

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**FILMES HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS A  
PARTIR DE ÓLEO DE SOJA FUNCIONALIZADO**

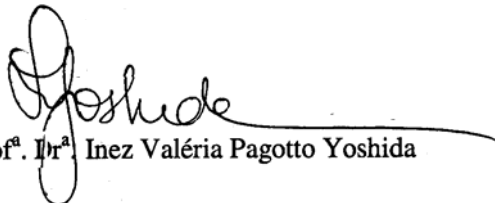
Tese de Doutorado

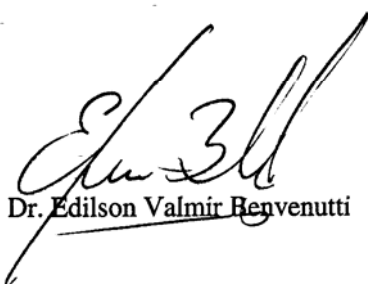
**Márcia Campos Brasil**

Porto Alegre, Setembro de 2006

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (setembro de 2001) e (setembro de 2006), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Annelise Engel Gerbase e Co-orientação da Professora Doutora Maria Augusta de Luca. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

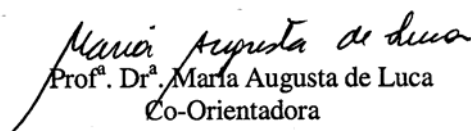
  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Inez Valéria Pagotto Yoshida

  
Prof. Dr. Edison Valmir Benvenuti

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Marly Antônia Maldaner Jacobi

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Annelise Engel Gerbase  
Orientadora

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Maria Augusta de Luca  
Co-Orientadora

Márcia Campos Brasil  
Doutoranda

*Dedico esta dissertação as pessoas que tornaram possível a conclusão deste trabalho.*

*A minha orientadora profa. Annelise, a minha co-orientadora profa. Maria Augusta e ao prof. José Gregório.*

*A Jorge, meu marido.*

*A meus amigos.*

*Obrigado, Deus....*

## AGRADECIMENTOS

*Os meus agradecimentos para todas as pessoas que de alguma forma, menos ou mais intensamente, contribuíram para a execução desta dissertação.*

*Dentre elas, se destacaram de maneira muito especial para a realização deste trabalho e para sua conclusão,*

*A minha orientadora profa. Annelise Engel Gerbase, minha co-orientadora profa. Maria Augusta de Lucas e ao prof. José Ribeiro Gregório pela amizade, confiança, paciência, compreensão, dedicação e profissionalismo.*

*A meu marido Jorge pela compreensão e apoio nos momentos difíceis.*

*Aos meus pais e irmãs pelo apoio moral.*

*Aos meus amigos Ana Paula, Ana Nery, Júlia, Júlio, Fábio, Tatiana, Sílvio, Simone e Sandra pelo apoio e pela amizade.*

*Aos colegas do laboratório K-108 pelos momentos descontraídos e pelo companheirismo.*

*Ao prof. Walter Stefani pela colaboração intelectual.*

*A Joyce Espídola Martins pela amizade e pelo apoio na realização dos experimentos de RMN.*

*Esta dissertação foi realizada com o auxílio da Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES).*

*Novamente, os meus mais sinceros agradecimentos e o meu muito obrigado para todos aqueles que auxiliaram para a concretização deste trabalho.*

*A mensagem abaixo expressa o quanto eu aprendi na realização deste trabalho.*

*“A gente pode morar mais ou menos, numa rua mais ou menos,  
numa cidade mais ou menos até ter um governo mais ou menos.  
A gente pode dormir numa cama mais ou menos, comer um feijão mais ou menos,  
ter um transporte mais ou menos até ser obrigado a acreditar mais ou menos no  
futuro.*

*A gente pode olhar em volta e sentir que tudo está mais ou menos.*

**TUDO BEM!**

*O que a gente não pode mesmo nunca, de jeito nenhum...  
é amar mais ou menos, sonhar mais ou menos,  
ser amigo mais ou menos, namorar mais ou menos,  
ter fé mais ou menos e acreditar mais ou menos.*

*Senão a gente corre o risco de se tornar uma pessoa mais ou menos.”*

*(Chico Xavier)*

**TRABALHOS APRESENTADOS E PUBLICADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESTA TESE**

1. *Materiais Biorenováveis: Híbridos orgânico-inorgânicos a partir de óleo de soja epoxidado*, Brasil, M. C.; Gerbase, A. E.; de Luca, M. A.; Gregório, J. R.; Jacobi, M. M.; XI Encontro de Química da Região Sul (XI SBQSUL), Pelotas, **2003**.
2. *Síntese de Materiais a partir de óleo de soja epoxidado*, Georges, F.; Brasil, M. C.; Gerbase, A. E.; de Luca, M. A.; Gregório, J. R.; XVI Salão de Iniciação Científica e XIII Feira de Iniciação Científica, Porto Alegre, **2004**.
3. *Materiais Híbridos óleo de Soja Funcionalizado/TEOS: Efeito do Precursor Orgânico*, Brasil, M. C.; Gerbase, A. E.; de Luca, M. A.; Gregório, J. R.; 28<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, **2005**.
4. *Organic-Inorganic Hybrid Films Based on Hydroxylated Soybean Oils*, Brasil, M. C.; Gerbase\*, A. E.; De Luca, M. A.; Gregório, J. R.; submetido ao J. Am. Oil. Chem. Soc., **2006**.

## SUMÁRIO


ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	xii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
GLOSSÁRIO.....	xv
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 PROCESSO SOL-GEL.....</b>	<b>4</b>
1.1.1 A química do processo sol-gel de precursores alcóxidos.....	5
1.1.2 Hidrólise e condensação.....	5
1.1.3 Influência do tipo de catálise.....	6
1.1.4 Influência da água.....	9
1.1.5 Influência do solvente.....	9
1.1.6 Influência do precursor inorgânico.....	10
1.1.7 Gelatinização.....	11
1.1.8 Secagem.....	11
<b>1.2 PRECURSORES INORGÂNICOS.....</b>	<b>13</b>
1.2.1 Alcóxidos.....	13
1.2.2 Síntese de alcóxidos.....	14
1.2.3 Reatividade dos alcóxidos.....	16
1.2.4 Alcóxidos de silício.....	17
<b>1.3 PRECURSORES ORGÂNICOS.....</b>	<b>19</b>
1.3.1 Óleos vegetais como matéria-prima.....	19
1.3.2 Óleos vegetais epoxidados.....	22
1.3.3 Óleos vegetais hidroxilados.....	24
1.3.4 Aplicações dos óleos vegetais funcionalizados.....	26
1.3.5 Preparação de filmes híbridos a partir de óleos vegetais.....	28
<b>1.4 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS E APLICAÇÕES.....</b>	<b>29</b>
1.4.1 Classificação dos materiais híbridos sol-gel.....	29
1.4.2 Aplicações.....	31
1.4.2.1 Biomateriais.....	31
1.4.2.2 Catálise.....	33
1.4.2.3 Aplicações ópticas.....	35
1.4.2.4 Membranas.....	37
1.4.2.5 Aplicações cromatográficas.....	38
1.4.2.6 Eletroquímica.....	40
<b>1.5 MATERIAIS HÍBRIDOS APLICADOS EM REVESTIMENTOS.....</b>	<b>41</b>
1.5.1 Revestimentos de materiais híbridos orgânico-inorgânicos a partir de óleos vegetais.....	42
<b>2 OBJETIVO.....</b>	<b>47</b>
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>49</b>
<b>3.1 REAGENTES UTILIZADOS.....</b>	<b>50</b>
<b>3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS.....</b>	<b>51</b>
3.2.1 Valor de hidroxila.....	51
3.2.2 Teste de inchamento em tolueno.....	51
3.2.3 Extração por hexano.....	52
3.2.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	52

3.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
3.2.6	Espectroscopia por dispersão de energia (EDS).....	52
3.2.7	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).....	53
3.2.8	Difração de raios-X.....	54
3.2.9	Adesão do filme pelo teste da fita.....	54
3.2.10	Dureza do filme pelo teste ao lápis.....	56
3.3	SÍNTESE DOS PRECURSORES ORGÂNICOS.....	57
3.3.1	OSH75 e OSH198 – produtos obtidos pela hidroxilação OS com HCOOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	57
3.3.2	OSHG – pela reação do OSE com etilenoglicol na presença de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	57
3.3.3	OSHmeso – pela reação do OSE com <i>meso</i> -eritritol na presença de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	58
3.4	SÍNTESE DOS FILMES HÍBRIDOS.....	58
3.4.1	Preparação do filme híbrido com OSH75/TEOS.....	58
3.4.2	Preparação do filme híbrido com OSH198/TEOS.....	59
3.4.3	Preparação do filme híbrido com OSHG/TEOS.....	59
3.4.4	Preparação do filme híbrido com OSHmeso/TEOS.....	60
3.4.5	Preparação do filme híbrido com OSE/TEOS.....	60
3.4.6	Preparação do filme híbrido com OSEBF <sub>3</sub> /TEOS.....	60
3.4.7	Preparação do filme híbrido com OSEAPTES/TEOS.....	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	63
4.2	OTIMIZAÇÃO DA OBTENÇÃO DE FILMES HÍBRIDOS.....	64
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES ORGÂNICOS.....	74
4.3.1	Caracterização do óleo de soja (OS) e do óleo de soja epoxidado (OSE) por RMN de <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C.....	75
4.3.2	Caracterização do óleo de soja parcialmente hidroxilado (OSH75) por RMN de <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C.....	79
4.3.3	Caracterização do óleo de soja totalmente hidroxilado (OSH198) por RMN de <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C.....	81
4.3.4	Caracterização do óleo de soja hidroxilado com etilenoglicol (OSHG) por RMN de <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C.....	83
4.3.5	Caracterização do óleo de soja hidroxilado com <i>meso</i> -eritritol por RMN de <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C.....	85
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES HÍBRIDOS PREPARADOS A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA FUNCIONALIZADO.....	90
4.4.1	Análise termogravimétrica dos filmes híbridos formados a partir de óleo de soja funcionalizado.....	90
4.4.2	Análise por difração de raios-X dos resíduos da calcinação filmes híbridos preparados a partir de óleo de soja funcionalizado.....	95
4.4.3	Análises de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) dos filmes híbridos a partir de óleo de soja funcionalizado.....	96

<b>4.4.4</b>	<b>Análise da morfologia dos filmes híbridos preparados a partir de óleo de soja funcionalizado.....</b>	<b>103</b>
<b>4.4.5</b>	<b>Espectros de RMN de <sup>29</sup>Si dos Filmes Híbridos OSHG/TEOS e OSH75/TEOS.....</b>	<b>105</b>
<b>4.4.6</b>	<b>Avaliação das propriedades dos filmes híbridos obtidos a partir de óleo de soja funcionalizado.....</b>	<b>108</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>111</b>
<b>6</b>	<b>CONTINUIDADE DO TRABALHO.....</b>	<b>114</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>116</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1:</b> Diagrama esquemático das estruturas dos geis: (a) tipo coloidal; (b) tipo polimérico.....	4
<b>FIGURA 2:</b> Secagem do gel pela simples evaporação do solvente, resultando em um xerogel.....	12
<b>FIGURA 3:</b> Secagem do gel pela evaporação do solvente em condições supercríticas.....	12
<b>FIGURA 4:</b> Estruturas de alguns organoalcoxissilanos utilizados como precursores sol-gel no preparo de materiais híbridos.....	18
<b>FIGURA 5:</b> Representação esquemática da reação de epoxidação do óleo de soja pelo método clássico com perácido orgânico.....	22
<b>FIGURA 6:</b> Representação esquemática da reação de hidroxilação do óleo de soja epoxidado com metanol/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	25
<b>FIGURA 7:</b> Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos  e precursores inorgânicos (†).....	30
<b>FIGURA 8:</b> Materiais híbridos contendo ligações (a) covalente (b) iônico-covalente.....	30
<b>FIGURA 9:</b> Formação do híbrido com f-PEG com IPTS.....	32
<b>FIGURA 10:</b> Imagem de MEV das fibras híbridas com f-PEG <sub>1000</sub> /TEOS(5,76%).....	32
<b>FIGURA 11:</b> Material híbrido poli(C-caprolactona)-organosiloxano contendo sais de cálcio.....	33
<b>FIGURA 12:</b> Cloração e subsequente reação de Grignard em sílica funcionalizada..	34
<b>FIGURA 13:</b> Exemplo de inserção de organossilanos em uma superfície contendo silanol.....	34
<b>FIGURA 14:</b> Evolução do processo reacional. (a) GTPS pré-hidrólise e MI, (b) obtenção do material híbrido poli(óxido de etileno)-sílica através da polimerização pela cura térmica.....	36
<b>FIGURA 15:</b> Preparação do material híbrido epóxi-sílica (Si-EP).....	37
<b>FIGURA 16:</b> Reação entre PETA/AS e PDMS.....	38
<b>FIGURA 17:</b> Rota sintética da partícula híbrida de silicato.....	39
<b>FIGURA 18:</b> Funcionalização do material híbrido orgânico-inorgânico.....	39
<b>FIGURA 19:</b> Produção de resinas alquídicas: (a) reação com óleo e glicerol; (b) reação com ácidos graxos livres e trióis.....	43
<b>FIGURA 20:</b> Estrutura do óleo de linhaça epoxidado com grupo de ciclohexeno epoxidado.....	45
<b>FIGURA 21:</b> Estrutura óleo de linhaça epoxidado contendo grupos norbornenos epoxidados.....	45
<b>FIGURA 22:</b> Reação do óleo de soja epoxidado com 3-aminopropiltrióxissilano..	63
<b>FIGURA 23:</b> Imagens de MEV e espectros de EDS do filme de OSE (A) e do filme híbrido OSE:TEOS 70:30 (B).....	66
<b>FIGURA 24:</b> Espectro de infravermelho (ATR) do filme híbrido OSE:TEOS 70:30.....	67
<b>FIGURA 25:</b> Imagens dos filmes híbridos nas proporções em massa de OSE:TEOS; (A) 90:10, (B) 85:15, (C) 80:20, (D) 75:25, (E) 70:30.....	71
<b>FIGURA 26:</b> Imagens dos filmes híbridos obtidos pelos sistemas: (A) OSH75/TEOS, (B) OSH198/TEOS, (C) OSHG/TEOS, (D) OSHmeso/TEOS, (E) OSEBF <sub>3</sub> /TEOS e (F) OSEAPTES/TEOS.....	73

<b>FIGURA 27:</b> Estrutura molecular geral do triglicerídeo.....	74
<b>FIGURA 28:</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ e estrutura molecular do componente principal do óleo de soja.....	75
<b>FIGURA 29:</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ e estrutura molecular do componente principal do óleo de soja epoxidado.....	76
<b>FIGURA 30:</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ (APT) e estrutura molecular do componente principal do óleo de soja (OS).....	77
<b>FIGURA 31:</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ (APT) e estrutura molecular do componente principal do óleo de soja epoxidado (OSE).....	78
<b>FIGURA 32:</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ e estrutura molecular do componente principal do óleo de soja parcialmente hidroxilado (OSH75).....	79
<b>FIGURA 33:</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ (APT) e estrutura molecular do componente principal do óleo de soja parcialmente hidroxilado (OSH75).....	80
<b>FIGURA 34:</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ e estrutura molecular do componente principal do óleo de soja totalmente hidroxilado (OSH198).....	81
<b>FIGURA 35:</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ (APT) e estrutura molecular do componente principal do óleo de soja totalmente hidroxilado (OSH198).....	82
<b>FIGURA 36:</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ e a estrutura molecular ideal do óleo de soja hidroxilado com etilenoglicol (OSHG).....	83
<b>FIGURA 37:</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ (APT) e a estrutura molecular ideal do óleo de soja hidroxilado com etilenoglicol (OSHG).....	84
<b>FIGURA 38:</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ e a estrutura molecular ideal do óleo de soja hidroxilado com <i>meso</i> -eritritol (OSHmeso).....	85
<b>FIGURA 39:</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ (APT) e a estrutura molecular ideal do óleo de soja hidroxilado com <i>meso</i> -eritritol (OSHmeso).....	86
<b>FIGURA 40:</b> Espectro de HMQC de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ do óleo de soja hidroxilado com <i>meso</i> -eritritol (OSHmeso) na região expandida de 50 a 120 ppm do espectro do $^{13}\text{C}$ .....	87
<b>FIGURA 41:</b> Espectro experimental de RMN de $^{13}\text{C}$ do óleo de soja hidroxilado com <i>meso</i> -eritritol (OSHmeso) da região (N) expandida de 50 a 110 ppm.....	88
<b>FIGURA 42:</b> Espectro simulado de RMN de $^{13}\text{C}$ do óleo de soja hidroxilado com <i>meso</i> -eritritol (OSHmeso) da região (N) expandida de 50 a 110 ppm.....	89
<b>FIGURA 43:</b> Curvas termogravimétricas dos filmes brancos e híbridos (proporção em massa de precursor orgânico e TEOS foi de 90:10). (a) filme branco e híbrido do OSH75/TEOS, (b) filme branco e híbrido do OSH198/TEOS, (c) filme branco e híbrido do OSEBF <sub>3</sub> /TEOS, (d) filme branco e híbrido do OSHmeso/TEOS, (e) filme branco e híbrido do OSHG/TEOS e (f) sobreposição dos sistemas híbridos.....	93
<b>FIGURA 44:</b> Curva termogravimétrica do filme híbrido OSEAPTS/TEOS.....	94

- FIGURA 45:** Difratoogramas de raios-X dos resíduos da calcinação por análise gravimétrica dos filmes híbridos (a) OSH189/TEOS, (b) OSEAPTES/TEOS, (c) OSEBF<sub>3</sub>/TEOS.....95
- FIGURA 46:** Imagem de MEV e espectro de EDS (correspondente a região 4) do filme híbrido OSH75/TEOS.....97
- FIGURA 47:** Imagem de MEV e espectro de EDS (corresponde a região 5) do filme híbrido OSH198/TEOS.....98
- FIGURA 48:** Imagem de MEV e espectro de EDS (corresponde a região 2) do filme híbrido OSHmeso/TEOS.....99
- FIGURA 49:** Imagem de MEV e espectro de EDS (corresponde a região 5) do filme híbrido OSHG/TEOS.....100
- FIGURA 50:** Imagem de MEV e espectro de EDS (corresponde a região 2) do filme híbrido OSEAPTES/TEOS.....101
- FIGURA 51:** Imagem de MEV e espectro de EDS (correspondente a região 6) do filme híbrido OSEBF<sub>3</sub>/TEOS..... 102
- FIGURA 52:** Imagens de MEV dos filmes híbridos: (A) OSH75/TEOS, (B) OSH198/TEOS, (C) OSHG/TEOS, (D) OSHmeso/TEOS, (E) OSEAPTES/TEOS e (F) OSEBF<sub>3</sub>/TEOS.....104
- FIGURA 53:** Espectro de RMN de <sup>29</sup>Si do filme híbrido OSHG/TEOS.....106
- FIGURA 54:** Espectro de RMN de <sup>29</sup>Si do filme híbrido OSH75/TEOS.....107
- FIGURA 55:** Imagens da transparência do filme híbrido OSEAPTES/TEOS.....110

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>ESQUEMA 1:</b> Proposta de mecanismo do processo de cura de um óleo secativo na presença de oxigênio.....	21
<b>ESQUEMA 2:</b> Reações de abertura do anel oxirânico de óleos vegetais epoxidados pelo método clássico do ácido acético e peróxido de hidrogênio.....	23
<b>ESQUEMA 3:</b> Desenho esquemático de várias reações de abertura do grupo epóxido.....	24
<b>ESQUEMA 4:</b> Escala do teste de dureza correspondente à dureza do lápis.....	56

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>TABELA I:</b> Aplicações industriais de alguns derivados de óleos vegetais.....	27
<b>TABELA II:</b> Reação de condensação de Knoevenagel de vários aldeídos e cetonas com etilcianoacetato em ciclohexano usando sílica funcionalizada com aminopropil.....	35
<b>TABELA III:</b> Descrição dos reagentes utilizados.....	50
<b>TABELA IV:</b> Parâmetros de aquisição do espectro de RMN de $^{29}\text{Si}$ .....	53
<b>TABELA V:</b> Classificação do teste de adesão correspondente à percentagem da área removida.....	55
<b>TABELA VI:</b> Resultados da análise termogravimétrica (TGA) dos filmes híbridos OSE/TEOS e OSH198/TEOS.....	65
<b>TABELA VII:</b> Estudo comparativo da abertura do anel epóxido do óleo de soja epoxidado (grau de epoxidação de 82%) com diferentes soluções ácidas por RMN de $^1\text{H}$ .....	69
<b>TABELA VIII:</b> Incorporação do precursor inorgânico em função do tempo de pré-cura, dos filmes híbridos <sup>a)</sup> .....	70
<b>TABELA IX:</b> Caracterização dos filmes híbridos por análise termogravimétrica (TGA) e gravimetria clássica.....	91
<b>TABELA X:</b> Resultados da análise por EDS do filme OSH75/TEOS nas diferentes regiões assinaladas na imagem da Figura 46.....	97
<b>TABELA XI:</b> Resultados da análise por EDS do filme OSH198/TEOS nas regiões assinaladas na imagem da Figura 47.....	98
<b>TABELA XII:</b> Resultados da análise por EDS do filme OSHmeso/TEOS nas regiões assinaladas na imagem da Figura 48.....	99
<b>TABELA XIII:</b> Resultados da análise por EDS do filme OSHG/TEOS nas regiões assinaladas na imagem da Figura 49.....	100
<b>TABELA XIV:</b> Resultados da análise por EDS do filme OSEAPTES/TEOS nas regiões assinaladas na imagem da Figura 50.....	101
<b>TABELA XV:</b> Resultados da análise por EDS do filme OSEBF <sub>3</sub> /TEOS nas regiões assinaladas na imagem da Figura 51.....	102
<b>TABELA XVI:</b> Estruturas referentes ao tipo de grau de condensação do precursor inorgânico e atribuições dos respectivos deslocamentos químicos.....	106
<b>TABELA XVII:</b> Resultados das análises dos filmes híbridos a partir de óleo de soja funcionalizado.....	108

## GLOSSÁRIO

- TGA – Análise termogravimétrica  
MEV – Microscopia eletrônica de varredura  
EDS – Espectroscopia por dispersão de energia  
RMN – Ressonância magnética nuclear  
APT– *Attached Proton Test*  
ATR-FTIR –Espectroscopia de infravermelho com transformada da Fourier- reflexão total atenuada  
OS – Óleo de soja  
OSE – Óleo de soja epoxidado  
OSH198 – Óleo de soja hidroxilado com valor de OH igual a 198  
OSH75 – Óleo de soja hidroxilado com valor de OH igual a 75  
OSHG – Óleo de soja hidroxilado com etilenoglicol  
OSHmeso – Óleo de soja hidroxilado com *meso*-eritritol  
OSF – Óleo de soja funcionalizado  
BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> – Etearato de trifluoreto de boro  
APTES – 3-aminopropiltriétoxissilano  
TEOS – Tetraétoxissilano  
OSEAPTES – Óleo de soja epoxidado modificado com 3-aminopropiltriétoxissilano  
OSEBF<sub>3</sub> – Óleo de soja epoxidado modificado com etearato de trifluoreto de boro

## RESUMO

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser preparados através do processo sol-gel e têm aplicações em diversas áreas tais como: biomateriais, catálise, óptica, membranas, cromatografia, eletroquímica, revestimentos de superfícies metálicas. Óleos vegetais podem ser utilizados como componentes orgânicos na preparação desses filmes híbridos e, por serem biodegradáveis e oriundos de fontes naturais e renováveis, constituem-se em interessante matéria-prima do ponto de vista ambiental.

O objetivo deste trabalho foi obter filmes híbridos orgânico-inorgânicos a partir de diferentes óleos de soja funcionalizados para serem utilizados em revestimentos de proteção à corrosão de superfícies metálicas, em substituição aqueles à base de cromo. Foram utilizados como precursores orgânicos o óleo de soja epoxidado (OSE) e óleos hidroxilados obtidos pela reação do OSE com ácido fórmico (OSH), etilenoglicol (OSHG) e *meso*-eritritol (OSH<sub>meso</sub>). Esses precursores orgânicos foram combinados com tetraetoxissilano (TEOS) ou com a mistura 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES)/TEOS por hidrólise *in situ* do precursor inorgânico.

Neste trabalho otimizaram-se as condições reacionais para a obtenção dos filmes híbridos, variando-se as proporções dos constituintes (precursor inorgânico, óleo de soja funcionalizado, água e solvente), a natureza do precursor sol-gel, o tempo de pré-cura e a taxa de aquecimento no processo de cura. Os filmes macroscopicamente homogêneos foram caracterizados por RMN de <sup>29</sup>Si, espectroscopia de infravermelho com transformada da Fourier utilizando reflexão total atenuada (ATR-FTIR), termogravimetria (TGA), gravimetria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), inchamento em hexano e extração em tolueno, adesão e dureza.

Os filmes híbridos que apresentaram as melhores características considerando os resultados dos testes de adesão, dureza, inchamento e extração foram os sistemas óleo de soja hidroxilado com valor de OH igual a 198 e TEOS e o óleo de soja epoxidado modificado com 3-aminopropiltriethoxissilano e TEOS.

## ABSTRACT

Organic-inorganic hybrids materials can be prepared by the sol-gel process and have applications in biomaterials, catalysis, optics, membranes, chromatography, electrochemistry and coatings. Vegetable oils can be used as organic component for the preparation of these materials and, as they are biodegradable and obtained from natural and renewable sources, they are very interesting from the environmental point of view.

The objective of this work was to obtain organic-inorganic hybrid films that could be used in corrosion protection coatings for metallic surfaces in substitution of those processes that use chromium. Epoxidized soybean oil (OSE) and hydroxylated soybean oil prepared by the reaction of OSE with formic acid (OSH), ethylene glycol (OSHG) or *meso*-erythritol (OSH<sub>meso</sub>) were used as organic components. Hybrid films were prepared by *in situ* hydrolysis reaction using these organic precursors and tetraethoxysilane (TEOS) or a mixture of 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES)/TEOS.

In this work the reactions conditions were optimized, changing the constituent proportions (inorganic, functionalized soybean oil, water and solvent), the sol-gel precursor, the pre-curing time, and the conditions of the cure process. The macroscopically homogeneous films obtained were characterized by <sup>29</sup>Si NMR, Attenuated Total Reflectance/Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM) including Energy Dispersive Spectroscopy (EDX), swelling in hexane and extraction in toluene, adhesion on aluminum plate and hardness.

The hybrid films that showed the best characteristics considering the results of swelling in hexane and extraction in toluene, adhesion on aluminum plate and hardness tests were those prepared with systems hydroxylated soybean oil with OH values of 198 and TEOS and the modified soybean oil with 3-aminopropyltriethoxysilane and TEOS.



## **1 INTRODUÇÃO**

### **1.1 PROCESSO SOL-GEL**

### **1.2 PRECURSORES INORGÂNICOS**

### **1.3 PRECURSORES ORGÂNICOS**

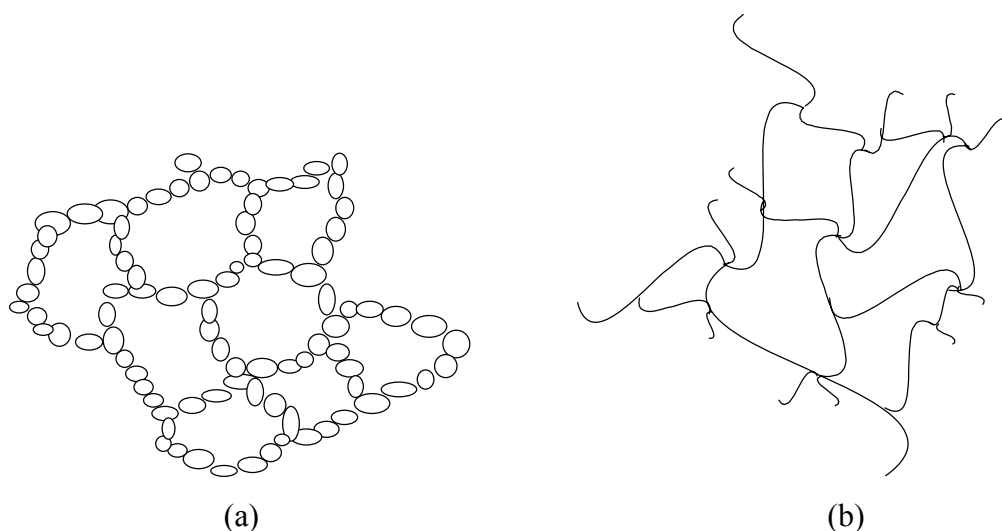
### **1.4 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS E APLICAÇÕES**

### **1.5 REVESTIMENTOS**

## 1.1 PROCESSO SOL-GEL

Os sóis são dispersões de partículas coloidais (diâmetros de 1-100 nm) estável em um fluido. Os géis são redes rígidas de partículas interconectadas colodais (géis colodais) ou de cadeias poliméricas (géis poliméricos) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios.<sup>1</sup> Desse modo géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias enquanto que os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde promove-se as reações de polimerização.

As estruturas dos géis poliméricos e coloidais são mostradas na Figura 1.



**Figura 1:** Diagrama esquemático das estruturas dos géis: (a) tipo coloidal; (b) tipo polimérica.<sup>1</sup>

A estrutura do tipo coloidal (Figura 1a) é o resultado da agregação linear de partículas primárias que só ocorre pela alteração nas condições físico-químicas da suspensão. Já a estrutura do tipo polimérico (Figura 1b) é obtida através de soluções onde se promove as reações de polimerização. Nesse caso a gelatinização ocorre pela reticulação física ou química entre as cadeias poliméricas lineares.<sup>1</sup>

O processo sol-gel possibilita o preparo de diversos materiais em condições brandas e o controle microestrutural (por exemplo, aumento na área superficial e do tamanho de poros pequenos). Esses materiais têm grande potencial para aplicação

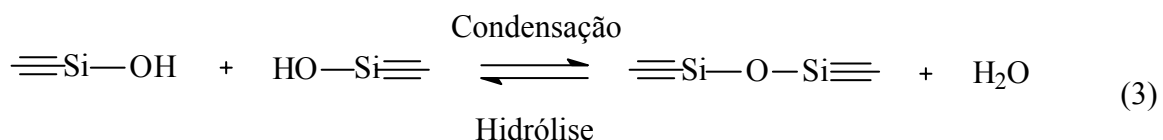
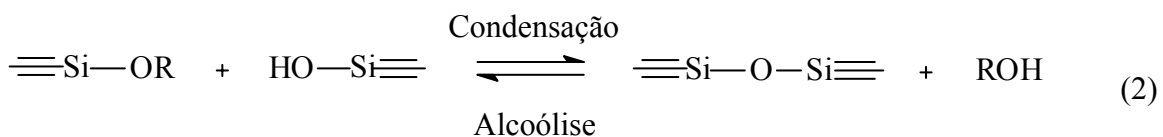
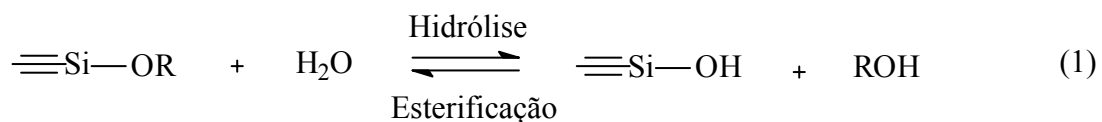
tecnológica como, por exemplo, na produção de revestimentos com propriedades ópticas específicas, materiais híbridos orgânico-inorgânicos, suportes para cultura em meio biológico entre outros.

### 1.1.1 A química do processo sol-gel de precursores alcóxidos

O processo sol-gel de precursores alcóxidos envolve as reações de hidrólise e condensação destes. Podem-se citar como exemplo, os silicatos e os não silicatos que envolvem metais de transição (Ti, V, Zr), bem como os metais do grupo IIIB (B e Al).<sup>2</sup>

### 1.1.2 Hidrólise e condensação

Os géis de silicatos são mais frequentemente sintetizados pela hidrólise monomérica, utilizando precursores alcóxidos tetrafuncionais e um ácido mineral (HCl) ou uma base (NH<sub>3</sub>) como catalisador. As três reações, descritas abaixo, são geralmente usadas para descrever o processo sol-gel (Equações de 1 a 3).<sup>2</sup>



Onde, R é um grupo alquil, C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>

A Equação 1 mostra que a reação de hidrólise substitui os grupos (OR) por grupos hidroxila (OH) formando grupos silanois. Subseqüentemente as reações de condensação envolvendo grupos silanois (Si-OH) produz ligações siloxanos (Si-O-Si) e mais álcool (Equação 2) ou água (Equação 3) como sub-produtos. Como a água e os alcoxissilanos são imiscíveis, um solvente miscibilizante, assim como o álcool é, normalmente, utilizado como agente homogeneizante. Entretanto, os géis podem ser preparados sem solvente, desde que o álcool formado na reação de hidrólise seja suficiente para homogeneizar inicialmente a fase separada do sistema.<sup>2</sup>

No processo sol-gel pode-se aplicar o ultra-som para promover as reações de hidrólise e de condensação. O ultra-som age como um efetivo iniciador da reação pela rápida mistura do sistema, promovendo a cavitação (fenômeno que produz pressões e temperaturas extremas durante o colapso das bolhas de vapor no líquido submetidas a ondas ultra-sônicas) que aumenta a área de contato efetiva entre o alcóxido e a água.<sup>3,4</sup> Mackenzie e colaboradores<sup>4</sup> investigaram a influência da ação de ondas ultra-sônicas na hidrólise do TEOS variando as quantidades de água e o pH da mistura. Os experimentos mostraram que o tempo de gelatinização foi menor para os sistemas submetidos ao fenômeno da cavitação do que os correspondentes ao procedimento usual na formação do gel (obtidos com a diluição de 3 mol de álcool/1 mol de TEOS).

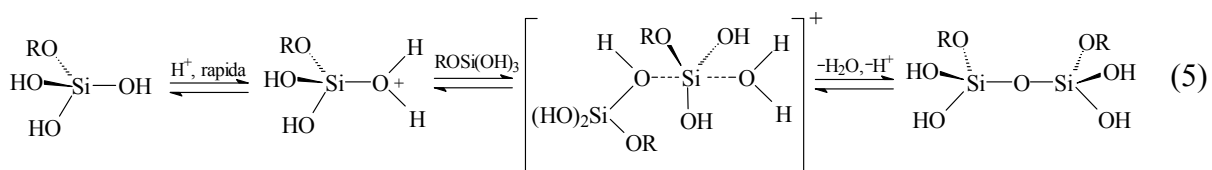
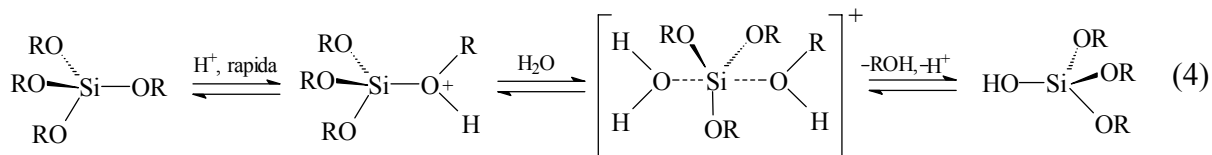
As reações de hidrólise e condensação são influenciadas pelo pH, pela razão molar H<sub>2</sub>O:Si (na hidrólise), pelo solvente, bem como por fatores estéricos e indutivos dos precursores inorgânicos nos processos de hidrólise e de condensação.

### 1.1.3 Influência do tipo de catálise

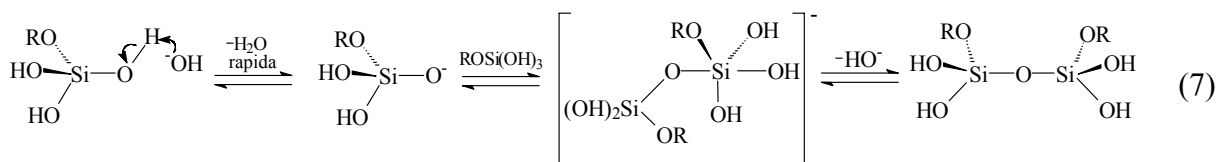
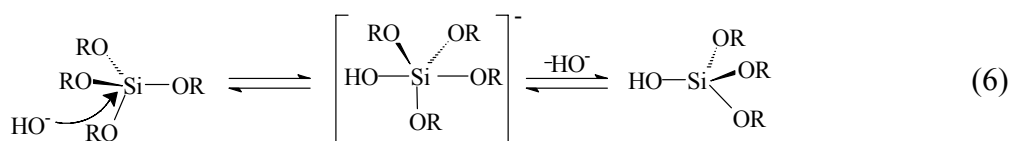
Para os precursores de alcóxidos de silício as reações de hidrólise e de policondensação são iniciadas em vários sítios do alcoxissilano e podem ser catalisadas por ácidos, bases ou nucleófilos (por exemplo, F<sup>-</sup>), como mostram as Equações 4 a 9.<sup>5</sup>

Na catalise ácida (Equações 4 e 5), as reações de hidrólise e de condensação processam-se pela rápida protonação dos grupos OR ou OH. Nessas condições a hidrólise é lenta e tende a formar moléculas lineares com um pequeno grau de

reticulação inicial. As cadeias das moléculas se entrelaçam formando ramificações adicionais resultando na gelatinização.



Na catálise básica (Equações 6 e 7) o silício é atacado diretamente pela hidroxila ou ânions silanolatos (que são espécies intermediárias pentacoordenadas) formados em ambas as reações.<sup>5</sup>



Na catálise nucleofílica (Equações de 8 e 9), estudo cinético e estereoquímico extensivos têm mostrado que são formados intermediários ou estados de transição penta e hexacoordenados.<sup>2</sup>



### 1.1.4 Influência da água

A reação de hidrólise tem sido realizada com valores de razão molar ( $r$ ) de  $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$   $1 < r < 25$ , dependendo do produto polissilicato desejado. Conforme a Equação 1 um aumento no valor de  $r$  é desejado para favorecer a reação de hidrólise. Embora  $r$  seja aumentada com o tempo, mantendo uma razão constante de solvente:silicato, a concentração de silicato é reduzida, o que reduz as velocidades de hidrólise e de condensação, causando um aumento no tempo de gelatinização. Já para uma adição não estequiométrica de água ( $r \ll 2$ ), o mecanismo de condensação é favorecido para a formação de álcool (Equação 2), enquanto que quando  $r \geq 2$  o mecanismo de condensação é favorecido para a formação de água (Equação 3).<sup>2</sup>

### 1.1.5 Influência do solvente

Os solventes podem ser classificados como próticos ou apróticos. As características dos solventes a considerar são a capacidade de solvatar, a polaridade, o momento de dipolo e a disponibilidade de hidrogênios lábeis.

Solventes mais polares (água, álcool, ou formamida) são normalmente utilizados em espécies tetrafuncionalizadas de silicatos usados no processo sol-gel. Solventes menos polares como dioxano ou tetrahydrofurano (THF) podem ser usados em sistemas hidrolisados parcialmente. Por exemplo, a reação de hidrólise pode ser catalisada por íon  $\text{OH}^-$  ( $\text{pH} > 7$ ) ou por íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{pH} < 7$ ) onde o hidrogênio da molécula de solvente forma ligações de hidrogênio com os íons  $\text{OH}^-$  ou íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ , reduzindo a atividade catalítica tanto em condições ácidas como básicas. Logo solventes apróticos que não formam ligações de hidrogênio com íons hidroxilas têm o efeito de tornar os íons hidroxilas mais nucleofílicos, enquanto os solventes próticos fazem os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  mais eletrofílicos. Por exemplo, a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de solvente pode enfraquecer a atividade levando os grupos a realizarem uma reação de substituição nucleofílica bimolecular ( $\text{S}_{\text{n}}2\text{-Si}$ ).<sup>2</sup>

A reação de condensação catalisada por base é retardada por solvente prótico e promovida quando catalisada por ácido. O solvente aprótico tem o efeito reverso.

Estudos teóricos de Jang e colaboradores<sup>7</sup> mostraram os efeitos do pH, do conteúdo de água e álcool na polimerização do tetraetilortossilicato (TEOS) utilizando a simulação de “Monte Carlo”. A água produzida na condensação entre as cadeias dos polímeros completamente hidrolisados causa um rápido aumento no grau de polimerização e uma redução nas etapas de gelatinização com o aumento do conteúdo de água no sistema. O aumento da quantidade de solvente (álcool) desacelera a gelatinização.

### 1.1.6 Influência do precursor inorgânico

O fator estérico dos grupos alcóxidos também influencia a velocidade de hidrólise dos organossilanos. A velocidade da hidrólise ácida de alcóxissilano diminui, quando o grupo alcóxido possui muitas ramificações ou quando ocorre um aumento do comprimento da cadeia do grupo alquila. Sugere-se que o mecanismo da reação de hidrólise seja sensível ao efeito indutivo, porém não sendo afetado, aparentemente, pela substituição de grupos alquila de cadeias mais longas. Para alcóxissilanos modificados organicamente,  $R_xSi(OR)_{4-x}$ , os efeitos indutivos indicam que as condições de catálise ácida são melhores, quando  $x > 1$ .

A velocidade de condensação de triorganossilanóis decresce com o aumento do número de carbonos ou das ramificações na cadeia do radical alquila ou ainda se grupos aromáticos estão presentes. Apesar dos efeitos indutivos serem importantes para as condições de condensação na catálise ácida do dialquilsilanodiol  $[(RO)_2Si(OH)_2]$ , os efeitos estéricos predominam em relação aos efeitos indutivos.<sup>2</sup>

Além desses fatores citados acima, que influenciam diretamente nas velocidades das reações de hidrólise e condensação, há outros que influenciam na formação da estrutura do gel, como o tempo de gelatinização e o processo de secagem.



### 1.1.7 Gelatinização

O ponto ou o tempo de gelatinização é o instante onde se acentua o aumento da viscosidade, resultando em uma estrutura polimérica tridimensional. Esse ponto de gelatinização pode ser considerado um rápido processo de solidificação. Entretanto, esse ponto em qualquer sistema, incluindo o processo sol-gel da sílica é facilmente observado, mas extremamente difícil de ser medido analiticamente.<sup>8</sup> A estrutura de gel pode mudar com a temperatura, o solvente, as condições de pH ou a remoção do solvente.<sup>9</sup>

Estudos mostraram que o tempo de gelatinização muda significativamente com a química do processo sol-gel.<sup>8</sup> Por exemplo, Hench e West<sup>8</sup> mostraram que o tempo de gelatinização de alcóxidos metálicos pode ser quase instantâneo em soluções muito ácidas ou básicas. No entanto, notou-se que duas soluções com o mesmo pH poderiam ter diferentes tempos de gelatinização, dependendo da sua natureza e concentração.

Os efeitos do solvente e do grupo alcóxido andam juntos, já que a cinética da gelatinização depende da quantidade e da concentração do solvente. No entanto, a tendência é aumentar o tempo da gelatinização com o aumento do tamanho da molécula de solvente, o mesmo acontecendo para o grupo alcóxidos.<sup>8</sup>

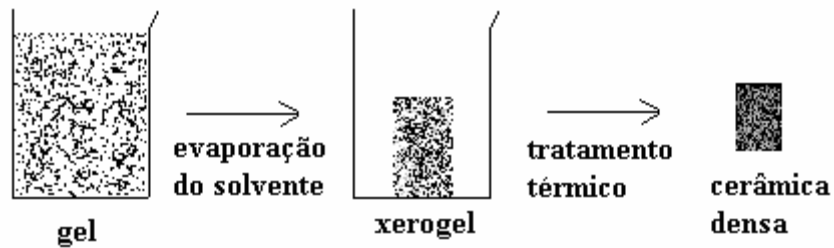
Outro efeito é a quantidade de água na hidrólise, a qual tem uma grande influência no tempo de gelatinização. Pode-se prever que o tempo de gelatinização aumenta com a quantidade de água. Além disso, o tempo de gelatinização depende das condições reacionais, assim como da natureza química, do tipo de catálise e da temperatura.<sup>9</sup>

### 1.1.8 Secagem

O solvente pode ser removido dos poros da rede do gel de duas maneiras e, ainda, dependendo de seus tratamentos térmicos diferentes materiais podem ser obtidos.

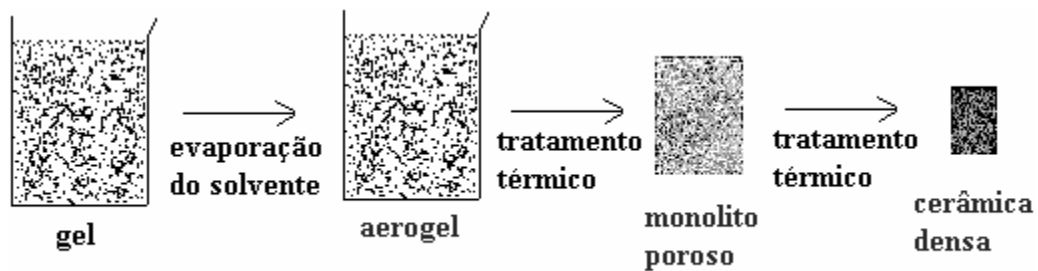
A secagem convencional (evaporação) dá origem a um xerogel, como mostra a Figura 2. Devido às forças de capilaridade exercida pelo solvente ocorre a evaporação

que provoca o encolhimento do gel provocando o colapso da rede, o que muitas vezes leva à formação de fraturas ou trincas.



**Figura 2:** Secagem do gel pela simples evaporação do solvente, resultando em um xerogel.<sup>10</sup>

A evaporação do solvente em condições supercríticas dá origem a um aerogel. Nesse processo o gel é colocado em uma autoclave e levado a temperaturas e pressões maiores do que a temperatura e a pressão crítica (Figura 3).



**Figura 3:** Secagem do gel pela evaporação do solvente em condições supercríticas.<sup>10</sup>

Os aerogéis têm uma densidade extremamente baixa, grande área superficial e são bons isolantes térmicos. Já os xerogéis, obtidos por secagem convencional são mais densos.<sup>10,5,11</sup> Então, o método de remoção de solvente dos poros do gel influencia enormemente as propriedades do gel seco obtido.

## 1.2 PRECURSORES INORGÂNICOS

O avanço da química de materiais tem tornado necessária a inclusão de alguns elementos químicos em matrizes orgânicas em condições brandas. Elementos tais como silício, titânio, zircônio, entre outros, são capazes de agregar ao material propriedades diferenciadas e, normalmente, são adicionados na forma de alcóxidos metálicos.

### 1.2.1 Alcóxidos

Os alcóxidos são representados pela fórmula molecular  $M(OR)_n$  onde M corresponde ao elemento inorgânico e R ao grupo alquila. As características físicas e químicas desses compostos variam com o tipo de elemento inorgânico e o grupo alquila (R) presente na molécula. Os alcóxidos de silício, germânio e fósforo podem apresentar caráter volátil ou não dependendo do grupo OR ligado. Por sua vez, os alcóxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e lantanídeos apresentam-se como produtos sólidos poliméricos em função da sua natureza iônica.<sup>12</sup>

Os alcóxidos apresentam na sua estrutura ligações químicas polarizadas, devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos de oxigênio, o elemento inorgânico (M) e o carbono do grupo alquila (R), conforme é mostrado abaixo.



O grau de polarização da ligação M-O depende essencialmente do caráter eletronegativo do elemento M, apesar de ser também afetado pelo efeito indutivo doador de elétrons do grupo alquila R. Desta forma, o aumento da eletronegatividade de M e/ ou o aumento do efeito indutivo doador de elétrons de R, acarretam um aumento no caráter covalente da estrutura molecular, tornando o alcóxido mais volátil.<sup>13-15</sup>

Para alcóxidos derivados do mesmo elemento M o caráter covalente da ligação M-O cresce com o aumento do efeito indutivo do grupo alquila. O aumento do grau de ramificações do grupo alquila aumenta a volatilidade do alcóxido.<sup>13</sup>

A principal propriedade dos alcóxidos é a sua facilidade em sofrer hidrólise, devido ao forte caráter de polarização da ligação M-O, pois tal propriedade permite facilmente a interação do alcóxido com a molécula de água. Além disso, devido a essa propriedade podem-se obter materiais como filmes finos, fibras, pós, compósitos de óxidos metálicos, através do processo sol-gel, dependendo principalmente da condensação do alcóxido.

As aplicações dos alcóxidos dependem da sua reatividade química, da sua volatilidade e da sua solubilidade em solventes orgânicos comuns.<sup>12,13</sup> Por exemplo, os alcóxidos de titânio e de vanádio<sup>13</sup> são usados como catalisadores na polimerização de olefinas e ainda na formulação de tintas, como agentes catalisadores de secagem de filmes.<sup>14</sup>

Nos últimos anos têm sido usados alcóxidos de alumínio, zircônio e titânio para obtenção de novos materiais através o processo sol-gel como, por exemplo, para produzir óxidos mistos (Zr-Ti, Al-Ti, etc).

Os alcóxidos de boro, de vanádio, de estrôncio e de bário são pouco explorados na obtenção de novos materiais através do processo sol-gel. Os alcóxidos dos elementos silício, alumínio, zircônio e titânio são os mais utilizados.

### 1.2.2 Síntese de alcóxidos

A primeira síntese de um alcóxido inorgânico foi realizada em 1846 por Ebelman, que obteve o tetra-iso-amilóxido de silício através da reação do tetracloreto de silício e o álcool iso-amilílico. Entretanto, somente em 1930 Geffecken descobriu que esses compostos poderiam ser usados na preparação de filmes de óxidos. Essa descoberta, segundo Brinker e colaboradores, contribuiu para o progresso na preparação de vários alcóxidos a partir do ano de 1950.<sup>2,17,18</sup>

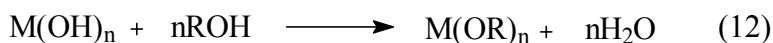
A obtenção de alcóxidos metálicos depende basicamente da reatividade do reagente que o contém frente ao álcool. Os três métodos mais utilizados são descritos a seguir.

O primeiro método é a reação direta do metal com o álcool, no qual o átomo de hidrogênio do álcool reage com o metal, com liberação de hidrogênio gasoso (Equação 11).



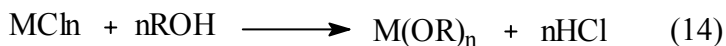
Esse método é mais indicado para os metais alcalinos e alcalino-terrosos por serem mais eletropositivos. Pode, também, ser utilizado para elementos como berílio, magnésio e alumínio (menos eletropositivos) usando um catalisador como o iodo ou cloreto ou iodeto de mercúrio.

O segundo método é a reação do óxido ou do hidróxido metálico com álcool como mostram as Equações 12 e 13.

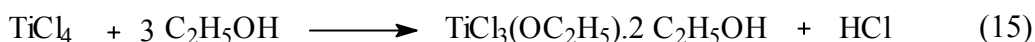


Nessas reações ocorre a formação de água, a qual deve ser continuamente removida para evitar a hidrólise dos alcóxidos formados.

O terceiro método é a reação entre um haleto metálico e um álcool na presença de um receptor do ácido formado para deslocar a reação. Esse é o método mais empregado na preparação de uma grande variedade de alcóxidos metálicos. A reação direta ocorre para alguns elementos mais eletronegativos como o boro, o bismuto e o fósforo e é representada na Equação 14.



Nesse método, normalmente, ocorre a formação de complexos e a substituição dos cloretos pelo álcool permanece incompleta. A reação do cloreto de titânio com o álcool etílico ilustra essa formação de complexos, como mostra a Equação 15.

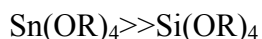


Na preparação de alcóxidos metálicos mais puros, ou seja, sem a presença dos halogenetos utiliza-se uma base como a amônia, piridina, triálquilaminas e alcóxidos de sódio como seqüestrantes do cloro. Geralmente, utiliza-se a amônia como base na preparação de alcóxidos de silício, germânio, titânio, zircônio, háfnio, nióbio, tântalo, ferro, vanádio e outros. O uso da base, ao que parece, aumenta a atividade dos íons  $\text{RO}^-$  em solução que favorece a captura do ácido formado, deslocando o equilíbrio da reação para a formação do alcóxido. Esta reação pode ser exemplificada com a reação entre o tetracloreto de silício com o álcool anidro para a obtenção do alcóxido de silício na presença de uma base (B), segundo a Equação 16. Esse método da amônia é considerado o processo mais simples e econômico na produção em grande escala.



### 1.2.3 Reatividade dos alcóxidos

Sabe-se que durante o processo sol-gel, o átomo de silício dos alcóxidos tetrafuncionalizados torna-se pentacoordenado. A reatividade do alcóxido pode ser influenciada por sua capacidade em aumentar seu número de coordenação, na rede do óxido, pelo seu tamanho e pela sua eletronegatividade. Como regra geral, para os alcóxidos a reatividade e a eletronegatividade estão inversamente relacionadas.<sup>19</sup> Para os grupos R iguais, a reatividade dos alcóxidos segue a ordem descrita abaixo.

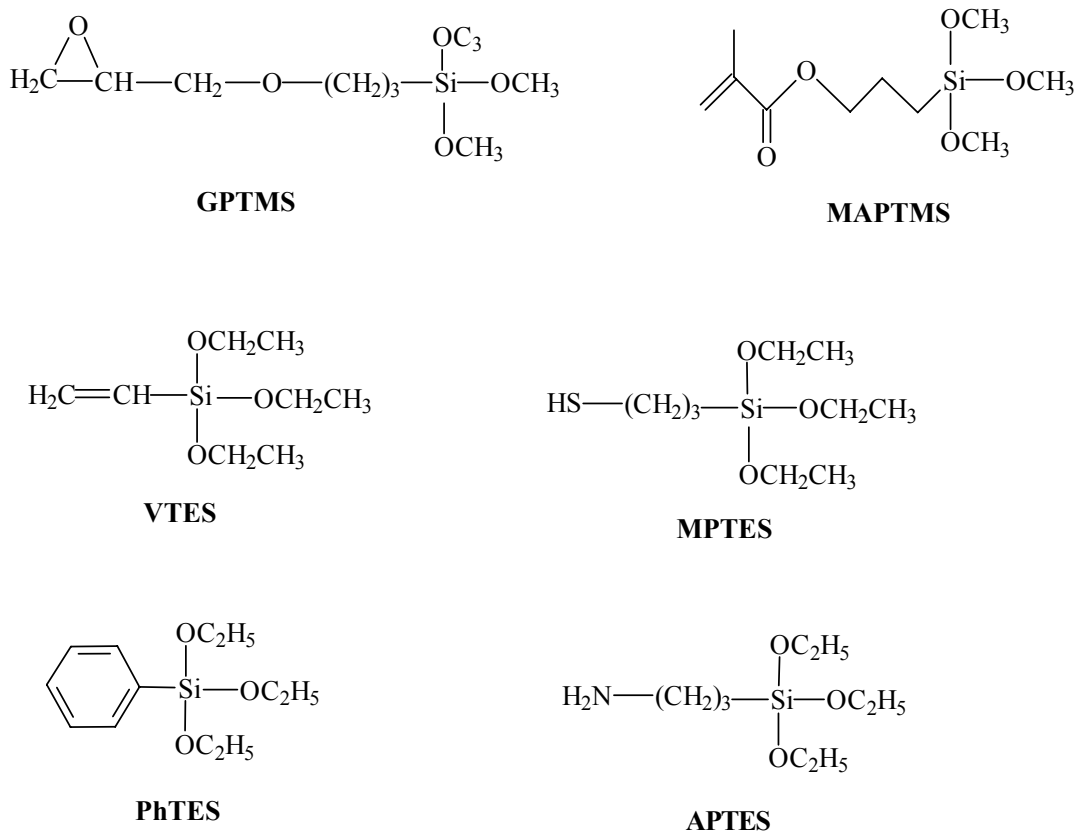


O titânio tem eletronegatividade menor do que a do silício, e seus alcóxidos são mais reativos que o correspondente alcóxido de silício.

Todos os alcóxidos, exceto o de silício, reagem rapidamente e por isso são necessários aditivos químicos para tornar mais lentas as reações. Isso pode ser feito através da adição de ácidos inorgânicos,  $\beta$ -dicetonas e ácidos carboxílicos entre outros.<sup>20</sup>

#### 1.2.4 Alcóxidos de silício

Basicamente, há dois tipos de alcóxidos de silício os tetraortoalcoxissilanos representados pela fórmula geral  $\text{Si}(\text{OR})_4$  e os organoalcoxissilanos que podem ser  $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$  ou os diorganodialcoxissilanos  $\text{R}'_2\text{Si}(\text{OR})_2$  onde  $\text{R}'$  representa substituintes orgânicos não hidrolisáveis. Alguns exemplos de organoalcoxissilanos que têm sido utilizados no processo sol-gel, são o metiltrietoxissilano (MTES), o metiltrimetoxissilano (MTMS), o metiltri-*n*-propoxissilano (MTPS), o feniltrietoxissilano (PhTES), o viniltrietoxissilano (VTES), o 3-aminopropiltriethoxissilano (APTS) ou (APTES), o 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS), o 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTMS), 3-metacriloxipropiltriethoxissilano (MPTES). A Figura 4 apresenta alguns destes exemplos.



**Figura 4:** Estruturas de alguns organoalcóxissilanos utilizados como precursores sol-gel no preparo de materiais híbridos.<sup>21</sup>

Os alcóxidos de silício do tipo  $\text{Si}(\text{OR})_4$  mais comuns são os compostos formados a partir do metanol, o tetrametoxissilano (TMOS), e do etanol, o tetraetoxissilano (TEOS).<sup>2</sup>

Outro tipo de alcóxidos de silício são os géis de silicatos, isto é, alcóxidos de silício parcialmente hidrolisados e condensados. Por exemplo, o etilsilicato 40 (nome comercial) ou o etoxipolissiloxano (etilpolissilicato) são produzidos na reação do tetracloreto de silício com etanol usado na produção do TEOS, contendo uma pequena quantidade de água para gerar uma reação de hidrólise e condensação parcial do TEOS. Na prática, as condições reacionais são escolhidas para dar 40% em massa de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), o que corresponde à mistura de TEOS com uma média de cinco átomos de silício por oligômero.<sup>2</sup>



Alguns dos alcóxidos de silício que tem sido mais estudados e utilizados na preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânico via processo sol-gel são o tetraetoxissilano (TEOS),<sup>22-25</sup> o trimetoxioctilsilano (TMOS),<sup>26</sup> o aminofeniltrimetoxissilano (APTMS),<sup>27</sup> o 3-aminopropiltriethoxissilano (APTS) ou (APTMS),<sup>28</sup> 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS).<sup>29,30</sup>

### 1.3 PRECURSORES ORGÂNICOS

No desenvolvimento de novos materiais utilizam-se moléculas orgânicas funcionalizadas com propriedades magnéticas, óticas, catalíticas, elétricas e outras que associadas a um precursor inorgânico gerem um material funcional avançado.

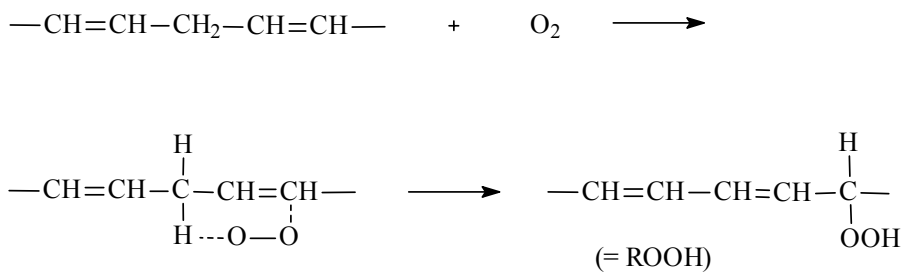
Os precursores orgânicos podem ser, por exemplo, os monômeros metacrilato de metila (o seu polímero tem propriedades óticas), a acrilonitrila (o seu polímero pode ser utilizado para fabricação de fibras),<sup>31</sup> as amidas aromáticas (o seu polímero tem propriedades térmicas e mecânicas excelentes),<sup>27</sup> ou ainda os triglicerídeos funcionalizados (epóxido, hidroxila e outros)<sup>32-36</sup> e os não funcionalizados.<sup>37-40</sup>

#### 1.3.1 Óleos vegetais como matéria-prima

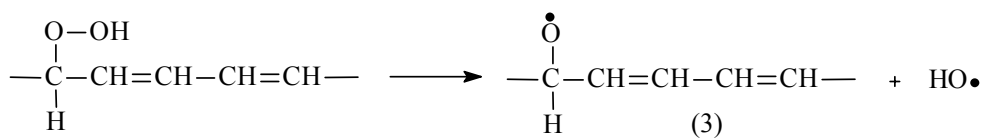
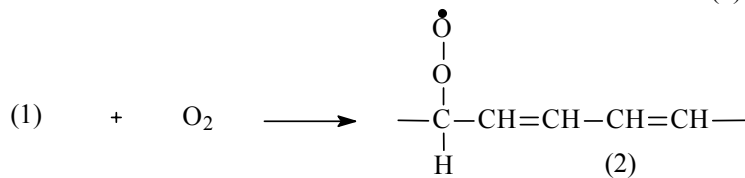
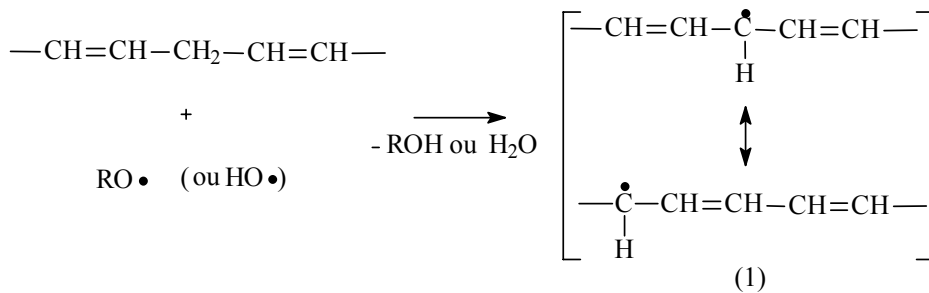
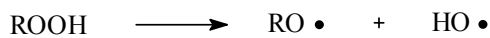
Os óleos vegetais são oriundos de fontes renováveis e naturais. Os óleos são constituídos de triglicerídeos que são compostos da reação de condensação de glicerol e ácidos graxos saturados e insaturados. Os óleos vegetais podem ser classificados como secativos, semi-secativos, ou não secativos, dependendo da sua facilidade em formar filmes quando expostos ao ar. Tal propriedade é medida pelo índice secativo (índice secativo = % de ácido linoleico + 2 % de ácido linolênico). Por exemplo, são considerados óleos secativos, aqueles cujo índice é maior que 70 (óleo de linhaça, de tungue, de oiticica, etc), semi-secativos quando o índice está na faixa de 65-70 (óleo de soja, de girassol, de mamona desidratado) e não secativos quando o índice é menor que 65 (óleo de coco, de mamona).<sup>41</sup>

A reatividade destes óleos com o oxigênio é resultado da presença de ácidos graxos insaturados com duas ou mais ligações duplas separadas por grupos metilênicos, as quais se constituem em sítios ativos para reações de oxidação, como mostra o Esquema 1. Nestes óleos, os resíduos de ácidos graxos insaturados reticulam através de uma reação de oxidação para formar o revestimento. O mecanismo desta reação envolve a produção de espécies radiculares, ocorrendo a reticulação por combinação entre as espécies e a formação de ligações C-C, éter (C-O-C) e peróxido (C-O-O-C).<sup>40</sup>

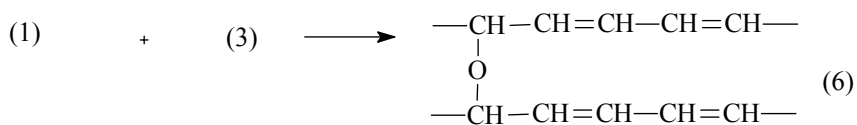
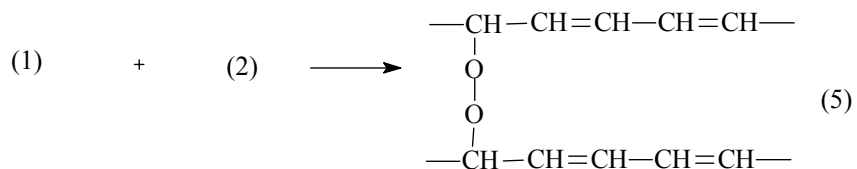
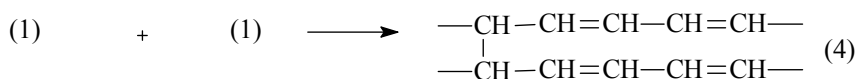
Formação do peróxido



Iniciação



Terminação por combinação



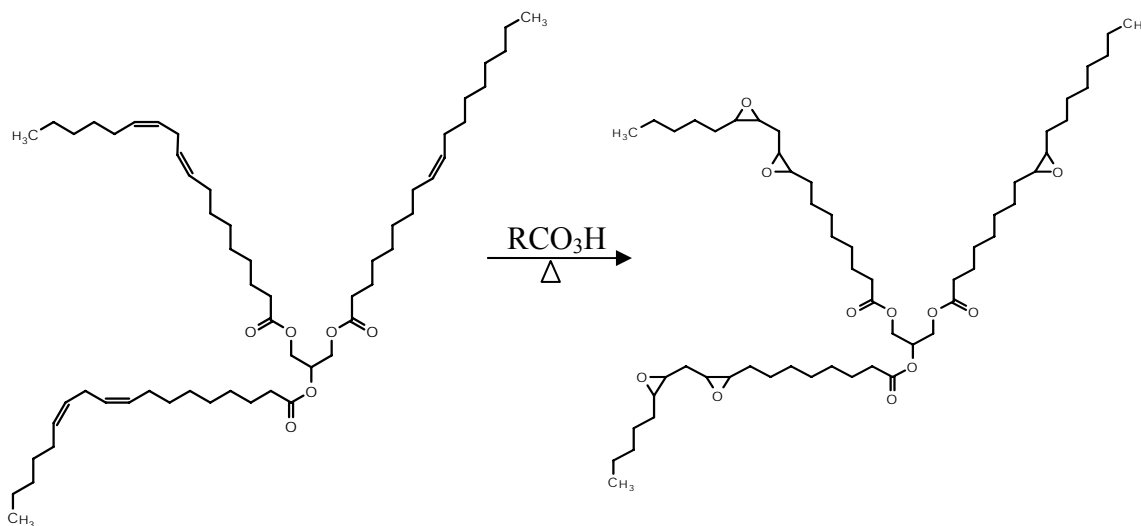
**Esquema 1:** Proposta de mecanismo do processo de cura de um óleo secativo na presença de oxigênio.<sup>39</sup>

Alguns óleos vegetais utilizados para aplicação industrial são os óleos de soja, de palma, de linhaça, de canola, de girassol, de mamona, de semente de uva, e ainda recentemente os óleos de semente de aveia<sup>42</sup>, de semente de Nahar (disponível na Índia),<sup>43</sup> óleos vegetais nativos da savana brasileira e da região da Amazônia<sup>44</sup>, etc.

Os óleos vegetais podem ser utilizados como matéria-prima na produção de revestimentos, detergentes, polímeros, poliuretanas, resinas, biodiesel, lubrificantes, produtos químicos agrícolas, farmacêuticos e outros, necessitando sofrer modificações através da introdução adicional de funcionalidade (epóxidos, hidróxidos, entre outras) ou na quebra do triglicerídeo em moléculas de ácidos graxos.<sup>45</sup>

### 1.3.2 Óleos vegetais epoxidados

Os óleos vegetais epoxidados são produzidos usualmente pelo método clássico com perácidos (ácido perfórmico, ácido peracético e ácido *m*-cloroperbenzóico) como mostra a Figura 5, que podem ser pré-formados ou formados *in situ* pela reação do peróxido de hidrogênio com o ácido carboxílico correspondente.

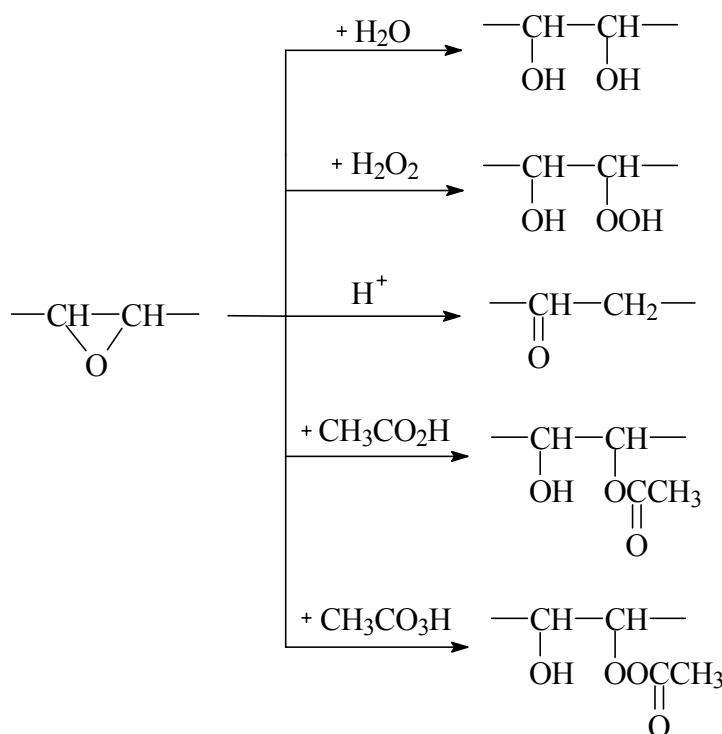


**Figura 5:** Representação esquemática da reação de epoxidação do óleo de soja pelo método clássico com perácido orgânico.

No desenvolvimento de métodos mais eficazes para a epoxidação de óleos vegetais tem-se estudado, por exemplo, a reação com dioxirano,<sup>46</sup> com enzimas,<sup>47</sup> a epoxidação catalítica com Mo(acac)<sub>3</sub> ou VO(acac)<sub>2</sub> e hidroperóxido de isopropilbenzeno,<sup>48</sup> com Mo(CO)<sub>6</sub> e hidroperóxido de *tert*-butila ou cumila<sup>49</sup> e ainda a epoxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos (ricinoleato de metila) com o sistema catalítico Ti(OiPr)<sub>4</sub>-TBHP.<sup>50</sup> Além desses métodos, foram estudados extensivamente a epoxidação catalítica do óleo de soja com os sistemas bifásicos metiltrioxorênio(MTO)-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>51</sup> e tricloroacetonitrila-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>52</sup>

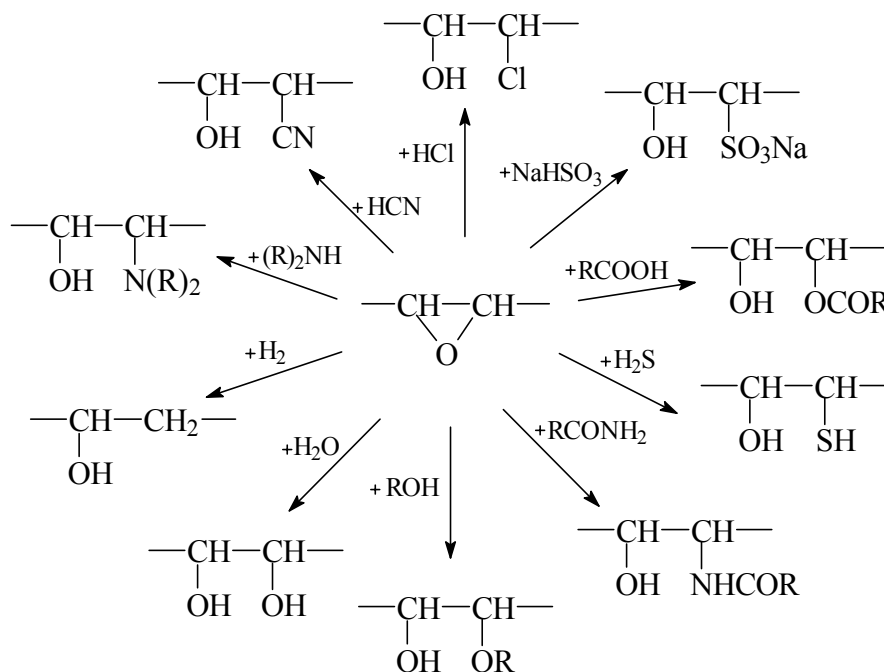
Recentemente, tem-se estudado sistemas catalíticos heterogêneos na epoxidação de óleos vegetais com o intuito de diminuir as perdas na abertura do anel oxirânico ou

epóxido que podem ocorrer no método convencional da epoxidação de triglicerídeos na presença de ácido acético e peróxido de hidrogênio. Podem-se citar como exemplo, os sistemas catalíticos heterogêneos utilizando o trocador catiônico KU-2x8 clorado na presença de peróxido de hidrogênio e ácido propanóico<sup>53</sup> e ainda a resina trocadora de íons tipo gel (Amberlite IR-120) na presença de peróxido de hidrogênio e ácido fórmico<sup>54</sup> na epoxidação do óleo de soja. Há também estudos de abertura do anel oxirânico com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio com óleo de girassol e de soja epoxidados.<sup>55</sup> O Esquema 2 mostra as reações de abertura do anel oxirânico na presença de um ácido acético e peróxido de hidrogênio.



**Esquema 2:** Reações de abertura do anel oxirânico de óleos vegetais epoxidados pelo método clássico do ácido acético e peróxido de hidrogênio.<sup>54,56</sup>

O Esquema 3 mostra as várias possibilidades de produzir compostos hidroxilados através da abertura do grupo epóxido utilizando diversos reagentes.

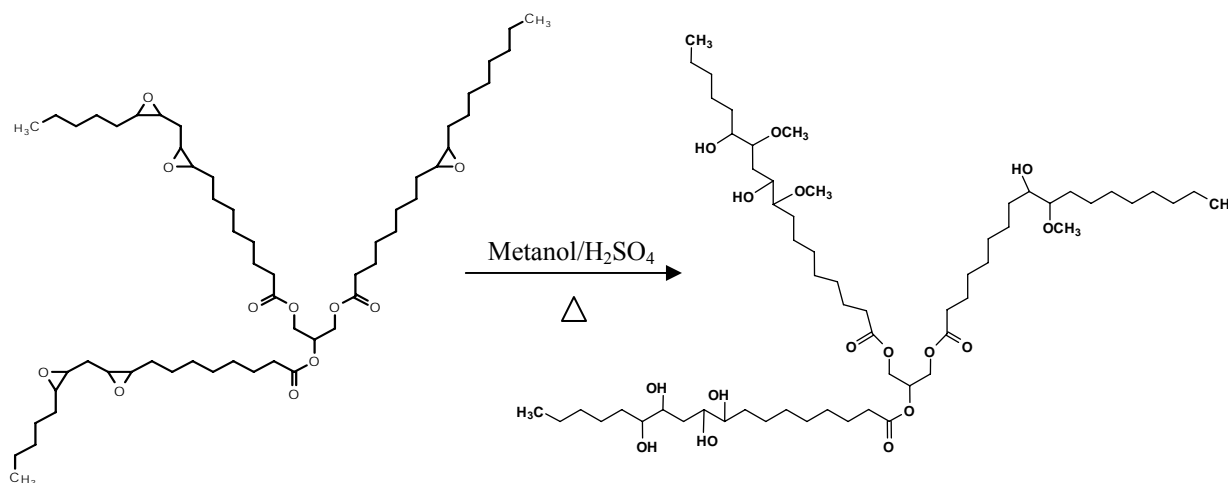


**Esquema 3:** Desenho esquemática de várias reações de abertura do grupo epóxido.<sup>32</sup>

### 1.3.3 Óleos vegetais hidroxilados

Os óleos vegetais hidroxilados (polióis) podem ser obtidos de várias maneiras. Uma delas é através da abertura do anel epóxido pela reação com álcoois, em temperatura ao redor de 100°C. Esses polióis podem ter diversos grupos hidroxila na cadeia, dependendo das condições do processo ou da utilização de um álcool mono ou polivalente.

Na Figura 6 apresenta-se uma reação de hidroxilação do óleo de soja epoxidado na presença de metanol e ácido sulfúrico em temperatura ao redor de 80°C.



**Figura 6:** Representação esquemática da reação de hidroxilação do óleo de soja epoxidado com metanol/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.<sup>32</sup>

A reação de triglicerídeos epoxidados com álcoois catalisados por ácido sulfúrico a temperaturas entre 65 a 100°C (reação de hidroxilação) pode ser realizada com álcoois tais como: metanol, butanol, octanol, dodecanol, 2-etilenoheptanol, etilenoglicol, *meso*-eritritol ou trimetilpropanol, etc. A reação de hidroxilação pode ocorrer parcialmente, ou seja, somente uma parte dos grupos epóxidos reage. Este tipo de poliálcool tem na sua constituição grupos hidroxilas e grupos epóxidos que não reagiram e suas quantidades podem variar dependendo do tempo reacional, da proporção molar epóxido/álcool e da concentração molar do ácido sulfúrico.<sup>32</sup>

Neste caso, o grupo hidroxila confere propriedades químicas diferentes para os ácidos graxos e uma maior viscosidade e reatividade ao óleo modificado. Com essas características ele constitui-se em matéria prima para a produção de resinas, ceras, nylon, plásticos, cosméticos e revestimentos.<sup>45</sup>

Uma grande fonte natural de óleo vegetal hidroxilado é o óleo de rícino ou de mamona que possui na sua composição 90% de ácido graxo ricinoleico sendo, além disso, considerado a principal fonte de ácido sebáico (HO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CO<sub>2</sub>H). Estes subprodutos são classificados pelo U.S. Department of Defense como materiais cruciais e estratégicos, devido a um amplo conjunto de aplicações industriais.<sup>45</sup> A cadeia

carbônica do ácido graxo ricinoléico proporciona sítios em que são realizadas diversas reações químicas, que possibilitam a obtenção de uma gama variada de derivados.

Outros óleos vegetais têm sido estudados, podendo-se citar como exemplo o óleo de semente de *Hevea* (tipo de planta que produz látex) submetido à hidroxilação com ácido fórmico e peróxido de hidrogênio<sup>57</sup> e o óleo de semente de uva, o qual sofre hidroxilação com perácido e posterior alcoólise.<sup>58</sup>

Outras modificações podem ser realizadas nos óleos vegetais como a transformação do óleo de linhaça em um óleo norbornil epoxidado através da reação Diels-Alder com ciclopentadieno sob pressão e temperatura altas, seguido de epoxidação com peróxido de hidrogênio e um sal de amônio quartenário,<sup>59</sup> a acrilação dos óleos vegetais e dos ésteres metílicos de ácidos graxos epoxidados na presença de um excesso de ácido acrílico,<sup>60</sup> e ainda a preparação de materiais híbridos a partir de óleo de linhaça.<sup>38</sup>

#### **1.3.4 Aplicações dos óleos vegetais funcionalizados**

Na Tabela I são apresentadas várias aplicações industriais dos óleos vegetais modificados, sendo alguns utilizados na formulação de produtos biodegradáveis.



**Tabela I:** Aplicações industriais de alguns derivados de óleos vegetais.

Óleos Vegetais	Derivados de óleos vegetais	Aplicação
Óleo de mamona <sup>61-63</sup>	Metilricinoleato	Nylon-11 (Fios, Tubos, Indústria Automobilística, Aeronáutica);
	Óleo Hidrogenado	Ceras, Lubrificantes, Cosméticos, Plásticos;
	Óleo Oxidado	Plastificante, Tintas, Adesivos;
	Óleo Desidratado	Secativo;
	Óleo Sulfonado	Indústria Têxtil;
	Ácido Sebácico	Lubrificantes, Nylon 6-10;
	Óleo Etoxilado	Cosméticos, Detergentes, Lubrificantes, Óleo de Corte, Fluido Hidráulico, Indústria Têxtil;
	Óleo epoxidado	Material híbrido orgânico-inorgânico;
Óleo de soja <sup>64-68</sup>	Poliuretanos	Telecomunicações, Materiais Elétricos, Produtos Biomédicos, Filtros Industriais;
	Transesterificação	Biodiesel;
	Óleo epoxidado	Fluido Industrial, Lubrificantes Aditivos em Polímeros, Polímeros com potencial a biodegradabilidade, Detergentes, Tintas, Resinas Epóxi;
	Óleo hidroxilado	Poliuretanas;
Óleo de linhaça <sup>38,69,70</sup>	Transesterificação	Biodiesel;
	Poliuretanos	Revestimento Anticorrosivo, Tintas, Lubrificantes;
	Óleo epoxidado	Material híbrido orgânico-inorgânico.

A partir desse grande potencial de aplicação dos óleos vegetais modificados, tem-se pesquisado extensivamente sua utilização em poliuretanas,<sup>63,66,69,70</sup> copolímeros,<sup>71</sup> resinas<sup>72</sup>, revestimentos,<sup>69</sup> lubrificantes,<sup>64,73</sup> biodiesel<sup>74-76</sup> entre outros usos.

Por exemplo, o óleo de soja hidroxilado ou o de mamona têm sido utilizados na preparação de poliuretanas.<sup>77</sup> Pode-se citar também a síntese de polióis a partir de óleo de soja epoxidado transesterificado com glicerol ou com etilenoglicol.<sup>78</sup> O poliól a base de óleo de semente de uva pode ser utilizado na produção de espumas poliuretanas

rígidas.<sup>58</sup> A síntese e a caracterização de resinas poliuretanas a base de óleo de linhaça epoxidado pode levar a revestimentos anticorrosivos.<sup>69</sup>

Outros trabalhos utilizam o óleo de semente de *Hevea* epoxidado como plastificante de borracha,<sup>79</sup> o óleo de semente de uva epoxidado como lubrificante biodegradável<sup>80</sup> e o óleo de soja como copolímero<sup>71</sup> e compósito.<sup>81</sup>

### 1.3.5 Preparação de filmes híbridos a partir de óleos vegetais

A utilização dos óleos vegetais como matéria-prima na obtenção de materiais híbridos, através do processo sol-gel, tem sido investigada pelo grande potencial na produção de revestimentos de metais, de adesivos e de tintas.

Esses materiais híbridos podem ser preparados através da combinação de óleos vegetais com precursores inorgânicos, como por exemplo: a mistura do óleo de linhaça e precursores inorgânicos  $(\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_2)(\text{acac})_2$  ou  $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4$ ,<sup>38,82</sup> do óleo de soja epoxidado e iso-propóxido de titânio(IV), di-iso-propóxido bis-acetoacetato de titânio(IV) ou n-propóxido de zircônio,<sup>33</sup> do óleo de linhaça ou de girassol e tetaetilortossilicato (TEOS),<sup>39</sup> do óleo de soja e iso-propóxido de titânio(IV) ou de zircônio(IV),<sup>37</sup> do óleo de linhaça epoxinorborneno e oligômeros de TEOS<sup>36,83</sup> entre outros.

A utilização de óleos vegetais puros ou modificados quimicamente tem sido descritas<sup>33,36-39,82,83</sup> na preparação de filmes híbridos orgânico-inorgânicos, com enfoque no estudo de suas propriedades de adesão, de dureza, de flexibilidade, de resistência ao impacto, à tensão e de suas propriedades dinâmico-mecânica, bem como estudos da homogeneidade dos sistemas, e de suas características eletroquímicas.

## 1.4 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS E APLICAÇÕES

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos e, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a novos materiais com propriedades únicas e diferenciadas daquelas que lhes deram origem.<sup>84</sup>

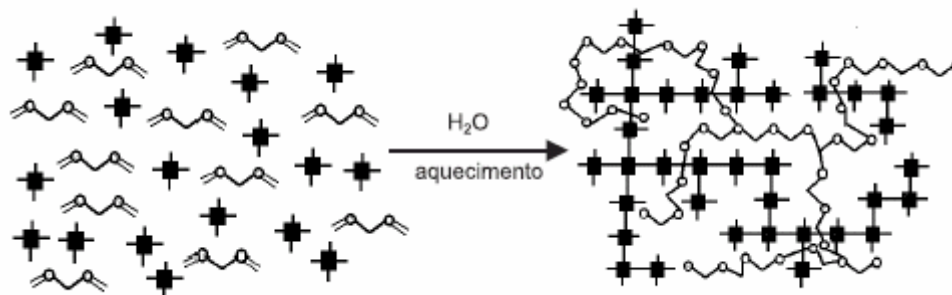
Em princípio esses híbridos permitem uma variedade ilimitada de modificações químicas e estruturais, possibilitando aplicações industriais variadas.

### 1.4.1 Classificação dos materiais híbridos sol-gel

As propriedades dos materiais híbridos estão relacionadas com as características individuais de cada componente, com os tipos de interações existentes entre os segmentos orgânico e inorgânico, com o tamanho e a morfologia dos seus domínios.<sup>84</sup>

Os materiais híbridos sol-gel podem ser convenientemente divididos em duas classes gerais, de acordo com Sanchez.<sup>85,86</sup>

A classe I corresponde ao sistema híbrido no qual a molécula orgânica, oligômeros, ou polímeros orgânicos de baixa massa molar são simplesmente dispersos em uma matriz inorgânica, ou vice-versa. Neste caso, entre os dois componentes existem somente interações fracas de van der Waals, de hidrogênio, interações  $\pi$ - $\pi$  ou forças eletrostáticas. Nesta classe, também se encontra o híbrido formado pela interpenetração de duas redes independentes orgânicas e inorgânicas sem ocorrer ligação química, como mostra a Figura 7.

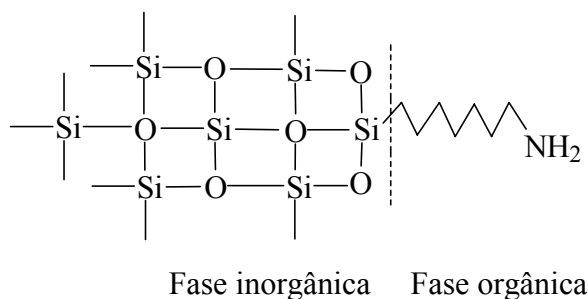


**Figura 7:** Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos

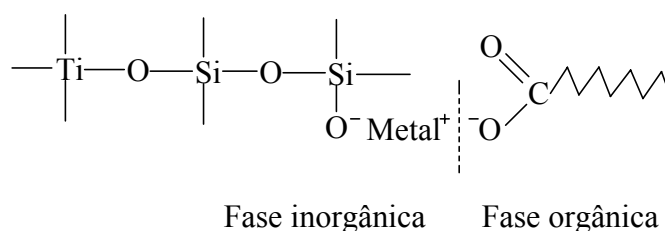
() e precursores inorgânicos ()<sup>84</sup>

A classe II corresponde ao composto híbrido orgânico-inorgânico onde os componentes orgânico e inorgânico são ligados através de ligação química forte covalente, iônico-covalente (Figura 8) ou ligações ácido-base de Lewis. Nessa classe estão presentes no mínimo duas funcionalidades distintas, oriundas do grupo alcóxido metálico da fase inorgânica e da fase orgânica (NH<sub>2</sub>, OH, vinil, ácidos, etc...). Esses materiais também podem ser preparados por diferentes rotas sintéticas.

(a) covalente



(b) iônico-covalente



**Figura 8:** Materiais híbridos contendo ligações (a) covalente (b) iônico-covalente.<sup>85-88</sup>

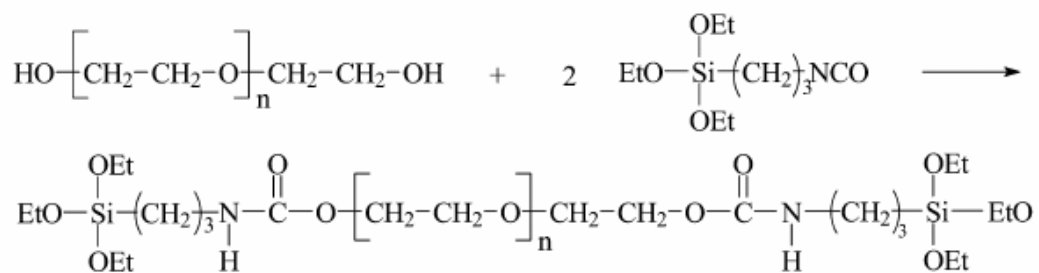
### 1.4.2 Aplicações

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser preparados e modificados por uma grande variedade de combinações entre os precursores orgânicos e inorgânicos. Assim pode-se conferir ao material final propriedades diferenciadas, tais como: alta transparência, estabilidade térmica, resistência mecânica, resistência à abrasão, adesão, controle da porosidade e outras. Desse modo, estes materiais apresentam um grande potencial e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações podendo ser utilizados em biomateriais,<sup>89</sup> em catálise,<sup>90</sup> em aplicações ópticas,<sup>91-93</sup> em membranas,<sup>94,95</sup> em aplicações cromatográficas,<sup>96</sup> em eletroquímica,<sup>97</sup> entre outras.

#### 1.4.2.1 Biomateriais

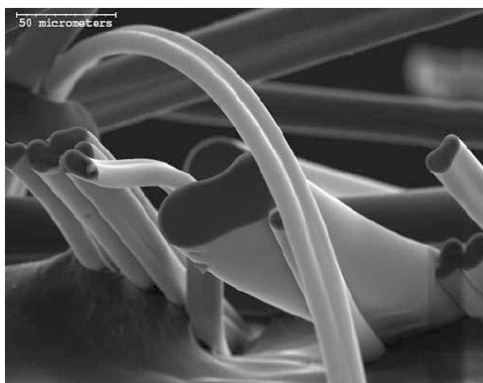
Os materiais bioativos têm a capacidade de interagir com tecidos naturais, provocando reações que favorecem o desenvolvimento de processos como: fixação de implantes, biocolonização, regeneração de tecidos anfitriões ou biodegradação do material. Grande parte dos materiais bioativos são cerâmicas.<sup>98</sup> A tecnologia da síntese e caracterização de materiais híbridos orgânico-inorgânicos tem indicado um amplo potencial para aplicações médicas e odontológicas, como mostram alguns trabalhos citados abaixo.

Granqvist e colaboradores<sup>89</sup> prepararam e caracterizaram o material híbrido orgânico-inorgânico bioativo com a mistura do poli(etilenoglicol) (PEG) e (3-isocianatopropil)trietoxissilano (IPTS), (obtendo um PEG funcionalizado, (f-PEG)) (Figura 9) e TEOS.



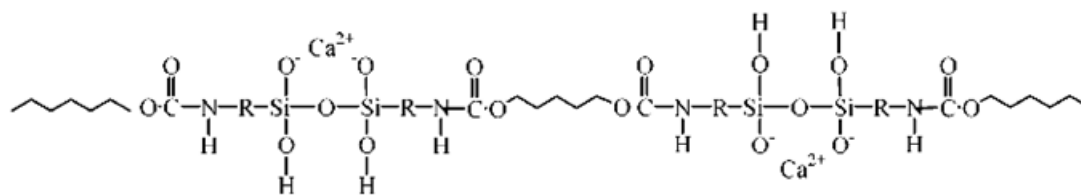
**Figura 9:** Formação do híbrido com f-PEG com IPTS.

Como o processo sol-gel é muito flexível em relação ao controle da morfologia, podendo-se obter materiais na forma de filmes, fibras e estruturas monolíticas dependendo da composição e das condições de síntese, o material híbrido foi transformado em fibras através do controle da viscosidade durante o processo sol-gel, obtendo-se fibras com diâmetro de 20-50  $\mu\text{m}$ . A Figura 10 mostra a imagem de MEV das fibras híbridas com f-PEG<sub>1000</sub>/TEOS(5,76%). O material híbrido obtido na forma de fibras teve propriedades mecânicas superiores às fibras de silício puro. As fibras PEG-siloxano foram bioativas e ainda mostraram ser especialmente apropriadas para reforço de biopolímeros.



**Figura 10:** Imagem de MEV das fibras híbridas com f-PEG<sub>1000</sub>/TEOS(5,76%).

Sang-Hoon e colaboradores<sup>99</sup> prepararam o material híbrido poli( $\epsilon$ -caprolactona) organosiloxano contendo sais de cálcio, conforme mostra a Figura 11.



**Figura 11:** Material híbrido poli( $\epsilon$ -caprolactona)-organosiloxano contendo sais de cálcio.

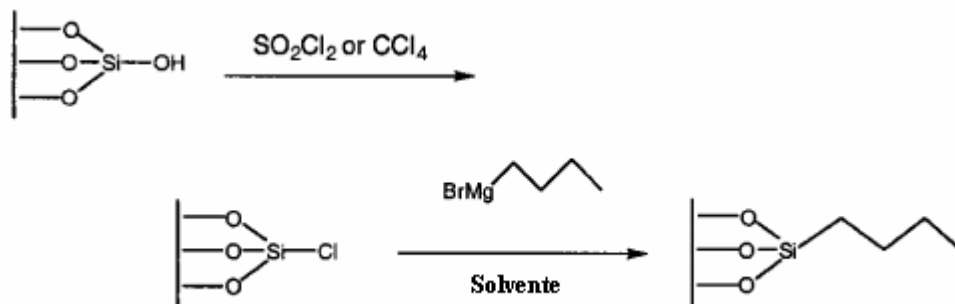
Essas fibras híbridas apresentaram propriedades mecânicas superiores às correspondentes às fibras silicosas, como também se mostraram aplicáveis como material bioativo. As fibras mostraram ser especialmente adequadas para reforço em biopolímeros.

#### 1.4.2.2 Catálise

A aplicação de materiais híbridos em catálise visa unir as vantagens dos catalisadores homogêneos (todos os sítios são disponíveis) e heterogêneos (recuperação e reciclagem).

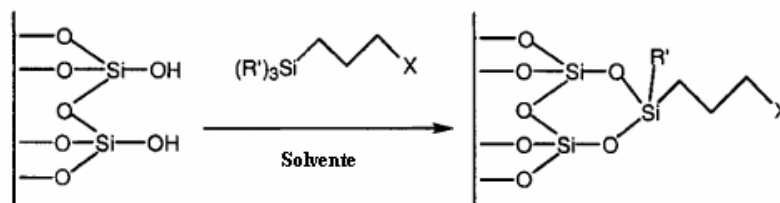
Tais materiais híbridos podem ser sintetizados por várias rotas sintéticas: (a) adsorção de espécie orgânica cataliticamente ativa dentro dos poros do suporte, (b) síntese de moléculas orgânicas dentro de limites das cavidades do suporte, (c) fixação da funcionalidade desejada no suporte por formação de ligação covalente e (d) síntese direta de um compósito.<sup>90</sup>

Como exemplo, pode-se mencionar a cloração da superfície seguida de reações subseqüentes com reagentes de Grignard que pode ser usada, para a formação da ligação covalente Si—C (Figura 12).



**Figura 12:** Cloração e subsequente reação de Grignard em sílica funcionalizada.<sup>90</sup>

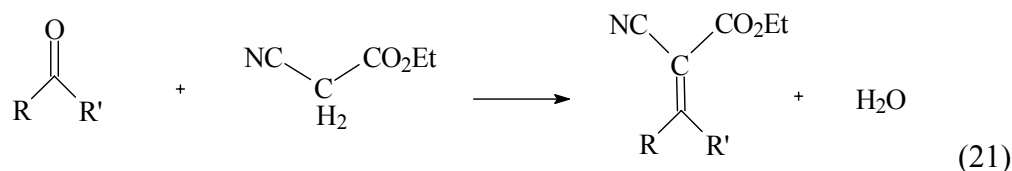
Outro exemplo é a inserção de grupos orgânicos em uma superfície contendo silanol, usando tricloro- ou trialcóxi- organossilano, como mostra a Figura 13.



Onde: X = OEt, OMe ou Cl e R' = parte funcional.

**Figura 13:** Exemplo de inserção de organossilanos em uma superfície contendo silanol.<sup>90</sup>

Atualmente, suportes sólidos híbridos orgânico-inorgânicos para a aplicação catalítica da sílica funcionalizada com aminopropil têm sido muito investigados. Por exemplo, uma sílica funcionalizada obteve rendimentos em torno de 8-90%, dependendo do substrato, na reação de condensação de Knoevenagel, apresentada na equação a baixo.





A tabela II apresenta as condições e rendimentos das reações de condensação de vários aldeídos e cetonas com etilcianoacetato em ciclohexano.<sup>90</sup>

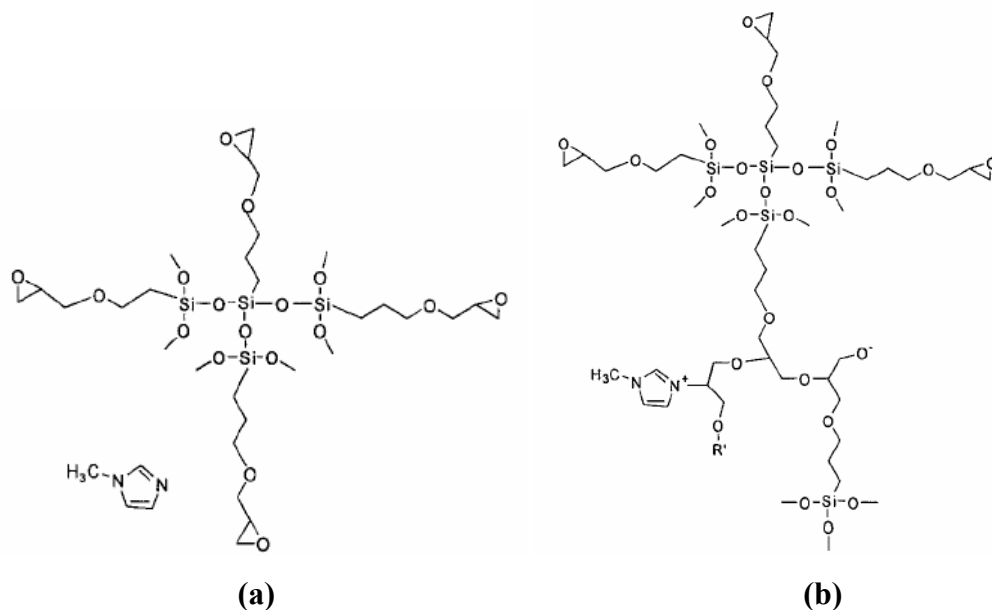
**Tabela II:** Reação de condensação de Knoevenagel de vários aldeídos e cetonas com etilcianoacetato em ciclohexano usando sílica funcionalizada com aminopropil.<sup>90</sup>

	<b>R</b>	<b>R'</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
1	Ph	H	25	4	99
2	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	25	7	97
3	<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	25	8	98
4	<i>ciclo</i> -C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		82	1	98
5	Et	Et	82	2	97
6	Et	Et	82	4	65
7	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Me	82	4	98
8	<i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Me	82	24	22
9	Me	Ph	82	24	68
10	Ph	Ph	82	72	8

### 1.4.2.3 Aplicações ópticas

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser utilizados em dispositivos de óptica não linear (NLO)<sup>92</sup> e ainda em revestimentos de proteção, como no caso de materiais fotocromicos, que podem ser preparados através do aprisionamento de corantes orgânicos fotocromicos em matriz polimérica.<sup>84</sup>

Park e colaboradores<sup>91</sup> prepararam e caracterizaram o material híbrido poli(óxido de etileno)-sílica através da reação do  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS) pré-hidrolisado e 1-metilimidazola (MI). O MI agiu como um catalisador básico no processo sol-gel e como um iniciador de polimerização na reação de polimerização do epóxido do GPTS. Após o processo de cura ocorreu a formação do material híbrido poli(óxido de etileno)-sílica, cuja a preparação está apresentada na Figura 14.

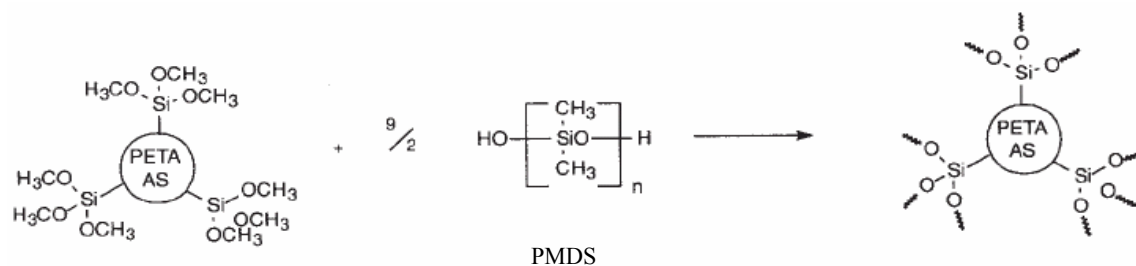


**Figura 14:** Evolução do processo reacional. (a) GTPS pré-hidrólise e MI, (b) obtenção do material híbrido poli(óxido de etileno)-sílica através da polimerização pela cura térmica.<sup>91</sup>

Os filmes híbridos obtidos eram muito transparentes na região do visível e do infravermelho. Além disso, sua faixa de absorção óptica deslocou-se para comprimentos de onda maiores, quando o tratamento térmico era feito a 180°C por um longo período.

Lu e colaboradores<sup>93</sup> prepararam e caracterizaram o material híbrido orgânico-inorgânico através da reação parcial da resina epóxi com 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTES) catalisada em meio ácido, conforme a Figura 15.





Onde: = é a cadeia do PDMS

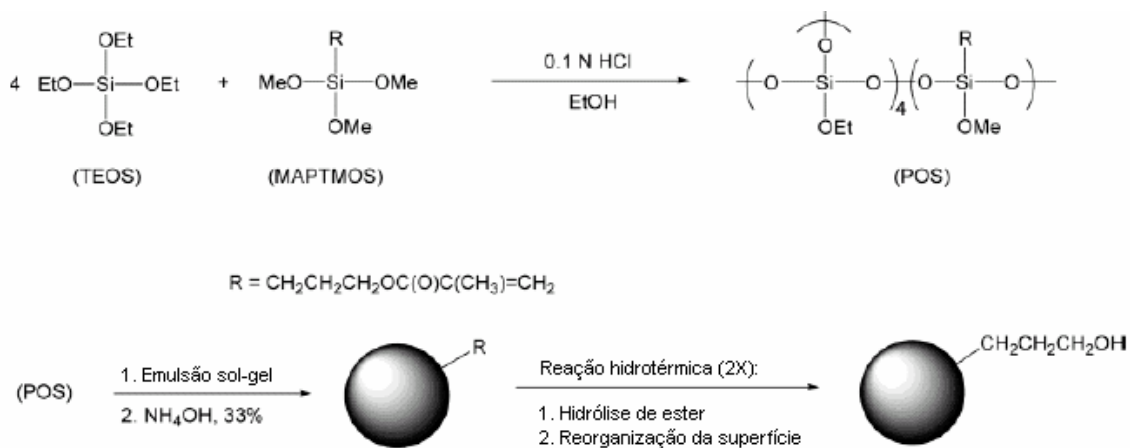
**Figura 16:** Reação entre PETA/AS e PDMS.<sup>94</sup>

O filme híbrido composto por 10% em massa de PETA/AS, 85% em massa de PDMS e 5% em massa de TEOS foi o que apresentou o melhor desempenho como membrana, o qual mostrou maior permeabilidade e valores dos coeficientes de seletividade ideal para  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  melhores em relação à membrana comercial (PDMS).

#### 1.4.2.5 Aplicações cromatográficas

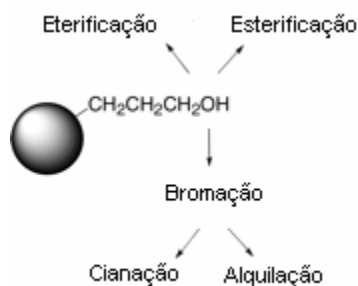
Os materiais híbridos podem ser usados também como fase estacionária em cromatografia líquida e em colunas de fase reversa.<sup>84</sup>

Ding e colaboradores<sup>96</sup> sintetizaram vários tipos de partículas híbridas esféricas orgânico-inorgânicas a partir de um híbrido 3-hidroxipropil-funcionalizado (Figura 18) que foi preparada em três etapas através da mistura do tetraetoxissilano (TEOS) e [3-(metacriloxi)propil]-trimetoxissilano (MAPTMOS) via co-hidrólise e condensação por catálise ácida para formar oligômeros de poli(organoalcoxissilano) (POS). Adicionou-se ao precursor POS, hidróxido de amônio concentrado a uma temperatura elevada formando uma partícula híbrida. A partícula híbrida, 3-hidroxipropil, foi obtida através da reação com tris(hidroximetil)aminometano (TRIS) sob condições severas (Figura 17).



**Figura 17:** Rota sintética da partícula híbrida de silicato.<sup>96</sup>

A funcionalidade desta partícula híbrida foi explorada realizando uma série de reações como bromação, esterificação e eterificação. O grupo funcional da partícula híbrida derivada da reação de bromação foi transformado em grupos cianeto ou alquil, como é mostrado na Figura 18.



**Figura 18:** Funcionalização do material híbrido orgânico-inorgânico.<sup>96</sup>

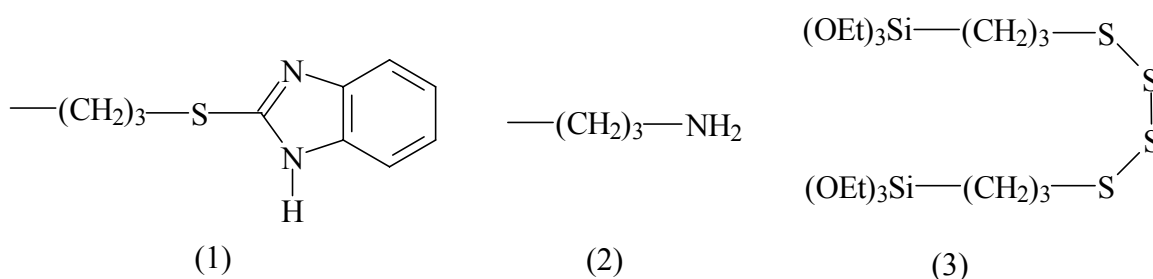
A partícula híbrida funcionalizada que apresentou melhor desempenho no teste de HPLC foi a com o grupamento cianeto.

### 1.4.2.6 Eletroquímica

A modificação química de eletrodos convencionais tem atraído muita atenção durante os últimos 25 anos, por ser um grande recurso para trazer novas qualidades para a superfície do eletrodo, o que pode ser explorado para propósitos eletroquímicos.

Os materiais híbridos exibem aspectos químicos e físico-químicos que podem ser prontamente explorados quando utilizados em superfícies modificadas de eletrodos. Além disso, a versatilidade da química sol-gel apresenta vantagens na concepção de modelos de eletrodos e reatores eletroquímicos microscópicos. Outras aplicações têm sido descritas em vários campos, isto é, sensores químicos e biológicos (eletrocatalise, preconcentração, etc), espectroeletroquímica, eletropolimerização, baterias e células combustíveis.<sup>97</sup>

Um exemplo é a preparação de materiais híbridos para aplicação em análises de mercúrio e de cobre através de reagentes a serem enxertados em precursores sol-gel com grupos 3-(2-mercaptopbenzimidazolil)propil (1), 3-aminopropil (2), ou bis[3-(trietoxissilil)propil] tetrasulfeto, SIS (3), os quais têm as estruturas abaixo:<sup>97</sup>



Collinson e colaboradores<sup>100,101</sup> investigaram revestimentos do tipo permessetivos em eletrodos de carbono vítreo. Os filmes foram obtidos através de silicatos modificados organicamente, contendo grupos  $-NH_2$  ou  $-COOH$  ligados covalentemente ao suporte da sílica.

## 1.5 MATERIAIS HÍBRIDOS APLICADOS EM REVESTIMENTOS

Os primeiros trabalhos de aplicações dos filmes sol-gel em revestimentos óticos foram realizados por Schroeder, em 1969. Desde então, novos usos para filmes sol-gel têm surgido em eletrônica, em proteção a superfícies, em membranas e em sensores.<sup>2</sup>

Os filmes de materiais híbridos orgânico-inorgânicos preparados via processo sol-gel vêm apresentando um grande potencial de aplicações como revestimentos óticos (anti-reflexivo, memória óptica), eletrônicos, protetor (resistência à corrosão, mecânica e passivação).<sup>2</sup>

Outras aplicações industriais seriam os revestimentos poliméricos resistentes à abrasão para plásticos, utilizados na proteção à corrosão de metais e na redução da permeabilidade da superfície polimérica.<sup>24</sup>

Um exemplo é o revestimento com silicatos organicamente modificados (ormosils), os quais podem ser gerados através da combinação da mistura do tetraetoxissilano (TEOS) e do viniltrióxissilano (VTES) que são aplicados sobre a superfície do substrato de polietilenotereftalato (PET). Esse revestimento melhora as propriedades da superfície (dureza, resistência química e ainda protege contra a degradação do polímero orgânico).<sup>102</sup>

Amberg-Shwab e colaboradores<sup>103</sup> obtiveram materiais variando sistematicamente as densidades das redes orgânicas e a polaridade da matriz do material híbrido polimérico. Assim, eles desenvolveram materiais híbridos com propriedades de impermeabilidade à umidade, ao oxigênio, e a compostos orgânicos voláteis.

Recentemente, surgiu grande interesse no desenvolvimento de novos materiais inibidores de corrosão para a substituição de revestimentos à base de cromatos. Esses revestimentos são compostos por cromo hexavalente ou cromato, que são correntemente os mais eficientes para inibir a corrosão de ligas de alumínio muito usadas na indústria aeroespacial. Entretanto o uso de cromatos e outros compostos contendo cromo tem sido restringido desde 1982 devido aos seus efeitos carcinogênicos.<sup>104</sup>

No desenvolvimento desses novos materiais aplicados como revestimentos são necessários requisitos fundamentais como uma efetiva proteção contra corrosão e que

exiba uma boa adesão entre o revestimento e a superfície e, no caso de superfícies porosas, uma boa penetração nos poros do material.<sup>84</sup>

Vários trabalhos referentes à preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos empregados como revestimentos de proteção à corrosão foram publicados. Pode-se citar o material híbrido sintetizado por Frings e colaboradores<sup>105</sup> a partir de poliésteres e tetraetoxissilano (TEOS) para a proteção de superfícies metálicas (alumínio e aço). Chou e colaboradores<sup>106</sup> prepararam um híbrido pela copolimerização do TEOS e 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano, da qual se obteve um excelente material para a proteção contra a corrosão, conforme mostraram os testes eletroquímicos. Khramov e colaboradores<sup>107</sup> obtiveram um material híbrido a partir de inibidores de corrosão (mercaptobenzotiazola e mercaptobenzimidazola) com TMOS e GPTMS. Zandi-Zand e colaboradores<sup>108</sup> sintetizaram um material híbrido a partir do bisfenol A com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, o qual se mostrou um excelente revestimento de proteção à corrosão para a liga de alumínio 1050. Soucek e colaboradores<sup>109</sup> estudaram revestimentos cerâmicos híbridos orgânico-inorgânicos tendo como fase orgânica 1,6-hexametileno de diisocianato (HDI) e a fase inorgânica oligômeros pré-polimerizados de TEOS.

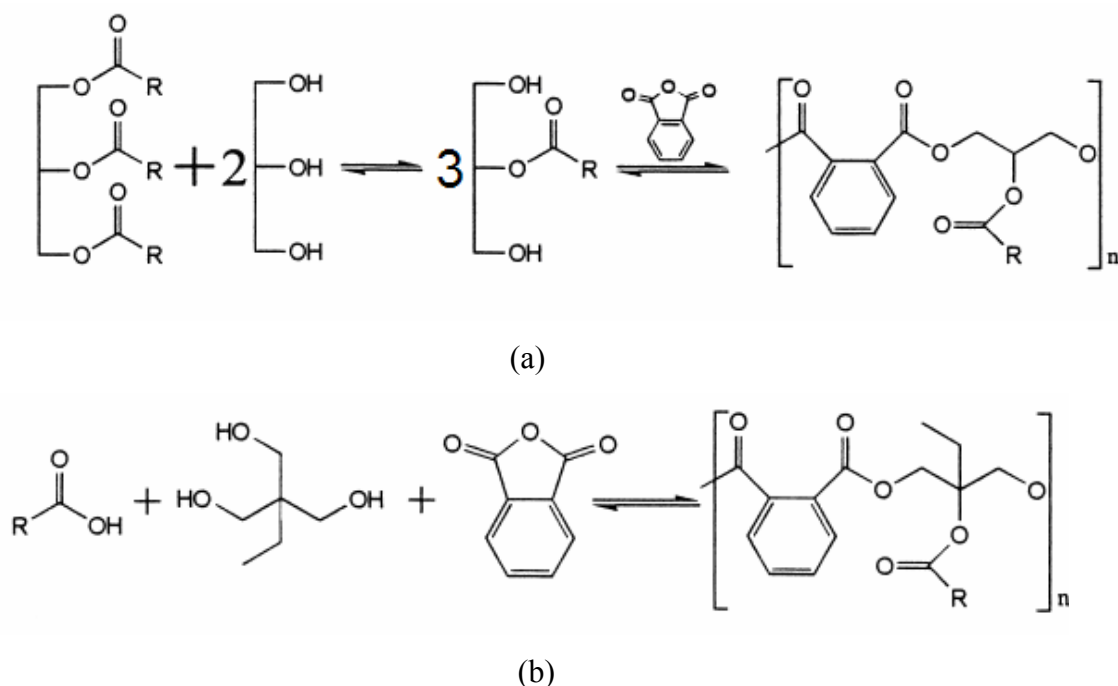
### **1.5.1 Revestimentos de materiais híbridos orgânico-inorgânicos a partir de óleos vegetais**

Pelo mundo inteiro há uma grande demanda em substituir a matéria-prima derivada de petróleo por fontes renováveis à base de plantas na produção de materiais poliméricos valiosos que são muito importantes no ponto de vista social e ambiental.<sup>110</sup> Dentre os materiais oriundos de fontes renováveis estão os óleos vegetais, os quais têm sido extensivamente empregados em várias aplicações como em revestimentos e tintas entre outros. Materiais poliméricos à base de óleos, porém, não mostram propriedades de rigidez e de resistência requeridas para aplicações estruturais por si só. Nesse caso, se faz necessário a introdução de elementos, como exemplo, o silício para melhorar essas propriedades.



Em 1996 Soucek e colaboradores<sup>111</sup> sintetizaram revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos a base de óleo de linhaça e girassol com iso-propóxido de titânio (IV)  $[\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4]$  e di-iso-propóxido bis-acetilacetato de titânio  $[\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_2(\text{acac})_2]$ . Nesse mesmo ano foi feito um estudo comparativo por análise térmica (DSC) do processo de cura do óleo de linhaça, utilizando catalisadores de zircônio e de manganês e dois precursores sol-gel o  $[\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4]$  e  $[\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_2(\text{acac})_2]$ .<sup>82</sup>

Em 1998 Soucek e colaboradores<sup>38</sup> prepararam revestimentos híbridos usando resinas alquídicas a partir de óleo de linhaça e de girassol (Figura 19) com três precursores sol-gel o  $[\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4]$  (TIP), o  $[\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_2(\text{acac})_2]$  (TIA) e o n-propóxido de zircônio (IV) (ZRP). O filme obtido com precursor  $[\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4]$  apresentou as melhores propriedades sem prejudicar a flexibilidade. O revestimento cerâmico à base da resina alquídica de óleo de linhaça exibiu uma performance superior ao revestimento à base da resina alquídica de óleo de girassol. Nesse mesmo ano, Soucek e colaboradores<sup>112</sup> prepararam filmes a partir de resinas alquídicas de óleo de soja usando os mesmos precursores sol-gel citados acima e agentes secantes. O objetivo desse estudo foi obter revestimentos com formulação tal que viabilizasse o tempo de cura comercialmente.



**Figura 19:** Produção de resinas alquídicas: (a) reação com óleo e glicerol; (b) reação com ácidos graxos livres e trióis.<sup>112</sup>

Ainda nesse mesmo ano Soucek e colaboradores<sup>113</sup> realizaram um estudo comparativo da polimerização oxidativa do óleo de linhaça utilizando como catalisadores os octanoatos de cobalto, de chumbo e de zircônio.

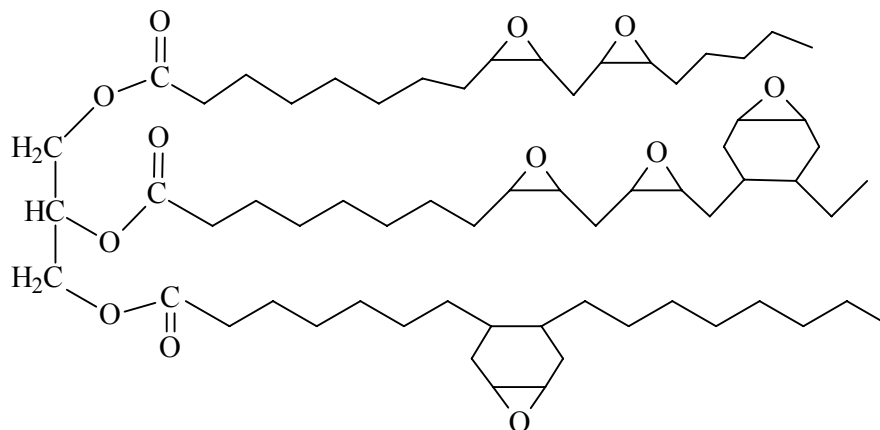
Em 1999 Soucek e colaboradores<sup>39</sup> desenvolveram revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos a base de óleo de linhaça e girassol com TEOS. Esse estudo mostrou que a catálise ácida influenciava na morfologia e nas propriedades termomecânicas do material.

Em 2000 Soucek e colaboradores<sup>33</sup> prepararam revestimentos cerâmicos a base de óleo de soja epoxidado e três precursores sol-gel (TIP, TIA, ZRP). Foram investigadas várias propriedades de revestimento, em função da concentração e do tipo de precursor sol-gel. O estudo revelou que o precursor sol-gel ZRP foi o mais reativo para revestimentos a base de óleo de soja epoxidado.

Em 2001 Soucek e colaboradores<sup>40</sup> sintetizaram revestimentos cerâmicos a base de óleo de soja soprado com oxigênio com os precursores sol-gel TIP, TIA e ZRP. Esse trabalho estudou o efeito da quantidade de precursor inorgânico nas propriedades dos filmes.

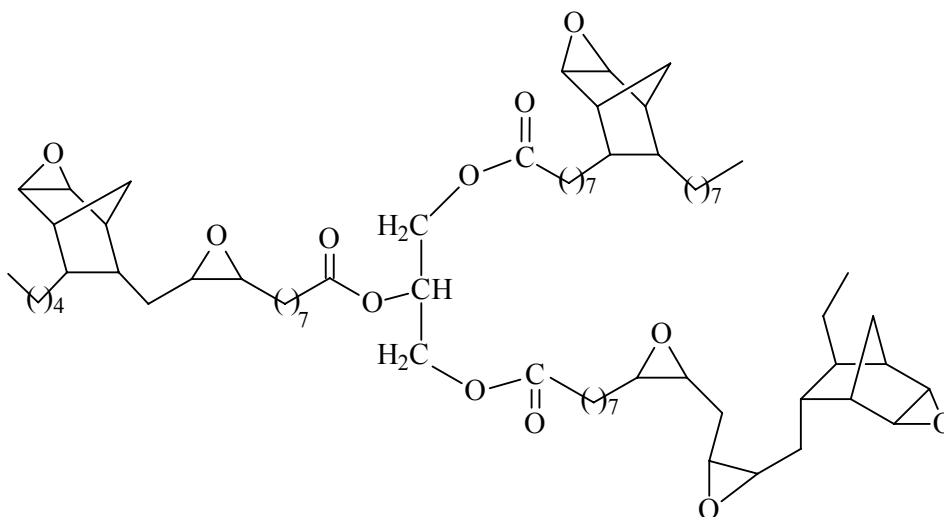
Em 2003 Tsujimoto e colaboradores<sup>114</sup> prepararam revestimentos a base de óleo de soja e de linhaça epoxidados com GPTMS. Os filmes obtidos mostraram excelentes propriedades (dureza e resistência mecânica foram melhoradas através da incorporação da rede de sílica dentro da matriz polimérica orgânica) e boa flexibilidade e biodegradabilidade.

Em 2004 Soucek e colaboradores<sup>35</sup> prepararam revestimentos de filmes híbridos orgânico-inorgânicos a base de óleo de linhaça epoxidado com grupos de ciclohexeno epoxidado derivatizado de óleo de linhaça (Figura 20) com oligômeros de TEOS e um agente fotoiniciador. O filme híbrido obtido apresentou maior dureza, resistência mecânica e abrasão, densidade de reticulação e estabilidade térmica em comparação ao filme obtido somente com o óleo de linhaça modificado.



**Figura 20:** Estrutura do óleo de linhaça epoxidado com grupo de ciclohexeno epoxidado.<sup>35</sup>

Em 2005 Soucek e colaboradores<sup>83</sup> prepararam um material híbrido orgânico-inorgânico a partir de óleo de linhaça epoxidado com grupos norbornenos epoxidados (Figura 21) com oligômeros de TEOS e um fotoiniciador, obtendo filmes com separação de microfases. Nesse mesmo ano também Soucek e colaboradores<sup>36</sup> utilizando o mesmo material verificaram que as propriedades termomecânicas e as propriedades de revestimento e as morfológicas são afetadas pela quantidade TEOS no filme.



**Figura 21:** Estrutura óleo de linhaça epoxidado contendo grupos norbornenos epoxidados.<sup>83</sup>

Em resumo, observa-se o desenvolvimento e o estudo de novos materiais híbridos orgânico-inorgânicos, empregando cada vez mais os óleos vegetais sejam eles modificados ou não na preparação de híbridos podendo ser aplicados na área de revestimentos de superfícies metálicas.

## **2 OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho foi obter filmes híbridos orgânico-inorgânicos a partir de diferentes óleos de soja funcionalizados para serem utilizados em revestimentos de proteção à corrosão de superfícies metálicas, em substituição aqueles à base de cromo. Foram utilizados como precursores orgânicos o óleo de soja epoxidado (OSE) e óleos hidroxilados obtidos pela reação do OSE com ácido fórmico (OSH), etilenoglicol (OSHG) e *meso*-eritritol (OSH<sub>meso</sub>). Esses precursores orgânicos foram combinados com tetraetilortossilicato (TEOS) ou com a mistura 3-aminopropiltrióxissilano (APTES)/TEOS por hidrólise *in situ* do precursor inorgânico.

Neste estudo caracterizaram-se os filmes híbridos macroscopicamente homogêneos por RMN de <sup>29</sup>Si, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier utilizando reflexão total atenuada (ATR-FTIR), termogravimetria (TGA), gravimetria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), inchamento e extração por solvente, adesão e dureza.

### **3 PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 REAGENTES UTILIZADOS**

#### **3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS**

#### **3.3 SÍNTESE DOS PRECURSORES ORGÂNICOS**

#### **3.4 SÍNTESE DOS FILMES HÍBRIDOS**

### 3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados neste trabalho estão descritos na Tabela III.

**Tabela III:** Descrição dos reagentes utilizados.

Reagentes	Descrição
óleo de soja epoxidado (OSE)	Nome comercial (edenol 81), Cognis; (índice de acidez, 0,79 mg KOH/g; teor de epóxido, 6,6%; massa molecular média, 917 g/mol);
óleo de soja refinado (OS)	Indústria comercial, Oleoplan; (índice de acidez, 0,80 mg KOH/g; número médio de ligações duplas por molécula, 4,7; massa molecular média, 868 g/mol);
etearato de trifluoreto de boro ( $C_4H_{10}OBF_3$ )	p.a., Merck, com 48% de $BF_3$ ;
ácido fórmico	p.a., Synth, de concentração de 21,57 mol/L;
peróxido de hidrogênio	p.a., Nuclear, de concentração de 10,89 mol/L (30%);
3-aminopropiltrietoxissilano (APTES)	99%, Acros e seco sob destilação à pressão reduzida e sendo utilizado imediatamente;
ácido clorídrico	p.a., Synth, de concentração de 12 mol/L (37,2%) ;
metanol	p.a., Nuclear;
ácido sulfúrico	p.a., Nuclear;
álcool etílico absoluto	p.a., Merck;
bissulfito de sódio	p.a., Nuclear;
bicarbonato de sódio	p.a., Nuclear;
cloreto de sódio	p.a., Nuclear;
éter etílico	p.a., Synth;
hexano	p.a., Merck;
sulfato de sódio anidro	p.a., Nuclear;
tolueno,	p.a., Merck;
tetraetoxissilano (TEOS)	p.a., Aldrich;
<i>meso</i> -eritritol	99%, Acros;
etilenoglicol	p.a., Merck;
dibutil laurato de estanho ( $C_{32}H_{64}O_4Sn$ )	-----



### 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

Os precursores orgânicos foram caracterizados pela determinação do valor de hidroxila e por RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ .

Os filmes híbridos obtidos foram caracterizados por inchamento em tolueno, por extração por hexano, por análise termogravimétrica (TGA), por microscopia eletrônica de varredura (MEV), por RMN de  $^{29}\text{Si}$  e de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, por espectroscopia na região do infravermelho (IV), difração de raios-X, por teste de dureza e por teste de adesão.

#### 3.2.1 Valor de hidroxila

O valor de hidroxila equivale à quantidade de grupos hidroxila reativos e disponíveis e é expresso em mg de KOH por g de amostra. Para a determinação do valor de hidroxila seguiu-se o método padrão da AOCS Tx 1a-66.<sup>115</sup>

#### 3.2.2 Teste de inchamento em tolueno

Foram recortados 3 corpos de prova de cada filme, com dimensões de aproximadamente 1,0 cm x 1,0 cm x 0,08 mm. A espessura média do filme foi determinada com o auxílio do micrômetro analógico. As amostras foram colocadas em frascos âmbar contendo uma quantidade de tolueno suficiente para manter o filme totalmente imerso no solvente. Os frascos foram colocados em um banho de água à temperatura constante de 30°C. Após 48 h, os filmes inchados foram pesados, o que corresponde à massa da amostra inchada ( $m$ ). Então, os filmes inchados foram secos na estufa até obter peso constante, o que corresponde à massa da amostra seca ( $m_s$ ). As massas ( $m_s$ ) e ( $m$ ) foram utilizadas no cálculo do grau de inchamento ( $Q$ ) como mostra a Equação 21.<sup>98</sup>

$$Q = \frac{m - m_s}{m_s} \quad (21)$$

### 3.2.3 Extração por hexano

As extrações dos filmes híbridos foram realizadas com um extrator Soxhlet, utilizando-se hexano como solvente por 3 h em refluxo. Os filmes foram pesados antes e após a extração para verificar a perda de massa. A solução resultante da extração foi evaporada a pressão reduzida para remover totalmente o solvente, e o resíduo foi analisado por RMN de  $^1\text{H}$ .<sup>116</sup>

### 3.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento TA Instruments modelo 2050. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , em atmosfera de nitrogênio até  $600^\circ\text{C}$ . Nesta temperatura foi feita a troca para ar sintético e o aquecimento prosseguiu até  $1000^\circ\text{C}$ , conforme foi descrito na literatura.<sup>39</sup> A amostra do filme deve ser finamente cortada e pesada em torno de 10 mg para a análise ser reprodutível, devido aos efeitos de difusão durante a análise. A massa residual obtida através do termograma foi utilizada para calcular o percentual de sílica incorporada no material híbrido.

### 3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas em um equipamento JEOL modelo JSM-6060. As amostras foram fraturadas sob nitrogênio líquido, fixadas nos suportes com fita condutora, metalizadas com ouro e observadas perpendicularmente à fratura.

### 3.2.6 Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

As análises de EDS nos filmes foram realizadas em um equipamento JEOL modelo JSM-6060. As amostras foram fraturadas sob nitrogênio líquido, fixadas nos

suportes com fita condutora, metalizadas com ouro e observadas perpendicularmente à fratura. As amostras analisadas por EDS foram as mesmas utilizadas na análise de MEV.

### 3.2.7 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

As análises das amostras líquidas foram realizadas por RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  em um equipamento Varian VXR-200 de 200 MHz, preparadas em  $\text{CDCl}_3$ , utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência.

Os filmes híbridos foram analisados por RMN de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$  em equipamento Bruker Avance de 400 MHz. Os experimentos foram realizados por CP/MAS na frequência de 5 kHz. A Tabela IV mostra os parâmetros de aquisição do espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$ .

**Tabela IV:** Parâmetros de aquisição do espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$ .

Parâmetros do equipamento	RMN de $^{29}\text{Si}$ <sup>a)</sup>	RMN de $^{13}\text{C}$
AQ_mod	q sim	q sim
BF1	79.4945750 MHz	100.6127690 MHz
FW	125000.00 Hz	125000.00 Hz
NS	4096	908
O1	-6729.13Hz	11067.40Hz
O2	0.00Hz	2500.00 Hz
PROBHD	4 mm MAS BB/1HK31	4 mm MAS BB/1HK31
RG	4096.0000000	4096.0000000
SFO1	79.4878459 MHz	100.6238364 MHz
SFO2	400.1300000 MHz	400.1325000 MHz
LB	100.00Hz	20.00 Hz

a) Outros parâmetros utilizados na análise de RMN de  $^{29}\text{Si}$  foram: spinning speed = 5 KHz,  $90^\circ$  pulse =  $45\mu\text{s}$ , echo delay = 1 rotor period (200  $\mu\text{s}$ ), decoupling = off, 32 scans with 10 s recycle delay.

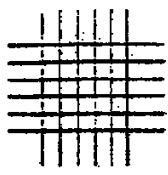
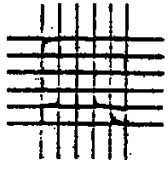
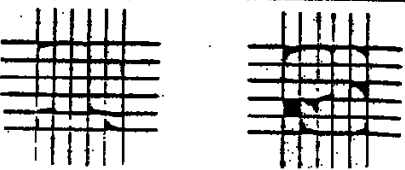
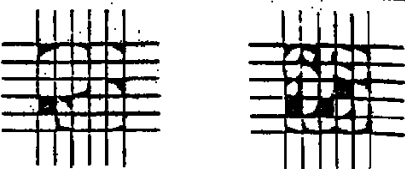
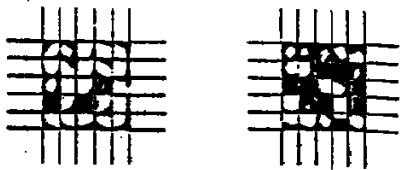
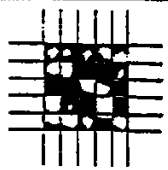
### 3.2.8 Difração de raios-X

As análises por difração de raios-X dos resíduos provenientes da calcinação dos filmes híbridos foram realizadas com um equipamento Siemens Diffraktometer D500, usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  de  $\lambda$  igual a 1,5406 Å.

### 3.2.9 Adesão do filme pelo teste da fita

Para avaliar as características de adesão dos filmes utilizou-se o método padrão ASTM D 3359 – 95a.<sup>117</sup> O método consiste em avaliar a adesão do filme que reveste a superfície metálica por aplicação e remoção de uma fita sensível à compressão sobre cortes feitos no filme. Para isso foi espalhada sobre uma placa de alumínio uma camada da mistura híbrida. Após, realizou-se o processo de cura, formando um filme sobre a superfície metálica, com espessura de 0,04 mm. A espessura média do filme foi determinada com o auxílio do micrômetro analógico. Em seguida, foram feitos cortes cruzados equidistantes com um sistema de lâminas paralelas e aplicou-se a fita adesiva padrão, que após uma compressão, foi retirada, verificando-se a percentagem de filme aderida à placa. A adesão do filme é classificada conforme a percentagem de área do filme removida, e designada conforme o apresentado na Tabela V.

**Tabela V:** Classificação do teste de adesão correspondente à percentagem da área removida.

CLASSIFICAÇÃO DO RESULTADO DO TESTE DE ADESÃO		
CLASSIFICAÇÃO	PERCENTAGEM DA ÁREA REMOVIDA	APARÊNCIA DA SUPERFÍCIE METÁLICA
5B	0%	
4B	<5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	>65%	

#### 2.4.10 Dureza do filme pelo teste ao lápis

Para a determinação da dureza utilizou-se o método padrão ASTM D 3363 – 92a.<sup>118</sup> O método determina a dureza do filme que reveste um substrato metálico através da observação do risco ao lápis feito na superfície do filme. Para isso foi espalhada sobre a placa de alumínio uma camada da mistura e realizou-se o processo de cura, formando um filme sobre a superfície metálica de espessura 0,04 mm. A espessura média do filme foi determinada com o auxílio do micrômetro analógico. Logo em seguida, foram feitos riscos na superfície do filme com a seqüência de lápis até obter um risco com a marca da grafite no filme, iniciou-se o risco com o lápis mais mole (6B), seguindo a escala apresentada no Esquema 5 até obter a marca do grafite do lápis no filme. O teste foi realizado por duas pessoas diferentes. A dureza do filme corresponde à designação do lápis que o riscou, conforme apresentado no Esquema 5.

6B – 5B – 4B – 3B – 2B – B – HB – F – H – 2H – 3H – 4H – 5H – 6H

**mole**

**duro**

**Esquema 4:** Escala do teste de dureza correspondente à dureza do lápis.

### 3.3 SÍNTESE DOS PRECURSORES ORGÂNICOS

#### 3.3.1 OSH75 e OSH198 – produtos obtidos pela hidroxilação do OS com o HCOOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>77</sup>

Foram pesados 70 g (0,37 mol de ligações duplas) de OS e misturados 43 mL (1,11 mol) de ácido fórmico. Peróxido de hidrogênio a 32% em massa (50,5 mL, 0,56 mol) foi adicionado lentamente à mistura, à temperatura ambiente, durante 30 minutos sob forte agitação mecânica. Quando terminada a adição, a mistura reacional foi aquecida na faixa de temperatura de 65 a 70 °C sob forte agitação durante diferentes tempos, dependendo do valor de hidroxila desejado. Depois de transcorrido o tempo de reação, a mistura foi tratada com uma solução de bissulfito de sódio a 10% em massa para reduzir o peróxido restante. Em seguida, foi adicionado éter etílico a essa mistura para separar a fase orgânica. A fase orgânica foi tratada com uma solução de carbonato de sódio a 10%, para neutralizar o ácido, e em seguida com uma solução de cloreto de sódio saturado. A fase etérea foi seca com sulfato de sódio e o solvente foi removido sob pressão reduzida.

#### 3.3.2 OSHG – pela reação do OSE com etilenoglicol na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Num balão de três bocas foram colocados 20 g de OSE (0,086 mol de epóxido) e foi adicionada uma solução contendo 14,4 mL (0,26 mol correspondente ao número de mol de epóxido) de etilenoglicol e 0,05 mL (0,086 mol correspondente ao número de mol de epóxido) de ácido sulfúrico concentrado. A mistura reacional foi aquecida à temperatura de 80°C sob agitação mecânica por 24 h. O produto foi tratado conforme o procedimento descrito no item 2.2.1. Obteve-se um óleo de soja hidroxilado com o valor de OH igual a 188 mg de KOH/g de óleo.

### 3.3.3 OSHmeso – pela reação do OSE com *meso*-eritritol na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Num balão de três bocas foram colocados 15 g de OSE (0,064 mol de epóxido) e adicionou-se uma mistura de 7,86 g (0,064 mol correspondente ao número de mol de epóxido) de *meso*-eritritol dissolvidos em 30 mL de água desionizada e 0,70 mL (0,13 mol correspondente ao número de mol de epóxido) de ácido sulfúrico concentrado. A mistura reacional foi aquecida à temperatura de 80°C com agitação mecânica por 24 h. O produto foi tratado conforme o procedimento descrito no item 2.2.1. Obteve-se um óleo de soja hidroxilado com o valor de OH igual a 169 mg de KOH/g de óleo.

## 3.4 SÍNTESES DOS FILMES HÍBRIDOS

Os filmes híbridos foram preparados através do processo sol-gel, combinando os precursores orgânicos OSH75 e OSH198, OSHG, OSHmeso, ou ainda OSE na presença de uma solução aquosa de ácido clorídrico (concentração de 12 mol/L), de ácido fórmico (concentração de 21,57 mol/L) ou de BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> (com 48% de BF<sub>3</sub>) diluído com TEOS. As proporções em massa estudadas de precursor orgânico para o TEOS foram 90:10, 80:20, 70:30 e 60:40. Também foi preparado um filme funcionalizado de OSE com APTES na presença de catalisador de Sn e depois misturando com TEOS.

### 3.4.1 Preparação do filme híbrido com OSH75/TEOS

A 4,5 g de OSH75 foram adicionados 4,5 mL de etanol absoluto e 0,18 mL (9,7 mmol) de água desionizada, correspondendo a uma razão molar de H<sub>2</sub>O:TEOS igual a 4:1. O pH da mistura foi levado a 2,1 com ácido fórmico. Então foi adicionado gota a gota 0,54 mL (2,42 mmol) de TEOS, correspondendo a uma proporção em massa de OSH75:TEOS de 90:10. A mistura foi submetida à agitação mecânica à temperatura ambiente, durante 1 h e 30 min. Em seguida, foi realizada a pré-cura transferindo-se 6 g da mistura para uma placa de Petri de Teflon®, que foi deixada parcialmente coberta,



por 72 h à temperatura ambiente. Após esse tempo, o filme foi curado utilizando a seguinte rampa de aquecimento: 2 h entre 35-40°C, 2 h entre 60-65°C e 105 h entre 160-170°C.

### 3.4.2 Preparação do filme híbrido com OSH198/TEOS

A 4,5 g de OSH198 foram adicionados 4,5 mL de etanol absoluto e 0,18 mL (9,7 mmol) de água desionizada, correspondendo a uma razão molar de H<sub>2</sub>O:TEOS igual a 4:1. O pH da mistura foi levado a 2,1 com ácido fórmico. Então foi adicionado gota a gota 0,54 mL (2,42 mmol) de TEOS, correspondendo a uma proporção em massa de OSH198:TEOS de 90:10. A mistura foi tratada conforme o procedimento descrito no item 2.3.1, sendo que o filme foi curado utilizando a seguinte rampa de aquecimento: 2 h entre 35-40°C, 2 h entre 60-65°C e 105 h entre 160-170°C. Para outra proporção do filme híbrido OSH198 utilizou-se a proporção em massa de OSH198:TEOS de 60:40, a razão molar de H<sub>2</sub>O:TEOS foi mantida igual a 4:1, e as demais condições foram idênticas.

### 3.4.3 Preparação do filme híbrido com OSHG/TEOS

A 4,5 g de OSHG com o valor de OH igual a 188 mg de KOH/g de óleo foram adicionados 4,5 mL de etanol absoluto e 0,18 mL (9,7 mmol) de água desionizada, correspondendo a uma razão molar de H<sub>2</sub>O:TEOS igual a 4:1. O pH da mistura foi levado a 2,1 com ácido fórmico. Então foi adicionado, gota a gota, 0,54 mL (2,42 mmol) de TEOS, correspondendo a uma proporção em massa de OSHG:TEOS de 90:10. A mistura foi tratada conforme o procedimento descrito no item 2.3.1, sendo que o filme foi curado utilizando a seguinte rampa de aquecimento: 2 h entre 35-40°C, 2 h entre 60-65°C e 105 h entre 160-170°C.

#### 3.4.4 Preparação do filme híbrido com OSHmeso/TEOS

A 3,0 g de OSHmeso com valor de OH igual a 169 mg de KOH/g de óleo foram adicionados 3,0 mL de etanol absoluto e 0,12 mL (6,5 mmol) de água desionizada, correspondendo a uma proporção molar de H<sub>2</sub>O:TEOS igual a 4:1. O pH da mistura foi levado a 2,1 com ácido fórmico concentrado através de um medidor de pH. Então foi adicionado, gota a gota, 0,36 mL (1,61 mmol) de TEOS, correspondendo a uma proporção em massa de OSHmeso:TEOS de 90:10. A mistura foi tratada conforme o procedimento descrito no item 2.3.1, sendo que o filme foi curado utilizando a seguinte rampa de aquecimento: 2 h entre 35-40°C, 2 h entre 60-65°C e 105 h entre 160-170°C.

#### 3.4.5 Preparação do filme híbrido OSE/TEOS

A 9 g de OSE foram adicionados 1,07 ml de TEOS, correspondendo a uma razão em massa de OSE:TEOS igual a 90:10, mais 0,173 ml de uma solução aquosa de ácido clorídrico de pH 1,5 e mais 1,1 ml de etanol absoluto, correspondendo a uma proporção molar de H<sub>2</sub>O:TEOS:etanol igual a 2:1:5. A mistura foi colocada sob agitação mecânica por 3 h, à temperatura ambiente. Em seguida, em torno de 6 g da mistura foram transferidas para uma placa de Petri de Teflon® e colocadas na estufa a uma temperatura de 160°C durante 48 h. Para a preparação de outros filmes híbridos OSE/TEOS utilizaram-se, respectivamente, as seguintes proporções em massa de OSE:TEOS, 70:30 e 60:40. Em todos os casos a razão molar H<sub>2</sub>O:TEOS:etanol foi mantida igual a 2:1:5.

#### 3.4.6 Preparação do filme híbrido com OSEBF<sub>3</sub>/TEOS

A 4,5 g (12,9 mmol de epóxido) de OSE foram adicionados 2,5 mL de etanol absoluto. A seguir foram adicionadas lentamente a solução de 4 gotas de BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> diluído em 2,0 mL de etanol absoluto. Essa mistura foi agitada por 30 min e em seguida

foram adicionados 0,18 mL (9,7 mmol) de água desionizada, correspondendo a uma proporção molar de H<sub>2</sub>O:TEOS igual a 4:1. Como a solução apresentava pH=2, adicionou-se em seguida 0,54 ml (2,42 mmol) de TEOS. A mistura foi tratada conforme o procedimento descrito no item 2.3.1, sendo que o filme foi curado utilizando a seguinte rampa de aquecimento: 2 h entre 30-45°C, 2 h entre 60-65°C e 105 h entre 160-170°C.

### 3.4.7 Preparação do filme híbrido com OSEAPTES/TEOS

Pesaram-se 4,5 g (0,019 mol de grupos epóxidos) de OSE e adicionaram-se, gota a gota, 1,13 mL (0,005 mol correspondente ao número de mol de grupos epóxidos) de 3-aminopropiltrióxissilano (APTES) A mistura foi aquecida a 80°C sob agitação magnética e atmosfera de argônio durante 8 h. Após esfriar até a temperatura ambiente, foram adicionados, gota a gota, 0,53 mL (0,0024 mol, o que corresponde a 10% em relação a massa de óleo) de TEOS sob agitação magnética. A mistura foi deixada agitando em atmosfera de argônio por 1h. Logo em seguida adicionou-se lentamente 0,13 mL de dibutil laurato de estanho (C<sub>32</sub>H<sub>64</sub>O<sub>4</sub>Sn), deixando a mistura sob agitação magnética e atmosfera de argônio durante 30 min. Depois de transcorrido esse tempo adicionaram-se 0,04 mL (0,0024 mol, correspondendo 1:1 em massa de água:TEOS) de água desionizada. A mistura foi submetida à agitação magnética por 15 min. Depois a mistura foi transferida para uma placa de Petri de Teflon® e deixada sob repouso (pré-cura) à temperatura ambiente por 72 h e depois submetida a uma cura térmica com a seguinte rampa de aquecimento: 2 h entre 30-45°C, 2 h entre 60-65°C e 44 h entre 160-170°C.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS**

### **4.2 OTIMIZAÇÃO DA OBTENÇÃO DE FILMES HÍBRIDOS**

### **4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES ORGÂNICOS**

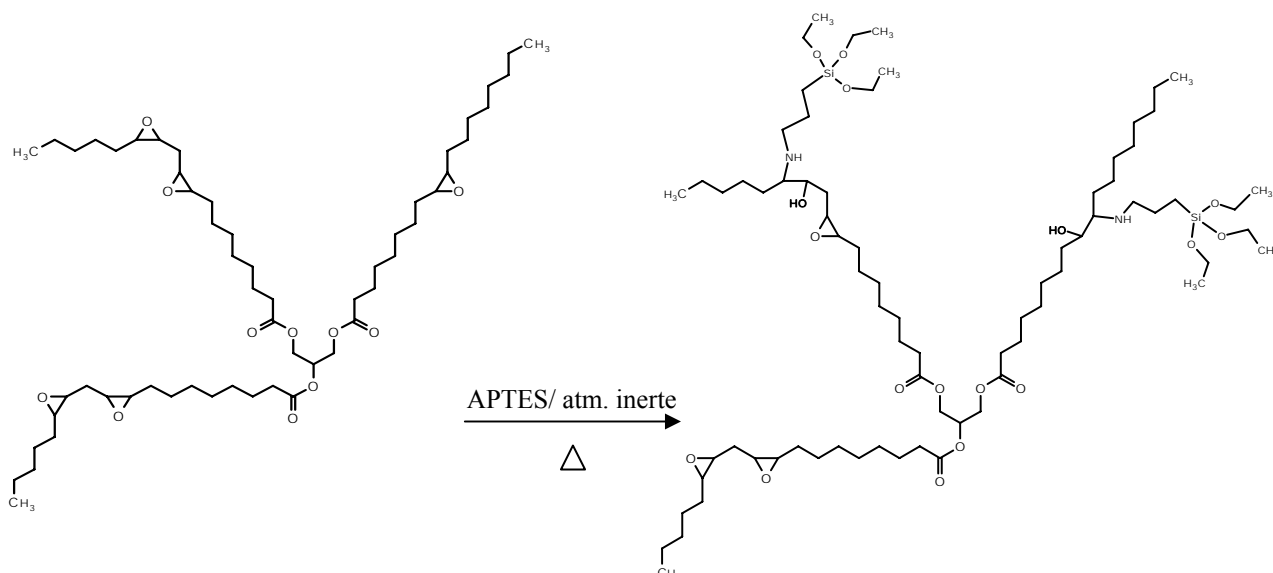
### **4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES HÍBRIDOS A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA FUNCIONALIZADO**

#### 4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os óleos de soja funcionalizados foram utilizados na preparação dos filmes híbridos para promover uma maior interação com os precursores inorgânicos.

A primeira proposta para facilitar essa interação foi promover a abertura do anel epóxido do óleo de soja epoxidado com o mesmo ácido utilizado no ajuste de pH durante a preparação do filme híbrido. A formação de grupos OH através da abertura do anel seria a ponte para haver a interação com tetraetoxissilano (TEOS) hidrolisado. Outra maneira foi utilizar um óleo já hidroxilado para facilitar a interação com o TEOS hidrolisado. Na reação de hidroxilação se pode propor a utilização de poliálcoois na abertura do anel epóxido do óleo para aumentar a interação química entre o precursor orgânico e inorgânico pela introdução de um número maior de grupos OH e a presença de grupos OH primários e secundários. Além disso, os grupos OH terminais poderiam contribuir para a reticulação, assumindo que a interação entre o precursor orgânico e o TEOS hidrolisado seja feita via a condensação dos grupos OH, como sugerem Frings e colaboradores.<sup>105</sup>

Outra proposta foi a reação do óleo de soja epoxidado com o 3-aminopropiltriétoxissilano através a abertura do anel epóxido pelo grupo amina, sugerindo a formação da ligação química —HC—NH—, como mostra a Figura 22.



**Figura 22:** Reação do óleo de soja epoxidado com 3-aminopropiltriétoxissilano.

Essa reação gera um precursor orgânico com grupos etoxissilanos já ligados ao triglicerídeo que disponibilizam mais sítios para sofrer reações de hidrólise, e assim reagir com o TEOS hidrolisado via reação de condensação. Logo, a reação do óleo de soja epoxidado com APTES sugere uma maior incorporação do precursor inorgânico, pois disponibiliza sítios hidrolisáveis na estrutura molecular do óleo.

A principal diferença entre os materiais preparados com os óleos de soja hidroxilados e os preparados com o óleo de soja contendo os grupos etoxissilanos ligados ao triglicerídeo é que no primeiro grupo serão formados híbridos da classe I (de Sanchez),<sup>86</sup> com as interações entre as fases orgânica e inorgânica realizando-se por ligações de hidrogênio ou pelo grupo Si-O-R hidrolisável, enquanto que no segundo grupo serão formados híbridos da classe II, com ligações covalentes inertes à hidrólise entre os componentes orgânicos e inorgânicos.

## 4.2 OTIMIZAÇÃO DA OBTENÇÃO DE FILMES HÍBRIDOS

Inicialmente foi feita a otimização das condições reacionais no preparo dos filmes híbridos com o objetivo de incorporar a quantidade desejada do componente inorgânico no precursor orgânico.

Primeiramente, foram preparados filmes através da combinação do óleo de soja epoxidado com TEOS na presença de uma solução aquosa de ácido clorídrico com pH igual a 1,5, condições que são normalmente utilizadas na preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.<sup>39</sup> O valor de pH entre 1,5 e 2,0 foi escolhido pois neste intervalo além de ocorrer o aumento da velocidade de hidrólise há a redução da velocidade de condensação do precursor inorgânico e da formação de oligômeros,<sup>11</sup> poderia também ocorrer a abertura do anel epóxido do óleo de soja epoxidado (OSE). A Tabela VI mostra os resultados das análises termogravimétricas dos filmes híbridos preparados a partir de óleo de soja epoxidado (OSE) e hidroxilado (OSH198) com TEOS, na presença de uma solução de HCl de pH igual a 1,5.

**Tabela VI:** Resultados da análise termogravimétrica (TGA) dos filmes híbridos OSE/TEOS e OSH198/TEOS.

FILME HÍBRIDO	% de TEOS adicionado	% de TEOS no filme <sup>a)</sup>
OSE/TEOS	30	6
OSE/TEOS	40	9
OSH198/TEOS	40	17

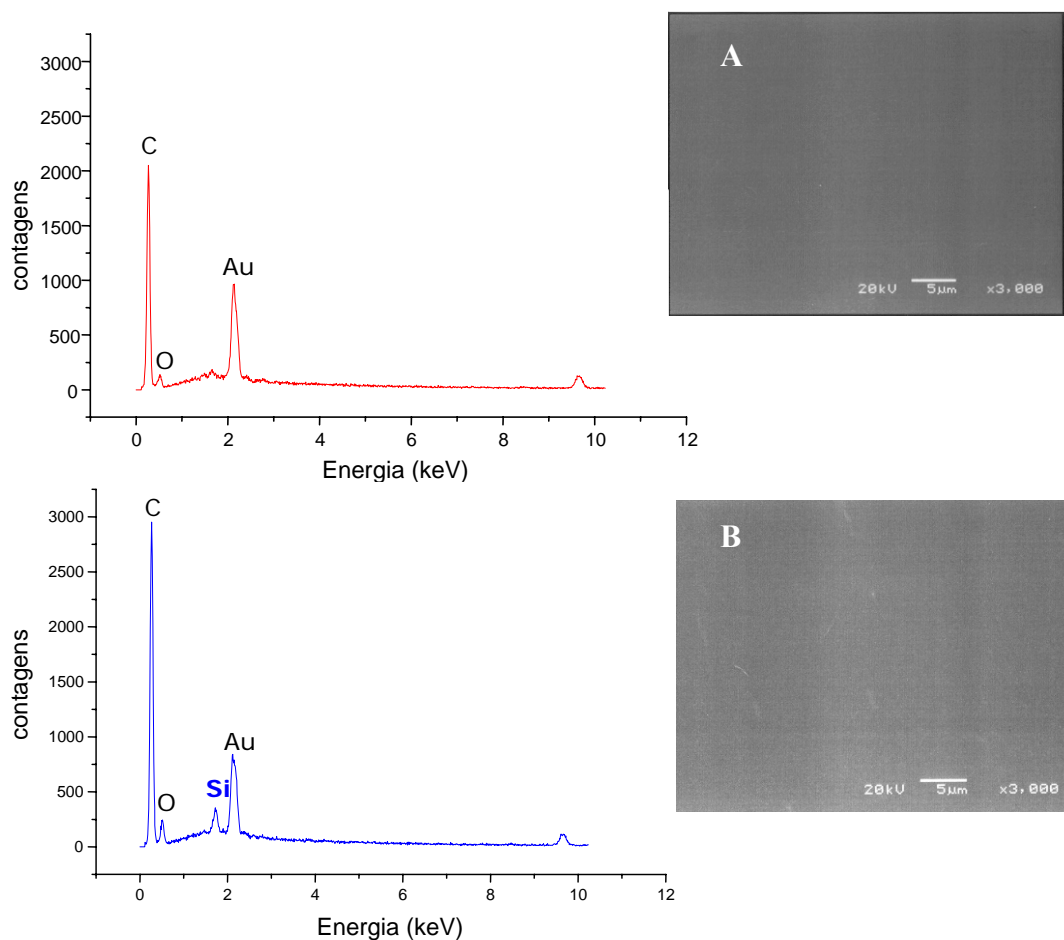
<sup>a)</sup> Percentagem em massa de Si incorporado expressa em TEOS, supondo que o resíduo é constituído de SiO<sub>2</sub>.

Os resultados dos primeiros filmes (Tabela VI) mostraram que foi incorporada uma quantidade de precursor inorgânico bem inferior à quantidade de TEOS colocada. Tal fato foi relacionado com a ineficiência da solução de HCl na abertura do anel oxirânico do óleo de soja epoxidado, bem como na formação preferencial de uma rede inorgânica de sílica frente o precursor orgânico não funcionalizado. Utilizando-se um óleo previamente hidroxilado (OSH198) observou-se um aumento significativo na incorporação do precursor inorgânico, embora ainda inferior ao esperado.

Esse resultado evidenciou que seria necessário um estudo mais minucioso sobre a abertura do anel epóxido do OSE, utilizando outras soluções ácidas na preparação do filme híbrido.

Além da análise de TGA investigou-se a morfologia dos filmes por microscopia eletrônica de varredura e o tipo de interações existentes por espectroscopia de infravermelho dos filmes híbridos obtidos com óleo de soja epoxidado e TEOS na presença de uma solução de HCl com pH igual a 1,5, na proporção em massa de 70:30 de OSE:TEOS.

A Figura 23 mostra as imagens de MEV e os espectros de EDS do filme obtido com OSE apenas e do filme híbrido OSE:TEOS 70:30.

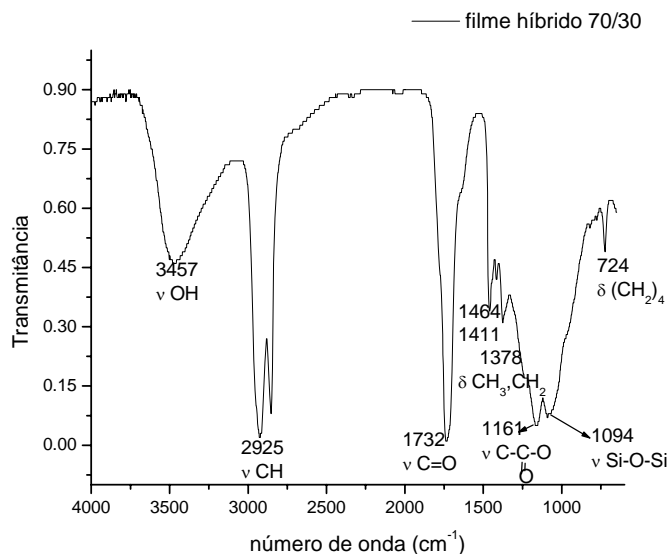


**Figura 23:** Imagens de MEV e espectros de EDS do filme de OSE (A) e do filme híbrido OSE:TEOS 70:30 (B).

Na Figura 23 observou-se na imagem de MEV que o filme híbrido OSE:TEOS é microscopicamente homogêneo e que o espectro de EDS no ponto selecionado apresenta um pico de Si, indicando que houve a incorporação deste elemento, embora em pequena concentração. Os percentuais em massa de carbono e de oxigênio obtido por EDS do filme de OSE foram 80,7 e 19,3 (respectivamente). Para o filme híbrido OSE/TEOS os percentuais em massa de silício, de carbono e de oxigênio obtido por EDS foram 1,9, 77,7 e 20,4 (respectivamente).

Na Figura 24 é apresentado o espectro de infravermelho do filme híbrido OSE:TEOS 70:30.





**Figura 24:** Espectro de infravermelho (ATR) do filme híbrido OSE:TEOS 70:30.

Neste espectro observa-se a presença de uma banda de estiramento de OH em  $3457\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída aos grupos hidroxila residuais do TEOS hidrolisado, àqueles resultantes da abertura do anel epóxico do OSE e/ou à presença de água. Já a banda de estiramento assimétrico Si–O–Si aparece em  $1094\text{ cm}^{-1}$  e refere-se ao produto da condensação do precursor inorgânico (TEOS)<sup>119</sup>. Observam-se também em  $2925$  e  $2872\text{ cm}^{-1}$  as bandas referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico do CH e do CH<sub>2</sub>, em  $1732\text{ cm}^{-1}$  aquela correspondente ao estiramento da carbonila, em  $1464\text{ cm}^{-1}$  a banda de deformação angular simétrica no plano do grupo CH<sub>2</sub>, em  $1411\text{ cm}^{-1}$  a banda de deformação angular no plano do grupo C–O–H, em  $1378\text{ cm}^{-1}$  a banda de deformação angular dos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, em  $1161\text{ cm}^{-1}$  a banda de estiramento do grupo C–C(=O)–O e em  $724\text{ cm}^{-1}$  a banda de deformação angular assimétrico no plano do grupo CH<sub>2</sub>.<sup>119,120</sup>

Não se pode observar a banda (Si–O–C) que aparece em  $960\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ <sup>119</sup>, devido à superposição de diversas bandas na região de  $1500$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ .

Os resultados obtidos por TGA e os do IV(ATR) do filme híbrido OSE:TEOS mostraram que houve a incorporação do precursor inorgânico, mas em quantidade inferior à desejada.

Realizou-se então, a variação de alguns parâmetros na tentativa de otimizar o processo de obtenção de filmes híbridos. Os parâmetros estudados foram: a ordem de adição dos reagentes, a proporção de etanol, a percentagem de abertura do anel epóxido do OSE, o tempo de pré-cura, a rampa de aquecimento no processo de cura e a variação da quantidade de precursor inorgânico em relação ao precursor orgânico.

O primeiro parâmetro alterado foi à seqüência de adição dos reagentes no intuito de possibilitar uma melhor interação entre o precursor orgânico e inorgânico. No início os filmes híbridos eram preparados da seguinte maneira: adição do TEOS ao óleo, seguida da adição da solução de HCl de pH 1,5 e finalmente etanol. A nova alternativa foi preparar uma solução de óleo em etanol para diminuir a viscosidade do óleo e permitir uma melhor interação entre o óleo e o TEOS, seguida do acerto do pH do meio em 2, da adição de água e finalizando com a adição de solução de TEOS gota a gota.

O segundo parâmetro estudado foi a quantidade de etanol utilizada na preparação da mistura. Estudaram-se as seguintes proporções molares 2:1, 4:1, 5:1, 8:1 e 10:1 de etanol:OSE para filmes OSE:TEOS de 80:20 em massa. A melhor proporção de etanol foi determinada através da visualização macroscópica da homogeneidade dos filmes híbridos resultantes. Observou-se que os filmes híbridos que apresentavam uma menor heterogeneidade foram aqueles com as proporções molares de 2:1 e 4:1 de etanol:OSE, tendo sido escolhida a proporção de 4:1 pois esta apresentava uma menor viscosidade e uma velocidade de gelatinização mais lenta, devido ao efeito de diluição pelo álcool.<sup>7</sup>

O terceiro parâmetro estudado foi a natureza da solução ácida a ser utilizada na preparação dos filmes híbridos de modo a promover a abertura de uma percentagem maior de anel epóxido. Inicialmente foi empregada a solução de HCl em pH 1,5, que é muito utilizada na preparação de materiais híbridos em geral. Para verificar se essa solução ácida era adequada para abertura do anel epóxido propôs-se o monitoramento por RMN de <sup>1</sup>H do grau de epoxidação residual do OSE com HCl (pH=1,5). O mesmo foi feito com outras soluções ácidas: ácido fórmico (concentrado), mistura metanol:ácido sulfúrico (concentrado), correspondendo à razão molar de 4:1, e uma solução BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>. A Tabela VII apresenta os resultados destes testes.

**Tabela VII:** Estudo comparativo da abertura do anel epóxico do óleo de soja epoxidado (grau de epoxidação de 82%) com diferentes soluções ácidas por RMN de  $^1\text{H}$ .

SISTEMA ÁCIDO	TEMPO DE REAÇÃO (h)	GRAU DE ABERTURA DO ANEL EPÓXIDO (%) <sup>a)</sup>
Solução aquosa de HCl de pH=1,5	4	0
HCOOH (conc.)	4	15
Metanol/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (conc.)	4	12
BF <sub>3</sub> OEt <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	0,5	87

<sup>a)</sup> Os experimentos foram realizados no tubo de RMN, exceto aquele com BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> no qual foram coletadas alíquotas do meio reacional para a análise por RMN  $^1\text{H}$ ;

<sup>b)</sup> Solução preparada pela diluição de 4 gotas de BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> (48% de BF<sub>3</sub>) em 2 ml de etanol.

Os resultados apresentados mostram claramente que o sistema mais eficiente foi aquele onde se utilizou a solução de BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>, ou seja, num tempo menor o grau de epoxidação residual foi menor, isto é, 87% dos grupos epóxidos originais foram abertos.

O outro sistema que apresentou um desempenho razoável foi aquele com ácido fórmico concentrado, onde 15% dos grupos epóxidos originais foram abertos, atingindo-se um grau de epoxidação residual igual a 70% após 4 h de reação.

Esse estudo mostrou que a solução de HCl de pH 1,5 utilizada anteriormente não era eficiente para abrir o anel epóxico. Sendo assim, passou-se a utilizar o ácido fórmico (concentrado) ou a solução de BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> na preparação da mistura precursora.

O quarto parâmetro estudado foi o tempo de pré-cura da mistura precursora, pois a pouca incorporação do precursor inorgânico poderia estar relacionada com a perda do TEOS durante o processo de cura pelo fato da velocidade de condensação do TEOS ser baixa em pH igual a 2. No início deste trabalho utilizava-se o tempo de pré-cura de 24 h e observou-se que ocorria uma baixa incorporação de precursor inorgânico, como mostra a Tabela VIII. Portanto, decidiu-se realizar uma pré-cura, ou seja, usar um tempo de repouso maior (de 72 h ou de 144 h) entre o preparo da mistura e o processo de cura.

A Tabela VIII mostra o resultado deste estudo dos filmes híbridos OSEBF<sub>3</sub>:TEOS 90:10 em massa.

**Tabela VIII:** Incorporação do precursor inorgânico em função do tempo de pré-cura, dos filmes híbridos<sup>a)</sup>.

Tempo de pré-cura (h)	% de TEOS incorporado no filme <sup>b)</sup>
24	2 <sup>c)</sup>
72	11
144	10

<sup>a)</sup> A proporção em massa de OSE:TEOS foi de 90:10;

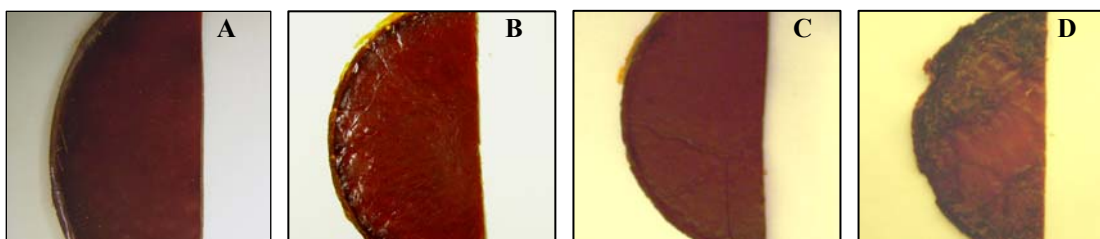
<sup>b)</sup> Percentagem em massa de resíduo no filme que expressa os equivalentes de TEOS efetivamente incorporados, supondo que todo o resíduo seja constituído de SiO<sub>2</sub> determinada por gravimetria clássica.

<sup>c)</sup> Percentagem em massa de resíduo no filme que expressa os equivalentes de TEOS efetivamente incorporados, supondo que todo o resíduo seja constituído de SiO<sub>2</sub> determinada por TGA.

A partir deste estudo foi estipulado o tempo de 72 h para a pré-cura, já que em tempo maior (144 h) não se observou mudança na homogeneidade macroscópica do filme e na quantidade de precursor inorgânico incorporado ao filme híbrido.

O quinto parâmetro estudado foi a determinação da melhor rampa de aquecimento para o processo de cura na preparação do filme híbrido. No início usava-se a rampa de aquecimento própria da estufa, ou seja, colocava-se a mistura precursora na estufa à temperatura ambiente, aquecia-se até atingir a temperatura de 160°C e mantinha-se essa temperatura por 48 h. Considerando que este procedimento poderia também influenciar na quantidade de precursor inorgânico incorporado, tendo em vista que um aquecimento rápido poderia levar à perda de TEOS por evaporação, realizou-se um estudo da variação das condições de aquecimento durante o processo de cura. A melhor condição de aquecimento no processo de cura foi de 35 ± 5°C por 2 h, seguido de 60 ± 10°C por 2 h e finalmente 160 ± 5°C por 105 h, a qual foi definida como sendo a rampa de aquecimento padrão no preparo dos filmes.

O último parâmetro estudado foi à variação da quantidade de precursor inorgânico em relação ao precursor orgânico. As proporções em massa de OSE:TEOS estudadas foram 90:10, 85:15, 80:20, 75:25 e 70:30 para os filmes preparados com  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ . Verificou-se que os filmes híbridos com proporção em massa de TEOS acima de 10%, também, tiveram total incorporação do precursor inorgânico, mas apresentaram-se macroscopicamente heterogêneos (Figura 26) e muito quebradiços. Sendo assim, utilizou-se a proporção em massa de OSE:TEOS de 90:10, que foi a proporção mássica em que se obteve filmes híbridos macroscopicamente homogêneos (Figura 25).



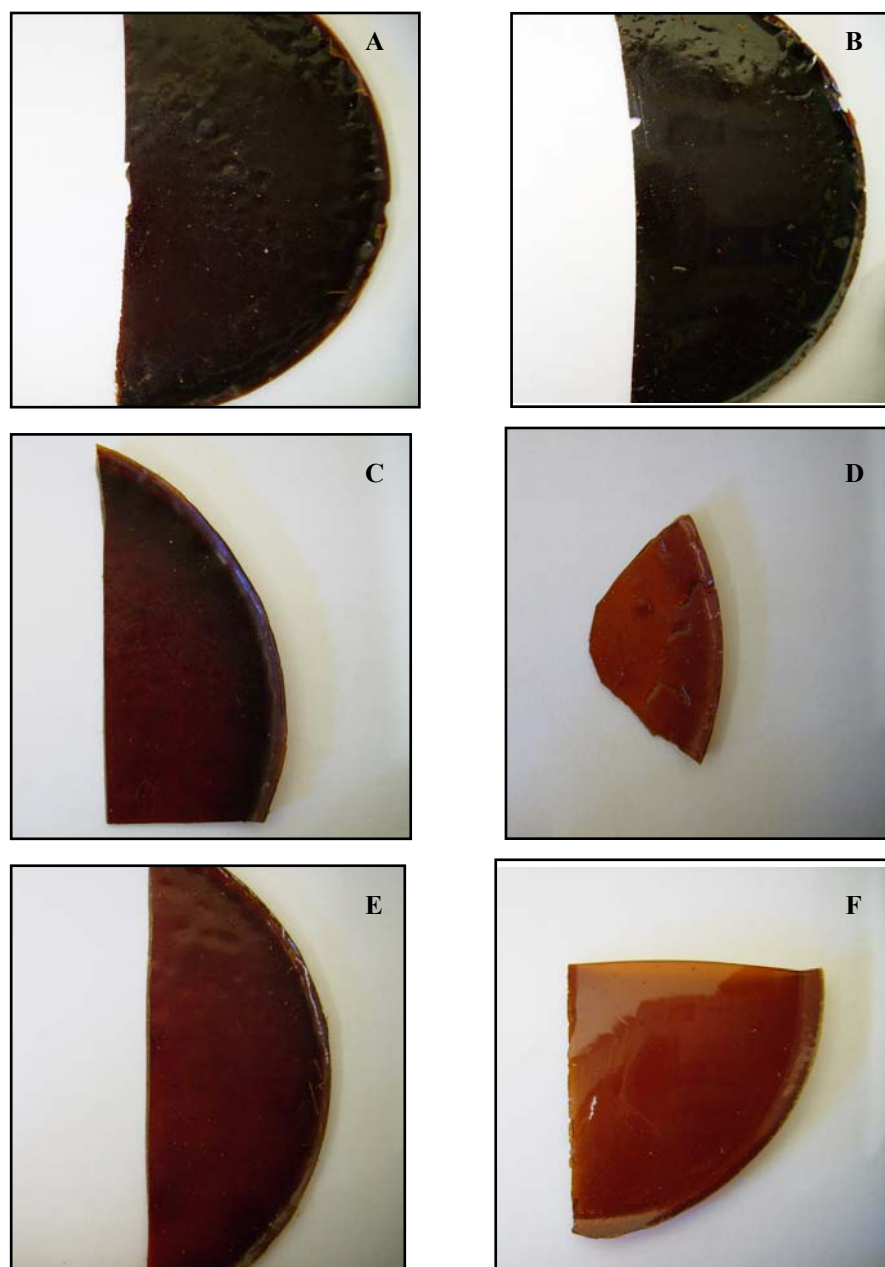
**Figura 25:** Imagens dos filmes híbridos nas proporções em massa de OSE:TEOS; (A) 90:10, (B) 85:15, (C) 80:20, (D) 75:25, (E) 70:30.

Em resumo, a estratégia escolhida para a obtenção de filmes híbridos foi a seguinte:

- os reagentes foram colocados na seguinte ordem: precursor orgânico, etanol, ácido fórmico, água e precursor inorgânico, com exceção do filme híbrido OSEAPTES/TEOS que foi sintetizado de forma diferente, conforme descrito no item 2.3.6;
- a proporção molar de etanol:precursor orgânico foi de 4:1, com exceção do filme híbrido OSEAPTES/TEOS que foi preparado sem solvente;

- o ácido utilizado foi ácido fórmico (concentrado) ou a solução de  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  na preparação da mistura precursora.
- a pré-cura utilizada foi de 72 h para todos os filmes híbridos;
- a rampa de aquecimento do processo de cura foi de  $35 \pm 5^\circ\text{C}$  por 2 h,  $60 \pm 10^\circ\text{C}$  por 2 h e  $160 \pm 5^\circ\text{C}$  por 105 h, com exceção do filme híbrido OSEAPTES/TEOS;
- a proporção em massa de precursor orgânico e precursor inorgânico foi de 90:10 (óleo:TEOS).

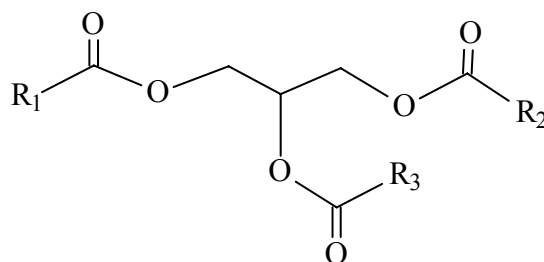
A Figura 26 mostra imagens dos filmes híbridos obtidos a partir da otimização na preparação dos sistemas OSH75/TEOS, OSH198/TEOS, OSHG/TEOS, OSHmeso/TEOS, OSEBF<sub>3</sub>/TEOS e OSEAPTES/TEOS, os quais estão descritos conforme os itens de 3.4.1 a 3.4.7.



**Figura 26:** Imagens dos filmes híbridos obtidos pelos sistemas: (A) OSH75:TEOS, (B) OSH198/TEOS, (C) OSHG/TEOS, (D) OSHmeso/TEOS, (E) OSEBF<sub>3</sub>/TEOS e (F) OSEAPTES/TEOS.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES ORGÂNICOS

Os óleos vegetais são constituídos principalmente de uma mistura de triglicerídeos, que por sua vez são formados por ácidos graxos saturados e insaturados com cadeias hidrocarbonadas de 12 a 20 átomos de carbono (os mais comuns) onde as suas proporções variam conforme o tipo de óleo vegetal. A distribuição desses ácidos graxos no triglicerídeo é variável, como mostra a Figura 27.



Onde,  $R_1 \neq R_2 \neq R_3$  ou  $R_1 = R_2 \neq R_3$  ou  $R_1 = R_2 = R_3$ , que se referem aos ácidos graxos.

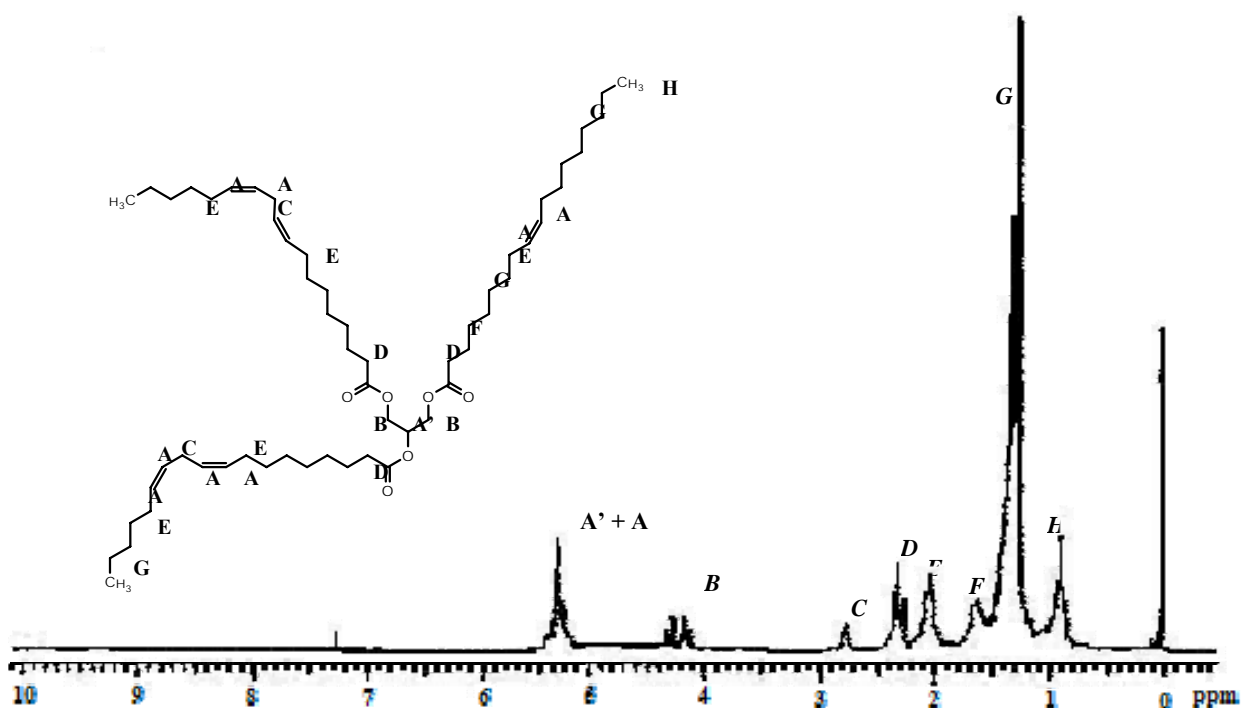
**Figura 27:** Estrutura molecular geral do triglicerídeo.

O óleo de soja é constituído em média por 17% de ácidos graxos saturados e 83% de ácidos graxos insaturados. Desse percentual de ácidos graxos insaturados 55% corresponde ao ácido linoleico (ácido carboxílico com 18 carbonos e 2 ligações duplas), 20% corresponde ao ácido oleico (ácido carboxílico com 18 carbonos e 1 ligação dupla) e 8% corresponde ao ácido linolênico (ácido carboxílico com 18 carbonos e 3 ligações duplas).



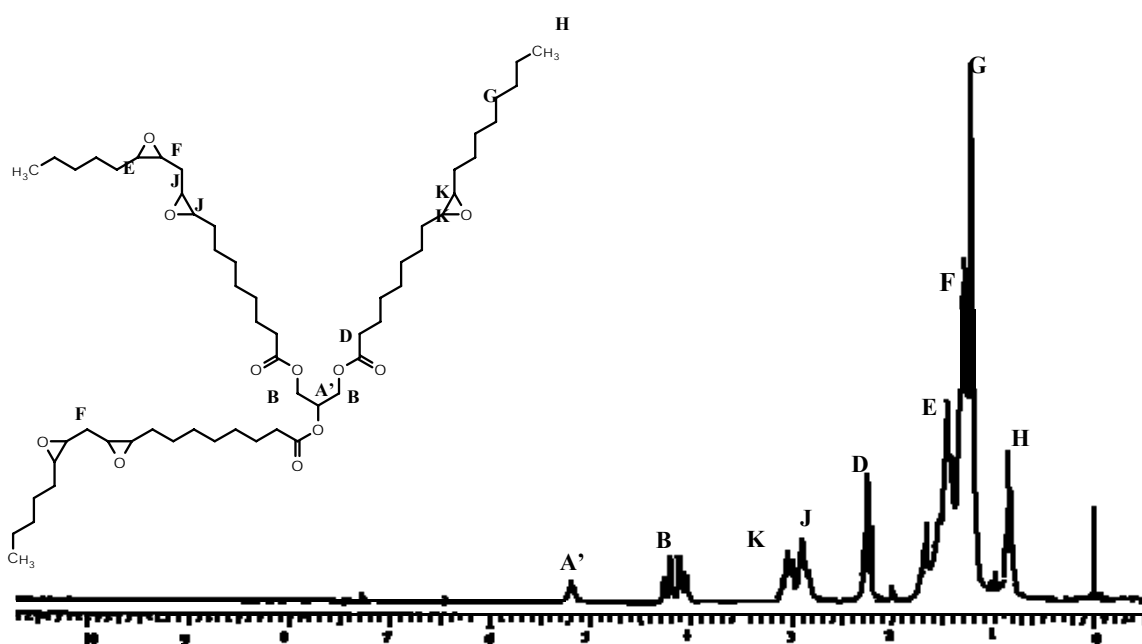
### 4.3.1 Caracterização do óleo de soja (OS) e do óleo de soja epoxidado (OSE) por RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

A Figura 28 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo de soja. Os picos na região de 5,4 a 5,2 ppm ( $\text{A}' + \text{A}$ ) correspondem aos hidrogênios olefínicos e ao hidrogênio interno do glicerol. Em 4,3 ppm ( $\text{B}$ ) estão os hidrogênios dos grupos metilênico do glicerol. Os picos  $\text{C}$ ,  $\text{D}$ ,  $\text{E}$ ,  $\text{F}$  e  $\text{G}$  correspondem aos hidrogênios dos grupos metilênicos da cadeia e os picos  $\text{H}$  correspondem aos hidrogênios dos grupos metila.



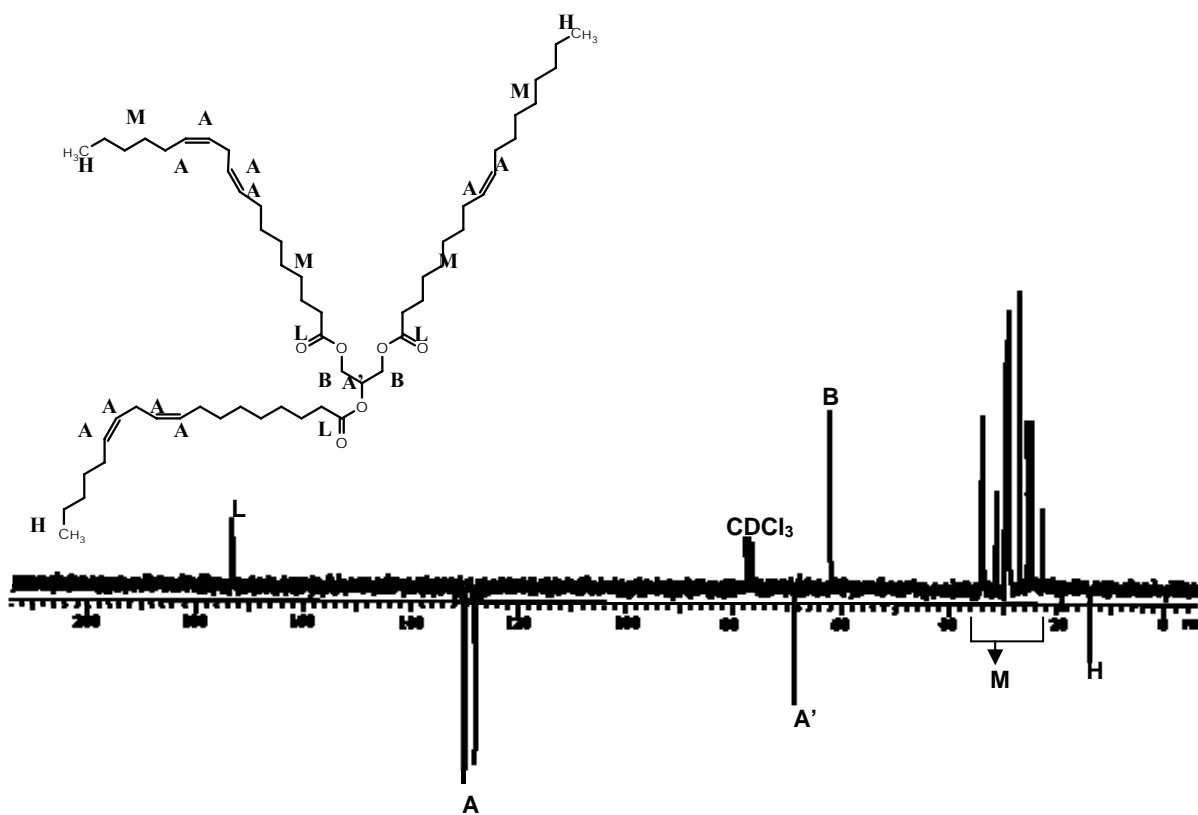
**Figura 28:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  e estrutura molecular do componente principal do óleo de soja.

Na análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do OSE utilizado neste trabalho (Figura 29) foi observado o aparecimento de dois sinais em 2,9 ppm e 3,1 ppm, região característica dos hidrogênios do anel oxirânico.<sup>50,121-123</sup> Estes sinais foram atribuídos aos hidrogênios de carbonos dos grupos epóxido isolados (**K**) e aos separados por um grupo metilênico (**J**). Ocorre, também, o deslocamento do sinal referente aos hidrogênios dos grupos metilênico (**E**) de 2,1 ppm para 1,8 ppm.



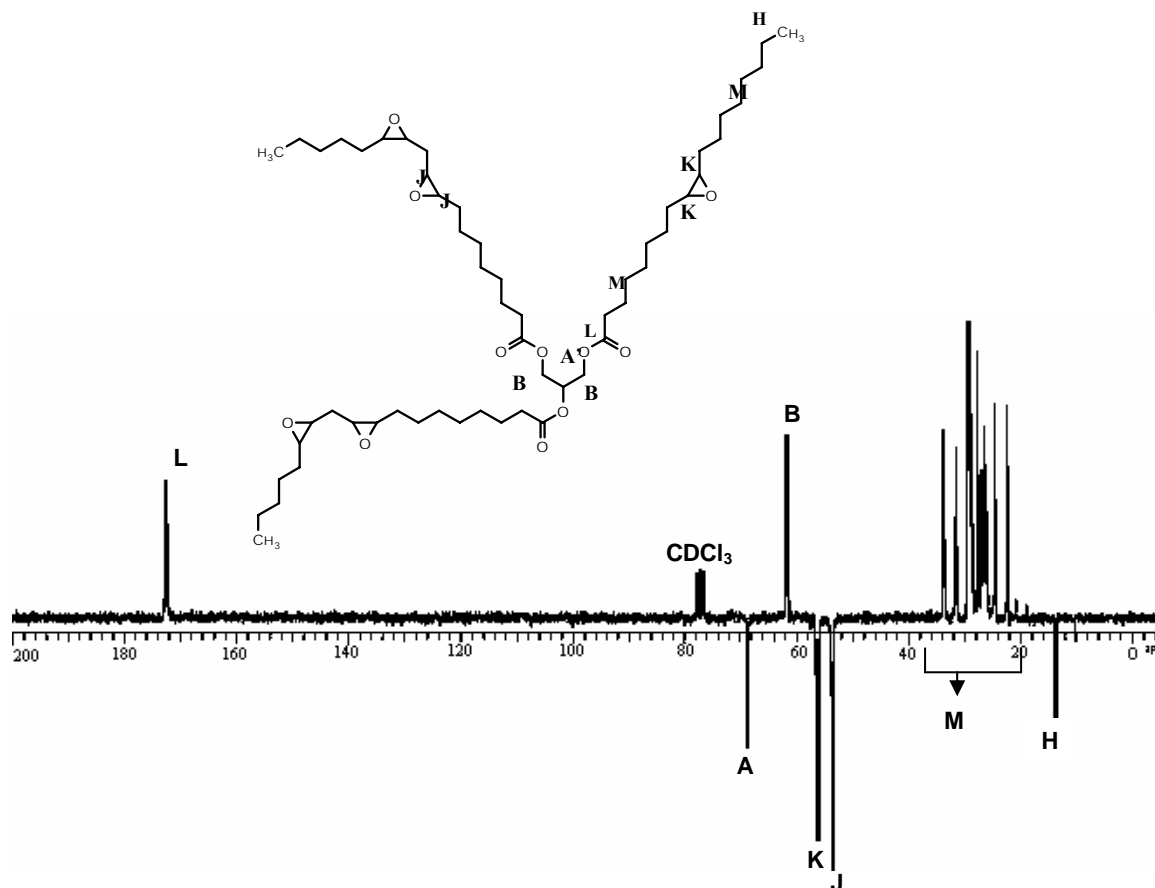
**Figura 29:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  e estrutura molecular do componente principal do óleo de soja epoxidado.

No espectro de  $^{13}\text{C}$  (APT) do OS (Figura 30) observam-se os sinais (**L**) na região de 172 ppm referentes ao carbono dos grupos da carbonila, os sinais (**A**) na região de 128 a 130 ppm, correspondentes aos carbonos dos grupos olefinicos<sup>123-127</sup> e os sinais em 62 e 68 ppm, correspondentes aos diferentes carbonos do glicerol (**A'** e **B**). Na região (**M**) de 22 a 34 ppm observam-se os sinais (**C, D, E, F e G**) correspondentes aos carbonos dos grupos metilênicos da cadeia do triglicerídeo e finalmente observa-se o sinal (**H**) em 14 ppm referente ao carbono dos grupos metila.



**Figura 30:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (APT) e estrutura molecular do componente principal do óleo de soja (OS).

No espectro de  $^{13}\text{C}$  (APT) do OSE (Figura 31) observam-se os sinais em 54 e 56 ppm referentes aos carbonos do anel oxirânico (**K** e **J**)<sup>50,121-123,128</sup> e os demais sinais referentes à molécula do triglicerídeo.

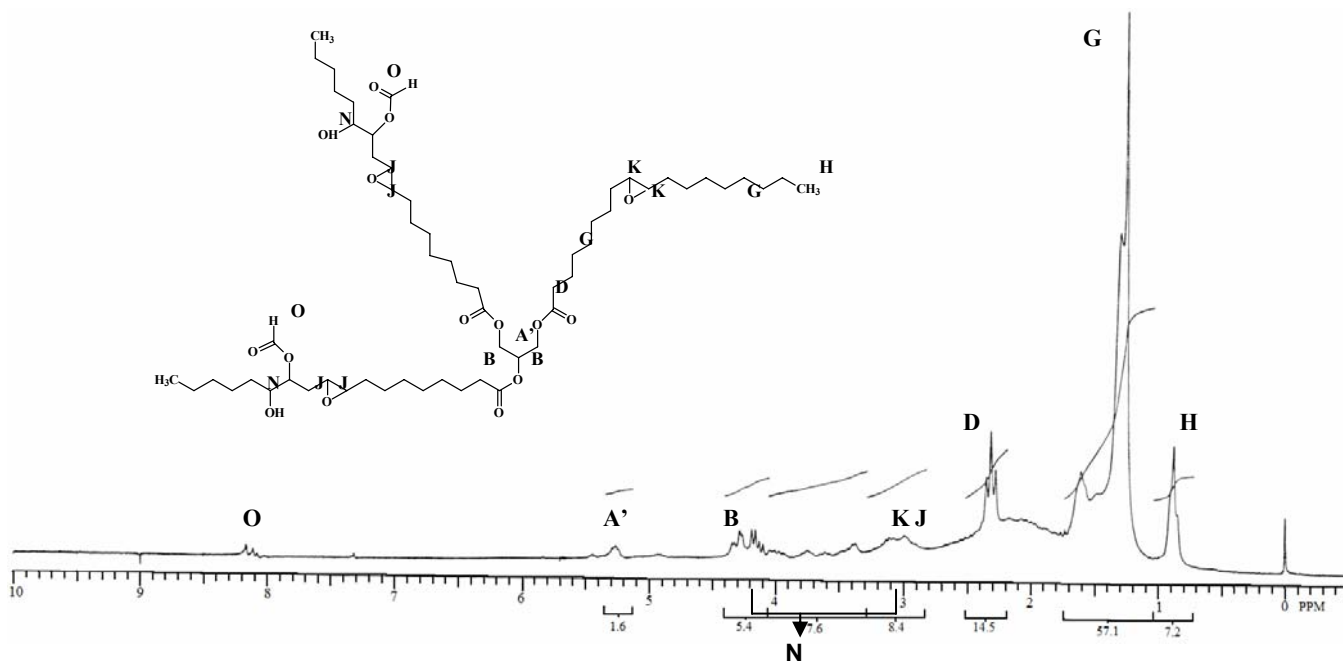


**Figura 31:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (APT) e estrutura molecular do componente principal do óleo de soja epoxidado (OSE).

### 4.3.2 Caracterização do óleo de soja parcialmente hidroxilado (OSH75) por RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

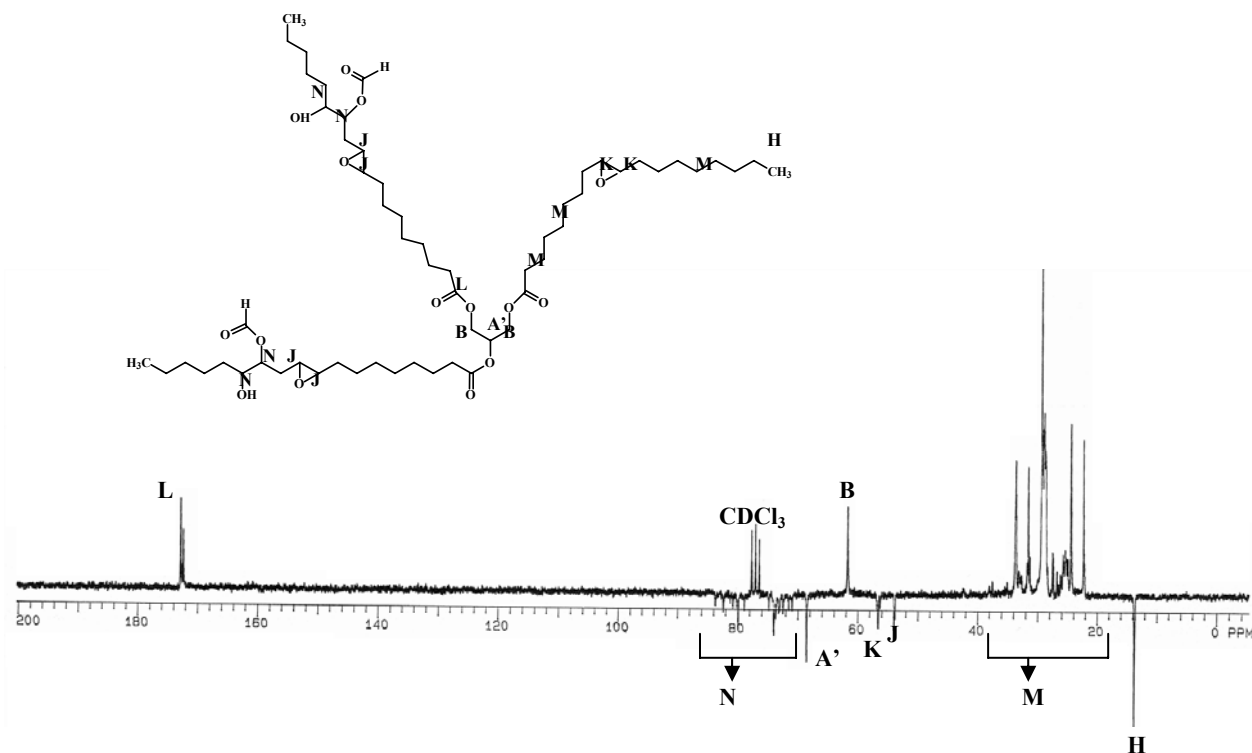
Na análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do (OSH75) utilizado neste trabalho (Figura 32) foi observada a presença residual dos sinais em 2,9 ppm e 3,1 ppm, região característica dos hidrogênios do anel oxirânico,<sup>50,121-123</sup> relativos aos hidrogênios (**K**) e (**J**), indicando a presença de grupos epóxidos remanescentes.

Observou-se também o aparecimento de vários picos na região (**N**) entre 3,0 a 4,5 ppm referentes aos hidrogênios dos carbonos ligados aos oxigênios dos grupos hidroxilas<sup>129</sup>, oriundos da reação de abertura do anel oxirânico. Os sinais na região (**O**) de 8,0 a 8,3 ppm correspondem ao hidrogênio do grupo formiato.



**Figura 32:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  e estrutura molecular do componente principal do óleo de soja parcialmente hidroxilado (OSH75).

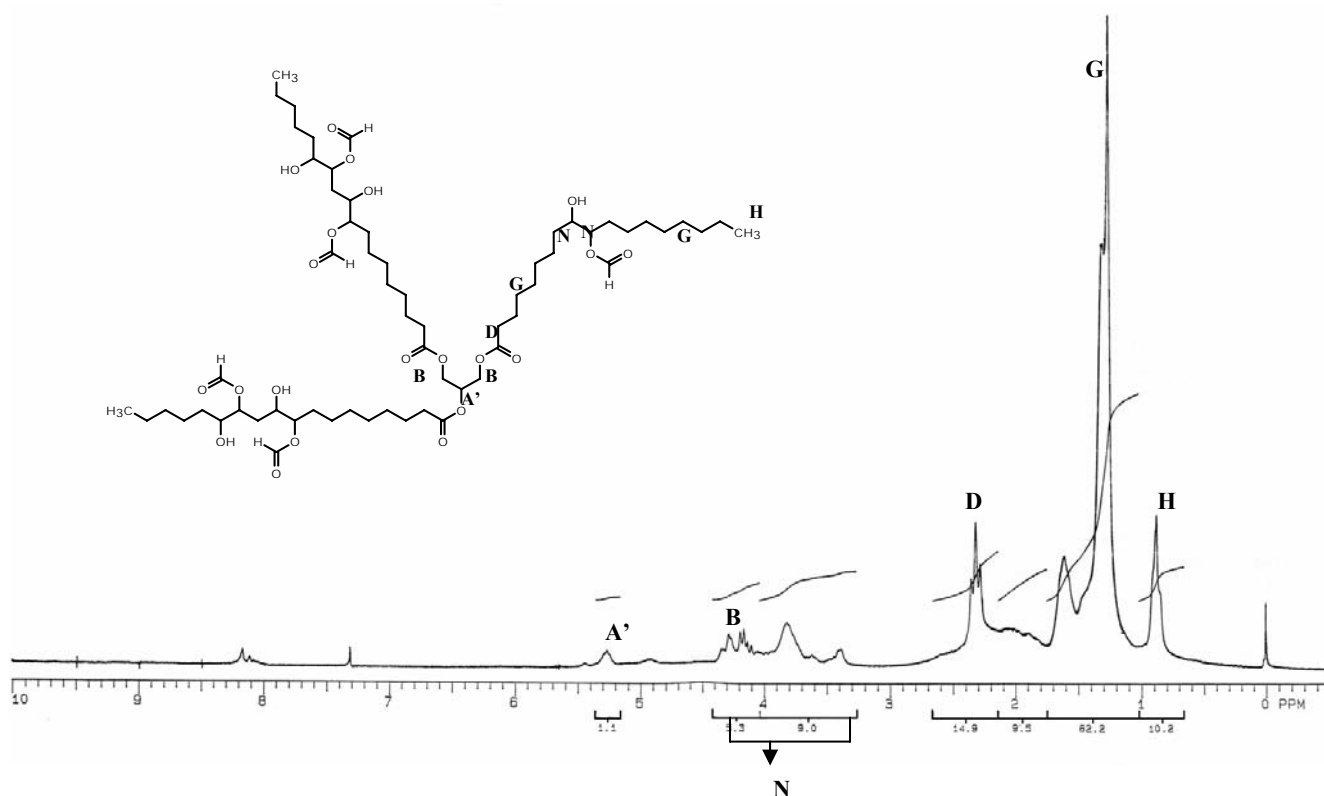
A Figura 33 mostra o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de APT do OSH75 onde se observa a diminuição relativa dos picos (**K** e **J**) em 54 e 56 ppm, dos grupos epóxido. Observa-se também o aparecimento de vários picos na região (**N**) entre 68 a 72 ppm atribuídos aos carbonos ligados aos oxigênios dos grupos hidroxila secundários  $\text{CH-OH}$ ,<sup>129</sup> oriundos da reação de abertura de alguns grupos epóxido.



**Figura 33:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (APT) e estrutura molecular do componente principal do óleo de soja parcialmente hidroxilado (OSH75).

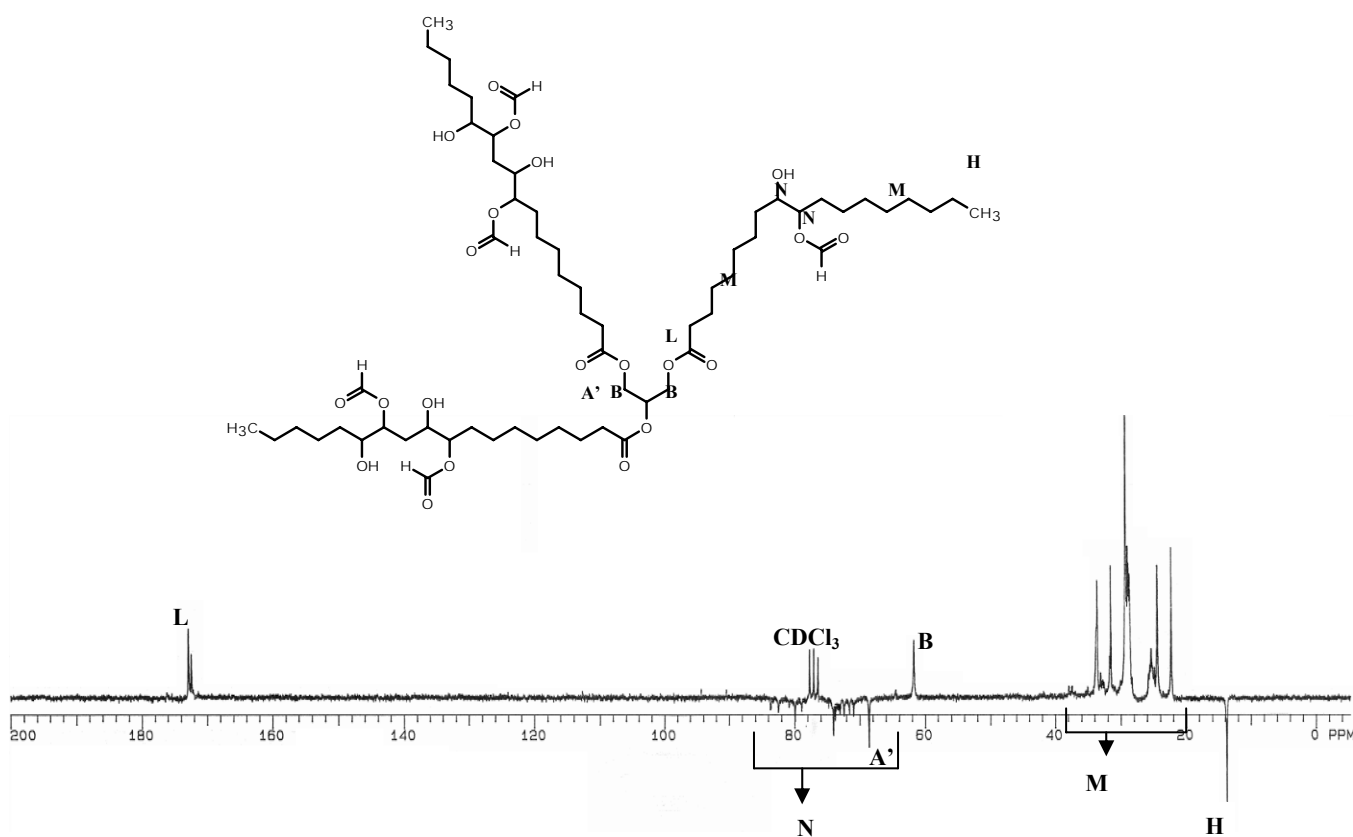
### 4.3.3 Caracterização do óleo de soja totalmente hidroxilado (OSH198) por RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

Na análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do (OSH198) utilizado neste trabalho (Figura 34) foi observado o desaparecimento dos sinais em 2,9 ppm e 3,1 ppm, região característica dos hidrogênios do anel oxirânico.<sup>50,121-123</sup> Observou-se o aparecimento na região (O) de 8,0 a 8,3 ppm dos sinais referentes aos hidrogênios do grupo formiato. Os demais sinais foram descritos no item 3.2.2.



**Figura 34:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  e estrutura molecular do componente principal do óleo de soja totalmente hidroxilado (OSH198).

A Figura 35 mostra o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de APT do OSH198 onde se observa o desaparecimento dos picos (**K** e **J**) em 54 e 56 ppm dos grupos epóxidos. Observa-se também o aparecimento de vários picos na região (**N**) entre 68 a 72 ppm atribuídos aos carbonos ligados aos oxigênios dos grupos hidroxilas,<sup>129</sup> oriundos da reação de abertura dos grupos epóxido. Os demais sinais foram descrito no item 3.2.2.



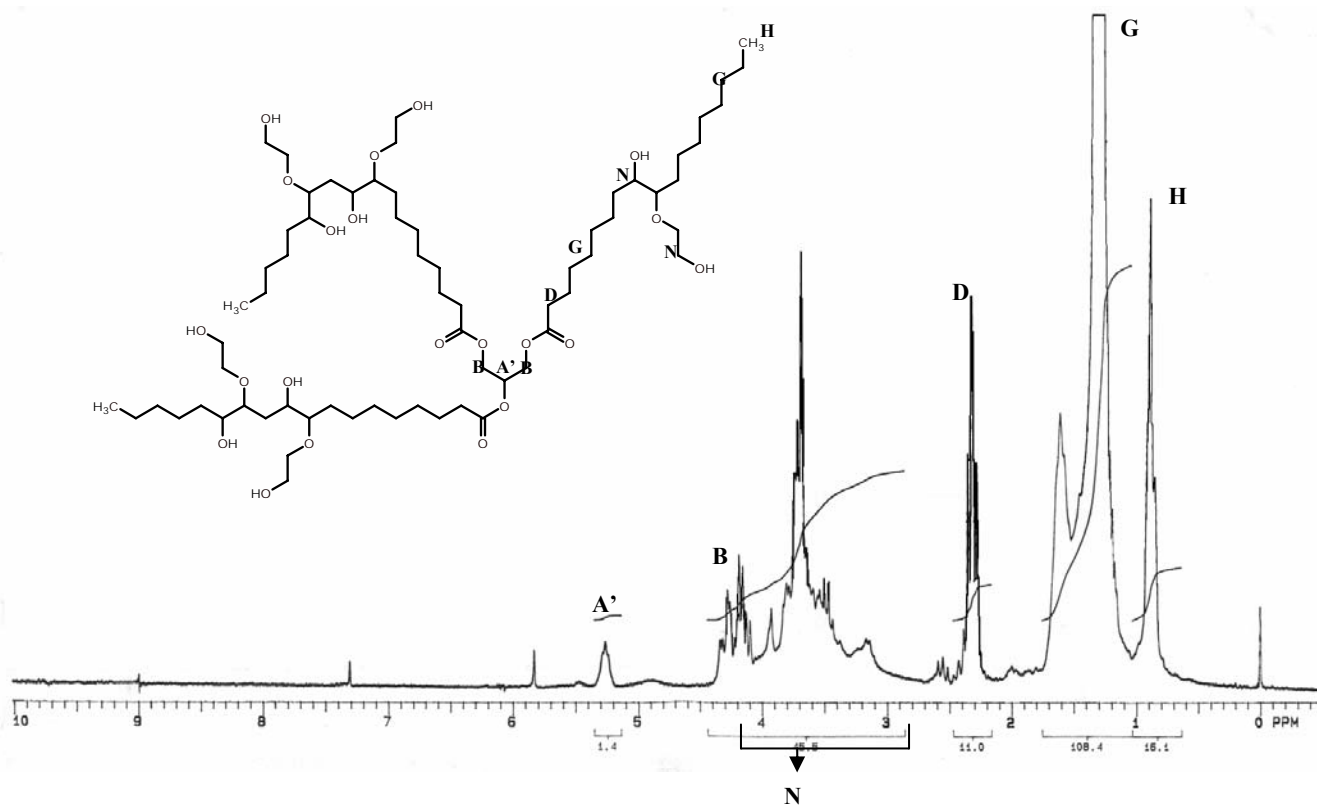
**Figura 35:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (APT) e estrutura molecular do componente principal do óleo de soja totalmente hidroxilado (OSH198).



#### 4.3.4 Caracterização do óleo de soja hidroxilado com etilenoglicol (OSHG) por RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

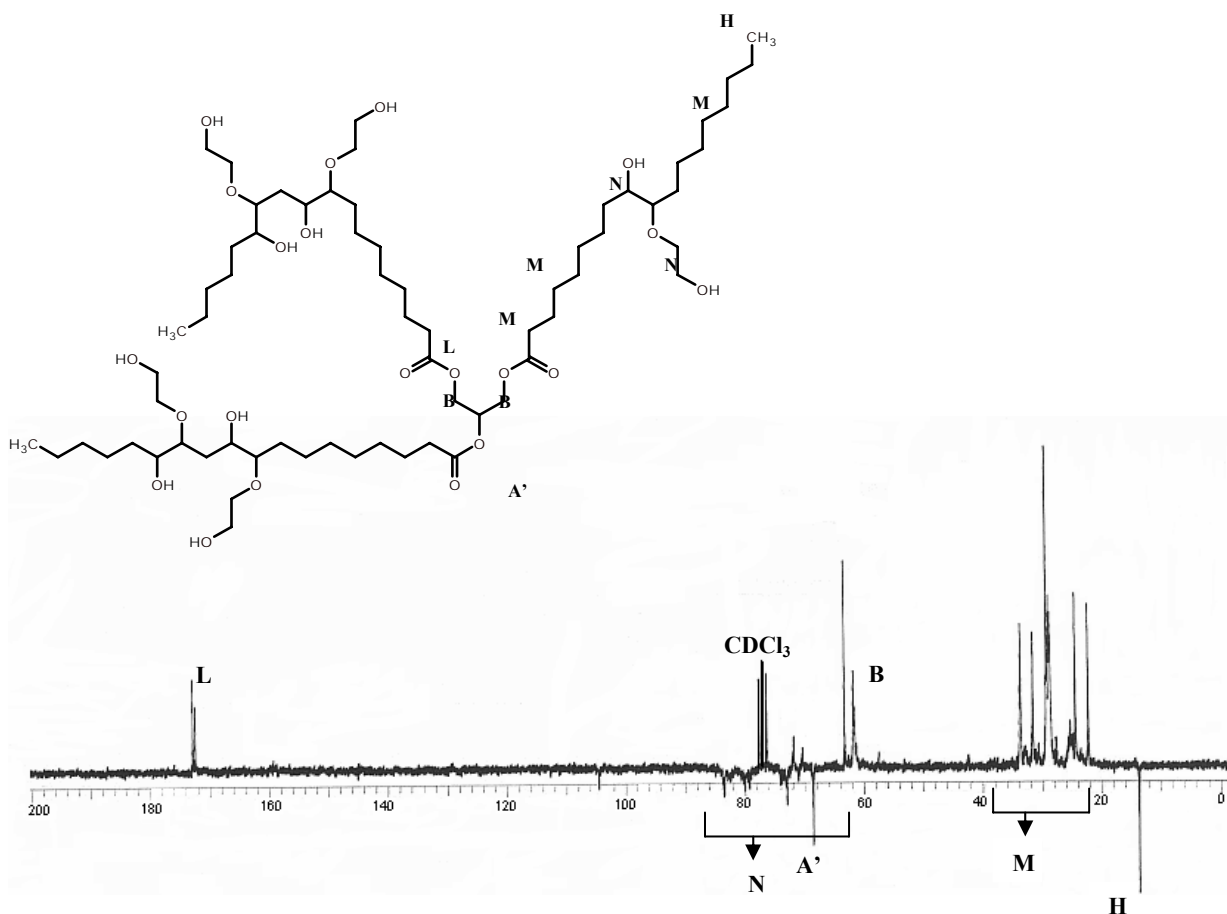
No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do OSHG (Figura 36) observa-se um conjunto de picos na região (N) de 3,0 a 4,5 ppm, referentes aos hidrogênios dos carbonos ligados aos oxigênios ou aos grupos hidroxilas,<sup>129</sup> oriundos da reação de abertura do anel oxirânico com etilenoglicol. Os sinais foram descritos no item 3.2.2.

Pela análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da Figura 36 não foi possível determinar se houve a abertura total dos grupos epóxido, pois os sinais dos hidrogênios ligados ao anel oxirânico em 2,9 e 3,1 ppm estão parcialmente sobrepostos com outros sinais que se referem aos hidrogênios dos carbonos ligados aos oxigênios do etilenoglicol ou aos grupos hidroxila.



**Figura 36:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  e a estrutura molecular ideal do óleo de soja hidroxilado com etilenoglicol (OSHG).

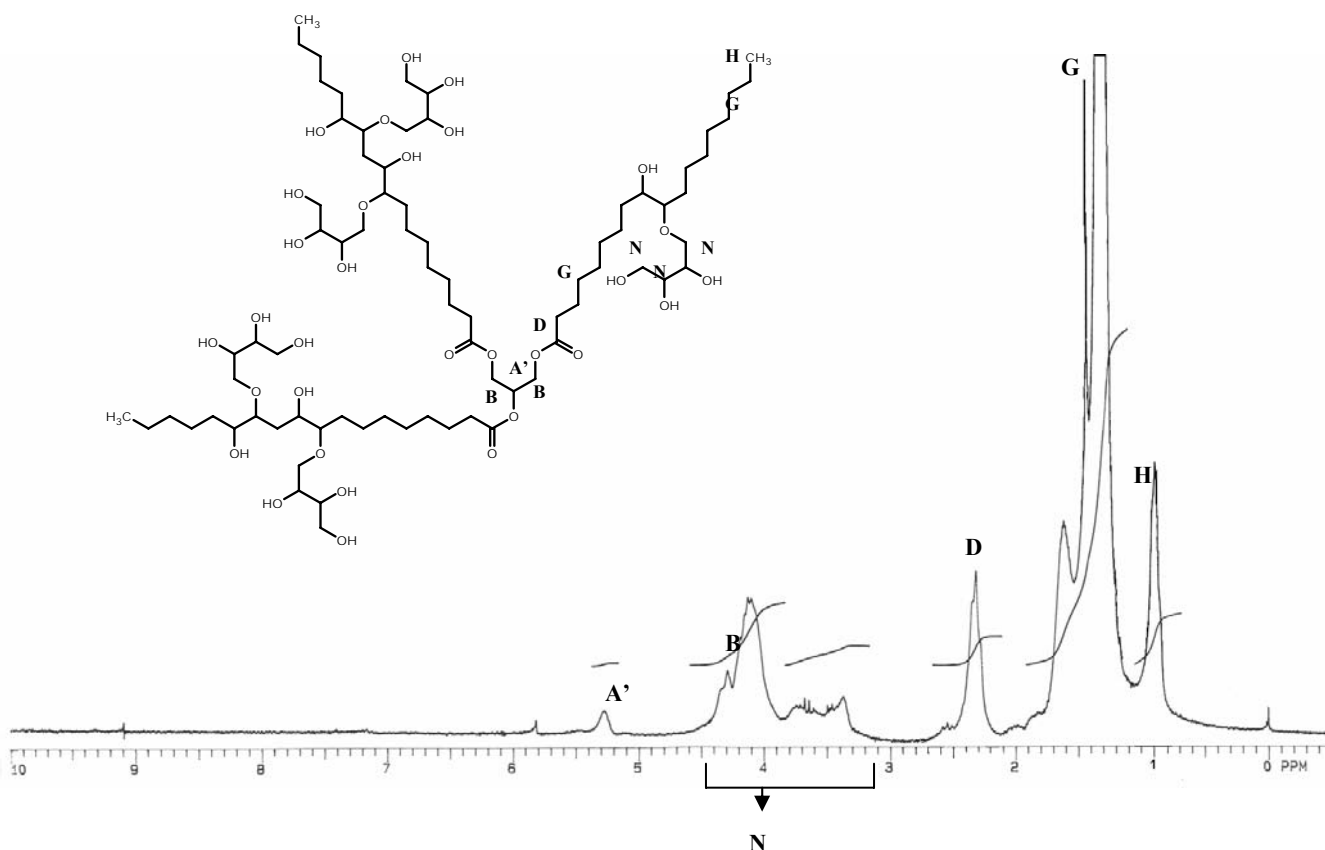
A Figura 37 mostra o espectro de RMN de APT do OSHG onde se constatou, pelo desaparecimento dos picos (**K** e **J**) em 54 e 56 ppm, que os grupos epóxidos foram completamente abertos. Observou-se também o aparecimento de vários picos na região (**N**) entre 68 a 72 ppm atribuídos aos carbonos ligados aos oxigênios ou aos grupos hidroxila,<sup>129</sup> oriundos da reação de abertura do anel oxirânico com etilenoglicol. Nessa região observa-se o aparecimento de sinais em 64, 72 e 74 ppm (sinais direcionados para cima) referentes aos carbonos ligados aos grupos hidroxilas primários  $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{OH}$  e sinais em 76 a 84 ppm referentes aos carbonos ligados aos grupos hidroxilas secundários  $-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$  (são sinais direcionados para baixo). Os demais sinais foram descritos no item 3.2.2.



**Figura 37:** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (APT) e a estrutura molecular ideal do óleo de soja hidroxilado com etilenoglicol (OSHG).

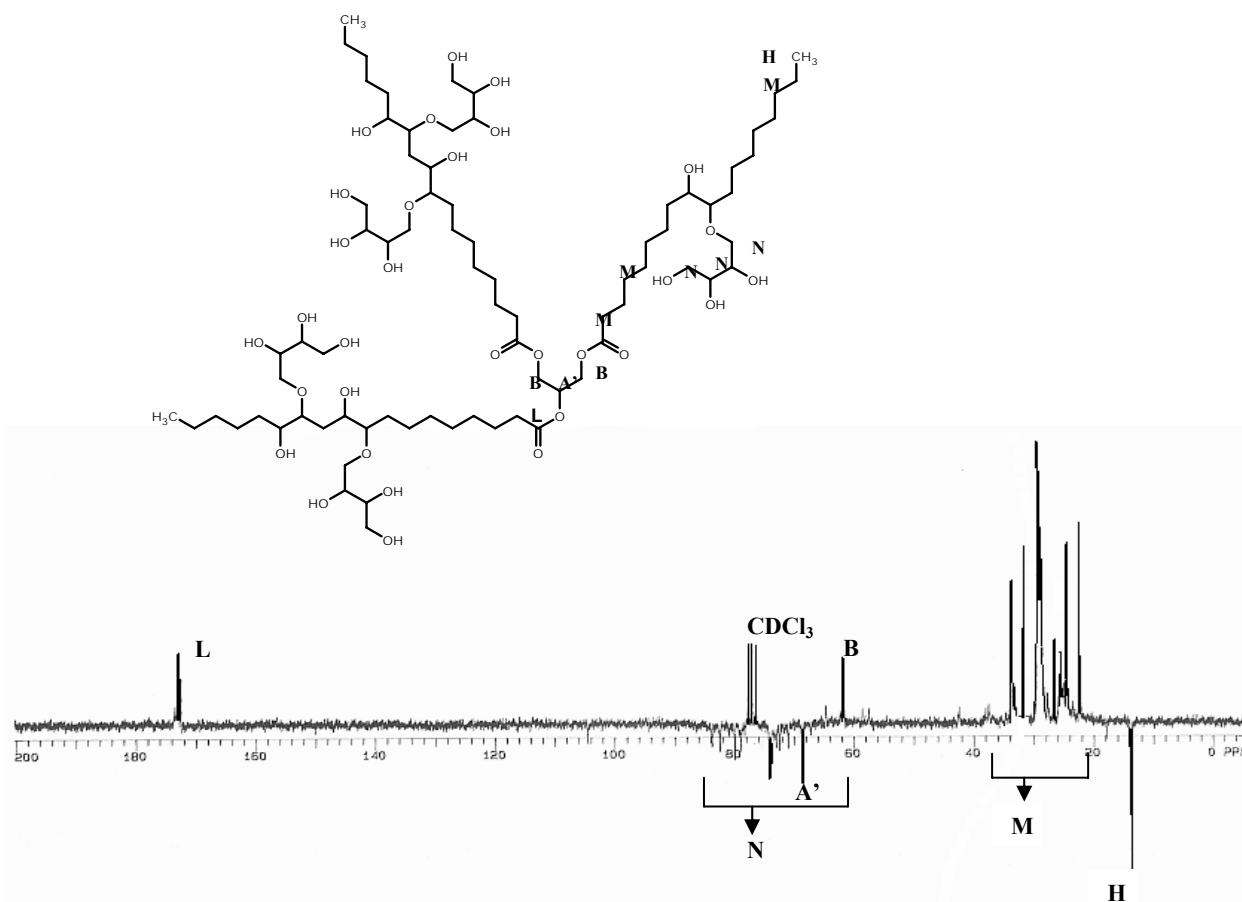
#### 4.3.5 Caracterização do óleo de soja hidroxilado com *meso*-eritritol por RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

A Figura 38 apresenta o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do OSHmeso. Na região (N) de 3,0 a 4,5 ppm aparecem os hidrogênios dos carbonos ligados aos oxigênios ou aos grupos hidroxila,<sup>129</sup> oriundos da reação de abertura do anel oxirânico com *meso*-eritritol. Observa-se no espectro que os sinais em 2,9 e 3,1 ppm referentes aos hidrogênios do anel epóxido desapareceram, sugerindo a abertura total dos grupos epóxidos. Os demais sinais apresentados na Figura 40 foram identificados no item 3.2.2.



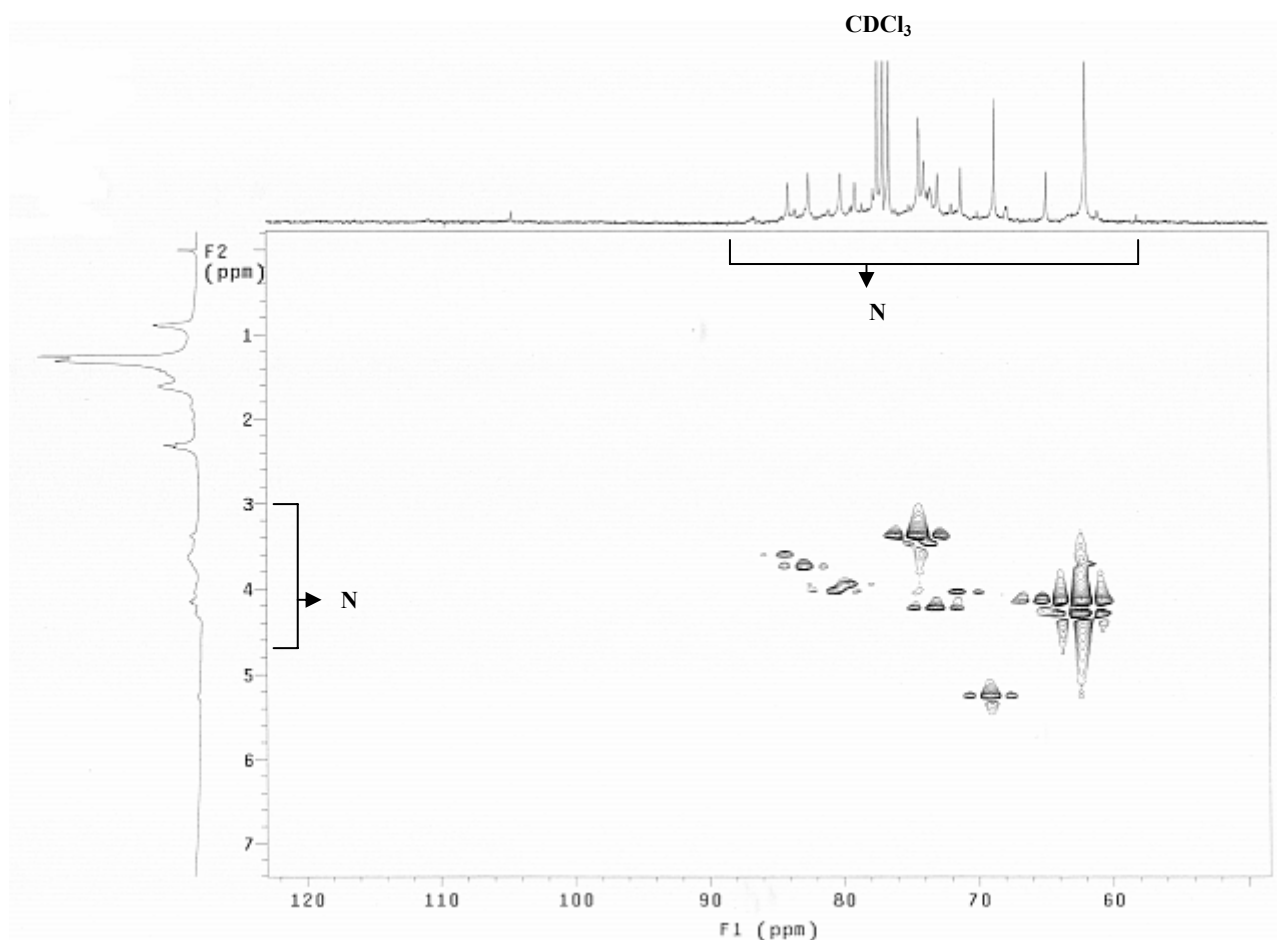
**Figura 38:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  e a estrutura molecular ideal do óleo de soja hidroxilado com *meso*-eritritol (OSHmeso).

A Figura 39 mostra o espectro de  $^{13}\text{C}$  (APT) referente ao OSHmeso onde se constatou pelo desaparecimento dos picos (**K** e **J**) em 54 e 56 ppm, que os grupos epóxido foram completamente abertos. Observou-se também o aparecimento de vários picos na região (**N**) entre 68 a 72 ppm atribuídos aos carbonos ligados aos oxigênios do *meso*-eritritol ou aos grupos hidroxilas,<sup>129</sup> oriundos da reação de abertura do anel oxirânico. Ressalta-se que a região (**N**) apresenta basicamente sinais de carbonos ligados a grupos OH secundários ( $-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$ ). Entretanto, seria de se esperar, também, vários sinais em 64, 72 e 74 ppm referentes aos carbonos ligados a OH primários ( $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{OH}$ ), o que não se observa no espectro, logo se sugere a formação de ligações de eterificação. Os demais sinais foram identificados no item 3.2.2.



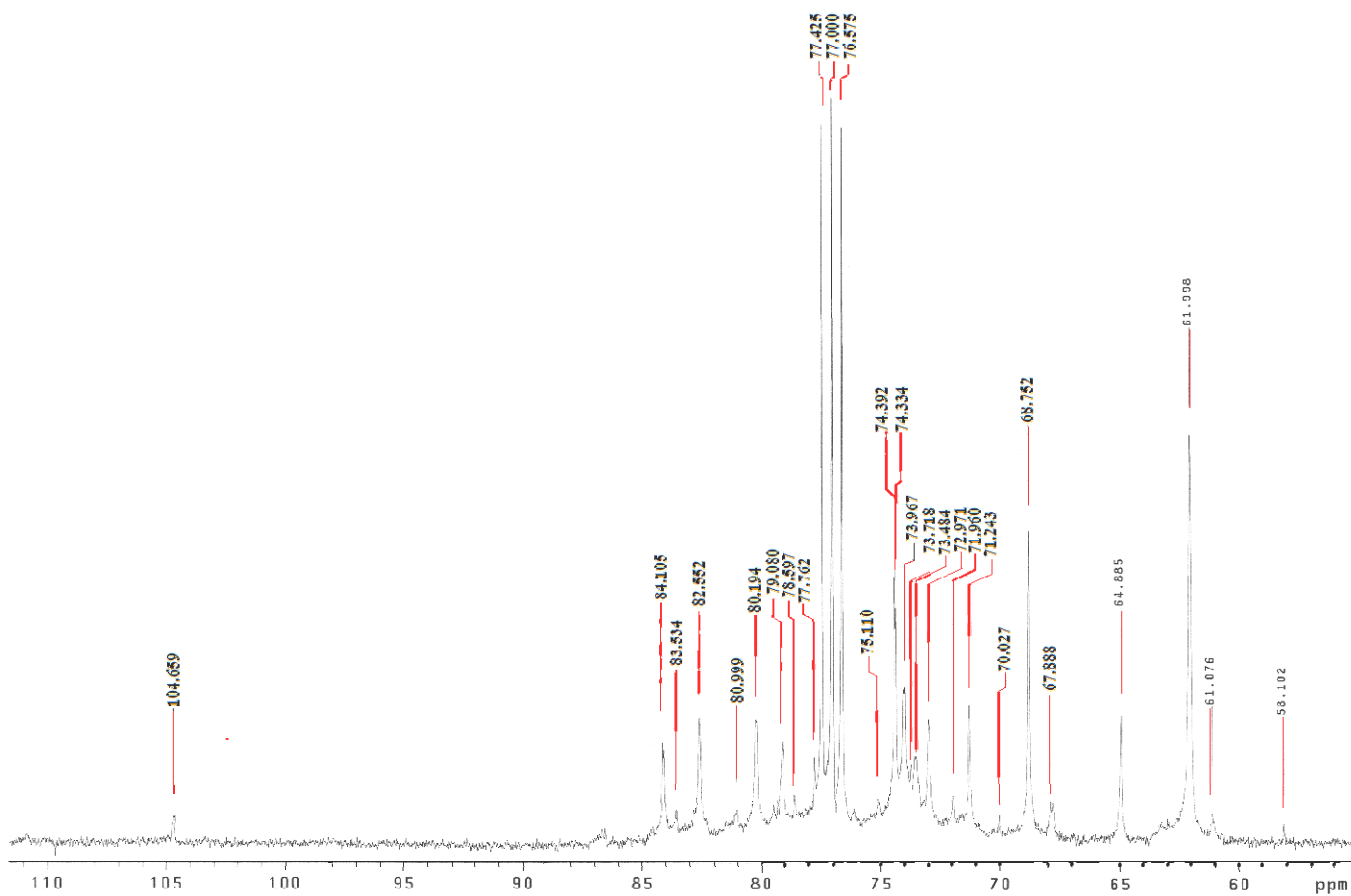
**Figura 39:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (APT) e a estrutura molecular ideal do óleo de soja hidroxilado com *meso*-eritritol (OSHmeso).

Os espectros de  $^{13}\text{C}$  (APT) dos óleos hidroxilados na presença de *meso*-eritritol e de etilenoglicol apresentaram uma região (N) bastante complexa. No intuito de analisar a estrutura destes óleos propôs-se a utilização de outra técnica de RMN ( $^1\text{H}$ -detected heteronuclear multiple quantum coherence, HMQC). Desta técnica o que se pode concluir é que existe uma correlação entre as regiões (N) do RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , como mostra a Figura 40. Logo, a região de 3,0 a 4,5 ppm realmente se refere aos sinais de hidrogênio dos carbonos que estão ligados a oxigênios dos álcoois utilizados na abertura do epóxido e a grupos OH.

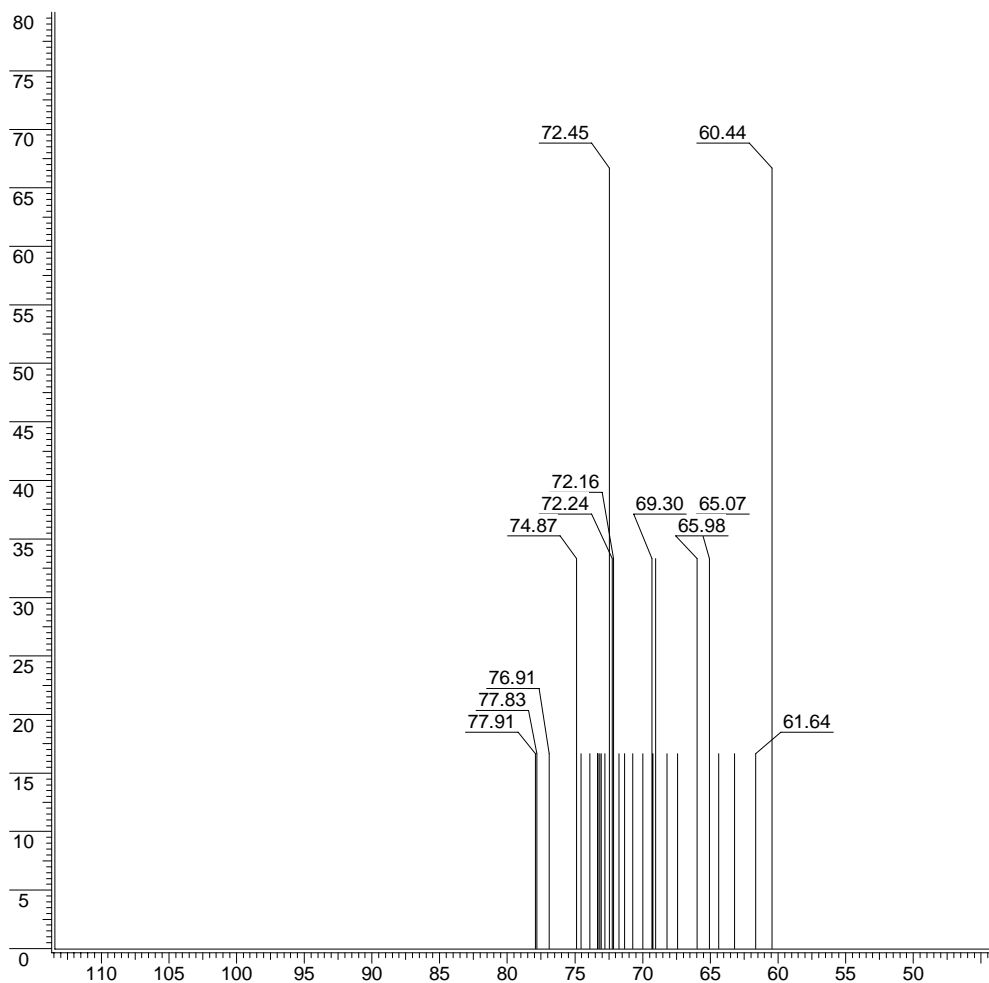


**Figura 40:** Espectro de HMQC de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do óleo de soja hidroxilado com *meso*-eritritol (OSHmeso) na região expandida de 50 a 120 ppm do espectro do  $^{13}\text{C}$ .

As Figuras 41 e 42 apresentam os espectros de RMN experimental e simulado de  $^{13}\text{C}$  (respectivamente) expandidos na região 50 a 110 ppm do óleo de soja hidroxilado com *meso*-eritriol, no intuito de comparar o espectro de RMN experimental e simulado de  $^{13}\text{C}$  na mesma região de 50 a 120 ppm, que corresponde a região (N) para poder identificar alguns picos dessa região e confirmar a formação de ligações inter- e/ou intramolecular.



**Figura 41:** Espectro experimental de RMN de  $^{13}\text{C}$  do óleo de soja hidroxilado com *meso*-eritritol (OSHmeso) da região (N) expandida de 50 a 110 ppm.



**Figura 42:** Espectro simulado de RMN de  $^{13}\text{C}$  do óleo de soja hidroxilado com *meso*-eritritol (OSHmeso) da região (N) expandida de 50 a 110 ppm.

Os espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos óleos de soja hidroxilados com etilenoglicol ou com *meso*-eritritol não foram elucidativos o suficiente para determinar exatamente a estrutura molecular desses óleos. Outro fator que colaborou para a investigação das estruturas desses óleos foi à obtenção de valores OH experimentais inferiores aos valores de OH teóricos, o que se sugere a formação de ligação inter- e/ou intramolecular na estrutura do triglicerídeos através de reações de esterificação. Com o auxílio de programa de simulação (ACD/CNMR, versão 2.51) de espectro de  $^{13}\text{C}$  da estrutura molecular do óleo hidroxilado com *meso*-eritritol foi possível atribuir alguns picos. Comparando o espectro de  $^{13}\text{C}$  obtido experimentalmente (Figura 41) com o espectro de

$^{13}\text{C}$  simulado (Figura 42) identificaram-se os picos em 64,8 ppm (referente ao carbono  $\underline{\text{C}}\text{H}$ — ligado ao grupo OH secundário), o sinal em 67,8 ppm aproximadamente que corresponde ao  $\text{HO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$  ligado ao oxigênio, o pico em 74,4 ppm que se refere ao carbono ligado a grupos OH primários e os picos em 73,9 e 75,1 ppm referentes aos  $\underline{\text{C}}\text{H}$ — carbonos ligado ao oxigênio, onde ocorre a formação de ligação de eterificação. As eterificações intermoleculares correspondem aos picos 71,2 e 71,9 ppm referentes aos carbonos  $\underline{\text{C}}\text{H}$ — ligado ao oxigênio do *meso*-eritritol. Logo, se confirma a formação de ligações inter- e intramoleculares na estrutura molecular do óleo de soja hidroxilado com *meso*-eritritol.

#### **4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES HÍBRIDOS PREPARADOS A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA FUNCIONALIZADO**

Os filmes híbridos obtidos a partir de óleo de soja funcionalizado (OSH75, OSH198, OSHG, OSHmeso e OSE) foram caracterizados por TGA, gravimetria clássica, difração de raios-X, EDS, MEV, inchamento em tolueno, extração por hexano, teste de adesão e teste de dureza.

##### **4.4.1 Análise termogravimétrica dos filmes híbridos formados a partir de óleo de soja funcionalizado**

Na Tabela IX são apresentados resultados das análises termogravimétrica (TGA) e gravimetria clássica dos filmes híbridos que se apresentaram macroscopicamente homogêneos, utilizando-se diversos óleos funcionalizados (OSH75, OSH198, OSHG, OSHmeso e OSE), todos preparados na proporção em massa de óleo de soja funcionalizado:TEOS de 90:10. A quantidade de precursor inorgânico incorporada,



expressa em percentagem de TEOS foi calculada supondo-se que o resíduo final era totalmente constituído de sílica.

**Tabela IX:** Caracterização dos filmes híbridos por análise termogravimétrica (TGA) e gravimetria clássica.

FILMES HÍBRIDOS <sup>a)</sup>	TGA		GRAVIMETRIA CLÁSSICA	
	% de TEOS incorporado no filme <sup>b)</sup>	Cor do resíduo	% de TEOS incorporado no filme <sup>b)</sup>	Cor do resíduo
OSH75/TEOS	9 <sup>c)</sup>	Cinza	10	Cinza
OSH198/TEOS	21 <sup>c)</sup>	Cinza	10	Branco
OSHG/TEOS	14 <sup>c)</sup> 12 <sup>d)</sup>	Cinza	10	Branco
OSHmeso/TEOS	14 <sup>c)</sup> 17 <sup>e)</sup> 12 <sup>f)</sup>	Cinza	10	Branco
OSEAPTES/TEOS	15 <sup>g)</sup>	Cinza	10	Branco
OSEBF <sub>3</sub> /TEOS	14 <sup>c)</sup>	Cinza	11	Branco

<sup>a)</sup> A proporção em massa de óleo:alcóxido de silício foi de 90:10;

<sup>b)</sup> Percentagem em massa de resíduo no filme que expressa os equivalentes de TEOS efetivamente incorporada, supondo que todo o resíduo seja constituído de sílica;

<sup>c)</sup> Condições de análise do TGA, N<sub>2</sub>/ar e 20°C/min;

<sup>d)</sup> Condições de análise do TGA, ar e 20°C/min;

<sup>e)</sup> Condições de análise do TGA, N<sub>2</sub>/ar e 5°C/min;

<sup>f)</sup> Condições de análise do TGA, ar e 5°C/min;

<sup>g)</sup> Condições de análise do TGA, N<sub>2</sub> e 20°C/min.

Os valores obtidos tanto por TGA quanto por gravimetria mostraram que o TEOS foi totalmente incorporado. No entanto, a maioria dos experimentos apresentou valores maiores do que 10%, quando analisados por TGA e alguns até por gravimetria. Tendo em vista que o resíduo de calcinação dos filmes híbridos apresentava coloração acinzentada, especialmente aqueles oriundos da análise por TGA, considerou-se que o

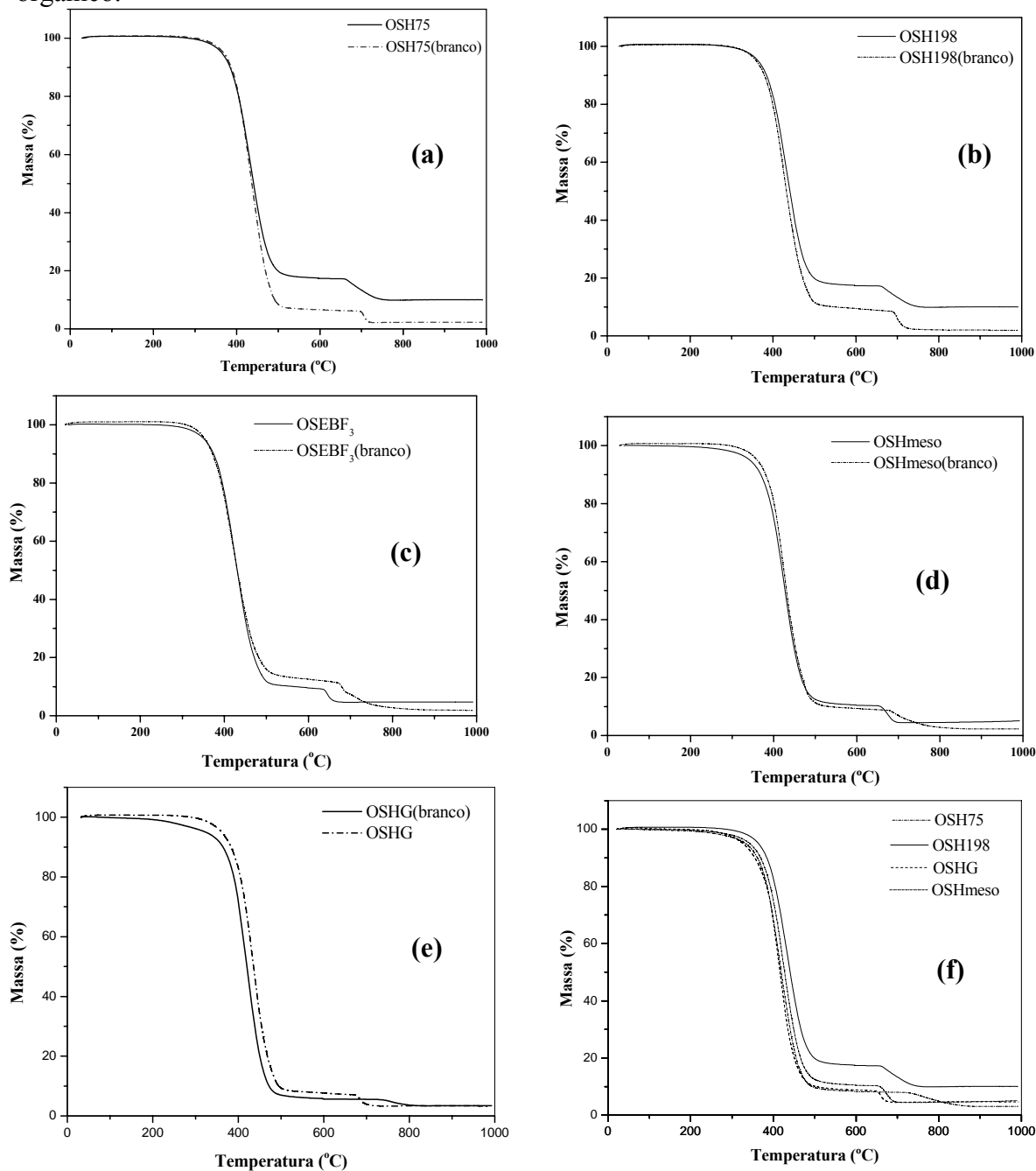
resíduo era constituído de oxicarbeto de silício,  $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ <sup>130,131</sup>, indicando que houve calcinação parcial do filme nas condições adotadas.

Nas análises por TGA dos filmes, em amostras com massa em torno de 10 mg, observou-se também uma grande variação no valor das massas residuais. Procurou-se, então, variar as condições empregadas nas análises (atmosfera e taxa de aquecimento) de forma a obter um resultado mais reprodutível.

A maioria das análises de TGA foi realizada com uma taxa de aquecimento de 20°C/min em atmosfera de N<sub>2</sub>/ar (com troca em 600°C para ar sintético). Já os filmes híbridos OSHG/TEOS e OSHmeso/TEOS tiveram as suas análises de TGA repetidas em outras condições, com objetivo de verificar se havia relação entre a taxa de aquecimento ou a atmosfera utilizada durante a análise e a quantidade de resíduo formado. No filme híbrido OSHG/TEOS, manteve-se a taxa de aquecimento de 20°C/min em uma atmosfera de ar sintético durante todo o aquecimento, o que mostrou uma diminuição na massa residual de 14% para 12% do precursor inorgânico. No filme híbrido OSHmeso/TEOS inicialmente diminuiu-se a taxa de aquecimento para 5°C/min em uma atmosfera de N<sub>2</sub>/ar o que causou um aumento significativo na massa residual de 14% para 17%. Já na terceira análise do híbrido OSHmeso/TEOS utilizou-se ar sintético (atmosfera oxidante) durante todo o aquecimento e uma taxa de aquecimento de 5°C/min, observando-se uma diminuição na massa residual de 17% para 12%, o que era esperado ocorrer uma maior decomposição da matéria orgânica na presença de uma atmosfera oxidante. Já a combinação de uma taxa de aquecimento baixa em uma atmosfera de N<sub>2</sub>/ar pode favorecer ainda mais a inclusão do precursor orgânico.

Os resultados obtidos por análise gravimétrica clássica confirmam que as condições favoráveis para uma melhor decomposição da matéria orgânica foram a utilização de uma atmosfera oxidante e de uma taxa de aquecimento lenta, conforme o esperado.

A Figura 43 apresenta curvas de perda de massa em função da temperatura para filmes híbridos e para os respectivos filmes preparados apenas com o precursor orgânico.

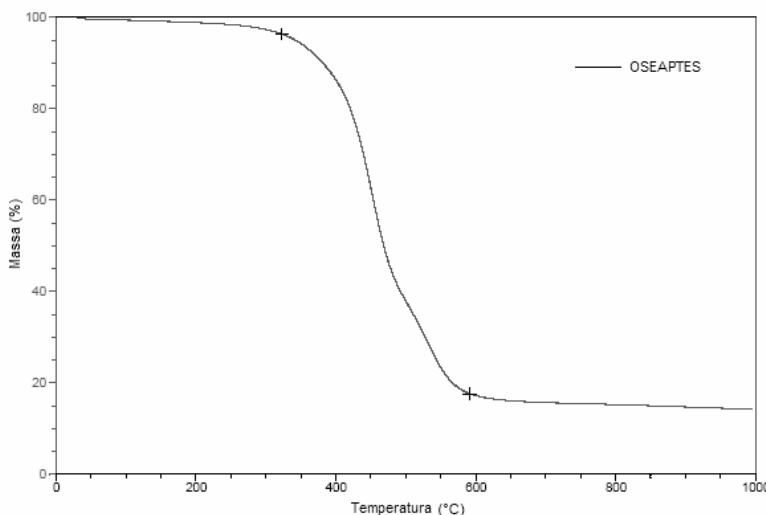


**Figura 43:** Curvas termogravimétricas dos filmes brancos e híbridos (proporção em massa de precursor orgânico e TEOS foi de 90:10). (a) filme branco e híbrido do OSH75/TEOS, (b) filme branco e híbrido do OSH198/TEOS, (c) filme branco e híbrido do OSEBF<sub>3</sub>/TEOS, (d) filme branco e híbrido do OSHmeso/TEOS, (e) filme branco e híbrido do OSHG/TEOS e (f) sobreposição dos sistemas híbridos.

Observa-se que todas as curvas termogravimétricas tiveram uma primeira degradação na faixa de temperatura de 400-500°C, correspondendo à decomposição quase total da matéria orgânica e uma segunda degradação ao redor de 700°C, referente à decomposição da matéria orgânica remanescente, após a troca da atmosfera para oxigênio.

A comparação entre os filmes formados apenas com os óleos e os híbridos mostra que a estabilidade térmica não se modifica com a incorporação do precursor inorgânico, pelo menos na proporção de 90:10.

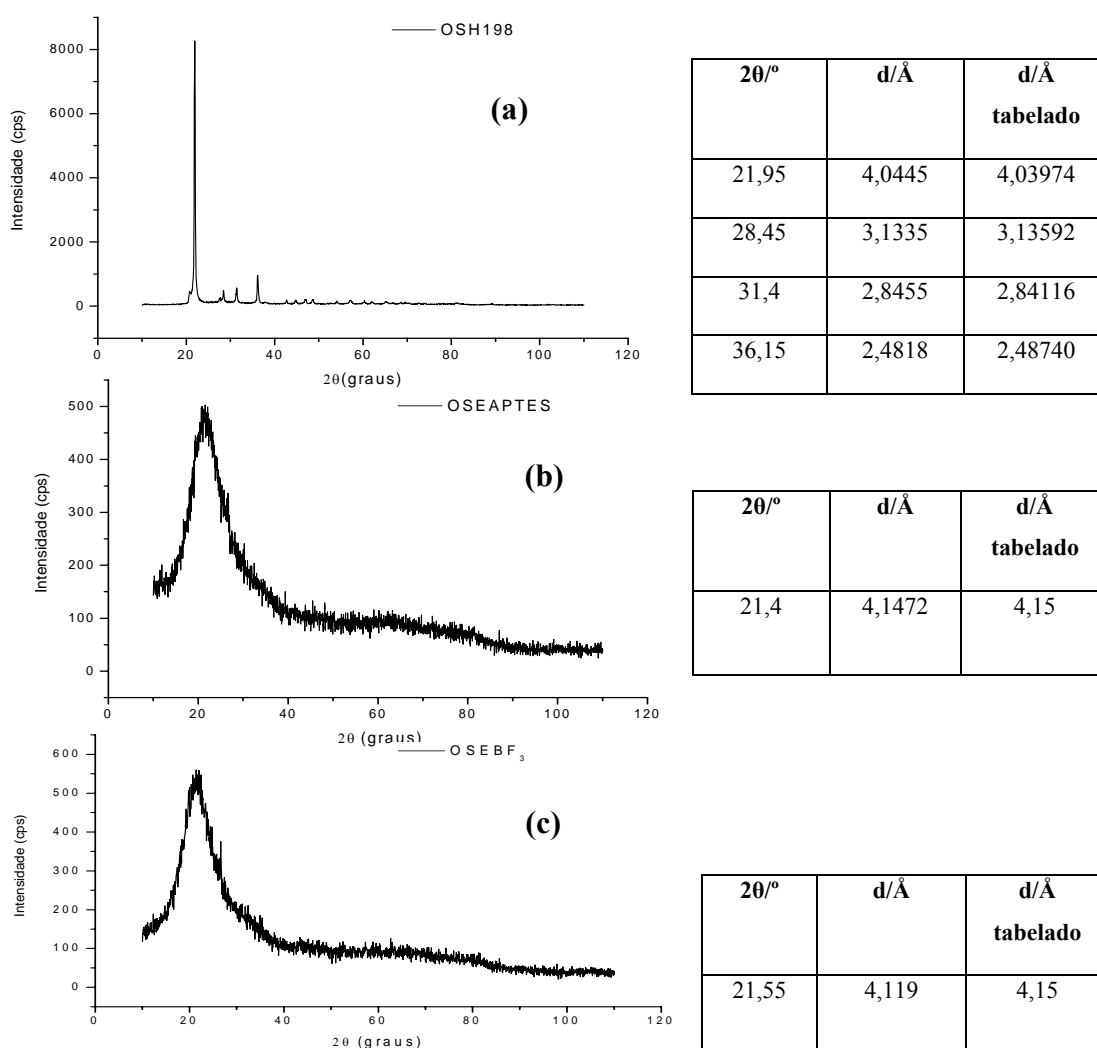
Observa-se na Figura 44 que a curva termogravimétrica do filme híbrido OSEAPTES/TEOS apresenta perda de massa na faixa de temperatura 323 a 592 °C que se refere à decomposição da matéria orgânica. A sua estabilidade térmica foi parecida com os demais sistemas. Essa curva termogravimétrica apresentou um percentual de massa residual alto, sugerindo que houve uma interação efetiva do precursor inorgânico com o orgânico, já que o precursor orgânico disponibiliza na sua estrutura molecular sítios siloxanos hidrolisáveis que podem reagir com o TEOS hidrolisado via condensação.<sup>32</sup>



**Figura 44:** Curva termogravimétrica do filme híbrido OSEAPTES/TEOS.

#### 4.4.2 Análise por difração de raios-X dos resíduos da calcinação dos filmes híbridos preparados a partir de óleo de soja funcionalizado

Visto que a coloração acinzentada foi atribuída à formação de oxicarboneto de silício ( $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ ),<sup>130</sup> realizou-se análise por DRX dos resíduos dos filmes híbridos de cor branca para verificar sua morfologia. A Figura 45 apresenta os difratogramas dos raios-X dos resíduos de coloração branca proveniente da calcinação dos filmes híbridos OSH198/TEOS, OSEAPTES/TEOS e OSEBF<sub>3</sub>/TEOS.



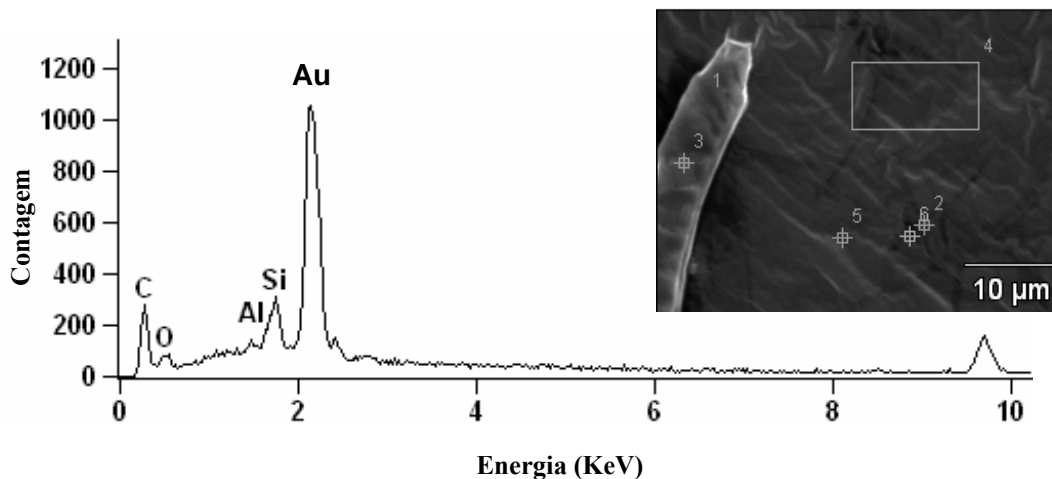
**Figura 45:** Difratogramas de raios-X dos resíduos da calcinação por análise gravimétrica dos filmes híbridos (a) OSH189/TEOS, (b) OSEAPTES/TEOS, (c) OSEBF<sub>3</sub>/TEOS.

Os difratogramas dos resíduos dos filmes híbridos OSEAPTES/TEOS e OSEBF<sub>3</sub>/TEOS mostram que estes são amorfos.<sup>132</sup> Este aspecto amorfo sugere uma boa mistura entre as fases orgânica e inorgânica. Já o difratograma do resíduo do filme híbrido OSH198/TEOS, corresponde à cristobalita (sílica cristalina),<sup>132</sup> o que sugere uma separação entre as fases orgânica e inorgânica.

#### **4.4.3 Análises de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) dos filmes híbridos preparados a partir de óleo de soja funcionalizado**

As análises por EDS dos filmes híbridos foram realizadas para verificar a dispersão do precursor inorgânico nos diversos filmes híbridos sintetizado. As Figuras 46 a 51 mostram as imagens de MEV com os seus respectivos espectros de EDS e as Tabelas de X a XV apresentam os correspondentes percentuais em massa de carbono, de oxigênio e de silício, determinados em diversas regiões da mesma amostra. Procurou-se escolher regiões que se apresentavam homogêneas.

Observa-se na Figura 46 que a imagem de MEV do filme híbrido OSH75/TEOS não apresenta separação de fases no aumento observado. O espectro de EDS na região 4 mostrou picos correspondentes à presença de carbono, oxigênio e silício, e ainda um pico maior que se refere ao elemento ouro depositado na superfície da fratura do filme para a análise. A Tabela X mostra os percentuais de silício obtido por EDS para este filme.



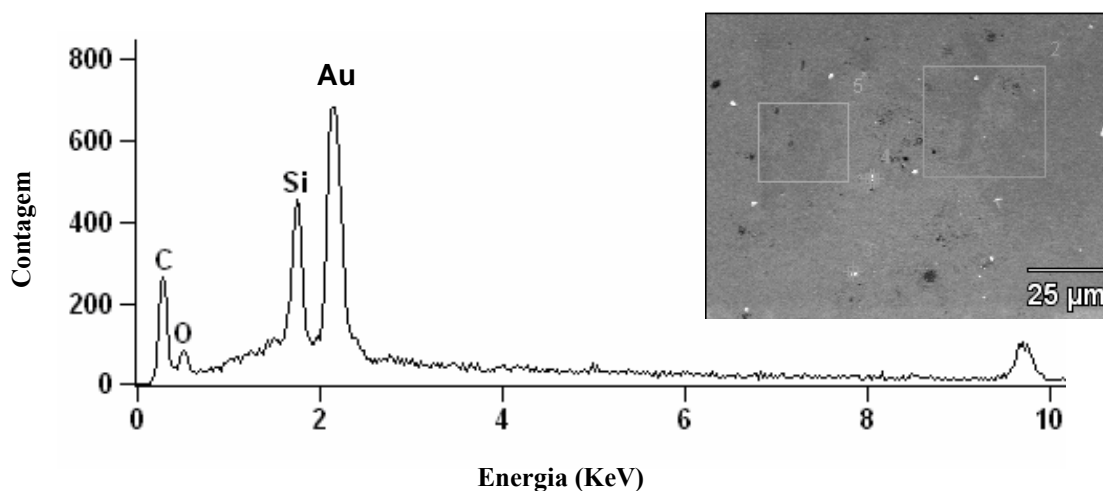
**Figura 46:** Imagem de MEV e espectro de EDS (correspondente a região 4) do filme híbrido OSH75/TEOS.

**Tabela X:** Resultados da análise por EDS do filme OSH75/TEOS nas diferentes regiões assinaladas na imagem da Figura 46.

Região do filme	% em massa		
	C	O	Si
1	26	72	2
2	22	69	9
3	26	72	2
4	26	72	2
5	26	72	2
6	26	71	3

Os resultados da Tabela X mostraram uma uniformidade na distribuição do componente inorgânico no filme híbrido, exceto para o ponto 2.

Para o filme híbrido OSH198/TEOS observa-se na imagem de MEV (Figura 47) que o filme apresenta separação de fases. O espectro de EDS na região 5 mostra a presença de silício. A Tabela XI apresenta os percentuais de silício, de carbono e de oxigênio obtidos por EDS no respectivo filme. Os resultados obtidos mostram que houve uma uniformidade na distribuição do componente inorgânico.



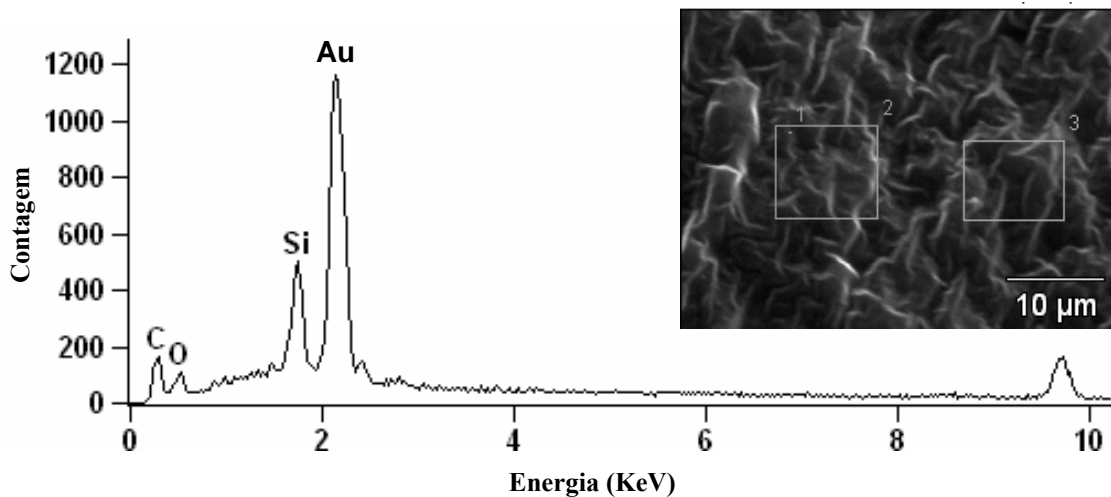
**Figura 47:** Imagem de MEV e espectro de EDS (corresponde a região 5) do filme híbrido OSH198/TEOS

**Tabela XI:** Resultados da análise por EDS do filme OSH198/TEOS nas regiões assinaladas na imagem da Figura 47.

Região do filme	% em massa		
	C	O	Si
1	77	16	7
2	75	17	8
3	73	20	8
4	77	17	7
5	77	16	7



A Figura 48 mostra a imagem de MEV do filme híbrido OSHmeso/TEOS e seu respectivo espectro de EDS. Observa-se na imagem de MEV do filme híbrido que não há separação de fases. O espectro de EDS na região 2 mostra a presença de silício. A Tabela XII apresenta os percentuais de silício, de carbono e de oxigênio obtido por EDS neste filme, mostrando que houve uma uniformidade na distribuição do componente inorgânico.

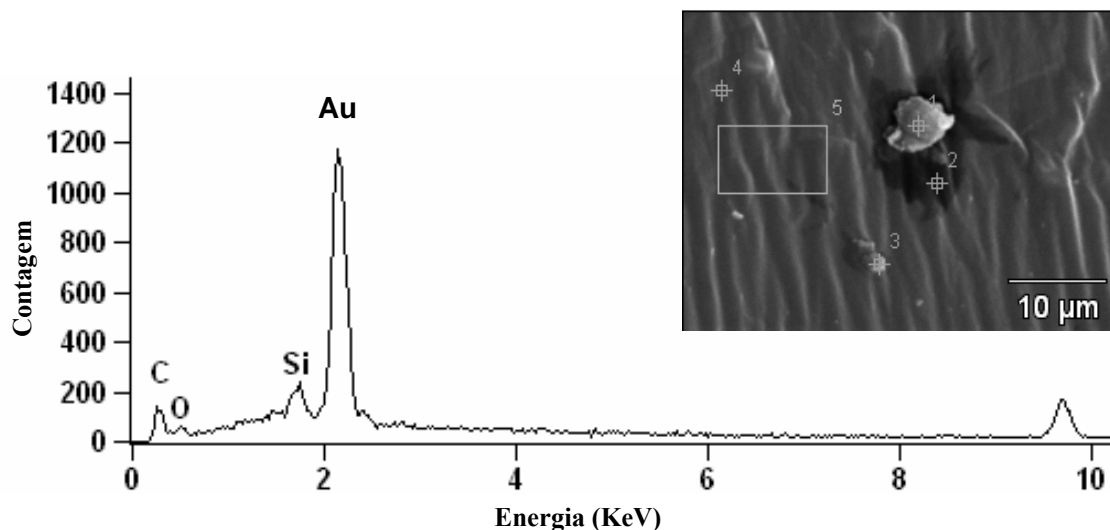


**Figura 48:** Imagem de MEV e espectro de EDS (corresponde a região 2) do filme híbrido OSHmeso/TEOS.

**Tabela XII:** Resultados da análise por EDS do filme OSHmeso/TEOS nas regiões assinaladas na imagem da Figura 48.

Região do filme	% em massa		
	C	O	Si
1	25	71	5
2	25	71	4
3	25	71	4

A Figura 49 mostra a imagem de MEV do filme híbrido OSHG/TEOS e seu respectivo espectro de EDS. Observa-se pela imagem de MEV que este apresenta separação microscópica de fases. O espectro de EDS da região 5 mostra a presença de silício em uma pequena proporção. A Tabela XIII apresenta os percentuais de silício obtidos para este filme. Os resultados obtidos mostram que houve uniformidade na distribuição do componente inorgânico.

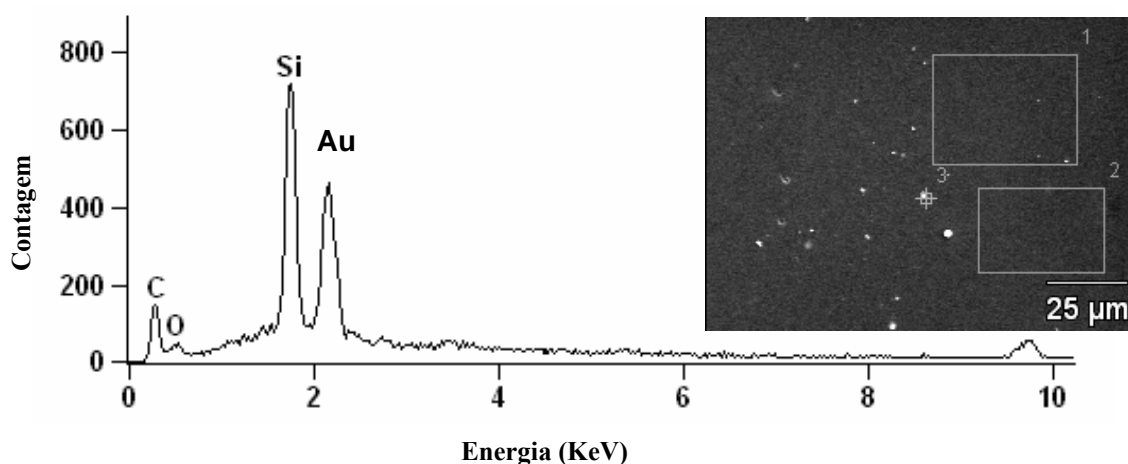


**Figura 49:** Imagem de MEV e espectro de EDS (corresponde a região 5) do filme híbrido OSHG/TEOS.

**Tabela XIII:** Resultados da análise por EDS do filme OSHG/TEOS nas regiões assinaladas na imagem da Figura 49.

Região do filme	% em massa		
	C	O	Si
1	25	71	3
2	25	71	3
3	26	71	2
4	25	71	4
5	26	71	3

A Figura 50 mostra a imagem de MEV do filme híbrido OSEAPTES/TEOS e seu respectivo espectro de EDS. Observa-se na imagem de MEV do filme OSEAPTES/TEOS com separação de fases. O espectro de EDS da região 2 mostra que houve incorporação efetiva do precursor inorgânico pela presença de um grande sinal relativo ao silício. A Tabela XIV apresenta os percentuais de silício obtido por EDS no filme híbrido nas diversas regiões assinaladas. Os resultados mostram uma boa uniformidade na distribuição do componente silício.

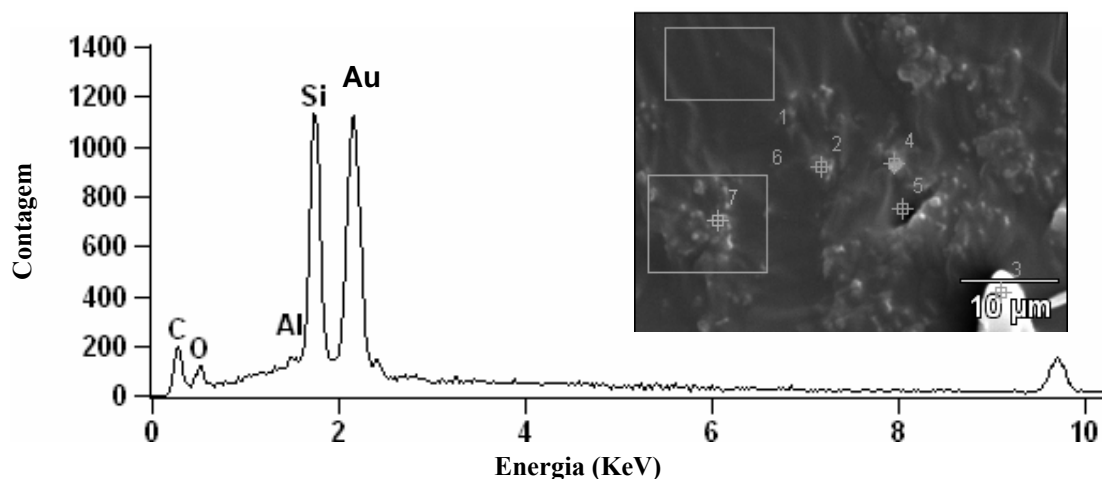


**Figura 50:** Imagem de MEV e espectro de EDS (corresponde a região 2) do filme híbrido OSEAPTES/TEOS.

**Tabela XIV:** Resultados da análise por EDS do filme OSEAPTES/TEOS nas regiões assinaladas na imagem da Figura 50.

Região do filme	% em massa		
	C	O	Si
1	75	9	15
2	74	11	15
3	73	8	19

A Figura 51 mostra a imagem de MEV do filme híbrido OSEBF<sub>3</sub>/TEOS e seu respectivo espectro de EDS. Observa-se na imagem de MEV do filme OSEBF<sub>3</sub>/TEOS com separação de fases. A Tabela XV apresenta os percentuais de silício obtidos por EDS para diversas regiões do filme híbrido.



**Figura 51:** Imagem de MEV e espectro de EDS (correspondente a região 6) do filme híbrido OSEBF<sub>3</sub>/TEOS.

**Tabela XV:** Resultados da análise por EDS do filme OSEBF<sub>3</sub>/TEOS nas regiões assinaladas na imagem da Figura 51.

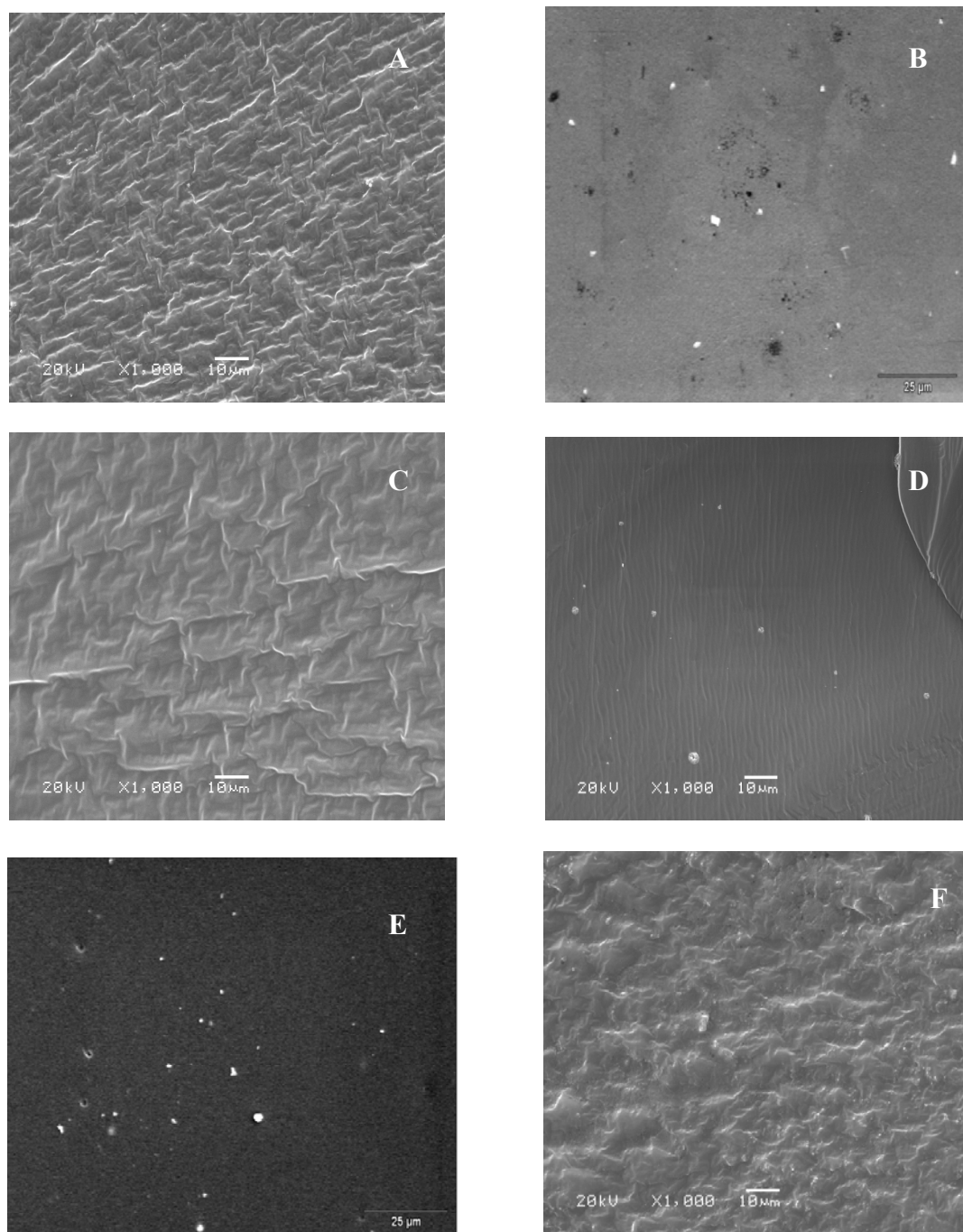
Região do filme	% em massa		
	C	O	Si
2	21	69	10
4	22	69	8
5	22	69	10
6	23	70	7
7	21	68	11

De modo geral, observa-se que nos filmes que apresentam separação de fases, há um aumento da concentração de silício nos pontos brancos e uma menor concentração na fase contínua, mais escura. Nessa última, embora às vezes pequena a presença de Si é uma confirmação da presença desse elemento na fase rica em componente orgânico.

Os filmes híbridos OSH75/TEOS e OSHmeso/TEOS não apresentaram separação de fases e uma uniformidade na distribuição de silício. Os filmes híbridos OSHG/TEOS, OSH198/TEOS, OSEAPTES/TEOS e OSEBF<sub>3</sub>/TEOS apresentaram separação de fases, porém mostraram a presença do silício mesmo na fase rica em componente orgânico.

#### **4.4.4 Análise da morfologia dos filmes híbridos preparados a partir de óleo de soja funcionalizado**

As características morfológicas dos filmes híbridos foram observadas nas imagens de MEV. A Figura 52 mostra imagens de MEV obtidas para cada filme híbrido.



**Figura 52:** Imagens de MEV dos filmes híbridos: (A) OSH75/TEOS, (B) OSH198/TEOS, (C) OSHG/TEOS, (D) OSHmeso/TEOS, (E) OSEAPTES/TEOS e (F) OSEBF<sub>3</sub>/TEOS.

Observa-se que nas imagens de MEV da fratura dos filmes híbridos OSH75/TEOS, OSHG/TEOS e OSHmeso/TEOS que estes não apresentaram separação de fases nessas ampliações. Já as imagens de MEV dos filmes híbridos OSH198/TEOS, OSEAPTES/TEOS e OSEBF<sub>3</sub>/TEOS apresentaram separação de fases onde se observa pontos brancos e uma fase escura contínua nessas ampliações.

Em algumas dessas imagens de MEV pode-se até observar uma microestrutura padrão repetitiva na fase contínua, nos aumentos observados.

#### 4.4.5 Espectros de RMN de <sup>29</sup>Si dos Filmes Híbridos OSHG/TEOS e OSH75/TEOS

Para verificar o grau de condensação do precursor inorgânico (TEOS) presente nos filmes híbridos OSHG/TEOS e OSH75/TEOS, os quais haviam apresentado incorporação total de precursor inorgânico conforme análises de TGA e gravimetria utilizou-se a técnica de RMN de <sup>29</sup>Si no estado sólido.

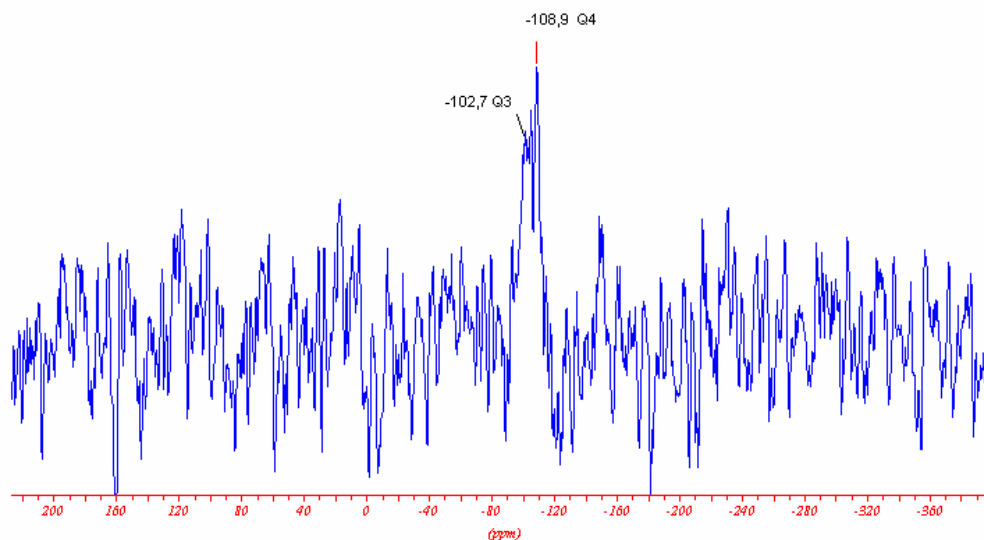
Através desta técnica é possível se estudar a evolução da reação de reticulação e determinar o grau de condensação<sup>92,95,102,119,131,133-137</sup> do precursor inorgânico, bem como a influência do processo de cura,<sup>92</sup> do aumento do pH<sup>95</sup> e do tipo de catálise utilizada.<sup>131</sup>

A reação de condensação do TEOS pode ocorrer em graus diferentes representados pelas espécies Q<sup>n</sup>, onde n é igual a 0, 1, 2, 3 e 4 e corresponde ao número de grupos siloxanos ligados ao átomo de silício (Tabela XVI).

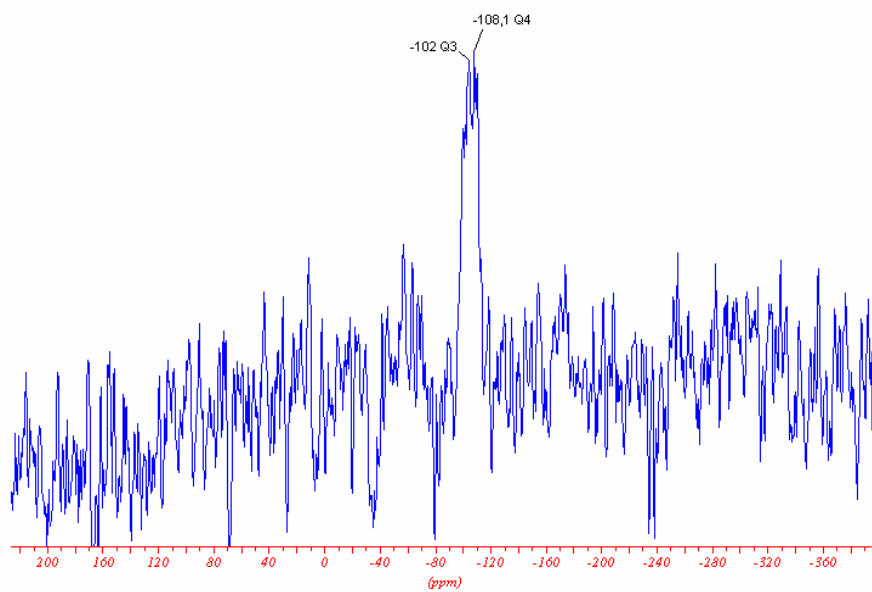
**TABELA XVI:** Estruturas referentes ao tipo de grau de condensação do precursor inorgânico e atribuições dos respectivos deslocamentos químicos.

ESTRUTURAS	NOTAÇÃO	DESLOCAMENTO QUÍMICO (ppm)
$\underline{\text{Si}}-(\text{OH})_4$	$Q^0$	-81,9
$\text{Si}-\text{O}-\underline{\text{Si}}-(\text{OH})_3$	$Q^1$	-85,0 a -90,0
$(\text{Si}-\text{O})_2-\underline{\text{Si}}-(\text{OH})_2$	$Q^2$	-93,06 a -96,78
$(\text{Si}-\text{O})_3-\underline{\text{Si}}-(\text{OH})_1$	$Q^3$	-100,20 a -103,42
$\underline{\text{Si}}-(\text{O}-\text{Si})_4$	$Q^4$	-108,0 a -110,0

As Figuras 53 e 54 mostram os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  dos filmes híbridos OSHG/TEOS e OSH75/TEOS. Nestes observam-se picos com deslocamento químico em torno de -102 e -108 ppm que representam, de acordo com a literatura,<sup>92,95,102,119</sup> as espécies  $Q^3$  e  $Q^4$ , o que mostra que houve uma condensação quase completa do TEOS.

**Figura 53:** Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  do filme híbrido OSHG/TEOS.





**Figura 54:** Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  do filme híbrido OSH75/TEOS.

#### 4.4.6 Avaliação das propriedades dos filmes híbridos obtidos a partir de óleo de soja funcionalizado

Os resultados dos testes de inchamento em tolueno, de extração em hexano, de adesão e de dureza ao lápis dos filmes com TEOS estão reunidos na Tabela XVII.

**Tabela XVII:** Resultados das análises dos filmes híbridos a partir de óleo de soja funcionalizado.

FILMES HÍBRIDOS <sup>a)</sup>	% de TEOS no filme <sup>b)</sup>	ÍNDICE DE INCHAMENTO (g/g) <sup>d)</sup>	TESTE DE EXTRAÇÃO (% de massa extraída) <sup>e)</sup>	TESTE DE ADESÃO <sup>f)</sup>	TESTE DUREZA AO LÁPIS <sup>g)</sup>	EDS %Si <sup>h)</sup>
OSH75	9	2,8	15	5B	3B	2
OSH198	21	1,3	9	5B	HB	7
OSHG	14	1,9	9	5B	HB	3
OSHmeso	14	1,8	11	5B	HB	4
OSEBF <sub>3</sub>	14	1,7	12	5B	5H	7
OEAPTES	15	0,7	5	5B	5H	15

a) Os filmes híbridos foram preparados com a proporção em massa de 90:10 de óleo:TEOS;

b) Percentagem em massa de resíduo no filme que expressa os equivalentes de TEOS efetivamente incorporados, supondo que todo o resíduo seja constituído de SiO<sub>2</sub> por análise de TGA;

c) Percentagem em massa de resíduo no filme que expressa os equivalentes de TEOS efetivamente incorporados, supondo que todo o resíduo seja constituído de SiO<sub>2</sub> por análise de gravimetria clássica;

d) Teste de inchamento em tolueno durante 48h a 30°C;

e) Teste de extração em hexano durante 3h sob refluxo;

f) Teste de adesão, ASTM D-3359-95a, 5B corresponde a 100% de adesão;

g) Teste de dureza ao lápis ASTM D-3363-92a, ordem de dureza 3B<HB<5H e o teste foi realizada em duplicada por operadores diferentes;

h) Percentagem em massa de silício por EDS

No teste de inchamento em solvente o filme híbrido OSEAPTES/TEOS foi o que apresentou menor índice de inchamento. Esse valor baixo mostrou que houve interação efetiva entre o precursor orgânico e o inorgânico e, assim uma densidade de reticulação maior entre ambos, atribuído à natureza do precursor orgânico que apresenta na sua

estrutura sítios siloxanos hidrolisáveis disponíveis, que podem promover a ligação química com o TEOS hidrolisado via condensação.

Os valores obtidos para o índice de inchamento para os filmes híbridos OSH198/TEOS, OSEBF<sub>3</sub>/TEOS, OSHG/TEOS, OSHmeso/TEOS e OSH75/TEOS aumentaram de 1,3 a 2,8 conforme a diminuição do valor de OH de cada precursor orgânico (respectivamente), o que sugere que a densidade de reticulação aumenta com o aumento do número de grupos OH disponíveis na estrutura molecular de cada precursor orgânico.

Resumindo, a quantidade de grupos OH disponíveis ou a presença de sítios siloxanos hidrolisáveis presentes nos precursores orgânicos influenciam no aumento da densidade de reticulação dos filmes híbridos.

Observou-se nos testes de extração que o filme híbrido OSEAPTES/TEOS foi aquele com o menor percentual de massa extraída, o que vem ao encontro do resultado obtido com o índice de inchamento. Para os filmes híbridos OSH198/TEOS, OSHG/TEOS, OSHmeso/TEOS os percentuais de massa extraída variaram de 9 a 12% respectivamente. Novamente, os OSH que apresentarem valores maiores de OH têm o menor percentual de massa extraída.

Para verificar a natureza do material extraído foram feitas análises por RMN de <sup>1</sup>H nos extratos evaporados. Os espectros dos produtos residuais mostraram que a fase extraída correspondia ao precursor orgânico, embora não se possa descartar a possibilidade de ter ocorrido à extração do precursor inorgânico, pois não havia material suficiente para determinar a presença de silício no resíduo.

Nos testes de adesão todos os filmes híbridos apresentaram uma ótima adesão em superfícies de alumínio, uma vez que 5B é equivalente a 100% de adesão, o que é interessante para a aplicação em revestimentos.

Quanto à dureza ao lápis, os filmes híbridos mais duros foram o OSEAPTES/TEOS e o OSEBF<sub>3</sub>/TEOS, pois apresentaram a dureza de 5H. Já para os filmes híbridos OSHmeso/TEOS, OSHG/TEOS, OSH198/TEOS obteve-se uma dureza de HB, ou seja, são um pouco mais moles do que os anteriores. O filme híbrido OSH75/TEOS obteve

uma dureza de 3B, ou seja, o filme mais mole em relação aos demais filmes híbridos. A dureza está relacionada com a quantidade de silício incorporado, e como nos sistemas híbridos estudados aqui se mantinham constantes a quantidade de silício, sugeriu-se que há influência da distribuição do silício na superfície do filme híbrido, que está relacionada com a quantidade de grupos OH disponíveis.

Comparando os dados da Tabela XVII observa-se que dois dos filmes híbridos que se destacam pelo melhor conjunto de propriedades são o OSH198/TEOS (classe I) e o OSEAPTES/TEOS (classe II). Eles apresentaram os menores valores de graus de inchamento e de percentual de massa extraída, indicando que ocorreu uma maior interação entre o precursor orgânico e inorgânico e também apresentaram os percentuais de silício maiores e uma uniformidade na sua distribuição, como mostra análise de EDS. O filme híbrido OSEAPTES/TEOS foi um dos melhores no teste de dureza e ainda apresentou excelente transparência (Figura 55), o que pode sugerir uma possível aplicação ótica.



**Figura 55:** Imagens da transparência do filme híbrido OSEAPTES/TEOS.

## **5 CONCLUSÕES**

O modo de preparo dos filmes híbridos mostrou-se muito complexo pelo fato de haver influência do solvente, da água, da temperatura, da ordem de adição dos reagentes, da abertura do anel epóxido do OSE, do tempo de pré-cura e da rampa de aquecimento no processo de cura. Todos esses fatores foram otimizados para obter filmes híbridos homogêneos e com a maior incorporação possível de silício.

As estruturas dos óleos de soja hidroxilados com *meso*-eritritol e etilenoglicol mostraram-se muito complexas pela formação de ligações inter- e/ou intramoleculares, sugerindo a ocorrência de eterificação do óleo durante a reação de hidroxilação, verificado por simulação de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

É possível obter filmes híbridos a partir de óleo de soja funcionalizado (hidroxilado ou epoxidado modificado com  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  ou APTES), ou seja, a combinação do óleo de soja com TEOS na proporção em massa de 90:10, através do processo sol-gel. Baseado nas análises de termogravimétricas (TGA) e gravimétricas, de microscopia (MEV e EDS), de inchamento, de extração, de dureza ao lápis e de adesão dos filmes híbridos conclui-se que o tipo de estrutura molecular do precursor orgânico influencia nas suas propriedades.

Os filmes híbridos obtidos neste trabalho pertencem às classes I e II. À classe I correspondem os filmes preparados a partir dos óleos de soja modificados (OSH75, OSH198, OSHG, OSH<sub>meso</sub> e OSEBF<sub>3</sub>), dentre os quais se destaca o sistema híbrido OSH198/TEOS por apresentar o menor grau de inchamento, menor massa extraída, boa dureza e boa adesão à superfície de alumínio. Constata-se ainda que a quantidade de grupos OH influencia mais do que a natureza dos grupos funcionais (OH primários e secundários) nas suas propriedades. À classe II corresponde o filme preparado a partir de óleo de soja epoxidado modificado com APTES, o OSEAPTES/TEOS, apresentando o menor índice de inchamento, menor massa extraída, excelente dureza e adesão em superfície de alumínio e ainda excelente transparência. Nessa classe se conclui que a ligação covalente do APTES na estrutura molecular do óleo de soja epoxidado e o aumento do número e da disponibilidade de sítios siloxanos hidrolisáveis na sua estrutura molecular influenciam no aumento da densidade de reticulação do filme híbrido.

Verificou-se, por RMN  $^{29}\text{Si}$  dos filmes híbridos OSH75/TEOS e OSHG/TEOS, que o grau de condensação do precursor inorgânico foi quase que completo.

Os filmes híbridos que apresentaram as melhores características foram os sistemas OSH198/TEOS (classe I) e OSEAPTES/TEOS (classe II).

## **6 CONTINUIDADE DO TRABALHO**



Serão realizados ensaios mecânicos e ensaios eletroquímicos com os melhores sistemas híbridos OHS198/TEOS e OSEAPTES/TEOS (na proporção em massa de 90:10) para determinar se esses materiais apresentam as características necessárias para serem utilizados como revestimento de proteção a corrosão em superfícies metálicas.

## **7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1- Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *Quim. Nova*, **1995**, *18*, 171.
- 2- Brinker, J.; Scherer, G. W.; *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, **1990**.
- 3- Donatti, D. A.; Vollet, D. R.; Ruiz, A. I.; *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 3091.
- 4- Mackenzie, J. D.; Ulrich, D. R.; *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Proc. Conf., February 23-27, 1987, San Diego, California, Wiley, New York, **1988**, p. 255.
- 5- Jones, R. G.; Ando, W.; Chojnowski, J.; *Silicon-Containing Polymers*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **2000**, p. 668.
- 6- Corriu, R. J. P.; Guerin, C.; Henner, B. J. L.; Wang, Q.; *Organometallics*, **1991**, *10*, 3200.
- 7- Jang, K. W.; Choi, S. H.; Pyun, S. I.; Jhon, M. S.; *Mol. Simul.*, **2001**, *27*, 1.
- 8- Hench, L. L.; West, J. K.; *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 33.
- 9- Buckley, A. M.; Greenblatt, M.; *J. Chem. Educ.*, **1994**, *71*, 599.
- 10- Celzard, A.; Marêché, J.F.; *J. Chem. Educ.*, **2002**, *79*, 854.
- 11- Buckley, A. M.; Greenblatt, M.; *J. Chem. Educ.*, **1994**, *71*, 599.
- 12- Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Gaur, D. P.; *Metal Alkoxides*, Academic Press, New York, **1978**.
- 13- Bradley, D. C.; *Adv. Chem. Ser.*, **1959**, *23*, 10.
- 14- Mehrotra, R. C.; *Inorg. Chem. Acta Ver.*, **1967**, *1*, 99.
- 15- Mehrotra, R. C.; *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, *100*, 1.
- 16- Bretzinger, M.; Josten, W.; Metal Alkoxides, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Eds., John Wiley & Sons, v. 2, **1978**.
- 17- Mazdiyasi, K. S.; *Powder Synthesis from Metal-Organic Precursors, Ceramics International*, v.8, n.2, **1982**, p.42.
- 18- Bradley, D. C.; *Coord. Chem. Rev.*, **1967**, *2*, 299.
- 19- Sanchez, C.; Ribot, F.; *New J. Chem.*, **1994**, *18*, 1007.
- 20- Jordens, K.; *Hybrid Inorganic-Organic Materials: New Poly(propylene oxide) Based Ceramers, Abrasion Resistant Sol-Gel Coatings for Metals, and Epoxy-Clay Nanocomposites*, Blacksburg, Virginia, **1999**.
- 21- Schottner, G.; *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3422.

- 22- Donescu, D.; Teodorescu, M.; Serban, S.; Fusulan, L.; Petcu, C.; *Eur. Polym. J.*, **1999**, *35*, 1679.
- 23- Mauritz, K. A.; Payne, J. T.; *J. Membr. Sci.*, **2000**, *168*, 39.
- 24- Huo, Y.; Berry, D. H.; *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 157.
- 25- Pellice, S.; Galliano, P.; Castro, Y.; Durán, A.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2003**, *28*, 81.
- 26- Nocuń, M.; Leja, E.; Jedliński, J.; Najman, J.; *J. Mol. Struct.*, **2005**, *744-747*, 597.
- 27- Sarwar, M. I.; Ahmad, Z.; *Eur. Polym. J.*, **2000**, *36*, 89.
- 28- Rzaev, Z. M. O.; Güner, A.; Can, H. K.; Asici, A.; *Polymer*, **2001**, *42*, 5599.
- 29- Robertson, M. A.; Rudkin, R. A.; Parsonage, D.; Atkinson, A.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2003**, *26*, 291.
- 30- Innocenzi, P.; Kidchob, T.; Yoko, T.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2005**, *35*, 225.
- 31- Solomons, G. T. W.; Macedo, H.; *Química Orgânica*, LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, v.1, **1996**, p.419.
- 32- Gruber, V. B.; Höfer, R.; Kluth, H.; Meffert, A.; *Fat Sci. Technol.*, **1987**, *89*, 147.
- 33- Teng, G.; Soucek, M. D.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2000**, *77*, 381.
- 34- Rosli, W. D. W.; Kumar, R. N.; Zah, S. M.; Hilmi, M. M.; *Eur. Polym. J.*, **2003**, *39*, 593.
- 35- Kunrong, Z.; Soucek, M. D.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, *205*, 2032.
- 36- Zhengang, Z.; Jianyun, H.; Soucek, M. D.; *Prog. Org. Coat.*, **2005**, *53*, 83.
- 37- Ballard, R. L.; Williams, J. P.; Njus, J. M.; Kiland, B. R.; Soucek, M. D.; *Eur. Polym. J.*, **2001**, *37*, 381.
- 38- Sailer, R. A.; Wegner, J. R.; Hurtt, G. J.; Janson, J. E.; Soucek, M. D.; *Prog. Org. Coat.*, **1998**, *33*, 117.
- 39- Ballard, R. L.; Tuman, S. J.; Fouquette, D. J.; Stegmiller, W.; Soucek, M. D.; *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 726.
- 40- Teng, G., Wegner, J. R., Hurtt, G. J., Soucek, M. D., *Prog. Org. Coat.*, **2001**, *42*, 29.
- 41- Fazenda, J.M.R.; *Tintas e Vernizes*; Abrafati: São Paulo, **1990**, p. 238.
- 42- Piazza, G. J.; Foglia, T. A.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2005**, *82*, 481.
- 43- Dutta, N.; Karak, N.; Dolui, S. K.; *Prog. Org. Coat.*, **2004**, *49*, 146.

- 44- Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamu, E. H.; Wolf, C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, *209*, 29.
- 45- Hou, C. T.; Kuo, T. M.; Lanser, A. C.; *Inform*, **2002**, *13*, 307.
- 46- Chen, J.; Soucek, M. D.; Simonsick Jr, W. J.; Celikay, R. W.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, *203*, 2042.
- 47- Orellana-Coca, C.; Camocho, S.; Adlercreutz, D.; Mattiasson, B.; Hatti-Kaul, R.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2005**, *107*, 864.
- 48- de La Cuesta, P. J. M.; Martinez, E. R.; Maroto, J. M. R.; Jimenez, F. M.; *Grasas Aceites*, **1987**, *84*, 231.
- 49- Ucciani, E.; Rafaralahitsimba, G.; Cecchi, G.; *Ver. Franç. des Corps Gras*, **1990**, *37*, 97.
- 50- Foglia, T. A.; Sonnet, P. E.; Nuñez, A.; Dudley, R. L.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1998**, *75*, 601.
- 51- Gerbase, A. E.; Gregório, J. R.; Martinelli, M.; Brasil, M. C.; Mendes, A. N. F.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2002**, *79*, 179.
- 52- Gerbase, A. E.; Brasil, M. C.; Gregório, J. R.; Mendes, A. N. F.; von Holleben M. L. A.; Martinelli, M.; *Grasas Aceites*, **2002**, *53*, 175.
- 53- Gurbanov, M. S.; Chalabiev, C. A.; Mamedov, B. A.; Efendiev, A. A.; *Russ. J. Appl. Chem.*, **2005**, *78*, 1678.
- 54- Campanella, A.; Baltanás, M. A.; *Catal. Today*, **2005**, *107-108*, 208.
- 55- Campanella, A.; Baltanás, M. A.; *Latin Am. Appl. Res.*, **2005**, *35*, 205.
- 56- Campanella, A.; Baltanás, M. A.; *Latin Am. Appl. Res.*, **2005**, *35*, 211.
- 57- Okieimen, F. E.; Pavithran, C.; Bakare, I. O.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, *107*, 330.
- 58- Hu, Y. H.; Gao, Y.; Wang, D. N.; Hu, C. P.; Zu, S.; Vanoverloop, L.; Randall, D.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, *84*, 591.
- 59- Chen, J.; Soucek, M. D.; Simonsick, W. J.; Celikay, R. W.; *Polymer*, **2002**, *43*, 5379.
- 60- Scala, J. L.; Wool, R. P.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2002**, *79*, 59.
- 61- Savy Filho, A., *Mamona Tecnologia Agrícola*, EMOPI, Campinas, **2005**.

- 62- de Luca, M. A.; Martinelli, M.; Jacobi, M. M.; Becker, P. L.; Ferrão, M. F.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2006**, *83*, 147.
- 63- Srivastava, A.; Chauhan, R. C.; Singh, P.; *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, **2002**, *9*, 197.
- 64- Adhvaryu, A.; Erhan S. Z.; Perez, J. M.; *Wear*, **2004**, *257*, 359.
- 65- Zaher, F. A.; Nomany, H. M.; *Grasas y Aceites*, **1988**, *39*, 235.
- 66- Shogren, R. L.; Petrovic, Z.; Liu, Z.; Erhan, S. Z.; *J. Polym. Environ.*, **2004**, *12*, 173.
- 67- John, J.; Bhattacharya, M.; Turner, R. B.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, *86*, 3097.
- 68- Han, H. W.; Cao, W. L.; Zhang, J. C.; *Process Biochem.*, **2005**, *40*, 3148.
- 69- Ahmad, S.; Ashraf, S. M.; Sharmin, E.; Zafar, F.; Hasnat, A.; *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **2002**, *45*, 83.
- 70- Motawie, A. M.; Hassan, E. A.; Manieh, A. A.; Aboul-Fetouh, M. E.; El-Din, F.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**, *55*, 1725.
- 71- Cakmakli, B.; Hazer, B.; Tekin, I. O.; Comert, F. B.; *Biomacromolecules*, **2005**, *6*, 1750.
- 72- Penczek, P.; Abramowicz, D.; Rokicki, G.; Ostrysz, R.; *Polymer*, **2004**, *49*, 767.
- 73- Filley, J.; *Bioresour. Technol.*, **2005**, *96*, 551.
- 74- Watanabe, Y.; Pinsiroadom, P.; Nagao, T.; Kobayashi, T.; Nishida, Y.; Takagi, Y.; Shimada, Y.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2005**, *82*, 825.
- 75- Demirbas, A.; *J. Sci. Ind. Res.*, **2005**, *64*, 858.
- 76- Al- Zuhair, S.; *Biotechnol. Prog.*, **2005**, *21*, 1442.
- 77- Monteavaro, L. L.; da Silva, E. O.; Costa, A. P. O.; Samios, D.; Gerbase, A. E.; Petzhold, C. L.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2005**, *82*, 365.
- 78- Pielichowski, J.; Marek, M.; Prociak, A.; *Polymer*, **2005**, *50*, 723.
- 79- Joseph, R.; Alex, R.; Vinod, V. S.; Premalatha, C. K.; Kuriakose, B.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *89*, 668.
- 80- Wu, X.; Zhang, X.; Yang, S.; Chen, H.; Wang, D.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2000**, *77*, 561.
- 81- Khot, S. N.; Lascala, J. J.; Can, E.; Morye, S. S.; Williams, G. L.; Palmese, G. R.; Kusefoglou, S. H.; Wool, R. P.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *82*, 703.

- 82- Tuman, S. J.; Chamberlain, D.; Scholsky, K. M.; Soucek, M. D.; *Prog. Org. Coat.*, **1996**, 28, 251.
- 83- Zong, Z.; Soucek, M. D.; Xue, C.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2005**, 43, 1607.
- 84- José, N. M., Prado, L. A. S. A., *Quim. Nova*, **2005**, 28, 281.
- 85- Sanchez, C.; *New J. Chem.*, **1994**, 18, 1007.
- 86- Gómez-Romero, P.; Sanchez, C.; *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co.KGaA, Weinheim, **2004**.
- 87- Schmidt, H.; *J. Non-Cryst. Solids.*, **1985**, 73, 681.
- 88- Judeinstein, P.; Sanchez, C.; *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 511.
- 89- Granqvist, B.; Helminen, A.; Vehviläinen, M.; Ääritalo, V.; Seppälä, J.; Lindén, M.; *Colloid. Polym. Sci.*, **2004**, 282, 495.
- 90- Wight, A. P.; Davis, M. E.; *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3589.
- 91- Park, O.; Eo, Y.; Choi, Y.; Bae, B.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1999**, 16, 235.
- 92- Kim, H. K.; Kang, S.; Choi, S.; Min, Y.; Yoon, C.; *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 779.
- 93- Lu, S.; Zhang, H.; Zhao, C.; Wang, X.; *J. Mater. Sci.*, **2005**, 40, 1079.
- 94- José, N. M.; Prado, L. A. S. A.; Yoshida, I. V. P.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2004**, 42, 4281.
- 95- Mauritz, K. A.; Paye, J. T.; *J. Membr. Sci.*, **2000**, 168, 39.
- 96- Ding, J.; Hudalla, C. J.; Cook, J. T.; Walsh, D. P.; Boisse, C. E.; Iraneta, P. C. O'Gara, J. E.; *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 607.
- 97- Walcarius, A.; *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3351.
- 98- Pereira, A. N. V.; Vasconcelos, W. L.; Oréface, R. L.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **1999**, 104.
- 99- Rhee, Sang-Hoon; Lee, Yong-Keun; Lim, Bum-Soon; Yoo, J. J.; Kim, H. J.; *Biomacromolecules*, **2004**, 5, 1575.
- 100- Hsueh, C. C.; Collinson, M. M.; *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, 420, 243.
- 101- Wei, H.; Collinson, M. M.; *Anal. Chim. Acta.*, **1999**, 397, 113.
- 102- Iwamoto, T.; Mackenzie, J. D.; *J. Mater. Sci.*, **1995**, 30, 2566.
- 103- Amberg-Schwab, S.; Hoffmann, M.; Bader, H.; Gessler, M.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1998**, 1/2, 141.

- 104- Twite, R. L.; Bierwagen, G. P.; *Prog. Org. Coat.*, **1998**, 33, 91.
- 105- Frings, S.; Meinema, H. A.; van Nostrum, C. F.; van der Linde, R.; *Prog. Org. Coat.*, **1998**, 33, 126.
- 106- Chou, T. P.; Chandrasekaran, C.; Cão, G. Z.; *J. sol-gel Sci. Technol.*, **2003**, 26, 321.
- 107- Khramov, A. N.; Voevodin, N. N.; Balbyshev, V. N.; Mantz, R. A.; *Thin Solid Films*, **2005**, 483, 191.
- 108- Zandi-Zand, R.; Ershad-Langroudi, A.; Rahimi, A.; *J. Non-Cryst. Solids*, **2005**, 351, 1307.
- 109- Ni, H.; Skaja, A. D.; Soucek, M. D.; *Prog. Org. Coat.*, **2000**, 40, 175.
- 110- Uyama, H.; Kuwabara, M.; Tsujimoto, T.; Nakano, M.; Usuki, A.; Kobayashi, S.; *Chem.Mater.*, **2003**, 15, 2492.
- 111- Tuman, S. J.; Soucek, M. D.; *J. Coat. Technol.*, **1996**, 68, 73.
- 112- Sailer, R. A.; Soucek, M. D.; *Prog. Org. Coat.*, **1998**, 33, 36.
- 113- Meneghetti, S. M. P.; Souza, R. F.; Monteiro, A. L.; Souza, M. O.; *Prog. Org. Coat.*, **1998**, 33, 219.
- 114- Tsujimoto, T.; Uyama, H.; Kobayashi, S.; *Macromol. Rapid. Commun*, **2003**, 24, 711.
- 115- AOCS; *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*; Walker, R. C.: Champaign, **1997**.
- 116- Li, F.; Marks, D. W.; Larock, R. C.; Otaigbe, J. U., *Polymer*, **2000**, 41, 7925.
- 117- ASTM; *American Society for Testing and Materials*, Standard Test Method for Measuring Adhesion by Tape Test, D3359-95a, Philadelphia, **1995**, 356.
- 118- ASTM; *American Society for Testing and Materials*, Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test, D 3363-92a, Philadelphia, **1992**, 366.
- 119- Ji, Xiang-Ling; Jiang, Shi-Chun; Qiu, Xue-Peng; Dong, De-Wen; Yu, Dong-Hong; Jiang, Bing-Zheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 88, 3168.
- 120- Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3. ed., New York; John Wiley & Sons, **1970**.
- 121- Pouchert, C. J., *The Aldrich Library of NMR Spectra*, 2.ed., Wisconsin: Aldrich Chemical, v.2, **1983**.



- 122- Refvik, M. D.; Larock, R. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 76, 99.
- 123- Gan, L. H.; Ooi, K. S.; Goh, S. H.; Chee, K. K. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1992**, 46, 329.
- 124- Wollenberg, K.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*; **1991**, 68, 391.
- 125- Husain, S.; Kifayatullah, M.; Sastry, G. S. R.; Raju, P. N.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1993**, 70, 1251.
- 126- Gunstone, F. D.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1993**, 70, 965.
- 127- Wehrli, F. W.; Marchand, A. P.; Wehrli, S.; *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*; John Wiley & Sons: New York, **1998**, p.410.
- 128- Gunstone, F. D. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1993**, 70, 1139.
- 129- Hvilsted, S.; Jørgensen, N. U., *Polym. Bull.*, **1983**, 10, 236.
- 130- Sorarù, G. D.; D'Andrea, G.; Campostrini, R.; Babonneau, F.; Mariotto, G.; *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, 78, 379.
- 131- Loy, D. A.; Shea, K. J.; *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1431.
- 132- Powder Diffraction File; (JCPDS) Joint Committee on Powder Diffraction Standards; Philadelphia, **1994**.
- 133- Frings, S., *Organic-Inorganic Hybrid Coatings based on polyester resins and in situ formed silica*, These, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, **1999**.
- 134- Smaili, M.; Jermoumi, T., *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 2293.
- 135- Silva, C. R.; Airoidi, C., *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, 195, 381.
- 136- Babonneau, F., *Polyhedron*, **1994**, 13, 1123.
- 137- Lotero, E.; Vu, D.; Nguyen, C.; Wagner, J.; Larsen, g., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3756.