



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE DE IMINA SUPORTADA A PARTIR DA SÍLICA FUNCIONALIZADA
COM APTES e ÓLEO ESSENCIAL DE *Eucalyptus citriodora***

Lara M. Pereira Monteregro

Pelotas, 10 de fevereiro de 2012.

LARA M. PEREIRA MONTENEGRO

**SÍNTSE DE IMINA SUPORTADA A PARTIR DA SÍLICA FUNCIONALIZADA
COM APTES e ÓLEO ESSENCIAL DE *Eucalyptus citriodora***

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal de Pelotas, como requisito à obtenção
do título de Mestre em Química, área de
concentração: Inorgânica.

Prof^a. Orientadora: Dr^a: DANIELA BIANCHINI

Pelotas, 10 de fevereiro de 2012.

Dados de catalogação na fonte:

Maria Beatriz Vaghetti Vieira – CRB 10/1032

Biblioteca de Ciência & Tecnologia - UFPel

M777s

Montenegro, Lara Machado Pereira

Síntese de Imina suportada a partir da sílica funcionalizada com APTES e óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* / Lara Machado Pereira Montenegro. – 76f. – Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Pelotas. Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, 2012. – Orientador Daniela Bianchini.

1.Química inorgânica. 2.Sol-gel. 3.APTES. 4.*Eucalyptus citriodora*. I.Bianchini, Daniela.II.Título.

CDD: 546

Banca examinadora, abaixo assinada, da dissertação de mestrado intitulada:
Síntese De Imina Suportada A Partir Da Sílica Funcionalizada com APTES e
Óleo Essencial de *Eucalyptus citriodora*.

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Daniela Bianchini (orientadora)

Dr^a. Janaina Gomes Ferreira

Prof. Dr. Hueder Paulo Moisés de Oliveira

“ Dedico esse trabalho a minha família,
Meus pais, João Paulo e Vera Lúcia,
aos meus Irmãos Ismael e Davi,
e ao meu marido e amigo, Thiago.
Pelo apoio, compreensão e carinho
durante toda minha jornada”.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que me deu forças para conseguir alcançar meus objetivos e nunca desistir.

A minha família, meus pais, JOÃO PAULO E VERA LÚCIA, e irmãos, ISMAEL e DAVI, que sempre me apoiaram e me incentivaram a seguir em frente. Amo vocês.

Ao meu marido e amigo THIAGO MONTENEGRO, presente durante todo mestrado, me ajudando de diversas maneiras, sempre esteve disposto a me ouvir, mesmo sem entender muito de química. Te amo muito meu amor.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a DANIELA BIANCHINI, o meu muito obrigado. Sem tuas observações e teus questionamentos eu não chegaria até aqui. Tua paciência e dedicação para comigo foram de grande valor, e contribuíram mais ainda para meu crescimento acadêmico.

Ao laboratório LASOL, pelo espaço cedido durante o início do trabalho.

A Prof^a. Dr.^a RAQUEL GUIMARÃES JACOB, pela amostra concedida e pelas experiências trocadas.

A amiga DANIELA HARTWIG, do LASOL, pelo trabalho desenvolvido e pela troca de conhecimento.

Ao laboratório K106, da UFRGS, pelo espaço concedido na preparação de amostras para as caracterizações.

Aos meus amigos do LASIR, pela troca de experiências, pelos momentos de descontração, um agradecimento especial para minhas ICs, JORDANA GRIEP e FABIELE COLLOVINI, pela dedicação na concretização desse trabalho.

Aos meus amigos de graduação que estiveram sempre comigo, em especial a amiga DÉBORA TOMASINI.

As minhas amigas CARLA HARTWIG e DAIANE XAVIER, sempre presente ao meu lado, agradeço pela amizade e apoio.

Aos meus amigos que conquistei ao longo dessa jornada, MEIBEL, ELIÉZER, ELIANE, CAMILA e MICHELE, do LABMEQUI.

Meus sinceros agradecimentos aos membros da banca avaliadora deste trabalho por sua disposição e, certamente, grandiosa contribuição científica.

E a todos aqueles que contribuíram de uma forma ou de outra para a realização deste trabalho, meu muito obrigado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Sílica: Estrutura e Propriedades:.....	3
2.2. Síntese da SiO₂ pelo processo Sol-gel:.....	5
2.3. Funcionalização da SiO₂ com APTES:	7
2.4. Óleo Essencial de <i>Eucalyptus citriodora</i>:	9
2.5. Iminas:.....	10
2.6. Técnicas de Caracterização de Sílicas:.....	12
2.6.1.Análise da Natureza da Superfície:	12
2.6.2.Análise das Propriedades Morfológicas:	13
2.6.3. Análise das Propriedades Texturais:	14
2.6.4. Análise das Propriedades Térmicas:.....	17
3. OBJETIVOS.....	18
3.1. Objetivo Geral:.....	18

3.2. Objetivos Específicos:	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1. Reagentes:	19
4.2. Características do Óleo Essencial:	19
4.3. Funcionalização da SiO₂:	20
4.3.1. Adição de O.E. durante a síntese de funcionalização da SiO ₂ :	21
4.3.2. Adição de O.E. pós-síntese de funcionalização da SiO ₂ :	22
4.4. Reação de Interação APTES/O.E.:	23
4.4.1. Reação de Hidrólise:	23
4.5. Caracterização das sílicas:	23
4.5.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FT-IR):.....	24
4.5.2. Análise Termogravimétrica (TGA):	24
4.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):	24
4.5.4. Adsorção-dessorção de N ₂ :.....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1. Funcionalização da Sílica com APTES:	26
5.1.1. Síntese da APTES/SiO₂:	28
5.2. Reações com o óleo essencial de <i>Eucalíptus citriodora</i> (O.E.):	35
5.2.1. Adição de O.E. durante a síntese de funcionalização da SiO ₂ :	37
5.2.2. Adição de O. E. pós-síntese de funcionalização da SiO ₂ :	43
5.3. Interação O.E./APTES:	47
6. CONCLUSÕES	55
7. TRABALHOS FUTUROS	57
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapa de gelatinização para processos coloidais (a) e poliméricos (b).....	5
Figura 2: Formação de sílica pelo processo sol-gel.....	7
Figura 3: Ilustração da interação da radiação com a amostra.....	13
Figura 4: Interação do feixe de elétrons com a amostra.....	14
Figura 5: Tipos de isotermas de adsorção de N ₂ (a) e histerese (b).....	15
Figura 6: Imagens ilustrando a adição de O.E. (a) e adição de TEOS (b) na reação.....	21
Figura 7: Reação da síntese sol-gel ao final do processo das reações “B” e “D”.....	22
Figura 8: Espectro de FT-IR do APTES.....	27
Figura 9: Espectros de FT-IR das sílicas “A e E” sintetizada em meio ácido (a) e “C e F” sintetizadas em meio básico (b)	29
Figura 10: Micrografias das sílicas obtidas por MEV (500x)	32
Figura 11: Isotermas de adsorção-dessorção para as sílicas “A” e “C”.....	34
Figura 12: Espectro de FT-IR do óleo essencial de <i>Eucalyptus citriodora</i>	36
Figura 13: Curvas de TGA e DTG do óleo essencial de <i>Eucalyptus citriodora</i>	37
Figura 14: Espectros de FT-IR das sílicas B2h e B15h.....	38
Figura 15: Micrografias obtidas por MEV das amostras B2h com magnificação de 500x e 5000x.....	39
Figura 16: Isotermas de adsorção-dessorção das sílicas “B2h” e “B15h”.....	40
Figura 17: Termograma das sílicas B2h e B15h.....	42

Figura 18: Espectros de FT-IR das sílicas “A+ O.E.” e “C+ O.E”	43
Figura 19: Espectros de FT- IR 20 min (a); 1 hora (b); 2 horas (c), 3 horas (d).....	47
Figura 20: Espectro de FT- IR da sílica sintetizada pelo processo sol-gel durante o teste de interação APTES/O.E.....	49
Figura 21: Espectro de FT-IR da sílica resultante da hidrólise da amostra contendo imina	50
Figura 22: Espectro de FT-IR do líquido filtrado da reação de hidrólise da imina suportada.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos materiais quanto ao seu diâmetro de poros.....	16
Tabela 2: Relação dos reagentes utilizados.....	19
Tabela 3: Quantidade molar dos reagentes para as reações.....	20
Tabela 4: Propriedades texturais das sílicas “A” e “C”.....	32
Tabela 5: Propriedades texturais das sílicas B2h e B15h.....	40
Tabela 6: Dados obtidos a partir da análise termogravimétrica das sílicas B2h e B15.....	41
Tabela 7: Propriedades texturais das sílicas “A+ O.E.” e “C+ O.E.”	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

APTES: 3-aminopropiltrietoxisilano

TEOS: tetraetilortosilicato

O.E.: Óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*

FT-IR: Infravermelho com Transformada de Fourier

TGA: Análise Termogravimétrica

DTG: derivada do termograma

BET: método de análise de adsorção-dessorção de N₂

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

TPR: Redução termoprogramada

SAXS: Difração de Raio-X de baixo ângulo

EPR: Ressonância paramagnética de elétrons

ν : estiramento

ν_a : estiramento assimétrico

ν_s : estiramento simétrico

δ : deformação

δ_a : deformação assimétrica

ω : deformação do tipo balanço

RESUMO

MONTENEGRO, Lara M. Pereira: *SÍNTESE de IMINA SUPORTADA A PARTIR da SÍLICA FUNCIONALIZADA com APTES e ÓLEO ESSENCIAL de *Eucalyptus citriodora** 2012, 76f. Dissertação de Mestrado- Programa de Pós-graduação em Química- Universidade Federal de Pelotas.

Neste trabalho foram abordadas metodologias para a síntese de iminas a partir da reação da sílica funcionalizada com grupos NH₂ oriundas do 3-aminopropiltrietoxissilano, APTES, com o óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*, no qual tem entre outros constituintes o citronelal como componente majoritário. A sílica funcionalizada foi obtida através do processo sol-gel onde são adicionados entre outros reagentes o tetraetilortosilicato, TEOS, o qual é um precursor inorgânico que possibilita a formação de materiais silicáticos. As sílicas modificadas com APTES e imina foram analisadas por técnicas de caracterização de sólidos, tais como FT-IR, MEV, BET e TGA, de modo a identificar a imina suportada e compreender os fatores que influenciam a sua síntese. De acordo com os resultados obtidos nota-se que a formação da imina é mais eficiente quando há, primeiramente, uma interação entre o APTES puro e o óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* em meio ácido, seguido pela adição do precursor inorgânico. As iminas suportadas podem ser aplicadas como intermediários em reações orgânicas em meio heterogêneo e também como estabilizadores de polímeros.

Palavras-chave: sol-gel; APTES; *Eucalyptus citriodora*.

ABSTRACT

MONTENEGRO, Lara M. Pereira: SYNTHESIS of SUPPORTED IMINE from SILICA FUNCTIONALIZED with APTES and ESSENTIAL OIL of *Eucalyptus citriodora* 2012, 76f. Dissertation– Post- graduate Program in Chemistry - Federal University of Pelotas.

This work presents methodologies for the synthesis of imines from the reaction of silica functionalized with NH₂ groups from the 3- aminopropiltriethoxsilano, APTES, with the essential oil of *Eucalyptus citriodora*, which has among other constituents citronellal as the major component. The functionalized silica was obtained by sol-gel process using the tetraethylorthosilicate, TEOS, as the inorganic precursor that enables the formation of silicate materials. The silica modified with APTES and imine was characterized by solid characterization techniques such as FT-IR, SEM, BET and TGA in order to identify the supported imine formation and understand the factors that influence its synthesis. According to the results obtained it was observed that the formation of the imine could be improved when there is first an interaction between the reagent pure and essential oil of *Eucalyptus citriodora* in acid medium, followed by the addition of inorganic precursor. The imines supported can be applied as intermediates in organic reactions in heterogeneous medium as well as stabilizers for polymers.

Key-words: sol-gel, APTES, *Eucalyptus citriodora*.

1. INTRODUÇÃO

Os sólidos inorgânicos, tais como a sílica, têm sido exaustivamente estudados devido sua vasta aplicação como materiais capazes de adsorver, química- ou fisicamente, substâncias em sua superfície, além de serem utilizadas na confecção de colunas cromatográficas, agentes dessecantes e como suporte para catalisadores heterogêneos (Vansant, Van Der Voort *et al.* 1995). A capacidade de adsorção da superfície da sílica é uma importante propriedade, a qual lhe é conferida através da presença de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície. Em seu interior, são encontrados grupos siloxanos (Si-O-Si) (Nassar, Messaddeq *et al.* 2002).

A sílica gel pode ser obtida comercialmente por vários processos, entre eles a síntese pelo processo sol-gel. Esse processo envolve duas etapas, a hidrólise e a condensação de precursores inorgânicos, que ocorre simultaneamente e no qual fatores tais como temperatura, pH, condições reacionais, influenciam significativamente (Jae Chul e In 1991).

Uma maneira de aumentar a gama de aplicações da sílica é a funcionalização da sua superfície com grupos organosilanos. Essa modificação pode ocorrer através da reação de uma molécula particular substituindo os grupamentos siloxano (substituição nucleofílica no Si) ou os grupamentos silanóis (reação direta com o grupo hidroxila), embora seja geralmente aceito que é a reação com a função silanol que constitui a via principal da modificação (Dash, Mishra *et al.* 2008). O grupo amino, presente nos aminoorganosilanos, por exemplo, pode atuar como sítio ativo na superfície da sílica podendo ligar-se a outras moléculas. Essas moléculas podem transmitir uma nova capacidade de interação para a superfície da sílica (Vrancken, Possemiers *et al.* 1995).

Nesta concepção, se explora a utilização do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* para a sua interação com a superfície da sílica modificada com grupos aminoorganosilanos.

Os óleos essenciais são compostos voláteis com odor característico, produzidos por plantas aromáticas como metabólitos secundários. São conhecidos por sua ação antisséptica, fungicida, bactericida e também na sua utilização como

conservantes de alimentos (Bakkali, Averbeck *et al.* 2008). No caso do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*, o seu principal constituinte é o citronelal, um aldeído (Batish, Singh *et al.* 2008).

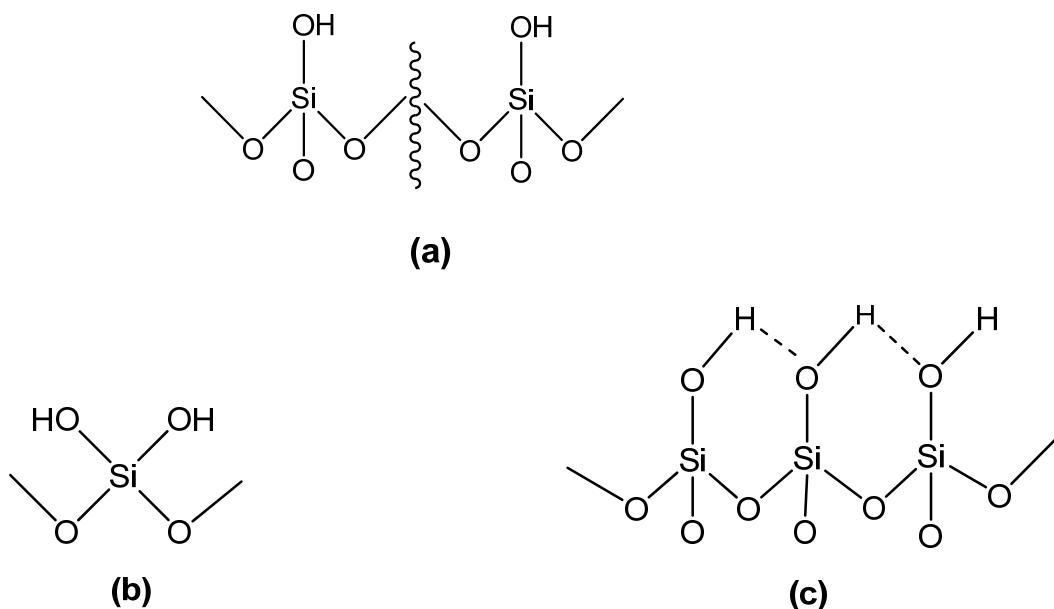
As aminas primárias reagem com aldeídos e cetonas presentes no óleo essencial formando uma base de Schiff (iminas) (Kumar, Dhar *et al.* 2009). As bases de Schiff são alguns dos compostos orgânicos de vasta aplicação utilizados industrialmente como, por exemplo, na fabricação de pigmentos, corantes, além de atuar como intermediários de síntese orgânica e estabilizadores de polímeros. (da Silva, da Silva *et al.* 2011).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Sílica: Estrutura e Propriedades:

O nome sílica compreende uma larga classe de materiais inorgânicos de fórmula geral SiO_2 . Pode ser encontrada na forma natural ou sintética, cristalina ou amorfica. É um dos compostos silicáticos mais abundantes na crosta terrestre, e envolve inúmeras aplicações, como por exemplo, na separação de compostos em coluna cromatográfica, na catálise heterogênea e como agentes dessecantes.

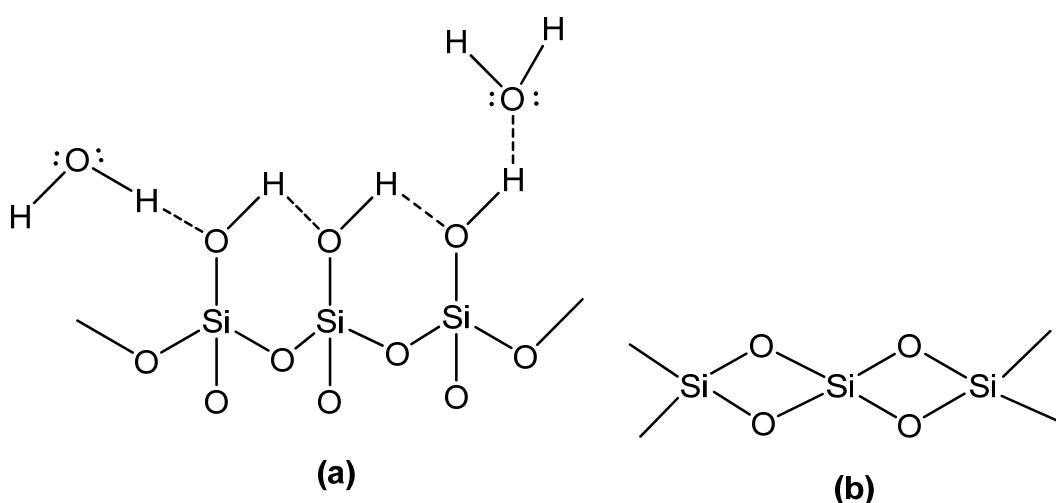
Na superfície da sílica encontram-se grupos silanóis (Si-OH), Esquema I, existem três espécies de grupos silanóis: silanóis isolados (a), que consiste em uma única hidroxila ligada a um átomo de silício e distante de qualquer outro grupo silanol; silanóis geminais (b), formado por dois grupos hidroxila ligados ao mesmo átomo de silício e que estão muito próximas de ligação de hidrogênio dos outros silanóis; silanóis vicinais (c) tem um único grupo hidroxila em cada átomo de silício, mas estão perto o suficiente uns dos outros para fazer ligações de hidrogênio com os grupos silanóis vizinhos (Diaz, Liauw *et al.* 2005).



Esquema I.

Os grupos silanóis conferem algumas características para a superfície da sílica, como a sua reatividade, pois comportam-se como ácidos fracos de Bronsted-Lowry. Esses grupos também atribuem características polares a superfície do óxido, deixando a sílica com capacidade adsorptiva, podendo facilmente adsorver moléculas de água, essas ficam fisossiladas na superfície da sílica, associadas por ligações de hidrogênio (Unger, Becker *et al.* 1976).

As moléculas de água que estão fisicamente adsorvidas (a), Esquema II, na superfície da sílica diminuem a sua reatividade, pois bloqueiam os grupos silanóis dificultando dessa forma a ligação de grupos modificadores. Para reverter esse quadro, a sílica passa por um processo térmico fazendo com que as moléculas de água sejam eliminadas da superfície da sílica.



Esquema II.

Para aumentar a disponibilidade de grupos silanóis isolados e a superfície da sílica mais propensa a modificação, as moléculas de água podem ser eliminadas submetendo a sílica a um tratamento térmico com a temperatura de 150°C, sofrendo uma desidratação na superfície. Com temperaturas maiores em torno de 200°C ocorre a eliminação de moléculas de água pela desidroxilação dos grupos silanóis vicinais resultando na formação de grupos siloxanos, este último corresponde ao (b)

do Esquema II, aumentando a disponibilidade de grupos silanóis isolados, e a superfície mais propensa a modificação (Vansant, Van Der Voort *et al.* 1995).

2.2. Síntese da SiO₂ pelo processo Sol-gel:

A sílica pode ser obtida de forma sintética, entre outros métodos, a partir do processo sol-gel. Esse processo é assim denominado, pois, durante a reação de síntese em um determinado momento ocorre uma transição do sistema *sol* para o sistema *gel*. O termo *sol* é utilizado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido enquanto que o termo *gel* significa a formação de uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Então, os géis coloidais são resultantes de partículas primárias, Figura 1a, na qual só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão, já os géis poliméricos são preparados a partir de uma solução que promove a polimerização. Com isso a gelatinização ocorre através da interação de cadeias poliméricas lineares, Figura 1b (Alfaya e Kubota 2002).

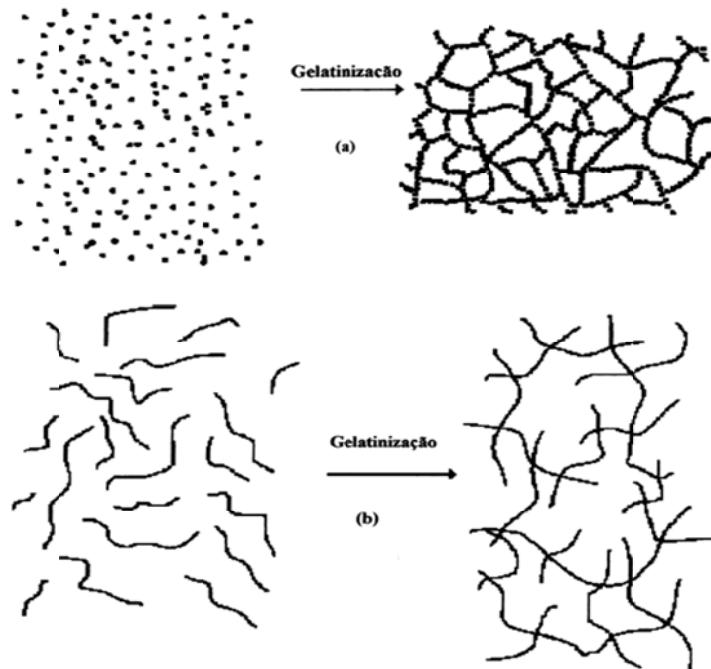
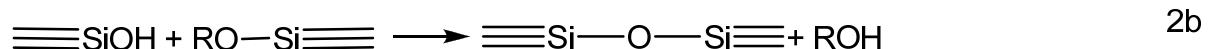
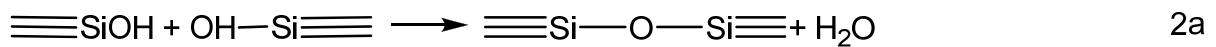
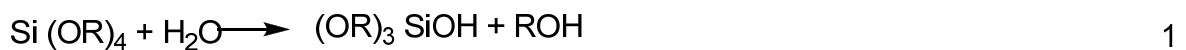


Figura 1: Etapa de gelatinização para processos coloidais (a) e poliméricos (b) (Alfaya e Kubota 2002).

A síntese da sílica através do processo sol-gel pode ser realizada a partir de precursores inorgânicos ou de alcóxidos de silício. Sendo, este último, o tipo de precursor mais versátil para a síntese. A reação ocorre envolvendo duas etapas: hidrólise e condensação. A hidrólise sucede por meio de uma solução de tetraalcoxissilanos, em etanol, levando à formação de partículas com função silanol as quais formam um *sol*, pela polimerização via condensação, ocasionando a formação de um *gel*. Essa transformação é designada transição sol-gel. Após a secagem do gel, é então obtido o xerogel. As reações químicas que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final (Alfaya e Kubota 2002). As reações químicas do processo estão representadas nas Equações 1, 2a e 2b. (Benvenutti, Moro *et al.* 2009).



A etapa de gelatinização é bastante lenta, por isso são adicionados catalisadores: ácidos ou básicos. Na gelificação em meio ácido, como reação principal ocorre com o ataque do ácido de Bronsted ao oxigênio ligado ao silício, Si-OH ou Si-OR, ocasionando sua saída e promovendo o ataque do nucleófilo ao silício, usualmente da H₂O (na etapa de hidrólise), ou Si-OH (na etapa de condensação). Já em meio básico, a reação se caracteriza pelo ataque nucleofílico ao silício por HO⁻ (na hidrólise), ou SiO⁻ para a condensação, no qual o ataque vai ocorrer no silício mais ácido, que é o mais reticulado. Nesse caso, o gel tende a crescer de forma esférica formando partículas primárias esféricas (Benvenutti, Moro *et al.* 2009). As etapas do processo sol-gel, a hidrólise e condensação, ocorrem de forma simultânea durante a reação, independente do meio catalítico.

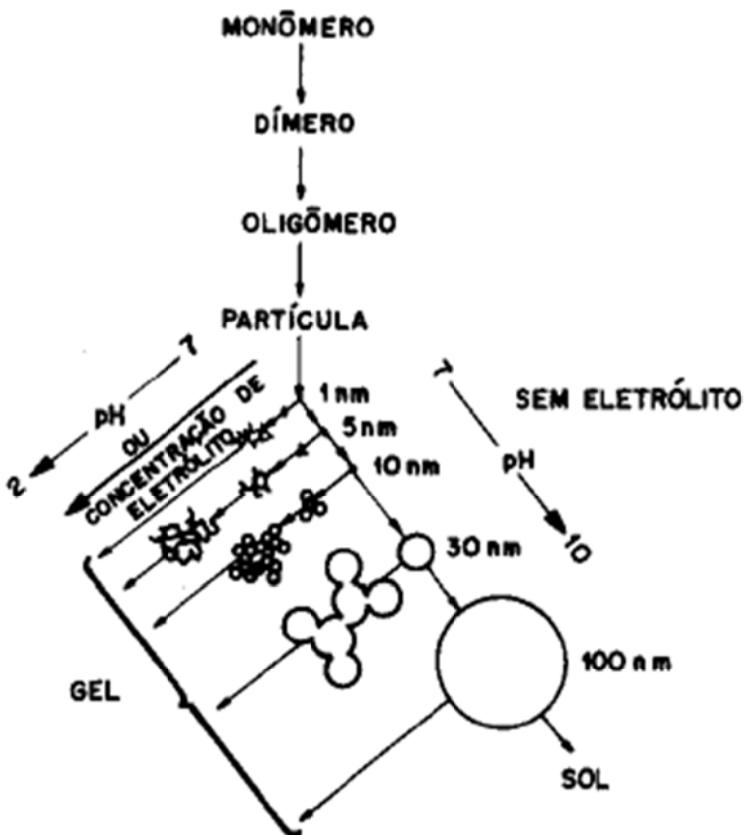


Figura 2: Formação de sílica pelo processo sol-gel.

Segundo Hiratsuka (1995), o processo para a reação de polimerização ocorre em etapas individuais, que são fortemente dependentes do pH do meio. A Figura 2 ilustra o fenômeno da reação em função do pH. Para $\text{pH} \leq 2$, catálise ácida, a velocidade de formação do sol-gel é proporcional à formação de H_3O^+ . Com pH acima de 7 a polimerização é extremamente rápida levando a formação de partículas com diâmetro de 2 nm em poucos minutos. Na ausência de eletrólitos as partículas coloidais apresentam elevada densidade de cargas superficiais que impedem a agregação por repulsão eletrostática. Esses fenômenos permitem controlar a cinética da transformação sol-gel e as estruturas das espécies condensadas como ilustra a Figura 2 (Hiratsuka, Santilli *et al.* 1995).

2.3. Funcionalização da SiO_2 com APTES:

As sílicas têm muitas aplicações que incluem materiais compósitos, fotônica, isolantes térmicos, sensores, catalisadores, adsorventes, imunoensaios e assim por

diante (Dugas e Chevalier 2003). A modificação da superfície da sílica com grupos aminoorganosilanos aumenta ainda mais a gama de aplicações destes materiais que podem ser utilizados para o acoplamento covalente de proteínas, como base adsorvente de dióxido de carbono, suporte para alguns catalisadores, etc. (Shi, Wang *et al.* 2009).

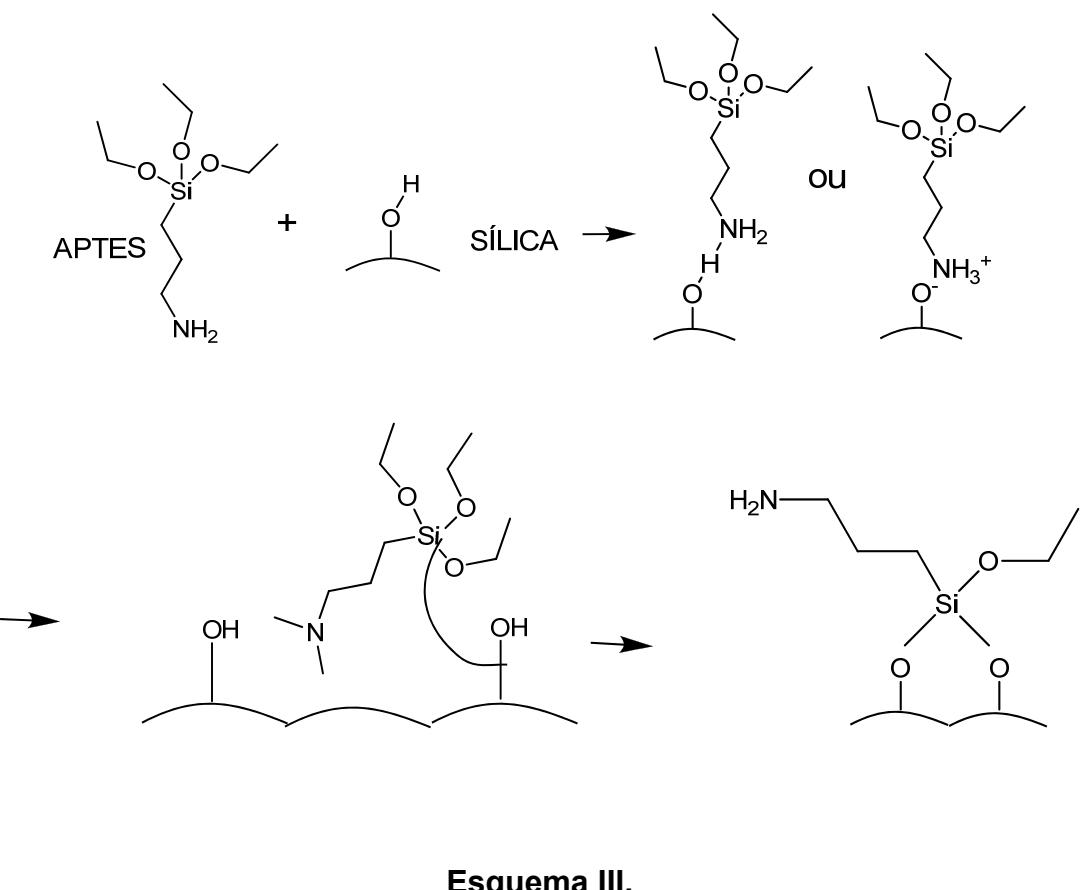
Todos os organosilanos comercialmente disponíveis, como por exemplo, $X(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, onde X = Cl, NH₂, SH, etc., possuem três grupos metóxidos reativos ligados ao silício, que são utilizados para promover a sua ligação covalente à superfície com a qual reagem. Através da utilização de agentes sililantes com diferentes velocidades de reação frente à sílica, pode-se produzir um material com composição superficial diferente daquela existente no interior dos poros (Farias e Airolidi 2000).

A utilização de aminoorganosilanos para a modificação da sílica ocasiona mudanças na reatividade química na sua superfície. (Shi, Wang *et al.* 2009). Os aminoorganosilanos apresentam em sua cadeia grupos amino e em meio reacional com o óxido de silício, os aminoorganosilanos reagem com os silanóis através dos alcóxidos.

Dentre da classe de aminoorganosilanos está o 3-aminopropiltrietoxissilano, APTES ($(CH_3CH_2O)_3SiCH_2CH_2CH_2NH_2$). O APTES é um precursor inorgânico, utilizado comumente para modificação da superfície da sílica para aumentar a aderência em compósitos de fibra de vidro-epóxidos, na fabricação de filmes finos para promover a adesão de proteínas e no crescimento celular de implantes biológicos. Além disso, podem reagir com outros grupos funcionais ou metais devido à interação do grupo amina com moléculas provenientes desses grupos. (Howarter e Youngblood 2006).

A modificação da superfície da sílica pode ocorrer de duas formas: (1) durante a síntese, ou seja, o organosilanosilano contendo o grupo funcional de interesse é adicionado com os demais reagentes no meio reacional a fim de incorporar estes grupos na sua superfície, e (2) após a reação de síntese da sílica, o grupo funcional é incorporado na superfície (Chen, Han *et al.* 2007).

O mecanismo de reação do APTES com a superfície da sílica está mostrado no Esquema III (Vasant, Van Der Voort *et al.* 1995), ilustra a reação de modificação por incorporação do aminoorganosilano sobre o óxido.

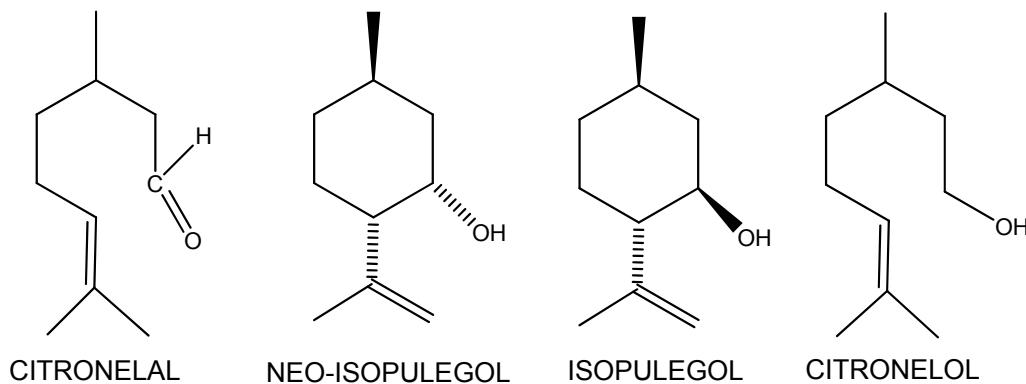


2.4. Óleo Essencial de *Eucalyptus citriodora*:

Os óleos essenciais são compostos naturais e voláteis, caracterizados pelo seu odor forte e produzidos pelo metabolismo secundário das plantas. Estes metabólitos secundários apresentam atividade biológica, sendo utilizados como antissépticos, bactericidas, fungicidas, antimicrobianos, analgésicos, anti-inflamatórios, sedativos e anestésicos. Podendo também ser utilizados na fabricação de perfumes e na conservação de alimentos (Bakkali, Averbeck *et al.* 2008). Os óleos essenciais são misturas complexas de terpenóides, principalmente monoterpenos e sesquiterpenos, e uma variedade de outras funções químicas, como óxidos, éteres, álcoois, ésteres, aldeídos e cetonas. Essas funções são responsáveis tanto pela proteção da planta contra insetos e fungos, como também pela atração de agentes polinizadores. (Bativ, Singh *et al.* 2008).

Existem 3.000 espécies de óleos essenciais conhecidas, das quais 300 são de importância comercial para as indústrias farmacêutica, agronômica, sanitária, alimentícia, de cosméticos, etc. (Bakkali, Averbeck *et al.* 2008).

Dentre uma infinidade de espécies de óleos essenciais está o *Eucalyptus citriodora*. Esse óleo essencial pode ser extraído de diversas formas, a mais comum é por hidro-destilação (Elaissi, Salah *et al.* 2011). O extrato de suas folhas é utilizado como matéria-prima na fabricação de remédios para combater infecções respiratórias, gripes e resfriados, mas, ultimamente, ele é mais conhecido pelo seu uso como inseticida. (Silva, Abebe *et al.* 2003). Este óleo essencial possui vários componentes, sendo os constituintes citronelal, cerca de 70%, neo-isopulegol cerca de 7%, o isopulegol 4%, e o citronelol 3%, esses são os majoritários. Suas estruturas estão mostradas abaixo, no Esquema IV. (Maciel, Morais *et al.* 2010).



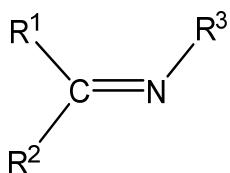
Esquema IV.

O citronelal é um aldeído de grande importância tanto na indústria de perfumes quanto na pesquisa acadêmica, pois pode vir a servir como intermediário de reações que utilizam terpenóides naturais (Lenardão, Botteselle *et al.* 2007).

2.5. Iminas:

As iminas, caracterizadas pela ligação $-HC=N-$, são formadas a partir da reação de aminas primárias com um aldeído ou cetona, e são também conhecidas por bases de Schiff, como mostra o Esquema V. Comumente são utilizadas como pigmentos e corantes, estabilizadores de polímeros e intermediários de reações

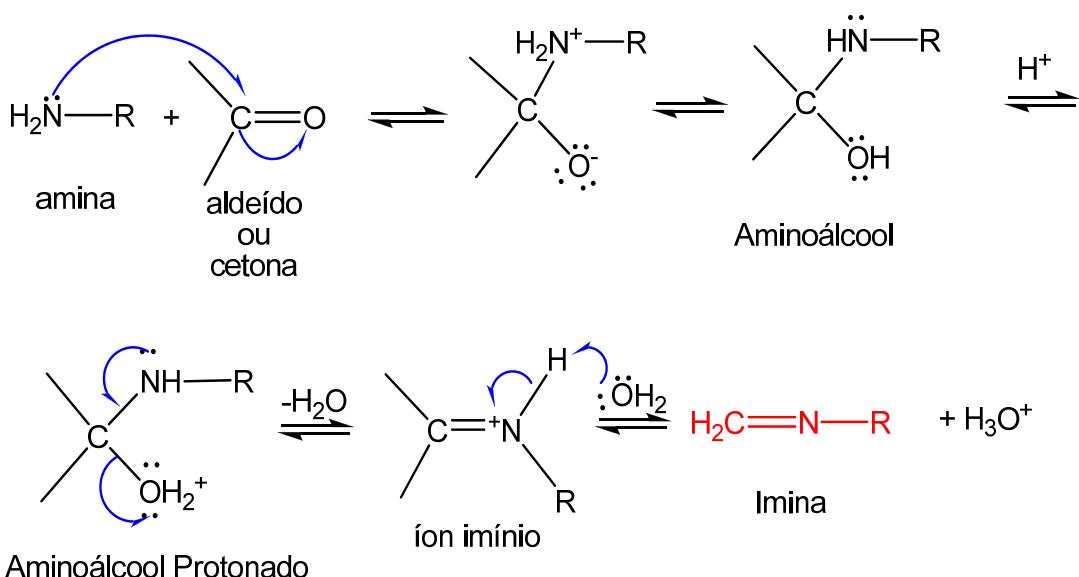
orgânicas. Além disso, os grupos imina têm importante ação biológica como, por exemplo, na atuação como agentes antifúngicos, antibactericidas etc. (da Silva, da Silva *et al.* 2011).



R^1, R^2 ou R^3 = alquil ou aril

Esquema V.

A primeira síntese de imina foi realizada no século 19, por Hugo Schiff, (por isso é dado o nome bases de Schiff). Schiff desenvolveu um método clássico no qual envolve a condensação de um grupo carbonila com uma amina sob várias condições reacionais, de maneira reversível (Safa, Vahid Mardipour *et al.* 2011). Segundo Bhat (1995), solventes alcoólicos (como metanol ou etanol) são introduzidos na reação da amina com um grupo carbonila (aldeído ou cetona) na presença ou ausência de calor externo, gerando no final do processo, além da imina, água (Bhat, Chang *et al.* 1996).



Esquema VI.

A reação de formação da imina, cujo mecanismo está mostrado no Esquema IV, ocorre em pH ácido, normalmente entre pH 4 e 5. Um importante passo da reação é a etapa em que o aminoálcool perde uma molécula de água tornando-se um íon imínio, essa etapa é determinante. Pela protonação do grupo álcool, o ácido converte um grupo de saída ruim (grupo –OH) em um bom grupo (grupo – OH₂⁺). Assim, quando a concentração de íons hidrônio é alta, a protonação da amina ocorre de forma considerável, isso tem o efeito de diminuir a concentração do nucleófilo necessária na primeira etapa da reação, mas quando a concentração de íons hidrônio é baixa, a reação torna-se lenta devido à concentração do aminoálcool formado ser menor (Solomons 1996).

Desse modo a imina suportada pode ser sintetizada a partir da sílica funcionalizada com grupos NH₂ disponíveis em sua superfície. Recentemente, Chen e colaboradores (2011) pesquisaram a funcionalização da sílica com grupos imina, incorporando de metais em sua superfície para uma infinidade de aplicações (Chen, Yamaguchi *et al.* 2011).

2.6. Técnicas de Caracterização de Sílicas:

As caracterizações dos materiais são de grande importância para o andamento do trabalho, pois a partir dos resultados poderão ser feitas interpretações e discussões a cerca das informações obtidas. As técnicas de caracterização podem ser classificadas conforme o tipo de informação que fornecem:

2.6.1. Análise da Natureza da Superfície:

As técnicas de espectroscopia vibracional apresentam informações a respeito dos grupos funcionais presentes nas amostras e as possíveis interações que podem ocorrer entre esses grupamentos. O infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é umas das técnicas de espectroscopia molecular na qual da energia do feixe de infravermelho que incide sobre a amostra e o que chega ao detector é mostrada em um interferograma e posteriormente, convertida em um espectro, Figura 3. A energia absorvida excita os modos vibracionais dos grupamentos funcionais presentes na amostra.

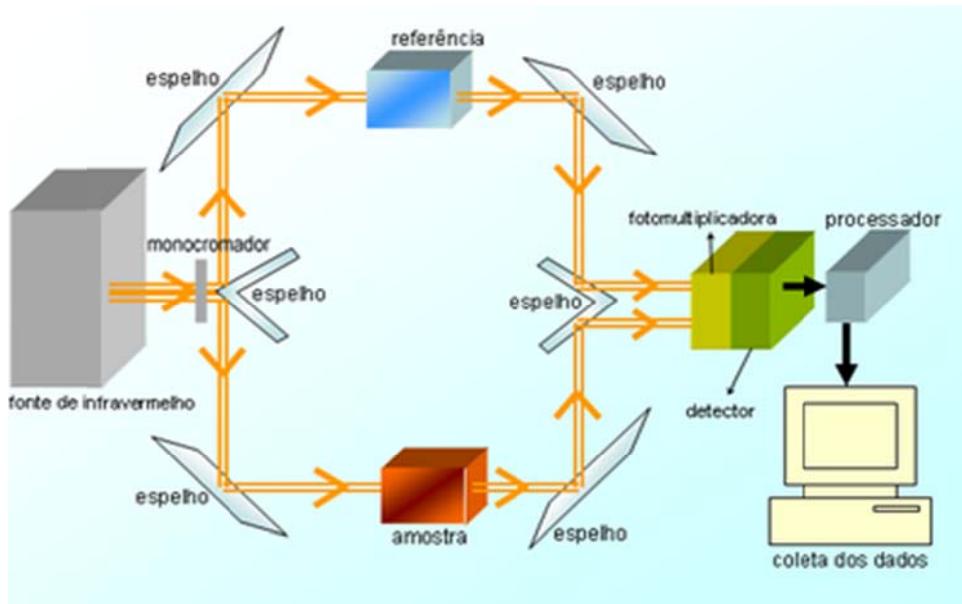


Figura 3: Ilustração da interação da radiação com a amostra.

2.6.2. Análise das Propriedades Morfológicas:

A análise das propriedades morfológicas fornecem informações detalhadas sobre a natureza física das superfícies, provendo imagens de morfologia externa, similar àquelas observadas pelo olho humano, porém a nível microscópico. Uma das técnicas clássicas de caracterização morfológica é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A microscopia eletrônica de varredura se apresenta, até o momento, como a técnica mais adequada da análise morfológica, pois permite alcançar uma resolução superior ao da microscopia óptica. Podem ser analisados materiais de dimensões de 100 μm -10 nm alcançando uma magnificação de 10 a 300.000 vezes (Skogg, Holler *et al.* 2009).

O MEV é uma técnica que pode fornecer, não apenas informações rápidas sobre a morfologia como também identificar os elementos químicos de uma amostra sólida quando acoplado outros equipamentos. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia (Dedavid, Gomes *et al.* 2007).

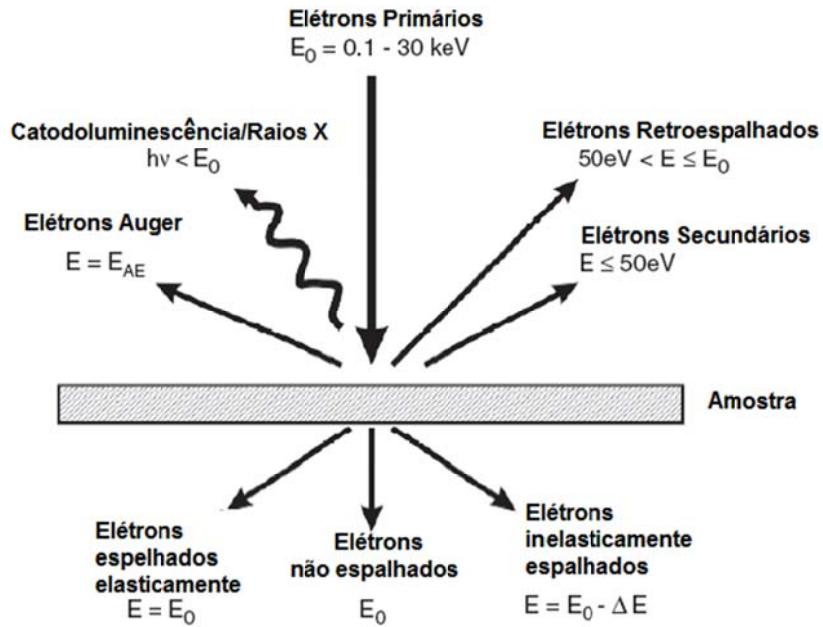


Figura 4: Interação do feixe de elétrons com a amostra (Hawkes e C.H. 2006).

A versatilidade do microscópio eletrônico para o estudo de sólidos se deve a grande variedade de sinais gerados quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, incluindo: elétrons retroespalhados, secundários e Auger; fôtons fluorescentes de raios-X e outros fôtons de várias energias, Figura 4. Destes, os responsáveis pela obtenção das imagens são os elétrons secundários e os retroespalhados.

2.6.3. Análise das Propriedades Texturais:

Apresenta informações a respeito das propriedades texturais de amostras sólidas, como o tamanho da partícula, área específica, densidade, tamanho e volume de poros. Essa técnica envolve um processo de adsorção de um gás, N₂ ou He. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto dependente da natureza dessas espécies. O processo de adsorção pode ser classificado como um processo físico ou químico, dependendo do tipo de força envolvida. O processo químico ou quimissorção envolve interações específicas entre o adsorvente e o adsorvato com energias quase tão altas a de formação de ligação química (Teixeira, Coutinho *et al.* 2001).

O fenômeno de fisissorção é aquele em que interações de Van der Waals fazem com que átomos ou moléculas de um adsorvato, usualmente o gás N₂ ou He, interajam com adsorvente. O gás livre e o gás adsorvido estão em equilíbrio dinâmico, e o grau de recobrimento da superfície depende da pressão do gás em equilíbrio. A variação do grau de recobrimento com a pressão, a uma temperatura constante, é denominada isoterma de adsorção, Figura 5 (a).

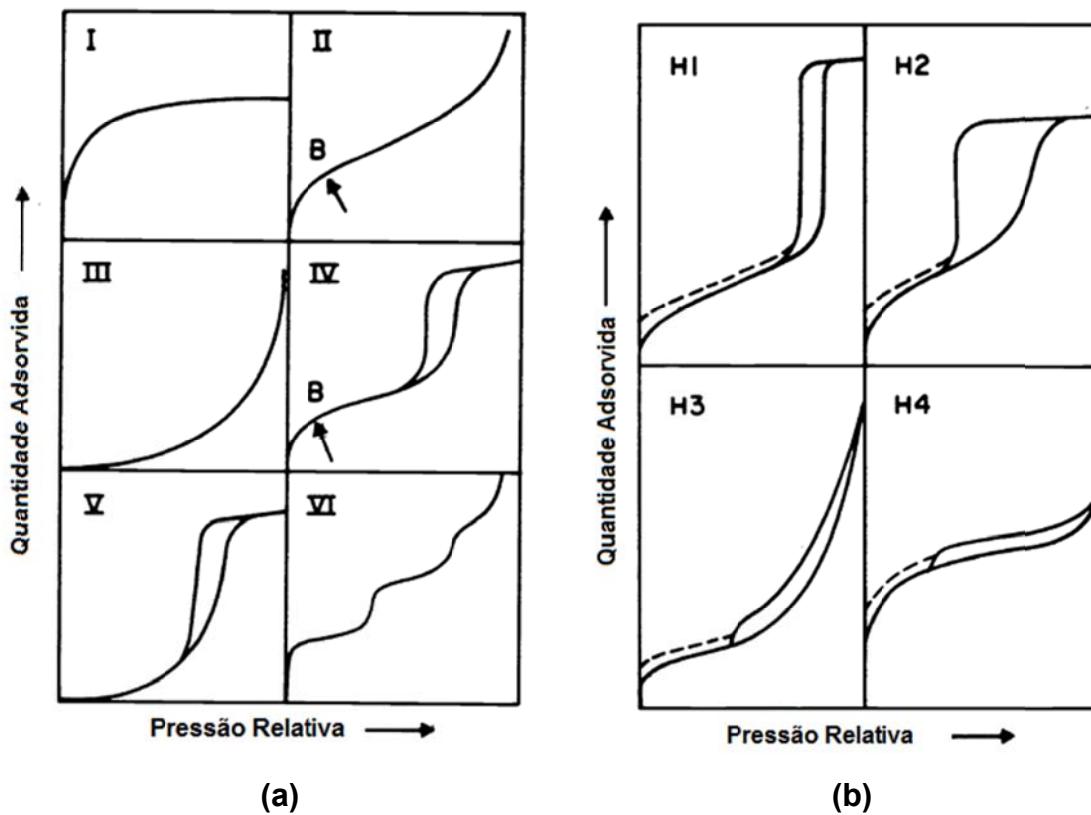


Figura 5: Tipos de isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (a) e histereses (b)
(Sing, Everett *et al.* 1885).

A Figura 5 mostra os tipos de isotermas (a) e de histereses (b) que podem ser observadas em análises de materiais porosos ou não.

O formato da isoterma de adsorção é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém todas são variações de seis tipos principais. As isotermas do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II são típicas de sólidos não porosos ou

macroporosos. A isoterma do tipo IV se assemelha em parte ao tipo II devido às atribuições de monocamada-multicamada de adsorção e são características de sólidos não porosos. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (Teixeira, Coutinho *et al.* 2001), (Sing, Everett *et al.* 1885).

Segundo Sing e colaboradores (1885), existem quatro tipos de histereses, mostrado na Figura 5 (b), as quais estão associadas à condensação capilar em estruturas de mesoporos. A histerese ocorre quando as curvas de adsorção e dessorção não são iguais e apresentam quantidades adsorvidas diferentes para uma mesma pressão relativa. A Histerese tipo H1 corresponde a materiais porosos de estruturas regulares ou esféricas, portanto tem distribuição estreita de tamanho de poros. O tipo H2 é atribuído aos sólidos com poros estreitos na superfície e levemente alargados na profundidade. O tipo H3 não apresenta qualquer interação com o adsorvato e as partículas dos sólidos dão origem a fendas em formato de poros. E por fim o tipo H4 é atribuído a sólidos microporosos, que apresentam poros estreitos e finos (Sing, Everett *et al.* 1885).

Tabela 1: Classificação dos materiais segundo o diâmetro de seus poros.

Classificação	Diâmetro dos poros (\AA)
Microporoso	$\Phi > 20$
Mesoporoso	$20 < \Phi < 500$
Macroporoso	$\Phi > 500$

Os materiais porosos, entre eles a sílica, podem ser classificados de acordo com o diâmetro de seus poros. A Tabela 1 mostra a classificação utilizada para os materiais quanto ao diâmetro de seus poros (Gregg e Sing 1982).

2.6.4. Análise das Propriedades Térmicas:

As propriedades térmicas de uma determinada amostra são analisadas de acordo com o aumento da temperatura e também em função do tempo que esta é submetida a uma dada variação térmica. Dentre as técnicas específicas para a caracterização térmica está à análise termogravimétrica, TGA, a qual monitora a massa da amostra perdida em função da temperatura. Este tipo de informação fornecida é quantitativa, mas está limitada às reações de decomposição e oxidação e aos processos físicos, como vaporização, sublimação e dessorção. A variação da temperatura em função do tempo em determinadas condições atmosféricas, expressas em curva com “degraus”. O DTG é a derivada aplicada ao termograma e neste caso, às variações de massa da curva TG são representados por picos cujas áreas são proporcionais às variações de massa, tornando as informações visualmente mais acessíveis (Silva, Paola *et al.* 2007).

Esse tipo de equipamento pode atingir temperaturas de até 1000°C, o que permite a decomposição da matéria orgânica presente em materiais híbridos orgânico-inorgânicos, como as sílicas funcionalizadas (Silva, Paola *et al.* 2007).

Dentre as aplicações do TGA, estão: calcinação de minerais, degradação térmica oxidativa de materiais poliméricos, decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos ou biológicos.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral:

Sintetizar a imina suportada a partir da sílica funcionalizada com APTES e o óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*.

3.2. Objetivos Específicos:

- Desenvolver metodologias para a síntese de sílicas funcionalizadas com grupos aminoorganosilanos e iminas a partir do processo sol-gel;
- Avaliar o potencial de reação da sílica funcionalizada nas reações com óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*;
- Caracterizar a superfície das sílicas funcionalizadas com APTES e imina.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados os reagentes utilizados nas reações de síntese da sílica funcionalizada para a formação de iminas suportadas utilizando o óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*, bem como os procedimentos adotados para o desenvolvimento das mesmas.

4.1. Reagentes:

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 2. Estes foram empregados conforme foram recebidos, exceto o etanol que foi previamente destilado na presença de iodo e magnésio metálico em excesso. O tolueno foi destilado na presença de sódio metálico e benzofenona.

Tabela 2: Relação de reagentes utilizados:

Reagentes	Origem
Ácido clorídrico P.A.	Synth P.A. ACS
3-Aminopropiltrietoxissilano (APTES)	Sigma - Aldrich
Etanol absoluto	Synth P.A. ACS
Hidróxido de amônio P.A.	Synth P.A.
Sulfato de magnésio anidro	Synth P.A.
Tetraetilortosilicato (TEOS)	Sigma – Aldrich
Tolueno	Synth P.A. ACS
Água destilada	-----
Óleo essencial de <i>Eucalyptus citriodora</i>	Natural Oils

4.2. Características do Óleo Essencial:

Foi utilizado o óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* adquirido da Natural Oils. A constituição do óleo foi obtida por análise cromatográfica na Universidade de Caxias do Sul, UCS, em cujo laudo 036/09, consta o citronelal como componente majoritário. A seguir encontram-se as porcentagens apresentadas no laudo pelo

Laboratório de Biotecnologia da UCS: 77,42% citronelal; 9,51% citronelol; 5,19% iso-pulegol; 2,53% neo-iso-pulegol; 0,58% α -pineno; 0,21% linalol; 1,30% β -cariofileno; 1,57% acetato de citronelila.

4.3. Funcionalização da SiO₂:

Na Tabela 3 estão mostradas as composições dos reagentes empregados na síntese, em ordem de adição.

Tabela 3: Quantidade molar, expressa em mol, dos reagentes para as reações:

Sílicas	Reagentes						
	Ordem de adição dos reagentes						
	EtOH	APTES	H ₂ O	HCl	NH ₄ OH	O.E*	TEOS
A	0,25	0,05	0,1	1,25x10 ⁻⁴	-----	-----	0,025
B2h	0,25	0,05	0,1	1,25x10 ⁻⁴	-----	0,05	0,025
B15h	0,25	0,05	0,1	1,25x10 ⁻⁴	-----	0,05	0,025
C	0,25	0,05	0,1	-----	1,25x10 ⁻⁴	-----	0,025
D2h	0,25	0,05	0,1	-----	1,25x10 ⁻⁴	0,05	0,025
D15h	0,25	0,05	0,1	-----	1,25x10 ⁻⁴	0,05	0,025
E	0,25	-----	0,1	1,25x10 ⁻⁴	-----	-----	0,025
F	0,25	-----	0,1	-----	1,25x10 ⁻⁴	-----	0,025

O.E.*: óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*.

As reações de funcionalização da sílica com APTES foram realizadas a partir do processo sol-gel (Airoldi e Farias 2004).

As reações foram realizadas em frasco Schlenk sob atmosfera inerte de N₂ e agitação constante. A suspensão foi filtrada à vácuo, em papel filtro (QUANTY-JP42), e as sílicas resultantes foram lavadas com 15 alíquotas de 2 mL de EtOH destilado. A secagem da sílica foi realizada em estufa a 150°C por 2 horas.

Nas reações “A” e “C” foram adicionados o EtOH, o APTES, a H₂O destilada e o catalisador, HCl ou NH₄OH, na ordem mencionada. Deixou-se reagir por 10 minutos. O precursor TEOS foi adicionado por último, gota a gota, totalizando 2 horas de reação.

4.3.1. Adição de O.E. durante a síntese de funcionalização da SiO₂:

Nas reações “B” e “D”, adicionou-se EtOH, APTES, H₂O destilada, o catalisador, HCl ou NH₄OH, e em seguida do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*. Reagiu-se por 10 minutos e por fim adicionou-se o TEOS gota a gota, com tempo reacional de 2 horas. As reações “B15” e “D15” se diferenciam das reações acima citadas apenas pelo tempo de reação, que foi de 15 horas ao invés de 2 horas.

As reações “E” e “F” são reações de referência para a síntese de sílica sem a adição do agente de funcionalização APTES. Adicionou-se EtOH, H₂O destilada, o catalisador, HCl ou NH₄OH, e o precursor TEOS. A reação ocorreu sob agitação constante por 2 horas. Ao término das reações, a solução resultante foi vertida para placa de Petri para a “cura”, durante toda a noite. A amostra foi macerada ao final do tempo de cura.

A Figura 6 ilustra a etapa em que foi realizada a adição do óleo essencial e do TEOS nas reações “B” e “D”.

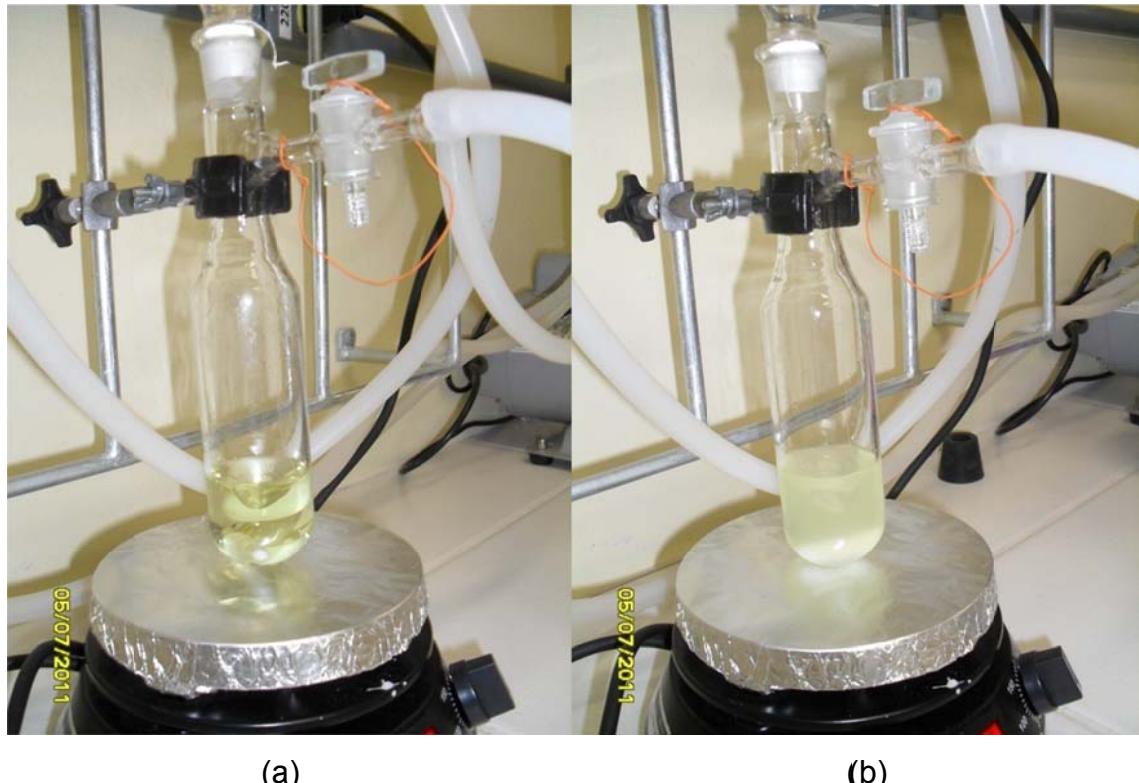


Figura 6: Imagens da reação com a adição do O.E. (a) e a adição do TEOS (b).

Ao término das reações, o produto apresentou aspecto esbranquiçado, conforme mostrado na Figura 7.



Figura 7: Reação de síntese sol-gel ao final do processo, das reações “B e D”.

4.3.2. Adição de O.E. pós-síntese de funcionalização da SiO₂:

O material obtido a partir da funcionalização das sílicas “A” e “C” com APTES foi dividido em duas partes, uma para análises posteriores e a outra para a reação de adição de O.E. pós-síntese.

As sílicas “A” e “C” foram submetidas à reação com o óleo essencial, para comparação com as sílicas sintetizadas pelo processo sol-gel. Em ambas as reações, a razão molar O.E:APTES foi de 1:1. Utilizou-se 0,005 mol de APTES e uma quantidade molar equivalente de O.E.

O óleo essencial foi adicionado em excesso no tubo Falcon de 15 mL com EtOH destilado. A reação foi realizada em frasco Schlenk e foi adicionado ao frasco apenas parte, previamente calculada, da solução do O.E. diluído em EtOH, já que a amostra estava em excesso. A reação foi mantida sob agitação constante, temperatura ambiente e fluxo de gás inerte por duas horas. Ao final da reação, o

conteúdo do frasco foi submetido à filtração a vácuo, lavado com 15 alíquotas de 2 mL de EtOH e seco em estufa a 150°C por 2 horas. As sílicas obtidas a partir desse procedimento foram denominadas de “A+ O.E.” e “C + O.E”.

4.4. Reação de Interação APTES/O.E.:

A reação de interação, APTES/O.E., com razão molar 1:1, foi realizada em frasco Schlenk, sob atmosfera inerte de N₂. Primeiramente adicionou-se APTES, catalisador, HCl, e o óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*, reagindo por 3 horas sob agitação constante. Alíquotas do produto da reação foram retiradas a cada 20 minutos para análise por FT-IR. Após 3 horas de reação, não havendo modificações no espectro, adicionou-se EtOH destilado, H₂O destilada, e o TEOS gota a gota, e deixou-se reagir por mais duas horas. O material obtido foi filtrado a vácuo em papel filtro, lavado com 15 alíquotas de 2 mL de EtOH destilado e seco em estufa a 150 °C por 2 horas.

4.4.1. Reação de Hidrólise:

Com a reação de interação do ATES/O.E., o sólido gerado foi submetido a reação de hidrólise para verificar a formação da imina suportada sobre a sílica. Em um frasco Schlenk adicionou-se 1 g do sólido 2 mL de tolueno destilado e 2 mL de uma solução ácida de HCl (5%). O tempo reacional foi de 3 horas e ao final, a suspensão foi filtrada e lavada com 15 alíquotas de 2 mL de tolueno destilado. O sólido foi submetido à secagem em estufa a 150°C durante toda a noite.

Realizou-se a separação das fases aquosa e orgânica, a primeira fase foi descartada nos resíduos. A parte orgânica da reação foi adicionada a um frasco tipo erlenmeyer e mantida em contato com MgSO₄ afim de retirar toda umidade presente.

4.5. Caracterização das sílicas:

As sílicas foram caracterizadas em centros de pesquisas diferentes, na Universidade Federal de Pelotas e na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

4.5.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FT-IR):

Os espectros das sílicas funcionalizadas com APTES e óleo essencial foram obtidos com o equipamento Shimadzu, modelo IR-Prestige-21. Os espectros foram obtidos no modo de transmitância, no intervalo de 4000 a 500 cm⁻¹, com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. As amostras sólidas foram maceradas com KBr previamente seco em estufa (proporção de 5 mg de amostra para 50 mg de KBr) e prensadas (pastilha com 12 mm de diâmetro). As amostras líquidas foram analisadas diretamente sobre o cristal de KBr.

4.5.2. Análise Termogravimétrica (TGA):

Todas as amostras obtidas a partir das reações descritas anteriormente foram caracterizadas por TGA em um equipamento Shimadzu - TA60. As amostras foram aquecidas de 30 a 600°C sob atmosfera de N₂ com fluxo de 50 mL/min. e taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

As imagens de MEV foram obtidas a partir de um microscópio eletrônico de varredura da JEOL, JSM 6060. Foi incidido sobre as amostras um feixe de elétrons com voltagem de aceleração de 10 kV. As imagens foram obtidas com magnificação de 500 e 5000 X. As amostras foram depositas em fitas de cobre junto ao *stub* de alumínio. A metalização das amostras foi realizada com Au pelo método de *sputtering*, por 3 minutos e corrente de 12 A, em equipamento Bal-Tec, modelo SCD-050.

4.5.4. Adsorção-dessorção de N₂:

A determinação da área específica, e tamanho de poros foi realizada em um equipamento da Micromeritics Instrument Corporation, modelo TriStar II 3020. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo a 150°C por 12 horas. As isotermas foram obtidas com a aquisição de 20 pontos de adsorção e 8 pontos

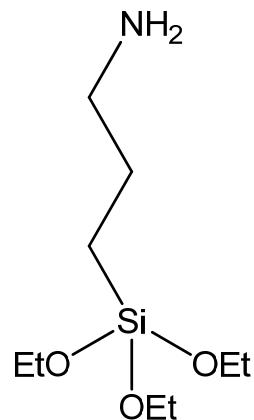
de dessorção. Para o cálculo da área específica foi utilizado o método BET e para o cálculo do diâmetro de poros, o método BJH. As amostras “E” e “F” não foram analisadas por esta técnica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão descritos os resultados obtidos a partir da metodologia empregada para a síntese da sílica modificada e formação de grupos imina. Os resultados experimentais obtidos com algumas ferramentas de caracterização para a compreensão das mudanças que ocorrem na superfície da sílica em meio reacional.

5.1. Funcionalização da Sílica com APTES:

A funcionalização da superfície da sílica com APTES, Esquema VII, tende a promover uma maior aplicabilidade para a mesma, como por exemplo, a reação com aldeídos permitindo assim, a síntese *in situ* da imina na superfície da sílica.



Esquema VII.

Com o auxílio da espectroscopia de infravermelho identificam-se as regiões de ocorrência das principais bandas desse reagente mostradas na estrutura do APTES, Esquema VII. Começando pela amina, grupo presente em uma das extremidades da estrutura, -NH₂, ligado a um metileno.

Na estrutura também se observa grupos metila, (-CH₃) e metilenos, (-CH₂-), ambos com hibridização sp³. Esses grupos também possuem hibridização e vibrações distintas podendo então, surgir em outras regiões do espectro. O grupo Si-O(-CH₂) é o eixo central de toda a estrutura.

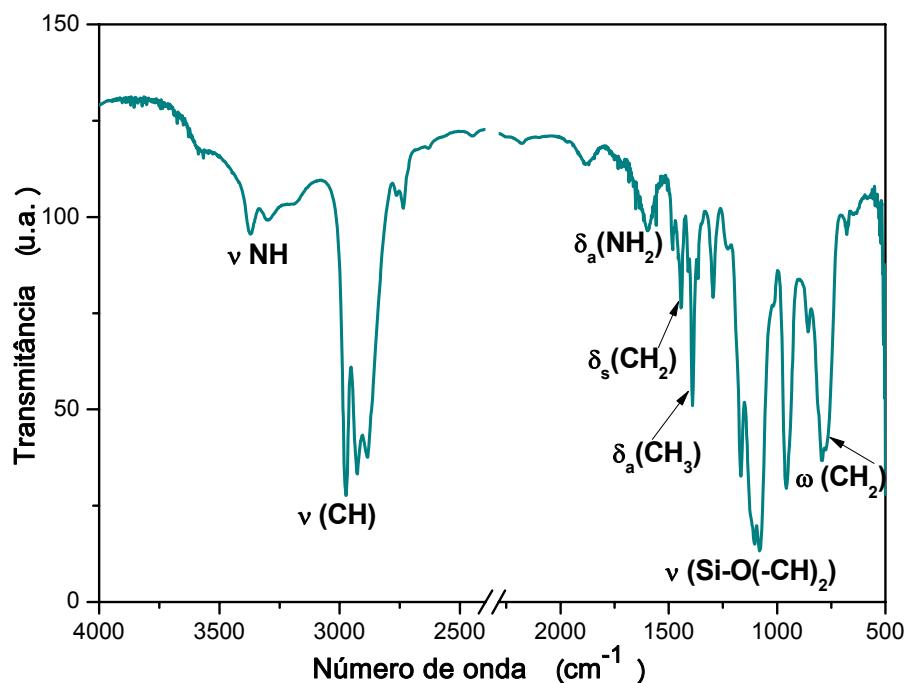


Figura 8: Espectro de FT-IR do APTES.

No espectro do reagente puro APTES, Figura 8, observa-se um dublete característico de amina primária em 3375 e 3291 cm⁻¹, que pode ser atribuído a $\nu(\text{NH})$. A presença da amina primária pode ser confirmada pela banda de deformação assimétrica $\delta_a(\text{NH}_2)$ em 1594 cm⁻¹.

As bandas em 2973, 2923 e 2881 cm⁻¹ são referentes à $\nu(\text{CH})$ de metilas e metilenos. As bandas observadas em 1455 cm⁻¹ e em 1390 cm⁻¹ podem ser atribuídas a $\delta_a(\text{CH}_2)$ e $\delta_s(\text{CH}_3)$, respectivamente. Em 785 cm⁻¹ nota-se a banda de $\omega(\text{CH}_2)$. Observa-se também no espectro acima a banda em 1075 cm⁻¹ na qual é atribuída a $\nu(\text{Si-O})$ (Colthup, Daly *et al.* 1990).

5.1.1. Síntese da APTES/SiO₂:

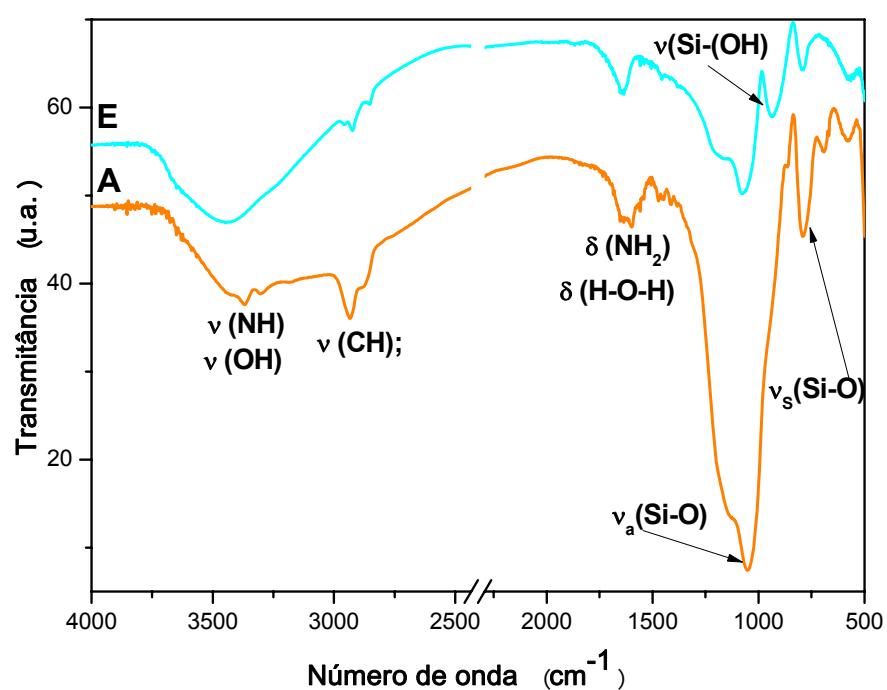
No artigo de Benvenutti e colaboradores (2009) o qual mostra sílicas sintetizadas pelo processo sol-gel, observando a influência do meio catalítico na síntese da superfície da sílica em termos morfológicos e cinéticos, e também a aplicabilidade do material silicático gerado. (Benvenutti, Moro *et al.* 2009).

Baseado nesse artigo desenvolveu-se, inicialmente, uma metodologia para modificação da superfície da sílica com APTES, utilizando tanto meio ácido quanto meio básico como catalisador do processo sol-gel. Após o aprimoramento da síntese, verificou-se a incorporação *in situ* e pós-síntese do óleo essencial na sílica.

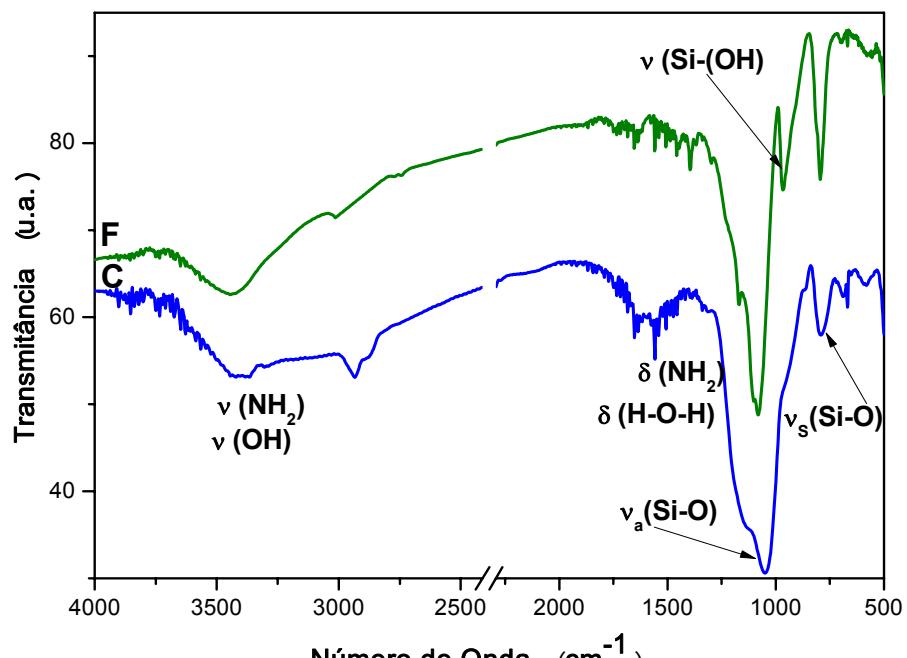
Para a síntese de funcionalização da sílica reagiu-se a água destilada, o EtOH destilado, o APTES, o catalisador (HCl ou NH₄OH) e por último o TEOS. Houve a formação de um gel que foi filtrado, lavado com EtOH destilado e seco em estufa a 150°C.

A Figura 9(a) mostra espectros de infravermelho das sílicas sintetizadas em meio ácido, a sílica “A” contendo o modificador APTES e a sílica “E”, sintetizada na ausência do APTES. Semelhante para meio básico: sílica “C” e “F”, no espectro da Figura 9(b).

Na região próxima a 3450 cm⁻¹ observa-se uma banda larga que pode ser atribuída aos modos de estiramento $\nu(\text{OH})$ da sílica, associados por ligações de hidrogênio (O-H-----O), mais efetiva nos espectros de referencia “E” e “F”. As sílicas de referência mostram também a banda situada em 1633 cm⁻¹, atribuída a $\delta(\text{H-O-H})$.



(a)



(b)

Figura 9: Espectros de FT- IR das sílicas: “A e E”; sintetizadas em meio ácido (a); “C e F”, sintetizadas em meio básico (b).

Nota-se que, independente do catalisador, tanto no espectro da sílica “A” quanto no espectro da sílica “C”, o dublete próximo a 3368 cm^{-1} de $\nu_a(\text{NH})$ é evidenciado, sobreposto aos grupos (OH). É característico das aminas primárias, indicando que houve a funcionalização da sílica pelo modificador APTES.

Hu e colaboradores (2011) desenvolveram um trabalho baseado na funcionalização da sílica com grupos amino e observou, a partir das análises de infravermelho, que os grupos $\nu_a(\text{NH})$ e $\nu(\text{OH})$, aparecem sobrepostos na região de 3450 cm^{-1} . (Hu, Zhou *et al.* 2011).

A banda da região de 3000 a 2800 cm^{-1} pode ser atribuída a $\nu(\text{CH})$ de metilenos e metilas oriundos do reagente APTES e foi evidenciada, de forma não tão intensa, nos espectros das reações com modificador.

A banda intensa e larga em 1060 cm^{-1} , com um ombro em 862 cm^{-1} , e a banda de menor intensidade situada em 790 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos de estiramento $\nu_a(\text{Si-O})$ e $\nu_s(\text{Si-O})$ dos grupamentos siloxanos (Si-O-Si) da sílica, respectivamente. A banda em 930 cm^{-1} pode ser atribuída a $\nu(\text{Si-O})$ dos silanóis (Si-OH) presentes na sílica. A banda de estiramento $\nu(\text{Si-O})$ dos silanóis está presente principalmente nos espectros das sílicas “E” e “F”, onde o modificador não foi adicionado. Isto indica que em condições semelhantes de síntese, a etapa de condensação ocorre com maior eficiência na presença do APTES, constatando que este grupo além de modificador também auxilia na formação de sílica atuando como precursor inorgânico.

Pode-se observar que nos espectros das sílicas “A” e “C” encontram-se grupos $\delta_s(\text{NH}_2)$ em 1549 cm^{-1} . Essa mesma banda é encontrada no espectro do APTES puro em 1595 cm^{-1} . O deslocamento dessa banda para menores frequências pode estar associado à presença de moléculas de água na superfície da sílica. Por isso o alargamento dessa banda em relação às sílicas na ausência do modificador (Nassar, Messaddeq *et al.* 2002).

Foschiera e colaboradores (2001) analisaram as vibrações moleculares das sílicas modificadas com APTES, e observaram as bandas nas regiões de 3340 cm^{-1} e 1595 cm^{-1} , atribuídas respectivamente ao dublete de $\nu(\text{NH})$ e a $\delta(\text{NH}_2)$. Esses resultados também se assemelham aos encontrados no espectro da Figura 9 (Foschiera, Pizzolato *et al.* 2001).

A banda situada em 1647 cm^{-1} , das sílicas “A” e “C”, parcialmente sobreposta por modos de vibração da amina primária, pode ser atribuída à deformação $\delta(\text{H-O-H})$ de moléculas da água presentes na superfície da sílica.

Segundo Peng (2009), as moléculas de água observadas no espectro de infravermelho pelos modos de deformação $\delta(\text{H-O-H})$ próximo de 1640 cm^{-1} podem ser eliminadas se a sílica for submetida a um tratamento térmico que varia gradativamente de 70°C à 500°C (Peng, Qisui *et al.* 2009). Nota-se que essa banda é observada nas reações de referência, “E” e “F”, e também nas sílicas modificadas. Porém para este trabalho, a sílica não pode ser calcinada a altas temperaturas devido à presença de moléculas orgânicas do modificador na sua superfície.

As amostras de referência e as amostras de sílicas modificadas com APTES não apresentaram diferenças significativas em seus espectros quando analisadas do ponto de vista do meio em que foram sintetizadas, ácido ou básico. Dessa forma, esse efeito foi analisado nas propriedades morfológicas dessas sílicas. As amostras citadas anteriormente foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura como mostra a Figura 10.

Na Figura 10 observam-se diferenças nas estruturas morfológicas das sílicas na ausência do modificador APTES, “E” e “F”, nas quais apresentam morfologia irregular e compacta. Isso se dá devido a não adição de moléculas orgânicas do grupo modificador na síntese da sílica funcionalizada.

Já para as reações contendo o modificador APTES, sílicas “A” e “C”, as morfologias tem aparência de aglomerados de partículas. No entanto a sílica “C” aparentemente é mais floculosa. Mesmo assim as sílicas não apresentaram diferenças significativas em função influência do meio catalítico.

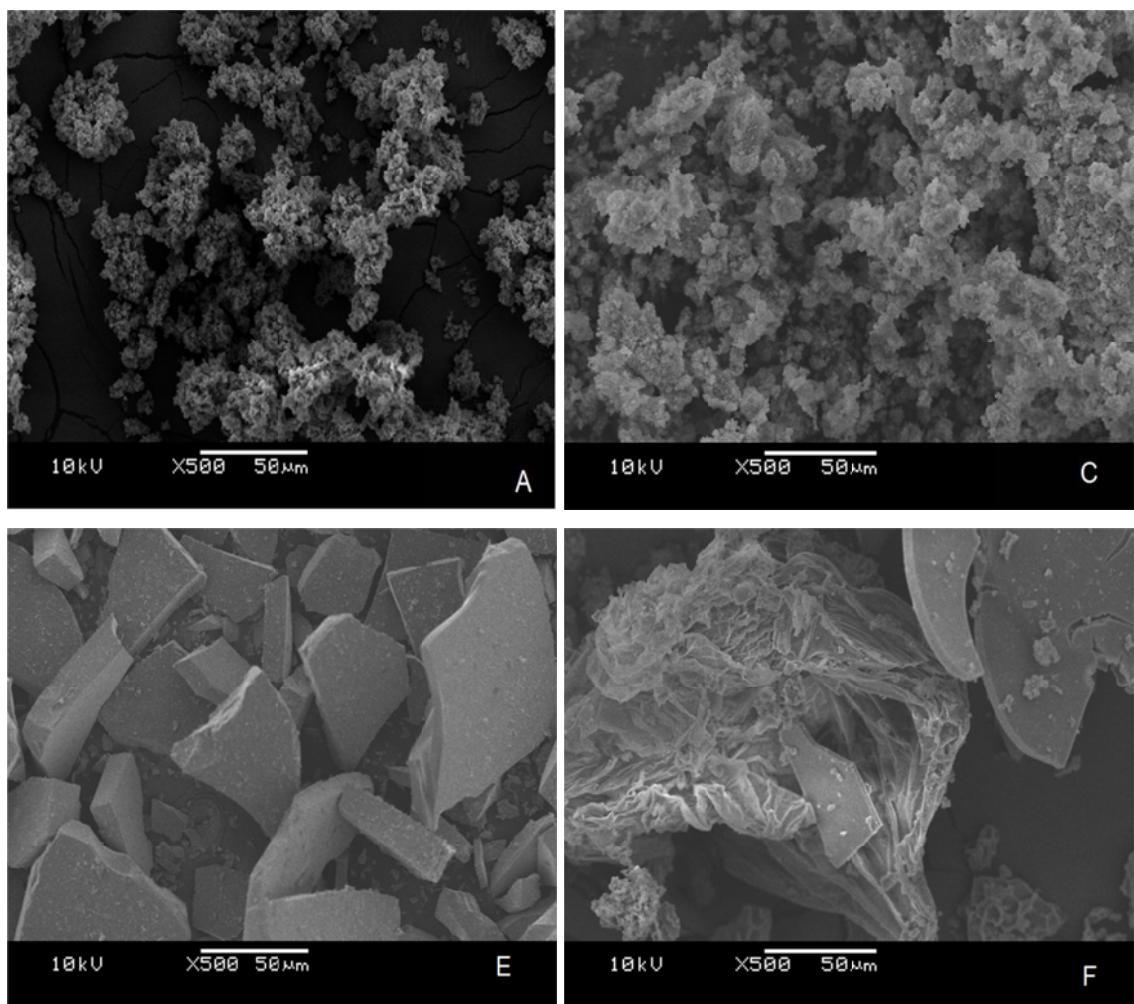


Figura 10: Micrografias das sílicas obtidas por MEV (500x).

As propriedades texturais das sílicas foram avaliadas pelo método BET e os resultados estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Propriedades texturais das sílicas “A” e “C”:

Amostra	Área específica*	Volume de poros**	Diâmetro de poros**(Å)
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	
A	15	0,05	107
C	79	0,16	278

*Calculado pelo método BET; ** Calculado pelo método BJH.

A técnica de adsorção-dessorção de N₂ para a caracterização de sólidos baseia-se na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente (Teixeira, Coutinho *et al.* 2001).

O fenômeno de adsorção de N₂ na superfície das sílicas acima, Tabela 4, mostra uma área relativamente pequena para a sílica “A”. Já para a sílica “C” o valor da área específica é cinco vezes maior, e seu diâmetro de poros também é maior que a sílica “A”.

Szekeres e colaboradores (2002) estudaram sílicas comerciais e sílicas sintetizadas pelo processo sol-gel utilizando meio básico, e caracterizaram as mesmas pelo método de adsorção-dessorção de N₂, entre outros métodos. Segundo esse artigo os valores encontrados para a sílica sintetizada foi de 18 m²/g (Szekeres, Tóth *et al.* 2002). Esse dado se assemelha ao resultado encontrado para a sílica “A”.

De acordo com a classificação das sílicas pelo diâmetro de seus poros, abordadas no capítulo 2 pode-se constatar que ambas são mesoporosas. No entanto, a área específica é pequena e o diâmetro dos poros é grande em ambas as sílicas.

Também no capítulo anterior, foram abordados os perfis de classificação para o tipo de isoterma e histerese, servindo como base de discussão para a comparação com as curvas das isotermas obtidas dessas sílicas “A” e “C” na Figura 11.

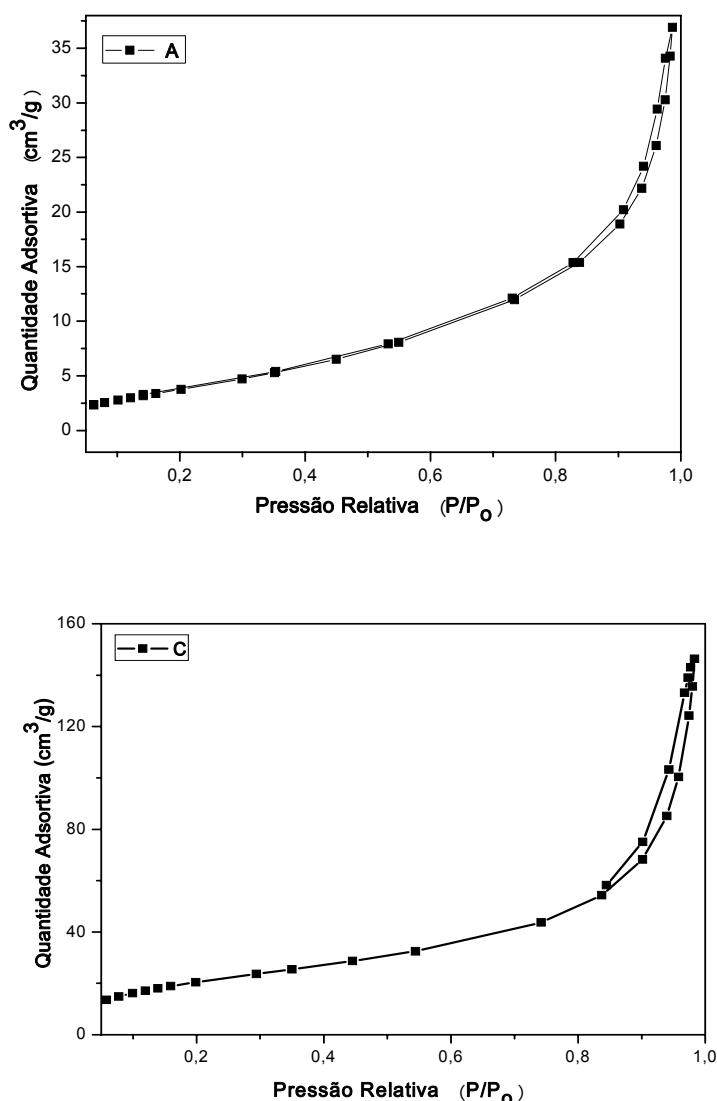


Figura 11: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para as sílicas “A” e “C”.

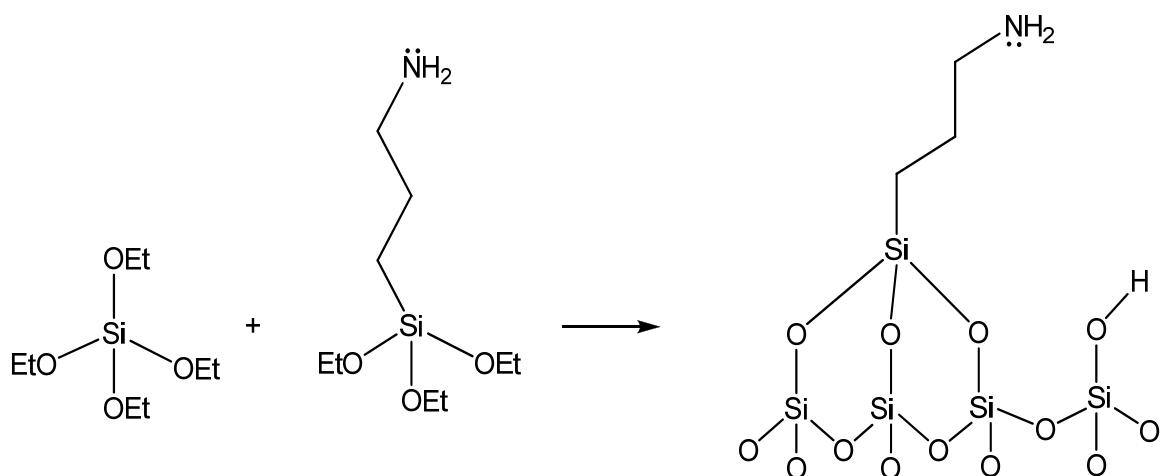
Comparando os gráficos de adsorção-dessorção de N_2 da literatura com aqueles obtidos das sílicas “A” e “C” podemos atribuir um perfil de isoterma às sílicas.

A sílica “A” apresenta um perfil misto das isotermas do tipo II e do tipo III, indicando que o sólido tem característica de poros razoavelmente grandes e uma interação fraca entre o adsorvato e o adsorvente (Teixeira, Coutinho *et al.* 2001).

A sílica “C” apresenta um único perfil de isoterma, caracterizado pelo tipo III, esse tipo não é muito comum de ser encontrado, devido à fraca interação do gás com o adsorvente e o adsorvato (Sing, Everett *et al.* 1885).

As sílicas apresentam o mesmo tipo de histerese, tipo H3, a qual não apresenta limitação na adsorção. A proximidade entre as partículas de sílica dá origem a fendas em forma de poros, o que é nitidamente observado nos gráficos apresentados no capítulo 2 (Sing, Everett *et al.* 1885).

Analizando os resultados obtidos com a caracterização da sílica funcionalizada com APTES, abaixo uma estrutura química da superfície desse material, a partir da reação do precursor inorgânico, TEOS, com APTES, Esquema VIII.



Esquema VIII.

5.2. Reações com o óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* (O.E.):

Os tópicos a seguir destacam a adição do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* durante e após a síntese da sílica funcionalizada pelo processo sol-gel. Abaixo, está mostrado o espectro de infravermelho do óleo essencial, para comparação com os resultados obtidos das reações.

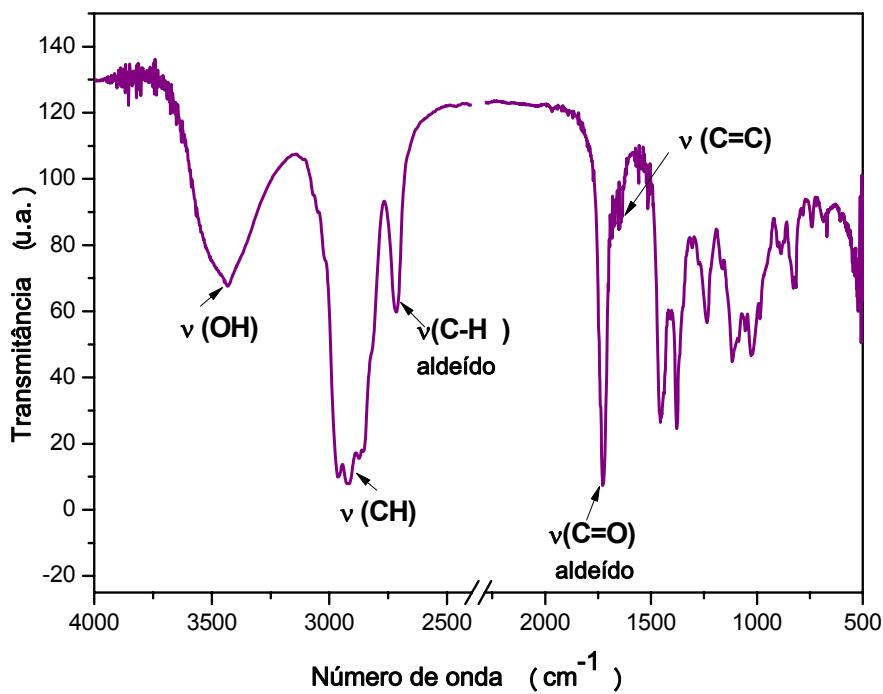


Figura 12: Espectro de FT-IR do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*.

O espectro da Figura 12 mostra as bandas características dos constituintes do óleo essencial, mostrados anteriormente no Esquema IV.

Observamos em 3432 cm^{-1} a banda de $\nu(\text{OH})$ de álcoois, referente aos componentes neo-isopulegol, isopulegol e citronelol. As bandas entre 3000 e 2800 cm^{-1} são atribuídas aos $\nu(\text{CH})$ de metilas e metilenos presentes em todos os constituintes do óleo essencial.

Em 2719 e 1735 cm^{-1} podem ser observados, respectivamente, as bandas de $\nu(\text{CH})$ e $\nu(\text{C=O})$ de aldeído do componente citronelal (Silverstein, Webster *et al.* 2005). Observa-se uma banda em 1645 cm^{-1} de fraca intensidade referente ao estiramento $\nu(\text{C=C})$, que também está presente na estrutura dos componentes do óleo essencial.

De acordo com Schulz (2007) as bandas características do citronelal presente o óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* são observadas na região de 1725 cm^{-1} e 1674 cm^{-1} , e são atribuídas aos grupos $\nu(\text{C=O})$ e $\nu(\text{C=C})$, respectivamente (Schulz e Baranska 2007).

Abaixo, os dados do óleo essencial a partir da caracterização por análise termogravimétrica, TGA.

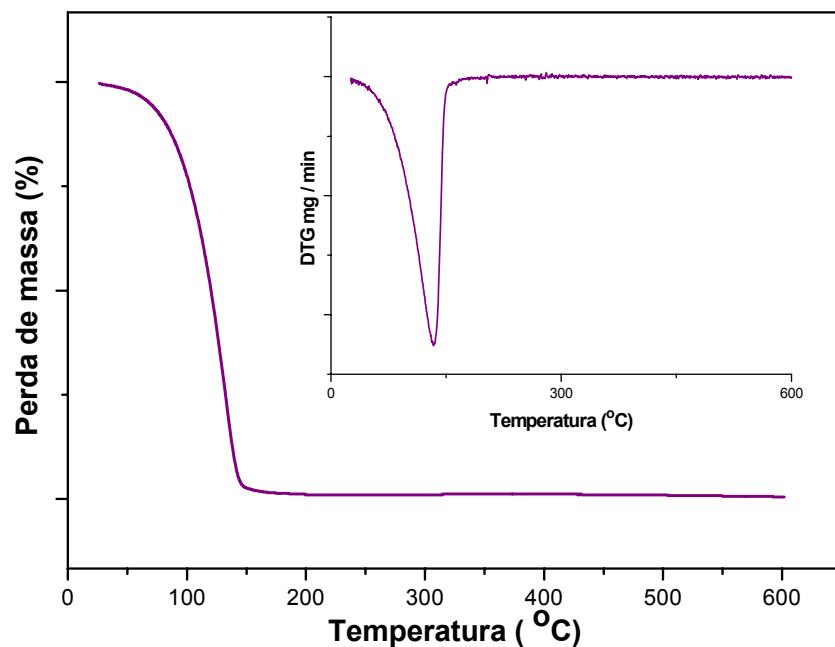


Figura 13: Curvas de TGA e DTG do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*.

A análise do perfil termogravimétrico (Figura 13) mostra que a perda de massa do óleo essencial é de 93% e ocorre em uma única etapa, até 147°C. Após essa temperatura, observa-se uma linha reta, indicando que não há perdas. De acordo com a derivada (DTG), mostrada no interior desse mesmo gráfico, a temperatura onde ocorre a maior perda de massa foi em 90°C.

5.2.1. Adição de O.E. durante a síntese de funcionalização da SiO₂:

Nesse tópico será abordada a síntese das sílicas funcionalizadas com adição do O.E., cujo intuito é averiguar a formação de imina na superfície da sílica.

Nessa reação adicionou-se a água destilada, o EtOH destilado, o APTES, o catalisador (HCl), o óleo essencial e por último o TEOS. A Figura 14 mostra os espectros de infravermelho para as sílicas B2h e B15h.

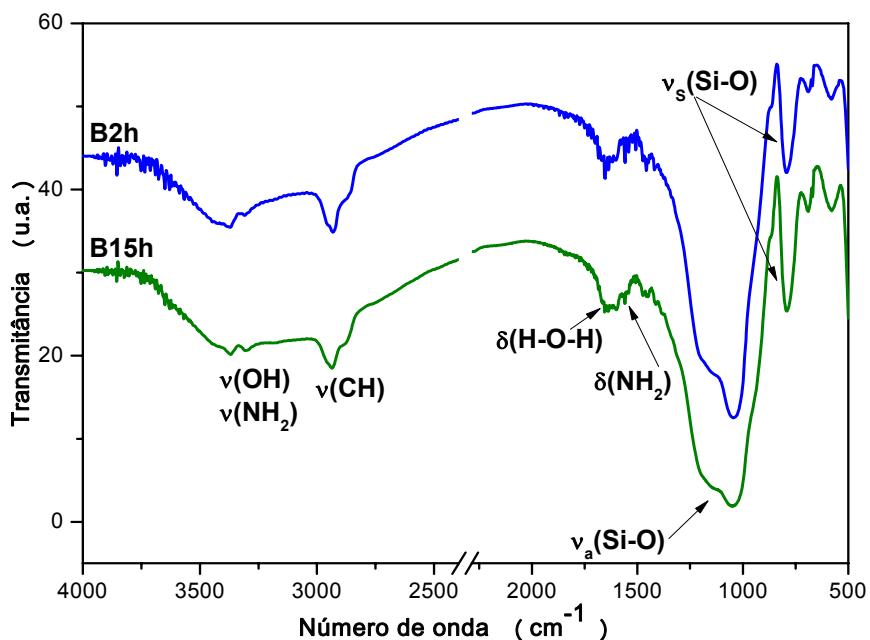


Figura 14: Espectros de FT-IR das sílicas B2h e B15h.

Analizando os dados de infravermelho da Figura 14, observamos em todos os espectros da sílica a presença um doublete em 3350 cm^{-1} referente aos modos vibracionais de $\nu(\text{NH})$, a banda evidenciada em 1556 cm^{-1} é de $\delta(\text{NH}_2)$. Observam-se também $\nu(\text{CH})$ de metilas e metilenos entre 3000 e 2800 cm^{-1} , oriundos do APTES e também do óleo essencial.

A banda em 3450 cm^{-1} é atribuída a $\nu(\text{OH})$ dos silanóis associados por ligação de hidrogênio. A banda em 1645 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação $\delta(\text{H-O-H})$ proveniente das moléculas de água adsorvidas na superfície da sílica.

Nota-se que, embora os grupos funcionais referentes ao óleo essencial tenham desaparecido, não é possível confirmar que houve a formação de imina na superfície da sílica. Isso porque a região de ocorrência desse grupo é a mesma para as moléculas de água, o que dificulta ainda mais a visualização da banda.

Observa-se que nesse processo de síntese, a formação da sílica pode ser evidenciada pelos modos vibracionais dos siloxanos, $\nu_a(\text{Si-O})$ e $\nu_s(\text{Si-O})$, em 1064 cm^{-1} , com um ombro em 861 cm^{-1} , e 793 cm^{-1} , respectivamente. A ausência da banda em aproximadamente 930 cm^{-1} , atribuída ao $\nu(\text{Si-O})$ do silanol indica que a etapa de condensação durante o processo sol-gel foi eficiente.

Para as amostras de sílica funcionalizadas com APTES e adição de óleo essencial durante a síntese não foi possível observar a formação da imina na superfície. Desse modo, as amostras foram submetidas à análise de microscopia, MEV, a fim de verificar mudanças morfológicas devido à adição do óleo essencial.

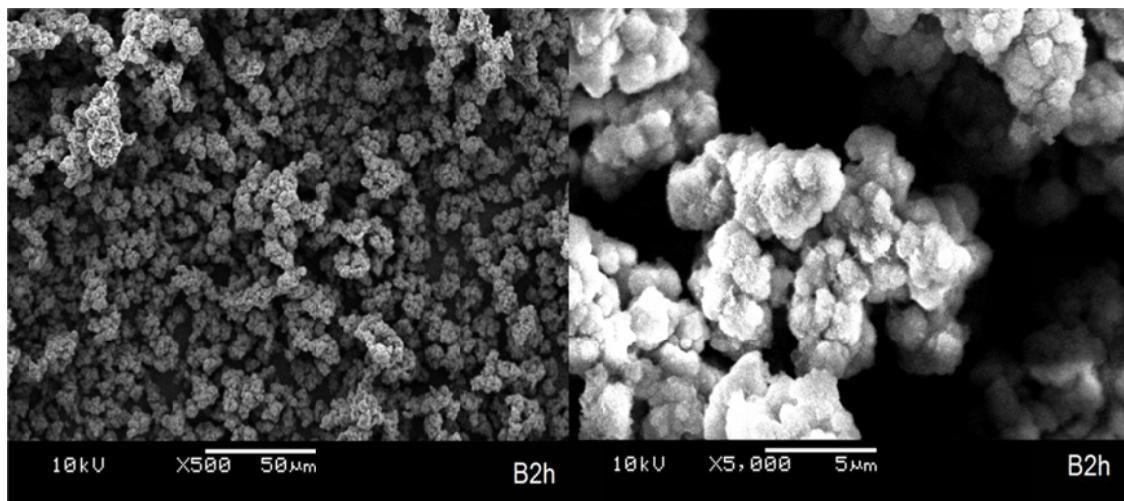


Figura 15: Micrografias obtidas por MEV das sílicas B2h com magnificação de 500x e 5000x.

As micrografias apresentadas na Figura 15 mostram a morfologia da sílica da reação B2h com diferentes magnificações. Observa-se que a sílica é constituída por aglomerados de partículas razoavelmente regulares. Na micrografia com magnificação de 5000x a visualização desses aglomerados é mais efetiva.

Comparando as micrografias da sílica com APTES e óleo essencial com aquelas da sílica somente com o modificador, mostradas anteriormente na Figura 10, notamos que ambas apresentam aglomerados de partículas. No entanto, as sílicas resultantes da reação B2h (com adição de óleo essencial) apresentam aglomerados regulares, de forma suave na superfície da sílica, enquanto a sílica resultante da reação “A” (sílica com APTES) apresenta aglomerados irregulares.

As propriedades texturais das sílicas B2h e B15h também foram analisadas e estão mostradas na Tabela 5.

Tabela 5: Propriedades texturais das sílicas B2h e B15h.

Amostra	Área específica*(m ² /g)	Volume de poros** (cm ³ /g)	Diâmetro de poros** (Å)
B2h	7	0,02	102
B15h	8	0,03	128

*Calculado pelo método BET; ** Calculado pelo método BJH.

As sílicas submetidas à adsorção-dessorção de N₂ mostram uma diminuição na área específica em relação às sílicas funcionalizadas com APTES. Atribui-se esse decréscimo na área específica à adição de moléculas orgânicas oriundas do óleo essencial durante o processo sol-gel.

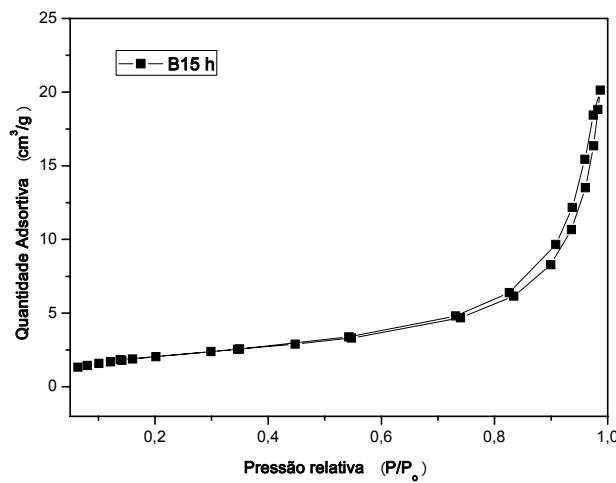
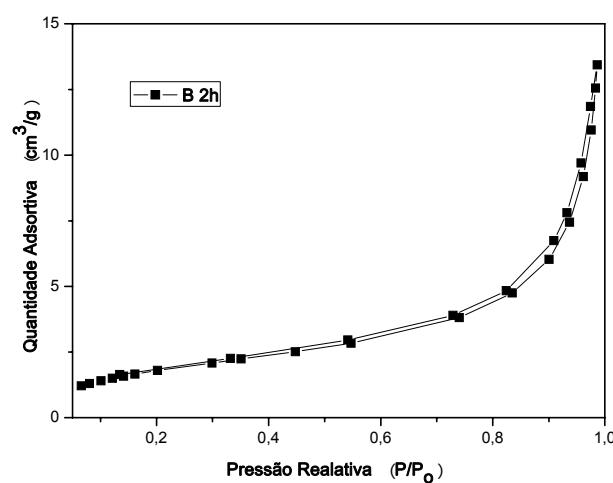


Figura 16: Isotermas de adsorção-dessorção das sílicas “B2h” e “B15h”.

Quanto ao diâmetro de poros, não se observa mudanças em relação às outras sílicas já relatadas. As isotermas mostradas na Figura 16 apresentam o perfil do tipo II.

As sílicas B2h e B15h foram caracterizadas por termogravimetria a fim de analisar a perda de massa em relação às amostras contendo o óleo essencial.

Tabela 6: Dados obtidos a partir da análise termogravimétrica das sílicas B2h e B15h.

Amostra	Temperatura de	Perda de Massa
	Degradação (°C) até	(%)
B2h	150°C	2,1 %
	600°C	20,1 %
B15h	90°C	2,8 %
	600°C	22,3 %

A análise termogravimétrica mostra a perda de massa em função da temperatura, essas são expressas em curvas com “degraus”, onde cada degrau corresponde à perda de massa e a altura do degrau é proporcional a essa perda. A Tabela 6 destaca os resultados obtidos a partir da análise de TG, mostrando a temperatura final da degradação da matéria orgânica em cada “degrau”.

Para ambas as sílicas, ocorre uma perda de massa até 150°C, que corresponde a perda de água adsorvida na superfície da sílica e cujos valores não representam perdas significativas.

Quando o equipamento atinge 600°C a perda de massa para a sílica B2h foi de 20,1%. Já para a sílica B15h a perda de massa até 600°C foi de 22,3 %. Essa perda de massa corresponde à decomposição da matéria orgânica imobilizada sobre a sílica.

Zhihui e colaboradores (2011) apresentam um trabalho com síntese de sílica funcionalizadas com APTES e os resultados das análises de TG mostraram uma perda de matéria orgânica de 16% até 800°C (Hu, Zhang *et al.* 2011).

Esses dados mostram uma diferença no início da temperatura de degradação da matéria orgânica das sílicas funcionalizadas com APTES com adição de óleo essencial durante a síntese. O primeiro degrau se refere à perda das moléculas de

água fisissorvidas na superfície da sílica, tendo sido observado uma perda de massa relativamente pequena para as sílicas, até 150°C. As perdas de massa apresentadas no segundo “degrau” estão relacionadas à quantidade de óleo essencial e também do APTES presentes na sílica.

A Figura 17 mostra o perfil das curvas de TGA, das sílicas “A”, somente com modificador APTES, “B2h” e “B15h”, com adição de óleo essencial durante a síntese, para comparação. O perfil de perda contínua de massa observado na Figura 17 está de acordo com o trabalho de Qu e colaboradores (2008), o qual apresenta uma curva com “degraus” não muito definidos de TGA da amostra de sílica funcionalizada com APTES, indicando um resultado característico para esse tipo de material semelhante à literatura (Qu, Wang *et al.* 2008).

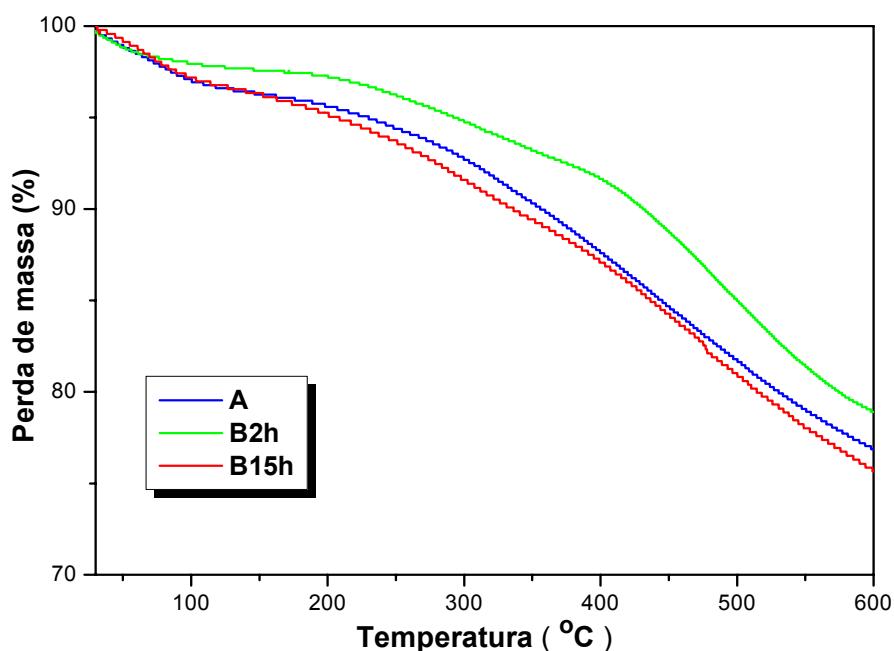


Figura 17: Termograma das sílicas A, B2h e B15h.

A Figura 17 mostra os “degraus” das amostras B2h e B15h, comparando com o perfil da amostra “A” sem o óleo essencial. Para um maior entendimento foi analisada a derivada das curvas (DTG), a partir do gráfico acima.

Os resultados obtidos com o DTG mostram picos onde à perda máxima de massa ao longo da análise, para as sílicas “A”, “B2h” e “B15h”, ocorrem em 370 °C, 478 °C e 477 °C, respectivamente.

Nota-se que para as sílicas contendo o óleo essencial os valores são semelhantes, já para a sílica contendo somente o modificador o valor encontrado mostra uma temperatura 100°C mais baixa. Podemos atribuir esses resultados a uma decomposição de matéria orgânica de natureza diferente nos dois tipos de sílica, com e sem óleo essencial. Este resultado sugere que há uma composição diferente na superfície da sílica, com grupos orgânicos com diferentes estabilidades térmicas.

5.2.2. Adição de O.E. pós-síntese de funcionalização da SiO₂:

Nas reações a seguir o óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* foi adicionado à sílica sintetizada pelo processo sol-gel e previamente funcionalizada com APTES.

Foram realizadas duas reações, a primeira, cuja sílica foi denominada “A+O.E.”, utilizando a sílica “A” sintetizada com catalisador ácido, e a segunda “C+O.E.”, na qual foi utilizada a sílica “C”, sintetizada com o catalisador básico.

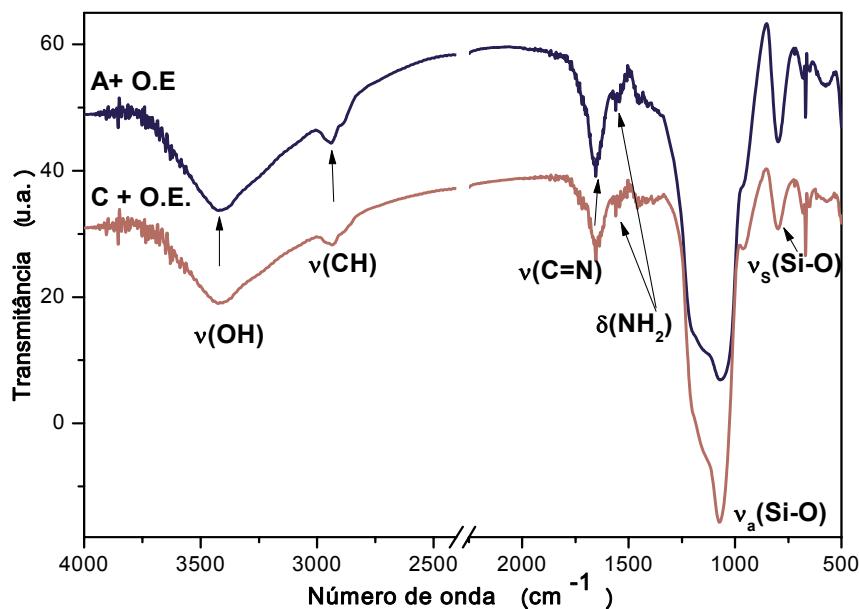


Figura 18: Espectros de FT-IR das sílicas “A+O.E.” e “C+O.E.”.

A Figura 18 mostra os espectros das reações realizadas com a adição do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* após a síntese da sílica funcionalizada com APTES.

Nos dois espectros, observa-se a banda em 3419 cm^{-1} característica de $\nu(\text{OH})$ dos silanóis da sílica, associados por ligações de hidrogênio. Na mesma região, não é mais observado nitidamente o dubblete $\nu(\text{NH})$ característico da amina primária do APTES presente na sílica funcionalizada.

A banda em 1549 cm^{-1} , atribuída a $\delta(\text{NH}_2)$ da amina primária apresenta uma intensidade muito pequena, o que sugere que este grupo funcional possa ter sido consumido em uma reação química com os componentes do óleo essencial. Segundo Mrowiec-Bialoń (2007) a banda de deformação de grupos (NH_2) é observada na região de 1596 cm^{-1} . A mesma banda, observada no espectro do APTES em 1594 cm^{-1} , aparece deslocada nos espectros da Figura 18, isso devido às ligações de hidrogênio dos silanóis (Mrowiec- Bialoń 2007).

Entre 3000 e 2800 cm^{-1} tem-se a presença de bandas de $\nu(\text{CH})$ de metilas e metilenos, oriundos tanto do APTES quanto do óleo essencial, em pequena intensidade.

As bandas referentes às sílicas não apresentaram mudanças significativas, e aparecem em 1072 cm^{-1} , com um ombro em 959 cm^{-1} , e 799 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas, respectivamente, a $\nu_a(\text{Si-O})$ e $\nu_s(\text{Si-O})$.

A principal diferença entre os espectros das Figuras 14, onde o óleo foi adicionado durante a síntese, e da Figura 18, onde o óleo foi adicionado após a síntese da sílica funcionalizada com APTES, está na banda situada em 1651 cm^{-1} . Esta banda é observada com maior intensidade nos espectros da Figura 18 e apresenta-se deslocada para maiores números de onda com relação aos modos vibracionais de $\delta(\text{H-O-H})$ mencionados anteriormente na Figura 14. Esta banda pode ser tentativamente atribuída aos modos vibracionais $\nu(\text{C=N})$ da imina sintetizada sobre a superfície da sílica funcionalizada. Os modos de $\delta(\text{H-O-H})$ podem estar sobrepondo os modos $\nu(\text{C=N})$ characteristicamente estreitos, já que a banda apresenta uma base alargada.

Os modos vibracionais característicos do citronelal (2719 cm^{-1} e 1735 cm^{-1} , referentes à $\nu(\text{C-H})$ e $\nu(\text{C=O})$, respectivamente) também não são observados nos espectros da Figura 18, o que indica que foram consumidos durante a reação com a sílica funcionalizada.

Segundo Davis e colaboradores (2002), a reação dos grupos aminopropil com a adição de aldeídos para a formação da imina teve sua confirmação a partir do infravermelho com ocorrência entre as bandas 1690 – 1640 cm⁻¹ (Davis e Wight 2002).

Destacando ainda, na Figura 14 os grupos funcionais característicos do citronelal são consumidos, mas não se observa a formação da imina. Entretanto, quando se adiciona o óleo essencial sobre a sílica funcionalizada, Figura 18, há um indício da formação da imina observada nos espectros de infravermelho. Possivelmente isso ocorre devido às etapas reacionais que envolvem toda a síntese pelo processo sol-gel. Quando o óleo essencial é adicionado durante a síntese, há várias reações paralelas ocorrendo, o que poderia consumir os grupos funcionais e tornar ineficiente a síntese da imina.

Portanto, o óleo essencial de *Eucaliptus citriodora*, quando adicionado à sílica previamente modificada com APTES, resulta na formação da imina suportada na superfície da sílica, o que pode ser demonstrado a partir da caracterização por infravermelho.

As propriedades texturais das sílicas onde o óleo essencial foi adicionado pós-síntese da sílica funcionalizada com APTES foram analisadas. Os dados estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Propriedades texturais das sílicas sintetizadas: “A+ O.E.” e “C+ O.E.”:

Amostra	Área específica*	Volume de poros**	Diâmetro de poros**(Å)
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	
A+ O.E.	14	0,04	113
C+ O.E.	83	0,25	102

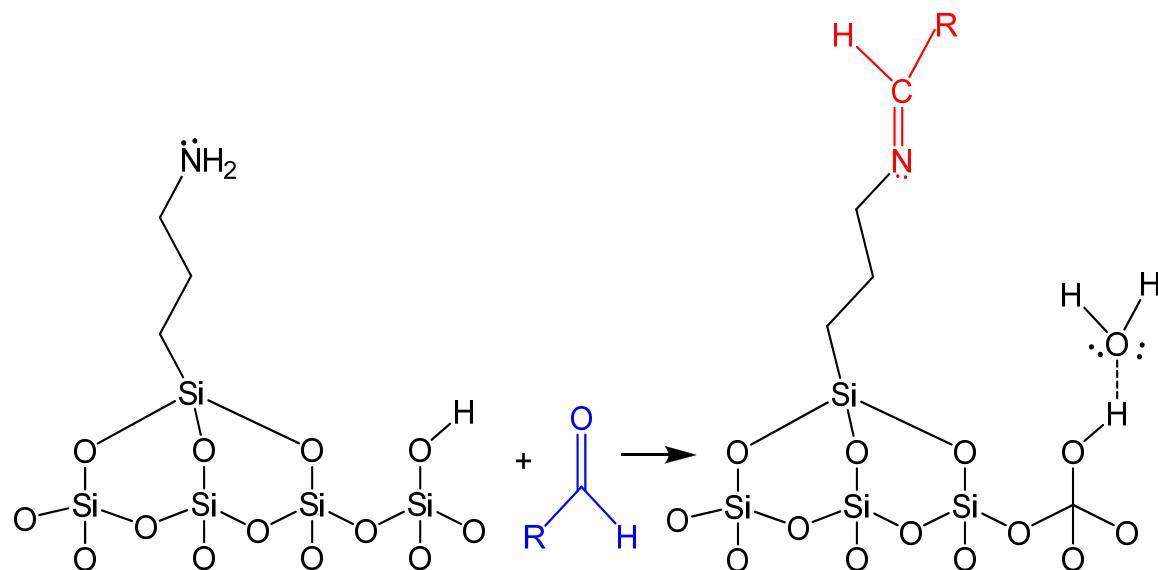
*Calculado pelo método BET; ** Calculado pelo método BJH.

Os dados da Tabela 7 mostram que a superfície específica da amostra “C+ O.E.” é maior que a sílica “A+O.E.”. Todavia não há mudanças significativas frente às sílicas A e C, nas quais só havia o modificador APTES. Em comparação com a adição de óleo essencial durante a síntese descrita anteriormente, observa-se uma

área específica maior para as sílicas onde o óleo essencial foi adicionado pós-síntese.

Quanto à classificação do tipo de material sintetizado, também não houve mudanças, os sólidos das reações continuam sendo mesoporosos. Entretanto, há uma diferença significativa no diâmetro dos poros da sílica “C+ O.E.”, pois na reação somente com o modificador o diâmetro de poro era de 278 Å, e observa-se que diminuiu pouco mais da metade. A adição do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* na reação pós-síntese pode ter preenchido as cavidades do material silicático, ocasionando um recobrimento no poro e assim uma diminuição do diâmetro dos poros.

O esquema IX é uma proposta de como ocorre à formação da imina suportada, construída a partir dos dados experimentais abordados anteriormente da reação de adição do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*, com a sílica previamente funcionalizada com APTES.



Esquema IX.

A análise de TGA também foi realizada para as sílicas “A+ O.E.” e “C+ O.E.”, e não foi observada diferença frente às sílicas funcionalizadas com APTES, por conta disso não será abordada.

5.3. Interação O.E./APTES:

A fim de comprovar a origem da banda situada em aproximadamente 1650 cm^{-1} , atribuída à imina ($\text{C}=\text{N}$), foi realizada uma reação entre o reagente APTES e o óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* em meio ácido.

Esse teste foi realizado com controle de tempo reacional totalizando 3 horas, a fim de visualizar a efetiva formação da imina com o acompanhamento da reação por infravermelho a partir da solução da reação.

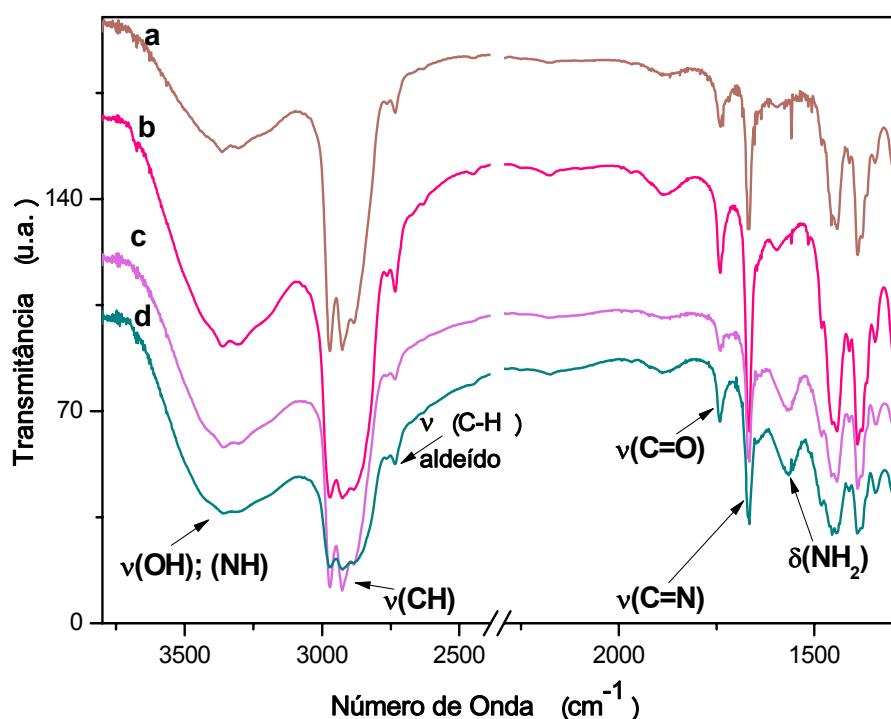


Figura 19: Espectros de FT-IR obtidos nos seguintes tempos de reação (a) 20min; (b) 1 hora, (c) 2horas e (d) 3horas.

Com os espectros da Figura 19, observam-se mudanças ao longo do tempo reacional, na região de 3500 cm^{-1} a 3340 cm^{-1} nota-se que o doublete característico de $\nu(\text{NH})$ torna-se mais atenuado ao longo da reação.

A banda de $\nu(\text{OH})$ associados por ligações de hidrogênio aparecem na mesma região que aparece o dublete de $\nu(\text{NH})$ da amina primária. Esses grupos são provenientes dos constituintes do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* que contém a função álcool e da água presente na solução ácida de catalisador.

As bandas características do citronelal também podem ser observadas em 2722 cm^{-1} e 1742 cm^{-1} , atribuídas respectivamente, a $\nu(\text{C-H})$ e $\nu(\text{C=O})$ de aldeídos. Segundo Lopes e colaboradores (2004), o aparecimento das bandas na região de $1770\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ é atribuído aos grupos carbonila $\nu(\text{C=O})$ (Lopes e Fascio 2004).

A banda intensa e estreita em 1668 cm^{-1} pode ser atribuída ao $\nu(\text{C=N})$ da imina sintetizada durante a reação do APTES com o O.E. Nota-se que a formação da imina já é evidenciada no início da reação, indicando uma interação efetiva entre o reagente APTES e o óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*. Observa-se em 1566 cm^{-1} a banda de deformação de $\delta(\text{NH}_2)$ associada a ligações de hidrogênio.

Após 3 horas de reação observa-se um aumento na intensidade da banda de $\nu(\text{OH})$ na região de 3500 cm^{-1} . Isto pode ter ocorrido devido à hidrólise dos grupos alquilalcóxidos, $-\text{Si-(OR)}_3$, do APTES na presença da água proveniente da solução ácida adicionada à reação.

Com a observação da banda de imina nos espectros de infravermelho, e não havendo mais mudanças com o passar do tempo, decidiu-se adicionar EtOH destilado, H_2O destilada e o precursor TEOS, a fim de promover a formação de sílica a partir do processo sol-gel. De tal modo que seja possível observar além da imina já descrita anteriormente, a formação da sílica.

A Figura 20 mostra o espectro de infravermelho da sílica sintetizada após o teste de interação do APTES com o óleo essencial, com o intuito de evidenciar o aparecimento das bandas da sílica e verificar se o grupo imina ainda é observado.

Após o tempo reacional de 2 horas do processo sol-gel a sílica sintetizada foi filtrada, lavada e seca, após submetida à caracterização por infravermelho, o espectro está mostrado na Figura 20.

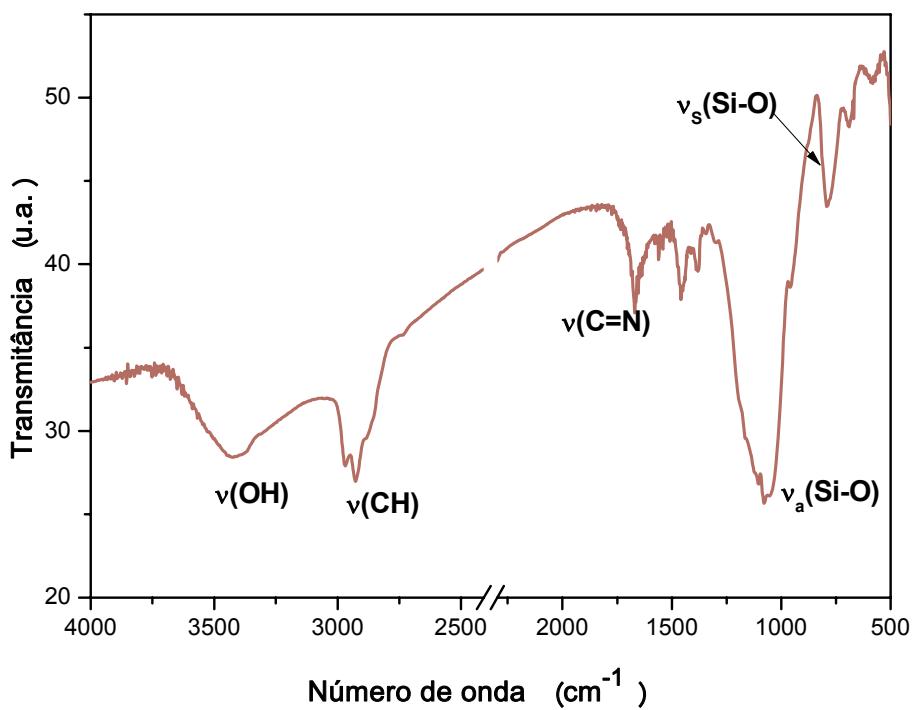


Figura 20: Espectro de FT- IR da sílica sintetizada pelo processo sol-gel durante o teste de interação APTES/O.E.

A Figura 20 mostra o espectro de infravermelho no qual se observa as bandas características da sílica, $\nu(\text{OH})$ dos silanóis da superfície e $\nu_a(\text{Si-O})$ e $\nu_s(\text{Si-O})$ dos siloxanos. Estas bandas são observadas em 3430, 1070 e 796 cm^{-1} , respectivamente.

Na região entre 3000 e 2800 cm^{-1} , são observados os modos vibracionais de $\nu(\text{CH})$ de metilas e metilenos, mais intensos do que nos espectros mostrados das reações anteriores, o que reafirma a possibilidade do material orgânico ter sido incorporado na sílica. Sugere que há grupos pertencentes ao óleo essencial e ao APTES quimicamente adsorvidos na superfície da sílica.

Observa-se de forma intensa a banda em 1670 cm^{-1} referente ao $\nu(\text{C=N})$. Anteriormente, a banda desse mesmo grupo foi observada em 1668 cm^{-1} . Desse modo pode-se inferir que a imina está presente na superfície da sílica.

A base alargada da banda de $\nu(\text{C=N})$ em 1670 cm^{-1} após a adição do TEOS indica que essa banda está parcialmente sobreposta pelos modos vibracionais de $\delta(\text{H-O-H})$ da água adsorvida na sílica.

Segundo Utting e colaboradores (2002) a banda de imina pode ser encontrada na região de 1690-1640 cm⁻¹, variando a região de acordo com o tipo de amostra que contem o aldeído para a reação com grupos amino (Utting e Macquarrie 2002).

A reação de hidrólise da imina foi realizada com o objetivo de verificar efetivamente a formação da imina sobre a superfície da sílica.

A reação de formação da imina é reversível e o equilíbrio pode ser deslocado de modo a reverter o processo em meio ácido, resultando novamente na sílica funcionalizada com APTES e no citronelal em solução. O sólido resultante da reação de hidrólise foi lavado e seco, e submetido à análise por infravermelho. O espectro está mostrado na Figura 21.

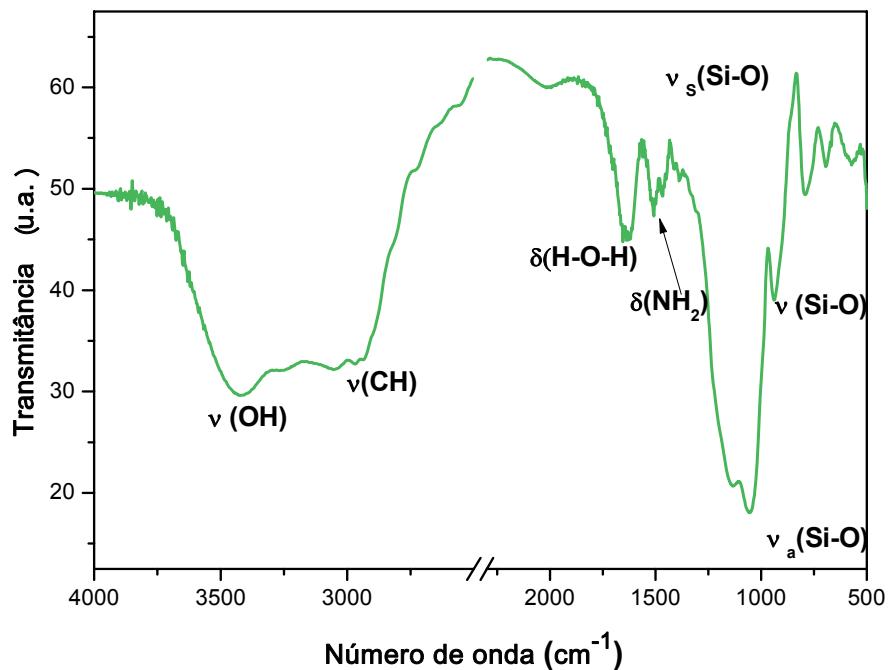


Figura 21: Espectro de FT-IR da sílica resultante da hidrólise da amostra contendo a imina.

A Figura 21 mostra que o espectro da sílica submetida à reação de hidrólise é significativamente diferente do espectro da reação sol-gel durante a interação APTES/ O.E. da Figura 20 e também da sílica modificada com APTES, Figura 9.

A banda de $\nu(\text{C}=\text{N})$ situada em 1670 cm^{-1} não é observada no espectro, o que indica que não há grupamentos imina na superfície da sílica após a hidrólise. Entretanto, os modos vibracionais característicos da amina primária do APTES, $\nu(\text{NH})$ e $\delta(\text{NH}_2)$, que deveriam ser observados próximos de 3340 e 1550 cm^{-1} , respectivamente, não foram observados após a hidrólise. Por outro lado, a banda situada em 1510 cm^{-1} poderia ser atribuída a $\delta(\text{NH}^+)$ de grupamentos NH_3^+ formados na superfície da sílica a partir da protonação dos grupamentos amina do APTES durante a reação de hidrólise em meio ácido.

De acordo com Kim e colaboradores (2009), as bandas entre 1610 e 1510 cm^{-1} é atribuída a grupos oriundos da deformação simétrica e assimétrica de $\delta(\text{NH}_2)$ adsorvido e localizado próximo à superfície da sílica. Esses grupos são conhecidos por se associar aos silanóis presentes na superfície da sílica, ocasionando então a transferência de prótons da superfície ácida da sílica para grupos adjacentes básicos de NH_2 , originando as espécies $\text{SiO}^- \cdots \text{H} \cdots \text{NH}_2^+$, (NH_3^+) .

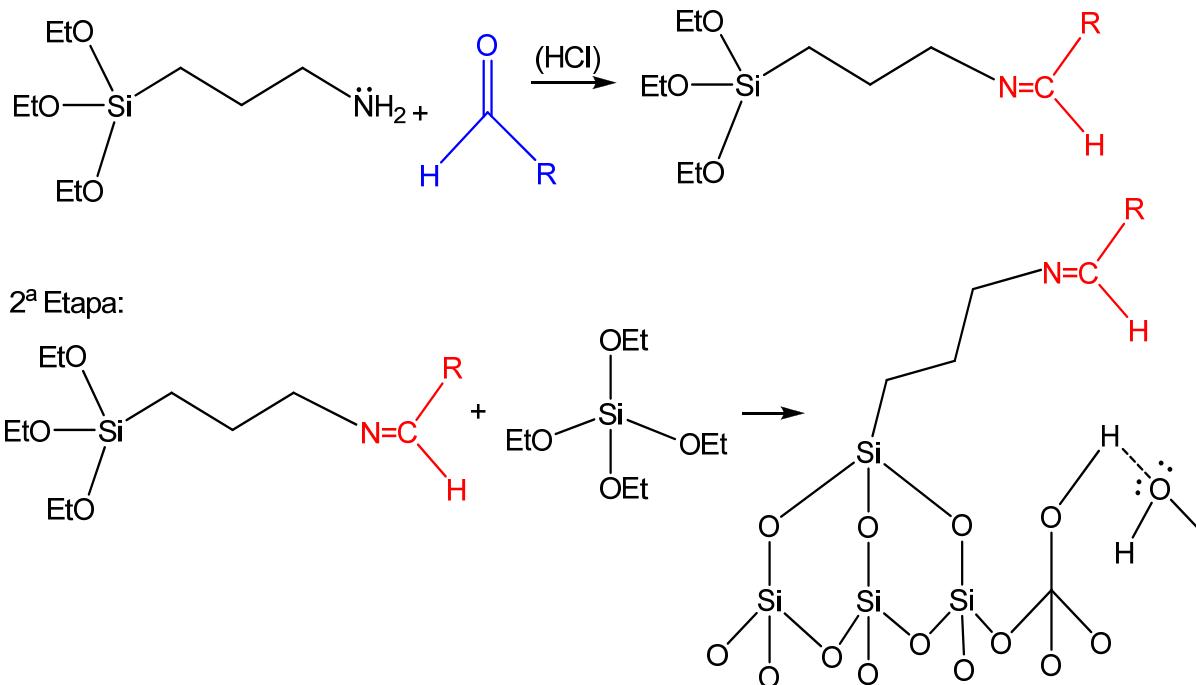
Percebe-se que há um alargamento na região de $\nu(\text{OH})$ da sílica, o qual se sobrepõe parcialmente aos modos vibracionais de $\nu(\text{CH})$ dos metilenos do APTES entre 3000 e 2800 cm^{-1} . O alargamento da banda de $\nu(\text{OH})$ está associado às ligações de hidrogênio que ocorrem entre os silanóis da sílica e os grupamentos NH_3^+ da amina protonada.

As bandas referentes ao esqueleto da sílica, $\nu_a(\text{Si-O})$ e $\nu_s(\text{Si-O})$, situadas em 1066 e 798 cm^{-1} , respectivamente, são mostradas nas mesmas regiões mencionadas anteriormente na Figura 19. Entretanto, o espectro da sílica submetida à hidrólise mostra também uma banda situada em 938 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída ao modo de $\nu(\text{Si-O})$ dos silanóis da superfície da sílica, e a banda intensa e larga em 1640 cm^{-1} , característica de $\delta(\text{H-O-H})$.

Os resultados sugerem que houve a hidrólise da imina na superfície da sílica. Além disso, o procedimento de hidrólise parece ter provocado uma perturbação nas frequências de vibração dos grupos funcionais presentes na superfície da sílica modificada com APTES, tais como o alargamento da banda de $\nu(\text{OH})$ e o deslocamento da banda de $\delta(\text{NH}_2)$ de 1550 para 1508 cm^{-1} .

O Esquema X é uma proposta para as etapas de formação da imina a partir dos dados experimentais obtidos com a reação de interação do APTES com o citronelal do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* (1^{a} etapa), e da reação sol-gel com a adição do precursor inorgânico, TEOS (2^{a} etapa).

1^a Etapa:



Esquema X.

O filtrado resultante da reação de hidrólise foi analisado por infravermelho sobre cristal de KBr. O objetivo do procedimento foi verificar a presença do citronelal, o componente aldeído do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*, resultante da hidrólise da imina na fase líquida. O espectro está mostrado na Figura 22.

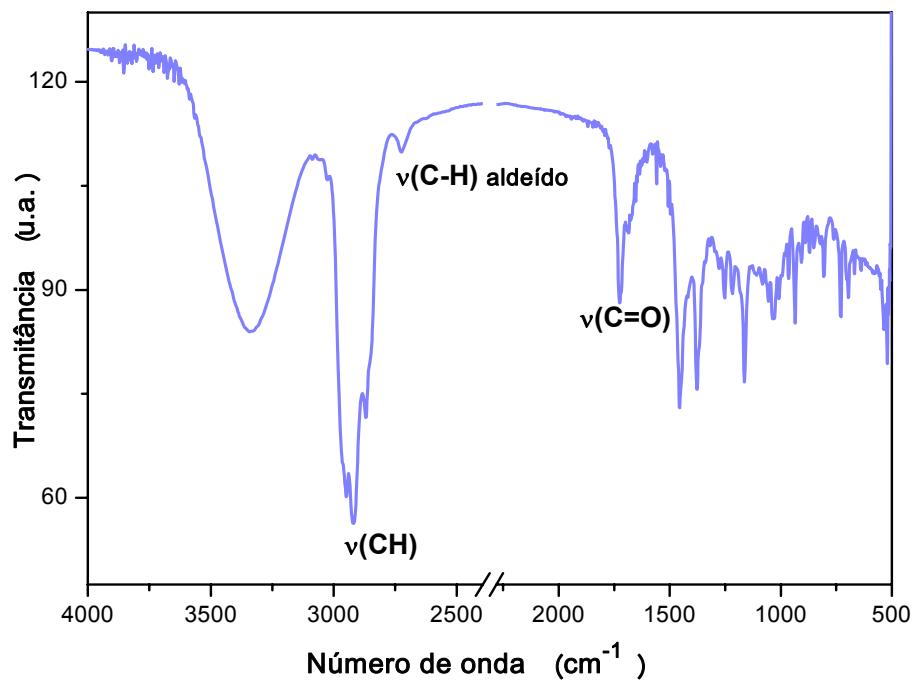


Figura 22: Espectro do líquido filtrado da reação de hidrólise da imina suportada.

A Figura 22 mostra o espectro de infravermelho do líquido filtrado a partir da reação de hidrólise. Primeiramente, notam-se semelhanças com as principais bandas encontradas no óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*, já mostradas na Figura 12.

Observam-se modos de vibração $\nu(\text{CH})$ de metilas e metilenos do citronelal entre 3000 e 2800 cm⁻¹, bem como os modos de $\nu(\text{C-H})$ e $\nu(\text{C=O})$ do aldeído em 2719 e 1735 cm⁻¹, respectivamente.

Com o aparecimento dessas bandas na fase líquida resultante da hidrólise, o que indica a recuperação do citronelal, pode-se afirmar que a síntese da imina foi eficiente a partir da interação APTES/OE, seguida pelo processo sol-gel.

A metodologia desenvolvida pode ser aplicada na purificação de óleos essenciais, pois a extração de aldeídos pela reação com a sílica funcionalizada tem a vantagem de reter estes compostos na sua superfície, o qual pode ser posteriormente removido através da reação de hidrólise. Outras vantagens estão associadas à demanda de tempo e energia empregados na separação dos componentes dos óleos essenciais por este método com relação aos métodos usuais de destilação. Outra aplicação é na síntese de superfícies modificadas com

os componentes do óleo essencial, que podem ser empregadas como intermediários em outras reações químicas. Neste caso a imina suportada na superfície da sílica pode ser aplicada como intermediário em outras reações.

6. CONCLUSÕES

A funcionalização da sílica com aminopropilsilano a partir da síntese sol-gel se mostrou eficiente. Com as técnicas de caracterização pode-se observar a disponibilidade de grupos NH₂ na superfície da sílica funcionalizada. A morfologia também foi afetada frente às sílicas que não foram submetidas à reação com o grupo modificador. Entretanto, as sílicas modificadas obtidas em meio básico e ácido não apresentaram diferenças significativas entre si com respeito às propriedades morfológicas e texturais, nas condições reacionais empregadas.

A formação de iminas suportadas nas sílicas previamente funcionalizadas com APTES ou a partir da interação APTES-óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*, seguido do processo sol-gel, foi evidenciada por análise de infravermelho. Contudo, quando a adição do óleo essencial é realizada simultaneamente aos outros reagentes durante a síntese de funcionalização da sílica com APTES, não há formação da imina suportada, possivelmente isso se sucede das reações paralelas que ocorrem durante a síntese pelo processo sol-gel e podem consumir os grupos funcionais amina e aldeído.

Comparando as sílicas modificadas com APTES e aquelas onde houve adição de óleo essencial durante e pós-síntese observam-se algumas diferenças. Somente para as sílicas com adição de óleo essencial pós-síntese foi verificada através do infravermelho as bandas características da imina, possivelmente esse grupo está presente na superfície da sílica. As sílicas com adição pós-síntese demonstram diferença nas propriedades texturais, o diâmetro de poros diminuiu devido à adição do óleo essencial, nessas condições experimentais, podendo assim ter preenchido as cavidades da superfície da sílica.

Por outro lado, a formação da imina não foi comprovada quando a adição do óleo foi realizada durante a síntese. Com a adição do óleo durante a síntese observou-se que a morfologia da sílica apresentou um aglomerado de partículas com superfície mais regular, as propriedades texturais apresentaram uma diminuição da área específica, as propriedades térmicas também mostraram diferença na temperatura de degradação da matéria orgânica.

O desenvolvimento de uma nova metodologia para sintetizar iminas em sílicas funcionalizadas com APTES foi eficaz. Os resultados foram mais significativos quando houve, primeiramente, a interação entre os reagentes com APTES e com o óleo essencial em meio ácido. O infravermelho foi uma ferramenta importante para a caracterização das sílicas modificadas, tornando possível a visualização dos grupos funcionais característicos das iminas.

7. TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Testar a sílica funcionalizada com APTES com outras amostras contendo aldeído, e comparar os resultados com aqueles obtidos nesse trabalho;
- ❖ Caracterizar as sílicas sintetizadas por SAXS, RMN e EPR;
- ❖ Reduzir a imina na presença de H₂ por TPR;
- ❖ Testar a utilização da imina como intermediário em outras sínteses;
- ❖ Determinar a quantidade de imina obtida a partir da reação de hidrólise;
- ❖ Deslocar o equilíbrio da reação para a formação de uma maior quantidade de grupos imina;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Airoldi, C. e Farias, R. F. d. (2004). "Alcóxidos Como Precursores na Síntese de Novos Materiais Através do Processo Sol- Gel." Química Nova **27** (1): 84-88.
- Alfaya, A. A. S. e Kubota, L. T. (2002). "A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores." Química Nova **25**: 835-841.
- Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D. e Idaomar, M. (2008). "Biological effects of essential oils - A review." Food and Chemical Toxicology **46** (2): 446-475.
- Batish, D. R., Singh, H. P., Kohli, R. K. e Kaur, S. (2008). "Eucalyptus essential oil as a natural pesticide." Forest Ecology and Management **256** (12): 2166-2174.
- Benvenutti, E. V., Moro, C. C., Costa, T. M. H. e Gallas, M. R. (2009). "Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel." Química Nova **32**: 1926-1933.
- Bhat, K., Chang, K. J., Aggarwal, M. D., Wang, W. S., Penn, B. G. e Frazier, D. O. (1996). "Synthesis and characterization of various Schiff bases for non-linear optical applications." Materials Chemistry and Physics **44** (3): 261-266.
- Chen, X., Yamaguchi, A., Namekawa, M., Kamijo, T., Teramae, N. e Tong, A. (2011). "Functionalization of mesoporous silica membrane with a Schiff base fluorophore for Cu(II) ion sensing." Analytica Chimica Acta **696** (1-2): 94-100.
- Chen, Y., Han, J. e Zhang, H. (2007). "Structure and acid-base properties of surface-modified mesoporous silica." Applied Surface Science **253** (24): 9400-9406.

- Colthup, N. B., Daly, L. H. e Wiberley, Eds. (1990). Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. London, Academic Press.
- da Silva, C. M., da Silva, D. L., Modolo, L. V., Alves, R. B., de Resende, M. A., Martins, C. V. B. e de Fátima, Â. (2011). "Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities." Journal of Advanced Research **2** (1): 1-8.
- Dash, S., Mishra, S., Patel, S. e Mishra, B. K. (2008). "Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules." Advances in Colloid and Interface Science **140** (2): 77-94.
- Davis, M. E. e Wight, A. P. (2002). "Design and Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Catalysts." Chemical Review **102**: 3589- 3614.
- Dedavid, B. A., Gomes, C. I. e Machado, G. Microscopia Eletrônica de Varredura : Aplicações e Preparação de Amostras : Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores. Porto Alegre, EdiPUCRGS. (2007), 60
- Diaz, L., Liauw, C. M., Edge, M., Allen, N. S., McMahon, A. e Rhodes, N. (2005). "Investigation of factors affecting the adsorption of functional molecules onto gel silicas: 1. Flow microcalorimetry and infrared spectroscopy." Journal of Colloid and Interface Science **287** (2): 379-387.
- Dugas, V. e Chevalier, Y. (2003). "Surface hydroxylation and silane grafting on fumed and thermal silica." Journal of Colloid and Interface Science **264** (2): 354-361.
- Elaissi, A., Salah, K. H., Mabrouk, S., Larbi, K. M., Chemli, R. e Harzallah-Skhiri, F. (2011). "Antibacterial activity and chemical composition of 20 Eucalyptus species' essential oils." Food Chemistry **129** (4): 1427-1434.
- Farias, R. F. d. e Aioldi, C. (2000). "Síntese e reatividade de sílica lamelar." Química Nova **23**: 88-93.

- Foschiera, J. L., Pizzolato, T. M. e Benvenutti, E. V. (2001). "FTIR thermal analysis on organofunctionalized silica gel." Journal of the Brazilian Chemical Society **12**: 159-164.
- Gregg, S. J. e Sing, K. S. W. (1982). "Adsorption, Surface Area and Porosity." Academic Press, London.
- Hawkes, P. W. e C.H., J. Science of Microscopy, Springer. (2006), 1332
- Hiratsuka, R. S., Santilli, C. V. e Pulcinelli, S. H. (1995). "O Processo Sol- Gel: Uma Visão Físico- Química." Química Nova **18** (2): 171- 180.
- Howarter, J. A. e Youngblood, J. P. (2006). "Optimization of Silica Silanization by 3-Aminopropyltriethoxysilane." Langmuir **22** (26): 11142-11147.
- Hu, H., Zhou, H., Liang, J., An, L., Dai, A., Li, X., Yang, H., Yang, S. e Wu, H. (2011). "Facile synthesis of amino-functionalized hollow silica microspheres and their potential application for ultrasound imaging." Journal of Colloid and Interface Science **358** (2): 392-398.
- Hu, Z., Zhang, D. e Wang, J. (2011). "Direct Synthesis of Amine-functionalized Mesoporous Silica for CO₂ Adsorption." Chinese Journal of Chemical Engineering **19** (3): 386-390.
- Jae Chul, R. e In, J. C. (1991). "Structures and properties of silica gels prepared by the sol—gel method." Journal of Non-Crystalline Solids **130** (1): 8-17.
- Kumar, S., Dhar, D. N. e Saxena, P. N. (2009). "Applications of metal complexes of Schiff bases-A review." Journal of Scientific and Industrial Research (JSIR) **68** (03): 181- 187.
- Lenardão, E. J., Botteselle, G. V., de Azambuja, F., Perin, G. e Jacob, R. G. (2007). "Citronellal as key compound in organic synthesis." Tetrahedron **63** (29): 6671-6712.

Lopes, W. A. e Fascio, M. (2004). "Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho." Química Nova **27**: 670-673.

Maciel, M. V., Morais, S. M., Bevilaqua, C. M. L., Silva, R. A., Barros, R. S., Sousa, R. N., Sousa, L. C., Brito, E. S. e Souza-Neto, M. A. (2010). "Chemical composition of Eucalyptus spp. essential oils and their insecticidal effects on *Lutzomyia longipalpis*." Veterinary Parasitology **167** (1): 1-7.

Mrowiec- Bialoń, J. (2007) Amino-functionalized low density silica xerogels seen by different characterization methods. Studies in Surface Science and Catalysis. P. L. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, R. J. and N. Seaton, Elsevier. **Volume 160**.343-350

Nassar, E. J., Messaddeq, Y. e Ribeiro, S. J. L. (2002). "Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel." Química Nova **25**: 27-31.

Peng, L., Qisui, W., Xi, L. e Chaocan, Z. (2009). "Investigation of the states of water and OH groups on the surface of silica." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **334** (1-3): 112-115.

Qu, R., Wang, M., Sun, C., Zhang, Y., Ji, C., Chen, H., Meng, Y. e Yin, P. (2008). "Chemical modification of silica-gel with hydroxyl- or amino-terminated polyamine for adsorption of Au(III)." Applied Surface Science **255** (5, Part 2): 3361-3370.

Safa, K. D., Vahid Mardipour, J. e Oskoei, Y. M. (2011). "Synthesis of new imines and amines containing organosilicon groups." Journal of Organometallic Chemistry **696** (3): 802-806.

- Schulz, H. e Baranska, M. (2007). "Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy." Vibrational Spectroscopy **43** (1): 13-25.
- Shi, B., Wang, Y., Guo, Y., Wang, Y., Wang, Y., Guo, Y., Zhang, Z., Liu, X. e Lu, G. (2009). "Aminopropyl-functionalized silicas synthesized by W/O microemulsion for immobilization of penicillin G acylase." Catalysis Today **148** (1-2): 184-188.
- Silva, E. C. d., Paola, M. V. R. V. d. e Matos, J. d. R. (2007). "Análise térmica aplicada à cosmetologia." Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas **43**: 347-356.
- Silva, J., Abebe, W., Sousa, S. M., Duarte, V. G., Machado, M. I. L. e Matos, F. J. A. (2003). "Analgesic and anti-inflammatory effects of essential oils of Eucalyptus." Journal of Ethnopharmacology **89** (2-3): 277-283.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X. e Kiemle, D. J. (2005). Infrared Spectrometry. Spectrometric Identification of Organic Compound. Secondary Silverstein, R. M., Webster, F. X. e Kiemle, D. J. Place Published.: 72- 126.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. e Siemieniewska, T. (1885). "Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems : With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity." Pure & Applicable Chemistry **57** (4): 603- 619.
- Skogg, D. A., Holler, F. J. e Crouch, S. R. Princípios da Análise Experimental. São Paulo, Pioneira Thomson Learning. (2009),
- Solomons, T. W. G. (1996) Organic chemistry / T.W. Graham Solomons. New York :, Wiley.p.728- 729

- Szekeres, M., Tóth, J. e Dékány, I. (2002). "Specific Surface Area of Stoeber Silica Determined by Varius Experimetral Methods." Langmuir **18**: 2678- 2685.
- Teixeira, V. G., Coutinho, F. M. B. e Gomes, A. S. (2001). "Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas a Base de Divinilbenzeno." Química Nova **24**: 808- 818.
- Unger, K. K., Becker, N. e Roumeliotis, P. (1976). "Recent developments in the evaluation of chemically bonded silica packings for liquid chromatography." Journal of Chromatography A **125** (1): 115-127.
- Utting, K. A. e Macquarrie, D. J. (2002). "Formation and Evaluation of Novel Silica Supported Secondary Amines via an Effective 'in-situ' Reduction of Silica Supported Imines." Applied Catalysis A: General **232**: 7- 12.
- Vansant, E. F., Van Der Voort, P. e Vrancken, K. C. (1995) Chapter 3 The surface chemistry of silica. Studies in Surface Science and Catalysis. P. V. D. V. E.F. Vansant and K. C. Vrancken, Elsevier. **Volume 93**.59-77
- Vansant, E. F., Van Der Voort, P. e Vrancken, K. C. (1995) Chapter 8 Chemical modification of silica: applications and procedures. Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier. **Volume 93**.149-192
- Vrancken, K. C., Possemiers, K., Van Der Voort, P. e Vansant, E. F. (1995). "Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **98** (3): 235-241.