



FUSCALDO, R.^{1*}; DE MENEZES, E. W.¹; RICHTER, M. F. S. L.¹; BENVENUTI, E. V.¹; GREGÓRIO, J. R.¹

¹ Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

*rodfuscaldo@gmail.com

INTRODUÇÃO

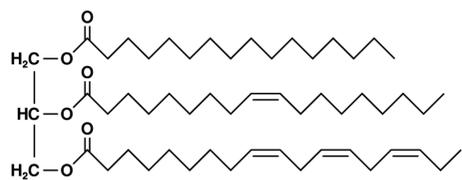


Fig. 1: Típica estrutura presente no óleo de soja

O óleo de soja é interessante para fabricação de materiais renováveis, já que é uma mistura de triglicerídeos derivados de ácidos graxos saturados e insaturados (Fig. 1) que tem reatividade apreciável, inclusive para hidrossililação. Essa reação se dá pela adição de hidrossilanos catalisada pelo complexo cloro-tris(trifenilfosfina)ródio(I) (Catalisador de Wilkinson, Fig. 2)¹ e serve para tornar o óleo um precursor para polimerização com tetraetilortosilicato (TEOS) via sol-gel a fim de se formar um polímero orgânico-inorgânico. Esse método é um dos mais brandos existentes, pois se baseia na hidrólise de alcoxissilanos a álcoois e na sua posterior condensação, o que ocorre em condições ambiente. Assim são formados materiais que aliam características orgânicas - como flexibilidade e adesão - à características inorgânicas - como resistência química, física e térmica -, o que os torna interessantes para aplicações como suportes catalíticos, filmes protetores, adsorventes etc.² O objetivo desse trabalho é hidrossililar o óleo de soja para polimerizá-lo com TEOS e então estudar as propriedades físicas e químicas do híbrido formado.

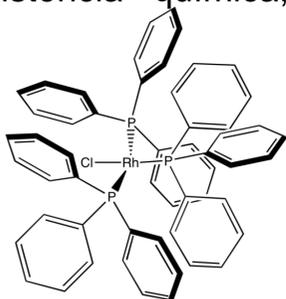


Fig. 2: Catalisador de Wilkinson

PARTE EXPERIMENTAL

REAÇÃO DE HIDROSSILILAÇÃO (Fig. 3)

Adiciona-se sob argônio:

- 10 mg de Catalisador de Wilkinson,
- Óleo de soja,
- Trietoxissilano.

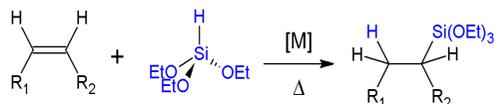


Fig. 3: Esquema simplificado da adição de hidrossilano a um substrato insaturado

O tempo de agitação, a temperatura e a proporção molar entre os reagentes são variados. O produto é purificado através de sílica, seco a vácuo para retirada do silano não-reagido e caracterizado por IV, RMN-¹H e TGA.

POLIMERIZAÇÃO VIA SOL-GEL

Em um procedimento típico é necessário fazer a pré-hidrólise do TEOS adicionando-se a 20 mL desse composto:

- 10 mL de metanol,
- 3,2 mL de água,
- 5 mL de álcool isoamílico,
- 0,2 mL de ácido fluorídrico (HF).

Depois de 10 minutos de agitação à temperatura ambiente, é adicionada uma solução de óleo de soja hidrossililado (0,99 mmol de Si/g de óleo) em 75 mL de álcool isoamílico e mais 0,6 mL de HF. Agita-se até a homogeneidade e depois deixa-se em repouso até gelificar. O solvente então é vagarosamente evaporado e o xerogel formado é triturado e seco a 110 °C. O sólido é caracterizado por TGA e adsorção e dessorção de N₂.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

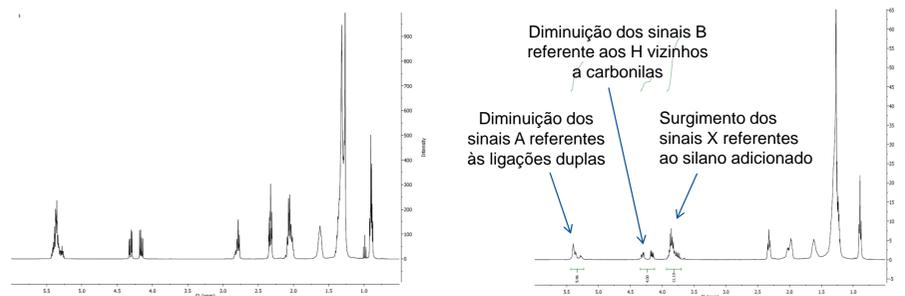


Fig. 4: Espectros de RMN-¹H do óleo de partida (esq.) e do óleo hidrossililado (dir.)

A análise de RMN-¹H do produto de hidrossililação mostrou que parte das ligações duplas e das carbonilas do óleo foi atacada pelo silano (Fig. 4). A análise de IV mostrou a diminuição da banda de carbonilas e a ausência de silano residual no óleo (desaparecimento da banda a 2100 cm⁻¹) (Fig. 5). TGA foi utilizada para cálculos de conversão de reação e seus resultados são os mostrados na Tabela 1.

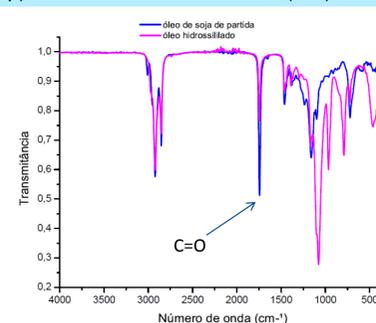


Fig. 5: Espectro de infravermelho do óleo de soja de partida (azul) e do óleo hidrossililado (rosa)

Entrada	Proporção duplas:Si:[Rh]	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Conversão (%)
1	200:200:1	24	60	0,6
2	200:200:1	24	80	2,2
3	200:200:1	24	100	37,9
4	200:200:1	24	120	19,3

Tabela 1: Quantidade de silício incorporado relacionado com a temperatura de reação, tempo e proporção molar dos reagentes *Determinado por TGA

A TGA do polímero híbrido (Fig. 6) mostrou estabilidade térmica até cerca de 250 °C e 14% de matéria orgânica. A análise de adsorção e dessorção de nitrogênio mostrou uma área superficial de 432±8 m²/g, caracterizou-o como mesoporoso com maior distribuição de diâmetro de poros entre 10 e 15 nm e volume de mesoporos de 1,15±0,03 cm³/g.



Fig. 6: Foto do material híbrido

CONCLUSÕES

A hidrossililação e a posterior polimerização sol-gel com TEOS do óleo de soja é um método viável para formação de um híbrido orgânico-inorgânico a partir de uma fonte renovável, sendo esse apreciavelmente estável termicamente e com características de poros condizentes com o seu uso como suporte catalítico.

REFERÊNCIAS

- MARCINIEC, B. et al; *Hydrosilylation: a comprehensive review on recent advances*, Springer, 2009.
- TENG, G.; WEGNER, J. R.; HURTT, G. J.; SOUCEK, M. D.; *Progress in Organic Coatings*, 2001, 42, 29-37.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos à PROPESQ e ao  pelo apoio financeiro.