

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE COMPOSITO OBTIDO DA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO ENTRE UM COMPLEXO MONONUCLEAR DE VANÁDIO(IV) E CAULINITA

Edivaltris I. P. De Rezende, Antonio S. Mangrich* e Ana P. Mangoni

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-970 Curitiba - PR / Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Energia e Ambiente, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 40170-290 Salvador - BA, Brasil

Marcia Scarpellini, Annelise Casellato e Tatiana L. Fernández

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CP 68545, 21945-970 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Recebido em 17/11/10; aceito em 11/7/11; publicado na web em 2/9/11

SPECTROSCOPIC STUDIES OF COMPOSITE OBTAINED FROM SOLID STATE REACTION BETWEEN A MONONUCLEAR VANADIUM(IV) COMPLEX AND KAOLINITE. The use of probes, such as paramagnetic species diluted in diamagnetic materials in EPR spectroscopy, and mathematical tools such, as the Kubelka-Munk function in DRUV-VIS spectroscopy are strategies in the analysis of complex mixtures of solid materials. The results obtained here show that the solid state reaction between the complex, [VO(acac)(BMIMAPY)] [ClO₄], BMIMAPY = [(bis(1-methylimidazole-2-yl)methyl)(2-(pyridyl-2-yl)ethyl) amine] and acac = acetilacetate, with kaolinite turns possible to obtain anisotropic EPR spectrum of the complex with a reasonable level of resolution. The study by DRUV-VIS using the method of second derivative mode of the Kubelka-Munk function revealed new complex structural arrangements, a solid hitherto unknown.

Keywords: composite; EPR spectroscopy; DRUV-VIS.

INTRODUÇÃO

Argilas formam a principal fração coloidal dos solos. Apresentam propriedades de catálise redox e ácida que promovem importantes reações de polimerização de substratos orgânicos residuais no meio ambiente. Defeitos estáveis da estrutura da argila caulinita, detectáveis por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), têm sido associados às suas habilidades de polimerizarem aminas e aminoácidos.¹ A compreensão das propriedades estruturais e da superfície das argilas é fundamental para se entender a ação catalítica das mesmas. A caulinita, a argila mais comum no Brasil, de fórmula mínima Al₄Si₄O₁₀(OH)₈, é um aluminossilicato plano do tipo 1:1, com as duas superfícies distintas de cada lamela. Um dos lados da lamela é semelhante à gibbsita, com íons de alumínio trivalentes coordenados octaedricamente por grupos hidroxila e íons óxido. O outro lado da lamela é constituído por uma estrutura semelhante à sílica, onde os íons de silício tetravalentes são coordenados tetraedricamente a íons óxido. As lamelas adjacentes são acopladas por ligações de hidrogênio envolvendo grupos aluminol de um lado (Al-OH) e grupos siloxano (Si-O) do outro. Por apresentarem poucas cargas residuais, as caulinitas não se deixam intercalar por cátions, como as argilas 2:1, mas somente por moléculas neutras, como as da ureia.^{2,3} Os grupos hidroxila nas laterais da camada de hidróxido de alumínio são passíveis, no entanto, de interações com compostos de coordenação inorgânicos catiônicos, que apresentem átomos de oxigênio, ou nitrogênio, por exemplo, com pares de elétrons livres para formarem ligações de hidrogênio. O potencial da caulinita de interagir com estruturas orgânicas é relevante na formação de agregados resistentes à degradação, favorecendo ciclos catalíticos numerosos. As caulinitas realizam também um relevante papel na atividade catalítica em reações de polimerização na formação de substâncias húmicas nos solos.¹

Devido às diversas características supracitadas, as caulinitas podem ser empregadas na preparação de novos compostos para diversas

aplicações, tais como catalisadores heterogêneos. As aplicações destes catalisadores podem ser as mais variadas, dentre elas em processos de interesse ambiental envolvendo a ativação de moléculas oxidantes, como oxigênio molecular e peróxido de hidrogênio, por compostos de coordenação. Com este objetivo, nosso grupo tem se dedicado à investigação de compostos de cobre⁴ e vanádio^{5,6} para processos oxidativos. O interesse por compostos de coordenação de vanádio se deve à versatilidade deste metal quanto aos vários estados de oxidação que pode assumir, o que lhe confere a habilidade de participar de diversos processos catalíticos na natureza.

Os estados de oxidação do vanádio nos seus compostos mais comuns são +2, +3, +4 e +5, embora sejam conhecidos também os estados +1, 0 e -1.⁷ Os estados de oxidação +4 e +5 estão associados aos oxidações VO²⁺ e VO₂⁺. O óxido de vanádio (V₂O₅) é um poderoso e versátil catalisador, sendo amplamente utilizado em processos industriais, que encontram aplicações recentes na preparação de nanomateriais.⁸ Os peroxovanadatos são oxidantes frequentemente utilizados em síntese orgânica e encontrados em enzimas, tais como as haloperoxidases dependentes de vanádio, sendo indispensáveis para diversos organismos.⁹⁻¹¹ A vanádio-bromoperoxidase, por exemplo, foi isolada de diversas espécies de líquens terrestres e de algas marinhas marrons e vermelhas.¹² Há 30 anos descobriu-se que compostos de vanádio estimulam o metabolismo da glicose e a oxidação e síntese do glicogênio.^{13,14} Assim, diversos compostos de oxovanádio(IV) e de oxovanádio(V) vêm sendo estudados como potentes miméticos para a insulina.¹⁵ Sais de vanadato possuem um efeito mimético ao da insulina em ratos, porém, são tóxicos para o homem. Entretanto, o vanádio complexado com ligantes orgânicos pode se tornar menos tóxico e, em alguns casos, mais solúvel em água.¹⁶⁻¹⁸ Recentemente, demonstrou-se que o complexo [VO(acac)(BMIMAPY)]ClO₄ (complexo **1**, onde BMIMAPY = [(bis(1-metilimidazol-2-il)metil)(2-(piridil-2-il)etil)amina] e acac = ânion acetilacetato) apresenta bons resultados como catalisador homogêneo na oxidação de compostos orgânicos, como o cicloexano, e na oxidação de bromo sendo, portanto, considerado um modelo funcional para as haloperoxidases.⁵

*e-mail: asmangrich@gmail.com

Visando ampliar a aplicação deste complexo em catálise heterogênea, neste trabalho são apresentados os resultados iniciais de obtenção e caracterização de um novo compósito baseado na interação entre a caulinita e o complexo **1**.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes químicos e preparação do compósito, complexo **1**/caulinita

Todos os reagentes químicos e solventes utilizados eram de alto grau de pureza e foram usados como recebidos dos fabricantes. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água destilada e deionizada.

O complexo **1** foi preparado conforme citado anteriormente.⁵ O compósito (complexo **1**/caulinita) foi obtido por moagem do complexo **1** com caulinita em moinho de bolas BP Engenharia, modelo CB2T, com bolas de porcelana de cerca de 3 cm de diâmetro durante 1 h.

Difratometria de raios X

Para a análise de difração de raios X de pó, as amostras sólidas foram moídas em gral de ágata, peneiradas à dimensão de 200 mesh e colocadas em suporte de amostra de 25 mm de diâmetro. As medidas foram realizadas em difratômetro Shimadzu XRD-6000 usando radiação $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) com parâmetros elétricos de 40 kV e 40 mA. Os ângulos de varredura foram de 3 a 70° (2 θ), com velocidade de 2° min⁻¹.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros obtidos na região do infravermelho com transformada de Fourier por transmitância (FTIR) foram registrados em espectrofotômetro Biorad FTIR, utilizando-se pastilhas obtidas por prensagem de misturas preparadas com aproximadamente 1 mg de amostra e 99 mg de KBr de grau espectroscópico. Para cada espectro foram acumuladas 128 varreduras com resolução de 2 cm⁻¹, na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

Espectroscopia de ultravioleta-visível por refletância difusa (DRUV-VIS)

As amostras do complexo **1**, da caulinita e do compósito preparado foram analisadas pela técnica de DRUV-VIS usando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2401PC, equipado com o acessório de esfera de integração 240-52454-01. O material sólido foi moído em um gral de ágata e peneirado à dimensão de 200 mesh. A seguir, o material foi cuidadosamente acomodado no suporte de amostra do espectrofotômetro e analisado.

Espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

As análises por espectroscopia de EPR foram realizadas com as amostras na temperatura ambiente (~ 300 K), firmemente acomodadas em tubos de quartzo. Foi usado um espectrofotômetro Bruker EMX operado em frequência próxima de 9,5 GHz (banda-X), precisamente determinada, com frequência de modulação de 100 kHz, amplitude de modulação de 2,024 G e potência de micro-ondas de aproximadamente 20 mW.

Estratégia de análise

Nos últimos anos temos usado as espectroscopias de EPR e de

DRUV-VIS no estudo de estruturas de materiais sólidos complexos, utilizando íons inorgânicos paramagnéticos como íons sonda para essas técnicas.¹⁻³ Na espectroscopia de EPR, o complexo puro apresenta linhas alargadas em virtude do acoplamento dipolar magnético intermolecular, resultando em mascaramento das linhas hiperfinas, com perda de resolução e de informação estrutural. Nestes casos, recorre-se à dissolução do complexo em solvente adequado e registra-se o espectro com a solução congelada na temperatura de nitrogênio líquido (77 K).⁵ Outras vezes, analisa-se o material paramagnético diluído em sólido diamagnético específico para formar um novo produto (compósito) entre os dois sólidos. O sólido diamagnético atua como solvente sólido quase “inocente”. Para tratar os espectros obtidos por espectroscopia de ultravioleta visível por refletância difusa (DRUV-VIS) de amostras sólidas utiliza-se uma ferramenta matemática que converte os espectros registrados para a função de remissão Kubelka–Munk definida por, $f(KM) = (1 - R)^2/2R = k/s$, onde R é a refletância, k é o coeficiente de absorção, e s é o coeficiente de espalhamento.^{2,3} Com a finalidade de melhorar a resolução das curvas espectrais utiliza-se o modo da segunda derivada da função, $f(K-M)$.³

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios X

O complexo **1** foi estudado anteriormente por difração de raios X de monocristal e métodos espectroscópicos. A estrutura determinada confirma seis átomos doadores ao redor do íon V⁴⁺, em um arranjo do tipo N₃O₃. A Figura 1 mostra uma representação da estrutura do complexo **1** e uma tabela contendo os principais valores de distâncias interatômicas.⁵

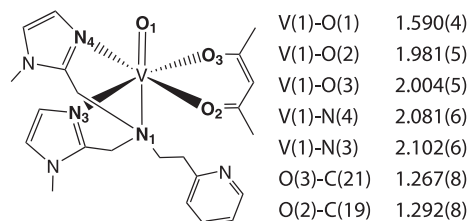


Figura 1. Estrutura projetada do complexo, $[\text{VO}(\text{acac})(\text{BMIMAPY})][\text{ClO}_4]$, $\text{BMIMAPY} = [(\text{bis}(1\text{-metilimidazol-2-il) metil})(2\text{-piridil-2-il) etil} \text{ amino}]$ ($\text{acac} = \text{acetilacetionato}$) e a tabela com os principais valores de distâncias, em angstroms, entre átomos da estrutura

Os difratogramas de raios X de pó da caulinita e do compósito estão apresentados na Figura 2.

O difratograma de raios X de pó da caulinita apresenta as linhas de difração típicas para este tipo de argila. Como para o compósito preparado na reação de estado sólido entre a caulinita e o complexo **1** não há deslocamento das principais linhas de difração da caulinita, concluiu-se que não houve intercalação do complexo **1** entre as lamelas da mesma. O efeito da moagem causou uma diminuição dos picos de difração, provavelmente devida à quebra e perda do empilhamento das lamelas.¹⁹ Diz-se que o tratamento mecanoquímico “quebrou” ligações de hidrogênio entre lamelas adjacentes da caulinita. Outra modificação notória no difratograma diz respeito à diminuição de intensidade dos picos de difração de segunda e terceira ordem entre 2 θ de 20 e 25° e entre 35 e 40°. A caulinita modificada não é necessariamente amorfa, mas seu difratograma apresenta menores intensidades das linhas de difração.¹⁹ Pelo resultado aqui obtido sugere-se que o compósito resulte da formação de ligações de hidrogênio entre pares de elétrons livres de átomos de oxigênio e

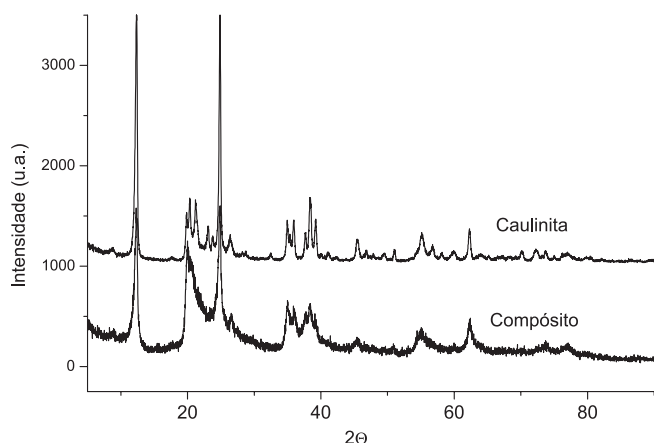


Figura 2. Difratogramas de raios-X da caulinita pura e do compósito, caulinita + complexo **1**

nitrogênio do complexo **1** (Figura 1) com átomos de hidrogênio de grupos Al-OH das bordas das lamelas.

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por transmitância

Os espectros de FTIR da caulinita pura e do compósito preparado podem ser observados na Figura 3.

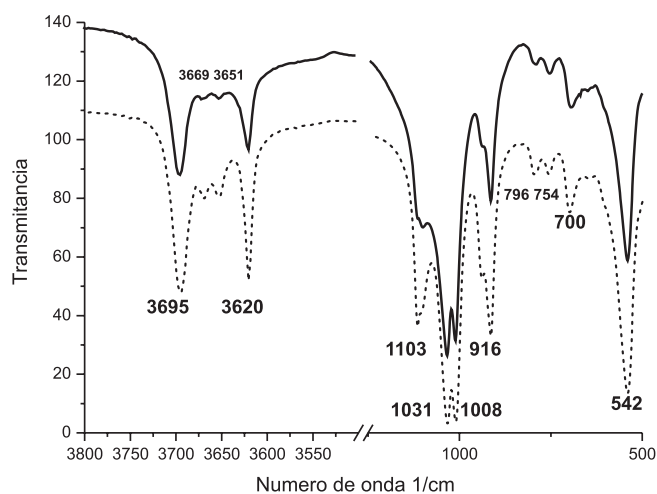


Figura 3. Espectros de infravermelho (FTIR) da caulinita pura (linha sólida) e do compósito preparado (linha pontilhada)

Na região de mais alta energia observam-se, para a caulinita pura, as bandas em 3695, 3669, 3651 e 3620 cm^{-1} , referentes à deformação axial de O-H externos e internos da estrutura da gibbissita. Desordem na cristalinidade da caulinita seria detectada nesta região se o duplete de linhas em 3669 e 3651 cm^{-1} fosse substituído por uma linha larga simples em 3653 cm^{-1} .² Pelas intensidades dessas bandas da região de estiramento de OH verifica-se, por análise de FTIR, que o material preparado continua com grau de cristalinidade semelhante ao da caulinita pura. Uma alta cristalinidade da caulinita é representada também pelas intensidades iguais das bandas de deformação dos

grupos Al-OH, em 752 e 789 cm^{-1} .¹⁹ Isto se verifica para a amostra da caulinita pura, mas não para o compósito, concordando com os resultados de difração de raios X.

Desse modo, o par de bandas de absorção devido à deformação em 752 e 789 cm^{-1} foi mais sensível à detecção da desordem estrutural do que o par de bandas de estiramento em 3669 e 3651 cm^{-1} .

Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

O espectro de EPR do complexo **1** sólido apresentou-se com linhas largas (Figura 4, linha tracejada) devido às interações magnéticas intermoleculares, mostrando a necessidade de se diluir a espécie paramagnética em solvente adequado e se registrar o espectro em solução congelada. O espectro obtido em solução congelada (77 K) de acetonitrila (não mostrado aqui) apresentou linhas de absorção melhor resolvidas, porém ainda superpostas à linha larga, indicando alguma interação intermolecular.⁵ Por simulação do espectro experimental foram determinados os valores dos parâmetros anisotrópicos de EPR (Tabela 1).⁵

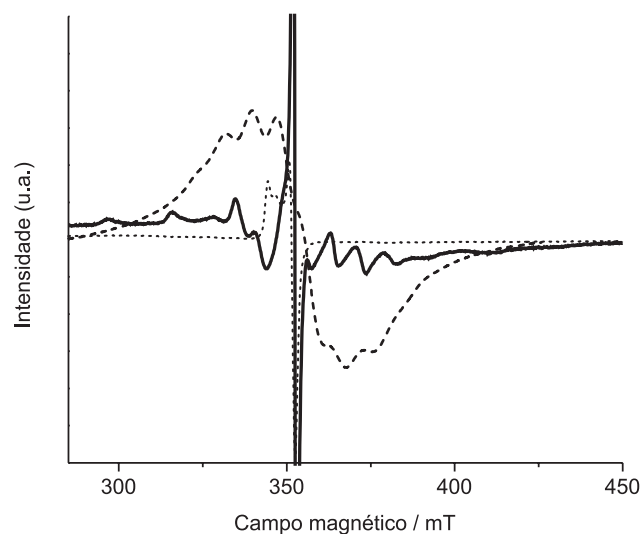


Figura 4. Espectros de EPR da caulinita pura (linha pontilhada), do complexo **1** (linha tracejada) e do compósito preparado entre a caulinita e o complexo **1** (linha sólida)

Na região do espectro de EPR utilizada (275 a 450 mT), o espectro da amostra da caulinita pura apresenta linhas de absorção dos chamados defeitos induzidos por radiação (DIR) (Figura 4, linha pontilhada). Esses centros são correspondentes aos centros paramagnéticos, devido às vacâncias em ligações, Si-O e Al-O da estrutura da caulinita. Foram produzidos por fótons resultantes de fissão nuclear natural no ambiente, principalmente traços de U e Th.²⁰ Acredita-se que as propriedades oxidantes da caulinita sejam devidas à acomodação de elétrons nas vacâncias citadas.

Conforme já mencionado, o espectro representado pela linha tracejada (Figura 4) representa a amostra do complexo **1** puro, no estado sólido. É praticamente todo dominado pela linha larga que impossibilita a resolução e conseqüente determinação dos parâmetros de EPR, g e A . Normalmente, seria realizada a dissolução do complexo **1** em solvente adequado e o espectro seria registrado em solução congelada para se obter os parâmetros anisotrópicos, conforme

Tabela 1. Parâmetros anisotrópicos de EPR do complexo **1**

Complexo 1	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A_{\parallel}/10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$A_{\perp}/10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	Largura de linha nas direções x, y e z
em acetonitrila a 77 K	1,9480	1,9790	164	65	30 G
em caulinita ~300 K	1,9380	1,9750	172	62	30 G

realizado anteriormente.⁵ No método adotado aqui, o composto foi preparado e o espectro anisotrópico na temperatura ambiente (Figura 4, linha cheia) foi obtido. Os parâmetros de EPR foram determinados por simulação do espectro experimental (Figura 5) utilizando-se o programa de computador Simfonia[®], Bruker.

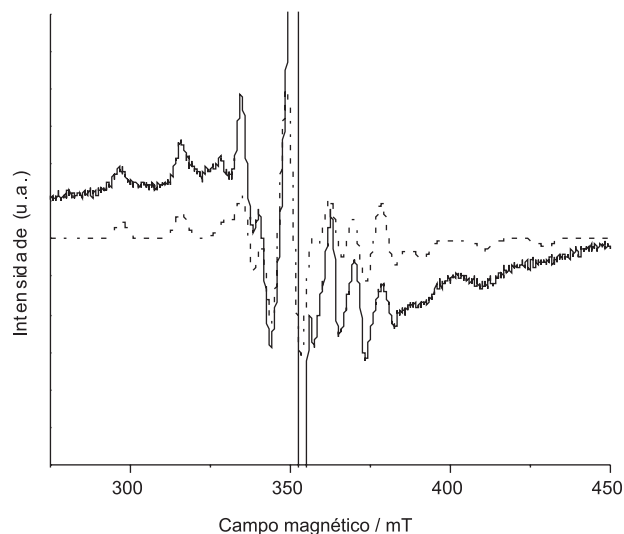


Figura 5. Espectro de EPR experimental do composto obtido (linha sólida) e espectro simulado com o programa de computador Bruker Simfonia (linha tracejada)

A Tabela 1 mostra os parâmetros de EPR obtidos com o complexo **1** no composto e os determinados anteriormente em solução congelada de acetonitrila.⁵

Os parâmetros g_{\parallel} menor e A_{\parallel} maior para o complexo **1** no composto indicam campo ligante ligeiramente mais fraco, sugerindo alguma modificação da estrutura mais estável, por impedimento geométrico, ou por interação do íon V^{4+} com átomos de oxigênio da estrutura da caulinita.

Espectroscopia ultravioleta visível por refletância difusa (DRUV-VIS)

A Figura 6 mostra os espectros de DRUV-VIS das amostras sólidas estudadas no modo da segunda derivada da função de Kubelka-Munk.³

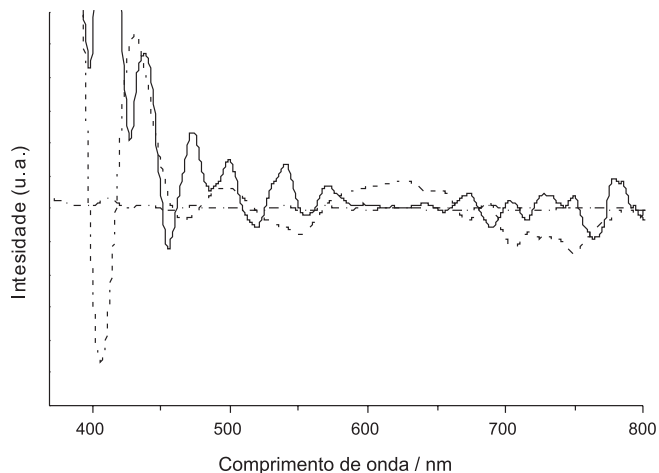


Figura 6. Segunda derivada da função de Kubelka Munk (DRUV-VIS) da caulinita pura (linha pontilhada-tracejada), do complexo **1** (linha tracejada) e do composto do complexo **1** em caulinita (linha sólida)

Os máximos das absorvâncias aparecem, agora, no modo da segunda derivada, como mínimos nas curvas dos espectros.²¹ O espectro eletrônico do complexo **1** em solução de acetonitrila apresentou máximos de absorção em 736 nm ($\epsilon = 30 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e 547 nm ($\epsilon = 10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e um ombro em 390 nm. As três bandas foram atribuídas a transições d-d no centro de vanádio ($V^{IV}O$, d^1) coordenado em simetria C_{4v} . Em ordem decrescente de comprimento de onda, as bandas de absorção foram atribuídas às transições: $d_{xy} \rightarrow (d_{xz}; d_{yz})$; $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ e $d_{xy} \rightarrow d_z^2$.⁵ A banda em 736 nm aparece agora com o complexo **1** no estado sólido (Figura 6, linha tracejada) dividida em duas, uma em 700 nm e outra em 750 nm, sugerindo que no estado sólido ocorra diminuição da simetria em torno do íon V^{4+} , com os orbitais d_{xz} e d_{yz} não estando mais no mesmo nível de energia. No composto (Figura 6, linha sólida) a diferença de energia entre esses dois orbitais se acentua. A banda em 547 nm, do complexo **1** em solução de acetonitrila, apresenta-se agora em 550 nm, mas com um ombro em maior energia. No composto, a divisão da banda se acentua, resultando em uma absorção em 510 nm e outra em 550 nm, sugerindo dois sítios de acomodação do complexo **1** sobre a estrutura da caulinita. O ombro em 390 nm do espectro em solução de acetonitrila aparece agora, no estado sólido, claramente como uma banda em 410 nm. Como nas outras transições aparece nesta última uma segunda de menor energia em 470 nm, mais uma vez indicando dois tipos de acomodação do complexo **1** no estado sólido. Para o composto ficou difícil atribuir esta terceira transição, devido às bandas da estrutura da caulinita na mesma região.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, mostrou-se que o estudo de materiais complexos no estado sólido pode ser mais adequado para se conhecer estruturas químicas do modo como atuam na natureza e nos diferentes materiais. No caso da catálise heterogênea é de fundamental importância o conhecimento mais preciso das estruturas, em função dos arranjos do estado sólido e das interações supramoleculares. A utilização de íons sondas, como espécies paramagnéticas diluídas em materiais diamagnéticos, em espectroscopia de EPR e de ferramentas matemáticas como a função de re-emissão de Kubelka-Munk em espectroscopia de DRUV-VIS, constituem estratégias excelentes na análise de misturas complexas de materiais sólidos. Os resultados aqui obtidos mostram que a mistura sólida do complexo **1** com caulinita possibilitou a obtenção de composto com espectro anisotrópico de EPR com razoável nível de resolução. O estudo por DRUV-VIS e modo de segunda derivada da função de Kubelka-Munk possibilitou também se desvendar arranjos estruturais do complexo **1** no estado sólido até então desconhecidos.

REFERÊNCIAS

- Mangrich, A. S.; Giannoni, R. A.; Lombardi, K. C.; Pereira, B. F.; Olendzki, R. N.; Guimarães, E.; Budziak, C. K.; Novotny, E. H.; dos Anjos, A.; Silva, F. A.; dos Santos, J. C. P. T.; do Valle, J. V.; Vugman, N. V.; *Met. Mat. Proc.* **2005**, *17*, 243.
- Fukamachi, C. R. B.; Wypych, F.; Mangrich, A. S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *313*, 537.
- Nicolini, K. P.; Fukamachi, C. R. B.; Wypych, F.; Mangrich, A. S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *338*, 474.
- Martins, L. R.; Souza, E. T.; Fernandez, T. L.; Souza, B.; Rachisnki, S.; Pinheiro, C. B.; Faria, R. B.; Casellato, A.; Machado, S. P.; Mangrich, A. S.; Scarpellini, M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1218.
- Fernández, T. L.; Souza, E. T.; Visentin, L. C.; Santos, J. V.; Mangrich, A. S.; Faria, R. B.; Antunes, O. A. C.; Scarpellini, M.; *J. Inorg. Biochem.* **2009**, *103*, 474.

6. Silva, N. M. L.; Pinheiro, C. B.; Chacon, E. P.; Resende, J. A. L. C.; Carneiro, J. W. M.; Fernandez, T. L.; Scarpellini, M.; Lanznaster, M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 660.
7. Stoecker, B. J.; Hopkins, L. L.; *Vanadium, Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements*, Earl Trieden: New York, 1984, p. 239-255.
8. Reddy, C. V. S.; Park, K.; Mho, S.; Yeo, I.; *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, *29*, 2061.
9. Tanaka, N.; Dumay, V. R.; Liao, Q.; Lange, A. J.; Wever, R.; *Eur. J. Biochem.* **2002**, *269*, 2162.
10. Smith, T. S.; Pecoraro, V. L.; *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6754.
11. Ligtenbarg, A. G. J.; Hage, R.; Feringa, B. L.; *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 89.
12. Colin, C.; Leblanc, C.; Michel, G.; Wagner, E.; Leize-Wagner, E.; Dorsselaer, A. D.; Potin, P.; *J. Biol. Inorg. Chem.* **2008**, *10*, 156.
13. Dubyak, G. R.; Kleinzeller, A. J.; *Biol. Chem.* **1980**, *255*, 5306.
14. Shechter, Y.; Karlish, S. J. D.; *Nature* **1980**, *286*, 556.
15. Crans, D. C.; Yang, L.; Alfano, J. A.; Chi, L.; Jin, W.; Mahroof-Tahir, M.; Robbins, K.; Toloue, M. M.; Chan, L. K.; Plante, A. J.; Grayson, R. Z.; Willsky, G. R.; *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 13.
16. Esbak, H.; Enyedy, E. A.; Kiss, T.; Yoshikawa, Y.; Sakurai, H.; Garribba, E.; Rehder, D.; *J. Inorg. Biochem.* **2009**, *103*, 590.
17. Hiromura, M.; Adachi, Y.; Machida, M.; Hattoric, M.; Sakurai, H.; *Metallomics* **2009**, *1*, 92.
18. Nilsson, J.; Degerman, E.; Haukka, M.; Lisensky, G. C.; Garribba, E.; Yoshikawa, Y.; Sakurai, H.; Enyedy, E. A.; Kiss, T.; Esbak, H.; Rehder, D.; Nordlander, E.; *Dalton Trans.* **2009**, 7902.
19. Cheng, H.; Liu, Q.; Zhang, J.; Yang, J.; Frost, R. L.; *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *348*, 355.
20. Kátia, C.; Lombardi, K. C.; Guimarães, J. L.; Mangrich, A. S.; Mattoso, N.; Abbate, M.; Schreiner, W. H.; Wypych, F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 270.