan \delta = 0,042$ ) [69]. O aquecimento dielétrico é capaz de reduzir a energia de ativação do meio através da orientação dos dipolos elétricos [10]. Por esta razão, a reação utilizando meio dielétrico apresenta valores de conversão muito superior ao método convencional, pois resulta em um aquecimento localizado na amostra. Estas observações também foram feitas em outros trabalhos que prepararam POSS utilizando aquecimento dielétrico [52]. De fato, esta técnica de aquecimento mostra que é possível obter POSS em um tempo muito menor que em um sistema de aquecimento convencional. Este tipo de abordagem também tem sido utilizada com sucesso na obtenção de nanopartículas de sílica em tempos curtos de reação [51].

## 5.2 Análises Espectroscópicas

### 5.2.1 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 17 apresenta os resultados obtidos para o POSS VTES obtidos por ambos os processos de aquecimento, onde se observa que ambas as amostras apresentam as bandas em  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento da ligação vinílica CH=CH, em  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  proveniente do estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si e em  $\sim 575\text{ cm}^{-1}$  correspondente a deformação da ligação O-Si-O. Verifica-se também que as vibrações moleculares são as mesmas observadas no trabalho de Yang, Zhang e colaboradores [70, 71].

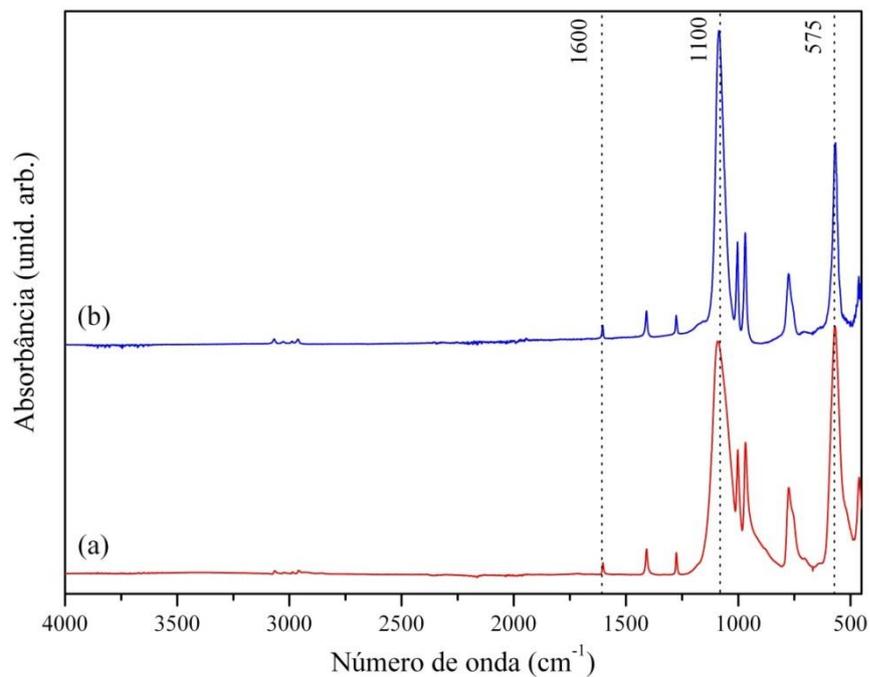


Figura 17: Espectros de FTIR do POSS VTES (a) micro-ondas; (b) convencional.

Para as amostras de POSS obtidas via VTES/TEOS, foi observada na Figura 18, também uma banda em  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada as deformações de grupos OH presentes nas amostras. Isso é devido ao fato de que quando misturados os precursores, não ocorre a formação de uma estrutura completamente condensada. Outro fator, é que, não foi observado a presença de intensidades relacionadas com os grupos alcóxidos, com intensidades em  $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ , o que mostra que o processo de hidrólise e separação foram bem sucedidos [72].

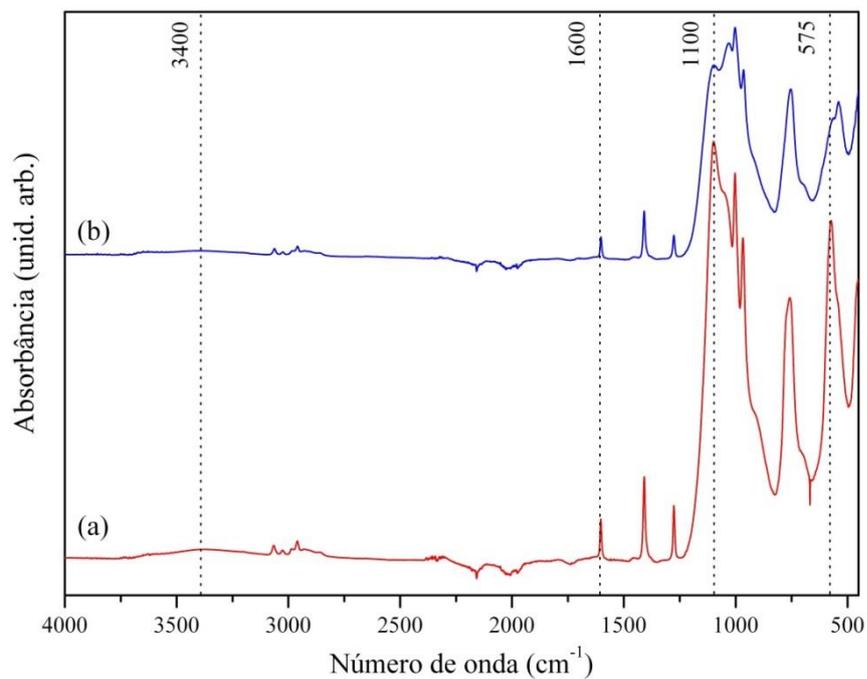


Figura 18: Espectros de FTIR do POSS VTES/TEOS (a) micro-ondas; (b) convencional.

### 5.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de $^1\text{H}$

Na Figura 19 podem ser observados os espectros de RMN  $^1\text{H}$  obtidos para os precursores VTES e TEOS.

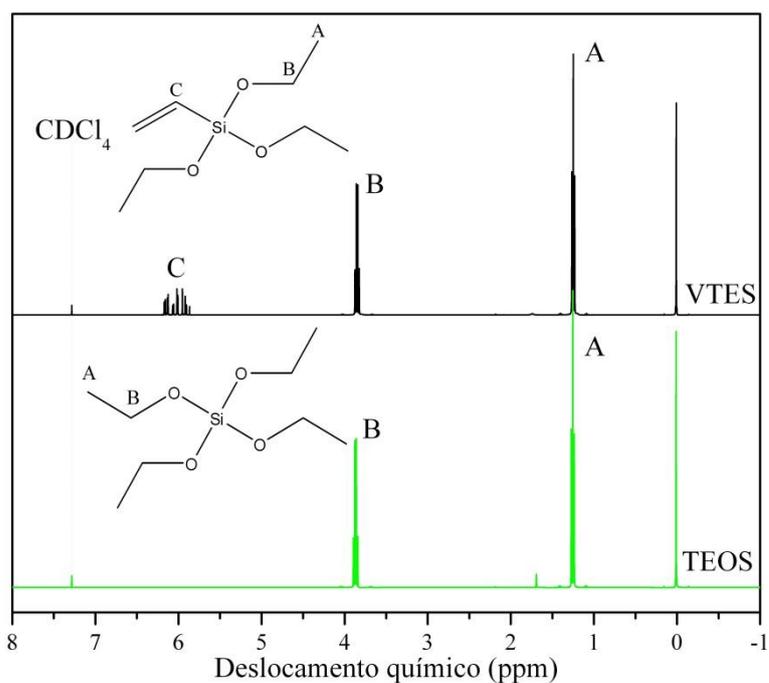


Figura 19: Espectro de RMN para os precursores VTES e TEOS.

Em 7,28 ppm é apresentada a intensidade do próton do clorofórmio deuterado [73]. Para ambos os precursores são observados os prótons metínicos (quarteto) em 1,25 ppm (A). Em 3,85 ppm (B) tem-se o sinal relativo aos prótons metileno (triplete). Para o precursor VTES é observado um dubleto de dubleto em torno de 6 ppm (C) relativo às duplas ligações [74].

Os resultados de RMN de  $^1\text{H}$  dos POSS VTES sintetizados são mostrados na Figura 20. Ambas as amostras apresentam o mesmo padrão de espectro, apresentando dubleto de dubleto relativo às duplas ligações dos grupos vinílicos [74]. Em 1,61 e 2,2 ppm é notado sinais relativos a prótons metilenos, que também podem ser originados devido a oxidação da dupla ligação durante a reação de síntese [75]. Nesses materiais sintetizados não foram observados prótons relativos a grupos hidroxilas provenientes do processo de hidrólise [73]. Isso demonstra que a separação do material foi realizada com sucesso. Os espectros das amostras preparadas tanto em meio convencional como dielétrico mostram que as mesmas possuem características químicas muito semelhantes.

Yang [70], Zhao [76] e colaboradores encontraram os mesmos sinais em seus trabalhos. Para o POSS com as mesmas características químicas foi observado o sinal em  $\sim 6,0$  ppm, relativo a prótons vinílicos.

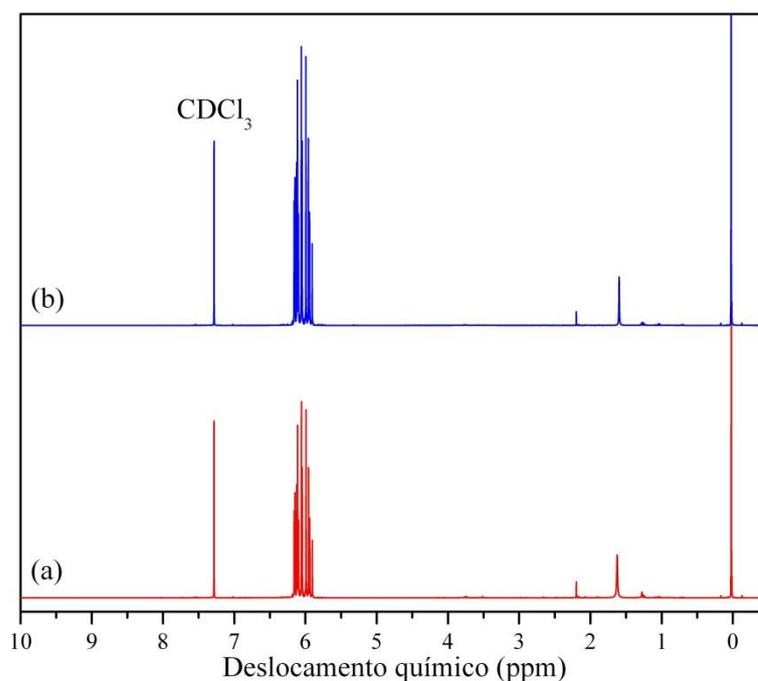


Figura 20: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  das amostras de POSS VTES sintetizadas em meio (a) convencional e (b) micro-ondas.

Na Figura 21 e Figura 22 são ilustrados os espectros de RMN  $^1\text{H}$  das amostras preparadas utilizando a mistura dos precursores VTES/TEOS 90/10 mol%/mol%. Nesses espectros também são encontrados sinais relativos aos prótons vinílicos e metilenos semelhantes às amostras de VTES mostrado na Figura 20. Para as amostras sintetizadas tanto utilizando meio convencional e dielétrico, foi notado o surgimento de prótons entre 3,5-3,8 ppm. Nesta região são observados prótons relativos aos hidrogênios presentes no silanol [77]. Este sinal está relacionado com o fato de que o TEOS é um reagente tetrafuncional e, portanto, as estruturas formadas pela mistura VTES/TEOS não são capazes de condensar perfeitamente, ficando com grupos hidroxilas não ligados, conforme já observado nos resultados de FTIR.

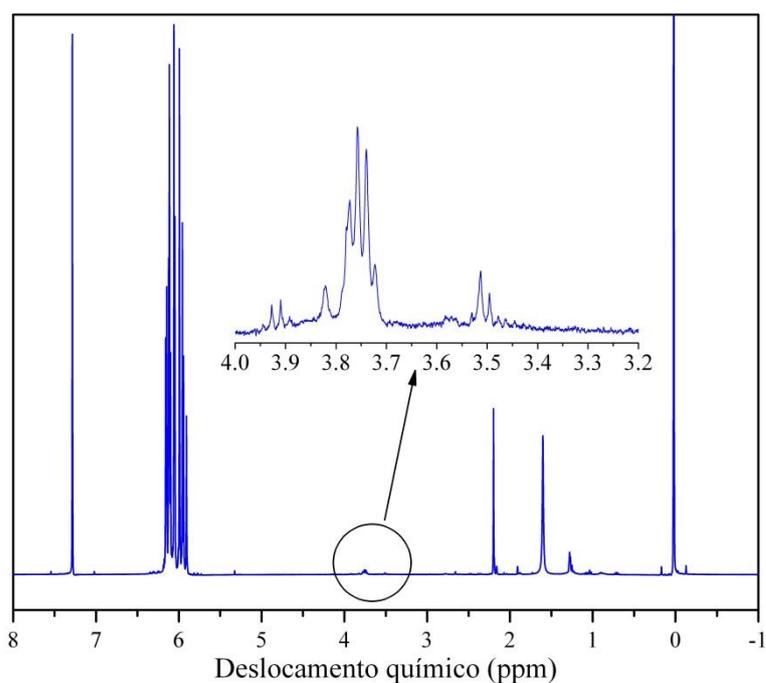


Figura 21: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da amostra de POSS sintetizadas em micro-ondas utilizando VTES/TEOS 90/10 mol%/mol%.

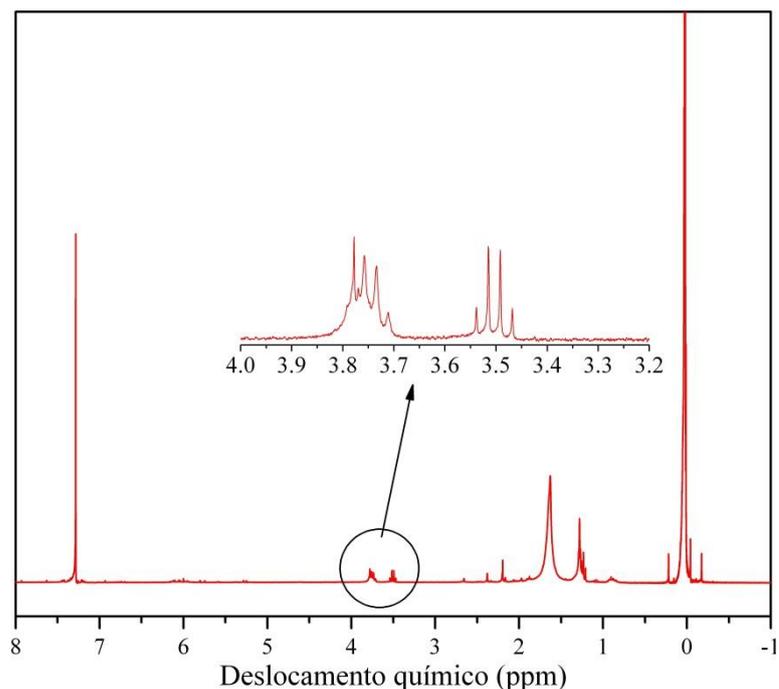


Figura 22: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da amostra de POSS sintetizadas em meio convencional utilizando VTES/TEOS 90/10 mol%/mol%.

### 5.3 Análise Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados obtidos para as análises GPC's, com as áreas relativas aos tempos de eluição, bem como as massas moleculares para todas as amostras.

Tabela 4: Valores de massa molecular numérica média ponderal ( $M_w$ ) e porcentagem de estruturas  $T_8$

| VTES/TEOS | Aquecimento  | $M_{w1}$<br>( $\text{g mol}^{-1}$ ) | $M_{w2}$<br>( $\text{g mol}^{-1}$ ) | $M_{w3}$<br>( $\text{g mol}^{-1}$ ) | % de $T_8$ |
|-----------|--------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------|
| 100       | Convencional | 561                                 | 1.185                               | -                                   | 96,50      |
| 90/10     |              | 572                                 | 1.726                               | 4.451                               | 33,00      |
| 100       | Micro-ondas  | 558                                 | 1.237                               | -                                   | 93,03      |
| 90/10     |              | 571                                 | 6.580                               | -                                   | 78,00      |

Observa-se na Figura 23 os cromatogramas de GPC para as amostras de POSS sintetizadas com VTES em meio convencional e dielétrico. Para ambas as amostras são observados os mesmos padrões de sinal no detector de índice de refração, com tempos de eluição de 38,37 e 40,28 minutos. Para as duas amostras foi possível determinar as massas moleculares, bem como a fração relativa da área correspondente ao primeiro e segundo tempo

de eluição. Os perfis das curvas de eluição do POSS possuem o mesmo padrão que encontrados da literatura [78, 79].

Para o sinal de eluição em 38,37 minutos foi determinado a massa molecular numérica média ponderal ( $M_w$ ) de  $1.237 \text{ g mol}^{-1}$  e no tempo de 40,28 minutos  $558 \text{ g mol}^{-1}$  para amostra preparada com aquecimento dielétrico. O índice de polidispersão de 1,05 para ambas as massas. Entretanto para amostra sintetizada em meio convencional, os valores de  $M_w$  foram 1.185 e  $561 \text{ g mol}^{-1}$ , respectivamente. Em relação à polidispersão os valores foram entre 1,02 e 1,03. Contudo, é possível inferir que a maior fração foi de estruturas do tipo  $T_8$ , uma vez que a massa molecular teórica para essa estrutura é em torno de  $631 \text{ g mol}^{-1}$ . Essa pequena diferença de massa é devido ao volume hidrodinâmico das partículas em relação ao padrão de calibração de poliestireno linear.

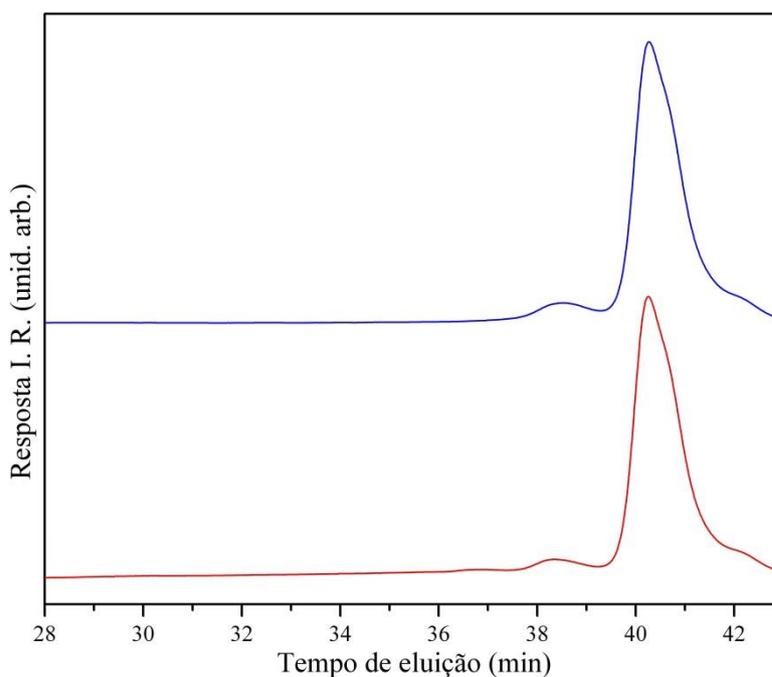


Figura 23. Cromatograma de GPC para amostras de POSS preparadas com VTES via aquecimento (a) convencional e (b) micro-ondas.

A massa molecular encontrada no tempo de eluição em 38,37 minutos, está associada a oxidação da dupla ligação durante a reação de síntese, com isso há a ligação de dois cubos  $T_8$ . Em relação a fração de estruturas  $T_8$ , o método dielétrico produziu cerca de 93,03% e o restante sendo constituído por grupos orgânicos ligados aos átomos de silício. No método convencional, esse índice foi um pouco maior, 96,5% de  $T_8$ . Essa pequena diferença é devida ao fato de que esta reação ocorre de forma mais lenta no aquecimento convencional que no dielétrico, e também pelo fato de que a reação com aquecimento dielétrico pode auxiliar na quebra de duplas ligações, devido ao elevado aquecimento local [80].

Na Figura 24 são apresentados os cromatogramas para as amostras de POSS preparadas com a mistura VTES/TEOS 90/10 mol%/mol%. Para amostra preparada com aquecimento dielétrico foi observado um pico largo entre 35-39 minutos, com massa molecular de  $6.580 \text{ g mol}^{-1}$  e polidispersão de 3,11. Para essa mesma amostra foi observado outro pico com tempo de eluição de 40,28 minutos, com Mw de  $571 \text{ g mol}^{-1}$  e polidispersão de 1,05. Quando comparamos as áreas relativas, percebe-se que a primeira área corresponde a aproximadamente 22% e a segunda a 78%. A adição de TEOS resulta no surgimento de estruturas com condensação não completas, com uma maior polidispersão. Parte do VTES acaba reagindo e formando estruturas  $T_8$  totalmente condensadas. Isso também ocorre com o aquecimento convencional, no entanto, como a reação é mais lenta há uma proporção maior de estruturas irregulares, ou seja, com uma faixa maior de massas moleculares. Também é possível notar um aumento significativo na polidispersão, que está relacionada com a velocidade de reação. No aquecimento dielétrico, temos dois precursores, ambos com momentos dipolares diferentes [81], o que resulta em diferentes interações com as micro-ondas.

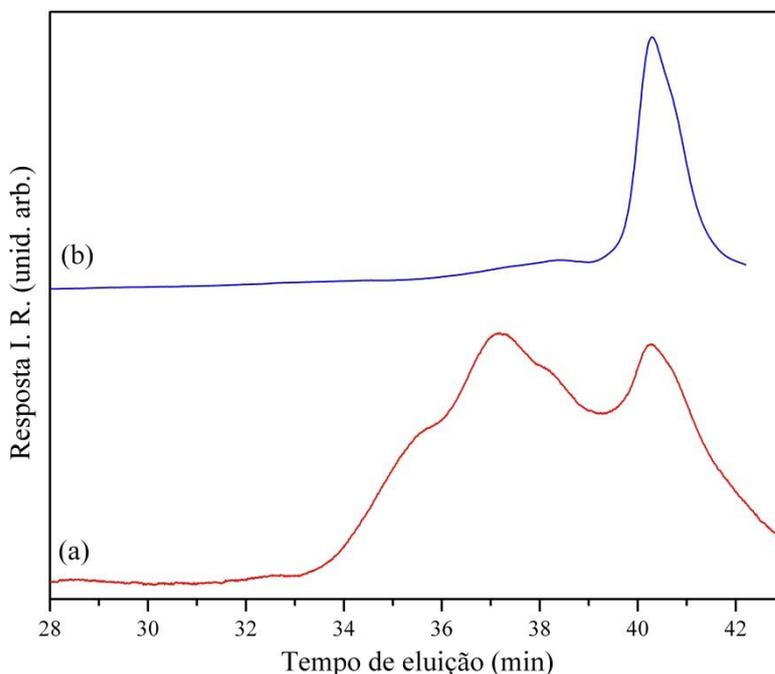


Figura 24: Cromatograma de GPC para amostras de POSS preparadas com VTES/TEOS 90/10 mol%/mol% via aquecimento (a) convencional e (b) micro-ondas.

Para amostra sintetizada em meio convencional, são observados picos em 37,18 minutos e em 40,28 minutos, com muitos ombros, que são devidos a formação de estruturas com diferentes tamanhos e massa moleculares. Nessa amostra são encontrados valores de Mw

de 4.451 a 572 g mol<sup>-1</sup>, mostrando que nessa amostra também há formação de uma mistura de espécies, com cerca de 33% de estruturas T<sub>8</sub>.

#### 5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para o POSS sintetizado com VTES, tanto em meio dielétrico como convencional, na Figura 25, é observada uma única etapa de degradação térmica até 350 °C, com início em 200 °C. Para essas amostras, a quantidade de massa remanescente, a 800 °C do processo de degradação térmica ficou em torno de 42,4 %. A amostra VTES/TEOS sintetizada em micro-ondas apresentou perfil de perda de massa semelhante, no entanto a massa remanescente a 800 °C ficou em 24,8 %. Em relação à amostra VTES/TEOS sintetizada em meio convencional o início de perda de massa foi deslocada para 250 °C e a massa remanescente a 800 °C foi de 76,5 %.

Fina e colaboradores [82] estudaram a degradação térmica em diferentes estruturas de POSS. Os mesmos concluíram que para uma estrutura T<sub>8</sub> as diferenças no perfil de degradação térmica estão intrinsecamente ligadas com o tipo de grupo orgânico ligado ao cubo de Si-O. Para estruturas com grupos vinílicos ocorre a reorganização da estrutura com a polimerização dos grupos, eliminação de pequenas quantidades de moléculas orgânicas e finalmente a formação de uma estrutura O-Si-C<sub>n</sub>-Si, quando realizadas em atmosfera inerte [82]. Porém quando a degradação térmica é realizada em atmosfera oxidante há formação de SiO<sub>2</sub> [83].

A diferença entre as estruturas sintetizadas em meio convencional e dielétrico estão associadas ao tamanho da estrutura, conforme observado nos resultados de GPC. A utilização de um reagente tetrafuncional, como TEOS, quando reagido de forma lenta resulta em estruturas aleatórias com maior densidade de ligações.

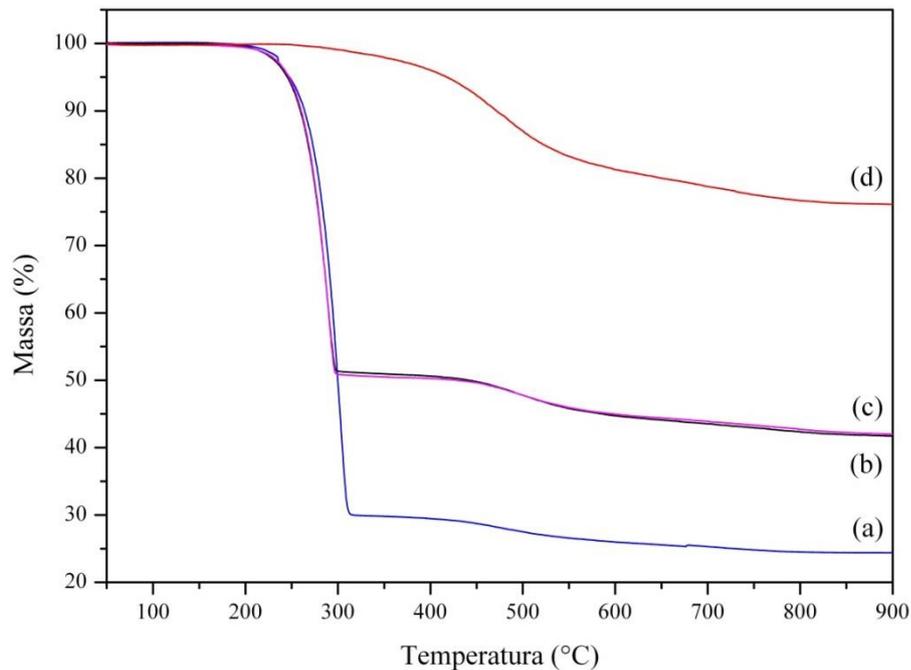


Figura 25: TGA das amostras de POSS (a) VTES/TEOS micro-ondas; (b) VTES convencional; (c) VTES micro-ondas e (d) VTES/TEOS convencional.

## 5.5 Análises Morfológicas

### 5.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas para o POSS sintetizado estão apresentadas na Figura 26. Observa-se para todas as amostras a formação de estruturas cúbicas e esféricas em escala micro e submicrométrica. Tais formações podem estar relacionadas com o processo de purificação das amostras ou a auto associação das nanoestruturas durante as etapas de síntese. Esse tipo de padrão morfológico (Figura 26 a e b) tem sido encontrado para os POSS em trabalhos com nanocompósitos poliméricos [22, 71].

Para as amostras com TEOS, verifica-se que o tamanho do POSS possui tendência de redução. Possivelmente as estruturas esféricas estão relacionadas com formação de fases com ordem de curto alcance (Figura 26 c e d), esse perfil de estrutura é observado na síntese de nanopartículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) utilizando aquecimento dielétrico [83].

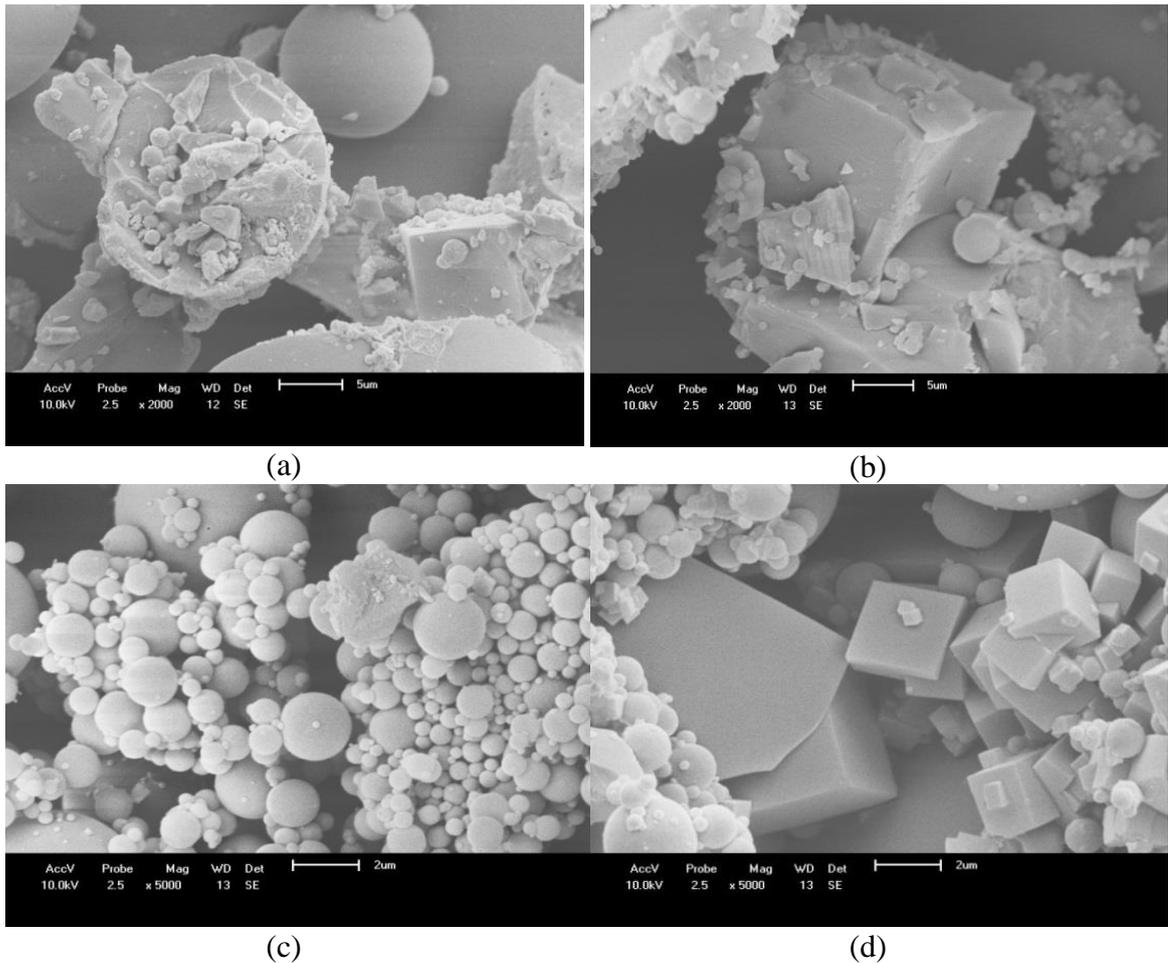


Figura 26: Micrografia do POSS, (a) VTES aquecimento convencional, (b) VTES aquecimento dielétrico, (c) VTES/TEOS aquecimento convencional, (d) VTES/TEOS aquecimento dielétrico.

### 5.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As micrografias de transmissão revelaram morfologias semelhantes às observadas por MEV. A Figura 27 a e b, mostram micrografias de POSS sintetizados com VTES via aquecimento dielétrico, onde é observa-se a formação de aglomerados cúbicos irregulares de ordem submicrométrica. Esse padrão morfológico é também reportado na literatura em trabalhos relacionados a nanocompósitos poliméricos que utilizam o VTES como precursor [71, 84].

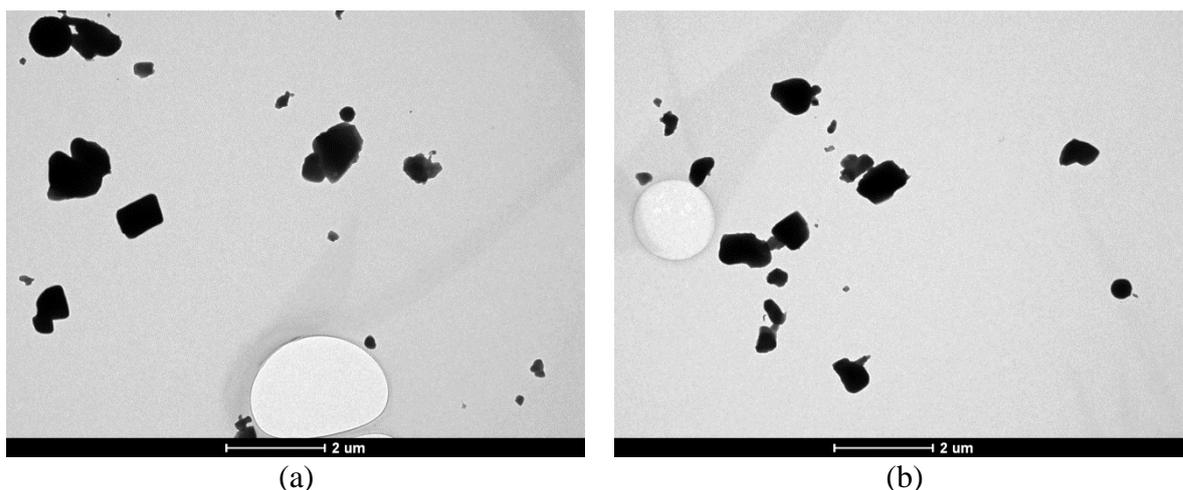


Figura 27: Micrografia do POSS, (a) e (b) VTES via aquecimento dielétrico.

Na Figura 28 a e b estão apresentadas micrografias de transmissão de maior magnificação para as nanopartículas de POSS VTES obtidas via aquecimento convencional. É possível observar aglomerados em escalas nanométricas, padrão relatado por Feng e colaboradores [70], e o mesmo apresentado na Figura 27 para as nanopartículas de POSS VTES obtidas via aquecimento dielétrico.

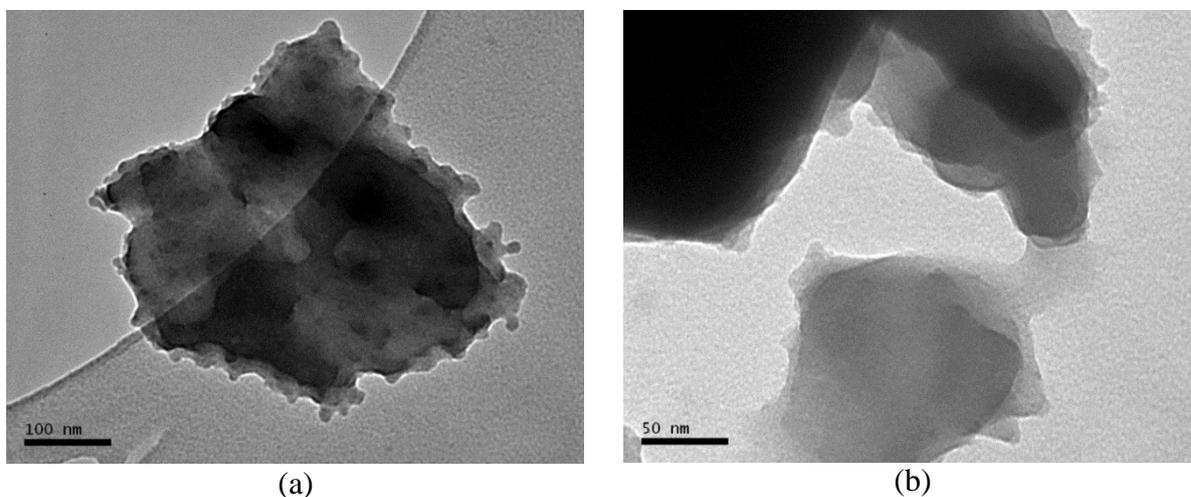


Figura 28: Micrografia do POSS, (a) e (b) VTES com aquecimento convencional.

Para as amostras obtidas pela mistura de precursores VTES/TEOS, tanto via aquecimento dielétrico como convencional, é possível observar a formação de estruturas nanométricas esféricas e regulares conforme mostrado na Figura 28 a e b. Pode se inferir, que a partir do acréscimo de TEOS, há o surgimento de estruturas com condensação não completas, padrão este, devido a presença de dois precursores com momentos dipolares

diferentes conforme mencionado nos dados de GPC [81]. No apêndice 7.2 é apresentado as demais micrografias de transmissão obtidas para este trabalho.

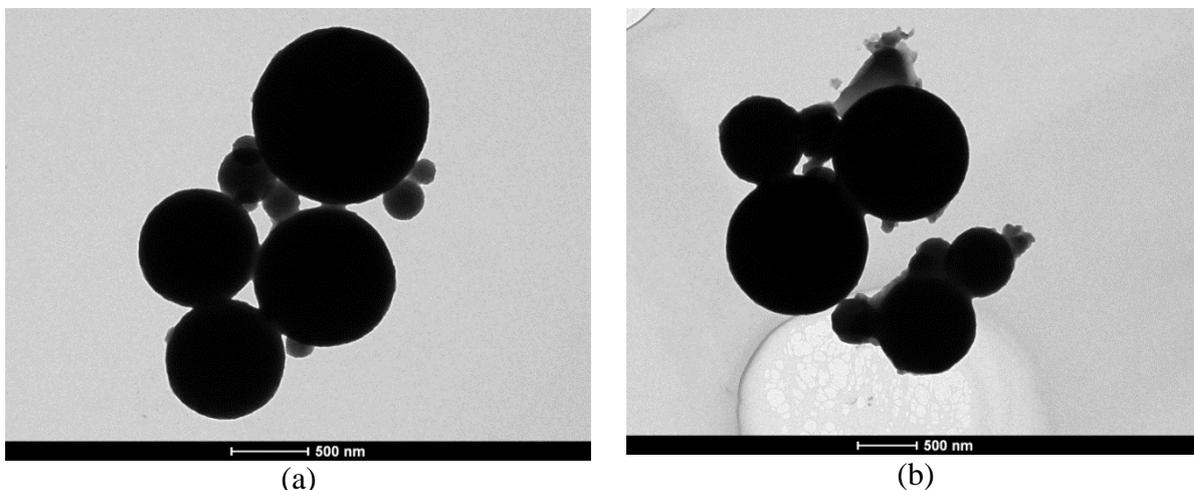


Figura 29: Micrografia do POSS VTES/TEOS. Em (a) aquecimento convencional, e em (b) aquecimento dielétrico.

## 5.6 Análise Estrutural

### 5.6.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras de POSS VTES obtidas por síntese convencional e por micro-ondas, bem como as produzidas a partir da mistura VTES/TEOS por micro-ondas apresentaram picos de intensidades em posições similares, conforme mostrado na Figura 30. Nestes difratogramas, pode se observar nas posições  $2\theta$  igual a  $9,7^\circ$ ,  $13,1^\circ$ ,  $19,7^\circ$ ,  $21,0^\circ$ ,  $22,9^\circ$  e  $23,7^\circ$  seis picos distintos, correspondentes ao espaçamento interplanar ( $d$ ) 9,1, 6,5, 4,5, 4,2, 3,9 e 3,7 Å. O primeiro pico, correspondente ao espaçamento  $d$  de 9,1 Å e reflete o tamanho das moléculas de POSS. O restante dos picos é devido à estrutura cristalina romboédrica característica do POSS, com grupo espacial de simetria  $R\bar{3}$  [85, 86].

No entanto, em relação ao difratograma da amostra de POSS VTES/TEOS convencional, observa-se um difratograma característico de uma amostra de POSS amorfa. Efeito semelhante relatado por Cong e colaboradores [87], onde a estrutura cristalina dos agregados POSS é danificada pela solução de HCl durante o processo de síntese em um período de tempo de 2 dias.

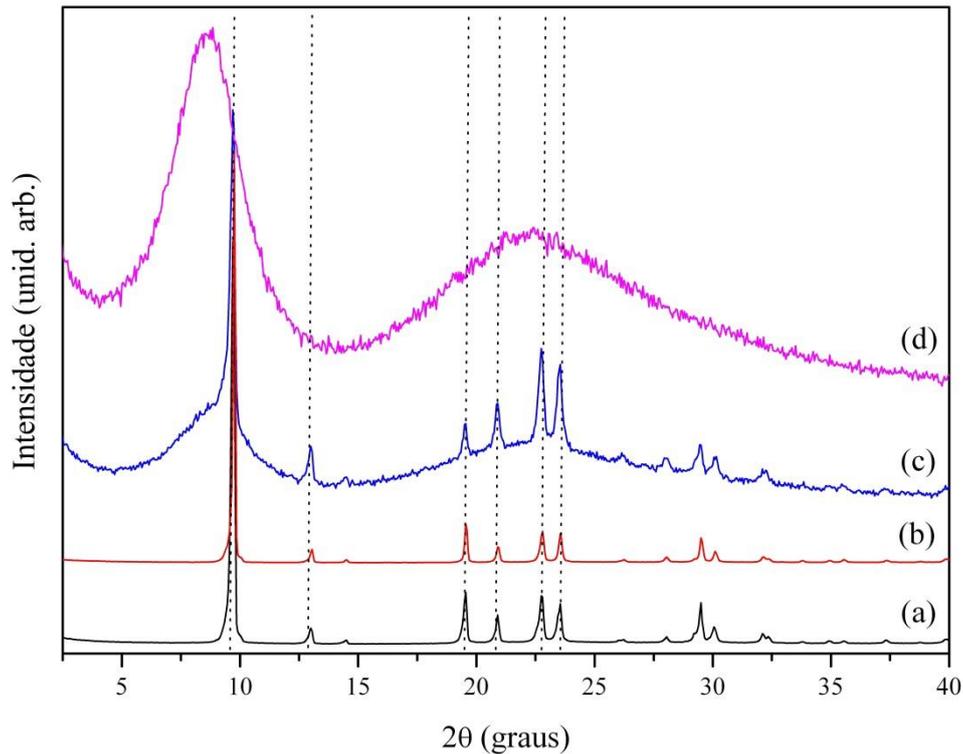


Figura 30: Difratograma típico das amostras de POSS sintetizadas (a) VTES micro-ondas; (b) VTES convencional; (c) VTES/TEOS micro-ondas e (d) VTES/TEOS convencional.

Os parâmetros de rede das amostras de POSS VTES sintetizadas do modo convencional e dielétrico foram obtidos através da análise Le Bail [67] com o programa computacional FullProf [68]. Uma função pseudo-Voigt foi usada para ajustar os perfis dos picos de Bragg. O *background* foi ajustado manualmente no difratograma através de 13 pontos. No refinamento foram ajustados os parâmetros de rede, parâmetros de largura a meia altura, parâmetros de assimetria e o ponto zero do detector. Os parâmetros de rede iniciais utilizados no refinamento foram baseados no trabalho de Larsson [88], com grupo espacial de simetria  $R\bar{3}$ . Na Figura 31 e Figura 32 é ilustrado o padrão de DRX junto com o refinamento Le Bail das amostras de POSS VTES convencional e micro-ondas, respectivamente.

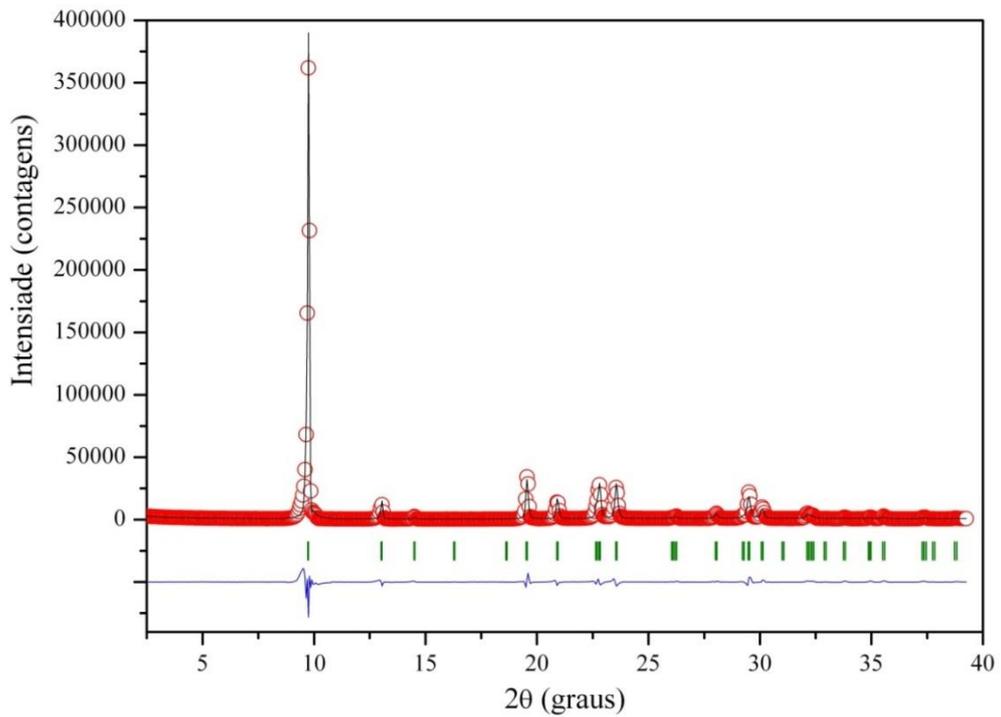


Figura 31: Padrão de DRX, com resultado do refinamento Le Bail de uma amostra de POSS VTES convencional. Os círculos representam os dados experimentais, a linha preta representa o perfil refinado e a linha azul a diferença entre o difratograma experimental e o calculado. As barras indicam as posições dos picos de Bragg da amostra.

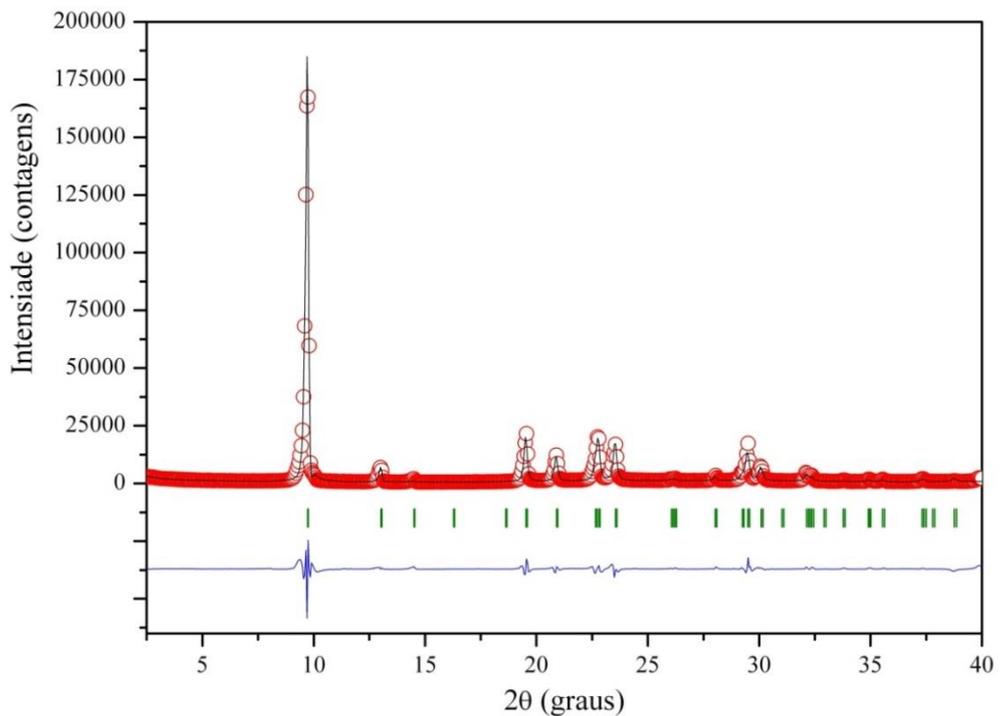


Figura 32: Padrão de DRX, com resultado do refinamento Le Bail de uma amostra de POSS VTES micro-ondas. Os círculos representam os dados experimentais, a linha preta representa o perfil refinado e a linha azul à diferença entre o difratograma experimental e o calculado. As barras indicam as posições dos picos de Bragg da amostra.

Na Tabela 5 são apresentados os valores dos parâmetros de rede e dos índices de confiabilidade obtidos através do refinamento. Os parâmetros de rede estão de acordo com os observados na literatura [89-91] e os indicadores de confiabilidade apresentaram faixa de valores aceitáveis<sup>1</sup>.

Tabela 5: Parâmetros de rede e indicadores de confiabilidade após refinamento Le Bail. Os valores entre parênteses representam a incerteza na última casa decimal.

| Aquecimento  | Parâmetros de rede |           | Indicadores de confiabilidade |                     |                    |
|--------------|--------------------|-----------|-------------------------------|---------------------|--------------------|
|              | a = b (Å)          | c (Å)     | R <sub>p</sub> (%)            | R <sub>wp</sub> (%) | R <sub>B</sub> (%) |
| Convencional | 13,594(5)          | 14,289(8) | 17,3                          | 23,7                | 1,06               |
| Micro-ondas  | 13,583(5)          | 14,275(9) | 17,9                          | 21,7                | 0,61               |

<sup>1</sup> Os valores típicos dos índices numéricos de ajuste R<sub>p</sub> e R<sub>wp</sub> são de 15 a 30%, para a difração de raios X, dependendo, em parte, do tempo de contagem usado, do grau de orientação preferencial e do número de parâmetros refinados [92].

## 6. CONCLUSÕES

As adaptações no forno de micro-ondas doméstico foram realizadas com sucesso, possibilitando a produção de nanopartículas de POSS em diferentes composições e condições. O aquecimento dielétrico demonstrou ser mais eficiente na condução da reação de preparação de POSS. A utilização dos precursores, viniltrióxido de silício (VTES) e tetraetil ortosilicato (TEOS), resultaram em rendimentos distintos tanto via processo convencional como dielétrico. Porém, independentemente da adição ou não de TEOS, o uso do micro-ondas obteve nanoestruturas com maior rendimento, apresentando uma taxa de reação cerca de 47 e 59 vezes maior que o aquecimento convencional para o sistema POSS VTES e POSS VTES/TEOS, respectivamente. Diferença atribuída ao aquecimento dielétrico atuar diretamente no meio reacional sem as perdas por convecção do próprio meio.

Todas as amostras apresentaram espectros de FTIR com bandas mais intensas em  $\sim 1090$  e  $\sim 568$   $\text{cm}^{-1}$  (i.e. estiramento assimétrico Si-O-Si e deformação O-Si-O), ambas relacionadas a formação de gaiolas de silsesquixanos. A banda em  $\sim 3400$   $\text{cm}^{-1}$  presente somente nas amostras VTES/TEOS, está relacionada a deformações OH associadas a formação de estruturas não totalmente condensadas. Em nenhum espectro de FTIR foi observada vibrações tipo  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ , mostrando que a reação de hidrólise foi totalmente completa.

Nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para as amostras de POSS VTES, produzidas por ambos processos de síntese, observou-se picos em  $\sim 6,0$  ppm referentes a presença de prótons vinílicos. Neste espectros não foi observado prótons relativos a grupos OH, o que também sugere que as reações de hidrólise e condensação foram realizadas com sucesso. Para o POSS VTES/TEOS, além da presença de prótons vinílicos, foi observado em  $\sim 3,6$  ppm prótons provenientes de silanóis não completamente condensados, indicando que misturas VTES/TEOS não são capazes de uma condensação perfeita, onde há grupos OH não ligados como o observado por FTIR.

As análises GPC das amostras de POSS VTES apresentaram mesmos perfis de eluição e polidispersão entre 1,02 e 1,05, em ambas as sínteses. A maior fração de estruturas  $T_8$  (96,5%) foi obtida via convencional, e (93,9%) via micro-ondas. Diferença atribuída às micro-ondas auxiliarem a quebra de duplas ligações devido ao elevado aquecimento local relacionado ao processo. A adição de TEOS levou ao surgimento de estruturas irregulares não totalmente condensadas em ambos processos, apresentando aumento na polidispersão. A

maior fração de estruturas  $T_8$  foi obtida via síntese por micro-ondas (78,0%), e (33,0%) via convencional. A redução de estruturas  $T_8$  na síntese convencional é atribuída a maior formação de estruturas irregulares (diferentes tamanhos e massas moleculares) devida a menor velocidade de reação.

As curvas termogravimétricas para o POSS VTES sintetizado via ambos os processos apresentaram única etapa de degradação térmica entre 200 e 350 °C, e resíduo de 42,4% a 800°C. Degradação semelhante observada para o POSS VTES/TEOS via micro-ondas, com 24,8% de massa remanescente. O POSS obtido por síntese convencional teve o início de perda de massa deslocado para 250 °C, e resíduo de 76,5%. A diferença na degradação térmica das estruturas obtidas por ambos os processos de síntese está associada ao tamanho da estrutura do POSS, como visto nos resultados de GPC. O uso de um reagente tetrafuncional, quando processado lentamente resulta em estruturas aleatórias com maior densidade de ligações.

As micrografias de MEV mostraram a formação de estruturas cúbicas e esféricas em escalas micro e submicrométrica em todas as amostras produzidas. Tais formações podem estar relacionadas ao processo de purificação ou auto associação das nanoestruturas durante as etapas de síntese. A adição de TEOS mostrou uma tendência a redução de tamanho, associada a uma interação de curto alcance. As micrografias de MET para o POSS VTES, mostraram morfologia similar as observadas por MEV, com aglomerados cúbicos irregulares submicrométricos. Nas amostras VTES/TEOS produzidas por ambos processo, foi observado aglomerados esféricos regulares nanométricos, padrão atribuído a presença de TEOS associado a condensação não completa, e a presença de dois precursores com momentos dipolares diferentes.

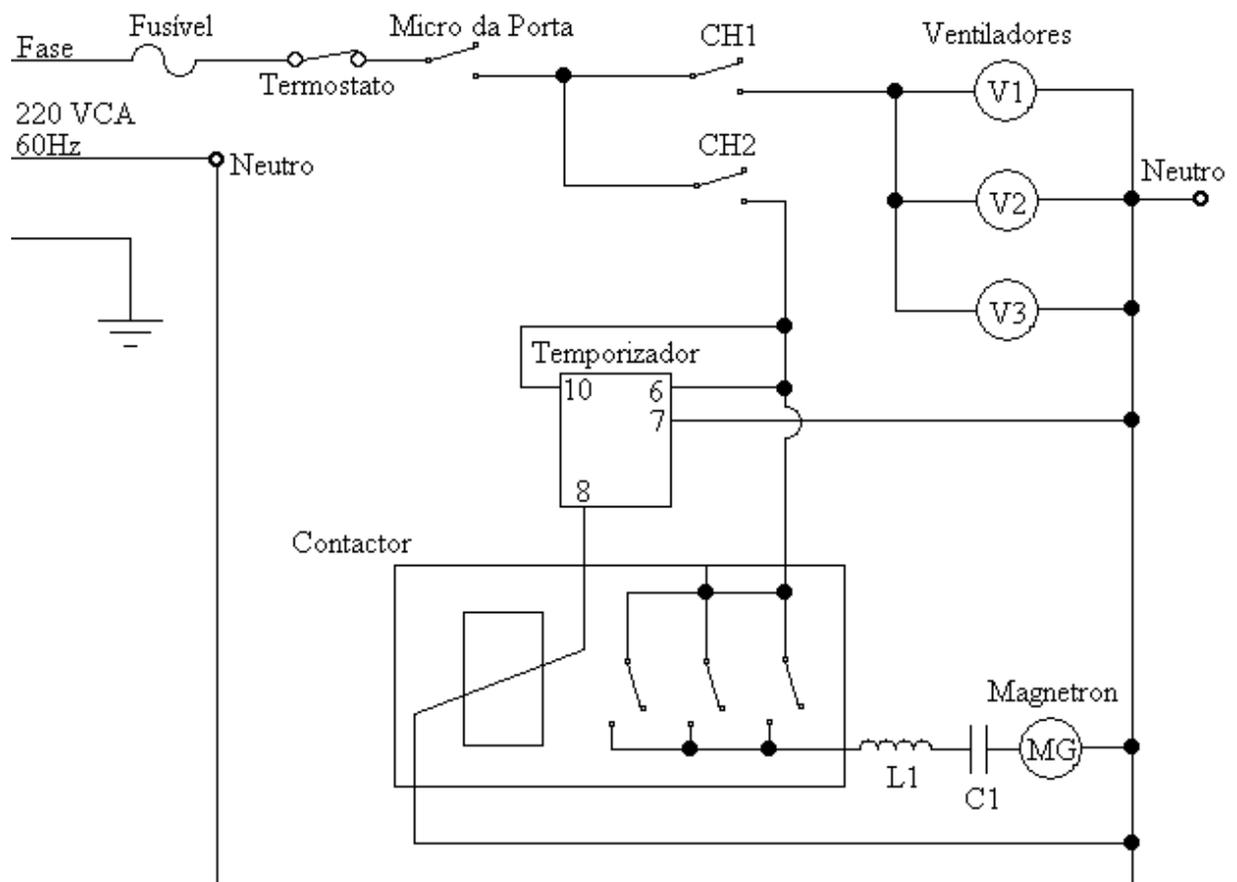
Os resultados de DRX por refinamento Le Bail, mostraram que o POSS VTES via micro-ondas, convencional e VTES/TEOS via micro-ondas, possuem os mesmos parâmetros de rede indicando uma estrutura cristalina romboédrica, característica do POSS, onde a fração cristalina presente nas amostras está diretamente relacionada com a quantidade de estruturas  $T_8$ . Em particular, o difratograma da amostra VTES/TEOS obtida via síntese convencional, apresentou um padrão característico de uma amostra amorfa, provavelmente devido ao fato da formação de estruturas aleatórias conforme relatado nas análises de GPC.

A preparação de nanopartículas híbridas de POSS VTES, via aquecimento convencional e dielétrico em refluxo, mostrou que estas possuem características químicas muito semelhantes, confirmadas pelas técnicas de análise realizadas. Entretanto, a mesma

comparação entre o POSS obtido via mistura VTES/TEOS, esta semelhança não é observada. Isto porque o precursor VTES é trifuncional e o TEOS tetrafuncional, ou seja, possuem momentos dipolares diferentes induzindo estruturas irregulares orientadas aleatoriamente e de diferentes tamanhos, principalmente no aquecimento convencional, onde a reação foi mais lenta.

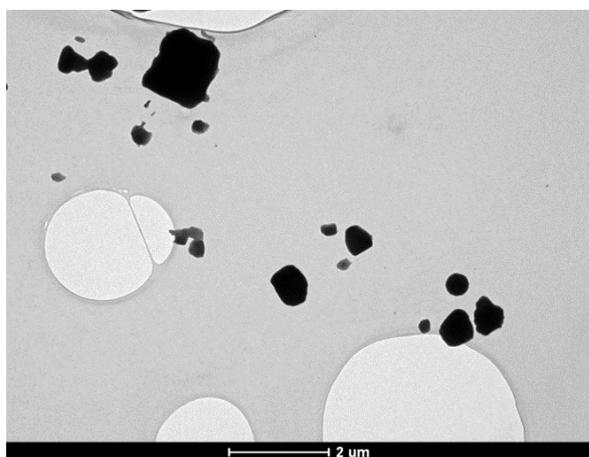
## 7. APÊNDICE

### 7.1 Circuito elétrico do forno de micro-ondas adaptado

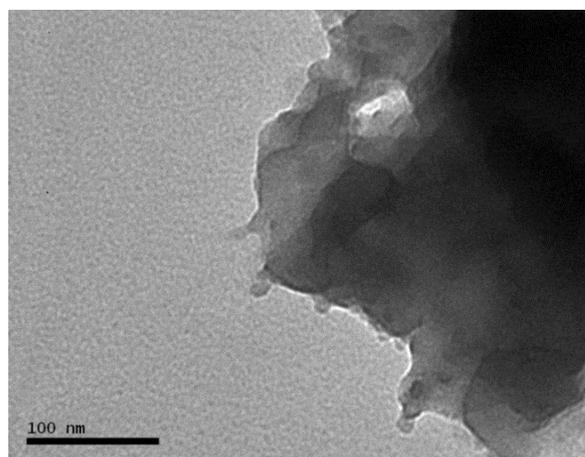


## 7.2 Micrografias de MET

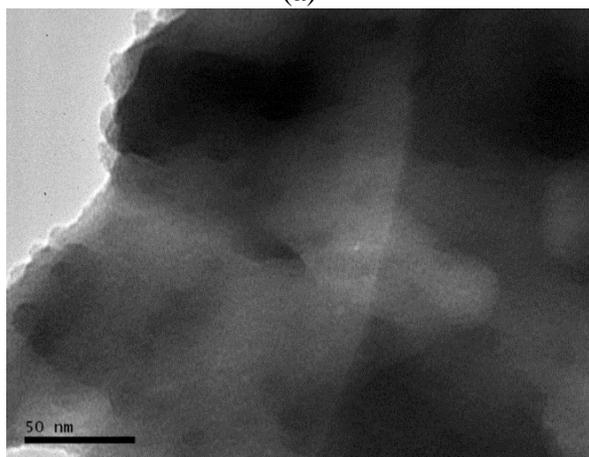
Na Figura 33 estão apresentadas algumas micrografias de MET das amostras de POSS em diferentes regiões e magnificações distintas. Como mencionado anteriormente, as amostras de POSS sintetizadas com VTES via aquecimento dielétrico apresentam a formação de cubos irregulares submicrométricos (Figura 33 a). Nas nanopartículas de POSS VTES via aquecimento convencional observam-se aglomerados em escalas nanométricas (Figura 33 b,c e d). Para as amostras com mistura de precursores, VTES/TEOS, tanto via convencional como dielétrico apresentam estruturas nanométricas esféricas e regulares (Figura 33 d e e). Com o acréscimo de TEOS surgiram estruturas com condensação não completas.



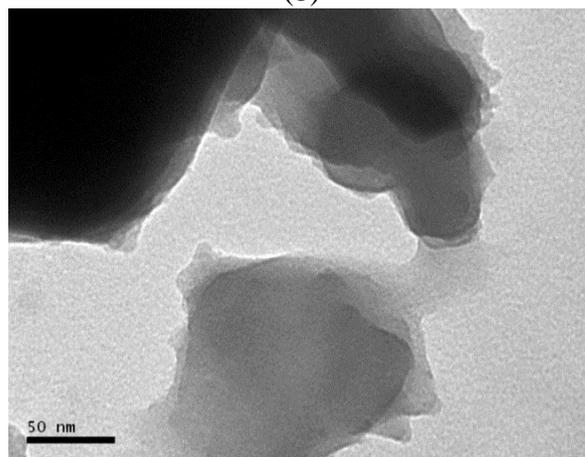
(a)



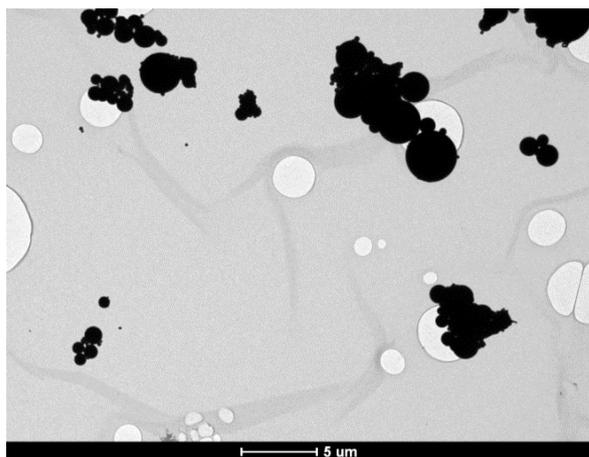
(b)



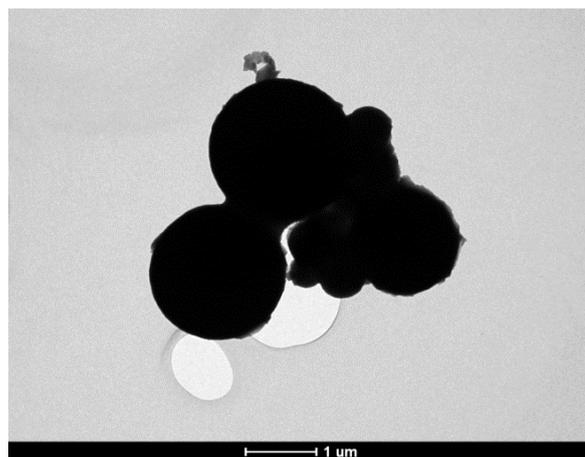
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 33: Micrografias de MET das amostras de POSS com regiões e magnificações distintas. (a) VTES com aquecimento dielétrico; (b),(c) e (d) VTES com aquecimento convencional; (d) VTES/TEOS com aquecimento convencional; (e) VTES/TEOS com aquecimento dielétrico

## 8. BIBLIOGRAFIA

1. Kickelbick, G., *Introduction to Hybrid Materials*, in *Hybrid Materials*. 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-48.
2. Li, G., et al., *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review*. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 2001. **11**(3): p. 123-154.
3. Zhang, J., et al., *Sulfonated polymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) core for high performance proton exchange membranes*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. **40**(22): p. 7135-7143.
4. Liu, H.-S. and S.-C. Jeng, *Liquid crystal alignment by polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polyimide nanocomposites*. *Optical Materials*, 2013. **35**(7): p. 1418-1421.
5. Paul, D.R. and L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*. *Polymer*, 2008. **49**(15): p. 3187-3204.
6. Voronkov, M. and V. Lavrent'yev, *Polyhedral oligosilsesquioxanes and their homo derivatives*, in *Inorganic Ring Systems*. 1982, Springer Berlin Heidelberg. p. 199-236.
7. J. Feher, F., et al., *Syntheses of highly functionalized cube-octameric polyhedral oligosilsesquioxanes (R<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>)*. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1999(9): p. 1491-1498.
8. Rashid, E.S.A., et al., *Preparation and properties of POSS/epoxy composites for electronic packaging applications*. *Materials & Design*, 2009. **30**(1): p. 1-8.
9. Zhao, Y. and D.A. Schiraldi, *Thermal and mechanical properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/polycarbonate composites*. *Polymer*, 2005. **46**(25): p. 11640-11647.
10. Sanseverino, A.M., *Microondas em síntese orgânica*. *Química Nova*, 2002. **25**: p. 660-667.
11. Silveira, J.B., et al., *Thermal treatment of superconductor thin film of the BSCCO system using domestic microwave oven*. *Physica C: Superconductivity*, 2012. **478**: p. 56-59.
12. Zhou, H., et al., *PNGase F catalyzes de-N-glycosylation in a domestic microwave*. *Analytical Biochemistry*, 2012. **427**(1): p. 33-35.
13. Fu, B.X., et al., *Structural development during deformation of polyurethane containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) molecules*. *Polymer*, 2001. **42**(2): p. 599-611.
14. do Carmo, D.R., et al., *A novel nanostructured composite formed by interaction of copper octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane with azide ligands: Preparation, characterization and a voltammetric application*. *Materials Research Bulletin*, 2010. **45**(9): p. 1263-1270.
15. Wada, K., et al., *Preparation of porous ruthenium catalysts utilizing a silsesquioxane ligand; catalytic activity towards hydroformylation of 1-octene*. *Applied Catalysis A: General*, 2009. **356**(1): p. 72-79.

16. Bourbigot, S., et al., *Polyhedral oligomeric silsesquioxane as flame retardant for thermoplastic polyurethane*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **94**(8): p. 1230-1237.
17. Soh, M.S., A.U.J. Yap, and A. Sellinger, *Methacrylate and epoxy functionalized nanocomposites based on silsesquioxane cores for use in dental applications*. *European Polymer Journal*, 2007. **43**(2): p. 315-327.
18. Mehl, G.H. and J.W. Goodby, *Liquid-Crystalline, Substituted Octakis-(dimethylsiloxy)octasilsesquioxanes: Oligomeric Supermolecular Materials with Defined Topology*. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1996. **35**(22): p. 2641-2643.
19. Lickiss, P.D. and F. Rataboul, *Chapter 1 Fully Condensed Polyhedral Oligosilsesquioxanes (POSS): From Synthesis to Application*, in *Advances in Organometallic Chemistry*, F.H. Anthony and J.F. Mark, Editors. 2008, Academic Press. p. 1-116.
20. Baney, R.H., et al., *Silsesquioxanes*. *Chemical Reviews*, 1995. **95**(5): p. 1409-1430.
21. Laine, R.M. and M.F. Roll, *Polyhedral Phenylsilsesquioxanes*. *Macromolecules*, 2011. **44**(5): p. 1073-1109.
22. Bianchi, O., *Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de Poliestireno e Poliedros Oligoméricos Silsesquioxanos* 2011, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 168.
23. Alves, F., P. Scholder, and I. Nischang, *Conceptual Design of Large Surface Area Porous Polymeric Hybrid Media Based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Precursors: Preparation, Tailoring of Porous Properties, and Internal Surface Functionalization*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013. **5**(7): p. 2517-2526.
24. Gnanasekaran, D., K. Madhavan, and B.S.R. Reddy, *Developments of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), POSS nanocomposites and their applications: A review*. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2009. **68**(6): p. 437-464.
25. Harrison, P.G., *Silicate cages: precursors to new materials*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1997. **542**(2): p. 141-183.
26. Wallace, W.E., C.M. Guttman, and J.M. Antonucci, *Molecular structure of silsesquioxanes determined by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry*. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 1999. **10**(3): p. 224-230.
27. Pakjamsai, C. and Y. Kawakami, *Tendency of Loop Formation of Oligosilsesquioxanes Obtained from (4-Substituted phenyl)trimethoxysilane Catalyzed by Benzyltrimethylammonium Hydroxide in Benzene*. *Polym J*, 2004. **36**(6): p. 455-464.
28. Qu, Y., et al., *Study on the mechanism of the formation of polyhedral oligomeric silsesquioxanes by the 2D correlation infrared spectral*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. **125**(5): p. 3658-3665.
29. Wysokowski, M., et al., *Solvothermal synthesis of hydrophobic chitin-polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015. **78**: p. 224-229.

30. Ke, F., et al., *Synthesis and properties of broad-band absorption POSS-based hybrids*. Dyes and Pigments, 2015. **121**: p. 199-203.
31. Yang, J., et al., *One-step synthesis of methacrylated POSS cross-linked poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels by  $\gamma$ -irradiation*. Materials Letters, 2015. **157**: p. 81-84.
32. Esteves, A.C.C., A. Barros-Timmons, and T. Trindade, *Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos*. Química Nova, 2004. **27**: p. 798-806.
33. Vaia, R.A., H. Ishii, and E.P. Giannelis, *Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates*. Chemistry of Materials, 1993. **5**(12): p. 1694-1696.
34. Wen, J. and G.L. Wilkes, *Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach*. Chemistry of Materials, 1996. **8**(8): p. 1667-1681.
35. Kingston, H.M., *Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice*. Analytical Chemistry, 1989. **61**(5): p. 330A-330A.
36. Nuchter, M., et al., *Microwave assisted synthesis - a critical technology overview*. Green Chemistry, 2004. **6**(3): p. 128-141.
37. Keyson, D., et al., *Síntese e processamento de cerâmicas em forno de microondas doméstico*. Cerâmica, 2006. **52**: p. 50-56.
38. Rahman, W., J.B. Shamsul, and M.N. Mazlee, *Effect of Heating Rate on Microstructure and Properties of the Iron-Chromium Reinforced with Alumina Particle Produced via Microwave Sintering*. 2013, 2013. **7**(1).
39. Rao, K.J., et al., *Synthesis of inorganic solids using microwaves*. Chemistry of Materials, 1999. **11**: p. 882.
40. Mingos, D.M.P. and D.R. Baghurst, *Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry*. Chemical Society Reviews, 1991. **20**(1): p. 1-47.
41. Bogdal, D. and A. Prociak, *Microwave-enhanced polymer chemistry and technology*. 1st. ed. ed. 2007: Wiley-Blackwell.
42. Repair, A.o.-W.i.t.A.a.S.o.A. *Magnetron Valve*. [cited 2015 05-05]; Available from: <http://appliantology.org/gallery/image/653-magnetron/>.
43. Bernède, J.C. and L. Assmann, *Polycrystalline CuInSe<sub>2</sub> thin films synthesized by microwave irradiation*. Vacuum, 2000. **59**(4): p. 885-893.
44. Brewer, M.A., et al., *Simple, safe, and economical microwave plasma-assisted chemical vapor deposition facility*. Review of Scientific Instruments, 1992. **63**(6): p. 3389-3393.
45. Jerby, E., et al., *The Microwave Drill*. Science, 2002. **298**(5593): p. 587-589.
46. Ahn, C.H., et al., *Carbon nanotube-based membranes: Fabrication and application to desalination*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012. **18**(5): p. 1551-1559.
47. Komarneni, S., R. Roy, and Q.H. Li, *Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders*. Materials Research Bulletin, 1992. **27**(12): p. 1393-1405.

48. Lee, J.-H., et al., *Direct fabrication of oxide films by a microwave-hydrothermal method at low temperature*. Solid State Ionics, 2002. **151**(1-4): p. 41-45.
49. Baghbanzadeh, M., et al., *Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(48): p. 11312-11359.
50. Janowski, B. and K. Pielichowski, *Microwave-assisted synthesis of cyclopentyltrisilanol (c-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub>*. Journal of Organometallic Chemistry, 2008. **693**(6): p. 905-907.
51. Lovingood, D.D., et al., *Controlled Microwave-Assisted Growth of Silica Nanoparticles under Acid Catalysis*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. **4**(12): p. 6875-6883.
52. Chiacchio, M.A., et al., *Synthesis of functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) macromers by microwave assisted 1,3-dipolar cycloaddition*. Tetrahedron, 2005. **61**(33): p. 7986-7993.
53. Brown, J.F. and L.H. Vogt, *The Polycondensation of Cyclohexylsilanetriol*. Journal of the American Chemical Society, 1965. **87**(19): p. 4313-4317.
54. Kappe, C.O. and D. Dallinger, *The impact of microwave synthesis on drug discovery*. Nat Rev Drug Discov, 2006. **5**(1): p. 51-63.
55. Surati, M.A., S. Jauhari, and K.R. Desai, *A brief review: Microwave assisted organic reaction*. Archives of Applied Science Research, 2012. **4**: p. 645-661.
56. Menezes, R.R., P.M. Souto, and R.H.G.A. Kiminami, *Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: aspectos fundamentais*. Cerâmica, 2007. **53**: p. 1-10.
57. Lidström, P., et al., *Microwave assisted organic synthesis—a review*. Tetrahedron, 2001. **57**(45): p. 9225-9283.
58. Gedye, R., et al., *The use of microwave ovens for rapid organic synthesis*. Tetrahedron Letters, 1986. **27**(3): p. 279-282.
59. Giguere, R.J., et al., *Application of commercial microwave ovens to organic synthesis*. Tetrahedron Letters, 1986. **27**(41): p. 4945-4948.
60. S. Varma, R., *Solvent-free organic syntheses . using supported reagents and microwave irradiation*. Green Chemistry, 1999. **1**(1): p. 43-55.
61. Caddick, S., *Microwave assisted organic reactions*. Tetrahedron, 1995. **51**(38): p. 10403-10432.
62. Silva, F.d.C.d., V.F. Ferreira, and M.C.B.V.d. Souza, *Adaptação de forno de microondas doméstico para realização de reações de transesterificação sob refluxo e catálise por argilas*. Química Nova, 2006. **29**: p. 376-380.
63. Pecoraro, É., M.R. Davolos, and M. Jafelicci Jr., *Adaptações em forno de microondas doméstico para utilização em laboratório*. Química Nova, 1997. **20**: p. 89-92.
64. Copson, D.A., *Microwave heating*. 1975, Westport, Conn.: Avi Pub. Co.
65. Walzak, M.J., R. Davidson, and M. Biesinger, *The use of XPS, FTIR, SEM/EDX, contact angle, and AFM in the characterization of coatings*. Journal of Materials Engineering and Performance, 1998. **7**(3): p. 317-323.

66. Burany, S., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael. Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York; 2003, 688 pages (Hardback, \$75.00) ISBN 0-306-47292-9. *Microscopy and Microanalysis*, 2003. **9**(05): p. 484-484.
67. Lebail, A., H. Duroy, and J.L. Fourquet, *ABINITIO STRUCTURE DETERMINATION OF LISBWO6 BY X-RAY-POWDER DIFFRACTION*. *Materials Research Bulletin*, 1988. **23**(3): p. 447-452.
68. Rodriguez-Carvajal, J., *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction + FullProf*. *Physica B: Condensed Matter*, 1993. **192**(1-2): p. Pages 55-6.
69. Hayes, B.L. and M.J. Collins, *Reaction and temperature control for high power microwave-assisted chemistry techniques*. 2004, Google Patents.
70. Yang, B., et al., *Preparation and thermal property of hybrid nanocomposites by free radical copolymerization of styrene with octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. **106**(1): p. 320-326.
71. Zhang, C., et al., *Study on morphology and mechanical properties of PMMA-based nanocomposites containing POSS molecules or functionalized SiO<sub>2</sub> particles*. *High Performance Polymers*, 2011. **23**(6): p. 468-476.
72. Limpo, J., J. Rubio, and J.L. Oteo Mazo, *Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato*. 1993.
73. Yang, B., et al., *Poly(vinyl pyrrolidone-co-octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane) hybrid nanocomposites: Preparation, thermal properties, and Tg improvement mechanism*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. **111**(6): p. 2963-2969.
74. Carey, F.A., *Química Orgânica - Vol. 1*. 2012: McGraw Hill Brasil.
75. Mishra, M. and Y. Yagci, *Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology, Second Edition*. 2008: Taylor & Francis.
76. Zhao, C., et al., *Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate) nanocomposites containing octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane*. *Polymer Bulletin*, 2008. **60**(4): p. 495-505.
77. Beganskienė, A., et al., *FTIR, TEM and NMR investigations of Stöber silica nanoparticles*. *Mater Sci (Medžiagotyra)*, 2004. **10**: p. 287-290.
78. Bianchi, O., et al., *Reactive melt blending of PS-POSS hybrid nanocomposites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. **128**(1): p. 811-827.
79. Bianchi, O., et al., *Caracterização viscosimétrica de nanocompósitos híbridos PS/POSS*. *Polímeros*, 2012. **22**: p. 125-133.
80. Kappe, C.O., *Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004. **43**(46): p. 6250-6284.
81. Klein, L.C., *A review of: "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" Edited by C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer*. *Materials and Manufacturing Processes*, 1994. **9**(5): p. 1007-1008.
82. Fina, A., et al., *Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation*. *Thermochimica Acta*, 2006. **440**(1): p. 36-42.

83. Bianchi, O., et al., *Kinetics of thermo-oxidative degradation of PS-POSS hybrid nanocomposite*. Polymer Testing, 2013. **32**(4): p. 794-801.
84. Jiao, J., et al., *The effects of structure of POSS on the properties of POSS/PMMA hybrid materials*. Polymer Engineering & Science, 2015. **55**(3): p. 565-572.
85. Fu, B.X., et al., *Nanoscale reinforcement of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) in polyurethane elastomer*. Polymer International, 2000. **49**(5): p. 437-440.
86. Pyun, J., et al., *ABA triblock copolymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane pendant groups: synthesis and unique properties*. Polymer, 2003. **44**(9): p. 2739-2750.
87. Cong, C., et al., *Stability of POSS crosslinks and aggregates in tetrafluoroethylene-propylene elastomers/OVPOSS composites exposed to hydrochloric acid solution*. Polymer Degradation and Stability, 2014. **100**(0): p. 29-36.
88. Larsson, K., *Ark. Kemi*. 1960. **16**: p. 215.
89. Larsson, K., *Ark. Kemi*. 1960. **16**: p. 203.
90. Larsson, K., *Ark. Kemi*. 1960. **16**: p. 209.
91. Waddon, A.J. and E.B. Coughlin, *Crystal structure of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nano-materials: A study by x-ray diffraction and electron microscopy*. CHEMISTRY OF MATERIALS, 2003. **15**(24): p. 4555-4561.
92. Paufler, P., R. A. Young (ed.). *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography. Oxford University Press 1993. 298 p. Price £ 45.00. ISBN 0-19-855577-6. Crystal Research and Technology, 1995. **30**(4): p. 494-494.