

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

RODRIGO DOS SANTOS FUSCALDO

**MATERIAIS HÍBRIDOS A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA HIDROSSILILADO**

Porto Alegre, 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

RODRIGO DOS SANTOS FUSCALDO

**MATERIAIS HÍBRIDOS A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA HIDROSSILILADO**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof. Dr. José Ribeiro Gregório  
Orientador

Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenutti  
Co-orientador

Porto Alegre, 2014

Em memória do Prof. Roberto Fernando de Souza

## AGRADECIMENTOS

Ao Gregório, pela orientação e amizade. Mesmo estando sempre presente, me proporcionou a liberdade necessária para ser criativo. Desde o início me incentivou a superar as adversidades da pesquisa e da vida e espero que me guie daqui para a frente. Ganhei um grande exemplo de pesquisador e, acima de tudo, educador; um amigo maior ainda.

A toda minha família por todo o incentivo à vida acadêmica e pelo apoio incondicional no momento em que eu mais precisei. Em especial aos meus pais, Adriana e Alexandre.

Ao Prof. Edilson V. Benvenuti, a Eliana W. de Menezes, à Prof. Tania M. H. da Costa e ao Prof. Éder Lima por todas as discussões riquíssimas e sugestões cruciais.

Ao Victor, por me ajudar e apoiar em absolutamente todas as dificuldades acadêmicas e humanas que pode e que não pode. Por proporcionar-me os melhores momentos de diversão, amor e amizade que alguém pode querer. 愛しています.

A todos os meus amigos, que fizeram com que as partes ruins passassem rápido. Em especial a minha querida Giulia, cuja amizade e apoio constante e noites de filmes e discussões sobre Direito e Política também foram-me imprescindíveis. Ao Pedro, acima de tudo por me incomodar no laboratório às tardes e por perder sempre pra mim nas *game nights*.

A Lauro Gregianin, Ricardo Becker, Carolina Umpierres e a todos os outros profissionais da saúde que fizeram com que fosse possível que eu chegasse até aqui e que ainda me ajudam.

Aos professores, amigos, colegas e funcionários envolvidos no Laboratório de Reatividade e Catálise e antigo grupo do K108, por todas as ajudas na execução dos experimentos, notas importantíssimas e apoio.

Às agências de fomento CNPq e FAPERGS e também à UFRGS pelo apoio financeiro ao projeto.

A Stefani A. J. Germanotta, também conhecida como Lady Gaga, por toda inspiração para trabalhar e força para suportar a dor que sua arte me proporcionou, bem como por seu ativismo em prol da liberdade e do amor.

A todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho e para meu bacharelado.

*Keep it tight  
Sometimes the simplest move is right  
The melody that you choose can rescue you*

*A hybrid can withstand these things  
My heart can beat with bricks and strings  
My ARTPOP could mean anything*

(Lady Gaga – ARTPOP)

## RESUMO

Neste trabalho, o óleo de soja foi hidrossililado com trietoxissilano mediante catalisador de Wilkinson ( $[Rh]$ ). A reação foi otimizada com 0,5 mol% de catalisador (30 mg), temperatura de 100 °C e tempo reacional de 24 h, gerando uma porcentagem de insaturações hidrossililadas de cerca de 40%, sem seletividade entre C=C ou C=O. Utilizando-se 123 mg de catalisador para uma reação em grande escala utilizando a condição otimizada, obteve-se hidrossililação de 23%. O óleo 23% hidrossililado foi polimerizado com tetraetoxissilano (TEOS) em três diferentes proporções TEOS:óleo na síntese. Essas proporções se mostraram determinantes nas características dos materiais de modo linear para o diâmetro de poros e área superficial. Os híbridos sintetizados foram aplicados como adsorventes de diversos compostos, apresentando seletividade para o corante Azul Brilhante de Remazol R (ABRR) e sendo mais eficientes, de modo linear, com a quantidade de matéria orgânica renovável incorporada à sílica. Os resultados sugerem um mecanismo de interação eletrostática entre as cadeias de óleo e as moléculas de corante.

Palavras-chave: óleo de soja, sol-gel, materiais híbridos, catálise, hidrossililação, TEOS, renovável, produtos naturais.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação realizada por Leo Sommer em 1947, primeiro exemplo de hidrossililação .....	12
Figura 2 - Ciclos catalíticos mais prováveis para a reação de hidrossililação de alcenos .....	13
Figura 3 - Catalisador de Wilkinson, complexo largamente utilizado para hidrossililação e hidrogenação de olefinas.....	13
Figura 4 - Complexos de ferro(0) com atividade para hidrossililação de olefinas.....	14
Figura 5 - Hidrossililação de alcinos, produzindo intermediários para reação de Hi-yama.....	15
Figura 6 - Representação de alguns tipos de silsesquioxanos.....	15
Figura 7 - Reações de hidrólise (a) e condensação (b) de TEOS que formam o sol e, então, o gel.....	17
Figura 8 - Formação de diversos materiais através do método sol-gel (em laranja) ou similares .....	17
Figura 9 - Esferas híbridas com tiol capturadoras de Pb(II) e Cd(II) em diferentes magnificações.....	18
Figura 10 - Híbridos fluorescentes preparados através do método sol-gel.....	19
Figura 11 - Reação de hidrossililação do óleo de soja, considerando que ocorra de modo não-seletivo .....	21
Figura 12 - Polimerização sol-gel do óleo de soja hidrossililado com TEOS.....	22
Figura 13 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H do óleo de soja de partida.....	24
Figura 14 - TGA do óleo de soja de partida.....	25
Figura 15 - Espectro de IV do óleo de soja de partida.....	25
Figura 16 - Espectro de IV do óleo de soja de partida e hidrossililado.....	26
Figura 17 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H do óleo de soja hidrossililado.....	27
Figura 18 - TGA típica de óleo de soja hidrossililado.....	28
Figura 19 - Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> dos híbridos sintetizados.....	30
Figura 20 - Distribuição de diâmetros de poros obtida através do método BJH .....	30
Figura 21 - Área específica dos materiais em função da quantidade de componente	

orgânico.....	31
Figura 22 - Volume de poros dos materiais em função da quantidade de componente orgânico.....	32
Figura 23 - Diâmetros de poros mais prováveis em função da quantidade de componente orgânico.....	32
Figura 24 - TGA do híbrido sintetizado com 0,28 g de óleo de soja hidrossililado (H1) com derivada em relação à temperatura e cálculo de perda de massa.....	33
Figura 25 - TGA do híbrido sintetizado com 0,55 g de óleo de soja hidrossililado (H2) com derivada em relação à temperatura e cálculo de perda de massa.....	33
Figura 26 - TGA do híbrido sintetizado com 1,0 g de óleo de soja hidrossililado (H3) com derivada em relação à temperatura e cálculo de perda de massa.....	34
Figura 27– Variação da perda de massa com a massa de óleo hidrossililado.....	34
Figura 28 – Variação da perda de massa de voláteis com a quantidade de óleo hidrossililado.....	35
Figura 29 – Espectros de IV em função da temperatura do tratamento.....	35
Figura 30 - Remoção do corante ABRR em função da quantidade de óleo de soja hidrossililado.....	37
Figura 31 - Estrutura química dos adsorbatos testados.....	37



## LISTA DE ABREVIações

- a*: área correspondente a um hidrogênio no espectro de RMN <sup>1</sup>H do óleo
- A, B, C, D, E, F, G, H*: áreas dos picos no espectro de RMN <sup>1</sup>H do óleo
- ABRR: azul brilhante de remazol R
- BET: técnica Brunauer, Emmet e Teller para área específica e volume de poros
- BJH: técnica Barret, Joyner e Halenda para distribuição de poros
- FAME: éster metílico de ácido graxo
- i*<sub>0</sub>: mols de insaturações iniciais no óleo de soja
- IV: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
- m*: massa de amostra da TGA
- M: metal
- $\bar{M}$ : massa molar do híbrido
- $\bar{M}_{Os}$ : massa molar do óleo de soja de partida
- $\bar{M}_{Si}$ : massa molar do silano
- m*<sub>SiO<sub>2</sub></sub>: massa de sílica
- $\bar{M}_{SiO_2}$ : massa molar de sílica
- n*<sub>0</sub>: número de insaturações C=C no óleo de soja de partida
- pH: potencial hidrogeniônico
- p*: resíduo de sílica após decomposição na TGA
- [Rh]: catalisador de Wilkinson
- RMN <sup>1</sup>H: espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio
- s*: mols de hidrossilano adicionados ao óleo de soja
- si: silano genérico
- TEOS: tetraetilortosilicato
- TGA: análise termogravimétrica
- UV-VIS: espectrometria de absorção eletrônica na região do ultravioleta e visível
- δ: deformação angular
- v*: estiramento
- Γ*: grau de hidrossililação

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>11</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>12</b>
3.1 REAÇÃO DE HIDROSSILILAÇÃO.....	12
3.2 PROCESSO SOL GEL E MATERIAIS HÍBRIDOS.....	16
<b>4 METODOLOGIA .....</b>	<b>21</b>
4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	21
4.2 TESTES CATALÍTICOS PARA HIDROSSILILAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA.....	21
4.3 HIDROSSILILAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA EM GRANDE ESCALA (OSH22) .....	22
4.4 SÍNTESES DOS MATERIAIS HÍBRIDOS (H1, H2, H3).....	22
4.5 ESTUDOS DE CAPACIDADE ADSORVENTE DOS MATERIAIS HÍBRIDOS.....	23
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>24</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA DE PARTIDA.....	24
5.2 HIDROSSILILAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA.....	26
5.3 MATERIAIS HÍBRIDOS .....	30
5.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO PELOS MATERIAIS HÍBRIDOS.....	36
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>39</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>40</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A busca por materiais de origens renováveis é cada vez maior com o avanço da tecnologia e diminuição das fontes não-renováveis, como o petróleo. Como o Brasil é o segundo maior produtor de óleo de soja do mundo (perdendo apenas para os Estados Unidos da América), é economicamente estratégico utilizar-se desse composto para síntese de novos materiais, uma vez que tem preço baixo e é renovável. O óleo constitui-se majoritariamente de uma mistura de triglicerídeos compostos por ácidos graxos lineares saturados e insaturados que variam de acordo com o local de plantio e condições do tempo. Através das insaturações presentes no óleo, seja por suas carbonilas ou duplas C=C internas, é possível fazer modificações químicas que aumentam seu valor sintético, como epoxidação, por exemplo, para formar poliuretanas ou então filmes híbridos resistentes, como antes feito por nosso grupo de pesquisa. Alternativamente, é possível adicionar um hidrossilano que hidrolisará e condensará em presença de ácido e de um componente inorgânico também hidrolítico, formando uma rede híbrida através do método sol-gel. Essa rede, depois de seca, dá origem a um sólido de porosidade e área superficial específica elevadas, que será explorado como adsorvente na presente monografia.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Hidrossililar o óleo de soja, polimerizá-lo com TEOS a fim de se obter híbridos e testar sua atividade como adsorvente.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

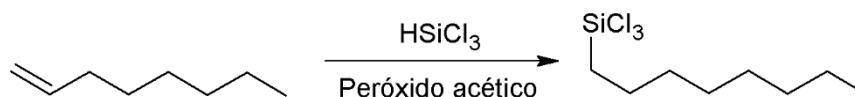
- ☞ Otimizar a reação de hidrossililação entre o óleo de soja e trietoxissilano, mediada pelo catalisador de Wilkinson, variando temperatura, tempo e relação óleo:silano:catalisador. Caracterizar o produto formado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV) e análise termogravimétrica (TGA).
- ☞ Polimerizar o óleo de soja hidrossililado com TEOS através do método sol-gel catalisado por HF variando-se a relação óleo:TEOS a fim de se estudar a influência desta na morfologia do sólido. Caracterizar o sólido por análise de adsorção e dessorção de nitrogênio, utilizando as técnicas Brunauer, Emmet e Teller (BET) para análise de área específica e volume de poros e Barret, Joyner e Halenda (BJH) para distribuição de poros.
- ☞ Estudar o uso desses híbridos através da adsorção de diversas substâncias, quantificando sua eficiência através de espectrometria de absorção eletrônica molecular na região do ultravioleta e visível (UV-VIS), relacionando sua capacidade adsorvente com a quantidade de óleo no híbrido e suas características morfológicas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 REAÇÃO DE HIDROSSILILAÇÃO

A reação de hidrossililação é caracterizada pela adição de um hidreto de silício a um substrato insaturado (ligações duplas ou triplas carbono-carbono, carbono-heteroátomo ou heteroátomo-heteroátomo, como nitrogênio e oxigênio). O primeiro exemplo de hidrossililação foi a reação entre triclorossilano e 1-octeno na presença de peróxido acético, realizada por Sommer et al. em 1947 (Figura 1)<sup>1</sup>. Entretanto, foi a descoberta do ácido hexacloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) por Speier<sup>2</sup> em 1957 como precursor catalítico altamente eficiente para essa reação que tornou a hidrossililação uma rota interessante para a síntese de organossilicones em escala molecular e macromolecular, com diversas aplicações. Mais tarde, este último se tornou obsoleto graças à descoberta do catalisador de Karstedt em 1973, também de platina, mas mais reativo e seletivo<sup>3</sup>.

Figura 1 - Reação realizada por Leo Sommer em 1947, primeiro exemplo de hidrossililação

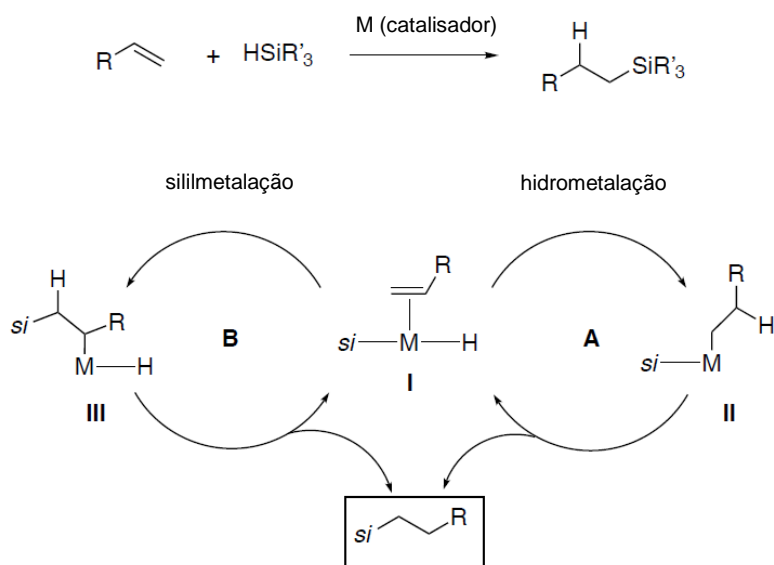


Mesmo que a reação possa ocorrer através de mecanismos radiculares, a maioria dos catalisadores utilizados - geralmente de metais de transição - realiza a transformação por processos heterolíticos<sup>4</sup>. Esses complexos, especialmente os ricos em elétrons como os de Co(I), Rh(I), Ni(0), Pd(0) ou Pt(0) como precursores catalíticos, ativam hidrossilanos e uma gama de substratos (tipicamente alcenos), geralmente envolvendo duas etapas após a ativação. Assim, a hidrossililação pode se dar através de dois caminhos, como mostra a Figura 2<sup>5</sup>.

Assume-se que a clássica hidrossililação de alcenos catalisada por  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (chamado de catalisador de Speier) em isopropanol passa por um mecanismo do tipo Chalk-Harrod (Figura 2, ciclo A), que começa com a adição oxidativa do hidrossilano ao precursor catalítico, formando o complexo I, após a coordenação da olefina. O complexo I sofre uma inserção migratória do alceno na ligação M-H (hidrometalção) para formar o intermediário II. A eliminação redutiva dos ligantes alquila e silila forma o produto de hidrossililação. Acredita-se que complexos de Rh(I) e Co(III)

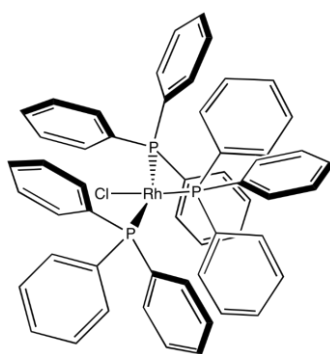
passem geralmente pelo ciclo B da Figura 2 (Chalk-Harrod modificado), onde ocorre preferencialmente a inserção do alceno na ligação M-Si (sililmetalação) do silano (si), que é seguida de eliminação redutiva para gerar o produto. Esse é o caso do catalisador de Wilkinson (clorotris(trifenilfosfina)ródio(I), Figura 3), utilizado neste trabalho<sup>5</sup>.

Figura 2 - Ciclos catalíticos mais prováveis para a reação de hidrossililação de alcenos.



Fonte: HAYASHI, 1999<sup>5</sup>

Figura 3 - Catalisador de Wilkinson, complexo largamente utilizado para hidrossililação e hidrogenação de olefinas.

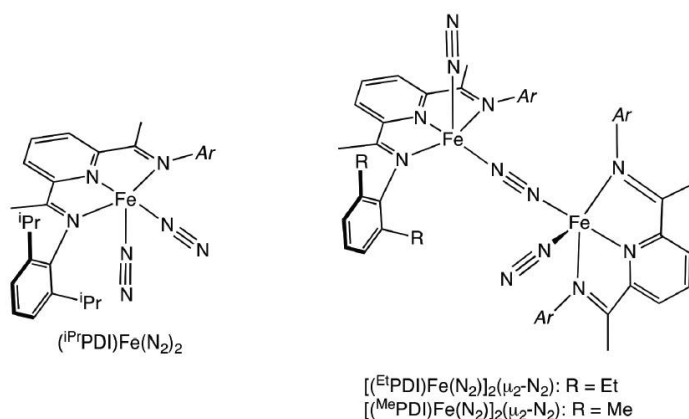


Fonte: SCHALLER<sup>6</sup>

Em adição, recentes estudos sobre a atividade catalítica de complexos bis(dinitrogênio)iminopiridinaferro(0) de configuração  $d^8$  spin alto (Figura 4) mostram que complexos deste metal podem ser uma alternativa razoável aos complexos de rutênio, ródio e platina na hidrossililação de ligações múltiplas carbono-carbono; estes também sugerem que a hidrossililação se processe pelo mecanismo de Chalk-Harrod ou

Chalk-Harrod modificado, em ambos os casos ocorrendo adição anti-Markovnikov<sup>7</sup>. Além disso, Harder et al., em 2006, usaram complexos de cálcio, potássio e estrôncio como catalisadores da hidrossililação de olefinas, evidenciando-os como alternativas utilizando metais mais baratos e abundantes<sup>8</sup>.

Figura 4 - Complexos de ferro(0) com atividade para hidrossililação de olefinas.



Fonte: TONDREAU et al., 2012<sup>7</sup>

É importante notar que a reatividade na adição oxidativa (primeira etapa, comum aos dois mecanismos) pode mudar de silano para silano, dependendo dos substituintes no átomo de silício. Também, complexos de platina tendem a tolerar todos os tipos de hidrossilanos, já os de paládio são melhor aplicados aos silanos do tipo  $\text{HSi-Cl}_n\text{R}_{(3-n)}$  ( $n = 2, 3$ ), ao passo que os de ródio aos  $\text{HSiR}_3$ <sup>5</sup>. Outra característica da reação é que ela ocorre muito mais facilmente em olefinas terminais, no caso de catálise metálica<sup>9</sup>, tendo resultados melhores quando da utilização de iniciadores radiculares<sup>10</sup>.

Organossilicones produzidos via hidrossililação têm muitas aplicações em síntese, sendo uma delas como reagentes para acoplamento cruzado C-C com paládio (reação de Hiyama), como mostrado na Figura 5, onde se pôde controlar a formação de alcenos E e Z, alterando-se apenas a temperatura reacional<sup>11</sup>.

Outra aplicação dessa reação é a redução de compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados<sup>12</sup> e de aldeídos e cetonas<sup>13</sup> aos álcoois correspondentes, uma vez que o silano formado é propício à hidrólise.

Silsesquioxanos (compostos de fórmula geral  $[\text{RSiO}_{1,5}]_n$ , cuja estrutura varia como mostra a Figura 6) que contenham ligação Si-H, chamados hidrossilsesquioxanos, podem se ligar a substratos olefínicos via hidrossililação, produzindo uma variedade de compostos<sup>4</sup>.

Figura 5 - Hidrossililação de alcinos, produzindo intermediários para reação de Hiyama.

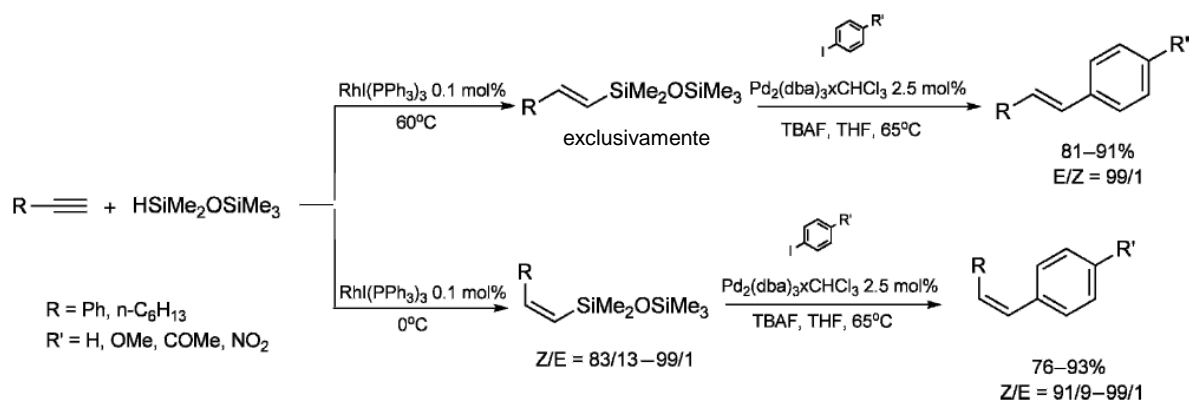
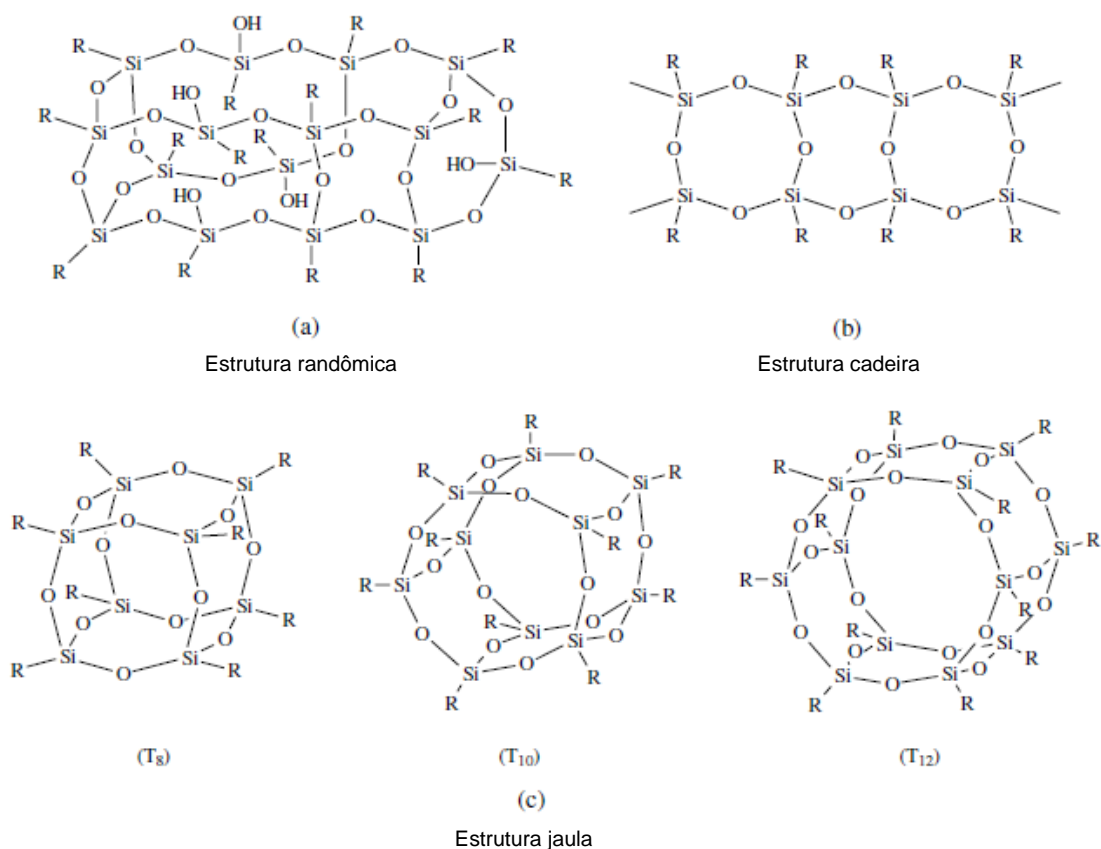
Fonte: MARCINIEC et al., 2009<sup>4</sup>

Figura 6: Representação de alguns tipos de silsesquioxanos.

Fonte: MARCINIEC et al., 2009<sup>4</sup>

Com relação a óleos e gorduras animais e vegetais (que possuem insaturações que podem ser hidrossililadas, a princípio), geralmente é feita a hidrólise do triglicéridio, gerando os ésteres metílicos de ácidos graxos (*fatty acids methyl esters*, em inglês – FAME), que são então hidrossililados. Rivière et al., em 2001, hidrossililaram FAMES de óleo de peixe e o próprio óleo cru através de mecanismos radiculares,



obtendo altas conversões<sup>14</sup>. FAMES derivados do óleo de linhaça também foram hidrossililados por Behr et al. em 2002, utilizando catalisadores de platina<sup>9</sup>. A cura térmica desses FAMES hidrossililados levou a materiais híbridos com características diversificadas, como por exemplo filmes rígidos transparentes<sup>15</sup>.

Com relação a óleos vegetais crus, incluindo o óleo de soja, a presente revisão bibliográfica não encontrou relatos de sua hidrossililação.

### 3.2 PROCESSO SOL-GEL E MATERIAIS HÍBRIDOS

O processo sol-gel é um método de síntese de sólidos em que se cria um sistema coloidal fluido (sol) que passa lentamente a se integrar formando uma rede não fluida (gel). Este processo data de meados dos anos 1800, com os estudos de Ebelman (1846)<sup>16</sup> e Graham (1864)<sup>17</sup> com sílica-géis. Esses pesquisadores notaram que a hidrólise de TEOS em meio ácido gerava sílica em forma vítrea, que foi aplicada como lentes ou compósitos, apesar de necessitar de tempos de secagem de um ano ou mais para que não se tornasse pó.

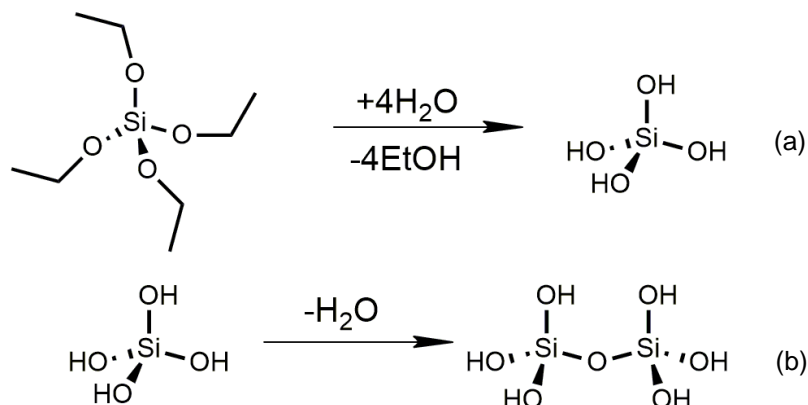
Existem três formas de se fazer monolitos de sol-gel: 1) gelificação de uma solução de pós coloidais, 2) hidrólise e policondensação de precursores alcóxidos ou nitratos, seguidas de secagem hiper-crítica dos géis formados, ou 3) hidrólise e policondensação de precursores alcóxidos seguidas de secagem lenta sob condições ambientes<sup>18</sup>.

Nos métodos em que ocorre hidrólise e policondensação (que foram usados neste trabalho), inicialmente um alcóxido como o TEOS é hidrolisado misturando-se com água, usualmente mediante catálise ácida (Figura 7-a). Os silanóis formados são então condensados, gerando ligações Si-O-Si (Figura 7-b). Quando ligações suficientes são formadas em uma região, o sistema responde cooperativamente como um coloide, ou sol. O tamanho das partículas de sol depende de diversas variáveis, como a concentração de alcoxissilanos inicial e o pH da solução. A cinética das reações de hidrólise e policondensação, que ocorrem de modo simultâneo, também é função desses parâmetros e outros<sup>18</sup>.

Com o tempo as partículas começam a se ligar, formando uma rede tridimensional. Esse gel assume a forma do recipiente, o que pode ser controlado utilizando-se um molde antes da gelificação. As características físicas do gel dependem do tamanho das partículas e da extensão da interação entre as partículas durante a gelifica-

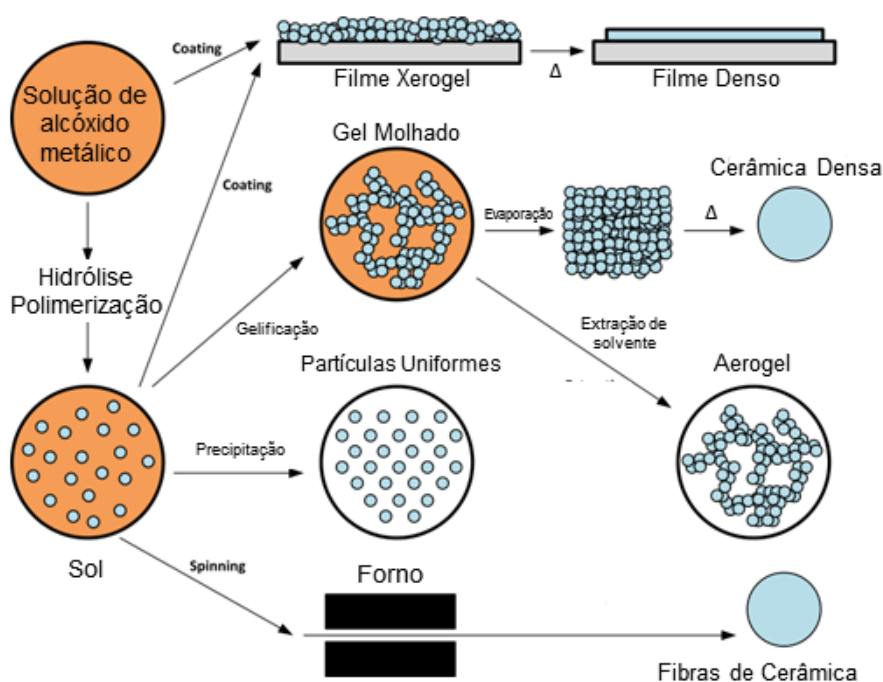
ção. Com controle do tempo em que esse processo ocorre, podem ser formadas fibras, por exemplo. Dependendo do tempo antes da secagem, o gel vai ficando cada vez mais denso e resistente<sup>18</sup>.

Figura 7 - Reações de hidrólise (a) e condensação (b) de TEOS que formam o sol e, então, o gel.



Depois da gelificação, pode ser feita secagem do material, o que influencia muito em sua porosidade, já que dependendo do tamanho de poros pode haver colapso e densificação, o que é mais observado em temperaturas altas de secagem<sup>18</sup>. A Figura 8 ilustra diversos tipos de materiais formados.

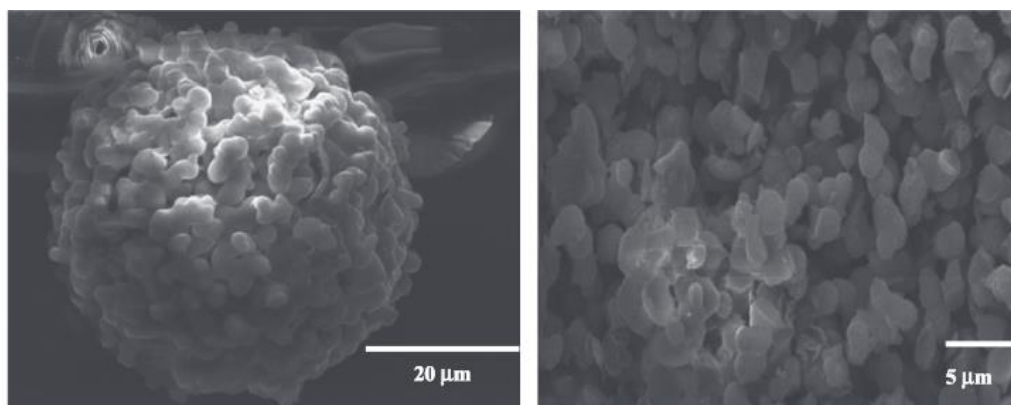
Figura 8 - Formação de diversos materiais através do método sol-gel (em laranja) ou similares.



A adição de compostos orgânicos ao processo pode gerar materiais híbridos. Essas substâncias são estáveis às condições do processo sol-gel, o que torna este muito interessante para sua fabricação. Os materiais híbridos formados geralmente têm propriedades relacionadas com seus precursores inorgânicos e orgânicos, como transparência (como o vidro), baixas temperaturas de processamento e diversas utilidades (como as moléculas orgânicas) e estabilidade térmica razoável (como os silicões). A formação desses híbridos pode ser feita adicionando o precursor orgânico durante a formação do sol, fazendo com que as moléculas fiquem presas nos poros do material, caso não tenham funções condensáveis. Alternativamente, o precursor orgânico pode permanecer covalentemente ligado ao suporte inorgânico, utilizando-se moléculas condensáveis, ou que hidrolisam para funções condensáveis. A segunda alternativa faz possível a formação de híbridos com maior quantidade de orgânicos e reduz o problema de lixiviação destes<sup>20</sup>.

Esses materiais híbridos têm diversas aplicações, geralmente dependendo de seu precursor orgânico. Shi et al., em 2014, submeteram TEOS e 3-mercaptopropil-trietoxissilano ao processo sol-gel, formando esferas híbridas (Figura 9). Os pesquisadores aproveitaram a grande afinidade entre tióis e metais pesados e utilizaram essas esferas para adsorver Pb(II) e Cd(II)<sup>21</sup>.

Figura 9: Esferas híbridas com tiol capturadoras de Pb(II) e Cd(II) em diferentes magnificações.



Fonte: SHI et al., 2014<sup>21</sup>

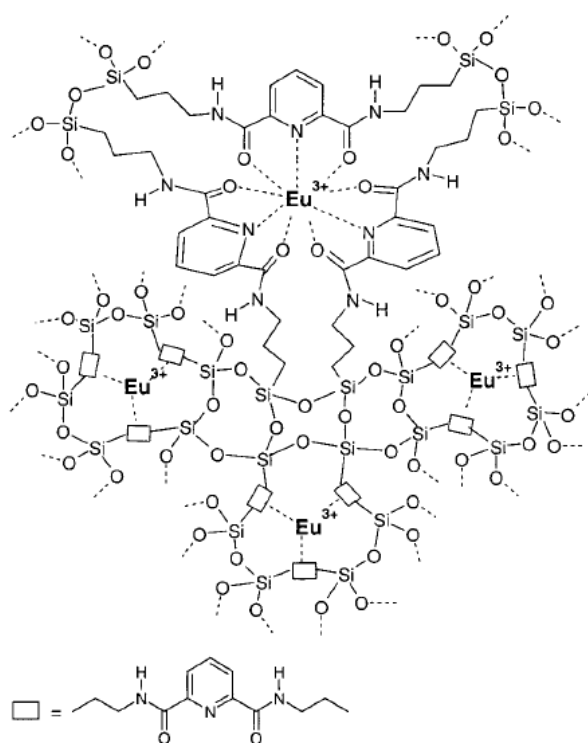
O método sol-gel também foi utilizado para formar um filme híbrido baseado em TEOS, a partir do polímero condutor polipirrol e de nanopartículas de ouro em um eletrodo de grafite. Este material foi utilizado para a determinação indireta de cafeína, podendo ser usado em amostras reais como refrigerantes e chás, entre outros, com limite de detecção de 0,9 nmol/L<sup>22</sup>. Metodologia semelhante foi utilizada por Canevari

et al., em 2013, para sintetizar um filme de sílica e nanotubos de carbono para construir um eletrodo detector de dopamina, ácido úrico e paracetamol em urina, com limite de detecção da ordem de dezenas de nmol/L<sup>23</sup>.

Em 1998, Gill e Ballesteros desenvolveram híbridos através da polimerização sol-gel para a fabricação de poli(glicerilsilicato) para encapsulamento de células e proteínas. Como foi mostrado pelos pesquisadores, as condições brandas do método foram completamente compatíveis com as biomoléculas estudadas e mantiveram atividades biocatalíticas, biossensoras e biodiagnosticadoras semelhantes a essas. A metodologia também foi estendida para outros tipos de sílica, como as derivadas de alquilsiloxanos e siloxanos funcionalizados, entre outros, abrindo possibilidades de variações químicas dos sistemas formados<sup>24</sup>.

Zambon et al., em 2000, sintetizaram híbridos a partir da polimerização sol-gel de ligantes derivados do ácido dipicolínico para complexação com Ln(III), Gd(III) e Eu(III) formando sólidos fluorescentes (Figura 10). Os ligantes híbridos, em comparação com ligantes puramente orgânicos, acarretaram num alargamento dos picos de emissão, enquanto as repartições espectrais e tempos de vida permaneceram praticamente inalterados<sup>25</sup>.

Figura 10: Híbridos fluorescentes preparados através do método sol-gel.



Em 2007, Gerbase et al. formaram filmes híbridos através da polimerização sol-gel de óleo de soja hidroxilado com TEOS, em uma proporção 9:1 (óleo:TEOS). O melhor filme apresentou baixo coeficiente de inchamento frente a tolueno, adesão em superfície de alumínio muito boa e boa dureza. As propriedades dos filmes variaram de acordo com o tipo de óleo de soja hidroxilado<sup>26</sup>.

Através desta breve revisão, mostrou-se que o processo sol-gel é um método brando para fabricação de diversos tipos de materiais, com as mais variadas características morfológicas e químicas, levando a muitas aplicações interessantes.

## 4 METODOLOGIA

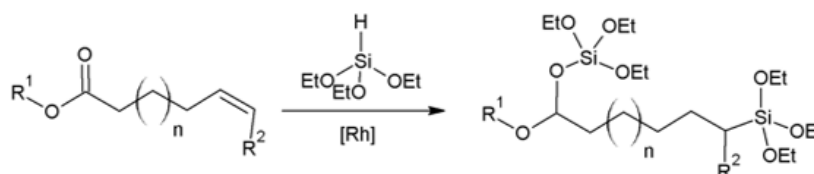
### 4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O óleo de soja utilizado foi fornecido pela Oleoplan, Ltda. (Veranópolis, RS) e usado depois de passar por coluna de alumina e deairado sob vácuo. A água utilizada foi deionizada. Todos os outros reagentes eram de pureza analítica e foram utilizados sem purificação adicional. O catalisador de Wilkinson e o óleo de soja foram guardados sob atmosfera de argônio. Estes últimos, juntamente com trietoxissilano, foram guardados em dessecador e abertos sob argônio. As análises de RMN  $^1\text{H}$  foram feitas em um Varian VNMRs de 300 MHz. As análises de IV dos óleos hidrossililados foram realizadas em um FTIR/ATR alpha-P da Bruker. Já as dos materiais híbridos em um Shimadzu FTIR Prestige 21, com 100 scans, utilizando uma célula adaptada para análises a vácuo. As TGA foram feitas em um SDT Q600 da TA Instruments com porta amostra de platina, usando gás nitrogênio ultra puro a 100 mL/min e 10 °C/min. As análises de UV-VIS foram realizadas em um T90+ UV/VIS Spectrometer da PG Instruments Ltd.

### 4.2 TESTES CATALÍTICOS PARA HIDROSSILILAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA

Foram feitos testes para se encontrar o melhor sistema para a hidrossililação do óleo (Figura 11).

Figura 11 - Reação de hidrossililação do óleo de soja, considerando que ocorra de modo não-seletivo



30 mg de catalisador de Wilkinson foram adicionados sob argônio em Schlenk. Depois, quantidades de óleo de soja e trietoxissilano foram adicionadas obedecendo a proporção molar a ser estudada (200:200:1, 400:400:1, 200:120:1 (duplas:silano:[Rh])). A mistura ficou sob agitação às temperaturas desejadas (80, 100, 120 °C), tornando-se homogênea em poucos minutos. A reação foi interrompida depois de passado o tempo do teste (24 ou 48 h), quando a maior parte do silano não reagido foi removido a vácuo por cerca de 10 min. Depois, o óleo foi passado por uma coluna de

sílica para remoção do catalisador, utilizando uma bomba de membrana para agilizar o processo. Então, o óleo foi deixado a alto vácuo para remoção de todo o silano não reagido, até que nenhuma banda Si-H na região de  $2200\text{ cm}^{-1}$  fosse vista através de IV. O produto foi então caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  e TGA.

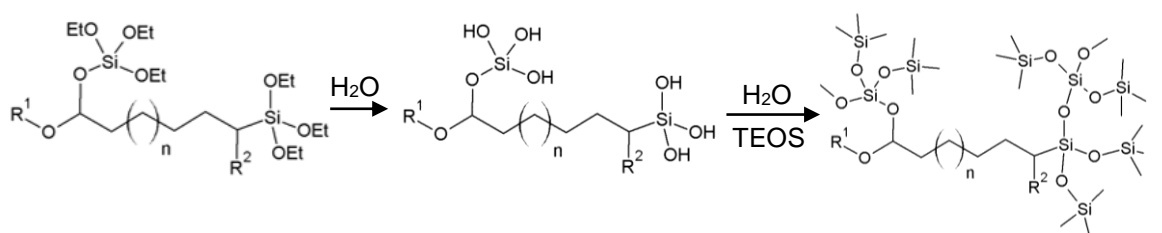
#### 4.3 HIDROSSILILAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA EM GRANDE ESCALA (OSH22)

A fim de se obter uma quantidade apreciável para síntese dos híbridos, a síntese 4.2 foi repetida em sua forma otimizada, mas desta vez utilizando-se 0,1223 mg de catalisador de Wilkinson, 3,38 mL de óleo de soja e 4,88 mL de trietoxissilano. A mistura se tornou homogênea depois de poucos minutos, ao ser deixada reagindo a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. A purificação e caracterização do produto foram as mesmas descritas acima.

#### 4.4 SÍNTESES DOS MATERIAIS HÍBRIDOS (H1, H2, H3)

A fim de se estudar a influência da quantidade de componente orgânico nos materiais, três sínteses foram feitas paralelamente, seguindo a rotina a seguir (Figura 12).

Figura 12 - Polimerização sol-gel do óleo de soja hidrossililado com TEOS



TEOS (10 mL) foi pré-hidrolisado em metanol (5 mL) e água (1,6 mL), na presença de 2 gotas de ácido fluorídrico 40%. A mistura foi deixada sob agitação por 10 minutos à temperatura ambiente. Depois, uma solução de óleo hidrossililado OSH22 em 40 mL de isopentanol - contendo, dependendo do experimento, 0,28 (H1), 0,55 (H2) e 1,00 (H3) g de óleo - foi adicionada. Por fim, 6 gotas de HF 40% foram adicionadas à solução. A mistura foi deixada em repouso à temperatura ambiente até gelificar e depois disso mantida a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  tapada sem selamento até que todos os solventes evaporassem lentamente (30 dias). O sólido resultante foi triturado, lavado várias ve-

zes com água e etanol e seco a vácuo a 110 °C por duas horas. Foi feita caracterização por TGA, adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e IV.

#### 4.5 ESTUDOS DE CAPACIDADE ADSORVENTE DOS MATERIAIS HÍBRIDOS

Para se estudar a aplicação dos materiais sintetizados como adsorventes, 30 mg de cada híbrido (H1, H2, H3) e 30 mg de sílicas comerciais a título de comparação (S1, S2) foram adicionados em frascos de polietileno cônicos com tampa de rosca. Sobre os materiais, 20 mL de soluções de 50 ppm de amoxicilina (pH = 8), fenol (pH = 7), diclofenaco (pH = 8), azul brilhante de remazol R (pH = 2) e nimesulida (pH = 8) em água foram adicionados. As misturas foram deixadas sob agitação por 24 h a 25 °C em agitador transversal. A concentração das soluções antes e depois de agitação com adsorvente foram determinadas por espectrometria de absorção molecular, utilizando o comprimento de onda de absorção máxima de cada espécie.

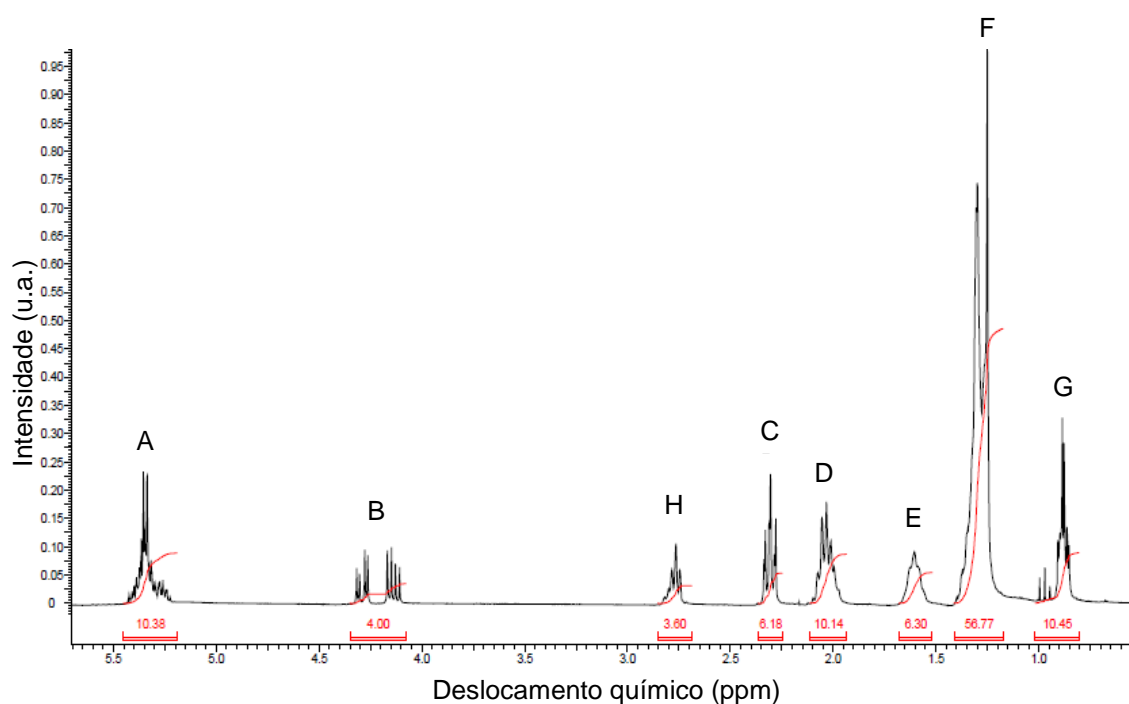


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA DE PARTIDA

A análise de RMN  $^1\text{H}$  para o óleo de soja de partida, após passagem por alumina e secagem a vácuo, está mostrada na Figura 13.

Figura 13 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de soja de partida.



Através do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo, é possível calcular sua massa molar e seu número de insaturações utilizando os valores das áreas dos picos<sup>27</sup>. Isso é feito através das equações abaixo:

$$a = \frac{B}{4}$$

$$\bar{M}_{Os} = \frac{15,034G}{3a} + \frac{14,026 (C + D + E + F + H)}{2a} + \frac{26,016}{2a} (A - a) + 173,100$$

$$n_0 = \frac{A - a}{2a}$$

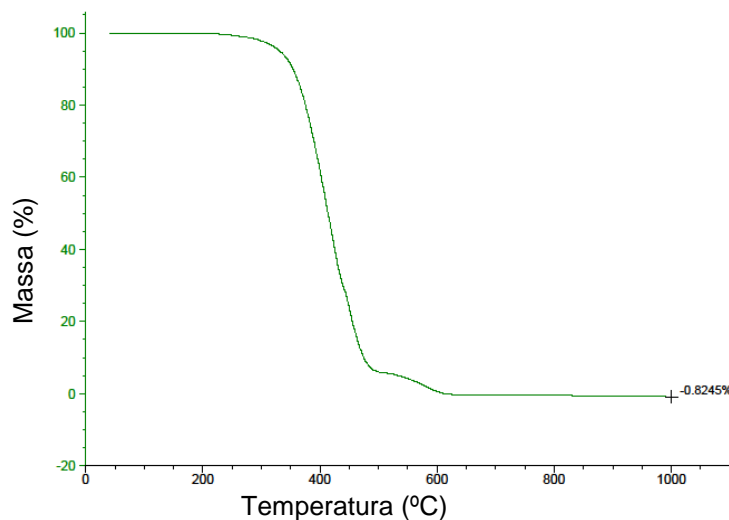
onde  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$ ,  $F$ ,  $G$  e  $H$  são as áreas atribuídas de acordo com a Figura 11,  $a$  é a área correspondente a um hidrogênio,  $\bar{M}_{Os}$  é a massa molar do óleo de soja e  $n_0$  é

o número de ligações duplas C=C.

Para o óleo utilizado, encontrou-se massa molar média de 932,48 g/mol e 4,7 duplas C=C/mol.

Como TGA será utilizado para quantificação da hidrossililação, o óleo de soja de partida foi analisado por essa técnica a fim de ter certeza de que não há resíduo (Figura 14). Como se pode ver, não há resíduo de queima a partir de 600 °C e a decomposição do óleo de soja começa em pouco mais de 250 °C.

Figura 14 - TGA do óleo de soja de partida.



Sua densidade foi determinada através da média aritmética de 5 medidas de massa de alíquotas de 1 mL e o valor encontrado foi 0,8937 g/mL a 25 °C.

Por fim, a caracterização do óleo por IV produziu o espectro na Figura 15. A atribuição das bandas é mostrada na Tabela 1.

Figura 15 - Espectro de IV do óleo de soja de partida.

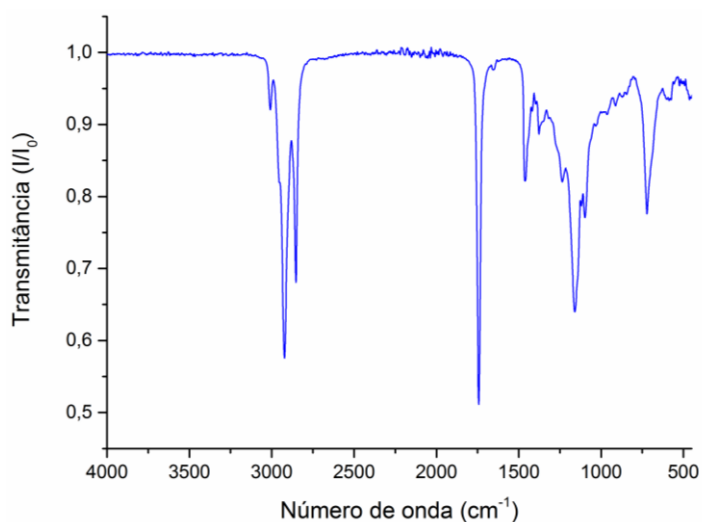


Tabela 1 - Atribuição das bandas de IV para o óleo de soja de partida.

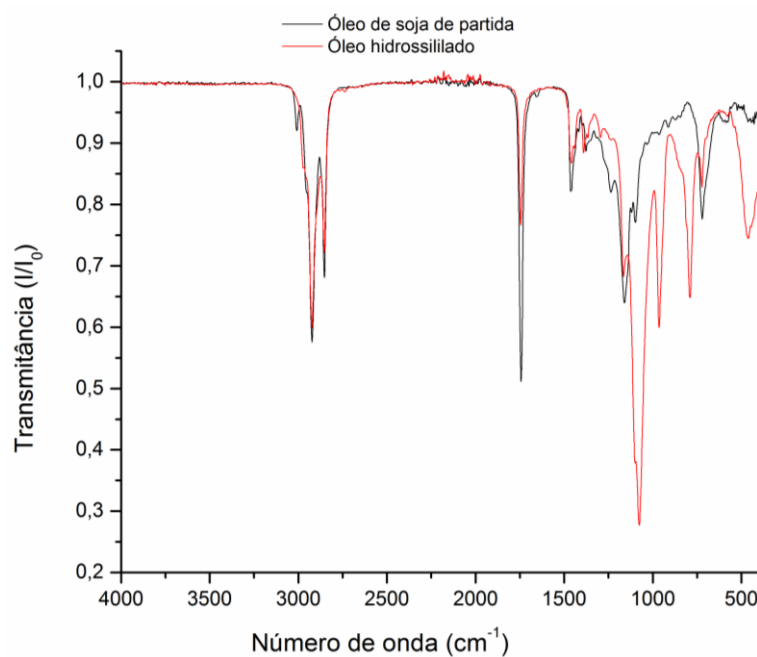
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibração atribuída <sup>a</sup>
3008	$\nu$ (=C-H)
2920	$\nu$ (-CH <sub>2</sub> -, -CH <sub>3</sub> )
2853	$\nu$ (-CH <sub>2</sub> -)
1742	$\nu$ (-C=O)
1650	$\nu$ (-C=C-)
1458	$\delta$ (-CH <sub>2</sub> -)
1375	$\delta$ (-CH <sub>3</sub> )
1238	$\nu$ (-C-O-)
1160	$\nu$ (-C-O-)
1097	$\nu$ (-C-O-)
719	$\delta$ fora do plano (-HC=CH- cis)

<sup>a</sup>de acordo com Chen et al.<sup>28</sup>,  $\nu$  estiramento,  $\delta$  deformação angular

## 5.2 HIDROSSILILAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA

A Figura 16 mostra o espectro de IV do óleo de soja hidrossililado, comparado ao óleo de partida.

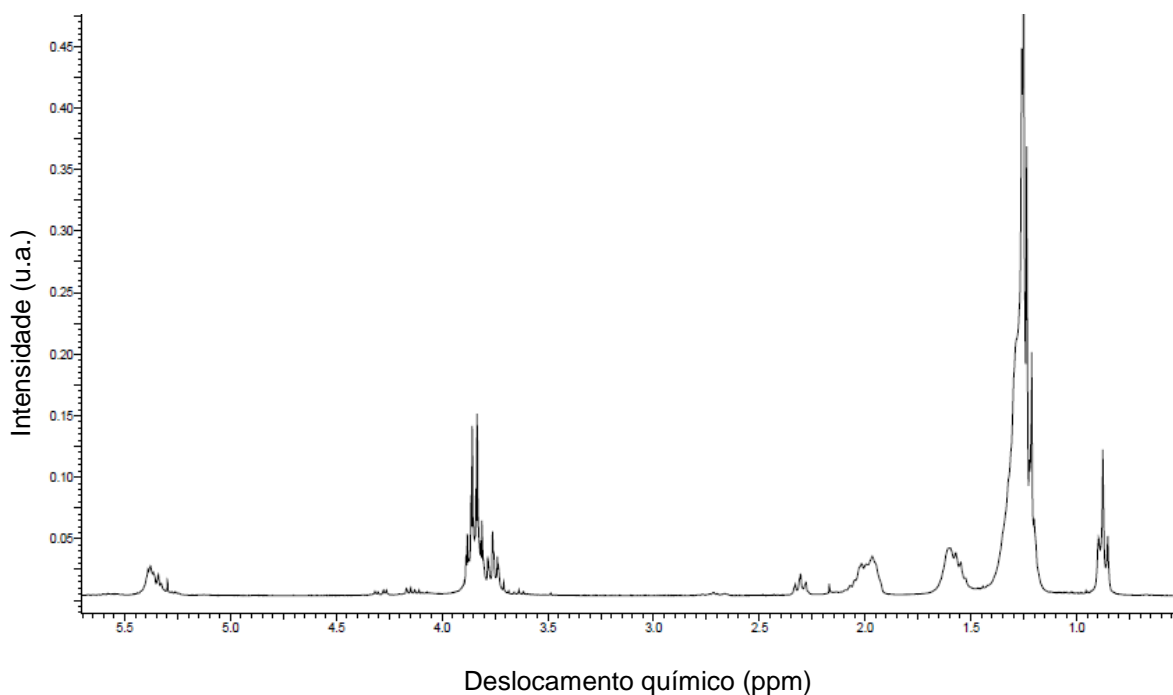
Figura 16 - Espectro de IV do óleo de soja de partida e hidrossililado.



É possível notar uma diminuição significativa da banda em  $3008\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $=\text{C-H}$  e em  $1742\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $-\text{C=O}$ , indicando que não houve seletividade em relação às duplas ligações presentes. Isso ocorre, pois as duplas  $\text{C=C}$  do óleo de soja são todas internas, menos reativas à hidrossililação. Já as carbonilas têm reatividade semelhante a esse tipo de ligação dupla, havendo competição entre os dois sítios. Além disso, há o aparecimento de bandas em  $1082\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ Si-O}$ ),  $967\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ C-C}$ ,  $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ) e  $789\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ Si-C}$ ), como encontrado por Busca et al, em 2003<sup>29</sup>, indicando incorporação do silano, corroborado pelo não aparecimento de bandas em cerca de  $2200\text{ cm}^{-1}$ , características de estiramento  $\text{Si-H}$ .

Um espectro de RMN típico para as reações de hidrossililação está mostrado na Figura 17. Em comparação com o óleo de soja de partida, há diminuição dos sinais em cerca de 5,2 ppm, referentes aos hidrogênios das ligações duplas  $\text{C=C}$ , diminuição dos sinais em cerca de 4,2 ppm, referentes aos hidrogênios vizinhos aos grupos carbonila e surgimentos dos sinais referentes à adição de trietoxissilano em 3,85 ppm (quarteto,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-Si}$ ) e 3,75 ppm (triplete, H adicionado ao C carbonílico, vizinhos a O e  $\text{CH}_2$ ). Esses fatos confirmam que a reação de hidrossililação foi bem sucedida, mas não completa ou seletiva.

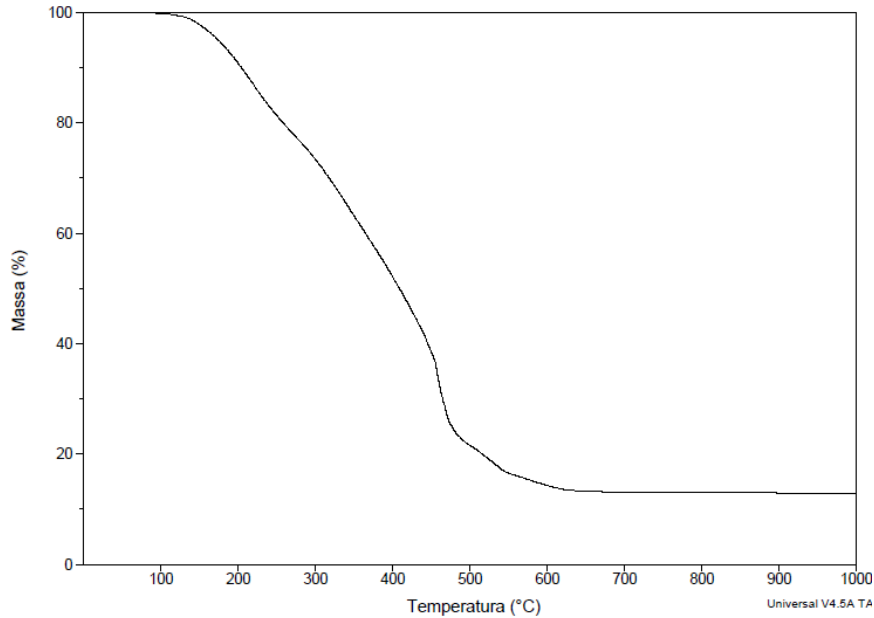
Figura 17 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de soja hidrossililado



Por fim, a partir do TGA do óleo de soja hidrossililado (Figura 18, a título de ilustração, uma vez que todos os termogramas foram essencialmente semelhantes,

sendo diferentes apenas na massa de resíduo), foi possível calcular o grau de hidrossililação  $\Gamma$ , que representa a porcentagem de insaturações hidrossililadas comparadas ao número de insaturações iniciais (C=C e C=O).

Figura 18 - TGA típica de óleo de soja hidrossililado



Partindo-se de um óleo de soja com  $i_0 = n_0 + 3$  insaturações e hidrossililando  $s$  dessas insaturações, temos que a massa molar  $\bar{M}$  do produto formado é função das massas molares do óleo de soja de partida e da massa molar do silano  $\bar{M}_{sil}$ ,

$$\bar{M} = \bar{M}_{OS} + s\bar{M}_{sil}$$

Para cada mol de produto decomposto durante a TGA, geramos então  $s$  mols de sílica. A TGA nos informa a porcentagem  $p$  de sílica em massa  $m_{SiO_2}$  por massa  $m$  de amostra. Então, a cada mol

$$p = \frac{m_{SiO_2}}{m} \times 100 = \frac{s\bar{M}_{SiO_2}}{\bar{M}_{OS} + s\bar{M}_{sil}} \times 100$$

onde  $\bar{M}_{SiO_2}$  é a massa molar da sílica.

Isolando  $s$ , temos

$$s = \frac{p\bar{M}_{OS}}{100\bar{M}_{SiO_2} - p\bar{M}_{sil}}$$

Assim, é evidente que o grau de hidrossililação  $\Gamma$  é dado por

$$\Gamma = 100 \frac{s}{i_0} = 100 \frac{p \bar{M}_{Os}}{100 \bar{M}_{SiO_2} - p \bar{M}_{Si} i_0} \frac{1}{i_0}$$

Substituindo os valores de massas molares e sítios ativos do óleo de soja utilizado, temos:

$$\Gamma = \frac{19840p}{6008 - 164,27p}$$

Através dos dados obtidos pelas TGAs e da equação acima, foi possível estabelecer o melhor sistema catalítico através de vários testes com diferentes condições. Os resultados dos testes catalíticos são mostrados na Tabela 2. Usando as condições ótimas encontradas (Reação 3), foi feita a reação em grande escala (Reação 7) para o uso na polimerização sol-gel. Essa reação mostrou um grau de hidrossililação inferior (22%) ao seu teste correspondente. Entretanto, como o óleo tem em média 4,7 duplas C=C mais 3 duplas C=O por molécula de triglicerídeo, 22% de hidrossililação representa, em média, ao menos um grupo trietoxissilano adicionado, o que já é suficiente para polimerizar o óleo com TEOS.

Tabela 2 - Resultados dos testes catalíticos e reação em grande escala

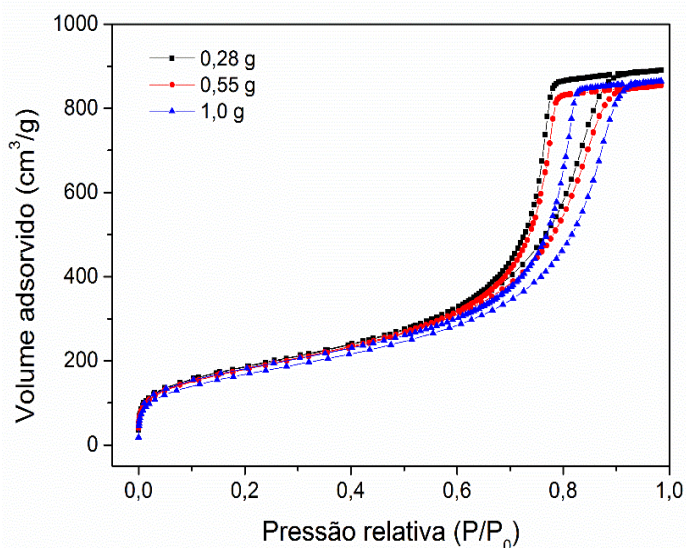
Reação	Proporção molar (duplas:silano:[Rh])	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Grau de hidrossililação <sup>a</sup> (%)
1	400:400:1	100	24	27
2	400:400:1	100	48	14
3	200:200:1	100	24	44
4	200:200:1	80	24	23
5	200:200:1	120	24	19
6	200:120:1	100	24	22
7 <sup>b</sup>	200:200:1	100	24	22

<sup>a</sup>determinado por TGA, <sup>b</sup>122 mg de catalisador

### 5.3 MATERIAIS HÍBRIDOS

Os materiais híbridos sintetizados foram primeiramente caracterizados via adsorção e dessorção de  $N_2$ . A Figura 19 mostra as isotermas do tipo IV de cada material, características de material mesoporoso, mas havendo certa dependência da morfologia com a quantidade de óleo hidrossililado adicionada na síntese.

Figura 19 - Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  dos híbridos sintetizados



Através da análise de distribuição de poros pelo método BJH (Figura 20) é possível ver mais claramente como a quantidade de óleo hidrossililado afeta a porosidade do material. A Tabela 3 ilustra claramente esses resultados, além da análise da área superficial obtida pelo método BET.

Figura 20 - Distribuição de diâmetros de poros obtida através do método BJH.

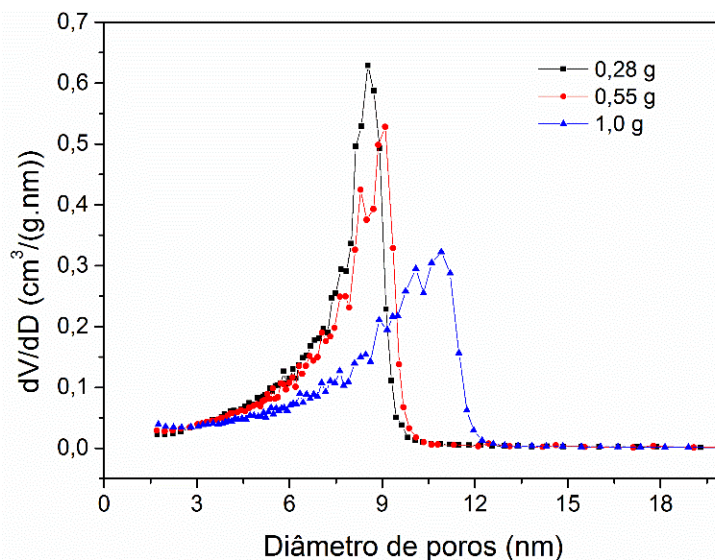


Tabela 3 - Resultados da análise textural dos híbridos

Material	Quantidade de óleo hidrossililado (g) <sup>a</sup>	Área específica ( $\pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) <sup>b</sup>	Volume de poros ( $\pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) <sup>b</sup>	Diâmetro de poros mais provável (nm) <sup>c</sup>
H1	0,28	657	1,33	8,5
H2	0,55	641	1,27	9,1
H3	1,0	600	1,28	11

<sup>a</sup>adicionado na síntese sol-gel, <sup>b</sup>determinado por BET, <sup>c</sup>determinado por BJH

Nas Figuras 21, 22 e 23, é possível ver mais claramente a variação da área específica, volume de poros e diâmetro de poros, respectivamente, com a razão entre óleo hidrossililado e TEOS adicionado na síntese sol-gel. O aumento da razão ocasiona uma diminuição da área superficial do material e um alargamento de seus poros de modo quase linear. É possível, então, através desse método, controlar a textura do sólido no momento da síntese. Já no caso do volume de poros, a análise é mais complicada, uma vez que o erro está muito próximo da variação dos resultados. Aparentemente, a quantidade de material orgânico conduz a um patamar e não influencia mais a morfologia nesse sentido.

Figura 21 - Área específica dos materiais em função da razão óleo:TEOS.

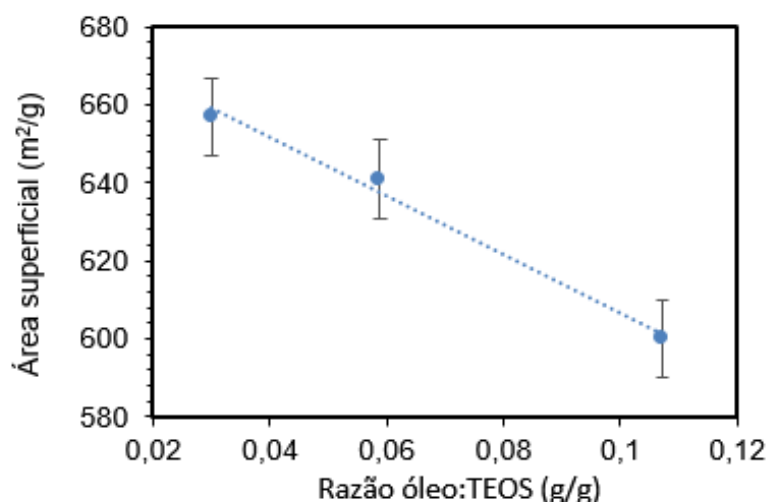




Figura 22: Volume de poros dos materiais em função da razão óleo:TEOS

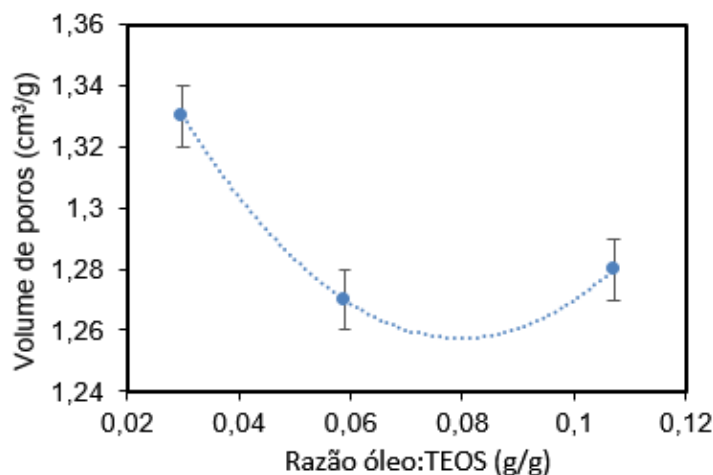
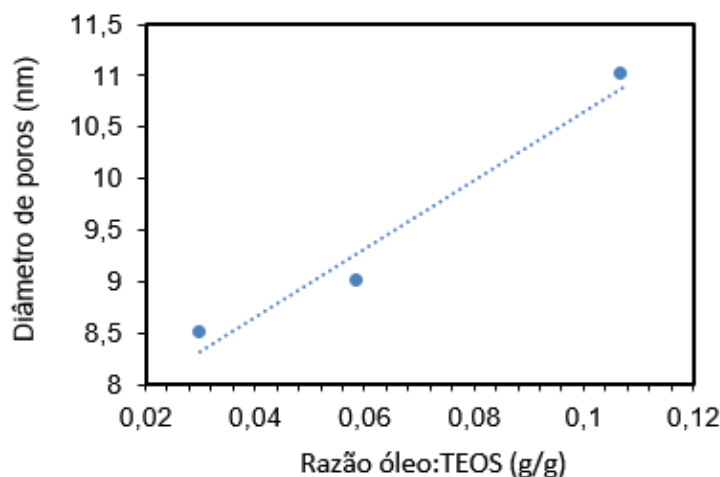


Figura 23 - Diâmetros de poros mais prováveis em função da razão óleo:TEOS



Os termogramas dos híbridos sintetizados (mostrados nas Figuras 24, 25 e 26) dão informações importantes sobre a composição e estabilidade do material. Pela variação de massa com a temperatura (curva verde) é possível ver no início da análise uma perda de substâncias voláteis como resíduos de solventes orgânicos e água, entre 0 e 150 °C. Também, é possível ver, pela derivada da massa com relação à temperatura (curva azul), uma perda constante de massa decorrente da dehidroxilação dos silanos em ponte, comum a materiais desse tipo. A partir de 200 °C, em todos os materiais, começa também desprendimento do material orgânico incorporado quimicamente à sílica, caracterizado pelo aumento da derivada. É difícil estabelecer em que temperatura exatamente começa o desprendimento do material orgânico, uma vez que a este está somado a perda constante de água por dehidroxilação. Em todos os híbridos, essa decomposição cessa a cerca de 600 °C.

Figura 24 - TGA do híbrido sintetizado com 0,28 g de óleo de soja hidrossililado (H1) com derivada em relação à temperatura e cálculo de perda de massa.

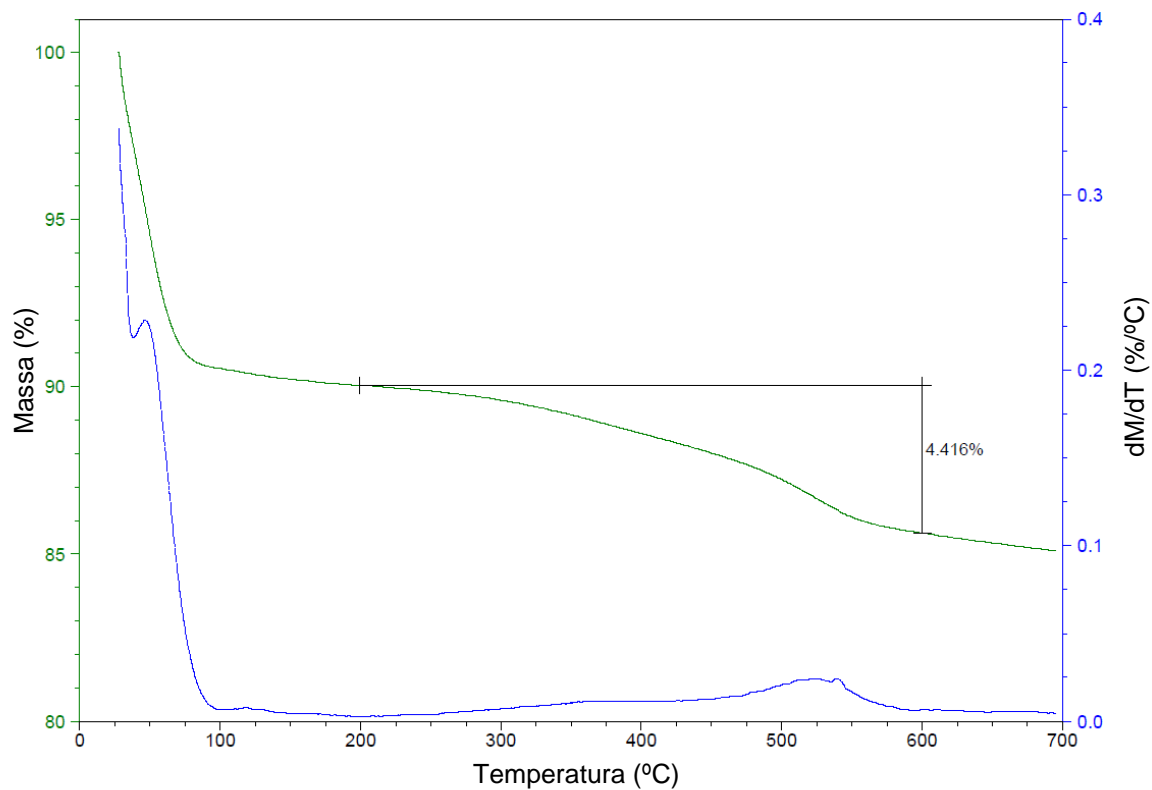


Figura 25- TGA do híbrido sintetizado com 0,55 g de óleo de soja hidrossililado (H2) com derivada em relação à temperatura e cálculo de perda de massa

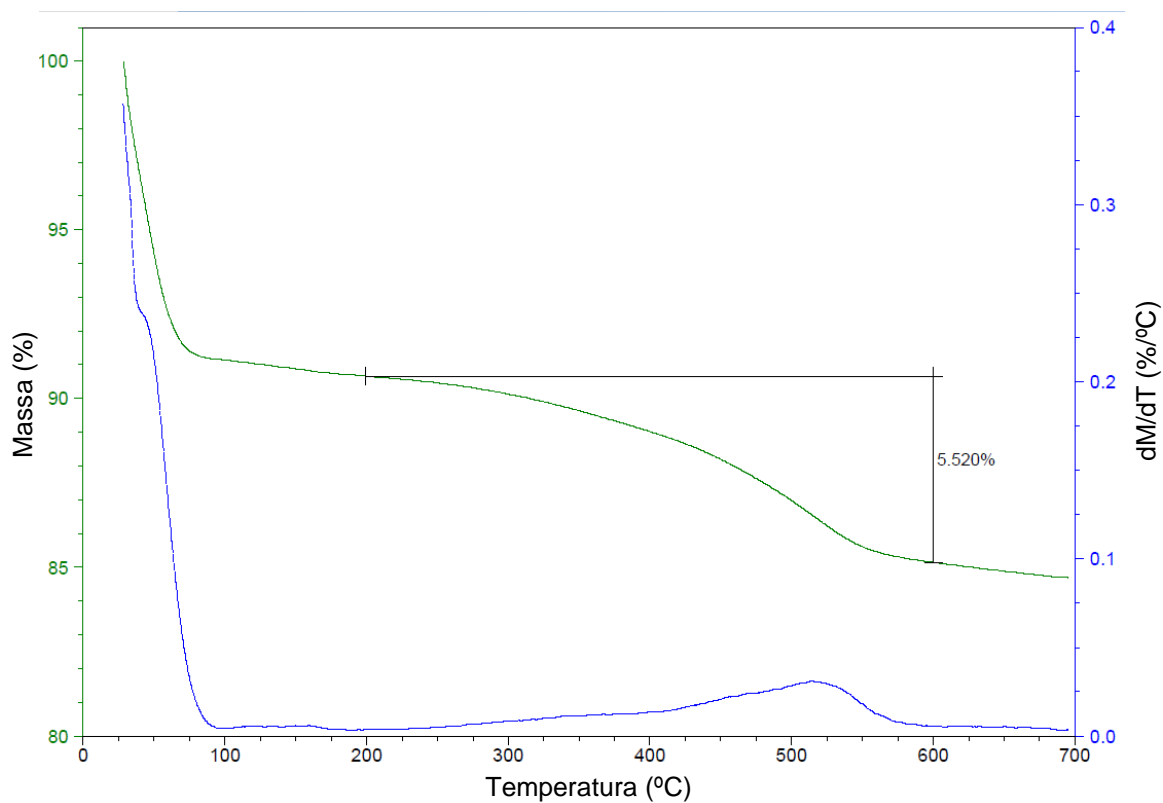
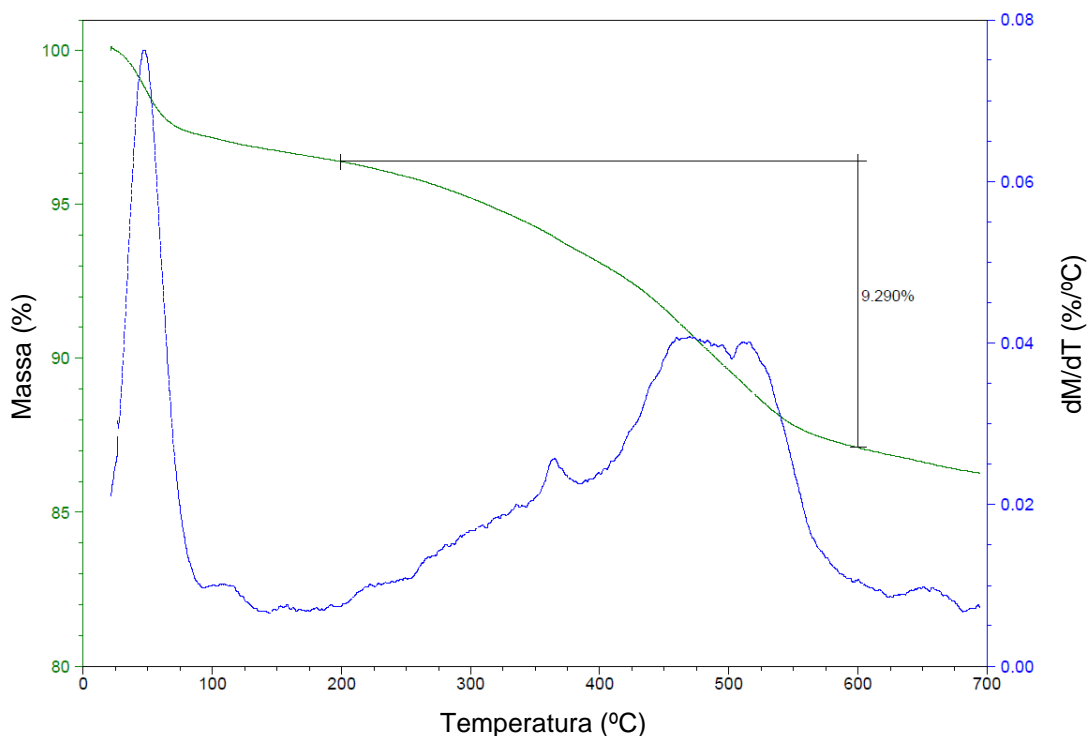
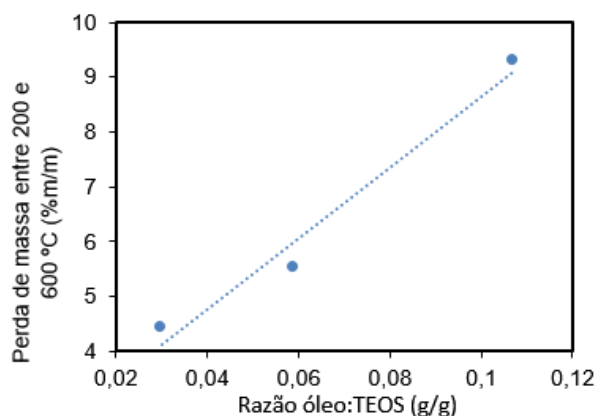


Figura 26 - TGA do híbrido sintetizado com 1,0 g de óleo de soja hidrossililado (H3) com derivada em relação à temperatura e cálculo de perda de massa.



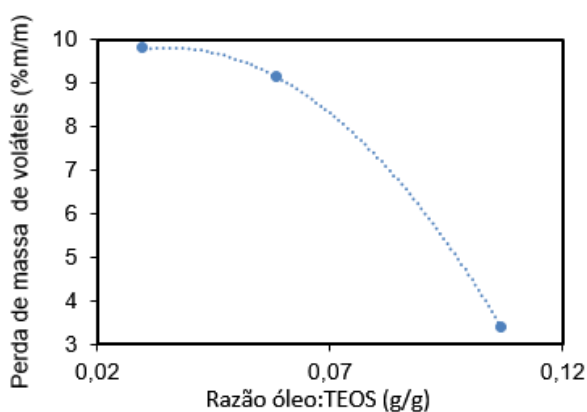
A fim de comparar a quantidade de matéria orgânica incorporada aos materiais, foi calculada a perda de massa entre 200 e 600 °C para todos os híbridos, o que também está ilustrado em seus termogramas. É possível ver que quanto mais material orgânico foi adicionado no momento da síntese, mais componente orgânico foi incorporado à sílica, de modo quase linear (Figura 27). Além disso, através desses resultados, é possível argumentar que os materiais não atingiram saturação pelo componente orgânico, o que indica que talvez seja possível adicionar ainda mais óleo hidrossililado durante a síntese.

Figura 27 – Variação da perda de massa entre 200 e 600 °C com a razão óleo:TEOS



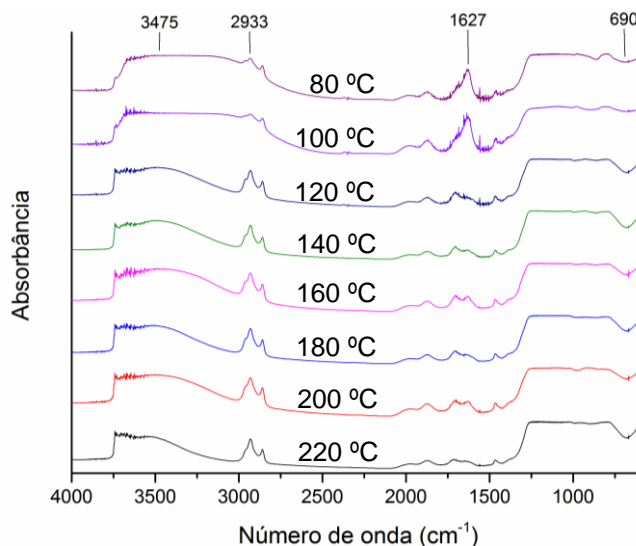
A perda de massa entre o início da análise e 150 °C também foi calculada, a fim de se comparar a capacidade do material de adsorver voláteis (majoritariamente água, uma vez que os híbridos foram guardados sob atmosfera ambiente). Os resultados estão ilustrados na Figura 28. É possível ver que quanto maior a quantidade de material orgânico incorporado, menos água fica adsorvida em condições ambientes. Isso implica que o óleo gera hidrofobicidade na superfície do material e que talvez adicionando-se mais matéria orgânica seja possível gerar uma sílica hidrofóbica.

Figura 28 – Variação da perda de massa de voláteis com a razão óleo:TEOS



Para caracterizar a presença do componente orgânico nos materiais e também para ter uma noção melhor de sua estabilidade térmica em condições estáticas, o híbrido H3 (com maior quantidade de óleo) foi submetido à análise de IV depois de tratamentos térmicos consecutivos sob vácuo a diferentes temperaturas. Os resultados estão agrupados na Figura 29.

Figura 29 – Espectros de IV do material H3 em função da temperatura do tratamento



Como se pode ver, nas análises a 80 e 100 °C, a grande banda centrada em cerca de 3475 cm<sup>-1</sup> (ν O-H) proveniente da água adsorvida sobrepõe-se com a banda proveniente do óleo incorporado (ν C-H em cerca de 2933 e 2850 cm<sup>-1</sup>). Entretanto, a partir do tratamento a 120 °C, é possível distinguir a banda ν C-H claramente. As mudanças mais expressivas ocorrem entre os espectros depois do tratamento a 100 e 120 °C, nas bandas em 1627 e 690 cm<sup>-1</sup> (δ H<sub>2</sub>O) que diminuem em função da temperatura do tratamento, o que indica que a água adsorvida está sendo removida do material. Seguindo para temperaturas mais altas, o espectro do material manteve-se praticamente idêntico, o que mostra que o material é bem estável até 220 °C a vácuo. A grande absorção entre 800 e 1200 cm<sup>-1</sup> que forma um *plateau* no espectro refere-se a ao estiramento Si-O da sílica<sup>30</sup>.

#### 5.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO PELOS MATERIAIS HÍBRIDOS

Para os compostos nimesulida, diclofenaco, fenol e amoxicilina a remoção da solução foi praticamente nula. Entretanto, para o corante azul brilhante de remazol R (ABRR), resultados interessantes foram obtidos (Tabela 4).

Tabela 4: Resultados de adsorção de ABRR pelos materiais híbridos e sílicas comerciais

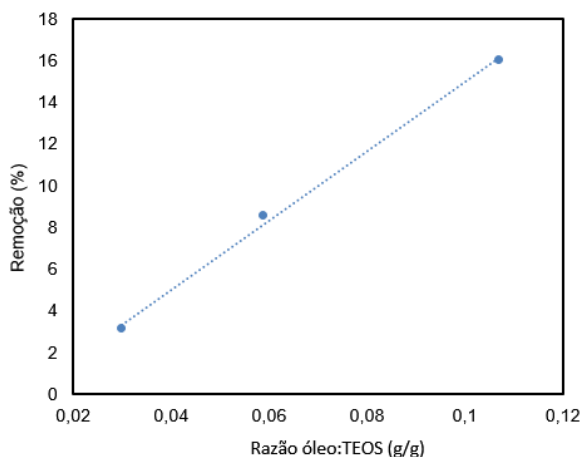
Material	Quantidade de óleo hidrossililado (g)	Área específica (±10 m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro de poros mais provável (nm)	Remoção de ABRR <sup>a</sup> (±1%)
H1	0,28	657	8,5	3,1
H2	0,55	641	9,1	8,5
H3	1,0	600	11	16
S1	-	500	6	3,9
S2	-	330	10	0,2

<sup>a</sup>Determinada por UV-VIS

Novamente, é possível observar a quase linearidade na relação entre a remoção do corante com a quantidade de óleo hidrossililado adicionado na síntese do material (Figura 27). Como ao utilizar-se uma sílica comercial com tamanho de poros semelhantes ou com área específica semelhante não obteve-se remoção semelhante, é possível argumentar que ou o óleo de soja incorporado ao híbrido tem função fundamental no mecanismo de adsorção do corante ou então há um efeito combinado

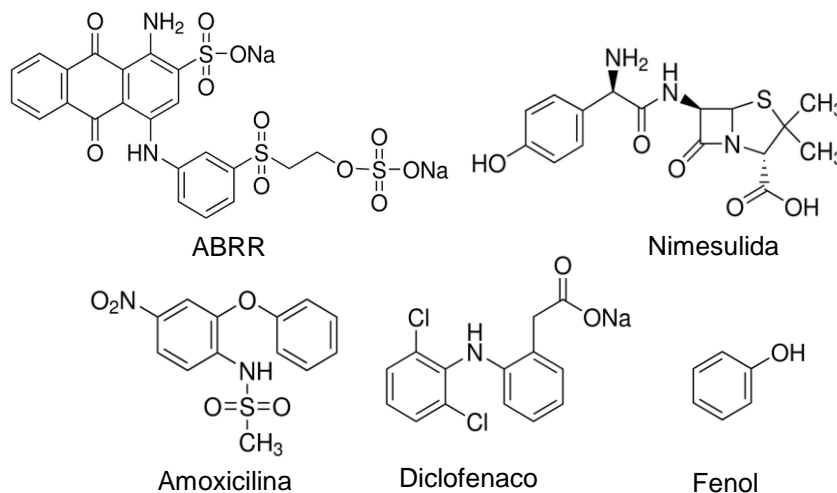
entre a área superficial diminuir e o diâmetro de poros aumentar, o que é improvável, já que geralmente materiais com maior área superficial tendem a adsorver mais.

Figura 30 - Remoção do corante ABRR em função da quantidade de óleo de soja hidrossililado.



Para uma análise completa do mecanismo de adsorção, muitos outros experimentos seriam necessários. Entretanto, a reação química entre o adsorvente e adsorvato pode ser descartada, o que poderia ser uma realidade, uma vez que o óleo de soja ancorado ainda tem ligações C=C e C=O reativas. Isso é explicado pelas estruturas das substâncias adsorvidas, que foram agrupadas na Figura 31. É possível ver que todas as substâncias têm grupos nucleofílicos (-OH, -NH<sub>2</sub>, -RNH) que poderiam se adicionar nas carbonilas do óleo. Entretanto, mesmo que a amoxicilina, nimesulida, diclofenaco tenham grupos aminas assim como o ABRR, apenas o último foi removido da solução, o que indica que o mecanismo de adsorção não deve envolver reação química.

Figura 31 - Estrutura química dos adsorbatos testados.



Finalmente, é razoável prever que, dentre todos os corantes, o ABRR tenha o maior volume molecular, então, o mecanismo de adsorção deve envolver a interação eletrostática entre a cadeia do óleo e o corante, porque, com o seu volume maior, o corante ABRR seria o que teria mais contato com as cadeias do óleo. Isso também explica o aumento da remoção com a quantidade de óleo ocorrer de maneira quase linear, sendo as moléculas de óleo responsáveis pela adsorção. Para que isso seja confirmado, é imperativo que se sintetize um material híbrido utilizando exatamente o mesmo método presente nessa monografia, mas sem a adição de óleo de soja.

## 5 CONCLUSÕES

O óleo de soja foi hidrossililado parcialmente e de modo não seletivo com trietoxissilano sob ação do catalisador de Wilkinson. A condição ótima para a reação de hidrossililação ocorreu na proporção 200:200:1 (duplas:silano:[Rh]), a 100 °C, depois de 24 h, e, inclusive em escala aumentada, propiciou a ligação de, em média, pelo menos um grupamento silano hidrolítico por molécula de óleo de soja.

Através da polimerização sol-gel desse produto de hidrossililação com TEOS catalisada por HF, foram sintetizados três materiais cuja diferença sintética baseava-se apenas na quantidade de óleo adicionada. Somente esta diferença acarretou em mudanças consideráveis tanto na área superficial quanto no diâmetro de poros dos materiais, com relações lineares entre essas propriedades e a quantidade de óleo adicionado, o que faz com que seja possível sintetizar híbridos com características determinadas no momento da síntese. Os componentes orgânicos dos materiais só começam a se desprender da matriz inorgânica a partir 200 °C, que é uma temperatura relativamente alta e suficiente a grande parte dos processos químicos.

Os materiais sintetizados possuem a capacidade seletiva de adsorver o corante Azul Brilhante de Remazol R (ABRR), dentre os compostos testados. A remoção do corante da solução variou de modo praticamente linear com a quantidade de óleo incorporada e muito superior se comparado com sílicas comerciais de área superficial ou diâmetro de poros semelhantes. Isto indica uma ação fundamental do óleo no mecanismo de adsorção desse corante. Também, há indícios de que o volume do corante ABRR – que foi o maior de todos - foi importante para a eficiência de adsorção, corroborando uma hipótese de interação entre a cadeia do óleo e o corante, uma vez que nenhum outro composto foi adsorvido de modo significativo.

A presente monografia mostrou uma metodologia inédita e elegante para a síntese de materiais a partir do óleo de soja, mas é apenas o início de uma linha de pesquisa que pode se desenvolver a partir de modificações químicas e físicas desse material, além de outras metodologias sintéticas, a fim de se evidenciar e estudar outras aplicações e características.



## REFERÊNCIAS

1 SOMMER, L. H.; PIETRUSKA, E. W.; WHITMORE, F. C. Peroxide-catalyzed addition of trichlorosilane to 1-octene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 1, p. 188, 1947.

2 SPEIER, J. L.; WEBSTER, J. A.; BARNES, G. H. The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds: the use of group-VIII metal catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 79, n. 4, p. 974-979, 1957.

3 KARSTED, B. D. (General Electric). **US Patent** 3 715 3341, 1973.

4 MARCINIEC, B.; MACIEJEWSKI, H.; PIETRASZUK, C.; PAWLUÉ, P. **Advances in Silicon Science vol. 1: Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances**, 1<sup>a</sup> ed., Estados Unidos da América, Springer, 2009, 407 p.

5 HAYASHI, T. Hydrosilylation of carbono-carbon double bonds. In: JACOBSEN, E. N.; PFALTZ, A. **Comprehensive Asymmetric Catalysis**. Berlin: Ed. Spinger, 1999. Cap. 7, 319-333.

6 SCHALLER, C. P. Figure CC1.4. Wilkinson's Catalyst. **Reactivity in Chemistry: Coordination Chemistry**. Disponível em: <<http://employees.csbsju.edu/cschaller/Reactivity/coordchem/coordchem%20intro.hth>>. Acesso em 12 de agosto de 2014.

7 TONDREAU, A. M.; ATIENZA, C. C. H.; WELLER, K. J.; NYE, S. A.; LEWIS, K. M.; DELIS, J. G. P.; CHIRIK, P. J. Iron Catalysts for Selective Anti-Markovnikoc Alkene Hydrosilylation Using Tertirary Silanes. **Science**, v. 335, n. 6068, p. 567-570, 3 fev. 2012.

8 BUCH, F.; BRETTAR, J.; HARDER, S. Hydrosilylation of Alkenes with Early Main-Group Metal Catalysts. **Angewantde Chemie-International**, v. 45, n. 17, p. 2741-2745, 2006.

9 BEHR, A.; NAENDRUP, F.; OBST, D. Platinum-Catalysed Hydrosilylation of Unsaturated Fatty Acid Esters. **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 344, n. 10, p.1142-1145, set. 2002.

10 EL KADIB, A.; CASTEL, A.; DELPECH, F.; RIVIERE, P. Silylation of triacylglycerol: an easy route to new biosiloxanes. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 148, n. 2, p. 112-120, ago. 2007.

11 MORI, A.; TAKAHISA, E.; YAMAMURA, Y.; KATO, T.; MUDALIGE, A. P.; KAJIRO, H.; HIRABAYASHI, K.; NISHIHARA, Y.; HIYAMA, T. Stereodivergent Syntheses of (Z)- and (E)-Alkenylsilanes via Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by

Rhodium(I) Iodide Complexes and Application to Silicon-containing Polymer Syntheses. **Organometallics**, v. 23, n. 8, p. 1755-1765, 12 mar. 2004.

12 JURKAUSKAS, V.; SADIGHI, J. P.; BUCHWALD, S. L. Conjugate Reduction of alpha,beta-Unsaturated Carbonyl Compounds Catalyzed by a Copper Carbene Complex. **Organic Letters**, v. 5, n. 14, pp. 2417-2420, 19 jun. 2003.

13 LIPSHUTZ, B. H.; CHRISMAN, W.; NOSON, K. Hydrosilylation of aldehydes and ketones catalyzed by  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CuH})]_6$ . **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 624, n. 1-2, p. 367-371, 1 abr. 2001.

14 DELPECH, F.; ASGATAY, S.; CASTEL, A.; RIVIÈRE-BAUDET, M.; AMIN-ALAMI, A.; MANRIQUEZ, J.; RIVIÈRE, P. Toward new biosilicones: hydrosilylation of fish oil unsaturated fatty acid esters. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 15, n. 7, p. 626-634, 4 jun. 2001.

15 LLIGADAS, G.; CALLAU, L.; RONDA, J. C.; GALIÀ, M.; CADIZ, V. Novel Organic-Inorganic Hybrid Materials from Renewable Resources: Hydrosilylation of Fatty Acid Derivatives. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, p. 6295-6307, 26 jul. 2005.

16 EBELMEN, M. Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 16, n. 129, p. 166, 1846.

17 GRAHAM, T. On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances. **Journal of the Chemical Society**, v. 17, p. 318-327, 1864.

18 HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-Gel Process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

19 CLAUDIONICO. Sol-Gel Scheme. Creative Commons. Disponível em <[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sol-Gel\\_Scheme.svg#mediaviewer/File:Sol-Gel\\_Scheme.svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sol-Gel_Scheme.svg#mediaviewer/File:Sol-Gel_Scheme.svg)> Acesso em 20 de agosto de 2014.

20 SCHOTTNER, G. Hybrid Sol-Gel Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3422-3435, 2001.

21 LI, Z.-Y.; WANG, X.-P.; LUO, Z.-W.; XUE, Y.-W.; SHI, Z.-G. Hierarchically macro/mesoporous hybrid sílica spheres for fast capture of heavy metal ions. **Materials Letters**, v. 128, n. 1, p. 140-143, 2014.

22 REZAEI, B.; BOROJENI, M. K.; ENSAFI, A. A. Caffeine electrochemical sensor using imprinted film as recognition element based on polypyrrole, sol-gel, and

gold nanoparticles hybrid nanocomposite modified pencil graphite electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 60, p. 77-83, 15 out. 2014.

23 CANEVARI, T. C.; RAYMUNDO-PEREIRA, P. A.; LANDERS, R., BENVENUTTI, E. V., MACHADO, S. A. S. Sol-gel thin-filme based mesoporous sílica and carbono nanotubes for determination of dopamine, uric acid and paracetamol in urine. **Talanta**, v. 116, p. 726-735, 31 jul. 2013.

24 GILL, I.; BALLESTEROS, A. Encapsulation of Biologicals within Silicate, Siloxane, and Hybrid Sol-Gel Polymers: Na Efficient and Generic Approach. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 34, p. 8587-8598, 8 maio 1998.

25 FRANVILLE, A.-C.; ZAMBON, D.; MAHIOU, R.; TROIN, Y. Luminescence Behavior of Sol-Gel Derived Hybrid Materials Resulting from Covalent Grafting of a Chromophore Unit to Different Organically Modified Alkoxysilanes. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 2, p. 428-435, 1 abr. 2000.

26 BRASIL, M. C.; GERBASE, A. E.; DE LUCA, M. A.; GREGÓRIO, J. R. Organic-Inorganic Hybrid Films Based on Hydroxylated Soybean Oils. **Journal of the American Oil Chemical Society**, v. 84, p. 289-295, 3 jan. 2007.

27 MIYAKE, Y.; YOKOMIZO, K.; MATSUZAKI, N. Rapid Determination of Iodine Value by  $^1\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, p. 15-19, 1998.

28 LIANG, P. J.; WANG, H.; CHEN, GE, F.; LIU, D. Q.; LIU, S. Q.; HAN, B. Y.; XIONG, X. F.; ZHAO, S. L. The Use of Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Quantification of Adulteration in Virgin Walnut Oil. **Journal of Spectroscopy**, v. 2013, 6 p., 2013.

29 MARRONE, M.; MONTANARI, T.; BUSCA, G.; CONZATTI, L.; COSTA, G.; CASTELLANO, M.; TURTURO, A. A Fourier Transform Infrared (FTIR) Study of the Reaction of Triethoxysilane (TES) and Bis[3-triethoxysilylpropyl]tetrasulfane (TESPT) with the Surface of Amorphous Silica. **Journal of Physical Chemistry**, v. 108, p. 3563-3572, 2003.

30 COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R.; BENVENUTTI, E. V.; DA JORNADA, J. A. H. Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 220, p. 195-201, 1997.