



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

Sorção, Imobilização e Extração de Polissiloxanos em Sílicas Porosas para uso em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Autora

Carla Beatriz Grespan Bottoli

Orientadora

Carol Hollingworth Collins

Co-Orientador

Kenneth Elmer Collins

Campinas, fevereiro de 2002.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE RE
 Nº CHAMADA UNICAMP
BCS9A
 V _____ EX _____
 TOMBO BCI 49696
 PROC 16837/02
 C _____ DX _____
 PREÇO R\$ 11,00
 DATA 15/06/02
 Nº CPD _____

CM00169261-3

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
 UNICAMP**

318 ID 245767

B659s

Bottoli, Carla Beatriz Grespan

Sorção, imobilização e extração de polissiloxanos em sílicas porosas para uso em cromatografia líquida de alta eficiência / Carla Beatriz Grespan Bottoli. -- Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientadora: Carol Hollingworth Collins.

Co-orientador: Kenneth Elmer Collins.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. CLAE. 2. Sílicas porosas.
 3. Polissiloxanos. 4. Imobilização. I. Collins, Carol Hollingworth. II. Collins, Kenneth Elmer.
 III. Universidade Estadual de Campinas. IV. Título

Aos meus pais, Lodovino e Dolores,
que me mostraram que as dificuldades que
aparecem na vida não devem nos impedir de viver
com dignidade e entusiasmo.

Aos meus irmãos, Luciana e Moisés, pelo apoio
constante.

Ao Maurício, meu grande e eterno amor, que esteve
sempre ao meu lado.

Dedico esta tese.

Agradecimentos

- À Profa. Carol, meus agradecimentos especiais, com quem tive o privilégio da convivência, pela excelente orientação e conselhos durante o decorrer do desenvolvimento da tese, pelos exemplos diários de competência, de lição de vida, de amor ao trabalho e, principalmente de amor à ciência. Tenha a certeza de que onde estarei, vou me lembrar e, me espelhar no seu profissionalismo e capacidade de ensinamento e dedicação acadêmica.

- Ao Prof. Kenneth, pelas discussões e colaborações valiosíssimas que permitiram que este trabalho se tornasse uma tese. Você será sempre um grande mestre e um grande exemplo de pesquisador.

- À Martha, que me conduziu na vida científica e me ensinou os primeiros conceitos de cromatografia, você tem um lugarzinho especial no meu coração. Obrigada também pelo carinho, amizade e respeito demonstrados desde o início, na iniciação científica.

- À Bel, pelas sugestões neste trabalho, pela amizade e pelo exemplo como profissional, mãe, esposa, amiga, enfim, uma grande mulher.

- Aos meus pais, Lodovino e Dolores, pelo apoio constante, pela coragem e confiança em me deixarem sozinha num lugar desconhecido, simplesmente para me darem a herança mais valiosa: a educação. Muito obrigada.

- Aos meus irmãos, Luciana e Moisés, pela força e incentivo durante toda a caminhada.

- Aos meus sogros, Basílio e Anita, pelo apoio e compreensão.

- À Camila, que me deu a oportunidade de orientar e colaborou muito para que algumas idéias se concretizassem.

- Ao Stefan, da Universidade de Tübingen, Alemanha, pela importante aquisição dos espectros de RMN, ajuda na interpretação e discussões sobre esta técnica.

- Às grandes amigas, Dania e Zahra, que diariamente mostraram muitas lições de vida, pela amizade e generosidade admiráveis, pelo apoio constante na realização deste trabalho e pela convivência alegre no laboratório. Vocês são muito especiais.

- À Joseane, Nilva e Rose, que muitas vezes foram minha família nos fins de semana no laboratório. Obrigada pelas boas conversas, pela amizade, confiança e companheirismo.

- Ao César, companheiro do cromatógrafo, pelas sugestões, amizade, paciência e grande ajuda na reação de silanização da sílica.

- Ao Joãozinho e Gláucia, pela ajuda no início do trabalho, principalmente no aprendizado do cromatógrafo e também pela amizade.

- Aos colegas do laboratório: Lúcia, Sônia, Ricardo “de Brasília”, Lúcio, Edivan, Marcos, Kátia, Zuin, Ricardo III, Roberto, Andréia, pelas discussões, ajuda no laboratório e pelos bons momentos vividos durante este tempo de tese.

- À Priscila e Valtinho, pela ajuda técnica constante e pela amizade.

- À Sandrinha e Edgar, pela verdadeira amizade que surgiu por causa desta tese. Muito obrigada pelos bons momentos vividos, pelos ‘cafés’ e ‘churrasquinhos’, pretextos para os inesquecíveis encontros.

- Ao Anselmo e Paulo, pela amizade e alegres momentos vividos.

- Aos queridos companheiros da “República”, Carina, Vanessa, Marcel, Luís Eduardo, Heloísa, Fabiana e Eduardo. Muito obrigada pela companhia, amizade e divertidos momentos compartilhados.

- À Flávia, pela convivência e, principalmente, pela amizade sincera.

- À Carmem e Dr. Danilo, pelas valiosas conversas, incentivo e sincera preocupação com o meu bem estar.

- À Luciane e Adélia, pela competência na realização das análises elementares e porosimetria.

- À Fabiana e Toninho, pelo atendimento sempre atencioso nos serviços do xerox.

- À IBRAS-CBO S. A., pela irradiação com ^{60}Co de algumas fases estacionárias.

- À Unicamp e ao Instituto de Química pela oportunidade.

- Ao CNPq pelo apoio financeiro.

- Ao bom Deus.

- E finalmente, a você Maurício, que esteve ao meu lado desde o baile dos calouros, que participou e esteve presente em todos os momentos da faculdade, da pós-graduação, da minha vida e no meu coração. Esta tese também é sua, você mais do que ninguém participou, aconselhou, ajudou, viveu e sonhou junto comigo, tendo muita paciência e me dando forças para que um dos maiores sonhos da minha vida se tornasse realidade.

Muito obrigada.

“ É muito melhor arriscar coisas grandiosas mesmo expondo-se à derrota, do que formar fila com os pobres de espírito que nem gozam muito e nem sofrem muito, porque vivem nessa penumbra cinzenta, sem conhecer vitória nem derrota. ”

F. D Roosevelt

Resumo

Título: Sorção, Imobilização e Extração de Polissiloxanos em Sílicas Porosas para uso em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Autora: Carla Beatriz Grespan Bottoli

Orientadora: Carol Hollingworth Collins

Co-orientador: Kenneth Elmer Collins

Este trabalho investigou os fenômenos responsáveis pelo processo de adsorção e imobilização que ocorre entre a sílica porosa e o poli(metiloctilsiloxano) (PMOS), utilizados como fase estacionária em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) no modo fase reversa.

Através de estudos cinéticos, espectroscópicos e cromatográficos verificou-se que após a preparação da fase estacionária ocorre um processo de imobilização da fase líquida no suporte sem a necessidade de agentes indutores externos. Este processo, que é lento à temperatura ambiente, foi denominado de auto-imobilização e é formado pelo rearranjo das cadeias do polímero, alcançando a configuração de uma monocamada adsorvida na superfície da sílica.

Além disso, foi mostrado que a utilização de tratamento térmico após a preparação das fases estacionárias pode acelerar o processo de auto-imobilização que ocorre em temperatura ambiente, produzindo fases com a espessura do polímero correspondente a monocamada (temperaturas até 120 °C) e bicamada (temperaturas a partir de 150 °C).

Também foi explorada a modificação da superfície da sílica com grupos hidrofóbicos, antes da deposição do PMOS, tornando a superfície menos polar e deixando os silanóis menos ativos. Com a modificação, a afinidade entre o PMOS e a sílica foi diminuída, uma vez que a superfície disponível para pontos de contato entre o PMOS e a sílica foi reduzida. A estabilização do PMOS nestas superfícies modificadas foi aumentada com o tratamento térmico.

Os resultados obtidos sugerem que a adsorção do PMOS na sílica ocorre através de muitos pontos de contato, levando à uma configuração bastante estável que é a imobilização.

Abstract

Title: Sorption, Immobilization and Extraction of Polysiloxanes into Porous Silicas for High Performance Liquid Chromatography

Author: Carla Beatriz Grespan Bottoli

Supervisor: Carol Hollingworth Collins

Co-Supervisor: Kenneth Elmer Collins

This work investigated the phenomena responsible for the adsorption and immobilization that occurs between the silica pores and poly(metiloctilsiloxano) (PMOS), used as stationary phase in High Performance Liquid Chromatography (HPLC) in the reversed phase.

Through kinetic, spectroscopic and chromatographic studies, was verified that, after preparation of the stationary phase, immobilization of the liquid phase into support occurs without the use of cross-linking agents. This process, that is slow at room temperature, was labeled self-immobilization, and involves rearrangement of the polymer chains, reaching a uniform configuration of a monolayer immobilized on the pore walls.

It was also shown that the use of a thermal treatment, after the preparation of the stationary phases, can accelerate the process of self-immobilization that occurs at room temperature, producing phases with polymer thicknesses of a monolayer (temperatures up to 120 °C) or bilayer (temperatures starting at 150 °C).

Modification of the silica surface by hydrophobic groups was also explored, turning the surface less polar and the silanols groups less active. With this modification, PMOS had less interaction with the silica and the chromatographic parameters were not improved, when compared with bare silica.

The results obtained suggest that the adsorption of PMOS onto silica occurs through many physisorption contacts, giving a quite stable configuration that is immobilization.

Curriculum Vitae

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Química Industrial – Universidade Federal de Santa Maria – RS
março de 1992 a agosto de 1996

2. ESTÁGIOS

Empresa: Mogiana Alimentos, Toledo – PR (Fevereiro, 1994)
Empresa: SUDCOOP- Cooperativa Central Agropecuária Sudoeste Ltda,
Marechal Cândido Rondon – PR (15 de janeiro a 16 de fevereiro de 1996)

3. ATIVIDADES DIDÁTICAS:

Atividade: Monitoria na disciplina de Química Inorgânica Experimental I
Departamento de Química - UFSM - Santa Maria – RS
Atividade: Auxiliar didático na disciplina de Química III (Eng. Química)
Instituto de Química - UNICAMP - Campinas - SP

4. CURSOS

- 1. Determinação de ácidos graxos por Cromatografia Gasosa**
(27 a 29 de outubro de 1993), Instituto de Química - PUC, Porto Alegre, RS.
- 2. Tratamento de efluentes**
(30 de agosto a 03 de setembro de 1993), Departamento de Química - UFSM, Santa Maria, RS.
- 3. Gases industriais para conservação de alimentos**
(30 de agosto a 03 de setembro de 1993), Departamento de Química - UFSM, Santa Maria, RS.
- 4. Análise química instrumental aplicada ao meio ambiente e processo industrial**
(15 a 19 de agosto de 1994), Instituto de Química - PUC, Porto Alegre, RS.
- 5. Química Nuclear**
(22 a 26 de agosto de 1994), Instituto de Química - UFRGS, Porto Alegre, RS.
- 5. Raios-X e Polarografia**
(26 a 30 de setembro de 1994), Departamento de Química - UFSM, Santa Maria, RS.
- 7. Corrosão**
(26 a 30 de outubro de 1994), Departamento de Química - UFSM, Santa Maria, RS.
- 8. Corrosão**
(11 a 15 de setembro de 1995), Departamento de Química - UFSM, Santa Maria, RS.
- 9. Princípios Fundamentais de Bioinorgânica**
(11 a 15 de setembro de 1995), Departamento de Química - UFSM, Santa Maria, RS.

10. Feromônios

(11 a 15 de setembro de 1995), Departamento de Química - UFSM, Santa Maria, RS.

11. Curso Avançado de Cromatografia Líquida (HPLC)

(15 a 19 de maio de 2000), Waters, São Paulo, SP.

12. Polímeros em Solução

(23 a 26 de maio de 2000), 23º R. A. SBQ, Poços de Caldas, MG.

13. Separações Quirais: CLAE e Eletroforese Capilar

(18 de setembro de 2001), 11º ENQA, Campinas, SP.

14. Curso Teórico e Prático de Cromatografia em Análise de Alimentos – aplicado ao Engenheiro de Alimentos

(29 de outubro a 01 de novembro de 2001), Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP, Campinas, SP.

5. INICIAÇÃO CIENTÍFICA

Bolsista do Programa Institucional de Bolsas CNPq/PIBIC/UFSM

Orientadora: Profª Dra. Martha Bohrer Adaime

Departamento de Química - UFSM - Santa Maria – RS (agosto de 1993 a julho de 1996)

6. TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM REVISTAS COM CORPO EDITORIAL

1. RIBEIRO, R. L. V.; GRESPLAN, C. B.; COLLINS, C. H.; COLLINS, K. E.; BRUNS, R. E. "Optimization through factorial planning of the use of ethanol:water as a mobile phase for reversed phase HPLC". *J. High Resolut. Chromatogr.* 22 (1999) 52.

2. COLLINS, K.E.; SÁ, A. L. A.; BOTTOLI C. B. G.; COLLINS, C. H. "Thermal Immobilization of Poly(methyloctylsiloxane) in the Pores of Chromatographic Silica", *Chromatographia* 53 (2001) 661.

3. BOTTOLI, C. B. G.; CHAUDHRY, Z. F.; FONSECA, D. A.; COLLINS, K. E.; COLLINS, C. H. "Poly(alkylmethylsiloxanes) Thermally Immobilized on Silica as Stationary Phases for HPLC", *J. Chromatogr. A* 948 (2002) 121-128.

4. COLLINS, K. E.; BOTTOLI, C. B. G.; BACHMANN, S.; VIGNA, C. R. M.; COLLINS, C.H.; ALBERT, K. "Self-immobilization of poly(methyloctylsiloxane) on HPLC silica". *Chem. Mat.* (2002) no prelo.

7. RESUMOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS INTERNACIONAIS = 7**8. RESUMOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS NACIONAIS = 18**

9. CO-ORIENTAÇÃO DE ALUNOS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

Aluna: Camila R. M. Vigna

Projetos co-orientados:

1. *Dependência da temperatura na adsorção de PMOS nos poros da sílica para uso em CLAE* (Bolsa PIBIC/CNPq) - agosto 1999 a julho 2000.
2. *Avaliações cromatográficas e cinéticas da deposição de PMOS nos poros da sílica* (Bolsa SAE/UNICAMP) - agosto 2000 a julho 2001.
3. *Estudo do efeito do ultrassom no processo de imobilização do PMOS nos poros da sílica* (PIBIC/CNPq) - agosto 2001 a julho 2002.

10. RECEBIMENTO DE AUXÍLIO

Categoria: Viagem internacional para participação em evento científico

Evento: 25th Internacional Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, 17-22 de junho de 2001, Maastricht, Holanda.

Agência Financiadora: Fundo de Apoio ao Ensino e à Pesquisa (FAEP), UNICAMP.

11. OUTRAS ATIVIDADES

Representante Discente (suplente) na Comissão de Pós-Graduação do Instituto de Química – UNICAMP -
Dezembro/1999 a novembro/2000

Monitora no 11º Encontro Nacional de Química Analítica - 18 a 21 de setembro de 2001, UNICAMP, Campinas, SP.

Lista de Símbolos

As	Assimetria do pico
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CLAE-FR	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência em Fase Reversa
CP/MAS	Polarização cruzada segundo rotação em ângulo mágico
d_p	Diâmetro da partícula
d_{poro}	Diâmetro do poro
FE	Fase estacionária
FM	Fase móvel
k	Fator de retenção
$\bar{m}_{\text{PMOS}}$	Massa específica ($g_{\text{PMOS}}/g_{\text{silica}}$)
N/m	Número de pratos por metro de coluna
p/po	Pressão relativa
Rs	Resolução
S_{BET}	Área de Superfície obtida pela equação de BET
t_M	Tempo para a passagem de um composto não retido pela fase estacionária
t_R	Tempo de retenção do soluto
t'_R	Tempo de retenção ajustado
TT	Tratamento térmico
UV	Ultra-violeta
V_p	Volume de poro
τ	Espessura da camada de polímero na parede dos poros
λ	Comprimento de onda
α_{esp}	Cobertura de superfície

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 - CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA	1
1.2 - SUPORTES CROMATOGRÁFICOS	2
1.3 - FASES ESTACIONÁRIAS	8
1.3.1 - <i>Fases estacionárias quimicamente ligadas</i>	8
1.3.2 - <i>Fases estacionárias com o suporte modificado com polímeros</i>	12
1.3.2.1 - Fases estacionárias sorvidas	16
1.3.2.2 - Fases estacionárias imobilizadas	17
1.3.2.3 - Fases estacionárias encapsuladas	18
1.4 - ADSORÇÃO DE POLÍMEROS NA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO	19
1.5 - CARACTERIZAÇÃO DE FASES ESTACIONÁRIAS	21
1.5.1 - <i>Avaliação das fases estacionárias através de parâmetros cromatográficos</i>	22
1.5.2 - <i>Testes cromatográficos</i>	26
1.5.3 - <i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido</i>	27
1.5.4 - <i>Medidas de adsorção com nitrogênio líquido</i>	30
1.5.4.1 - Teoria da condensação capilar	33
1.5.4.2 - Equações das isotermas	35
1.5.5 - <i>Métodos termogravimétricos</i>	37
1.5.5.1 - Estabilidade térmica e termo-oxidativa dos polissiloxanos	38
1.5.6 - <i>Análise elementar</i>	39
2. APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA E OBJETIVOS	40
3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS GERAIS	42
3.1 - EQUIPAMENTOS	42
3.2 - REAGENTES	43
3.3 - SUPORTES CROMATOGRÁFICOS	43
3.4 - FASES ESTACIONÁRIAS LÍQUIDAS	44
3.5 - PREPARAÇÃO DAS FASES ESTACIONÁRIAS	44
3.6 - COLUNAS CROMATOGRÁFICAS	46
3.6.1 - <i>Polimento das colunas</i>	47
3.7 - ENCHIMENTO DAS COLUNAS CROMATOGRÁFICAS	48
3.7.1 - <i>Preparação da suspensão de fase estacionária para o enchimento nas colunas cromatográficas</i>	48
3.7.2 - <i>Procedimento de recheio das colunas com a fase estacionária</i>	48
3.7.3 - <i>Condicionamento pós-enchimento das colunas cromatográficas</i>	50
3.8 - AVALIAÇÃO CROMATOGRÁFICA DAS FASES ESTACIONÁRIAS	51

3.8.1 - Misturas testes	51
3.9 - AVALIAÇÃO DAS FASES ESTACIONÁRIAS COM TESTES FÍSICOS	52
3.9.1 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido	52
3.9.2 - Análise Termogravimétrica	53
3.9.3 - Espectroscopia no Infra-Vermelho	53
3.10 - AVALIAÇÃO DAS FASES ESTACIONÁRIAS COM TESTES QUÍMICOS	53
3.10.1 - Análise elementar	53
3.10.2 - Extração com solventes em fluxo contínuo	53
3.11 - ESPESSURA DA CAMADA DE POLÍMERO NA SÍLICA	56
4. ADSORÇÃO DE PMOS SOBRE SÍLICA EM SUSPENSÃO	59
4.1 - INTRODUÇÃO	59
4.2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	60
4.2.1 - Método espectrofotométrico	60
4.2.2 - Método da pesagem	60
4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.3.1 - Método espectrofotométrico	60
4.3.2 - Método da pesagem	61
5. ADSORÇÃO / AUTO-IMOBILIZAÇÃO DE PMOS SOBRE A SÍLICA	63
5.1 - INTRODUÇÃO	63
5.2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	64
5.2.1 - Otimização do sistema de extração do polímero no suporte cromatográfico	64
5.2.2 - Estudos cinéticos do processo de sorção/adsorção do polímero nos poros	65
5.2.3 - Estudos cromatográficos do fator tempo no processo de sorção/adsorção do polímero nos poros	66
5.2.4 - Estabilidade frente à fase móvel da fase estacionária auto-imobilizada	67
5.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.3.1 - Otimização do sistema de extração do polímero sorvido nos poros	67
5.3.2 - Estudos cinéticos do processo de sorção/adsorção do polímero nos poros utilizando análise elementar	69
5.3.3 - Estudos por RMN do fator tempo no processo de auto-imobilização do polímero nos poros	74
5.3.4 - Estudos cromatográficos do fator tempo no processo de sorção/adsorção do polímero nos poros	84
5.3.4.1 - Fases estacionárias preparadas com a sílica Davisil	84
5.3.4.2 - Fases estacionárias preparadas com a sílica Kromasil	91
5.3.5 - Estabilidade frente à fase móvel da fase estacionária auto-imobilizada	100
6. ADSORÇÃO/IMOBILIZAÇÃO DE PMOS SOBRE SÍLICA COM TEMPERATURA ELEVADA	102
6.1 - INTRODUÇÃO	102

6.2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	103
6.2.1 - Avaliação da temperatura de tratamento térmico	103
6.2.2 - Avaliação do tempo de tratamento térmico	103
6.2.3 - Avaliação do tratamento térmico após auto-imobilização do polímero	104
6.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	105
6.3.1 - Avaliação da temperatura de tratamento térmico	105
6.3.2 - Avaliação do tempo de tratamento térmico	114
6.3.3 - Avaliação do tratamento térmico após auto-imobilização do polímero	120
6.3.4 - Modelo de adsorção do PMOS na superfície dos poros com o tratamento térmico	124
7. ADSORÇÃO/IMOBILIZAÇÃO DE PMOS SOBRE SÍLICAS COM AS SUAS SUPERFÍCIES MODIFICADAS	126
7.1 - INTRODUÇÃO	126
7.2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	127
7.2.1 - Fases estacionárias preparadas com sílicas modificadas com clorotrimetilsilano (superfície silanizada)	127
7.2.2 - Fases estacionárias preparadas com sílicas modificadas com poli(dimetilsiloxano) (PDMS) (superfície encapsulada)	129
7.2.3 - Fases estacionárias preparadas com sílicas nuas (superfície hidroxilada)	130
7.2.4 - Extração das fases estacionárias	131
7.2.5 - Medidas de Adsorção de Nitrogênio	131
7.2.6 - Avaliação cromatográfica	132
7.2.7 - Imobilização por tratamento térmico e radiação gama das fases estacionárias preparadas com sílicas modificadas com PDMS e TMCS	132
7.2.7.1 - Imobilização por tratamento térmico	132
7.2.7.2 - Imobilização por radiação gama	133
7.2.7.3 - Avaliação cromatográfica	133
7.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	134
7.3.1 - Avaliação dos solventes extratores antes do enchimento das colunas	134
7.3.2 - Fases estacionárias preparadas com sílicas modificadas com clorotrimetilsilano (superfície silanizada)	135
7.3.2.1 - Caracterização das sílicas silanizadas	135
7.3.2.2 - Extração das fases estacionárias com sílicas silanizadas para determinação da quantidade de PMOS adsorvida	141
7.3.2.3 - Avaliação cromatográfica das fases estacionárias com sílicas silanizadas	147
7.3.3 - Fases estacionárias preparadas com sílicas modificadas com poli(dimetilsiloxano)(superfície encapsulada)	151
7.3.3.1 - Caracterização das sílicas encapsuladas	151

7.3.3.2 - Extração das fases estacionárias com sílicas encapsuladas para determinação da quantidade de PMOS adsorvida	154
7.3.3.3 - Medidas de Adsorção de Nitrogênio	155
7.3.3.4 - Avaliação cromatográfica das fases estacionárias com sílicas encapsuladas	159
7.3.4 - <i>Fases estacionárias preparadas com sílicas hidroxiladas</i>	163
7.3.4.1 - Extração das fases estacionárias com sílicas hidroxiladas para determinação da quantidade de PMOS adsorvida	163
7.3.4.2 - Medidas de Adsorção com Nitrogênio	164
7.3.4.3 - Avaliação cromatográfica das fases estacionárias com sílicas hidroxiladas	168
7.3.5 - <i>Imobilização por tratamento térmico e radiação gama das fases estacionárias preparadas com sílicas modificadas com PDMS e TMCS</i>	172
7.3.5.1 - Imobilização por tratamento térmico	173
7.3.5.2 - Imobilização por radiação gama	178
8. FASES COMERCIAIS	183
8.1 - INTRODUÇÃO	183
8.2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	184
8.2.1 - <i>Fases estacionárias comerciais</i>	184
8.2.2 - <i>Coluna comercial</i>	184
8.2.3 - <i>Avaliação cromatográfica</i>	184
8.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	184
8.3.1 - <i>C8, Rainin</i>	184
8.3.2 - <i>C8, Kromasil</i>	187
8.3.3 - <i>Coluna Spherisorb S10, Waters</i>	189
9. CONSIDERAÇÕES FINAIS	191
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	196

Índice de Figuras

Figura 1.1- Tipos de silanóis na superfície da sílica.	3
Figura 1.2 - Formação de estruturas monoméricas.	9
Figura 1.3 - Formação de estruturas poliméricas.	9
Figura 1.4- Fase estacionária polimerizada horizontalmente.	10
Figura 1.5 – Fases estacionárias monoméricas estericamente protegidas.	11
Figura 1.6 – Esquema representativo da seção de um poro da sílica cromatográfica, recoberto com um filme de polímero.	14
Figura 1.7 – Esquema representativo da seção de um poro da sílica cromatográfica, cheio de polímero.	14
Figura 1.8 – Esquema representativo da combinação do polímero recoberto e cheio dentro da seção do poro da sílica cromatográfica.	15
Figura 1.9 – Representação esquemática de um polímero adsorvido em uma interface plana mostrando a presença de “trains”, “loops” e “tails”. ^[96]	20
Figura 1.10 – Cromatograma com as medidas relacionadas à determinação de parâmetros cromatográficos. ^[98]	22
Figura 1.11 – Hipotética curva de van Deemter mostrando a relação entre eficiência e velocidade linear média da fase móvel. ^[103]	25
Figura 1.12 – Determinação da assimetria do pico e do fator de cauda do pico. ^[4]	26
Figura 1.13 - Nomenclatura e deslocamentos químicos das espécies silil.	31
Figura 1.14 - Tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC ^[27] .	32
Figura 1.15 - Tipos de histerese.	35
Figura 3.1 – Coluna cromatográfica e conexões utilizadas.	47
Figura 3.2 – Esquema do sistema de enchimento de colunas.	49
Figura 3.3 – Sistema de extração do polímero das fases estacionárias.	54
Figura 3.4 – Vista superior de um poro de sílica cromatográfica.	56
Figura 5.1 - Quantidade de PMOS imobilizada sobre as diferentes sílicas, em função do tempo de repouso : A) % de PMOS adsorvida e B) massa específica de PMOS adsorvido.	72
Figura 5.2 - Espectros de RMN de ²⁹ Si com a técnica CP/MAS da fase estacionária SiO ₂ (PMOS) não extraída em função do tempo de armazenagem.	75

- Figura 5.3 – Estruturas das espécies D^{2a} , $^{2a'}$, $^{2a''}$, $D^{2''}$ e Q^2 , Q^3 , Q^4 e deslocamentos químicos da RMN de ^{29}Si para as espécies extraídas e não extraídas de $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$. 76
- Figura 5.4 – Deconvolução dos picos dos espectros de RMN de ^{29}Si com a técnica CP/MAS, mostrados na Figura 5.2, para a $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ não extraída. 80
- Figura 5.5 - Espectros de RMN de ^{29}Si com a técnica CP/MAS da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ extraída, em função do tempo de armazenagem. 82
- Figura 5.6 – Áreas dos sinais -18,0 e -20,6 ppm, vistos nos espectros de RMN de ^{29}Si com a técnica CP/MAS da fase estacionária extraída $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$, como uma função do tempo. 83
- Figura 5.7 – Cromatogramas da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$, preparada a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de 0,639 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, em função do tempo de repouso. Mistura I: 1-uracil, 2-acetona, 3-benzonitrila, 4-benzeno, 5-tolueno, 6-naftaleno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v), vazão: 0,2 mL min^{-1} , volume de amostra injetado: 5 μL , detecção: UV, 254 nm. 86
- Figura 5.8 - Cromatogramas da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$, preparada a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de 0,932 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, em função do tempo de repouso. Mistura I: 1-uracil, 2-acetona, 3-benzonitrila, 4-benzeno, 5-tolueno, 6-naftaleno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v), vazão: 0,2 mL min^{-1} , volume de amostra injetado: 5 μL , detecção: UV, 254 nm. 87
- Figura 5.9 – Termogramas (obtidos em atmosfera inerte) das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Davisil, com massa específica inicial de 0,639 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após enchimento das colunas, em função do tempo. 89
- Figura 5.10 - Termogramas (obtidos em atmosfera inerte) das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$, preparadas a partir da sílica Davisil, com massa específica inicial de 0,932 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após enchimento das colunas, em função do tempo. 91
- Figura 5.11 – Cromatogramas da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de 0,975 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, em função do tempo de repouso. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,2 mL min^{-1} , volume de amostra injetado: 5 μL , detecção: UV, 254 nm. 93
- Figura 5.12 - Cromatogramas da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de 0,975 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, em função do tempo de repouso.

Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v), vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm. 94

Figura 5.13 – Cromatogramas da fase estacionária SiO₂(PMOS) extraída antes do enchimento, preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de 0,975 g_{PMOS}/g_{silica}, em função do tempo de repouso. Condições antes do enchimento: Fase extraída com hexano. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm. 98

Figura 5.14 - Cromatogramas da fase estacionária SiO₂(PMOS) extraída antes do enchimento, preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de 0,975 g_{PMOS}/g_{silica}, em função do tempo de repouso. Condições antes do enchimento: Fase extraída com hexano. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v), vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm. 99

Figura 5.15 – Comparação da estabilidade das colunas recheadas com a fase estacionária SiO₂(PMOS), preparada a partir da sílica Davisil, após diferentes períodos de auto-imobilização. Fase móvel para teste e avaliação: MeOH:H₂O (60:40 v/v), vazão de teste e avaliação: 1,2 mL min⁻¹ e 0,3 mL min⁻¹, respectivamente. Valor da eficiência calculada para o naftaleno.^[133] 100

Figura 6.1 – Espessura da camada do polímero, após extração, das fases estacionárias SiO₂(PMOS) tratadas termicamente por 2h e 4h em diferentes temperaturas. 107

Figura 6.2 - Cromatogramas das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir da sílica Davisil, de massa específica de 0,968 g_{PMOS}/g_{silica}, imobilizadas por tratamento térmico por 2 horas. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm. 110

Figura 6.3 - Cromatogramas das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de 0,968 g_{PMOS}/g_{silica}, imobilizadas por tratamento térmico por 4 horas. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno.

Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm. 111

Figura 6.4 – Termogramas das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de 0,968 g_{PMOS}/g_{silica}, imobilizadas termicamente por 4 h: a) atmosfera inerte e b) atmosfera oxidante. 113

Figura 6.5 -Cromatogramas das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir da sílica Davisil, imobilizadas por tratamento térmico a 100°C em sistema aberto e não extraídas antes do enchimento das colunas. Mistura I: 1-uracil, 2-acetona, 3-benzonitrila, 4-benzeno, 5-tolueno, 6-naftaleno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm. 118

Figura 6.6 – Cromatogramas das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir da sílica Davisil, imobilizadas por tratamento térmico a 100°C em sistema aberto e extraídas antes do enchimento das colunas. Mistura I: 1-uracil, 2-acetona, 3-benzonitrila, 4-benzeno, 5-tolueno, 6-naftaleno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm. 119

Figura 6.7 - Cromatogramas das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de 0,975 g_{PMOS}/g_{silica}, após 2 dias de auto-imobilização com (a, c) e sem (b, d) tratamento térmico a 100 °C por 4h: a, b) FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), c, d) FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm. 122

Figura 6.8 - Cromatogramas das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de 0,975 g_{PMOS}/g_{silica}, após 105 dias de auto-imobilização com tratamento térmico (a, c) e após 105 dias de auto-imobilização sem tratamento térmico (b) a 100 °C por 4h: a, b) FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), c) FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm. 122

Figura 6.9 – Cromatogramas das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de 0,975 g_{PMOS}/g_{silica}, após 184 dias de auto-imobilização com (a, c) e (b, d) tratamento térmico a 100 °C por 4h: a, b) FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), c, d) FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-

acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \text{ }\mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm . 123

Figura 6.10 – Modelo sumarizando as camadas do PMOS adsorvido com o tratamento térmico. 125

Figura 7.1 - Espectros na região do infravermelho das sílicas nuas e modificadas com TMCS: A) sílica Rainin, B) sílica Davisil e C) sílica Kromasil. 138

Figura 7.2 – Espectros de RMN de ^{29}Si da sílica Rainin nua (A) e modificada com TMCS (B). 139

Figura 7.3 - Espectros de RMN de ^{29}Si da sílica Davisil nua (A) e modificada com TMCS (B). 139

Figura 7.4 - Espectros de RMN de ^{29}Si das sílica Kromasil nua (A) e modificada com TMCS (B). 140

Figura 7.5 - Isotermas de sorção de nitrogênio das sílicas silanizadas com clorotrimetilsilano: A) Sílica Rainin, B) Sílica Davisil, C) Sílica Kromasil. 142

Figura 7.6 – Isotermas de sorção de nitrogênio para as fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir das diferentes sílicas silanizadas: A) Sílica Rainin antes da extração, B) Sílica Rainin após extração, C) Sílica Davisil antes da extração, D) Sílica Davisil após extração, E) Sílica Kromasil antes da extração, F) Sílica Kromasil após extração. 147

Figura 7.7 – Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica silanizada Rainin: A) FM MeOH: H_2O 70:30 (v/v), B) FM MeOH: H_2O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \text{ }\mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm . 149

Figura 7.8 - Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica silanizada Davisil: A) FM MeOH: H_2O 70:30 (v/v), B) FM MeOH: H_2O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \text{ }\mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm . 149

Figura 7.9 - Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica silanizada Kromasil: A) FM MeOH: H_2O 70:30 (v/v), B) FM MeOH: H_2O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \text{ }\mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm . 150

Figura 7.10 - Isotermas de sorção de nitrogênio para as fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir das diferentes sílicas encapsuladas: A) Sílica Rainin, B) Sílica Davisil, C) Sílica Kromasil. 153

Figura 7.11 – Isotermas de sorção de nitrogênio para as fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir das diferentes sílicas encapsuladas: A) Sílica Rainin antes da extração, B) Sílica Rainin após extração, C) Sílica Davisil antes da extração, D) Sílica Davisil após extração, E) Sílica Kromasil antes da extração, F) Sílica Kromasil após extração. 159

Figura 7.12 - Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica encapsulada Rainin: A) FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), B) FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm. 161

Figura 7.13 - Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica encapsulada Davisil: A) FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), B) FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm. 162

Figura 7.14 - Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica encapsulada Kromasil: A) FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), B) FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm. 162

Figura 7.15 - Isotermas de sorção de nitrogênio para as fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir das sílicas hidroxiladas: A) Sílica Rainin antes da extração, B) Sílica Rainin após extração, C) Sílica Davisil antes da extração, D) Sílica Davisil após extração, E) Sílica Kromasil antes da extração, F) Sílica Kromasil após extração. 167

Figura 7.16 - Cromatograma da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica hidroxilada Rainin, de massa específica inicial de 0,447 g_{PMOS}/g_{sílica}. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm. 169

Figura 7.17 - Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica hidroxilada Davisil, de massa específica inicial de 0,725 g_{PMOS}/g_{sílica}: A) FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), B) FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-

naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm. 170

Figura 7.18 - Cromatograma da fases estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica hidroxilada Kromasil, de massa específica inicial de $1,06 \text{ gPMOS/gsílica}$. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm. 170

Figura 7.19 - Cromatograma da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica hidroxilada Kromasil, de massa específica inicial de $1,06 \text{ gPMOS/gsílica}$. Mistura: 1-uracil, 2-butil parabeno, 3-naftaleno, 4-ftalato de butila, 5-propranolol, 6-amitriptilina. Condições cromatográficas: FM MeOH:tampão fosfato pH 7, 65:35 (v/v), vazão: $0,4 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm. 172

Figura 7.20 - % de PMOS adsorvida nas fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir de várias sílicas modificadas e tratadas termicamente a 100°C por 4 e 16 h. 174

Figura 7.21 - Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir de diferentes sílicas com as suas superfícies modificadas e tratadas termicamente a 100°C por 4 h e/ou 16 h: A) Davisil encapsulada, B) Davisil silanizada, C) Kromasil encapsulada, D) Kromasil silanizada. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM: MeOH: H₂O 70:30 (v/v), vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm. 177

Figura 7.22 - % de PMOS adsorvida nas fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir de várias sílicas modificadas e submetidas à radiação gama de 80 kGy. 178

Figura 7.23 - Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir de diferentes sílicas com as superfícies modificadas e submetidas à radiação gama de 80 kGy: A) Davisil encapsulada, B) Davisil silanizada, C) Kromasil silanizada. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM: MeOH: H₂O 70:30 (v/v), vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm. 181

Figura 7.24 - Cromatograma da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica silanizada Kromasil e submetida à radiação gama de 80 kGy, com massa específica inicial de $1,06 \text{ gPMOS/gsílica}$. Mistura: 1-uracil, 2-butil parabeno, 3-naftaleno, 4-ftalato de butila, 5-

propranolol, 6-amitriptilina. Condições cromatográficas: FM MeOH:tampão fosfato pH 7, 65:35 (v/v), vazão: 0,4 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 μL, detecção: UV, 254 nm. 182

Figura 8.1 - Cromatograma da fase estacionária comercial quimicamente ligada C8, Rainin. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-etilbenzeno, 6-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,4 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 μL, detecção: UV, 254 nm. 186

Figura 8.2 - Cromatograma da fase estacionária SiO₂(PMOS) preparada a partir da sílica hidroxilada Rainin, de massa específica inicial de 0,447 g_{PMOS}/g_{sílica}. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 μL, detecção: UV, 254 nm. 186

Figura 8.3 - Cromatograma da fase estacionária comercial quimicamente ligada C8, Kromasil. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-etilbenzeno, 6-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,4 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 μL, detecção: UV, 254 nm. 188

Figura 8.4 - Cromatograma da fases estacionária SiO₂(PMOS) preparada a partir da sílica hidroxilada Kromasil, de massa específica inicial de 1,06 g_{PMOS}/g_{sílica}. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 μL, detecção: UV, 254 nm. 188

Figura 8.5 - Cromatograma da coluna comercial quimicamente ligada C8, Spherisorb S10, Waters. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,3 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 μL, detecção: UV, 254 nm. 189

Figura 9.1 – Típica molécula de polissiloxano. 193

Figura 9.2 – Pontos de contato entre os centros polares do polissiloxano e a sílica. 193

Figura 9.3 – Modelo de adsorção multi-pontos. 194

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Volume dos poros e massa específica necessária para encher os poros das sílicas.	45
Tabela 3.2 – Conversão da massa específica em porcentagem do PMOS contido na fase estacionária.	46
Tabela 4.1 - Variação da absorvância do PMOS em solução, com relação à solução de PMOS inicial, após contato com a sílica Rainin 10 μm .	61
Tabela 4.2 – PMOS adsorvido e não adsorvido na sílica Rainin 10 μm em suspensão.	61
Tabela 5.1- Resultados das diversas formas de extração ^a do PMOS da FE $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada com a sílica Davisil com massa específica de 0,399 $\text{g}_{\text{PMOS}} / \text{g}_{\text{sílica}}$.	68
Tabela 5.2 – PMOS extraído da FE $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada com a sílica Davisil, com massa específica de 0,339 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após diferentes períodos de repouso da fase estacionária.	69
Tabela 5.3 - PMOS extraído da FE $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada com evaporação do solvente sob ar, utilizando a sílica Rainin 10 μm , com massa específica de 0,345 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após diferentes períodos de repouso da fase estacionária.	70
Tabela 5.4 - PMOS extraído da FE $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada com evaporação do solvente sob N_2 , utilizando a sílica Rainin 10 μm , com massa específica de 0,354 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após diferentes períodos de repouso da fase estacionária.	70
Tabela 5.5 - PMOS extraído da FE $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada com a sílica Kromasil, com massa específica de 0,975 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após diferentes períodos de repouso da fase estacionária.	71
Tabela 5.6 – Quantidades relativas (%) de D^{2a} , $\text{D}^{2a'}$, $\text{D}^{2a''}$ e $\text{D}^{2''}$ determinadas pela deconvolução dos espectros de RMN da $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ não extraída.	81
Tabela 5.7 - Parâmetros cromatográficos da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$, preparada a partir da sílica Davisil, com massa específica inicial de 0,639 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$.	84
Tabela 5.8 - Parâmetros cromatográficos da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$, preparada a partir da sílica Davisil, com massa específica inicial de 0,932 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$.	85
Tabela 5.9 - % de carbono e massa específica das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Davisil, com massa específica inicial de 0,639 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após o enchimento das colunas.	88

- Tabela 5.10 - % de carbono e massa específica das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica Davisil, com massa específica inicial de $0,932 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após o enchimento das colunas. 88
- Tabela 5.11 - Perda de massa obtida das curvas cumulativas de TGA para as fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Davisil, com massa específica inicial de $0,639 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após enchimento das colunas. 90
- Tabela 5.12 - Perda de massa obtida das curvas cumulativas de TGA para as fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$, preparadas a partir da sílica Davisil, com massa específica de $0,932 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após enchimento das colunas. 91
- Tabela 5.13 - Parâmetros cromatográficos da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ não extraída antes do enchimento, preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de $0,975 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, em função do tempo de repouso. 92
- Tabela 5.14 - Parâmetros cromatográficos da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ extraída com hexano antes do enchimento, preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de $0,975 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, em função do tempo de repouso. 96
- Tabela 5.15 - % de carbono e massa específica das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de $0,975 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após o enchimento das colunas. 97
- Tabela 6.1 - % de carbono e massa específica das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Davisil, com massa específica inicial de $0,968 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, tratadas termicamente (TT) por 2h e 4h em diferentes temperaturas. 105
- Tabela 6.2 - Parâmetros cromatográficos das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de $0,968 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, tratadas termicamente (TT) por 2h e 4h a diferentes temperaturas. 108
- Tabela 6.3 - % de carbono e massa específica das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de $0,968 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, submetidas ao tratamento térmico por 2 e 4 h, após o enchimento das colunas. 112
- Tabela 6.4 - Perda de massa obtida das curvas cumulativas de TGA para $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de $0,968 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, imobilizados termicamente por 4 h. 114

- Tabela 6.5 - % de PMOS imobilizada sobre a sílica Davisil com o tratamento térmico de 100 °C por diferentes períodos. 115
- Tabela 6.6 - % de PMOS imobilizada sobre a sílica Davisil com o tratamento térmico de 180 °C por diferentes períodos. 116
- Tabela 6.7 - Parâmetros cromatográficos da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de 1,0 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, imobilizada termicamente a 100 °C em vários períodos de aquecimento, não extraídas antes do enchimento das colunas. 117
- Tabela 6.8 - Parâmetros cromatográficos da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de 1,0 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, imobilizada termicamente a 100 °C em vários períodos de aquecimento, extraídas antes do enchimento das colunas. 117
- Tabela 6.9 - Parâmetros cromatográficos das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de 0,975 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após auto-imobilização por diferentes períodos, e imobilizadas ou não termicamente a 100 °C por 4 h. 121
- Tabela 6.10 - % de carbono e massa específica das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Kromasil, de massa específica de 0,975 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, auto-imobilizadas e tratadas termicamente a 100 °C por 4 h, após o enchimento das colunas. 124
- Tabela 7.1 - Volume dos poros e massa específica necessária para encher os poros das sílicas silanizadas. 128
- Tabela 7.2 - Volume dos poros e massa específica necessária para encher os poros das sílicas encapsuladas. 130
- Tabela 7.3 - Volume dos poros e massa específica necessária para encher os poros das sílicas. 130
- Tabela 7.4 - Parâmetros cromatográficos da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de 0,975 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, extraída com diferentes solventes ^a. 135
- Tabela 7.5 - % de carbono da FE $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de 0,975 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, antes e após o enchimento das colunas. 135
- Tabela 7.6 - % de carbono das sílicas nuas e silanizadas. 136
- Tabela 7.7 - Propriedades estruturais das sílicas modificadas com clorotrimetilsilano. 140
- Tabela 7.8 - PMOS extraído e adsorvido das FE $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas com as sílicas silanizadas. 143

Tabela 7.9 - Propriedades estruturais das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas com as sílicas silanizadas, antes da extração.	144
Tabela 7.10 - Propriedades estruturais das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas com as sílicas silanizadas, após extração.	145
Tabela 7.11 - Parâmetros cromatográficos das diferentes sílicas silanizadas, avaliadas no modo fase reversa.	148
Tabela 7.12 - Parâmetros cromatográficos das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas com as diferentes sílicas silanizadas.	148
Tabela 7.13 - PDMS extraído e adsorvido nas diferentes sílicas após tratamento térmico de 150°C por 4h.	152
Tabela 7.14 - Propriedades estruturais das sílicas modificadas com PDMS e imobilizadas termicamente a 150°C por 4h.	152
Tabela 7.15 - PMOS extraído e adsorvido das FE $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas com as sílicas encapsuladas.	155
Tabela 7.16 - Propriedades estruturais das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas com sílicas encapsuladas, antes da extração.	156
Tabela 7.17 - Propriedades estruturais das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas com sílicas encapsuladas, após extração.	157
Tabela 7.18 - Parâmetros cromatográficos das sílicas encapsuladas avaliadas no modo fase reversa.	160
Tabela 7.19 - Parâmetros cromatográficos das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir das sílicas encapsuladas.	161
Tabela 7.20 - PMOS extraído e adsorvido das FE $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir das sílicas hidroxiladas.	163
Tabela 7.21 - Propriedades estruturais das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas com sílicas hidroxiladas, antes da extração.	164
Tabela 7.22 - Propriedades estruturais das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas com sílicas hidroxiladas, após extração.	165
Tabela 7.23 - Parâmetros cromatográficos das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir das sílicas hidroxiladas ^a .	168

Tabela 7.24 – Parâmetros cromatográficos da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica hidroxilada Kromasil, de massa específica inicial de $1,06 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, avaliada com a mistura de O'Gara. ^[145]	171
Tabela 7.25 - % de carbono e massa específica das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir de diferentes sílicas, modificadas e tratadas termicamente a 100°C por 4 e 16 h.	174
Tabela 7.26 - Parâmetros cromatográficos ^a das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir de diferentes sílicas, modificadas e tratadas termicamente a 100°C por 4h e 16h.	175
Tabela 7.27 - % de carbono e massa específica das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir de diferentes sílicas, modificadas e submetidas à radiação gama de 80 kGy.	178
Tabela 7.28 - Parâmetros cromatográficos ^a das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir de diferentes sílicas, modificadas e submetidas à radiação gama de 80 kGy.	179
Tabela 7.29 – Parâmetros cromatográficos da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica silanizada Kromasil e submetida à radiação gama de 80 kGy, de massa específica inicial de $1,06 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, avaliada com a mistura de O'Gara. ^[145]	182
Tabela 8.1 – Parâmetros cromatográficos das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ e C8 comercial, quimicamente ligada, preparadas com a sílica Rainin.	185
Tabela 8.2 – Parâmetros cromatográficos das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ e C8 comercial, quimicamente ligada, preparadas com a sílica Kromasil.	187
Tabela 8.3 – Parâmetros cromatográficos da fase comercial C8, Waters.	189

.....

Capítulo I

1. Introdução

1.1 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A cromatografia é baseada num sistema de fluxo contendo duas fases, uma móvel e a outra estacionária, e os componentes da amostra são separados de acordo com as diferenças nas suas distribuições entre as duas fases. Este princípio de separação é flexível e versátil, permitindo explorar várias maneiras para alcançar separação, e na verdade, durante seus mais de 100 anos de evolução, a cromatografia sofreu variações que resultaram em muitas aplicações da técnica. Começou como cromatografia de adsorção, a qual seguiu para a cromatografia de partição e a seguir, seu uso foi estendido para análise de amostras gasosas e vaporizadas. Os princípios de separação foram também alargados pela adição da troca iônica e separação pelo tamanho da molécula e, mais recentemente, eletrocromatografia, uma combinação de eletroforese capilar e cromatografia líquida.^[1]

Durante a sua evolução, a cromatografia iniciou uma revolução nas análises bioquímicas e industriais. Através do seu contínuo crescimento, a cromatografia tornou-se a técnica de separação analítica mais largamente usada na química e na bioquímica. Neste contexto encontra-se a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), a qual foi reconhecida, pela maioria dos pesquisadores trabalhando com cromatografia nos anos 60 e 70, como uma técnica que teria um grande impacto nas análises, pois se verificou que a maioria das substâncias possuía massa molar alta ou eram muito polares para volatilizarem convenientemente quando analisadas em cromatografia gasosa.^[2]

Na CLAE, a fase móvel é um líquido e, devido ao fato das colunas apresentarem uma grande resistência à vazão da fase móvel, é necessário empregar sistemas de bomba de alta pressão que fazem a fase móvel migrar a uma velocidade razoável através da coluna. A separação dos

componentes da amostra ocorre devido às diferenças entre os coeficientes de distribuição da amostra entre a fase móvel (FM) e a fase estacionária (FE).^[3] Para detectar a composição do eluato (FM + componente da amostra), existem vários detectores que podem ser colocados na saída da coluna e que são utilizados para identificar e quantificar os componentes da amostra.

As colunas utilizadas na cromatografia líquida podem ser de vários tipos, dependendo do seu diâmetro interno: capilar (0,05 mm a 1 mm d. i.), microbore (1 mm a 3 mm d. i.), analíticas (3 mm a 7,5 mm d. i.) e preparativas (10 mm a 50 mm d. i.).^[4]

O poder de separação da cromatografia líquida está relacionado com a fase móvel e com a fase estacionária contida na coluna cromatográfica.

No início dos anos 70, a cromatografia líquida utilizava líquidos, imiscíveis na FM e depositados em um suporte sólido, como fases estacionárias. Entretanto, logo estas fases foram substituídas, pois havia o problema de manter a fase estacionária líquida na matriz porosa.^[2] A solução para este problema foi ligar covalentemente as fases estacionárias aos grupos do suporte, surgindo, então, as fases estacionárias quimicamente ligadas. Kirkland e colaboradores^{[5][6]} foram os pioneiros no desenvolvimento destas fases que consistiram em hidrocarbonetos de cadeia longa ou outros grupos orgânicos covalentemente ligados às partículas de sílica. Assim, variando a natureza dos grupos funcionais da fase estacionária, é possível obter diferentes tipos de seletividade. Tais grupos podem ser de natureza polar, como o grupo amino ($-NH_2$) e o grupo ciano ($-CN$) e são chamados de fase normal (FM mais apolar e FE mais polar), ou de natureza apolar, como os grupos octil ($-C_8H_{17}$), octadecil ($-C_{18}H_{37}$) e fenil ($-C_6H_5$) e são chamados de fase reversa (FE mais apolar e FM mais polar). Pelo fato da boa estabilidade frente a solventes e amplo campo de aplicação, a cromatografia de fase reversa aumentou sua popularidade no fim dos anos 70 e hoje representa o modo de CLAE mais usado pelos cromatografistas.^[7]

1.2 - Suportes cromatográficos

Atualmente, a maioria das fases utilizadas em CLAE de fase reversa ou de fase normal é baseada em sílica. Fases com suporte polimérico-poroso ou outros materiais são comercialmente disponíveis para uso em certas separações. Entretanto, uma ênfase maior é dada para a sílica, pois esta é rígida, permitindo a formação de leitos eficientes que são estáveis sob altas pressões por

longos períodos, tem uma grande área de superfície, é disponível com uma grande variedade de diâmetros de poro (ex. 8, 30, 100 nm), tamanho de partículas (ex. 10, 5, 3 μm) e possui os grupos silanóis que podem reagir com reagentes apropriados para produzir materiais com diferentes tipos de seletividade. A Figura 1.1 ilustra os grupos silanóis da sílica.^[4]

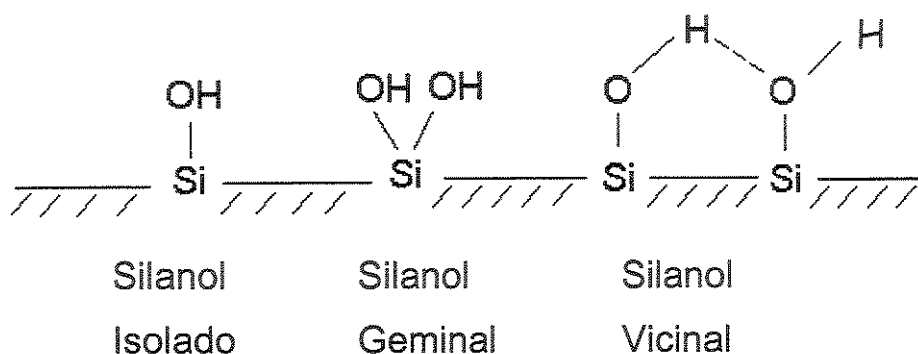


Figura 1.1- Tipos de silanóis na superfície da sílica.

Entretanto, a sílica não é um suporte perfeito para colunas de CLAE. Ela possui algumas limitações: seus silanóis são ácidos e, se eles não forem removidos ou cobertos, podem causar caudas nos picos ou adsorção irreversível de compostos básicos. Felizmente, suportes de sílica purificados, chamados de tipo B, são menos ácidos e geralmente fornecem melhores separações e são recomendados para a separação de compostos ionizáveis e iônicos. Outra característica desfavorável da sílica é sua solubilidade a altos pH. Para um tempo de vida satisfatório, algumas colunas baseadas em sílica (tipo “sil-gel” ou xerogéis, usualmente formadas pela precipitação de silicatos solúveis) não poderiam ser usadas em pH acima de 8. Já as sílicas formadas pela agregação de sóis de sílica (tipo sol-gel) permitem operação no mínimo em pH 9.^{[8][9]} Em pH > 9, a sílica pode solubilizar rapidamente em algumas fases móveis, eventualmente causando o colapso do leito da coluna, com um decréscimo drástico na eficiência da coluna e aumento da assimetria do pico.^[4]

As sílicas para uso em CLAE são formadas por vários tipos de grupos silanóis, com uma concentração máxima na superfície de 8 $\mu\text{mol m}^{-2}$. Os silanóis individuais existem como três tipos gerais: isolados (ou livres), geminais e vicinais (ou associados) (Figura 1.1). Uma grande variedade de métodos físicos e químicos podem ser usados para determinar a concentração dos silanóis na

superfície da sílica. Todos os métodos requerem o uso da sílica com nenhuma molécula de água fisicamente adsorvida na superfície e este assunto tem sido amplamente discutido na literatura. Os seguintes métodos químicos são usados para a determinação dos silanóis totais: (1) troca isotópica com deutério, ou trítio ^[10]; (2) titulação com NaOH na presença de um sal como o cloreto de sódio^[11]; (3) reação com metilítio ^[12]; (4) reação com diboranos ou reagentes organoboranos ^{[12][13]}. Entre os métodos físicos, a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹Si com a técnica de Rotação em Ângulo Mágico e a espectroscopia no Infravermelho de Refletância Difusa com transformada de Fourier são as mais freqüentemente citadas pela literatura.^{[10][13][14][15][16][17][18]} A vantagem destes métodos espectroscópicos sua habilidade em distinguir entre os diferentes tipos de silanóis. Por exemplo, o Infravermelho pode distinguir os silanóis isolados e os vicinais, mas não pode distinguir entre os isolados e os geminais. RMN pode distinguir entre os geminais e os isolados, mas não pode diferenciar entre os isolados e os vicinais. Os silanóis isolados podem causar fortes ligações com solutos básicos por causa de sua natureza muito ácida, mesmo em baixas concentrações.

As sílicas totalmente hidroxiladas, com maior concentração de silanóis geminais, algumas vezes de 25 a 30 % do total, são mais favoráveis para análise de compostos básicos do que sílicas com maior concentração de silanóis isolados. Silanóis vicinais ou ligados por pontes de hidrogênio estão em mais alta concentração para a maioria das sílicas e também são favoráveis para separação de compostos básicos, por serem muito menos ácidos que os silanóis isolados.^[4] É importante esclarecer que algumas sílicas comerciais estão num estado parcialmente hidroxiladas, ou seja, com maior concentração de silanóis isolados e, portanto, estes materiais são mais ácidos e menos desejáveis para a separação de compostos básicos.

A concentração dos grupos silanóis depende das condições de tratamento térmico da sílica em vácuo (ou outros tipos de pré-tratamentos). É necessário considerar possíveis mudanças que ocorrem simultaneamente na concentração destes grupos quando ocorrerem diferentes processos, tais como: *desidratação* (remoção da água fisicamente adsorvida), *desidroxilação* (remoção de grupos silanóis) e *reidroxilação* (restauração da superfície hidroxilada). O processo de desidratação ocorre a 25 °C sob vácuo ou também a 150 °C.^[19] A desidroxilação ocorre quando a sílica sofre aquecimentos de 200 a 400 °C e, neste caso pode haver um pequeno aumento no número de silanóis isolados.^[20] Acima de 400 °C o número de silanóis isolados diminui. O processo de reidroxilação

aumenta o número de silanóis associados ou ligados por H na superfície da sílica e pode ser realizado com tratamento básico^[20] ou ácido^[21].

As colunas também podem ser recheadas com partículas poliméricas porosas ao invés da sílica. Algumas destas partículas de polímeros (como por exemplo, poliestireno) são hidrofóbicas, significando que elas podem ser usadas diretamente nas separações em fase reversa sem a adição de um recobrimento na superfície. A maioria das partículas de polímeros para uso em fase reversa são feitas de divinilbenzeno entrecruzado com poliestireno, similar àquelas usadas em resinas de troca iônica.^[22] Como no caso dos suportes de sílica, as partículas de polímero poroso são feitas com poros estreitos para solutos pequenos e poros grandes para macromoléculas. As principais vantagens destes polímeros são a sua aplicação numa grande faixa de pH, 1 a 13 e a ausência do efeito de cauda nos picos que ocorre com a sílica devido à atividade dos silanóis da superfície com compostos básicos. As limitações das colunas baseadas em polímeros porosos são as seguintes: baixa eficiência quando comparada com as colunas de sílica com o mesmo tamanho de partícula devido ao fluxo não homogêneo da fase móvel neste material polimérico e o uso limitado, devido aos problemas de inchaço ou encolhimento na presença de vários modificadores orgânicos, gerado pela alta hidrofobicidade do polímero orgânico, bem como pela menor rigidez mecânica das esferas de polímeros.^[23]

Outros suportes inorgânicos também são disponíveis para uso em CLAE. Entretanto, há um menor conhecimento e exploração destes materiais que a sílica e os polímeros porosos. Devido aos problemas inerentes no uso dos suportes cromatográficos baseados em sílica, muito esforço e tempo estão sendo dedicados à identificação e avaliação de materiais alternativos como suporte.^[24]

Carbono grafitizado tem se mostrado útil para separações de certos isômeros geométricos e para retenção e separação de compostos que são altamente hidrofílicos. As limitações das colunas baseadas em carbono grafitizado são a baixa eficiência e a alta fragilidade comparada com as partículas de sílica. Além disso, a natureza altamente retentiva deste material requer o uso de fases móveis altamente purificadas, já que impurezas podem adsorver irreversivelmente, alterando o desempenho cromatográfico.^[22]

Outro suporte disponível é a alumina, que é produzida em diferentes tamanhos de partículas, mas não com a mesma variedade que as sílicas cromatográficas. Uma vantagem da alumina é a possibilidade de uso com fases móveis até pH 12. Exceto para fases móveis com valores de pH acima de 10, colunas baseadas em alumina têm aplicações bastante similares à sílica, com nenhuma

vantagem óbvia. Conseqüentemente, as colunas de alumina não alcançaram o nível geral de aceitação da sílica.^[4]

Além destes suportes, uma grande atenção tem se voltado para óxidos de metal de transição tal como óxido de zircônio (zircônia), fosfato de zircônio e óxido de titânio (titânia).^{[25][26][27]} Devido à baixa estabilidade dos materiais baseados em sílica à pH básicos, a zircônia e a titânia, que são significativamente mais estáveis sob estas condições, estão se tornando muito populares entre os cromatografistas. Suportes de zircônia e titânia porosos são preparados por processos do tipo sol-gel, com muitas propriedades desejáveis. No caso da zircônia, o processo sol-gel pode ser realizado de duas formas: (a) pela hidrólise de compostos de zircônio ou b) pelo uso de colóides de zircônia disponíveis comercialmente. A zircônia é um material anfotérico com propriedades de troca aniônica em soluções neutras e ácidas, e propriedades de troca catiônica em soluções alcalinas. Os suportes de zircônia podem ser utilizados com eluentes em toda faixa de pH (1 a 14) e com temperaturas até 100 °C. Esta característica da zircônia a altos valores de pH permite seu uso para separação de compostos altamente básicos no estado não-ionizado. Uma complicação experimental com colunas baseadas em zircônia é que o dióxido de carbono deve ser rigorosamente excluído. Caso contrário, a superfície da zircônia liga-se fortemente com o dióxido de carbono e as propriedades da zircônia mudam durante o uso. Outra consideração é que a zircônia também se liga fortemente com fluoreto, fosfato e outros ácidos fortes de Lewis. Suportes de zircônia podem ser ligados com grupos octadecil; os mecanismos de retenção são similares àqueles observados com a sílica.^[28]

A titânia tem as mesmas propriedades mecânicas da sílica, mas possui maior estabilidade química. É um óxido metálico anfótero que pode ser utilizado como trocador aniônico em pH ácido e trocador catiônico em pH básico.^{[22][26][29]} A titânia apresenta eficiência, assimetria e tempos de retenção superiores à sílica, alumina e zircônia na separação de amostras básicas sob condição de fase normal, sendo que os grupos hidroxilas presentes na superfície da titânia são levemente ácidos.^[30]

Como já foi mencionado, a sílica ainda é o óxido mais utilizado como suporte em CLAE e muitos estudos estão em andamento na tentativa de melhorar a sua estabilidade em valores de pH extremos. A modificação da sílica com óxidos inorgânicos tem sido estudada com esta finalidade, sendo obtidos resultados animadores.^{[31][32]} Procedimentos para a inserção de óxidos de metais

sobre a superfície da sílica têm sido descritos para o caso do óxido de titânio ^{[33][34][35]}, zircônio ^{[36][37]} e magnésio ^[38].

A estrutura molecular de um suporte recentemente desenvolvido é uma mistura de grupos orgânicos e inorgânicos que são combinados para fornecer materiais com propriedades intermediárias entre aquelas dos compostos orgânicos e inorgânicos puros. Com maior quantidade de material orgânico, as partículas tornam-se como um polímero, com baixa resistência mecânica e baixa eficiência. Com maior quantidade de material inorgânico, as partículas tornam-se como uma sílica, e então, apresentam muitos grupos silanóis não-ligados, induzindo problemas para compostos básicos e pobre estabilidade quando usadas com fases móveis agressivas. O fato das partículas híbridas serem parcialmente orgânicas (elas contêm unidades de metilsiloxano no lugar de um terço das unidades de SiO_2), resulta em fases estacionárias com grande cobertura de superfície e redução dos silanóis residuais. Com isso são obtidos melhores resultados, na forma de picos simétricos com pH de 1 a 12.^[39]

Outro suporte recentemente desenvolvido e que está despertando grande interesse principalmente para a chamada cromatografia rápida, ou seja, análises eficientes com tempo reduzido, são os monolitos de sílica.^[40] As colunas monolíticas diferem dos materiais convencionais de enchimento, pois são feitas de sílica formada cilindricamente em forma de haste. Sua característica é uma estrutura biporosa homogênea com meso e macroporos bem definidos em um único sólido, possuindo aproximadamente 15 % maior porosidade comparada a um leito de partículas convencionais. Por apresentarem uma estrutura com muitos macroporos, estes monolitos permitem alta permeabilidade da fase móvel, admitindo o uso de altas vazões da fase móvel sem atingir altas pressões, sendo que as separações ocorrem nos mesoporos. As colunas monolíticas são preparadas em duas etapas: 1) polimerização de alcóxissilanos em sílicas formadas cilindricamente em forma de haste, 2) revestimento da sílica monolítica com um polímero resistente à pressão e solvente. A etapa de derivatização da superfície (por ex., fase reversa tipo C-18) pode ser realizada tanto após a etapa 1 ou após a etapa 2, in situ, na coluna.^[41] A superfície interna de uma sílica monolítica pode ser quimicamente derivatizada da mesma forma com os mesmos silanos dos procedimentos convencionais de silanização.^[42]

A investigação do uso de diferentes suportes tem o objetivo de explorar a química de superfície de um suporte particular para separações específicas. A química do suporte freqüentemente é vista como um aborrecimento a ser superado, por exemplo, pela adição de agentes

mascaradores na fase móvel, mas deveria ser mais apropriadamente vista como uma variável importante a ser manipulada na otimização de uma separação. Neste contexto, o desenvolvimento de novos suportes com superfície única proporcionam aos cromatografistas ferramentas adicionais no processo de separação. Já que a resolução em cromatografia depende muito mais da seletividade do que eficiência, sempre existirá interesse em desenvolvimento de novos suportes com maior seletividade.

1.3 - Fases estacionárias

As fases estacionárias utilizadas em CLAE no modo fase reversa tipicamente são produzidas por ligações covalentes dos grupos do suporte com organosilanos ou por deposição (e imobilização) de uma camada orgânica polimérica na superfície e nos poros do suporte.

1.3.1 - Fases estacionárias quimicamente ligadas

Nas fases estacionárias quimicamente ligadas, freqüentemente são empregados reagentes específicos para a modificação da superfície do suporte.^[43] A reação que acompanha a formação de ligações de grupos siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) entre a superfície do suporte (silanóis reativos) e modificador químico é uma transformação abrangente. Existem vários métodos para a modificação da superfície da sílica.^{[22][44][45]} Geralmente este processo consiste na reação entre grupos hidroxil e um modificador, o qual é usualmente um organosilano qual o silício tem um ou mais grupos funcionais ativos como o cloro, alcóxi ou amino. Fatores importantes exercem influência na estrutura da fase quimicamente ligada, tais como tipo e funcionalidade do modificador silano. Estes parâmetros foram sistematicamente estudados pelos cromatografistas, que concluíram que o uso de modificadores monofuncionais, ou di- e trifuncionais na ausência de água, leva à formação de estruturas definidas e monoméricas (Figura 1.2). De outra forma, o uso de modificadores di- ou trifuncionais na presença de água levam à formação de estruturas poliméricas entrecruzadas (Figura 1.3).

Após a modificação da sílica, grupos silanóis residuais permanecem nas fases ligadas. Estes silanóis residuais são fracamente ácidos com valores de pKa entre 5 e 7. Assim, pode haver uma

interação destes grupos com compostos polares através de ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo.^[46]

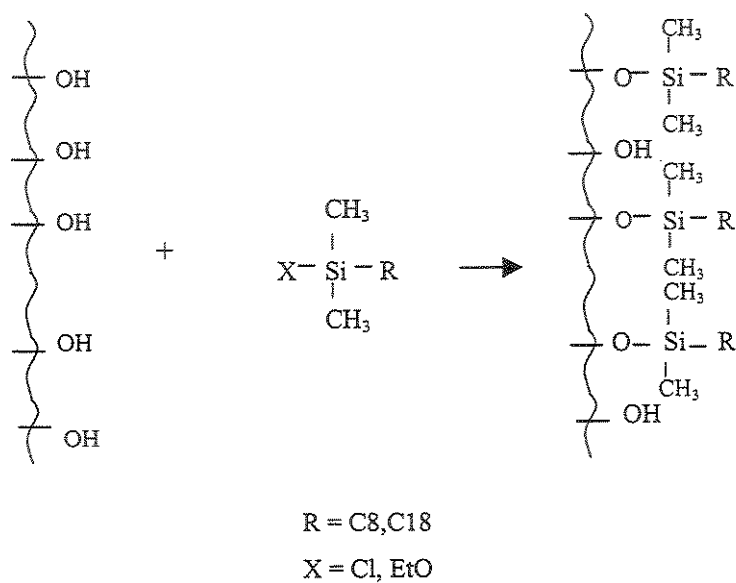


Figura 1.2 - Formação de estruturas monoméricas.

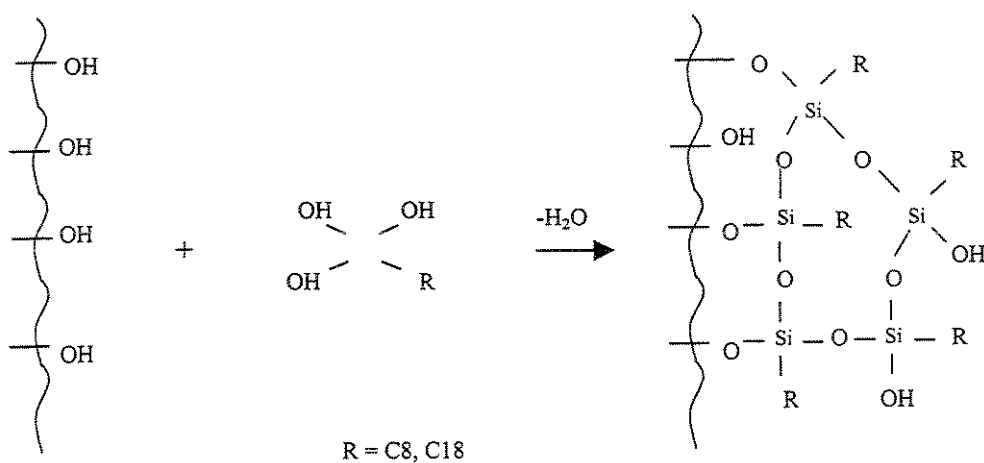
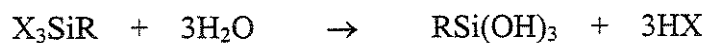


Figura 1.3 - Formação de estruturas poliméricas.

As superfícies heterogêneas resultantes levam a uma mistura de mecanismos de retenção, caudas nos picos e perda da resolução cromatográfica, particularmente quando solutos básicos são envolvidos. Para suprimir estes problemas, o número de silanóis residuais podem ser reduzidos por um processo de silanização secundária ou reação subsequente, chamado capeamento, com um agente silanizante de baixa massa molar como o hexametildisilazano (HMDS) ou clorotrimetilsilano (TMCS). Entretanto, o capeamento não diminui a ocorrência da hidrólise da ligação Si-C do organosilano em meios ácidos e, infelizmente, estes pequenos grupos bem como as cadeias alquil podem ser prontamente hidrolisados nas separações em fase reversa a baixos pH ($\text{pH} < 3$).

Wirth e colaboradores ^{[47][48][49]} introduziram um novo método para reduzir a atividade dos silanóis e melhorar a estabilidade hidrolítica das fases estacionárias. Eles desenvolveram uma fase estacionária preparada com misturas de silanos trifuncionais na superfície da sílica e o processo foi denominado polimerização horizontal. Estas fases são produzidas por uma mistura de cadeias longas, por ex. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ e cadeias curtas, como $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ sob condições anidras, exceto para uma monocamada de água na sílica. Os reagentes são secos, mas a monocamada de água presente na superfície da sílica permite a polimerização somente no local e os grupos C_3 atuam como espaçadores para controlar a densidade dos grupos C_{18} (Figura 1.4).^[50] Os autores concluíram que as fases polimerizadas horizontalmente são muito mais estáveis hidroliticamente que as fases monoméricas convencionais tanto para a hidrólise ácida quanto básica.

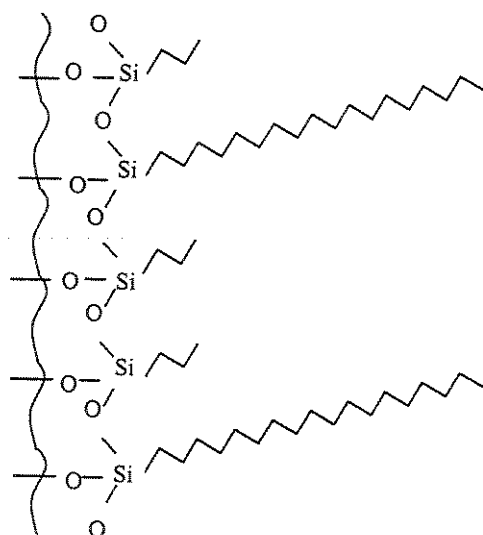


Figura 1.4- Fase estacionária polimerizada horizontalmente.

A investigação de novas fases estacionárias trouxe o desenvolvimento de vários outros tipos de sorventes. A fim de proteger os silanóis residuais, Kirkland propôs fases monoméricas estericamente protegidas contendo diisopropil- e diisobutil-silano e uma variedade de ligantes (C18, CN, etc.) (Figura 1.5).^[51] Fases monoméricas C18 estericamente protegidas são altamente estáveis em ambientes agressivos como baixos pH e altas temperaturas. De acordo com os autores, os analitos polares não interagem com os silanóis residuais e, em comparação com as fases convencionais de C18, a repetibilidade na retenção é fortemente melhorada.

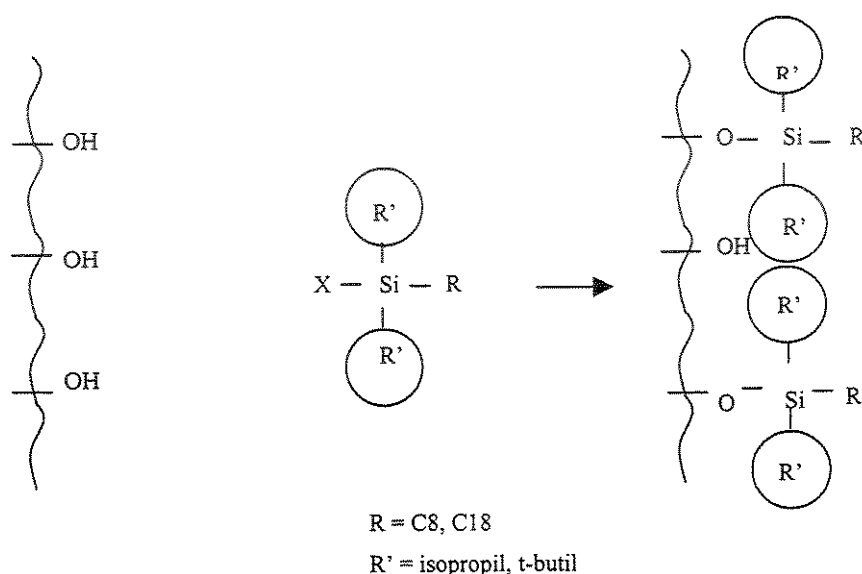


Figura 1.5 – Fases estacionárias monoméricas estericamente protegidas.

Também com o objetivo de proteger os solutos das interações indesejáveis dos silanóis, muitas tentativas foram feitas para reagir densamente (completamente) a superfície da sílica com o silano. Desta forma surgiram as fases com ligações de alta densidade das cadeias alquil onde os silanos trifuncionais interagem preferencialmente um com o outro, restringindo o acesso dos silanóis da superfície.^{[52][53][54]} Estas fases são muito estáveis hidroliticamente.

Uma outra abordagem para reduzir a atividade dos silanóis é empregar grupos polares embutidos, tais como amida, éster^{[18][55]}, carbamatos^[56], uréia^[57] ou grupos de amônia quaternário^[58]. Estes grupos polares atuam como uma proteção eletrostática de silanóis para analitos altamente

polares. Muitos autores demonstraram que a seletividade destas fases é diferente das fases convencionais quimicamente ligadas.

1.3.2 - Fases estacionárias com o suporte modificado com polímeros

Nas últimas décadas têm sido muito exploradas as fases estacionárias com a superfície do suporte modificada com polímeros. A seletividade de tais fases pode ser variada sobre uma grande faixa e depende principalmente dos grupos funcionais do polímero. Algumas vantagens são a melhor proteção dos silanóis residuais quando comparadas com sílicas silanizadas, proteção dos solutos de interações indesejáveis com a superfície do suporte e a proteção da matriz da sílica contra ataques químicos de fases móveis agressivas.

A imobilização de polímeros sobre sílica ou outros suportes é um processo complexo influenciado por contribuições de diferentes tipos de interações adsorptivas, pelo ataque químico das macromoléculas sobre a superfície, pelo entrecruzamento das cadeias do polímero e/ou pela insolubilidade do polímero imobilizado nos eluentes.^[59]

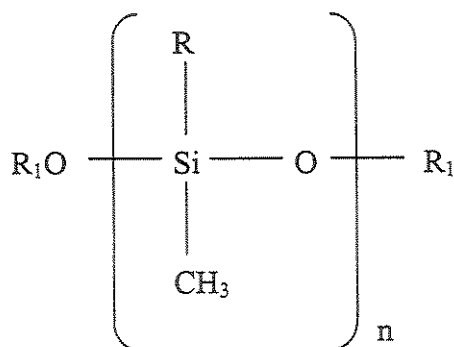
A química da superfície da sílica tem uma influência significativa no processo de imobilização. Os grupos silanóis podem atuar como âncoras para a ligação dos polímeros na sílica. Além disso, a geometria das partículas do suporte é determinante na imobilização do polímero. A estrutura e forma dos poros da sílica substancialmente determinam a possibilidade de imobilização do polímero e as propriedades resultantes. Por exemplo, no caso de poros do tipo garrafa, estes são inacessíveis para macromoléculas grandes e, então, muitas dificuldades experimentais com imobilização de polímeros podem ser devido à forma dos poros.

As propriedades dos polímeros utilizados na modificação, tais como sua natureza química, incluindo a presença de grupos reativos, são fatores determinantes nas propriedades de separação das fases estacionárias resultantes. Além disso, os tamanhos, a estrutura e o entrecruzamento das macromoléculas, bem como a solubilidade dos polímeros análogos lineares não entrecruzados e sua adsorptividade na sílica, influenciam consideravelmente na imobilização sobre a sílica.

Uma grande variedade de polímeros é encontrada na literatura na utilização como fase estacionária líquida: polissiloxanos ^{[33][34][35][36][37][60][61][62][63][65][64][66][67][69][71][70][72][73]}, polibutadienos ^{[74][75][77]}, poliacrilatos ^{[79][78]}, poliestirenos ^{[29][80][81]} e poliaminas ^{[81][82]}. A classe

mais comum é a dos polissiloxanos, que são encontrados em uma faixa extensa de seletividade, de acordo com os grupos substituintes existentes nas diversas estruturas como, por exemplo: poli(dimetilsiloxano), poli(metiloctilsiloxano), poli(metilfenilsiloxano), poli(metiloctadecilsiloxano), etc.

Os poli(metilalquilsiloxanos) apresentam a fórmula geral:



Onde: R = octil, dodecil, hexadecil, octadecil, etc

R₁ = trimetilsilil ou dimetilvinilsilil

Muitos procedimentos para modificação dos suportes de sílica com polímeros foram desenvolvidos durante os últimos trinta anos. As técnicas para imobilização dos polímeros podem ser classificadas de acordo com a forma do polímero imobilizado ou de acordo com a rota de imobilização. Os polímeros imobilizados podem formar um filme fino sobre a superfície (Figura 1.6) ou podem encher o volume de poro inteiro (Figura 1.7). Estas são as principais formas de compósitos sílica-polímero para cromatografia líquida. Além destas, pode existir uma combinação das formas mencionadas acima (Figura 1.8). Esta classificação está bastante simplificada, pois é muito difícil preparar uma monocamada uniforme de polímero e o significado de imobilização inclui, na maioria dos casos, uma combinação de vários procedimentos.

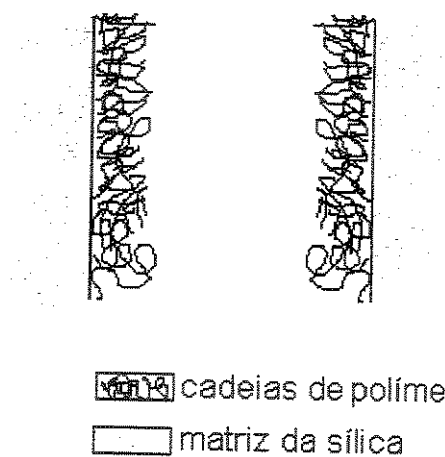


Figura 1.6 – Esquema representativo da seção de um poro da sílica cromatográfica, recoberto com um filme de polímero.

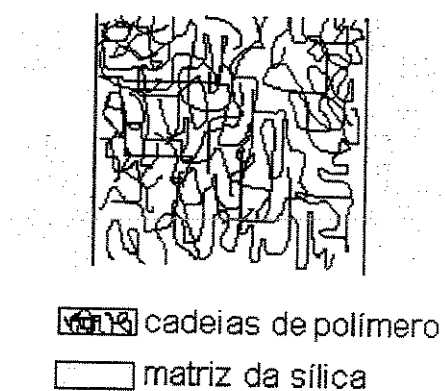


Figura 1.7 – Esquema representativo da seção de um poro da sílica cromatográfica, cheio de polímero.

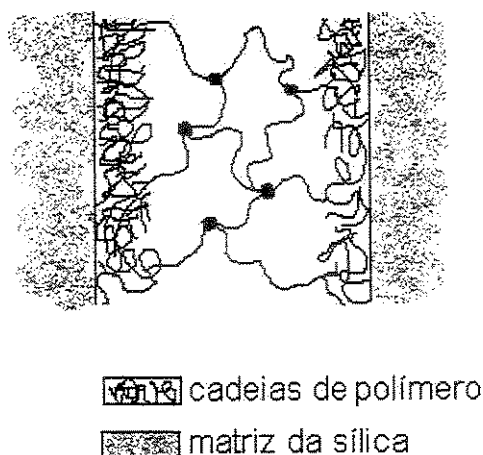


Figura 1.8 – Esquema representativo da combinação do polímero recoberto e cheio dentro da seção do poro da sílica cromatográfica.

Antes de exemplificar alguns tipos de fases estacionárias preparadas pela modificação da sílica com polímeros, é preciso esclarecer alguns conceitos que normalmente causam divergências tanto na literatura quanto entre os pesquisadores que utilizam estas fases no cotidiano. Os conceitos aqui definidos representam a nossa interpretação, serão utilizados neste trabalho e foram baseados em informações obtidas de alguns autores disponíveis até o momento ou ainda, em conversas informais com pesquisadores desta área.

- *Fases estacionárias sorvidas*: São fases nas quais um líquido se encontra sorvido sobre um suporte devido à contribuição de um ou mais tipos de interações como dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas entre as cadeias do polímero e o suporte.
- *Fases estacionárias imobilizadas*: São fases nas quais existem ligações químicas entre as moléculas individuais da fase líquida sorvida, induzidas ou não por processos de entrecruzamento, sendo que ligações entre a fase líquida e o suporte podem existir.
- *Fases estacionárias encapsuladas*: São fases preparadas em duas etapas onde na primeira etapa ocorre uma pré-modificação da sílica com um reagente e na segunda etapa ocorre a encapsulação com um polímero, ou monômero formando a polimerização destes, com os grupos do reagente ancorados na sílica.

1.3.2.1 - Fases estacionárias sorvidas

Primeiramente é preciso esclarecer o termo *sorção* usado neste trabalho.

Considerando a porosidade da sílica cromatográfica, é possível que ocorra, além da adsorção, (que seria mais conveniente considerando a definição de fase estacionária sorvida descrita no item anterior), a absorção do polímero no interior dos poros da sílica. Como não é possível separar, neste caso, a ocorrência de adsorção e absorção, o termo genérico *sorção* foi escolhido para descrever o fenômeno de admissão do polímero na sílica cromatográfica.

A forma mais simples de preparar fases estacionárias sorvidas é misturando o polímero em solução com o suporte e posteriormente evaporando-se o solvente.^{[66][67][84]} Outra forma encontrada é a polimerização ou policondensação *in situ* de monômeros sobre o suporte.^{[85][86]} A espessura do recobrimento nos dois casos pode ser controlada pela quantidade de polímero ou monômero no processo de deposição.

A fase estacionária líquida sorvida sobre o suporte foi usada no passado, mas tinha o inconveniente da solubilização da fase estacionária pela FM. Nesta época, as moléculas usadas como líquidos estacionários eram de menor massa molar. Os trabalhos desenvolvidos no LABCROM (Laboratório de Pesquisas em Cromatografia Líquida) do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas reabriram o estudo das fases estacionárias sorvidas, utilizando os polissiloxanos como polímeros.^{[66][67][69]} Estas fases podem ser utilizadas em cromatografia líquida sem posterior tratamento de imobilização, com estabilidade suficiente para não serem deslocadas pelas fases móveis durante o seu uso, contrariando alguns autores que afirmam que estas fases sorvidas possuem estabilidade não satisfatória.^{[56][60]} As fases estacionárias desenvolvidas pelo LABCROM apresentaram propriedades cromatográficas similares às colunas comerciais, competindo em qualidade e estabilidade, com a vantagem da preparação ser mais simples e de menor custo.^[68] Com relação a estas fases sorvidas, foi proposto que os poros são preenchidos com o polímero e quando as colunas são recheadas com estas fases, o excesso de polímero é removido durante o enchimento, deixando os poros semipreenchidos.^[68]

Além disso, foi proposto um modelo de distribuição do polímero nos poros da sílica, onde se acredita que o polímero se deposita como “*plugs*” ou gotas estendidas.^[84] Esta distribuição é explicada como resultado do fenômeno de “instabilidade de Rayleigh” no qual é energeticamente desfavorável para um líquido atingir uma configuração em uma grande área, tal como uma camada fina depositada na superfície dos poros da sílica, quando existe a opção da formação de “*plugs*”.^[87]

1.3.2.2 - Fases estacionárias imobilizadas

A maioria das fases encontradas na literatura, tendo o suporte modificado com polímeros, é do tipo imobilizada. Isto acontece devido aos resultados desanimadores encontrados por muitos pesquisadores na década de 70 e início dos anos 80, os quais utilizaram moléculas solúveis na fase móvel, resultando em fases inviáveis para serem usadas como fases estacionárias na cromatografia líquida. Na maioria dos casos, houve a necessidade de reações entre cadeias do polímero ou entre o polímero e a superfície da sílica para estabilizar a camada de polímero. Estas reações de imobilização resultaram em camadas estáveis, insolúveis em fases móveis.

Um grupo de pesquisa que explorou bastante a imobilização de polímeros na sílica durante os anos 80 foi coordenado por Schomburg. Este grupo preparou diversas fases estacionárias através do entrecruzamento de polissiloxanos, induzidos por peróxidos, decomposição térmica e radiação gama.^{[60][61][62][63][65]} No caso das fases induzidas por peróxidos, a sílica era suspensa em soluções de polissiloxanos, o peróxido de dicumila adicionado na suspensão e, após a remoção do solvente, o sólido era aquecido. A radiação gama com fonte de ^{60}Co era aplicada nas fases após a remoção do solvente, mas neste caso o peróxido não era adicionado na suspensão. Baseados nas suas experiências no desenvolvimento de colunas capilares recobertas com polímeros para cromatografia gasosa de alta resolução, este grupo desenvolveu vários procedimentos para a imobilização dos polímeros sorvidos nos poros da sílica. Durante este período, eles também desenvolveram a pré-silanização da superfície da sílica antes do recobrimento com polímero e imobilização.^{[60][61][63][65]} As colunas preparadas com estes diversos materiais foram bem eficientes e estáveis sob a maioria das condições usadas.

Alta temperatura foi usada por Ohmacht *et al.*^[64] para imobilização de poli(metiloctilsiloxano) (200-400 °C) na presença de peróxido. As melhores colunas continham fases preparadas a 400 °C e mostraram bons resultados a altos valores de pH.

A partir dos anos 90, o LABCROM explorou o uso de radiação gama para a imobilização de polissiloxanos em sílica nua e sílica modificada com zircônio e titânia.^{[33][34][36][37][70][71]} Utilizando a sílica nua como suporte, a radiação gama serviu para maximizar a eficiência na separação para as colunas recheadas com estas fases estacionárias imobilizadas, preparadas com polissiloxanos. Os resultados também indicaram que a radiação gama mostrou-se muito efetiva para a estabilização do poli(metiloctilsiloxano) nos suportes de sílica com superfícies modificadas, uma vez que quando o polímero encontra-se apenas sorvido nestes suportes, ocorre o arraste do líquido polimérico pela

fase móvel. Além desta estabilidade física, fases estacionárias preparadas com as sílicas modificadas, com uma camada de PMOS imobilizada sobre as suas superfícies, apresentaram estabilidade bastante considerável frente às fases móveis de pH elevado.^{[34][37]} Isto implica numa aplicação destas fases para a separação de compostos básicos utilizando fases móveis em pH altos, já que nestas condições, estes compostos estão no estado não ionizado.

Outro grupo de pesquisa que explora a imobilização de polímeros, principalmente com o polibutadieno (PBD), é o grupo de Carr. A ênfase de suas investigações é com suportes de zircônia.^{[25][27][76][25][77][88][89]} O resultado desta combinação são fases estacionárias do tipo reversa bastante estáveis, uma vez que combina as propriedades do polibutadieno com a estabilidade térmica e química da zircônia. Foi encontrado que a zircônia modificada com PBD foi estável em solução alcalina, com nenhuma evidência para degradação do suporte até depois da exposição com hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹ a 100 °C.^[88]

Atualmente, colunas preparadas com fases imobilizadas podem ser tão boas, ou até melhores, para algumas aplicações, que as fases quimicamente ligadas, que representam a maioria das colunas disponíveis comercialmente. Mas, poucas colunas recheadas com FE imobilizadas são encontradas no mercado, provavelmente porque muitos conceitos ou procedimentos são ainda necessários para potencializar seu uso.

1.3.2.3 - Fases estacionárias encapsuladas

As fases estacionárias denominadas de encapsuladas são preparadas pela modificação do suporte com grupos funcionais e, a seguir, são depositados monômeros, que reagem com os grupos funcionais da sílica. Estes grupos ligados à sílica podem atuar como iniciadores, co-monômeros ou agentes de transferência.^[59] Uma parte do polímero produzido é então ligada à sílica e a parte não ligada é extraída. As camadas de polímeros produzidas desta forma são algumas vezes modificadas por entrecruzamento^[90] ou funcionalização^[91]. Muito encontrados na literatura são os grupos vinil para a encapsulação da sílica.^{[79][86][90][92][93]} Usualmente, silanos vinil são ligados a sílica através dos grupos silanóis na primeira etapa e, subsequentemente, é realizada a polimerização dos monômeros vinil. A vantagem deste método é a fácil modificação da funcionalidade da fase estacionária pela variação do monômero depositado.^[94]

1.4 - Adsorção de polímeros na interface sólido-líquido

Para a compreensão e discussão adequada dos resultados envolvendo as fases estacionárias com polímero recoberto na sílica, seriam apropriadas algumas considerações a respeito da adsorção, sobre superfícies sólidas, de polímeros, particularmente em solução.

A adsorção resulta de interações energeticamente favoráveis entre o adsorbato sólido e as espécies do soluto e, freqüentemente, é um processo complexo já que pode ser influenciado pelo sólido, solvente e componentes do soluto. Várias interações tais como atração eletrostática, ligação covalente, ligação de hidrogênio ou interações não polares entre o adsorbato e as espécies do soluto, as interações laterais entre as espécies adsorvidas, bem como sua dessolvatação, podem contribuir para o processo de adsorção e dessorção.

Adsorção pode ser considerada um processo de partição seletiva das espécies do soluto para a interface e é o resultado das interações de tais espécies com as da superfície no sólido. As interações responsáveis pela adsorção podem ser de natureza física ou química e, desta forma, a adsorção pode ser classificada em *adsorção física* e *adsorção química*.^[95] Adsorção física usualmente é fraca e reversível e envolve pequenas mudanças de energia. As forças eletrostáticas e de van der Waals são responsáveis por este tipo de adsorção que é também caracterizada por uma alta velocidade de adsorção e formação de multicamadas. Adsorção química ocorre através da ligação covalente entre o adsorbato e as espécies da superfície do sólido. Adsorção química normalmente envolve um estágio de ativação e é caracterizada pelas mudanças de energia altas e baixa velocidade de adsorção. Tal adsorção é usualmente forte e é limitada a uma monocamada. Uma distinção entre adsorção física e química usualmente pode ser feita pela dependência da temperatura no processo de adsorção. No caso de adsorção física, a adsorção geralmente diminui com o aumento da temperatura enquanto na adsorção química, ocorre o inverso. Entretanto, deve ser notado que a distinção entre adsorção química e física é arbitrário e, em muitos casos é encontrado um caráter intermediário de adsorção.

A adsorção de polímeros e a adsorção de moléculas pequenas diferem drasticamente em muitos aspectos. Esta diferença é devido ao grande número de configurações que uma macromolécula pode assumir, tanto em solução quanto na interface. Um polímero perde tanto

entropia translacional quanto configuracional.^[96] Para polímeros flexíveis, a perda de entropia por molécula na adsorção é maior que para moléculas menores ou para cadeias rígidas de polímeros. Além disso, o decréscimo de energia é muito maior devido às várias ligações possíveis por cadeia.^[97] Assim, para a adsorção ser favorável, a energia de interação por ataque do segmento-superfície deve ser bem considerável.

Na interface sólido-líquido as macromoléculas usualmente preferem uma conformação que tende a um máximo de contato segmento-superfície. Desde que o ataque de um segmento aumenta a probabilidade de segmentos vizinhos serem adsorvidos e o número de grupos funcionais por molécula é grande, ligações múltiplas entre o polímero e a superfície são favorecidas. O resultado é normalmente uma conformação interfacial consistindo de seqüências de segmentos adsorvidos (“*trains*”) alternando com “*loops*” tridimensionais livres estendidos da superfície e com a cadeia terminando em ambos os fins pendurados livremente (“*tails*”), como pode ser visualizado na Figura 1.9. É a compreensão da distribuição destes segmentos que tem fascinado os físico-químicos e motivado-os na continuação dos estudos de adsorção de polímeros.

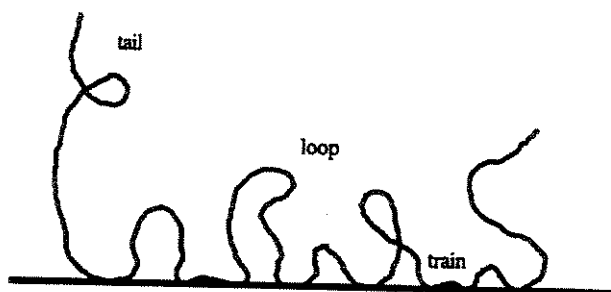


Figura 1.9 – Representação esquemática de um polímero adsorvido em uma interface plana mostrando a presença de “*trains*”, “*loops*” e “*tails*”.^[96]

Um fator que também afeta a adsorção do polímero é a massa molar.^[95] Para substratos não porosos, no qual a adsorção é restrita somente pela extensão da superfície, a observação geral é que a adsorção aumenta com o aumento do comprimento da cadeia. Entretanto, no caso de substratos porosos, a adsorção diminui com o aumento da massa molar. Isto é atribuído à exclusão dos polímeros de maiores massas molares das frações dos poros que são acessíveis apenas para moléculas menores.

1.5 - Caracterização de fases estacionárias

A necessidade em distinguir as propriedades de tantas fases estacionárias em desenvolvimento levou os pesquisadores a utilizarem diversas técnicas para a avaliação das características das fases, a fim de delinear aquelas com condições mais adequadas para uma determinada separação. Certamente, a utilização destas técnicas para compreensão da natureza química e estrutura física das fases estacionárias desenvolvidas ajuda a promover aplicações específicas para cada fase.

As técnicas e métodos empregados para caracterizar fases estacionárias podem ser divididos nos seguintes grupos:

- *Testes químicos*: este grupo envolve a análise elementar e métodos químicos de determinação dos grupos silanóis.
- *Técnicas físicas*: abrange as técnicas espectroscópicas (Ressonância Magnética Nuclear, Infra-Vermelho, Raman e Fotoeletrônica de Raios-X), espectrometria de massas, termogravimetria, determinação da área superficial, volume de poros e microscopia eletrônica.
- *Caracterização cromatográfica*: engloba a caracterização através de parâmetros cromatográficos e avaliação com misturas testes específicas.

Alguns métodos estatísticos e quimiométricos também podem ser utilizados no tratamento dos dados obtidos com as técnicas de caracterização, tais como Análise de Componentes Principais, Análise de Mapeamento Espectral e Planejamento Fatorial.

Uma grande lista de técnicas e métodos com seus usos são encontrados na literatura e, por isso, não será feita uma descrição de cada técnica existente. Entretanto, para uma melhor compreensão daquelas que foram utilizadas durante o desenvolvimento deste trabalho, será feita uma breve descrição de cada técnica utilizada.

1.5.1 - Avaliação das fases estacionárias através de parâmetros cromatográficos

A avaliação cromatográfica do desempenho da coluna é feita através da análise de alguns parâmetros calculados a partir de valores extraídos do cromatograma.

A Figura 1.10 mostra um cromatograma típico obtido na separação de uma mistura de dois componentes.

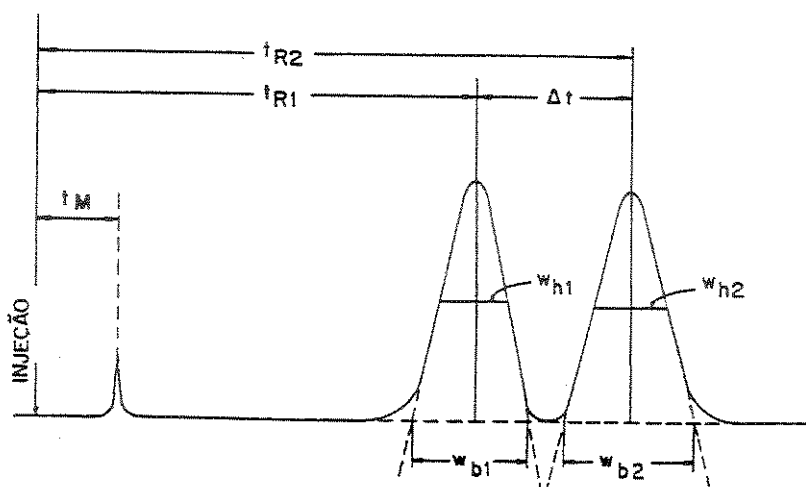


Figura 1.10 – Cromatograma com as medidas relacionadas à determinação de parâmetros cromatográficos. [98]

Tempo de retenção do Solute (t_R) é o tempo gasto desde o momento da injeção do soluto até a saída do cume do pico correspondente.

Tempo de retenção de um componente não retido pela fase estacionária (t_M) é o tempo gasto por um composto não retido pela fase estacionária para percorrer o sistema cromatográfico desde a injeção até a chegada no detector. [99] Normalmente é obtido pelo tempo gasto pela fase móvel, na qual está diluída a amostra, que passa pela coluna e conexões.

Tempo de retenção ajustado (t'_R) é o tempo em que o soluto fica retido na fase estacionária, sendo calculado por:

$$t'_R = t_R - t_M \quad (1.1)$$

Fator de retenção (k) é calculado pela razão entre os tempos em que o soluto fica retido na fase estacionária e na fase móvel^[100], sendo determinado pela expressão:

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (1.2)$$

Em bons cromatogramas, os valores de k variam de 2 a 10. Valores menores que 2 indicam pouca interação entre o soluto e a fase estacionária, enquanto valores maiores que 10 indicam interação muito forte, resultando em análises demoradas.

Resolução entre picos (R_S) refere-se à separação entre dois picos adjacentes e pode ser calculada pela equação abaixo^[100]:

$$R_S = 2 \left(\frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{b1} + w_{b2}} \right) = 1,177 \left(\frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{h1} + w_{h2}} \right) \quad (1.3)$$

onde:

t_{R1} e t_{R2} = tempos de retenção de dois picos adjacentes envolvidos no cálculo

w_{b1} e w_{b2} = largura dos picos na base, em unidades de tempo

w_{h1} e w_{h2} = largura dos picos a meia-altura, em unidades de tempo

Valores de R_S acima de 1,5 são considerados ideais, indicando uma boa separação entre os picos.

Número de pratos (N) é o parâmetro relacionado à eficiência cromatográfica. Um prato equivale a uma etapa de equilíbrio do soluto entre a fase estacionária e a fase móvel. Quanto maior o número de pratos, mais equilíbrios existirão, maior será a eficiência e, portanto, melhor a separação. Pelo fato do conceito original ter surgido da analogia com destilação, foi originalmente chamado de número de pratos teóricos contidos na coluna cromatográfica. Esta não é uma analogia prática porque uma coluna cromatográfica não contém “pratos”, mas a terminologia permaneceu e a definição original tem persistido.^[101]

Na prática, o número de pratos é uma medida do alargamento do pico que ocorre quando o analito passa através do sistema e pode ser calculado pela equação 1.4^[98]:

$$N = 5,545 \left(\frac{t_R}{w_h} \right)^2 \quad (1.4)$$

Como existem colunas com diferentes tamanhos, é usual expressar a eficiência em pratos por metro (N/m):

$$N/m = \frac{N}{L} \quad (1.5)$$

onde:

L = comprimento da coluna, em metros

A avaliação comparativa entre colunas também pode ser feita usando a medida da altura equivalente a um prato (H)^[98]:

$$H = \frac{L}{N} \quad (1.6)$$

Os cálculos de número de pratos obtidos por softwares são dependentes do algoritmo. Segundo Engelhardt ^[102], os cromatografistas devem aceitar uma variação de 5-10 % no número de prato, porque ele é dependente do equipamento, da maneira a qual é feito a medida, e os parâmetros de retenção dos solutos medidos na velocidade ótima.

A eficiência de uma coluna também pode ser expressa através da equação clássica de van Deemter ^[103], em função da altura equivalente a um prato (H):

$$H = A + \frac{B}{\mu} + C\mu \quad (1.7)$$

onde:

μ = velocidade linear da fase móvel, obtida pela equação 1.8:

$$\mu = \frac{L}{t_M} \quad (1.8)$$

O termo A, da equação 1.7, é a difusão turbilhonar responsável pelo alargamento dos picos devido aos diferentes caminhos percorridos pelas moléculas do soluto no interior da coluna cromatográfica. O termo B, difusão longitudinal, está relacionado com a difusão molecular do soluto na FM. As moléculas difundirão da região de maior concentração (o centro da zona) para a região de menor concentração na proporção do coeficiente de difusão do soluto na FM, D_M , de acordo com a lei de Fick.^[101] Consequentemente este termo somente é importante quando a velocidade da fase móvel é baixa. O termo C equivale à transferência de massa, e corresponde ao alargamento da banda devido à dificuldade de transferência de massa do soluto entre a FM e a FE. O termo C está subdividido em C_M e C_S , onde C_M é a transferência de massa na FM e C_S , a transferência de massa na FE. Para minimizar o termo C, o ideal é que a espessura da fase estacionária que recobre o suporte seja mínima.

O gráfico de H vs μ fornece uma curva como a da Figura 1.11 e é conhecida como curva de van Deemter. A curva de van Deemter mostra que existe uma vazão ótima, que está diretamente relacionada com a velocidade linear ótima ($\mu_{ótima}$), na qual H terá um valor mínimo e corresponde ao valor máximo de eficiência da coluna. Na prática, a definição da vazão ótima é obtida variando o velocidade do fluxo no sistema cromatográfico.

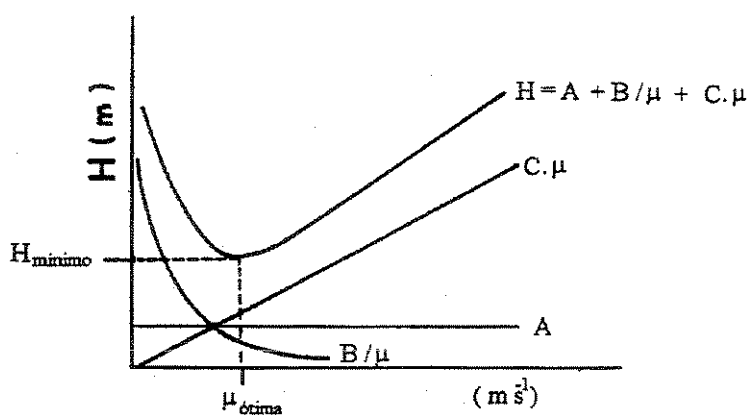


Figura 1.11 – Hipotética curva de van Deemter mostrando a relação entre eficiência e velocidade linear média da fase móvel. ^[103]

Fator de assimetria do pico a 10 % da sua altura (As_{10}) é a medida da proporção entre as duas partes de um pico cromatográfico no sentido longitudinal a 10 % da altura do pico. Se o pico

não é simétrico, diferentes valores serão calculados para N (medidas errôneas) porque a medida da largura não seguirá a distribuição Gaussiana.^[101] A literatura indica como aceitáveis valores de As_{10} de 0,95 a 1,3. Geralmente se deveriam ter valores menores que 1,5.^[4]

Outra maneira de definir a forma de um pico é através do fator de cauda do pico a 5 % da sua altura (TF, do inglês “*Tailing Factor*”). Nesta abordagem a assimetria é medida a 5 % da altura do pico.

A Figura 1.12 mostra como é calculado a assimetria utilizando as duas maneiras:

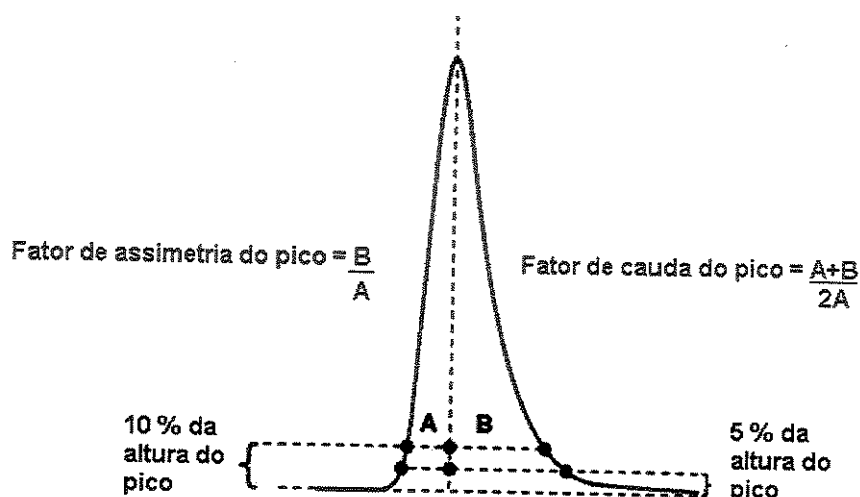


Figura 1.12 – Determinação da assimetria do pico e do fator de cauda do pico.^[4]

1.5.2 - Testes cromatográficos

Um grande número de métodos tem sido sugerido para avaliação cromatográfica das fases estacionárias durante as últimas décadas. Estes métodos podem ser divididos em dois grupos:^[104]

- *Métodos empíricos.* Estes métodos são obtidos de informações dependentes de compostos testes selecionados arbitrariamente, os quais podem refletir uma propriedade específica da coluna como, por exemplo, atividade dos silanóis. Vários métodos importantes estão contidos neste grupo como o método de Tanaka e colaboradores^[105], Engelhardt *et al.*^{[102][106]}, Eyman^[107], Daldrup e Kardel^[108], além de vários métodos “locais”.

- *Métodos modelísticos.* Estes métodos são baseados em modelos específicos, tais como os modelos de índice de interação de Jandera^{[110][111]}, modelo computacional de Galushko^[109] e o modelo de Relação da Retenção Quantitativa de Estruturas ("QSRR")^{[112][113]} aplicado por vários pesquisadores.

Até agora nenhum destes métodos de avaliação foi aceito como o método para avaliação de fases estacionárias. Não existe nenhum consenso geral a respeito das substâncias testes, eluentes, condições experimentais e procedimentos de cálculos nos protocolos de testes de colunas. Idealmente, compostos testes utilizados nos métodos empíricos deveriam mostrar independentemente as propriedades hidrofóbicas e seletividades estéricas, bem como a dimensão das várias interações polares entre os materiais das colunas cromatográficas.^[114]

1.5.3 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido

Em geral, espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de sólidos são difíceis de obter. Para uma melhor compreensão dos resultados a teoria da espectroscopia de RMN no estado sólido será discutida brevemente.

As técnicas de RMN fundamentam-se na absorção seletiva de ondas de rádio por amostras colocadas num campo magnético.

Para obter-se um espectro de RMN de uma amostra, esta é colocada no campo magnético no espectrômetro, e um campo de radiofrequência é aplicado, passando-se uma corrente por uma bobina que envolve a amostra. O campo magnético (B_0) é aumentado aos poucos e a excitação ou a "oscilação" dos núcleos de uma orientação para a outra é detectada como uma voltagem induzida, resultando na absorção de energia no campo de radiofrequência. Um espectro de RMN é um gráfico de voltagem induzida contra a varredura do campo magnético. A área sob um "pico" depende do número total de núcleos que estão "oscilando".

A energia absorvida por um núcleo pode ser liberada por *relaxamento spin-spin*, no qual a energia de *spin* é transferida a um núcleo vizinho, ou por *relaxamento spin-rede*, no qual a energia de *spin* é convertida em energia térmica. Os núcleos são, deste modo, excitados do estado de *spin* mais baixo ao mais alto por um campo de radiofrequência. Eles retornam espontaneamente ao estado de energia mais baixo para serem excitados novamente, e assim por diante.

Numa amostra contendo um grande número de núcleos, algum núcleo selecionado é sujeito a um campo magnético secundário, não somente pelos movimentos orbitais induzidos de seus elétrons adjacentes, mas também pelo momento diamagnético gerado pelos átomos próximos e moléculas. Na verdade, os elétrons adjacentes protegem o núcleo do campo magnético aplicado, então a força do campo no local do spin nuclear é menor que o campo magnético aplicado por uma quantia σH_0 . O termo σ é chamado constante de proteção diamagnética. Ela é independente do campo magnético aplicado e afetado pela densidade eletrônica em volta do núcleo e o ambiente eletrônico associado com átomos próximos.^[13]

As posições relativas dos picos de ressonância são dependentes da força do campo magnético aplicado ou da radiofrequência aplicada, então eles devem ser normalizados. Uma forma conveniente de fazer isto é através do seguinte método de referência:

$$\delta = [(\text{Posição do pico}) - (\text{posição do pico de referência})] / H_0 \quad (1.9)$$

O deslocamento químico, δ , é a diferença entre a intensidade de campo na qual o núcleo da amostra absorve e a intensidade de campo na qual o núcleo de algum padrão absorve, usualmente o tetrametilsilano (TMS). A escala *delta* (δ) tem sido largamente usada como um meio de apresentarem-se deslocamentos químicos. O deslocamento químico observado (em unidades hertz, Hz) é dividido pela frequência (em Hz) do espectrômetro usado, dando δ em partes por milhão (ppm).

Em líquidos todas as interações dependentes da direção são eliminadas devido ao movimento Browniano das moléculas. O núcleo observado parece estar em um ambiente isotrópico. Portanto, somente permanecem as interações entre o núcleo e a densidade eletrônica (deslocamento químico) e o acoplamento escalar (constante de acoplamento). Então espectros de RMN de alta resolução podem ser obtidos com largura de linhas menores que 1 Hz.

No estado sólido ocorrem algumas interações devido ao movimento Browniano limitado:

- Interações dipolares fortes (por ex. ^1H - ^1H , ^1H - ^{13}C , ^1H - ^{29}Si) na ordem de alguns kHz levam a bandas largas não resolvidas num espectro de RMN.
- Interações quadrupolares, as quais estarão somente presentes para núcleos com spin $> \frac{1}{2}$, e freqüentemente dominarão o espectro de RMN destes núcleos.

- O deslocamento químico (δ) torna-se dependente da orientação das moléculas com respeito ao campo externo B_0 (anisotropia do deslocamento químico). Num pó existem muitas orientações possíveis diferentes, as quais também levam a sinais alargados de RMN, até quando o alargamento dipolar está ausente ou eliminado.

Valores típicos das faixas aproximadas das interações spin são:

1. Zeeman: 10^6 - 10^9 Hz
2. Dipolar: 0 - 10^5 Hz
3. Deslocamento químico: 0 - 10^5
4. Acoplamento escalar: 0 - 10^4
5. Quadrupolar: 0 - 10^9

Adicionalmente, quando hetero-núcleos (^{13}C e ^{29}Si , entre outros) são acumulados, tempos de atraso com pulsos demorados são necessários devido aos grandes tempos de relaxação *spin-rede* - T_1 (vários segundos até minutos) do núcleo particular. Isto leva a longos tempos de medidas.

Devido aos problemas mencionados acima, muitas tentativas têm sido feitas para superar estas dificuldades.

A técnica de rotação segundo ângulo mágico (*magic angle spinning- MAS*) é a técnica mais importante. As sondas especialmente desenhadas para RMN permitem uma rotação rápida da amostra sólida com frequências de rotação de 3000 Hz até 15000 Hz, a aproximadamente um ângulo de $54,7^\circ$ com respeito ao campo externo. Assim, interações dipolares e a anisotropia do deslocamento químico são fortemente reduzidas pelo uso da técnica de MAS.

A técnica de polarização cruzada (*cross polarization- CP*) é utilizada para diminuir bastante o tempo de aquisição porque ocorre uma transferência de magnetização dos prótons abundantes para o hetero-núcleo. Os tempos de atraso tornam-se dependentes dos valores menores T_1 dos prótons.^[115] Fenomenologicamente, isto significa que a transferência de energia não é estabelecida por uma relaxação convencional *spin-rede*, mas por uma relaxação *spin-spin*. Para alcançar uma relaxação *spin-spin*, os spins dos núcleos abundantes, atuando como os receptores de energia, são congelados: pulsos de radiofrequência especiais são aplicados para minimizar a reação destes núcleos. Adicionalmente, esta técnica substancialmente aumenta a razão sinal/ruído.^[13]

Entretanto, é preciso ter em mente que o espectro de RMN medido pela técnica CP/MAS não é quantitativo. Prótons ligados diretamente e/ou a presença de um sistema rígido levam a uma efetiva transferência de magnetização e maior intensidade de sinal. Em contraste, por ex. átomos de

carbono quaternário, ou sistemas móveis, não são tão facilmente polarizados e os sinais respectivos são menos intensos do que normalmente eles deveriam ser.

A funcionalidade de silanos e ligações químicas, encontrados nas fases estacionárias, pode ser facilmente determinada pela espectroscopia de RMN de ^{29}Si com a técnica CP/MAS. A determinação de sinais dos fragmentos silil pode ser brevemente sumarizada: um maior nível de entrecruzamento das espécies de silício e/ou de oxigênios vizinhos levam a um deslocamento para campos altos no espectro de RMN. Espécies monofuncionais (M) aparecem na região de 13 a -1 ppm, espécies difuncionais (D^n) de -7 a -22 ppm, espécies trifuncionais (T^n) de -46 a -70 ppm e sinais da sílica nua de -91 a -110 ppm. A Figura 1.13 mostra a nomenclatura e os deslocamentos químicos das espécies silil.^[15]

1.5.4 - Medidas de adsorção com nitrogênio líquido

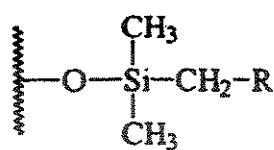
A porosidade de suportes e fases estacionárias origina-se de vazios internos e cavidades, que são os poros. Por definição, poros abertos são aqueles que se comunicam com a superfície da partícula, enquanto poros fechados são inacessíveis.^[116]

As propriedades cromatográficas das fases estacionárias são influenciadas pelas suas propriedades de superfície e poros. Estas propriedades podem ser avaliadas pela sorção de nitrogênio a 77 K.

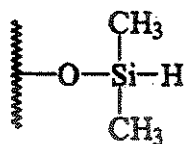
A sorção de nitrogênio é baseada na interpretação quantitativa das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e das histereses de adsorção ou diferença entre estas duas isotermas experimentais.^[117]

Antes de introduzir os principais conceitos envolvidos nas medidas de adsorção com nitrogênio é importante mostrar a classificação para os tamanhos de poros recomendada pela IUPAC^[118]:

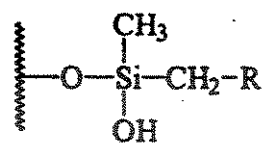
1. Poros com diâmetro que não excedem 2 nm são chamados microporos.
2. Poros com diâmetro entre 2 e 50 nm são os mesoporos.
3. Poros com diâmetro maior do que 50 nm são os macroporos.



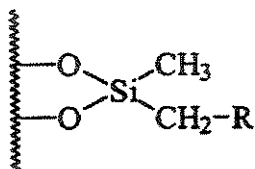
M
+13 ppm



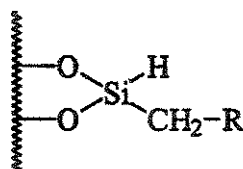
M_H
-1 ppm



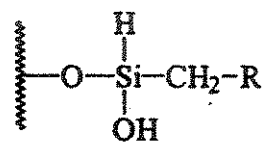
D¹
-7 ppm



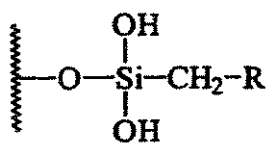
D²
-16 ppm



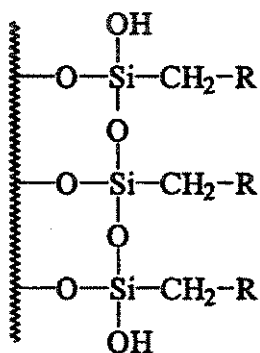
D²_H
-32 ppm



D¹_H
-22 ppm



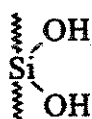
T¹
-48 ppm



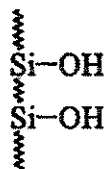
T² -56 ppm

T³ -65 ppm

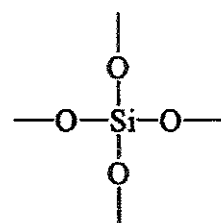
T² -56 ppm



Q² -92 ppm



O³ -101 ppm



Q⁴ -110 ppm

Figura 1.13 - Nomenclatura e deslocamentos químicos das espécies silil.

As isotermas envolvem a quantidade de gás adsorvido, X_a , num adsorvente (sólido) medido como uma função da pressão parcial de equilíbrio, p , à temperatura constante. A pressão, p , é preferencialmente relacionada à p_0 , a pressão de vapor de saturação do adsorbato. Ficou estabelecido que a quantidade de gás adsorvido é expresso como seu volume nas condições padrões de temperatura e pressão (0 °C e 1 atm) enquanto a pressão é expressa como uma pressão relativa, o qual é a pressão do gás, p , dividido pela pressão de vapor do adsorbato, p_0 (p/p_0). As medidas são feitas a temperaturas onde o gás, à pressão atmosférica, está no estado líquido.^[13] Para o nitrogênio, isto acontece a 77 K.

De acordo com a classificação da IUPAC há 6 tipos de isotermas (Figura 1.14):

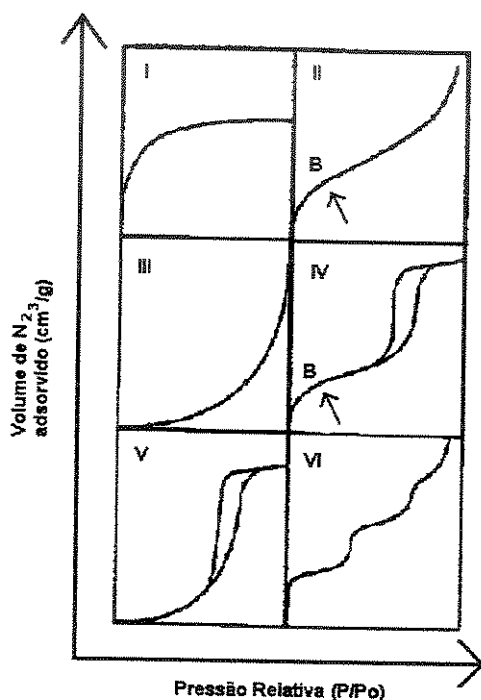


Figura 1.14 - Tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC^[27].

As isotermas do tipo I mostram um rápido aumento de gás adsorvido à medida que se aumenta a pressão, até um valor limite. Essa isoterma é conhecida como a isoterma de Langmuir, e é obtida quando a adsorção forma apenas uma monocamada.^[119] Este é um tipo considerado reversível, isto é, o processo de adsorção coincide com o processo de dessorção.

Isotermas do tipo II são características de materiais não porosos ou com somente macroporos. Se o ponto de inflexão da isoterma de adsorção é bem nítido, pode-se obter o valor do ponto B* no início da parte linear, o qual fornece a capacidade da monocamada, isto é, a quantidade de adsorbato necessária para cobrir a superfície com uma monocamada completa.

Isotermas do tipo III originam-se sob condições onde as moléculas de gás têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície do sólido, condições em que a análise de área superficial e porosidade não tem sentido.

Isotermas do tipo IV são obtidas com sólidos mesoporos. Na maioria dos casos, esta isoterma exibe uma proeminente região onde a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente. O loop de histerese está associado com o processo secundário de condensação capilar, que resulta no preenchimento completo dos mesoporos em $p/p_0 < 1$. Nos casos mais simples, a parte inicial da curva segue o mesmo perfil que aquele do tipo II. Se o ponto B está bem definido é possível obter-se a capacidade da monocamada. Esta isoterma serve como uma impressão digital da geometria específica da estrutura dos poros, onde esses fenômenos ocorrem. Sua posição determina o tamanho de poro característico do material e dá indícios do volume de poro. Quanto menor sua inclinação mais homogênea é a distribuição de tamanho de poros.

Isotermas do tipo V são incomuns e podem aparecer com materiais mesoporos. Elas estão relacionadas às isotermas do tipo III em que a interação adsorvente-adsorbato é fraca, mas o preenchimento dos poros também ocorre, levando o valor limite de adsorção para altos valores de P/P_0 .

Isotermas do tipo VI são uma variante do tipo II e estão associadas à adsorção sobre superfícies sólidas uniformes; cada altura de cada degrau corresponde à formação de uma monocamada completa.^[120]

1.5.4.1 - Teoria da condensação capilar

A pressão de vapor sobre uma superfície convexa de um líquido é maior que a pressão de vapor sobre a correspondente superfície plana. Um líquido que umedece as paredes de um capilar terá uma interface líquido-vapor côncava e, portanto haverá no capilar uma pressão de vapor menor

* Isotermas do tipo II e IV mostram muitas vezes uma porção linear. O ponto onde esta região começa foi chamado como o ponto "B" e a extrapolação deste valor na ordenada fornece a capacidade da monocamada, isto é, este ponto indica o término da formação de uma monocamada completa de adsorbato sobre o adsorvente.

do que sobre uma fase líquida ordinária. Esta diferença na pressão de vapor é dada pela equação de Kelvin, escrita sob a seguinte forma:

$$\ln p / p_0 = -\frac{2\gamma V_m \cos \theta}{r_k RT} \quad (1.10)$$

onde r_k (Å) é o raio do capilar, θ o ângulo de contato entre o líquido e a parede do capilar, γ representa a tensão de superfície do nitrogênio no seu ponto de ebulição, V_m é o volume molar do nitrogênio e R é a constante universal dos gases.

A condensação capilar em mesoporos pode ser considerada como um processo secundário, uma vez que ela ocorre somente após uma camada de adsorbato de espessura t formar-se nas paredes dos poros. Assim, é necessário levar em consideração a espessura da multicamada t em qualquer cálculo de raio ou largura de grupo de mesoporos.

A teoria da condensação capilar fornece uma explicação satisfatória do fenômeno da histerese de adsorção. Este fenômeno aparece na faixa de adsorção em multicamadas e está usualmente associado com a condensação capilar em mesoporos.^[121] A histerese significa que a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção da curva. No ramo de adsorção da isoterma, ocorre a adsorção em monocamada sobre a parede do poro em baixas pressões. Com o aumento da pressão ocorre a adsorção em multicamadas e eventualmente a condensação do adsorbato. Durante a dessorção, a geometria da interface é assumida ser diferente daquela da adsorção porque a pressão p durante a evaporação do menisco, dada pela equação de Kelvin, é diferente da pressão de saturação de vapor, p_0 . A classificação da IUPAC para isotermas de adsorção engloba quatro tipos de histerese, designados como H1, H2, H3 e H4. Estes tipos são ilustrados na Figura 1.15.

Os tipos H1 e H2 caracterizam dois tipos diferentes de estrutura mesoporosa. Enquanto o tipo H1 é representativo de um adsorvente com uma estreita distribuição de poros relativamente uniforme, o tipo H2 está associado com uma estrutura mais complexa, no qual a distribuição do tamanho de poro e a forma não estão bem definidas. Os tipos H3 e H4 não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas. Esta é uma evidência clara de que os adsorventes não possuem estruturas mesoporosas bem definidas e, portanto, não é aconselhável tentar obter a distribuição de tamanho de poros ou de volume total de poros a partir dessas isotermas.^[118]

Para propostas cromatográficas, a mais favorável é a isoterma do tipo IV com histerese H1.

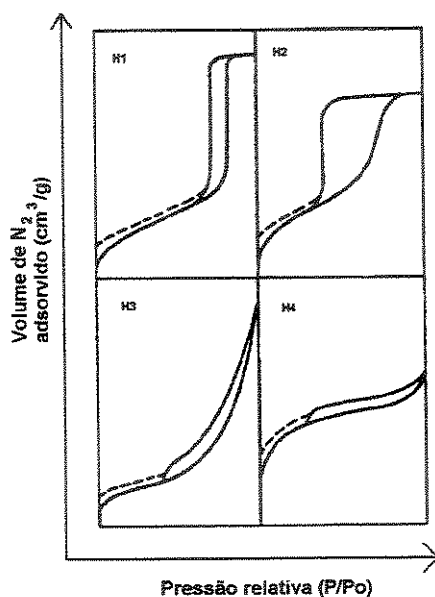


Figura 1.15 - Tipos de histerese.

1.5.4.2 - Equações das isotermas

A grande utilização das isotermas de sorção para substratos sólidos está na determinação da área específica de superfície, do volume de poro, e da distribuição do volume e tamanho do poro.

Foram feitas numerosas tentativas no sentido de desenvolver expressões matemáticas a partir dos mecanismos de adsorção propostos, que se adaptassem às diferentes isotermas experimentais. As duas equações de isotermas usadas com mais frequência são aquelas devidas a Langmuir e a Brunauer, Emmett e Teller (BET).^[119] Aqui será considerada apenas a equação de BET.

Para se obter uma isoterma o mais simples possível, foram feitas as seguintes considerações:

1. As condições de adsorção das demais camadas acima da primeira são iguais.
2. Em todas as camadas, exceto a primeira, a energia de adsorção é igual à energia de condensação.
3. Quando $p = p_0$, a multicamada tem espessura infinita.

Fazendo estas considerações, Brunauer, Emmett e Teller ^[122] foram hábeis ao simplificar o somatório das quantidades adsorvidas em todas as camadas e chegar em sua primeira e mais útil forma de equação:

$$[P/X(p-p_0)] = (1/X_m C) + [(C-1)/X_m C] (p/p_0) \quad (1.11)$$

onde p é a pressão parcial do gás, p_0 é a pressão de vapor de saturação do adsorbato, X é a quantidade de gás adsorvido, X_m é a quantidade de gás correspondente à monocamada de moléculas adsorvidas e C é a constante relacionada com a energia de interação entre o adsorbato (gás) e adsorvente (sólido).

A adsorção de nitrogênio pode ser relacionada à área superficial através do método de BET. ^[122] A área de superfície específica, S_{BET} ($m^2 g^{-1}$), de um sólido poroso é igual à soma de suas áreas de superfície interna e externa. A área de superfície interna origina das paredes do poro. Para a maioria das amostras, mais de 97 % da área de superfície específica é a área de superfície interna devido aos poros. ^[10] A área de superfície pode ser calculada pela seguinte equação:

$$S_{BET} = X_m a_m N \quad (1.12)$$

onde X_m é a quantidade de gás adsorvido quando a monocamada é completa ($mol m^{-2}$), a_m é a área ocupada por uma molécula de gás ($0,162 nm^2$ por molécula de nitrogênio) e N é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas/mol). ^[10]

Diferentes procedimentos computacionais foram propostos para se obter a curva de distribuição de mesoporos a partir da adsorção de nitrogênio e vários modelos têm sido desenvolvidos para estimar a distribuição do tamanho de poro baseados nos diferentes modelos de poro (cilíndrico, garrafa, esferas compactadas). Todos eles estão mais ou menos relacionados ao já bastante conhecido procedimento “BJH” (Barret, Joyner e Hallenda) e está baseado na equação de Kelvin. ^[123] O método permite a utilização da curva de adsorção ou dessorção da isoterma. A isoterma de dessorção é preferida porque esta isoterma corresponde à mais baixa energia, portanto, um estado mais estável. ^[117] Quando é usada a curva de dessorção da isoterma, a quantidade dessorvida do gás é devido à evaporação do líquido, ou a dessorção de uma multicamada. ^[13] A partir dos valores de volume de gás adsorvido ou dessorvido, V_a e da pressão relativa, p/p_0 , obtidos experimentalmente, e do diâmetro de poros calculado a partir da equação de Kelvin, podem-se

construir as curvas de distribuição de tamanho de poros. O modelo de BJH pode ser aplicado na faixa $0,42 < p/p_0 < 0,995$ da isoterma e não se aplica aos microporos. Macroporos não podem ser avaliados das isotermas de nitrogênio com suficiente precisão. Isto quer dizer que a aplicação da equação de Kelvin nas isotermas de nitrogênio é experimentalmente limitada para a faixa do tamanho de mesoporos. Os cálculos envolvem algoritmos pelo fato da condensação capilar e espessura multicamadas serem consideradas na mesma faixa de p/p_0 . Maiores detalhes podem ser encontrados em vários livros.^{[13][119][122]}

O volume específico de poro, V_p (mL g^{-1}) é a quantidade de líquido adsorvido que preenche o volume total dos poros por grama de adsorvente, e pode ser calculado do volume de gás adsorvido (V_a) por medidas da regra de Gurvitsch^[13] :

$$V_p = 1,54 \times 10^{-3} V_a \quad (1.13)$$

A distribuição do volume de poro pode ser feita através de tratamentos matemáticos complexos.

1.5.5 - Métodos termogravimétricos

A termogravimetria é uma técnica em que a mudança de massa de uma substância é registrada como função da temperatura ou do tempo. O instrumental básico requerido para a termogravimetria é uma balança de precisão com um forno programado para aumentar a temperatura linearmente com o tempo e um sistema de purga de gás para fornecer atmosfera oxidante ou inerte. Os resultados podem ser apresentados como: (a) uma curva termogravimétrica (TG), na qual a mudança de massa é registrada em função da temperatura ou do tempo, ou (b) como uma curva termogravimétrica derivativa (DTG), onde a primeira derivada da curva TG é posta em gráfico em relação à temperatura ou tempo.^[124] Os gráficos de massa ou porcentagem da massa como uma função do tempo é chamada de termograma ou curva de decomposição térmica.^[125]

São notadas as seguintes características das curvas de TG:

1. As porções horizontais (platôs) indicam as regiões em que não ocorrem mudanças de massa
2. As porções verticais das curvas indicam perdas de massa.

1.5.5.1 - Estabilidade térmica e termo-oxidativa dos polissiloxanos

Os polissiloxanos lineares apresentam algumas propriedades que são de grande interesse para aplicações em engenharia dos materiais. Entre elas estão a elasticidade a baixas temperaturas, temperatura de transição vítrea, T_g variada, comportamento termotrópico e alta estabilidade térmica e termo-oxidativa.

Enquanto a maioria dos polímeros que contêm nas unidades das cadeias principais ligações carbono-carbono simples começa a degradar em temperaturas acima de 250 °C, polissiloxanos rigorosamente purificados são estáveis sob alto vácuo ou em atmosferas inertes, no mínimo a 350-400 °C. Esta diferença é diretamente atribuída à força de ligação do Si-O em relação à ligação C-C.

Em temperaturas elevadas e atmosfera inerte, os polissiloxanos lineares degradam por um processo que fornece uma mistura de voláteis, produtos de baixa massa molar, que são de mesma composição química do polímero original. Na ausência de oxigênio, a degradação dos polissiloxanos ocorre através da clivagem heterolítica das ligações da cadeia principal Si-O por uma reação de “depolymerização”.^[126] Investigações da composição dos produtos voláteis provenientes da degradação do poli(dimetilsiloxano) revelaram mistura de compostos siloxi de baixa massa molar e oligômeros cíclicos. Alguns mecanismos foram propostos para a degradação térmica do poli(dimetilsiloxano), como o mecanismo “unzipping” para os polímeros com cadeias terminais de silanóis, o mecanismo de cisão randômica para os polímeros com cadeias terminais de trimetilsilil e o mecanismo catalisado externamente para os polímeros contendo impurezas iônicas. Todos estes mecanismos envolvem reações de rearranjo, mas diferem fundamentalmente na localização do sítio na cadeia do polímero no qual o processo de degradação inicia.

A estabilidade termo-oxidativa foi observada através da análise termogravimétrica dinâmica a qual revelou que a degradação de poli(dimetilsiloxano) em ar envolve uma etapa de perda de massa extra que não ocorre quando o mesmo polímero é degradado em atmosfera inerte. Durante a degradação termo-oxidativa o polímero torna-se insolúvel e a estrutura do resíduo muda através do decorrer da reação, aparentemente devido ao entrecruzamento formado pelas pontes de ligação Si-O-Si. Os produtos voláteis da degradação termo-oxidativa consistem principalmente de monóxido de carbono (25 %) e água (17%), mas inclui também pequenas quantidades de dióxido de carbono, formaldeído, metanol e traços de ácido fórmico. Baseados nestes produtos de reação, alguns mecanismos de radicais livres foram propostos para explicar o processo da degradação termo-oxidativa.

1.5.6 - Análise elementar

Na análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, é utilizado o método de combustão para converter os elementos da amostra em gases simples como CO_2 , H_2O e N_2 . A amostra é primeiramente oxidada em uma atmosfera de oxigênio puro usando reagentes clássicos. Os produtos produzidos na zona de combustão incluem CO_2 , H_2O e N_2 . Elementos como os halogênios e enxofre são removidos por reagentes na zona de combustão. Os gases resultantes são homogeneizados e controlados em condições exatas de pressão, temperatura e volume e então, despressurizados através da coluna, separados, detectados em função de suas condutividades térmicas e convertidos em porcentagem de C, H e N na amostra.^[127]

Capítulo II

2. Apresentação do problema e objetivos

A cromatografia líquida de alta eficiência no modo fase reversa (CLAE-FR) tem se tornado uma técnica poderosa e largamente empregada na separação e análise de uma grande variedade de compostos com diferentes funcionalidades. O tipo mais comum de fase estacionária para CLAE-FR consiste de espécies orgânicas hidrofóbicas, não polares como, por exemplo, octil ou octadecil, ligadas por ligações siloxanos à superfície de um suporte de sílica. Entretanto, para as fases tradicionais baseadas em sílica ocorrem interações entre o analito e os silanóis residuais da sílica, induzindo a formação de picos com caudas que afetam a resolução e reprodutibilidade da análise. Para vencer este problema, pesquisadores e fabricantes tentam encontrar alternativas e, de um modo geral, duas soluções são propostas: modificar a fase móvel ou modificar a fase estacionária, a fim de reduzir a acessibilidade ou atividade dos silanóis livres. Geralmente é preferida a segunda abordagem e, com isso, um grande número de novas fases estacionárias está sendo desenvolvido desde o início dos anos 80 e mais extensivamente a partir dos anos 90.

Dentro deste contexto encontra-se o LABCROM que desenvolve fases estacionárias com polímeros imobilizados sobre suportes de sílica e sílica metalizada.

Bons resultados foram obtidos no LABCROM, com as fases estacionárias sorvidas, as quais foram denominadas de não-ligadas, por não haver nenhum processo indutor de imobilização ou ligação química entre o polímero e a sílica e com fases imobilizadas através da radiação gama. As fases sorvidas, preparadas com líquidos de alta massa molar, mostraram estabilidade suficiente para serem usadas como fases estacionárias, sem o arraste do polímero pela fase móvel. Além disso, o método de preparação destas fases é bastante simples quando comparado com as fases estacionárias quimicamente ligadas.

Este trabalho surgiu da necessidade de investigar o fenômeno responsável pelo processo de fixação do polímero na sílica e, assim, continuar o programa de pesquisa iniciado no grupo e, contribuir para o esclarecimento das lacunas existentes, esclarecimentos que são fundamentais para o conhecimento e formação de conceitos sólidos sobre estas fases estacionárias.

Tendo em vista este aspecto, os objetivos foram:

1. Estudar a cinética de adsorção do polímero nos poros da sílica.
2. Avaliar o efeito da temperatura na imobilização do polímero na sílica.
3. Verificar a influência da superfície química no processo de adsorção através da modificação, ou não, da superfície da sílica.

Capítulo III

3. Condições Experimentais Gerais

3.1 - Equipamentos

- Cromatógrafo a líquido, constituído de bomba de alta pressão, Waters modelo 510, detector UV/Visível, de comprimento de onda variável, Waters modelo 486, injetor Rheodyne 7725i, microcomputador tipo Pentium 90 MHz, com sistema de aquisição e tratamento de dados Chrom Perfect, versão 3.02 e Report Write Plus, Justice Innovations.
- Sistema de extração em fluxo contínuo, constituído de bomba de alta pressão, Waters modelo 510, e um forno de coluna, Eldex modelo CH-150.
- Bomba de enchimento de colunas, Haskel, com faixa de pressão disponível até 340 MPa (50000 psi), modelo nº 51769.
- Espectrofotômetro UV/Visível com arranjo de diodos, Hewlett Packard modelo 8452A
- Banho de Ultra-Som, Thorton modelo T14.
- Agitador Roto Torque, Cole-Parmer modelo 7637-01.
- Agitador mecânico, Tecnal TE-039.
- Agitadores magnéticos, Fisatom modelo 753 A e Corning modelo PC-351
- Balança analítica, Fischer Scientific modelo A-250.
- Sistema Milli-Q Plus, Millipore.
- Espectrômetro de RMN Bruker, ASX 300.
- Espectrofotômetro de Infravermelho com refletância difusa, Bomem Hartman & Braun modelo MB.
- Analisador elementar, Perkin Elmer modelo PE 2400 Series II.
- Estufa a vácuo, Yamoto modelo ADP-21.

- Porosímetro, Micromeritics ASAP 2010.
- Analisador termogravimétrico, TA Instruments modelo TGA-2050.

3.2 - Reagentes

- Acenafteno, 99 %, Aldrich
- Acetona, p. a., Merck
- Ácido Nítrico, p. a., Synth e Nuclear
- Água deionizada, Sistema Milli-Q Plus.
- Benzeno, p. a., Synth
- Benzonitrila, p. a., Riedel-de Haën
- Clorofórmio, p. a., Merck
- Clorotrimetilsilano, 99 %, Fluka, e 99,9 % redetilado, Aldrich
- Diclorometano, p. a., Merck, e grau HPLC, EM Science
- Fenol, 99 %, Aldrich
- Hexano, grau HPLC, Mallinckrodt e p.a., Tedia
- Metanol, grau HPLC, Mallinckrodt
- N, N-dimetilanilina, 98 %, Fluka. Este reagente foi bidetilado.
- Naftaleno, p. a., Carlo Erba
- Tolueno, planta piloto, IQ/Unicamp
- Uracil, 98 %, Aldrich

3.3 - Suportes cromatográficos

Como suporte cromatográfico, foi utilizada a sílica porosa. Neste trabalho foram utilizadas três sílicas com características e parâmetros estruturais diferentes:

- Rainin (Varian Instruments), forma esférica, tamanhos de partícula 10 μm e 5 μm , tamanhos de poro 12,2 nm e 11,3 nm, volume de poro 0,49 e 0,54 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, área de superfície específica de 170 e 190 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente.

- Davisil-630 (Alltech Associates), forma irregular, tamanho de partícula 13 μm , tamanho de poro 8,7 nm, volume de poro 0,75 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, área de superfície específica de 350 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, lote nº 9073.
- Kromasil, forma esférica, tamanho de partícula 5 μm , tamanho de poro 11,1 nm, volume de poro 0,88 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, área de superfície específica de 320 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. No estudo da auto-imobilização utilizou-se esta sílica obtida da Akzo Nobel, lote nº AT 0153. No estudo da modificação da superfície, utilizou-se esta sílica obtida da Keystone Corporation, lote nº P8J02.

3.4 - Fases estacionárias líquidas

Como líquidos estacionários foram utilizados polímeros, da classe dos silicones:

- poli(metiloctilsiloxano) (PMOS), United Chemical Technologies, viscosidade 600 a 1000 centistokes a 25 °C, densidade de 0,91 g/cm^3 a 25 °C, massa molar por peso médio (M_w) de 6200, CAS nº 068440-90-4, lote nº 145-041.
- poli(dimetilsiloxano) (PDMS), United Chemical Technologies, viscosidade 100 centistokes a 25 °C, densidade de 0,97 g/cm^3 a 25 °C, massa molar por peso médio (M_w) de 6000, CAS nº 63148-62-9, lote nº 135403.

3.5 - Preparação das fases estacionárias

A preparação das fases estacionárias foi realizada utilizando o método de evaporação do solvente, o qual já foi amplamente utilizado em outros trabalhos mostrando ser um método fácil e eficiente para a deposição do polímero na sílica.^{[32][31][68]} Inicialmente a sílica foi ativada* através do aquecimento a 150 °C por 24 h. O PMOS foi dissolvido em uma certa quantidade de diclorometano, escolhido devido à sua baixa volatilidade e alto poder de solubilização do polímero.^[128] A quantidade de diclorometano utilizada na preparação foi sempre 60 mL para cada 5 g de fase

*Ativação da sílica: A sílica adsorve água muito facilmente e é extensivamente hidratada sob condições normais.^[17] Esta água adsorvida é ligada à superfície da sílica e é removida por aquecimento a 120 °C ou 150 °C sob vácuo.^[10]

estacionária (sílica + polímero). Em seguida foi feita a adição da quantidade adequada do suporte na solução de PMOS e deixou-se sob agitação lenta, por 3 horas. Após a agitação, deixou-se o material na capela à temperatura ambiente para evaporação do solvente, com o recipiente tampado com papel alumínio furado, para facilitar a eliminação do solvente.

As quantidades de PMOS em cada fase estacionária foram descritas em termos de massa específica, $\bar{m}$, ou seja, $\bar{m} = p/m$, onde : p é a massa de polímero e m é a massa de sílica.

As massas necessárias para encher os poros de cada sílica são mostradas na Tabela 3.1, considerando a densidade do PMOS igual a $0,91 \text{ g mL}^{-1}$ e os volumes de poro específicos de cada sílica.

Tabela 3.1 - Volume dos poros e massa específica necessária para encher os poros das sílicas.

Sílica	Volume dos poros mL g^{-1}	$\bar{m}_{\text{PMOS}}$ para encher os poros
		$\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$
Rainin	0,54	0,491
Davisil	0,75	0,682
Kromasil	0,88	0,801

Para facilitar a compreensão do quanto significa a massa específica, em termos de porcentagem do polímero na fase estacionária (equação 3.1 e equação 3.2), a conversão destes parâmetros está descrita na Tabela 3.2:

$$\% = 100 \frac{\bar{m}_{\text{PMOS}}}{1 + \bar{m}_{\text{PMOS}}} \quad (3.1)$$

Isolando a $\bar{m}_{\text{PMOS}}$ da equação, temos:

$$\bar{m}_{\text{PMOS}} = \frac{\%}{100 - \%} \quad (3.2)$$

Tabela 3.2 – Conversão da massa específica em porcentagem do PMOS contido na fase estacionária.

% de PMOS	$\bar{m}_{\text{PMOS}}$
5	0,053
10	0,111
15	0,176
20	0,250
25	0,333
30	0,429
35	0,554
40	0,667
45	0,818
50	1,000
60	1,500
70	2,333
80	4,000
90	9,000
100	∞

3.6 - Colunas cromatográficas

As colunas devem ser construídas com materiais que resistem às pressões usadas em CLAE e devem ser quimicamente resistentes às fases móveis. A maioria das colunas são construídas de aço inox 316 devido à sua rigidez e força mecânica.

O comprimento da coluna afeta tanto a eficiência quanto a velocidade de separação. Colunas maiores resultam em tempos de análises mais longos, em contrapartida, a eficiência tende a aumentar. Em geral, colunas curtas são utilizadas para separações mais simples. ^[103]

O diâmetro interno de uma coluna afeta a capacidade de amostra, a vazão e o alargamento da banda cromatográfica. Quanto maior o diâmetro interno, maior a capacidade de amostragem e maior é a vazão a ser utilizada. Entretanto, o alargamento da banda aumenta com o diâmetro interno e a sensibilidade de massa diminui. ^[103]

Como este trabalho teve caráter exploratório e houve a necessidade do preparo de muitas fases estacionárias, muito material foi despendido, e por isso adotou-se colunas com um

comprimento menor do que o usual (normalmente 100 a 250 mm), que permitisse a avaliação das fases preparadas sem afetar a separação da mistura teste. Além disto, as colunas recheadas foram avaliadas com misturas de padrões, que produzem separações simples, dispensando a necessidade de colunas muito grandes.

As colunas utilizadas tinham 60 mm de comprimento e 3,9 mm de diâmetro interno e foram confeccionadas na Unicamp, a partir de tubos de aço inox. Para isso, foi necessária uma etapa de polimento destes tubos, já que eles são adquiridos com uma superfície interna muito irregular. [129]

Para este trabalho foram confeccionadas 8 colunas cromatográficas, que foram polidas, recheadas com as fases estacionárias, avaliadas cromatograficamente e, após os devidos testes, foram esvaziadas para posterior utilização com outras fases estacionárias.

3.6.1 - Polimento das colunas

Tubos de aço inox 316, sem costura, foram polidos internamente, através do uso de uma furadeira fixada com um fio de aço, de diâmetro menor que o tubo e, envolto com lã de aço e pasta de polimento com partículas abrasivas. Após o polimento, estes tubos foram lavados com ácido nítrico 50 %, água, etanol e acetona. Este processo foi feito até se obter visualmente uma superfície interna altamente polida e livre de imperfeições. A partir destes tubos, as colunas cromatográficas e seus acessórios (Figura 3.1) foram confeccionados na oficina mecânica da UNICAMP. Após a confecção das colunas, estas sofreram o mesmo procedimento de limpeza descrito acima para retirada da graxa proveniente do trabalho mecânico.

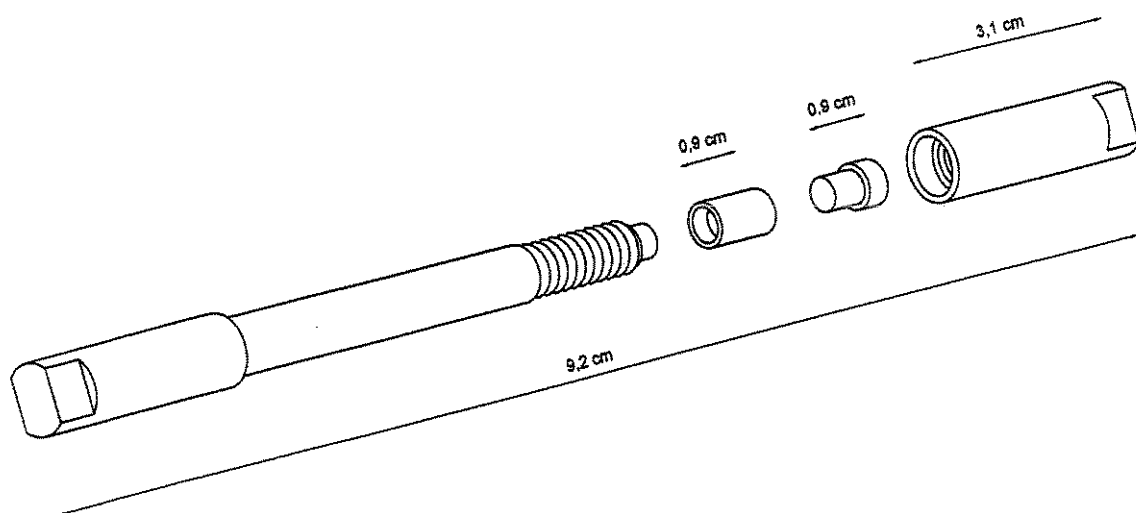


Figura 3.1 – Coluna cromatográfica e conexões utilizadas.

3.7 - Enchimento das colunas cromatográficas

Nos anos 80 o enchimento de colunas foi descrito como uma arte, já que as reprodutibilidades dos métodos alcançadas, na época, eram pobres. Muitos progressos aconteceram nesta área, principalmente para as colunas comerciais, aumentando o nível de reprodutibilidade das colunas. Infelizmente, como comentado por Shalliker *et al.*^[130], o progresso alcançado pelos fabricantes nesta área, permanece em segredo.

Mas sabe-se que alguns fatores são cruciais para obtenção de colunas com bom desempenho cromatográfico como, por exemplo, viscosidade e propriedades dispersivas dos solventes de enchimento e suspensões das fases estacionárias, densidade do solvente de suspensão, polimento das paredes internas dos tubos, pressão de enchimento, entre outros.^{[68][129][131][132]}

3.7.1 - Preparação da suspensão de fase estacionária para o enchimento nas colunas cromatográficas

A suspensão da fase estacionária é preparada com um solvente adequado denominado de solvente de suspensão, o qual possui duas funções: impedir a aglomeração de partículas da fase estacionária e impedir a sedimentação das partículas. Desta forma, o solvente precisa ser criteriosamente escolhido.

Neste trabalho foi utilizado o clorofórmio como solvente de suspensão, baseado em resultados prévios como uma tentativa de substituição ao tetracloreto de carbono, um solvente bastante utilizado nos trabalhos anteriores do LABCROM, mas que possui elevada toxidez.^{[32] [133]}

As suspensões das fases estacionárias utilizadas para fazer o enchimento das colunas foram preparadas num tubo de ensaio com tampa, utilizando uma concentração de 10 % m/v em clorofórmio. As suspensões ficaram em agitação, num agitador roto-torque, por períodos que variaram de 16 a 24 h.

3.7.2 - Procedimento de recheio das colunas com a fase estacionária

As colunas foram recheadas usando-se o sistema mostrado na Figura 3.2.

Para cada fase estacionária avaliada cromatograficamente, eram recheadas duas colunas, no mesmo dia, para obtenção de duplicatas, entretanto, os cromatogramas apresentados referem-se a uma coluna.

O procedimento de enchimento de colunas, descrito a seguir, foi desenvolvido e aperfeiçoado no LABCROM, ao longo dos anos 80 e 90, após muitas tentativas de erros e acertos.

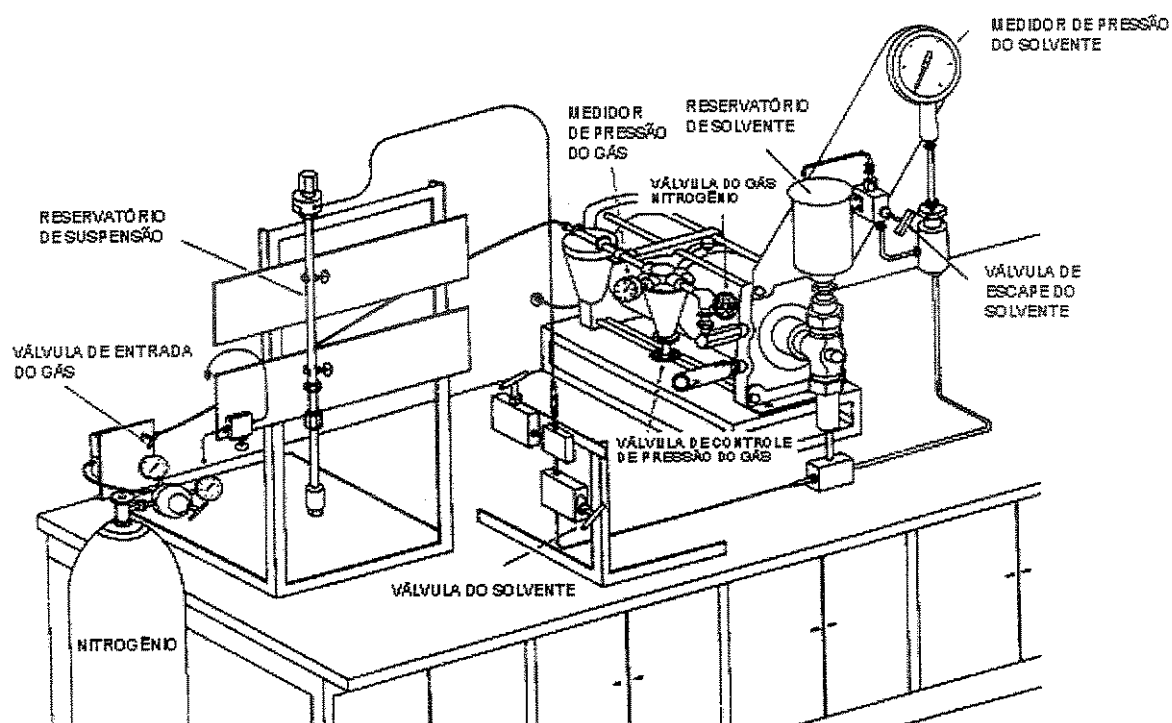


Figura 3.2 – Esquema do sistema de enchimento de colunas.

Inicialmente era feito um enxágüe com clorofórmio no reservatório da suspensão para eliminar possíveis resíduos do enchimento anterior e deixar a superfície interna deste sistema condicionada para receber a suspensão da fase estacionária. A seguir, a coluna vazia, com filtro e demais acessórios apenas na extremidade inferior eram unidos ao reservatório de suspensão e o sistema, pressurizado a 5000 p.s.i. (34,5 MPa). A pressurização era feita através de uma bomba pneumática, cujo gás utilizado para esta função era o nitrogênio. A suspensão da fase estacionária era transferida para o reservatório, completando-se o volume com clorofórmio, o solvente da suspensão. O reservatório era fechado e a válvula controladora do solvente propulsor (solvente de

enchimento), o metanol, era aberta, deixando-se passar pela coluna 80 mL de solvente, sendo que primeiramente passava o clorofórmio com o volume referente ao reservatório e o restante era o metanol, coletados numa proveta. Nesta etapa, a fase estacionária ficava retida dentro da coluna através do filtro situado na extremidade inferior. Após esta etapa a válvula do metanol era fechada e deixava-se assim até que o metanol parasse de gotejar na saída da coluna. Isto levava, em média, 10 segundos. Quando isto acontecia, eram realizados mais 3 pulsos de 20 segundos cada, deixando aberta a válvula do metanol, intercalados com 10 segundos de válvula fechada. Os pulsos eram feitos para obter um melhor assentamento da fase estacionária no leito da coluna e os períodos de tempo eram cronometrados a fim de ter a melhor reprodutibilidade possível no procedimento de enchimento das colunas. Ao fim do enchimento, deixava-se a coluna conectada desta forma no reservatório por aproximadamente 15 minutos a fim de equilibrar a pressão dentro da coluna. A coluna era desconectada, e os acessórios adaptados à outra extremidade.

Após os devidos testes nas colunas, as colunas eram esvaziadas neste mesmo sistema. A coluna era acoplada no reservatório de suspensão, sem nenhum acessório em sua extremidade inferior para permitir o deslocamento da fase contida na coluna. O reservatório da suspensão era completado com um solvente como o metanol ou etanol, a seguir, fechado e a válvula controladora do solvente propulsor, o metanol, era aberta, deixando-a deste modo até a completa retirada da fase contida na coluna. Após esta etapa a válvula do metanol era fechada e a coluna era retirada e lavada. Os acessórios também eram lavados e os filtros colocados no ultra-som com metanol por aproximadamente 10 minutos para permitir desobstrução dos seus poros.

3.7.3 - Condicionamento pós-enchimento das colunas cromatográficas

O condicionamento das colunas após o enchimento é uma etapa necessária para eliminar todos os vestígios de solventes usados no enchimento, para que se obtenha equilíbrio entre a fase estacionária e a fase móvel e reprodutibilidade nos tempos de retenção dos compostos eluídos. O condicionamento da coluna após o enchimento foi feito sem acoplá-la ao detector para evitar que partículas provenientes da coluna pudessem obstruir a tubulação de entrada ou saída do detector ou, principalmente, a cela de detecção.

No condicionamento das colunas foram utilizadas as fases móveis com vazão de 0,2 ou 0,3 mL min⁻¹, durante 2 ou 3 h.

3.8 - Avaliação cromatográfica das fases estacionárias

A avaliação cromatográfica das fases estacionárias foi feita através do cálculo dos parâmetros cromatográficos dos compostos eluídos de uma mistura teste sintética.

Os cálculos dos parâmetros cromatográficos foram obtidos através do software Report Write Plus inserido no software de tratamento de dados Chrom Perfect. Foram feitos cálculos de N/m (número de pratos por metro de coluna), As_{10} (assimetria a 10%), R_s (resolução) e k (fator de retenção) de todos os componentes da mistura teste. As avaliações de cada coluna foram feitas em duplicata e, quando o resultado apresentou-se muito diferente, uma terceira avaliação foi realizada para confirmação dos resultados.

Todas as análises foram realizadas utilizando o detector UV/Visível no comprimento de onda de 254 nm. Os solventes utilizados no sistema de CLAE foram filtrados em uma membrana de 0,45 μm e desgaseificados no ultra-som por aproximadamente 10 minutos antes de serem colocados no reservatório do cromatógrafo.

O volume de amostra injetada foi sempre de 5 μL .

3.8.1 - Misturas testes

Os compostos testes devem ser selecionados para demonstrar as diferenças em propriedades cromatográficas e métodos de preparação das fases estacionárias. Para esta proposta, numerosos testes têm sido desenvolvidos e discutidos na literatura para compreender as propriedades cromatográficas das fases estacionárias e fornecer as informações mais completas possíveis a respeito das características de uma coluna. ^{[102][104][106][107][114][134][135]}

Neste trabalho foram utilizadas duas misturas testes para avaliação das fases estacionárias:

- mistura I: uracil, acetona, benzonitrila, benzeno, tolueno e naftaleno.
- mistura II: uracil, fenol, N,N-dimetilanilina, naftaleno e acenafteno.

A escolha da mistura I foi baseada em trabalhos anteriores do LABCROM. ^{[32][68][128][136][135][137]} Esta mistura tem por objetivo avaliar o comportamento da coluna com compostos neutros de polaridades diferentes: polares (acetona e benzonitrila) e apolares (benzeno, tolueno e naftaleno).

A segunda mistura foi recentemente avaliada no LABCROM^[138], baseada na combinação de algumas misturas testes propostas na literatura, a fim de conter compostos de caráter ácido (fenol), básico (N,N-dimetilanilina), neutros e hidrofóbicos (naftaleno e acenafteno) em uma única mistura. O fenol é um ácido fraco e sua presença em uma mistura mostra interações polares ou capacidade de ligação com hidrogênio. A N,N-dimetilanilina é um composto básico usado para traçar propriedades silanofílicas e o naftaleno e o acenafteno foram utilizados para mostrar as propriedades hidrofóbicas. A literatura utiliza muitos compostos desta natureza com o mesmo objetivo, como por exemplo o tolueno e o etilbenzeno^[102], o antraceno e o benzeno^[139], o amilbenzeno e o butilbenzeno^[105] ou o hexilbenzeno^[139]. Em nossa mistura foi escolhido o naftaleno, pois foi o composto de referência para medição da eficiência por muito tempo no LABCROM. O acenafteno foi selecionado porque é o composto mais comumente encontrado atualmente na avaliação das colunas comerciais.

O uracil foi adicionado nas misturas testes para se obter o valor do t_M , tempo necessário para a passagem da fase móvel através da coluna, valor útil nos cálculos do parâmetro cromatográfico fator de retenção (k). Quando o uracil não tinha resolução suficiente do primeiro composto da mistura, era injetado separadamente para obter o valor do t_M . As misturas foram dissolvidas em metanol:água 50:50 (v/v) e quando não estivessem sendo usadas, foram armazenadas na geladeira.

3.9 - Avaliação das fases estacionárias com testes físicos

3.9.1 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido

Os espectros de RMN de ^{29}Si com CP/MAS (polarização cruzada segundo rotação em ângulo mágico) foram obtidos em um espectrômetro Bruker ASX 300, usando um rotor de zircônia de 7 mm de diâmetro interno, em uma velocidade de rotação de 3500 Hz, contendo amostras de 200–250 mg. Os espectros foram obtidos com um tempo de contato de polarização cruzada de 5 ms e o tempo de intervalo de pulso de 1.5 s. Foram acumulados 1500 FIDs (*Free Induction Decay*), ou decaimento livre induzido) com tempo de aquisição de 30 ms em número de pontos de 1 kb, que foram preenchidos com zero até 8 kb, antes da transformação de Fourier. O alargamento da banda

usada foi 30 Hz e a largura espectral para todos os espectros foi aproximadamente 25 kHz. A deconvolução dos picos foi realizada utilizando o procedimento padrão Bruker. Estes espectros foram obtidos pelo Dr. Stefan Bachmann, na Universidade de Tübingen, Alemanha.

3.9.2 - Análise Termogravimétrica

Os termogramas foram obtidos utilizando 10 mg de amostra e velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no intervalo de 25 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Algumas análises foram realizadas sob nitrogênio ou argônio (atmosfera inerte) e outras sob ar (atmosfera oxidante). As impressões dos termogramas foram obtidas em % de perda de massa e a curva derivada em tempo.

3.9.3 - Espectroscopia no Infra-Vermelho

Os espectros de IV foram obtidos na região de 4000 a 450 cm^{-1} utilizando a técnica de refletância difusa.

3.10 - Avaliação das fases estacionárias com testes químicos

3.10.1 - Análise elementar

As análises foram obtidas utilizando 1 mg de amostra (fase estacionária) adicionada a 1 mg de mistura oxidante. Esta mistura oxidante era composta de Pb_2O_4 e NaF na proporção 1:1. As análises foram feitas em duplicata e quando os resultados era diferentes em 0,4 % de carbono entre si, uma terceira amostra era analisada para confirmação dos resultados. O resultado final era obtido da média de todas as análises.

3.10.2 - Extração com solventes em fluxo contínuo

Para as extrações do polímero foram utilizados tubos de aço inox, dentro de um forno de coluna ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$), acoplado a uma bomba cromatográfica. O solvente de extração (hexano) foi bombeado através do material contido no tubo e o eluato foi coletado num béquer (Figura 3.3).

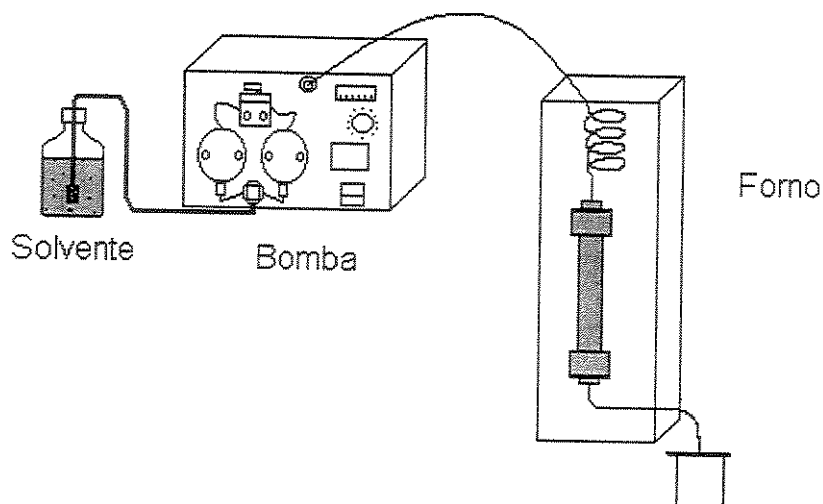


Figura 3.3 – Sistema de extração do polímero das fases estacionárias.

Após uma investigação das melhores condições de extração, que será descrita mais detalhadamente no Capítulo V, adotou-se que a ideal seria: para cada 1 g de fase dentro do tubo seriam necessários 36 mL de solvente de extração, bombeado através do material contido no tubo. Os parâmetros de vazão e tempo de extração seriam adaptados conforme a quantidade de material dentro do tubo.

Após a evaporação do hexano, a quantidade de PMOS extraída foi pesada e calculada. Inicialmente, calculou-se a % de PMOS contido na fase estacionária, através da expressão:

$$\% \text{ PMOS} = \frac{g_{\text{PMOS}} \times 100}{g(\text{PMOS} + \text{sílica})} \quad (3.3)$$

onde g_{PMOS} corresponde à massa de PMOS adicionada no preparo da fase estacionária e $g(\text{PMOS} + \text{sílica})$ corresponde à soma das massas de PMOS e sílica adicionados no preparo da fase estacionária.

A seguir, calculou-se a massa de PMOS realmente contida na amostra e então, a % extraída pôde ser calculada:

$$g_{\text{PMOSinicial}} = \frac{\% \text{ PMOS} \times g_{\text{amostra}}}{100} \quad (3.4)$$

$$\% \text{ extraída} = \frac{g_{\text{PMOSextraído}}}{g_{\text{PMOSinicial}}} \times 100 \quad (3.5)$$

onde $g_{\text{PMOSinicial}}$ corresponde à massa de PMOS contido inicialmente no tubo de extração e $g_{\text{PMOSextraído}}$ corresponde ao polímero recolhido no béquer durante a extração.

Além disso, porções do material contidas no tubo foram enviadas para análise elementar. Antes dos materiais serem enviados, o solvente residual foi evaporado e os materiais foram secos em estufa por 2 h a 45 °C. A partir dos resultados destas análises foram calculadas as quantidades adsorvidas e/ou extraídas.

Para o cálculo da quantidade extraída, utilizou-se as seguintes equações, sabendo-se que 62 % da massa de PMOS é referente à carbono* e à massa específica, $\bar{m}$ = massa de polímero/massa de sílica.

$$\bar{m}_{\text{PMOS}} = \frac{\%C}{62 - \%C} \quad (3.6)$$

$$\% \text{ PMOS}_{\text{retido}} = \frac{\bar{m}_{\text{PMOSretido}}}{\bar{m}_{\text{PMOSinicial}}} \times 100 \quad (3.7)$$

Os valores de $\bar{m}_{\text{PMOSretido}}$ e $\bar{m}_{\text{PMOSinicial}}$ foram obtidos da equação 3.4 para o material residual da extração e para o material não extraído, respectivamente.

E, finalmente, a % extraída foi então calculada:

$$\% \text{ PMOS}_{\text{extraída}} = 100 - \% \text{ PMOS}_{\text{retido}} \quad (3.8)$$

*Quando outro polissiloxano estiver sendo usado, deve-se alterar este valor considerando sua massa referente a carbono. Por exemplo, para o PDMS deve-se considerar 32 % e para o PMODS, 73 %.

3.11 - Espessura da camada de polímero na sílica

Para fazer o cálculo da espessura da camada de polímero na superfície da sílica, assume-se que os poros da sílica possuem um diâmetro constante e que o polímero está depositado como uma camada de espessura constante, τ .

Se for feita uma aproximação tal, que os poros possam ser considerados cilíndricos, pode-se fazer uma ilustração (Figura 3.4) e considerar a seguinte situação:

A fração F de uma camada de polímero nos poros da sílica pode ser considerada como o volume do polímero contido no tubo. Então:

$$F = \frac{\text{volume do polímero}}{\text{volume do tubo}} \quad (3.9)$$

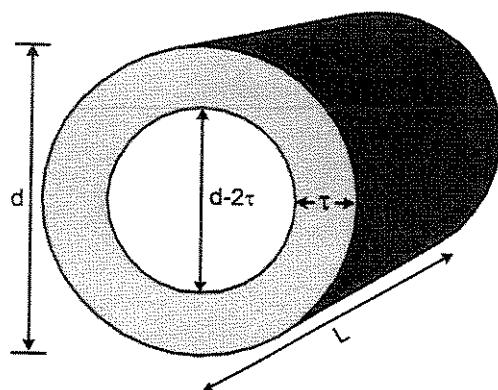


Figura 3.4 – Vista superior de um poro de sílica cromatográfica.

Considerando um cilindro, o volume do polímero contido dentro do poro pode ser obtido da seguinte equação:

$$\text{Volume do polímero} = \text{volume do tubo} - \text{volume vazio} \quad (3.10)$$

O volume de um tubo pode ser obtido pela equação 3.11:

$$\text{Volume do tubo} = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 L \quad (3.11)$$

E o volume do tubo vazio:

$$\text{Volume vazio} = \pi \left(\frac{d - 2\tau}{2} \right)^2 L \quad (3.12)$$

Substituindo as equações 3.11 e 3.12 na equação 3.10, temos o seguinte:

$$\text{Volume do polímero} = \pi L \left[\left(\frac{d}{2} \right)^2 - \left(\frac{d - 2\tau}{2} \right)^2 \right] \quad (3.13)$$

Com o volume do polímero contido dentro do poro é possível calcular a fração F da camada de polímero, definido na equação 3.9:

$$F = \frac{\pi L \left[\left(\frac{d}{2} \right)^2 - \left(\frac{d - 2\tau}{2} \right)^2 \right]}{\pi L \left[\left(\frac{d}{2} \right)^2 \right]} \quad (3.14)$$

$$F = \frac{\left(\frac{d}{2} \right)^2 - \left(\frac{d - 2\tau}{2} \right)^2}{\left(\frac{d}{2} \right)^2} \quad (3.15)$$

$$F = \frac{d^2 - (d - 2\tau)^2}{d^2} \quad (3.16)$$

Isolando o τ da equação 3.16, é possível, então, obter o valor da espessura de camada do polímero nos poros da sílica:

$$Fd^2 = d^2 - (d - 2\tau)^2 \quad (3.17)$$

$$d - 2\tau = \sqrt{d^2 - Fd^2} \quad (3.18)$$

$$d - 2\tau = \sqrt{d^2 - Fd^2} \quad (3.19)$$

$$\tau = -\left(\frac{\sqrt{d^2 - Fd^2} - d}{2}\right) \quad (3.20)$$

A fração F pode ser obtida dos seguintes parâmetros:

$$F = \frac{\bar{m}_{\text{PMOSretido}}}{\bar{m}_{\text{PMOSporos cheios}}} \quad (3.21)$$

A $\bar{m}_{\text{PMOSretido}}$ é obtida da equação (3.6) e a $\bar{m}_{\text{PMOSporos cheios}}$ obtem-se do volume de poro específico, v_p da sílica e, a densidade, ρ , do polímero.

$$\bar{m}_{\text{PMOSporos cheios}} = v_{p_{\text{sílica}}} (\text{mL/g}) \times \rho_{\text{polímero}} (\text{g/mL}) \quad (3.22)$$

2 - Procedimentos Experimentais

2.1 - Método espectrofotométrico

Para verificar a cinética de adsorção do polímero em suspensão, foi realizado um estudo espectrofotométrico onde 5 mL da solução do polímero em hexano foi adicionado à sílica Rainin 10 μm (0,12 g) em um tubo de ensaio com tampa. A quantidade de polímero (0,042 g) foi adequada a fim de se ter uma fase com $\bar{m}_{\text{PMOS}} = 0,35 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$ que corresponde a 70 % da massa de PMOS necessária para encher totalmente os poros da sílica Rainin. Variou-se o tempo de contato da solução polímero e sílica por 30 min, 1 hora, 2 horas e 1 dia, sob agitação num sistema Roto-Torque. Após decorrido este tempo de contato, centrifugou-se até decantação da sílica, retirou-se o sobrenadante e realizou-se a análise espectrofotométrica no comprimento de onda de 206 nm (maior absorção do PMOS). Uma solução de PMOS em hexano, de mesma concentração, também foi analisada no espectrofotômetro para obter o valor da absorvância da solução inicial de PMOS, que ficou em contato com a sílica.

2.2 - Método da pesagem

Um outro experimento simples foi feito deixando em contato 0,6 g de sílica Rainin 10 μm com 10 mL de solução de 0,21 g de PMOS em hexano, por um período de 2 h. A seguir, filtrou-se com filtro Millipore de 0,45 μm e o filtrado recolhido foi evaporado até secar em frasco pré-pesado. A quantidade residual de PMOS foi pesada e a porcentagem de PMOS que permaneceu em solução calculada.

3 - Resultados e Discussão

3.1 - Método espectrofotométrico

Os resultados da leitura de absorvância do sobrenadante (solução de PMOS), após contato com a sílica, estão descritos na Tabela 4.1:

Capítulo IV

4. Adsorção de PMOS sobre sílica em suspensão

4.1 - Introdução

A preparação das fases estacionárias sorvidas é um processo bastante simples. Como descrito no capítulo anterior, o suporte é adicionado numa solução do polímero e esta suspensão é agitada por um tempo e, em seguida, o solvente é eliminado através da evaporação. Após esta etapa, a fase está pronta para ser utilizada.

Este procedimento de preparação induz a acreditar que o processo de adsorção do polímero na sílica ocorre nesta etapa. Na verdade, esta suposição foi concebida a partir da tese de mestrado de Anazawa ^[128], que observou que uma parte do polímero adicionado na sílica cromatográfica ficava irreversivelmente adsorvida mesmo após exaustiva extração com solventes fortes. Inicialmente, isto foi uma grande surpresa, pois o mesmo não acontecia na preparação de fases estacionárias utilizadas em Cromatografia Gasosa de colunas recheadas com suportes do tipo terra diatomácea (Chromosorb). ^[141]

Quando o processo de adsorção irreversível foi confirmado, não foi difícil acreditar que este fenômeno ocorresse durante a preparação da fase estacionária. Como o principal objetivo deste trabalho foi investigar este processo de adsorção, acreditamos que a quantidade adsorvida durante a preparação da fase deveria ser explorada. Como o procedimento de preparação envolvia 3 horas de agitação, a variável escolhida foi o tempo de agitação, ou seja, verificar o quanto de polímero é adsorvido em cada período da agitação.

Tabela 4.1 - Variação da absorvância do PMOS em solução, com relação à solução de PMOS inicial, após contato com a sílica Rainin 10 μm .

Ensaio	Tempo de agitação	Absorvância da solução inicial	Absorvância do sobrenadante	% PMOS adsorvido	% PMOS não adsorvido
I	30 min	1,451	1,236	14,8	85,2 %
	1 h		1,326	8,6	91,4 %
	2 h		1,358	6,4	93,6 %
II	30 min	1,445	1,220	15,6	84,4 %
	1 h		1,291	10,7	89,3 %
	2 h		1,342	7,2	92,8 %
III	1 dia	1,213	1,171	3,5	96,5 %

Pelos valores obtidos, pode-se perceber que no início, após 30 minutos de agitação, a adsorção de PMOS na sílica em solução é maior que após 2 h de agitação. Isto mostra que existe uma competição pela superfície da sílica, do polímero com o solvente, sendo que, no início, o polímero consegue atingir a superfície mais rapidamente que o solvente. Conforme o tempo de agitação vai aumentando, o solvente consegue deslocar o polímero da superfície da sílica, diminuindo a quantidade de PMOS adsorvido.

4.3.2 - Método da pesagem

Outro método utilizado foi utilizando a pesagem do polímero não adsorvido. Os resultados obtidos por este método podem ser vistos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – PMOS adsorvido e não adsorvido na sílica Rainin 10 μm em suspensão.

Ensaio	Tempo de agitação	% PMOS adsorvido	% PMOS não adsorvido
IV	2 h	5,5	94,5
V	2 h	4,2	95,8

Os resultados encontrados neste método foram concordantes com os encontrados pelo método anterior. Baseados nestes resultados, assumiu-se que a adsorção do polímero nos poros da

sílica durante a etapa de preparação da fase estacionária é muito pequena, ou seja, o solvente consegue deslocar o polímero mais facilmente que o inverso. Ou ainda, pode-se dizer que as forças entre o polímero e a sílica são mais fracas que as forças entre as moléculas do solvente e a sílica.

Capítulo V

5. Adsorção / auto-imobilização de PMOS sobre a sílica

5.1 - Introdução

Antes de expor os métodos utilizados e os resultados obtidos neste capítulo, acredito ser importante colocar como surgiu a idéia do conceito de auto-imobilização, já que não foi concebida da maneira tradicional de desenvolvimento de uma pesquisa experimental, na qual primeiro elaborase o projeto, depois realizam-se as tentativas experimentais e, por fim, obtem-se ou não os objetivos iniciais através dos resultados alcançados. Diferentemente, a idéia de auto-imobilização surgiu da interpretação de resultados “incoerentes” que ocorreram durante o desenvolvimento experimental de um sub-projeto tendo como objetivo inicial a confirmação de resultados obtidos anteriormente no laboratório.

Este sub-projeto seria o desenvolvimento de uma metodologia de extração rápida, menos trabalhosa e tão eficiente quanto a extração por Soxhlet, até então utilizada no grupo de pesquisa para a quantificação da fase líquida retida no suporte cromatográfico.^{[68][128][141]} Dois alunos de iniciação científica, Franchon e Granja, já haviam iniciado este projeto, com resultados animadores, mas ainda não conclusivos. A minha contribuição neste projeto seria a confirmação de alguns resultados da quantidade de polímero extraída da sílica recoberta, obtidos pelos métodos deles e também aqueles obtidos pela extração por Soxhlet por Anazawa em sua dissertação de mestrado.^[128] Para facilitar as comparações, foi utilizada a mesma fase estacionária preparada por Granja, já que havia uma porção razoável daquele material, suficiente para a realização dos experimentos.

No decorrer dos experimentos foi observada reprodutibilidade nos resultados para as diferentes formas de extração examinadas, mas em relação aos resultados anteriores obtidos por

Granja, para esta fase estacionária, havia uma diferença considerável. A partir daí surgiram algumas hipóteses, tais como, as metodologias desenvolvidas nestes últimos experimentos são confiáveis ou existem erros operacionais envolvidos nestes últimos resultados? A fase estacionária preparada há 15 meses não está degradada ou alterada?

Os resultados mostravam que a quantidade de polímero retido era maior em relação aos resultados obtidos na extração realizada na época do preparo da fase estacionária. Assim, o que parecia era que mais polímero estava firmemente adsorvido nos poros da sílica.

Outros testes foram feitos com outros lotes de fases estacionárias e a observação foi a mesma: maior quantidade de polímero retido na sílica em relação aos resultados obtidos anteriormente. A partir daí, sugeriu-se que uma alteração na configuração das moléculas de polímero dentro do sistema de poros estava ocorrendo.

Desta forma, alguns experimentos foram elaborados para investigar melhor este fenômeno, denominado de auto-imobilização e, serão relatados a seguir.

5.2 - Procedimentos experimentais

5.2.1 - Otimização do sistema de extração do polímero no suporte cromatográfico

Um lote de sílica Davisil com PMOS, preparado tendo $\overline{m}_{\text{PMOS}} = 0,399 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, utilizando o método de evaporação do solvente^{[128][141]} descrito no Capítulo III, item 3.5, já estava disponível no laboratório. Esta fase estacionária foi preparada pela Letícia M. M. Granja e disponível em quantidade suficiente para desenvolver esta etapa, portanto a extração ocorreu num período de 15 meses após o preparo da fase estacionária.

Extrações de porções deste lote foram feitas de diversas maneiras com tubos de ensaio e tubos de extração. O procedimento com tubos de ensaio consistiu na adição de 10 mL de solvente orgânico nos tubos contendo a fase estacionária e, a seguir, este material foi agitado num Roto-Torque. Centrifugou-se e recolheu-se o sobrenadante para posterior evaporação do solvente em frasco pré-pesado e pesagem da quantidade de PMOS extraído. Foram investigados os solventes

hexano e diclorometano, o tempo de agitação e o número de extrações necessário para quantificar o PMOS que fica adsorvido na sílica.

Para investigar o efeito da temperatura durante as extrações, foi utilizado um tubo de extração (80 mm x 6 mm), contendo aproximadamente 1 g de material, dentro de um forno de coluna acoplado a uma bomba cromatográfica. O solvente foi bombeado a uma temperatura de 50 °C e uma vazão de 0,2 mL min⁻¹ por períodos de 1 e 3 horas. O eluato foi coletado num béquer e, após a evaporação do solvente, a quantidade de PMOS extraída foi pesada para calcular a massa do polímero extraída.

Os cálculos estão demonstrados no Capítulo III, item 3.10.2.

5.2.2 - Estudos cinéticos do processo de sorção/adsorção do polímero nos poros

A fim de monitorar a quantidade de polímero (PMOS) que é extraída da sílica após a evaporação do solvente, ao decorrer de vários dias, foram preparados lotes de fases estacionárias que foram, a seguir, extraídos.

A primeira extração foi feita imediatamente após a completa evaporação do solvente. Outras extrações foram feitas diariamente durante 5 dias, semanalmente durante 1 mês, e após alguns meses. Foi utilizado o sistema de extração em fluxo contínuo com temperatura, descrito no item anterior. Após a evaporação do solvente, os materiais residuais contidos dentro do tubo de extração foram armazenados em tubos de vidro fechados, à temperatura ambiente. A quantidade de polímero extraída da sílica foi calculada pelo método da análise elementar de carbono do material residual da extração.

Os lotes de fases estacionárias preparadas e que foram submetidos ao estudo cinético estão descritos a seguir. Foram preparadas fases com sílicas e carregamentos diferentes:

- *Sílica Davisil 13 μ m*: massa específica de 0,339 g_{PMOS}/g_{sílica}, que corresponde à metade da massa de PMOS necessária para encher os poros da sílica. Para avaliar as possíveis interações entre o suporte e o PMOS, as fases estacionárias foram analisadas pela espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear com Polarização Cruzada segundo rotação em Ângulo Mágico (RMN com CP-MAS). Os espectros de RMN foram obtidos em

períodos de tempo específicos, após a preparação da fase e evaporação do solvente, para as porções extraídas e não extraídas.

- *Sílica Rainin 10 μ m*: Dois lotes foram preparados, sendo que diferenciaram no ambiente de evaporação do solvente: um deles foi sob ar (massa específica de 0,345 g_{PMOS}/g_{sílica}) e o outro sob atmosfera de N₂ (massa específica de 0,354 g_{PMOS}/g_{sílica}). Estes valores de massa específica correspondem a 70 % da massa de PMOS necessária para encher os poros da sílica.
- *Sílica Kromasil 5 μ m*: massa específica de 0,975 g_{PMOS}/g_{sílica}, que corresponde a um excesso de PMOS para encher os poros da sílica.

5.2.3 - Estudos cromatográficos do fator tempo no processo de sorção/adsorção do polímero nos poros

Com o objetivo de verificar cromatograficamente o comportamento das fases estacionárias de acordo com o tempo decorrido após a preparação, foram recheadas colunas cromatográficas com a fase estacionária logo após o preparo e ao decorrer de vários dias. Preparou-se ou utilizou-se os seguintes lotes de fases estacionárias para este estudo:

- *Sílica Davisil 13 μ m*: dois lotes, sendo um de massa específica 0,639 g_{PMOS}/g_{sílica} e outro de 0,932 g_{PMOS}/g_{sílica}. O primeiro lote corresponde à massa de PMOS necessária para encher os poros da sílica e o segundo lote corresponde a um excesso de PMOS. As colunas foram recheadas com os materiais não extraídos e a avaliação cromatográfica foi feita com a fase móvel MeOH:H₂O 50:50 (v/v), vazão 0,2 mL min⁻¹ e com a mistura I (uracil, acetona, benzonitrila, benzeno, tolueno e naftaleno).
- *Sílica Kromasil 5 μ m*: massa específica de 0,975 g_{PMOS}/g_{sílica}, que corresponde a um excesso de PMOS para encher os poros da sílica. Foi utilizado o mesmo lote preparado para obtenção da curva cinética de adsorção. O recheio das colunas foi realizado com os materiais não extraídos e extraídos com hexano a 0,5 mL min⁻¹ por 4 h a 25 °C em um tubo de 150 mm x 10 mm. A avaliação cromatográfica foi feita com fase móvel MeOH:H₂O 70:30 (v/v) e 50:50 (v/v), vazão 0,2 mL min⁻¹, e com a mistura II (uracil, fenol, N,N-dimetilanilina, naftaleno e acenafteno).

5.2.4 - Estabilidade frente à fase móvel da fase estacionária auto-imobilizada

O estudo da estabilidade química frente a FM, das fases estacionárias desenvolvidas no LACROM foi bem explorado em um trabalho anterior.^[133] Desta forma, esta investigação não foi realizada neste trabalho. Por outro lado, os resultados obtidos por Fonseca^[133] foram concordantes com as observações feitas neste trabalho a respeito do fenômeno de auto-imobilização e, por isso, merecem ser incluídos neste capítulo.^[133]

Para verificar a estabilidade das fases, Fonseca utilizou duas colunas recheadas com fases estacionárias, preparadas a partir da sílica Davisil (lavada com HNO_3 0,1 mol L^{-1} por agitação durante 2 horas) como suporte e PMOS com carga de $\bar{m}_{\text{PMOS}} = 1,0 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$. As duas colunas foram avaliadas quanto à estabilidade após 9 dias e após 2 meses do preparo das fases estacionárias e para isso, utilizou-se fase móvel metanol:água (60:40 v/v), temperatura de 20 a 60 °C e vazão de 1,2 mL min^{-1} . A mistura teste I foi injetada na vazão de 0,3 mL min^{-1} .

5.3 - Resultados e Discussão

5.3.1 - Otimização do sistema de extração do polímero sorvido nos poros

Os resultados deste estudo de otimização do sistema de extração são mostrados na Tabela 5.1. As quantidades de polímero extraídas do material mostram que, ao utilizar o sistema de tubo de ensaio, é necessário um número maior de extrações para extrair a mesma quantidade de polímero do que utilizando o sistema de extração contínuo, onde a quantidade máxima de polímero extraível é alcançada em uma hora.

No sistema de tubos de ensaio, foram estudados o hexano e o diclorometano como solvente extrator e não foi observada uma diferença significativa na quantidade extraída. Esse resultado já era esperado, pois o PMOS é bem solúvel nos dois solventes. No sistema contínuo, foi utilizado apenas o hexano, para evitar o uso de solventes clorados na bomba cromatográfica, que diminuem o tempo de vida útil das tubulações de aço inox.

Tabela 5.1- Resultados das diversas formas de extração^a do PMOS da FE SiO₂(PMOS) preparada com a sílica Davisil com massa específica de 0,399 g_{PMOS} / g_{silica}.

Solvente	Temperatura	Horas de extração (para cada extração)	Frequência de extração	Tipo de Sistema Utilizado	% Extraída	% Imobilizada
CH ₂ Cl ₂	~25 °C	1 hora	3 extrações	Tubo Ensaio	36,6 %	63,4 %
CH ₂ Cl ₂	~25 °C	1 hora	4 extrações	Tubo Ensaio	41,0 %	59,0 %
Hexano	~25 °C	1 hora	4 extrações	Tubo Ensaio	39,0 %	61,0 %
CH ₂ Cl ₂	~25 °C	16 horas	1 extração	Tubo Ensaio	31,9 %	68,1 %
CH ₂ Cl ₂	~25 °C	16 horas 3 horas 1 hora	1 extração 1 extração 1 extração	Tubo Ensaio	38,8 %	61,2 %
Hexano	50 °C	1 hora	Contínua	Tubo de Extração	40,0 %	60,0 %
Hexano	50 °C	3 horas	Contínua	Tubo de Extração	41,4 %	59,6 %

^a extraído após 15 meses do preparo da fase estacionária

Dos processos utilizados para extrações, concluiu-se que o mais conveniente para rotina é a extração contínua acoplado à bomba a 50 °C, por ser menos demorado, fornecendo o mesmo resultado.

A fim de verificar o tempo necessário para extrair a quantidade limite de polímero no modo contínuo, foi feita extração de um novo lote de material ($\bar{m}_{\text{PMOS}} = 0,203 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{silica}}$) na vazão de $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, por um período de 4 horas, sendo o eluato coletado de hora em hora. Com um outro lote ($\bar{m}_{\text{PMOS}} = 0,299 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{silica}}$) aumentou-se a vazão da bomba para $0,3 \text{ mL min}^{-1}$, sendo extraído, também, por um período de 4 horas, e o eluato coletado de hora em hora. Os resultados mostraram que, independente da vazão utilizada, todo o polímero removível é extraído em 1 hora. Mas, para garantir uma grande eficiência no processo de extração, sem margens à dúvidas, adotou-se o período de 3 horas no sistema de rotina. Para adaptar esta condição otimizada para situações com o tubo de extração com medidas diferentes, e conseqüentemente, maior ou até menor quantidade de fase estacionária contida dentro do tubo, adotou-se que a condição ideal de extração seria: *para cada 1 g de fase estacionária dentro do tubo são necessários 36 mL de solvente de extração, que corresponde ao volume gasto para 3 horas de extração com vazão de $0,2 \text{ mL min}^{-1}$.*

5.3.2 - Estudos cinéticos do processo de sorção/adsorção do polímero nos poros utilizando análise elementar

Os resultados obtidos no estudo da quantidade extraível depois de diferentes períodos de repouso a 25 °C, das fases estacionárias, são apresentados nas Tabelas 5.2 a 5.5 para os diferentes lotes de FE.

Tabela 5.2 – PMOS extraído da FE SiO₂(PMOS) preparada com a sílica Davisil, com massa específica de 0,339 g_{PMOS}/g_{sílica}, após diferentes períodos de repouso da fase estacionária.

Período de repouso (dias)	% C após extração	$\bar{m}_{\text{PMOS retido}}$ (g _{PMOS} /g _{sílica})	% extraída de PMOS	% adsorvida de PMOS	τ (nm)
01	2,45	0,041	87,9	12,1	0,13
02	4,05	0,070	79,4	20,6	0,23
03	4,30	0,074	78,2	21,8	0,24
04	4,93	0,086	74,6	25,4	0,28
07	5,02	0,088	74,0	26,0	0,29
10	6,01	0,107	68,4	31,6	0,36
17	6,70	0,121	64,3	35,7	0,40
24	7,43	0,136	59,9	40,1	0,46
31	6,98	0,127	62,5	37,5	0,43
60	7,93	0,146	56,9	43,1	0,49
119	8,64	0,162	52,2	47,8	0,55
149	8,33	0,155	54,3	45,7	0,53

Tabela 5.3 - PMOS extraído da FE SiO₂(PMOS) preparada com evaporação do solvente sob ar, utilizando a sílica Rainin 10 μm , com massa específica de 0,345 g_{PMOS}/g_{sílica}, após diferentes períodos de repouso da fase estacionária.

Período de repouso (dias)	% C após extração	$\bar{m}_{\text{PMOS retido}}$ (g _{PMOS} /g _{sílica})	% extraída de PMOS	% adsorvida de PMOS	τ (nm)
01	3,88	0,067	80,6	19,4	0,48
02	5,53	0,098	71,6	28,4	0,71
03	6,98	0,127	63,2	36,8	0,94
04	8,17	0,152	56,0	44,0	1,15
05	8,84	0,166	51,9	48,1	1,27
07	10,21	0,197	42,9	57,1	1,54
14	11,72	0,233	32,5	67,5	1,88
21	13,07	0,267	22,6	77,4	2,23
28	13,76	0,285	17,4	82,6	2,44
60	14,22	0,297	13,9	86,1	2,57
120	15,43	0,331	2,9	97,1	3,00
150	15,55	0,335	3,0	97,0	3,06

Tabela 5.4 - PMOS extraído da FE SiO₂(PMOS) preparada com evaporação do solvente sob N₂, utilizando a sílica Rainin 10 μm , com massa específica de 0,354 g_{PMOS}/g_{sílica}, após diferentes períodos de repouso da fase estacionária.

Período de repouso (dias)	% C após extração	$\bar{m}_{\text{PMOS retido}}$ (g _{PMOS} /g _{sílica})	% extraída de PMOS	% adsorvida de PMOS	τ (nm)
01	4,52	0,078	78,0	22,0	0,56
02	7,22	0,132	62,7	37,3	0,98
03	8,53	0,159	55,1	44,9	1,21
04	9,69	0,185	47,8	52,2	1,43
05	9,98	0,192	45,8	54,2	1,49
07	1,58	0,206	41,8	58,2	1,62
14	11,97	0,239	32,5	67,5	1,94
21	12,74	0,258	27,1	72,9	2,14
28	12,83	0,261	26,3	73,7	2,17
60	13,68	0,283	20,1	79,9	2,41
120	14,42	0,303	14,4	85,6	2,65
150	14,16	0,296	16,4	83,6	2,56

Tabela 5.5 - PMOS extraído da FE SiO₂(PMOS) preparada com a sílica Kromasil, com massa específica de 0,975 g_{PMOS}/g_{sílica}, após diferentes períodos de repouso da fase estacionária.

Período de repouso (dias)	% C após extração	$\bar{m}_{\text{PMOS retido}}$ (g _{PMOS} /g _{sílica})	% extraída de PMOS	% adsorvida de PMOS	τ (nm)
01	2,39	0,040	95,9	4,1	0,14
02 ^a	5,88	0,105	89,2	10,8	0,37
03	2,70	0,045	95,4	4,6	0,16
06	4,57	0,079	91,9	8,1	0,28
08	3,98	0,068	93,1	6,9	0,24
09 ^a	5,54	0,098	89,9	10,1	0,35
16	5,34	0,094	90,4	9,6	0,34
20 ^a	5,79	0,103	89,4	10,6	0,37
31 ^a	6,12	0,109	88,8	11,2	0,39
51 ^a	8,90	0,167	82,9	17,1	0,61
59	9,89	0,189	80,6	19,4	0,70
70	10,16	0,196	79,9	20,1	0,73
105 ^a	12,99	0,265	72,8	27,2	1,01
184 ^a	15,86	0,344	64,7	35,3	1,36

^a Nestes dias utilizou-se um tubo maior (150 mm x 10 mm) no processo de extração do polímero para obter maior quantidade de fase estacionária e possibilitar o enchimento de colunas para posterior avaliação cromatográfica.

Os resultados mostram que a retenção do PMOS nos poros aumenta com o tempo de repouso das fases, sugerindo que o polímero pode modificar a sua distribuição na superfície, mesmo sem nenhum tratamento específico. Depois de um mês estocado à temperatura ambiente, foi extraído, em média, 8 % menos de polímero em relação ao extraído logo após a evaporação para a sílica Kromasil, 30 % menos para a sílica Davisil e 80 % menos para a sílica Rainin.

A Figura 5.1 mostra o perfil da cinética de adsorção do PMOS na sílica de todos os lotes de fases estacionárias. No caso da sílica Davisil, apenas 50 % do polímero adicionado durante a preparação é adsorvido pelos poros após 5 meses de repouso. Já a sílica Rainin mostra um comportamento diferente adsorvendo quase todo o polímero adicionado. Isto aponta a grande atração da superfície desta sílica pelo PMOS. Nota-se também que as quantidades adsorvidas são similares, independente da atmosfera de evaporação.

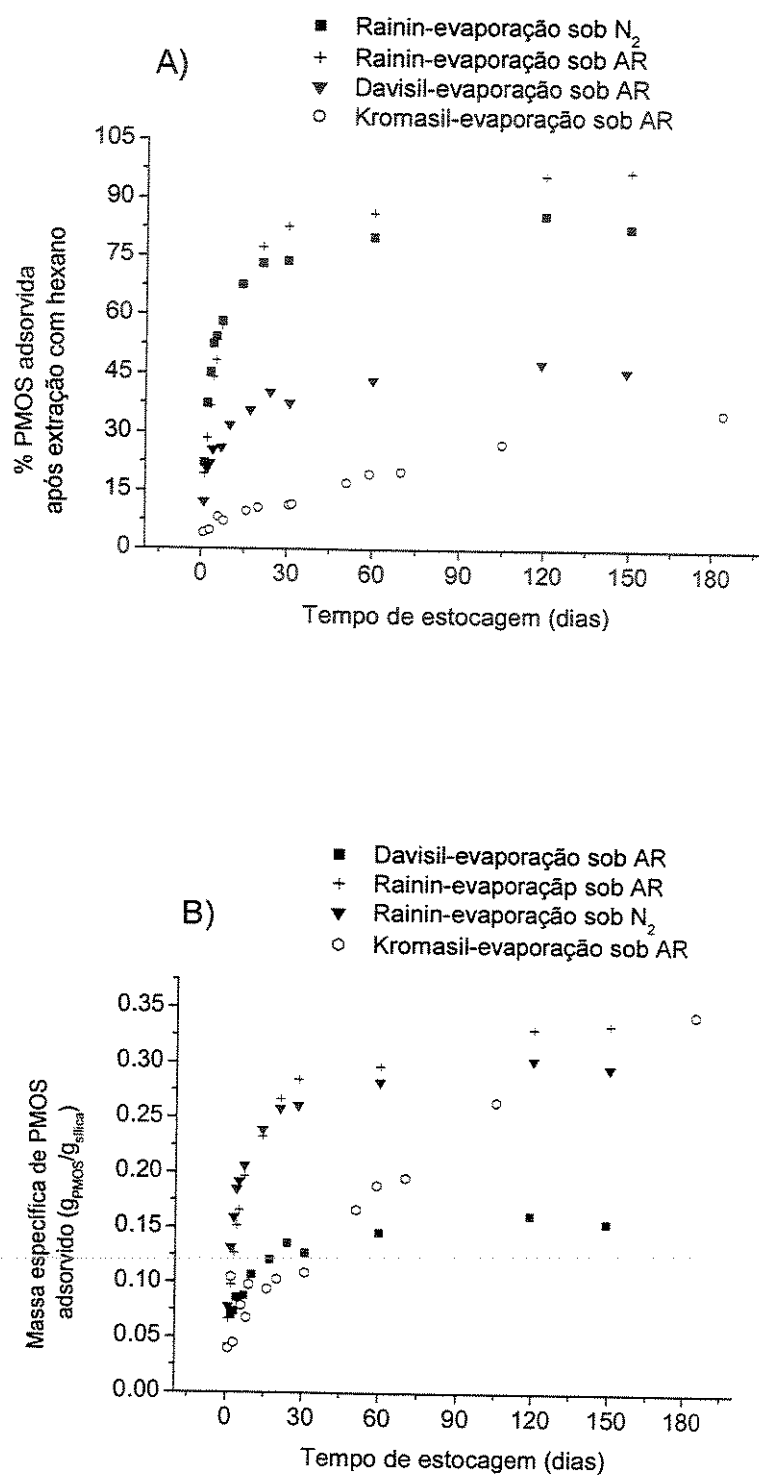


Figura 5.1 - Quantidade de PMOS imobilizada sobre as diferentes sílicas, em função do tempo de repouso : A) % de PMOS adsorvida e B) massa específica de PMOS adsorvido.

Das três sílicas avaliadas, a sílica Kromasil mostrou o menor nível de adsorção, com 35 % após 184 dias de repouso. Para esta fase estacionária foi adicionado um excesso de PMOS além do necessário para encher os poros da sílica e, mesmo assim, a porcentagem adsorvida foi menor, quando comparado às outras sílicas.

Se os resultados forem avaliados em termos de massa específica, a sílica Kromasil e a sílica Rainin apresentaram resultados semelhantes de PMOS retido após 100 dias de repouso. Isto ocorreu porque, no caso da sílica Rainin, houve a adsorção quase completa do PMOS adicionado e, no caso da sílica Kromasil, a carga inicial de PMOS foi bem elevada, resultando em valores próximos de $\overline{m}_{\text{PMOS}_{\text{retido}}}$ para estas duas sílicas.

De um modo geral, estes resultados de diminuição da quantidade extraível com o tempo sugerem uma modificação ou rearranjo das cadeias do polímero nos poros da sílica, tornando a camada de PMOS não solúvel ou imobilizada. Este processo foi denominado **auto-imobilização** (em inglês, “*self-immobilization*”), pois não há necessidade de um agente externo indutor, como calor, peróxidos, radiação gama, etc. Entretanto, para ocorrer a auto-imobilização é necessário um período de tempo para que a adsorção do polímero seja irreversível. Portanto, existe uma cinética de adsorção que acontece após a evaporação do solvente. Baseados nesta informação sugere-se que o polímero está **sorvido** quando este é depositado na sílica durante a preparação da fase estacionária, e **imobilizado** quando o polímero está adsorvido de uma forma que se torna não extraível. Schomburg^[60] considerou que imobilização ocorre somente com reações químicas e não com adsorção física. Ele também considerou que os polissiloxanos são completamente removidos por lavagem com solventes adequados, porém, neste trabalho foi mostrado que o polimetiloctilsiloxano (PMOS) permanece nos poros, e não é extraído com hexano ou diclorometano, que são solventes nos quais o PMOS é bastante solúvel, após um certo período de auto-imobilização.

A literatura^[142] reporta um tipo de pós-reação, denominado de “*curing*”, ou cura, que ocorre em fases quimicamente ligadas, com resultados parecidos com a auto-imobilização proposta neste trabalho. No caso das fases estacionárias quimicamente ligadas, a cura ocorre aquecendo a FE na faixa de temperatura de 100 e 200 °C e também, deixando a FE à temperatura ambiente por algumas semanas após a preparação. Esta etapa aumentou a estabilidade e produziu um filme mais denso na superfície da sílica. O mecanismo proposto para explicar esta modificação envolveu inicialmente, a hidrólise do clorosilano por moléculas de água e, a seguir, a condensação dos grupos hidroxil da

superfície da sílica com os silanóis do reagente formados na hidrólise. Então, a etapa da cura seria necessária para facilitar esta condensação, formando fortes ligações Si-O-Si.

5.3.3 - Estudos por RMN do fator tempo no processo de auto-imobilização do polímero nos poros

Os experimentos com RMN de ^{29}Si com CP/MAS reforçam estas interpretações de auto-imobilização. O RMN foi utilizado porque é uma poderosa ferramenta para obter detalhes sobre informações estruturais e, quando for utilizado o mesmo parâmetro instrumental, como acúmulo de dados, é possível uma comparação semiquantitativa entre os elementos de silício com estrutura similar.

Os espectros, obtidos em períodos de tempo específicos após a preparação da FE preparada com a sílica Davisil, com massa específica de $0,339 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, podem ser visualizados na Figura 5.2. Os espectros mostram um aumento da área do pico na faixa de -22 a -15 ppm. O PMOS puro mostra ressonância em $-21,9$ ppm ($\text{D}^{2''}$) e a ocorrência de picos crescentes em deslocamentos químicos diferentes do PMOS puro indicam a formação de novas espécies de silício. Estes novos sinais podem ser atribuídos a uma combinação de diferentes grupos adsorvidos e ligados quimicamente (D^{2a} , $\text{D}^{2a'}$, $\text{D}^{2a''}$).

A Figura 5.3 mostra as estruturas das espécies de silício adsorvidas e ligadas quimicamente com os respectivos valores de deslocamento químico.

O processo de imobilização inclui a formação de uma ligação entre o PMOS e o suporte de sílica. Isto já foi descrito na literatura, mas não a dependência do tempo no processo de adsorção do polímero na sílica.^[65] As novas ligações podem ser explicadas pela formação de “*loops*” das cadeias do polímero, com deslocamentos químicos de $-20,6$ ppm (D^{2a}). O aumento do deslocamento para campos mais baixos pode ser devido às espécies de silício das cadeias de PMOS formando uma camada mais uniforme na superfície da sílica. Acredita-se que, após um tempo, os “*loops*” movem-se para mais perto da superfície da sílica e com isso, apresentam um deslocamento químico ligeiramente mais alto.^[143] Esta proposta é suportada pela deconvolução dos picos, como é mostrado na Figura 5.4.

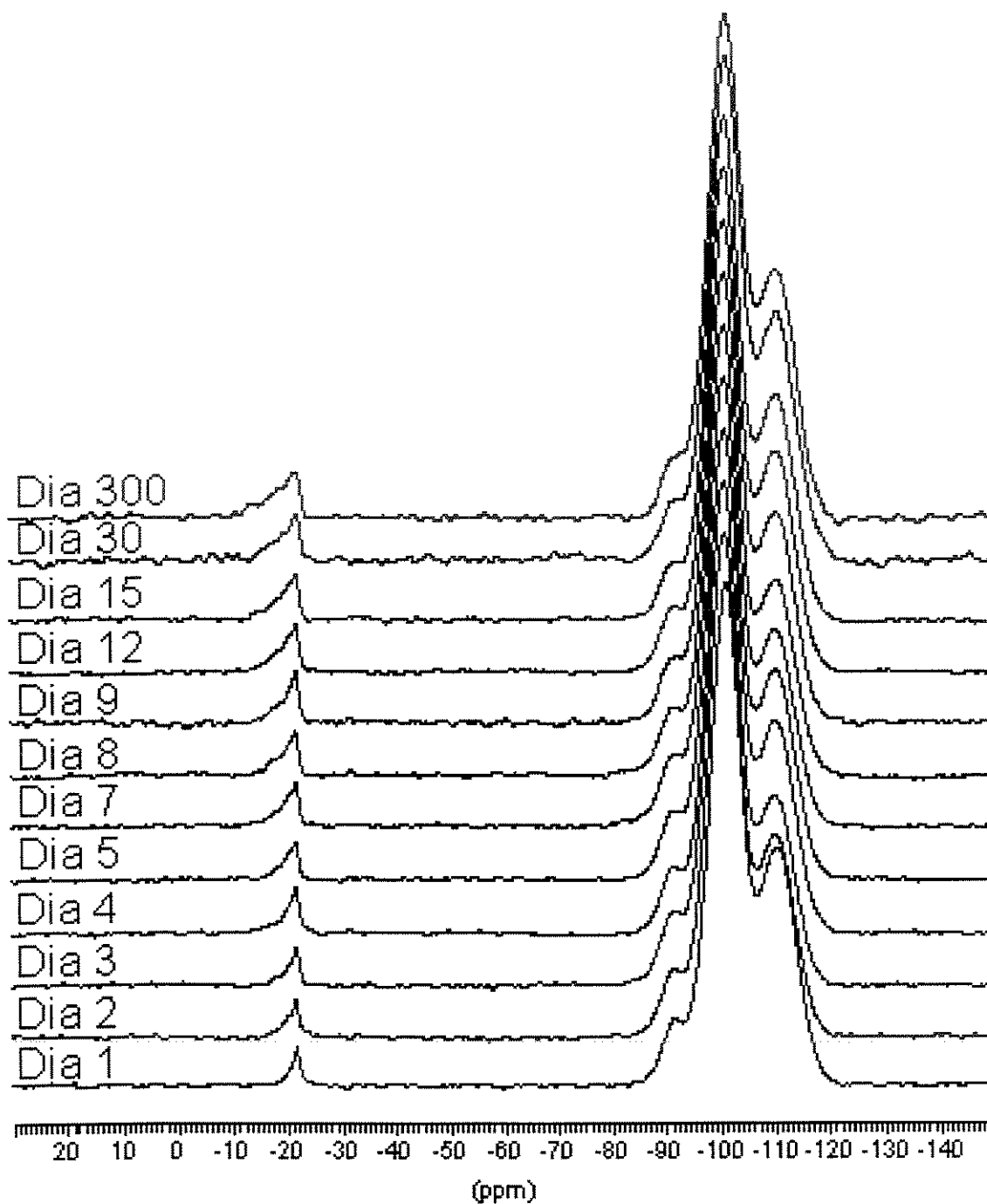


Figura 5.2 - Espectros de RMN de ^{29}Si com a técnica CP/MAS da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ não extraída em função do tempo de armazenagem.

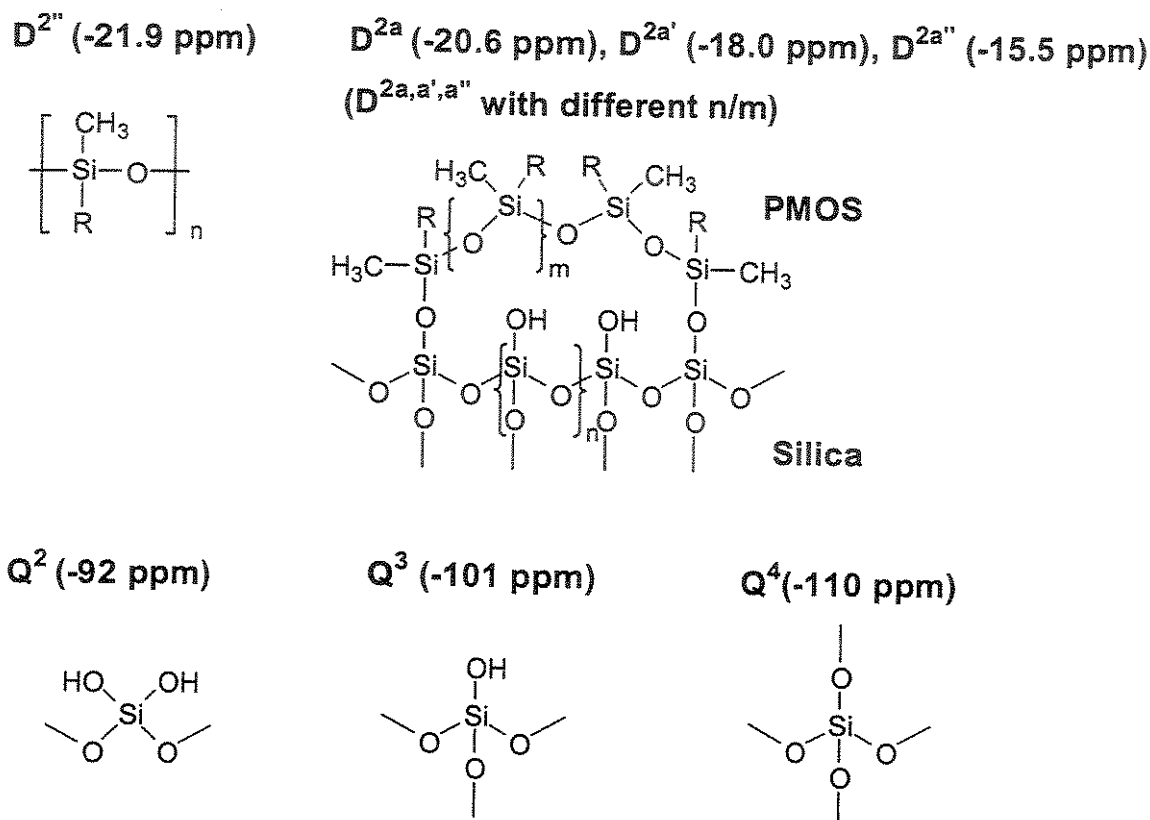
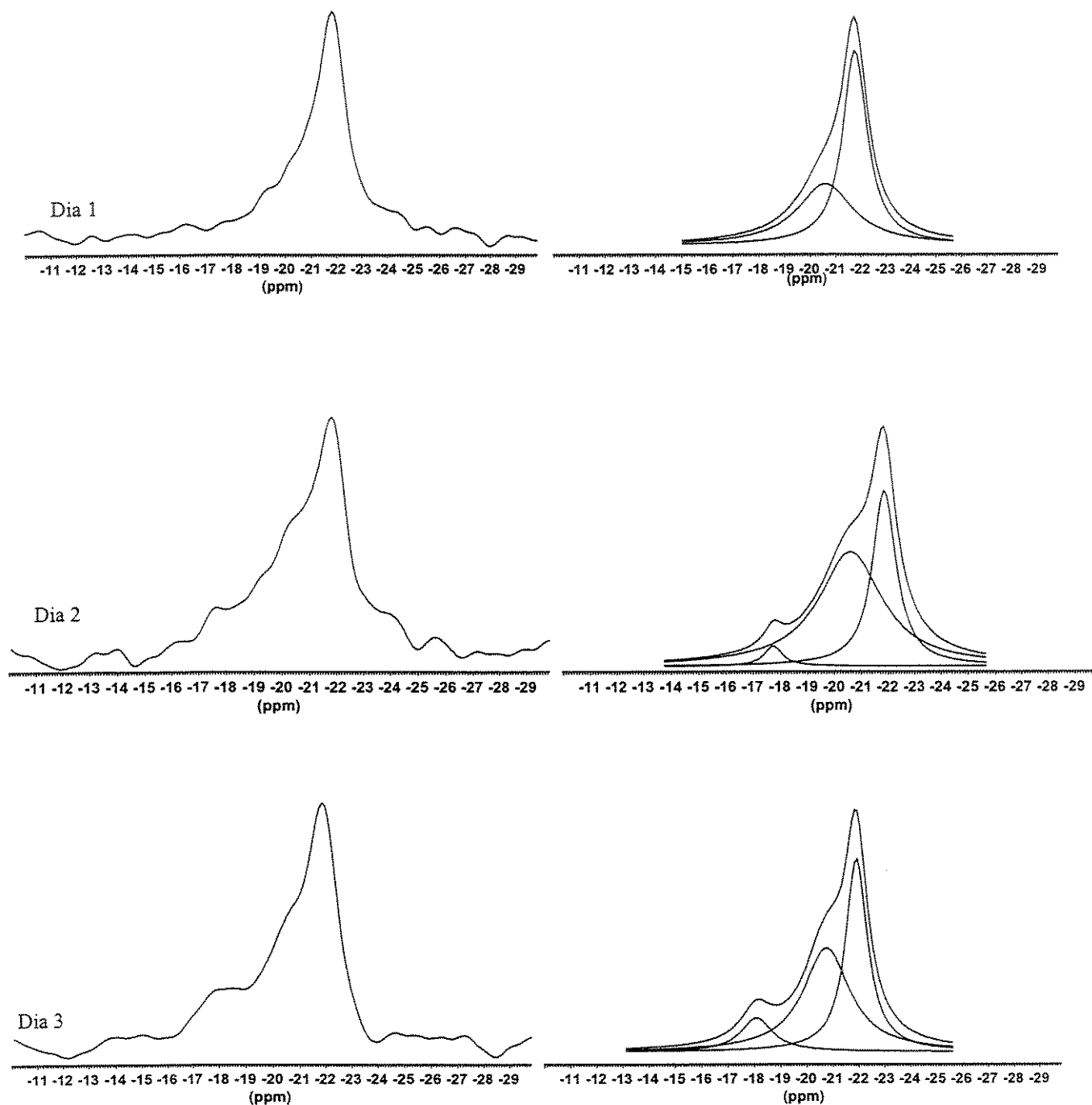
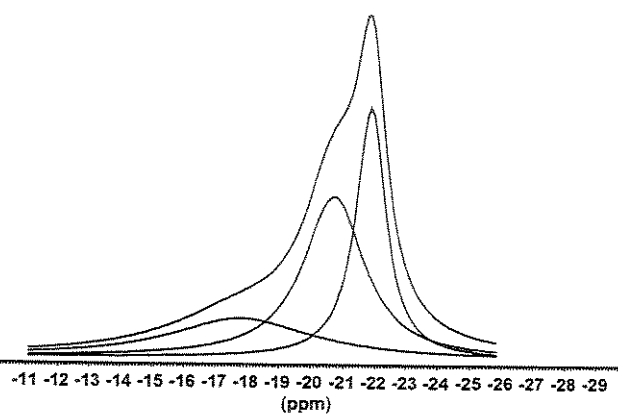
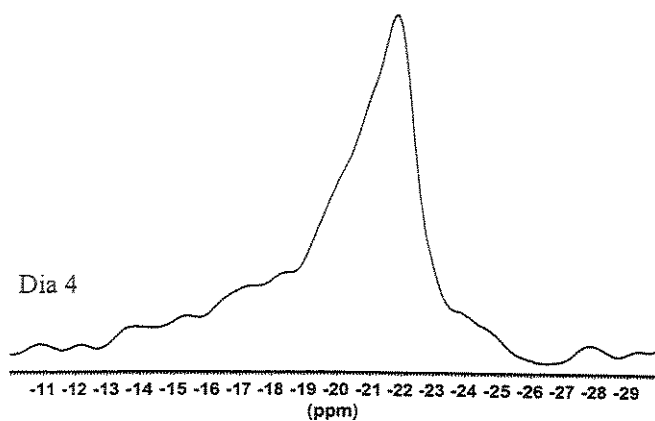


Figura 5.3 – Estruturas das espécies D^{2a} , $D^{2a'}$, $D^{2a''}$, $D^{2''}$ e Q^2 , Q^3 , Q^4 e deslocamentos químicos da RMN de ^{29}Si para as espécies extraídas e não extraídas de $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$.

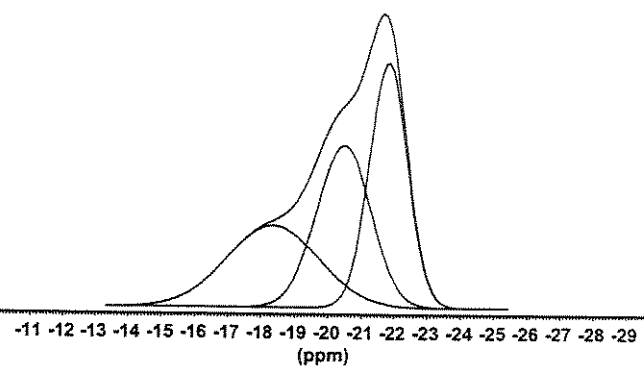
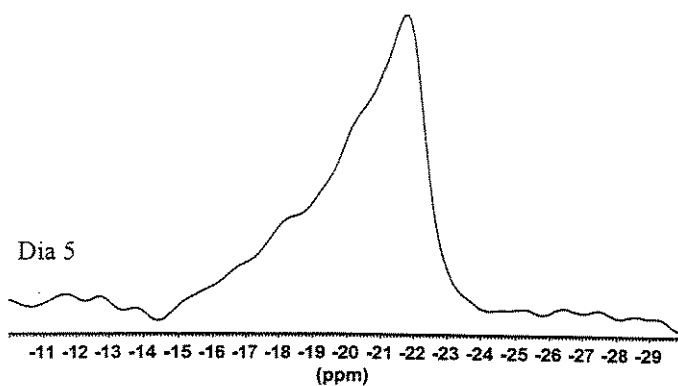
Então, o sinal a -21,9 ppm é atribuído ao líquido PMOS puro ($D^{2''}$) enquanto os sinais a -20,6 ppm (D^{2a}), bem como a -18,0 ppm ($D^{2a'}$) e -15,5 ppm ($D^{2a''}$), são atribuídos ao PMOS auto-imobilizado. O sinal a -15,5 ppm somente aparece após 300 dias e pode indicar que o processo de rearranjo continua muito lento, resultando em uma camada de PMOS cada vez mais uniforme. Já o primeiro passo de auto-imobilização, caracterizado pelo sinal a -20,6 ppm, é um processo rápido, ocorrendo dentro de horas.



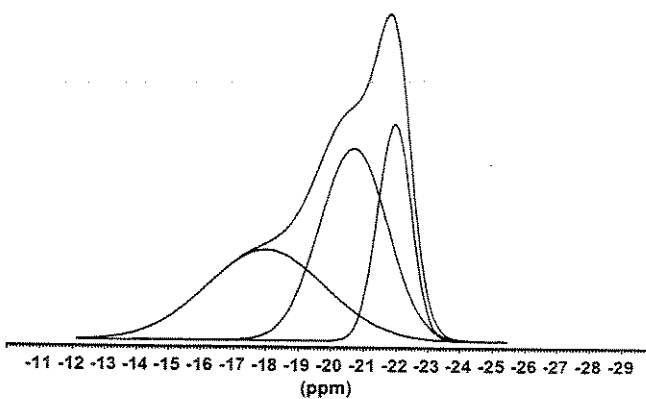
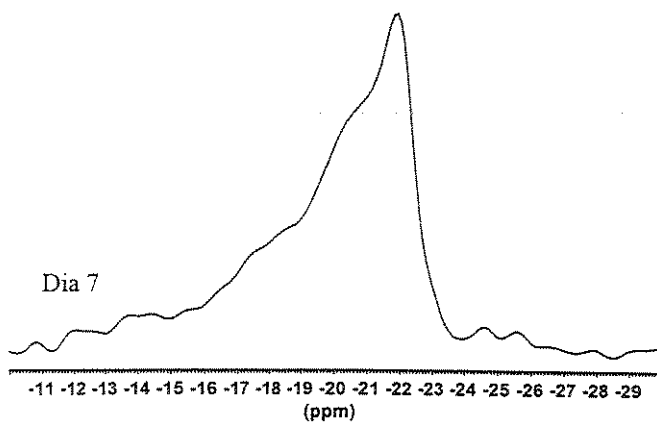
Dia 4

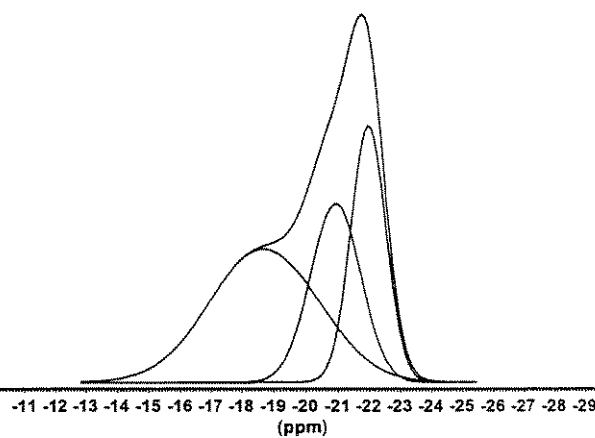
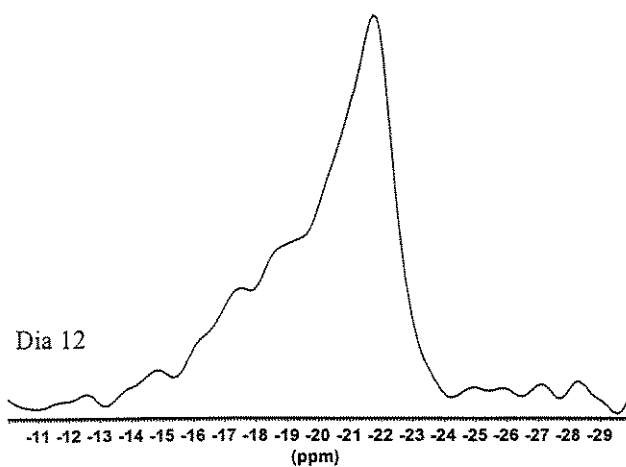
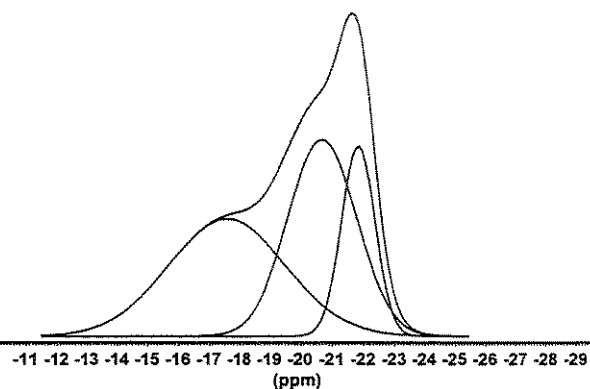
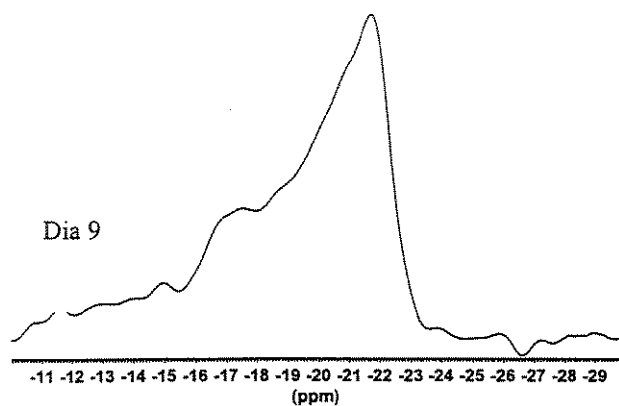
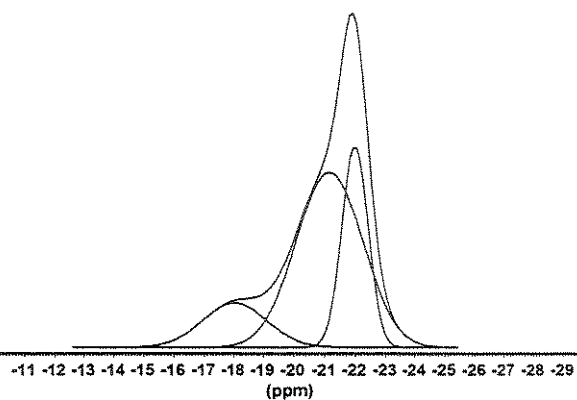
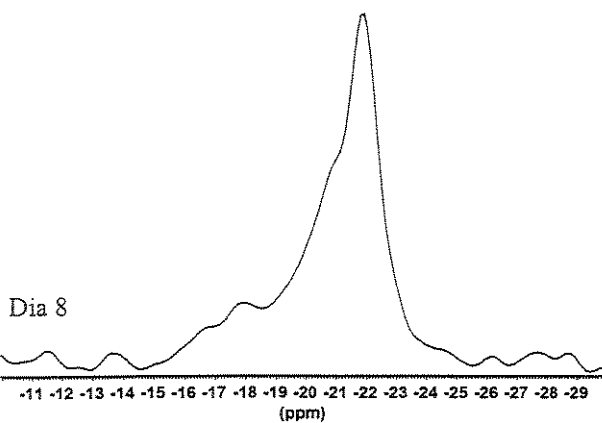


Dia 5



Dia 7





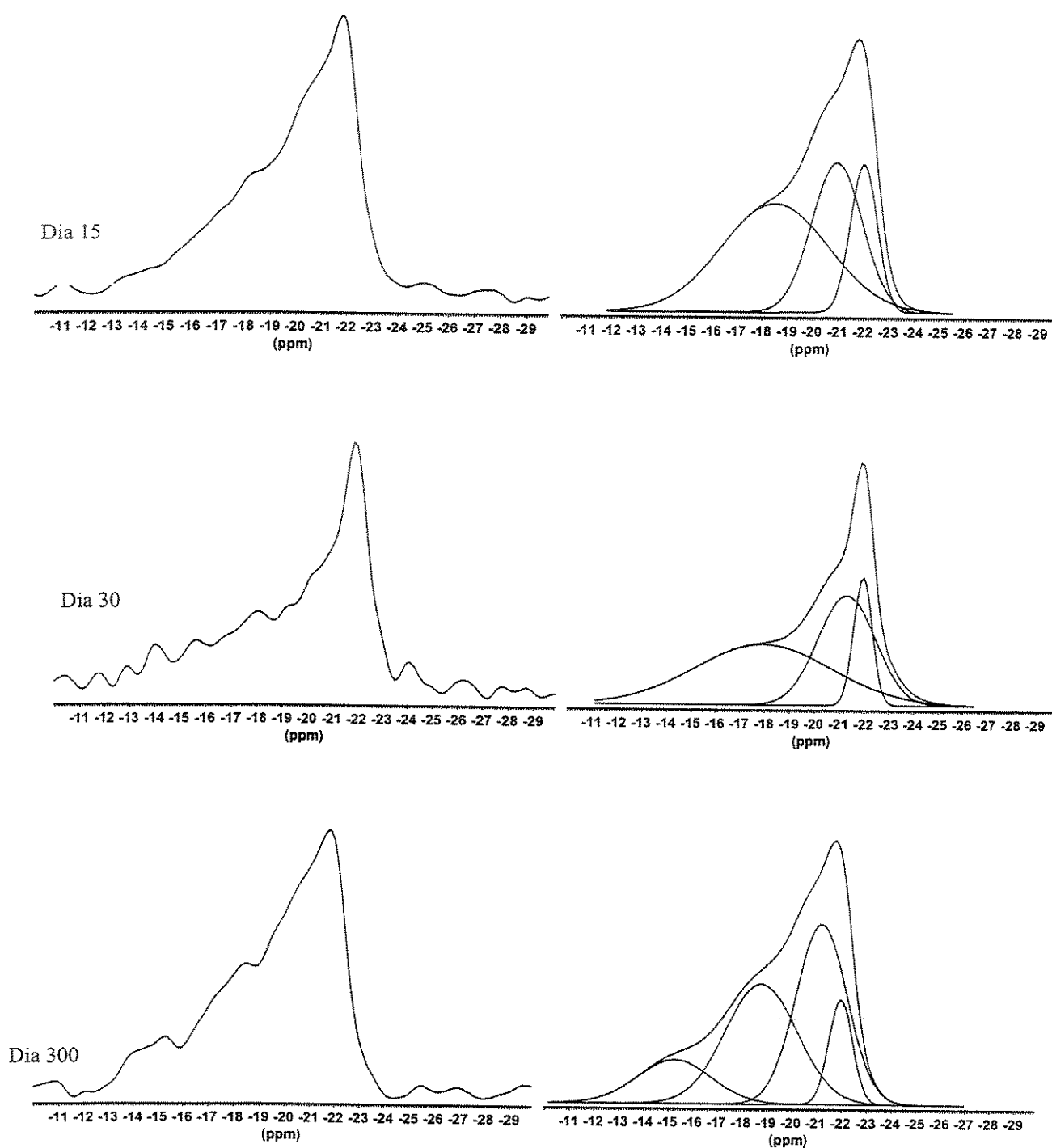


Figura 5.4 – Deconvolução dos picos dos espectros de RMN de ^{29}Si com a técnica CP/MAS, mostrados na Figura 5.2, para a SiO₂(PMOS) não extraída.

A Tabela 5.6 mostra as quantidades relativas das diferentes estruturas de silício dos sinais das espécies do grupo D.

Tabela 5.6 – Quantidades relativas (%) de D^{2a} , $D^{2a'}$, $D^{2a''}$ e $D^{2''}$ determinadas pela deconvolução dos espectros de RMN da SiO_2 (PMOS) não extraída.

Tempo (dias)	$D^{2''}$ -21,9 ppm	D^{2a} -20,6 ppm	$D^{2a'}$ 18,0 ppm	$D^{2a''}$ -15,5 ppm
01	58	42	-	-
02	36	61	3	-
03	32	50	18	-
04	30	46	24	-
05	28	44	28	-
07	23	41	36	-
08	27	50	23	-
09	18	40	42	-
12	18	35	47	-
15	14	42	44	-
30	14	37	49	-
300	13	38	36	13

As maiores quantidades do grupo $D^{2a'}$ são formadas somente depois de 8 dias, que mostra o maior consumo de tempo necessário para estruturar o processo envolvido para completar uma camada de PMOS adsorvida, ao passo que os grupos D^{2a} , atribuídos aos “loops” iniciais desordenados, são formados muito rapidamente. Com apenas um dia, aproximadamente metade da área do pico pode ser atribuída aos grupos D^{2a} .

Medidas dos espectros de RMN de ^{29}Si com CP/MAS das fases extraídas comprovam o processo de auto-imobilização. Estes espectros podem ser vistos na Figura 5.5.

Após a extração, nenhum sinal em -21,9 ppm pode ser encontrado, que significa que todo PMOS líquido é removido da amostra e somente o PMOS auto-imobilizado permanece. Na deconvolução dos picos, os deslocamentos químicos deste PMOS adsorvido são -20,6 ppm e -18,0 ppm. Estes são os mesmos valores de deslocamento químicos obtidos para o PMOS adsorvido nas amostras não extraídas, após um período de auto-imobilização.

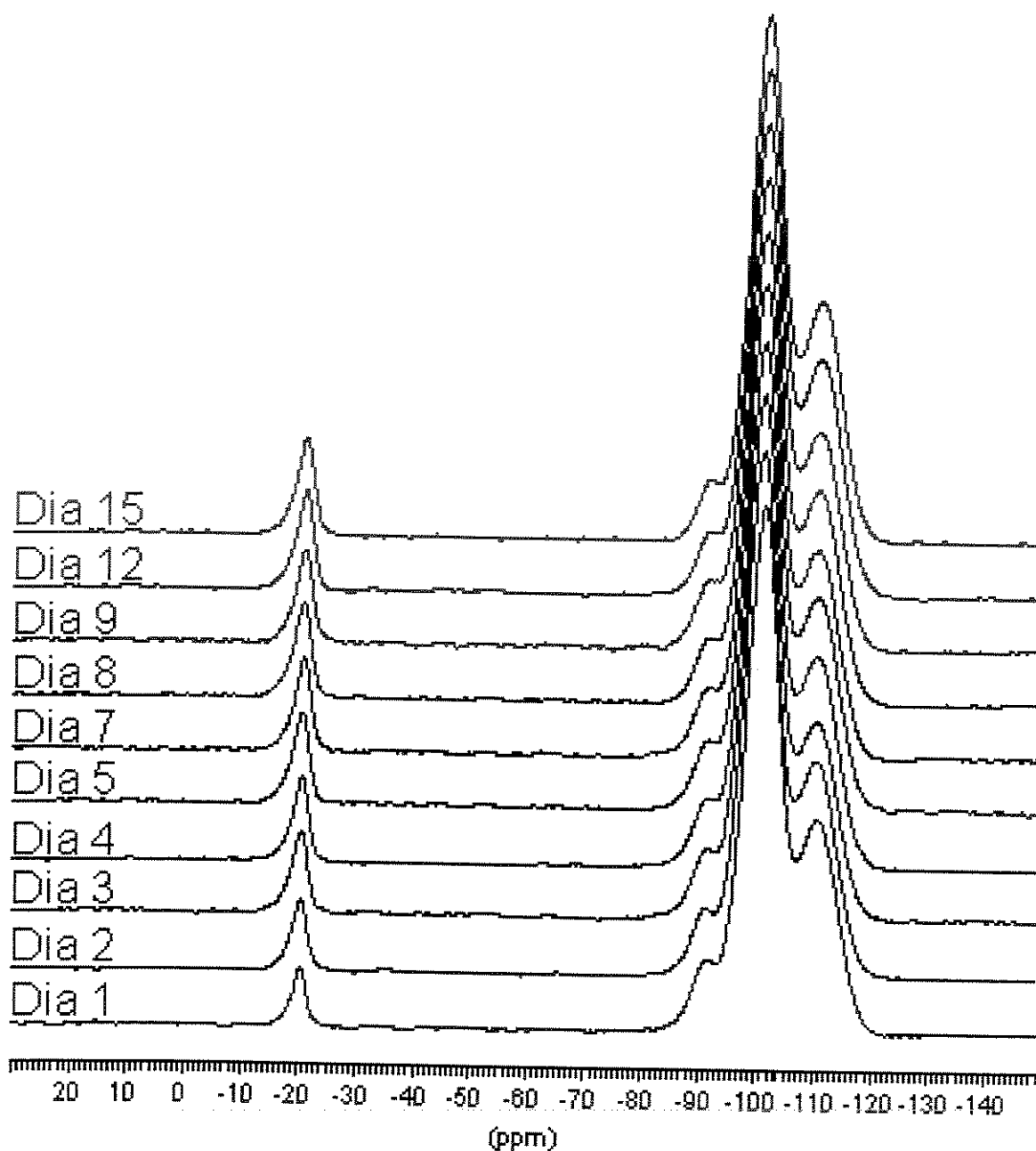


Figura 5.5 - Espectros de RMN de ^{29}Si com a técnica CP/MAS da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ extraída, em função do tempo de armazenagem.

A Figura 5.6 mostra o aumento nas áreas destes picos, determinado pela integração dos picos apropriados na Figura 5.5, como uma função do tempo.

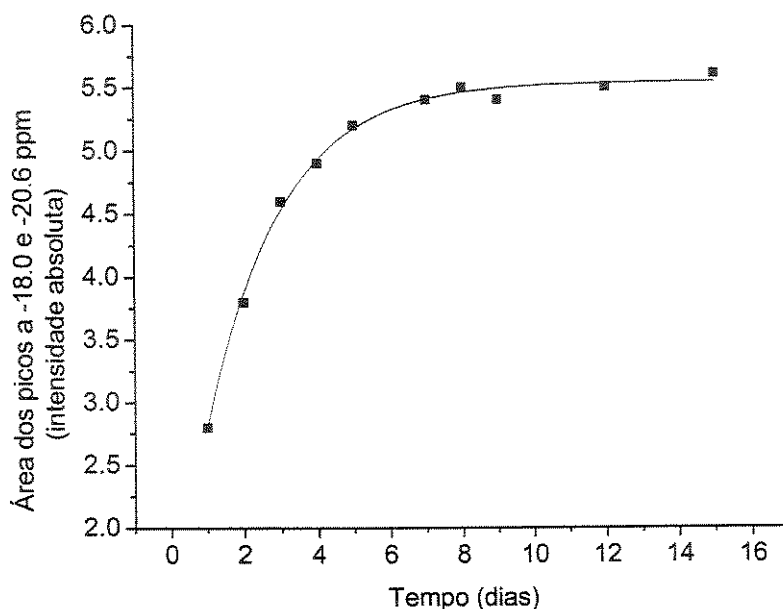


Figura 5.6 – Áreas dos sinais -18,0 e -20,6 ppm, vistos nos espectros de RMN de ^{29}Si com a técnica CP/MAS da fase estacionária extraída $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$, como uma função do tempo.

A similaridade da curva da Figura 5.6 com as curvas da Figura 5.1 é bem pronunciada e indica que as quantidades de PMOS não extraíveis, determinadas a partir da análise elementar, estão bem coerentes com as mudanças ocorridas no espectro de RMN. Isto suporta a proposta de auto-imobilização que resulta da redistribuição do polímero líquido na superfície da sílica e que ocorre por vários contatos de fisiossorção entre o polímero e a superfície da sílica.

5.3.4 - Estudos cromatográficos do fator tempo no processo de sorção/adsorção do polímero nos poros

5.3.4.1 - Fases estacionárias preparadas com a sílica Davisil

Os resultados cromatográficos, obtidos quando as colunas foram recheadas após diferentes intervalos de tempo transcorridos entre a preparação das fases e o enchimento das colunas, são mostrados nas Tabelas 5.7 e 5.8, para as fases estacionárias preparadas a partir da sílica Davisil. As FE não foram extraídas antes do enchimento das colunas, sendo o excesso de polímero não imobilizado, arrastado pelos solventes utilizados no enchimento das colunas.

Tabela 5.7 - Parâmetros cromatográficos da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$, preparada a partir da sílica Davisil, com massa específica inicial de $0,639 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$

Período de repouso ^a (dias)	Eficiência (N/m)		Assimetria (As_{10})		Fator de Retenção (k)		Resolução (R_s) ^b
	Tolueno	Naftaleno	Tolueno	Naftaleno	Tolueno	Naftaleno	
5	19580	19700	1,9	1,9	3,0	5,1	3,6
7	28480	26510	2,7	2,7	3,4	5,6	4,0
18	26930	25530	3,3	3,5	4,7	7,4	3,8
41	27950	27860	2,2	2,2	7,8	13,1	4,7
82	34380	32100	1,5	1,8	8,7	14,4	5,0
330	37560	46650	1,0	1,1	14,2	25,5	6,9

^a Período após o preparo das fases antes do enchimento das colunas

^b Calculado para o par tolueno-naftaleno

Os resultados das Tabela 5.7 e 5.8 mostraram que o fator de retenção aumentou consideravelmente conforme o período entre a preparação da fase e o enchimento das colunas foi aumentando. Isto está bem concordante com os resultados obtidos no estudo cinético de adsorção no qual a quantidade de polímero adsorvido foi aumentando com o tempo. Este aumento refletiu na melhor resolução entre o tolueno e naftaleno, que são compostos hidrofóbicos de grande afinidade com a camada polimérica. Assim, pode-se comprovar através do parâmetro cromatográfico k que a retenção do PMOS nos poros da sílica aumenta com o tempo, resultando em uma camada orgânica

mais completa. A eficiência das colunas apresenta uma melhora com o passar do tempo, confirmando que a quantidade de polímero alcançada com a auto-imobilização aumenta as etapas de equilíbrio na transferência de massa entre o soluto e a fase estacionária.

Tabela 5.8 - Parâmetros cromatográficos da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$, preparada a partir da sílica Davisil, com massa específica inicial de $0,932 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$

Período de repouso ^a (dias)	Eficiência (N/m)		Assimetria (A_{s10})		Fator de Retenção (k)		Resolução (R_s) ^b
	Tolueno	Naftaleno	Tolueno	Naftaleno	Tolueno	Naftaleno	
6	25800	25360	3,7	3,6	2,6	4,4	3,8
20	29410	29460	1,8	1,8	5,5	8,8	4,2
41	30000	24970	3,3	3,7	8,6	14,5	4,7
58	31070	28180	2,6	2,9	8,3	13,6	4,6
330	40330	41430	1,1	1,0	11,6	19,6	6,0

^a Período após o preparo das fases em que foram recheadas as colunas

^b Calculado para o par tolueno-naftaleno

Nestes dois lotes de fases estacionárias, a assimetria esteve bastante alta, que não é desejável para fins cromatográficos. Isto foi atribuído à não homogeneidade do polímero em todas as partículas de sílica nestes lotes de fases estacionárias, deixando alguns silanóis da superfície mais livres para interação com os solutos. Entretanto, com o rearranjo que ocorre com o processo de auto-imobilização, estes silanóis se tornam menos expostos e isto pode ser evidenciado pela queda brusca de assimetria após 11 meses de repouso das fases. Com isso, acreditamos que uma fase inicialmente tendo uma distribuição não homogênea da camada de polímero alcança uma configuração bastante uniforme após o processo de auto-imobilização.

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram os cromatogramas obtidos em diferentes períodos de tempo após a preparação das fases. Com as colunas recheadas após períodos maiores de repouso, observa-se uma nítida diferença na resolução dos compostos hidrofóbicos e um aumento significativo do tempo de análise da mistura teste. Os melhores resultados cromatográficos foram obtidos quando as fases ficaram em repouso por quase 1 ano. Mas isto não significa que seja necessário todo este período de tempo para obter fases com boas propriedades cromatográficas, já que não foram avaliados períodos intermediários entre 80 e 330 dias.

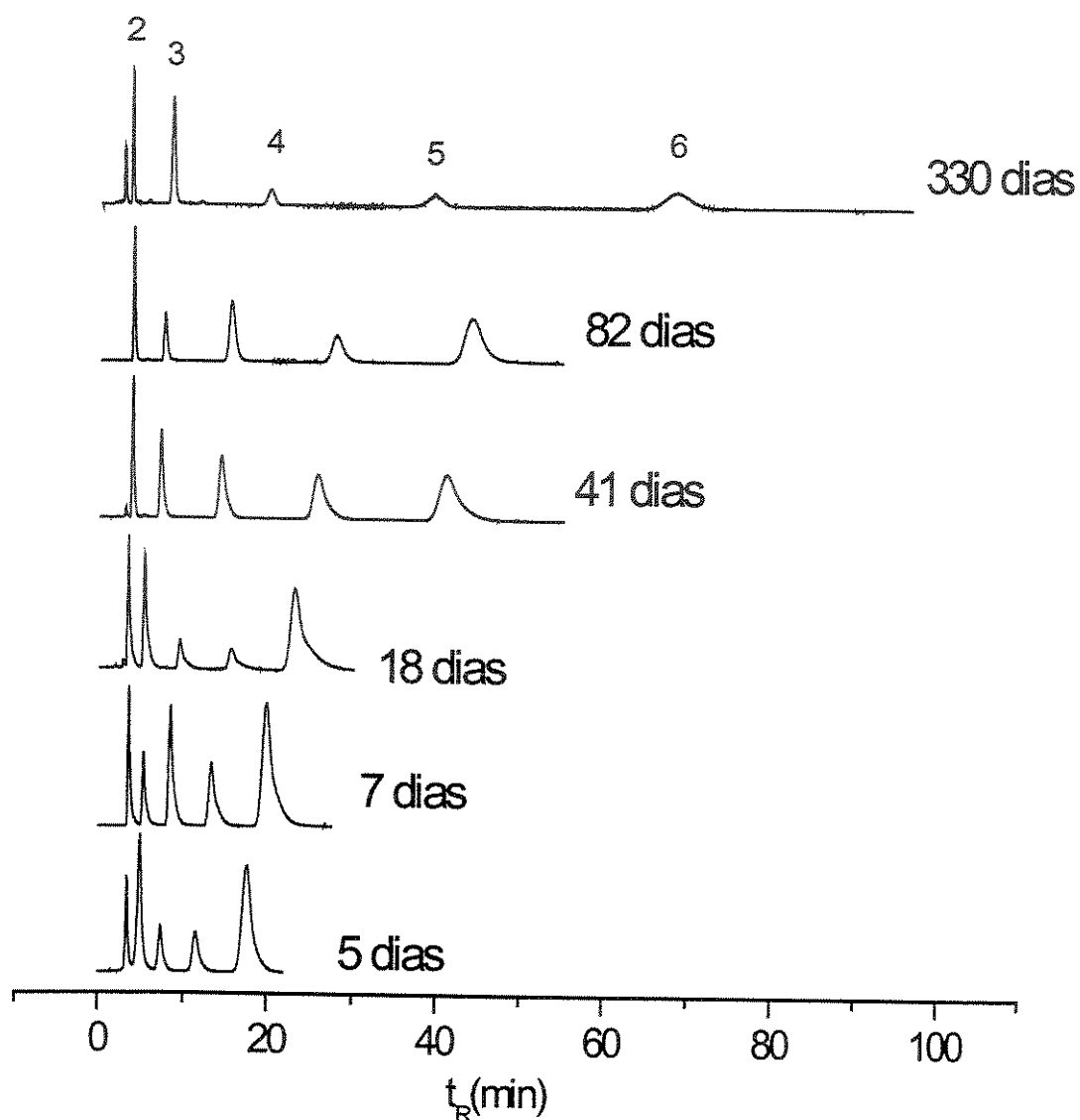


Figura 5.7 – Cromatogramas da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$, preparada a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de $0,639 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, em função do tempo de repouso. Mistura I: 1-uracil, 2-acetona, 3-benzonitrila, 4-benzeno, 5-tolueno, 6-naftaleno. Condições cromatográficas: FM $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ 50:50 (v/v), vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

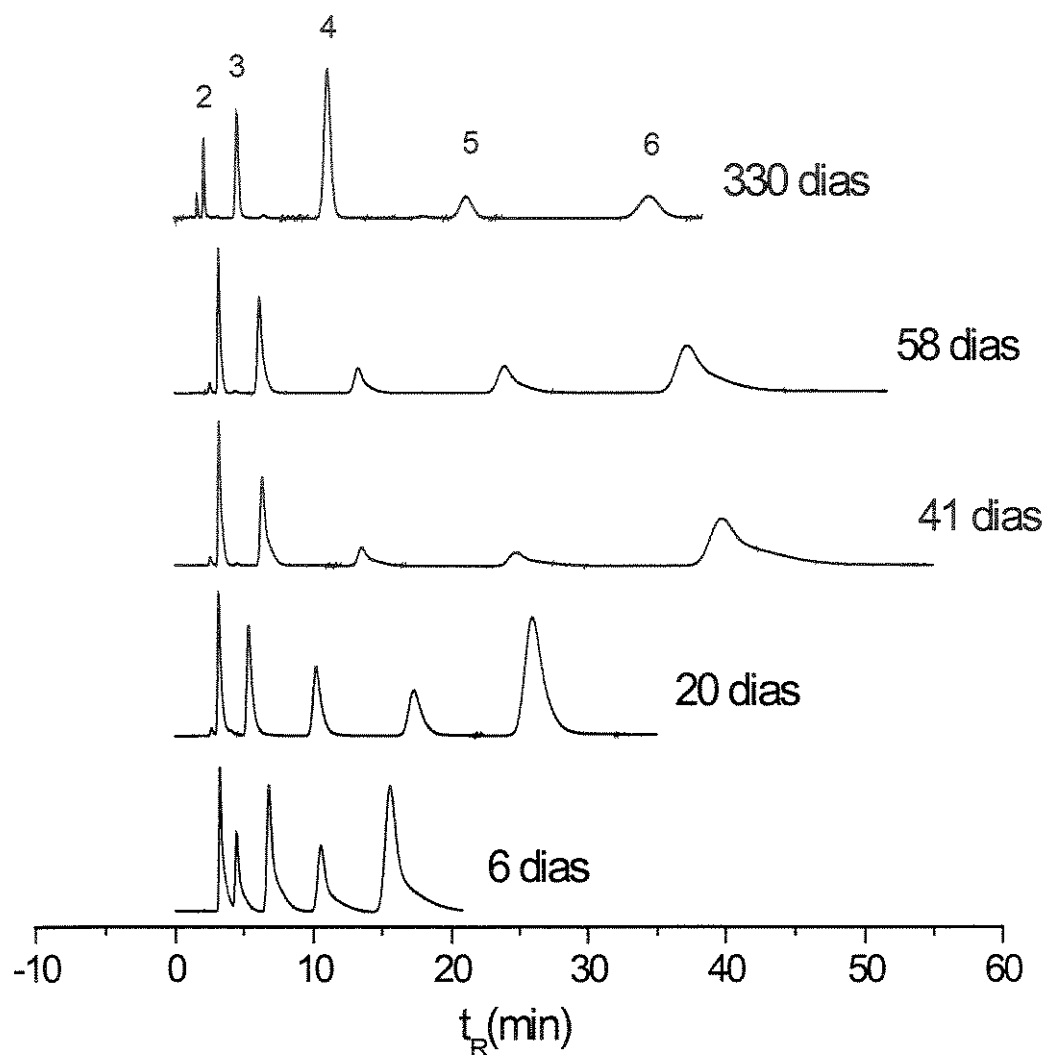


Figura 5.8 - Cromatogramas da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$, preparada a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de $0,932 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, em função do tempo de repouso. Mistura I: 1-uracil, 2-acetona, 3-benzonitrila, 4-benzeno, 5-tolueno, 6-naftaleno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v), vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

Após a avaliação cromatográfica das fases estacionárias, as colunas foram esvaziadas e porções das fases submetidas à análise elementar. Os resultados obtidos estão dispostos nas Tabelas 5.9 e 5.10.

Tabela 5.9 - % de carbono e massa específica das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir da sílica Davisil, com massa específica inicial de 0,639 g_{PMOS}/g_{sílica}, após o enchimento das colunas.

Período de repouso ^a (dias)	% C após enchimento	$\bar{m}_{\text{PMOS retido}}$ (g _{PMOS} /g _{sílica})	% extraída de PMOS	% adsorvida de PMOS	τ (nm)
05	6,10	0,109	82,9	17,1	0,36
07	7,58	0,139	78,2	21,8	0,47
18	11,11	0,218	65,8	34,2	0,76
41	14,49	0,305	52,3	47,7	1,12
82	13,94	0,290	54,6	45,4	1,05
330	16,67	0,369	42,4	57,6	1,40

^a análise feita em FE recuperada após os testes das colunas.

Tabela 5.10 - % de carbono e massa específica das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparada a partir da sílica Davisil, com massa específica inicial de 0,932 g_{PMOS}/g_{sílica}, após o enchimento das colunas.

Período de repouso ^a (dias)	% C após enchimento	$\bar{m}_{\text{PMOS retido}}$ (g _{PMOS} /g _{sílica})	% extraída de PMOS	% adsorvida de PMOS	τ (nm)
06	7,82	0,144	84,5	15,5	0,49
20	11,90	0,237	74,5	25,5	0,84
41	13,59	0,281	69,9	30,1	1,01
58	11,59	0,230	75,3	24,7	0,81
330	18,65	0,430	53,8	46,2	1,71

^a análise feita em FE recuperada após os testes das colunas.

As Tabelas 5.9 e 5.10 mostram que a espessura correspondente à monocamada de polímero é alcançada após 40 dias de repouso das fases. O valor associado a uma monocamada completa de PMOS é 1,1 nm.^{[71][72]} Este valor foi calculado por vários pesquisadores, com pequenas diferenças entre eles, baseados no esqueleto do PMOS deitado na superfície da sílica, com os grupos C8 mais ou menos projetados (como pentes) na superfície.^[12]

É possível perceber que a porcentagem adsorvida de PMOS na sílica Davisil é aproximadamente 50 % do polímero adicionado inicialmente, independente da carga inicial da fase. Este resultado é coerente com os resultados de % extraída e adsorvida apresentados na Tabela 5.2 com o estudo cinético de adsorção, na qual foi obtido praticamente o mesmo resultado da fase de $\bar{m}_{\text{PMOS}_{\text{inicial}}} = 0,339 \text{ gPMOS/gsílica}$.

Outras porções das fases estacionárias contidas nas colunas foram submetidas à análise termogravimétrica. Os termogramas obtidos para as fases com $\bar{m}_{\text{PMOS}_{\text{inicial}}} = 0,639 \text{ gPMOS/gsílica}$ e $\bar{m}_{\text{PMOS}_{\text{inicial}}} = 0,932 \text{ gPMOS/gsílica}$ podem ser vistos, respectivamente, nas Figuras 5.9 e 5.10.

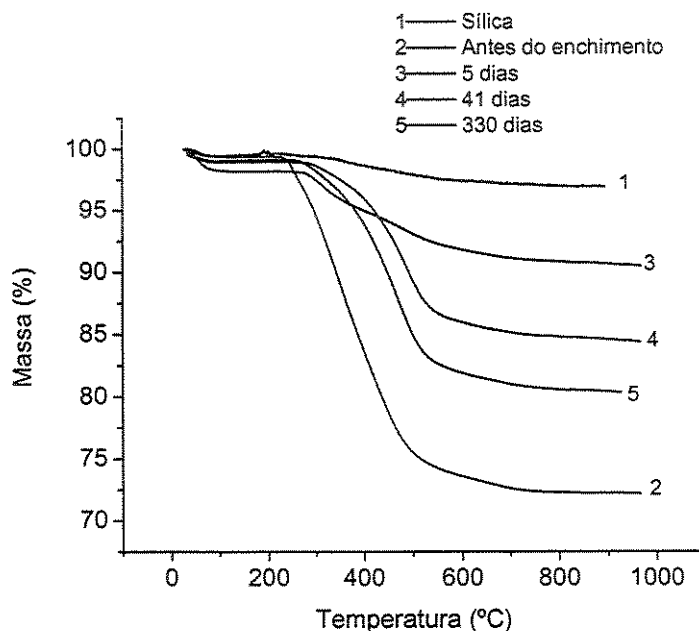


Figura 5.9 – Termogramas (obtidos em atmosfera inerte) das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Davisil, com massa específica inicial de $0,639 \text{ gPMOS/gsílica}$, após enchimento das colunas, em função do tempo.

Os termogramas da Figura 5.9 mostram diferenças de perda de massa da fase estacionária antes e após o enchimento. Estes valores estão apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Perda de massa obtida das curvas cumulativas de TGA para as fases estacionárias SiO_2 (PMOS) preparadas a partir da sílica Davisil, com massa específica inicial de 0,639 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após enchimento das colunas.

Período de repouso das FE ^a	% perda de massa entre 25 e 950 °C
Antes do enchimento	27,8
5 dias	9,5
41 dias	15,6
330 dias	19,6

^a análise feita em FE recuperada após os testes da coluna

Estes resultados estão relacionados com a quantidade de PMOS adsorvida, apresentados na Tabela 5.10, determinada pela análise elementar. O aumento de PMOS retido na sílica com a auto-imobilização foi proporcional ao aumento da % de perda de massa na análise termogravimétrica, que está relacionada com a quantidade de polímero retido pela sílica, após o enchimento e uso da coluna cromatográfica. Então, a fase estacionária antes do enchimento mostrou a maior perda de massa, pelo fato de não ter passado pelo procedimento de enchimento e não ter sofrido nenhuma extração, e a fase de 5 dias após o preparo, a menor perda de massa, devido à menor quantidade de PMOS auto-imobilizado comparado com as fases que ficaram em repouso por períodos maiores.

Os termogramas da Figura 5.10 mostraram o mesmo comportamento que as fases discutidas anteriormente, tendo a maior perda de massa, a fase estacionária antes do enchimento, pois o excesso do polímero (não-imobilizado) ainda estava presente (Tabela 5.12). Nas outras fases, o polímero não ligado é lixiviado durante o enchimento das colunas, deixando somente o polímero auto-imobilizado, que aumenta conforme o período entre a preparação das fases e o enchimento das colunas vai aumentando.

Outra observação feita nos termogramas das Figuras 5.9 e 5.10 é a menor temperatura inicial da perda de massa das fases antes do enchimento. Isto se deve à grande quantidade de PMOS líquido puro, mostrado no RMN de ^{29}Si como um sinal a $-21,9$ ppm (D^{2-}). Além do PMOS líquido, há também, nesta fase, o PMOS auto-imobilizado, que possui uma estrutura diferente e que é degradada em temperaturas mais altas. Isto explica as diferenças das curvas termogravimétricas das fases antes e após o enchimento das colunas, nas quais a maior perda de massa das fases antes do enchimento ocorre em temperaturas menores.

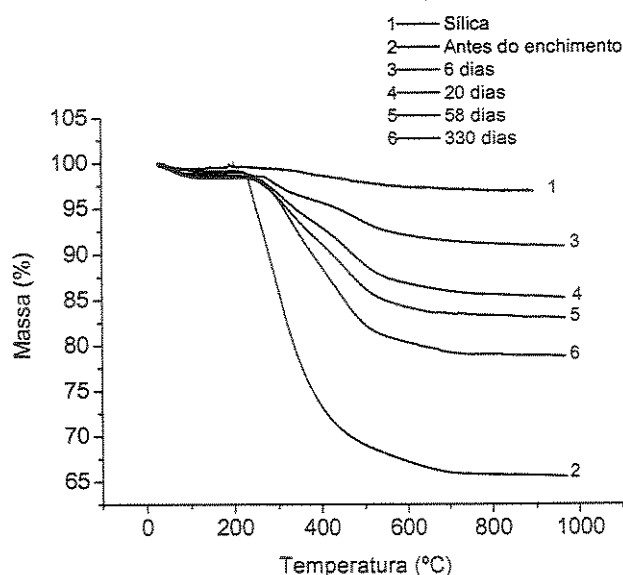


Figura 5.10 - Termogramas (obtidos em atmosfera inerte) das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$, preparadas a partir da sílica Davisil, com massa específica inicial de $0,932 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após enchimento das colunas, em função do tempo.

Tabela 5.12 - Perda de massa obtida das curvas cumulativas de TGA para as fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$, preparadas a partir da sílica Davisil, com massa específica de $0,932 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após enchimento das colunas.

Período de repouso das FE ^a	% perda de massa entre 25 e 950 °C
Antes do enchimento	34,5
6 dias	9,2
20 dias	14,8
58 dias	17,0
330 dias	21,2

^a análise feita na FE recuperada após os testes da coluna

5.3.4.2 - Fases estacionárias preparadas com a sílica Kromasil

Para avaliar cromatograficamente o efeito da extração com hexano antes do enchimento das colunas, as fases estacionárias foram ou não extraídas após o período de estocagem e, posteriormente, as colunas foram recheadas com estas fases estacionárias.

5.3.4.2.1 - Fases estacionárias não extraídas com hexano antes do enchimento das colunas

Na Tabela 5.13 estão os parâmetros cromatográficos e nas Figuras 5.11 e 5.12 estão os cromatogramas das fases preparadas a partir da sílica Kromasil, obtidos em função do tempo de repouso antes do enchimento das colunas.

Tabela 5.13 - Parâmetros cromatográficos da fase estacionária SiO_2 (PMOS) não extraída antes do enchimento, preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de $0,975 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, em função do tempo de repouso.

Período de repouso ^a (FM) ^b	Eficiência (N/m)		Assimetria (As_{10}) ^c				Fator de Retenção (k)		Resolução (Rs) ^d	
	Naftaleno	Acenafteno	2	3	4	5	Naftaleno	Acenafteno	2/1	4/3
2 dias (50:50)	- ^e	28215	- ^e	- ^e	- ^e	2,0	0,3	0,5	- ^e	0,6
9 dias (50:50)	40980	44090	1,0	1,6	1,4	1,2	1,0	2,4	0,8	3,0
20 dias (50:50)	50780	48430	1,4	1,5	1,5	1,4	2,5	5,6	1,9	6,5
31 dias (50:50)	57000	53050	1,3	1,3	1,7	1,7	4,3	10,2	3,4	9,3
51 dias (50:50)	55820	52250	0,9	0,8	0,7	0,7	7,6	18,7	4,7	10,6
184 dias (50:50)	77380	76110	1,5	1,3	1,2	1,1	16,4	40,0	6,4	14,4
2 dias (70:30)	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e
9 dias (70:30)	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e
20 dias (70:30)	43820	45390	1,5	1,7	1,3	1,5	0,5	1,0	0,8	1,5
31 dias (70:30)	50593	52260	1,8	1,6	1,7	1,6	0,8	1,7	1,0	2,7
51 dias (70:30)	53710	57490	1,3	0,9	0,8	0,7	1,1	2,3	1,2	3,3
105 dias (70:30)	81100	82380	1,6	1,3	1,2	1,0	2,2	4,6	1,9	5,9
184 dias (70:30)	64700	70750	1,6	1,4	1,3	1,2	3,2	6,8	0,3	6,2

^a Período após o preparo das fases em que foram recheadas as colunas

^b Razão $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$

^c 2=fenol; 3=N,N-dimetilanilina; 4=naftaleno; 5=acenafteno

^d 2/1=Resolução entre fenol e uracil; 4/3=Resolução entre naftaleno e N,N-dimetilanilina

^e Não foi feito o cálculo dos parâmetros devido à falta de resolução dos picos

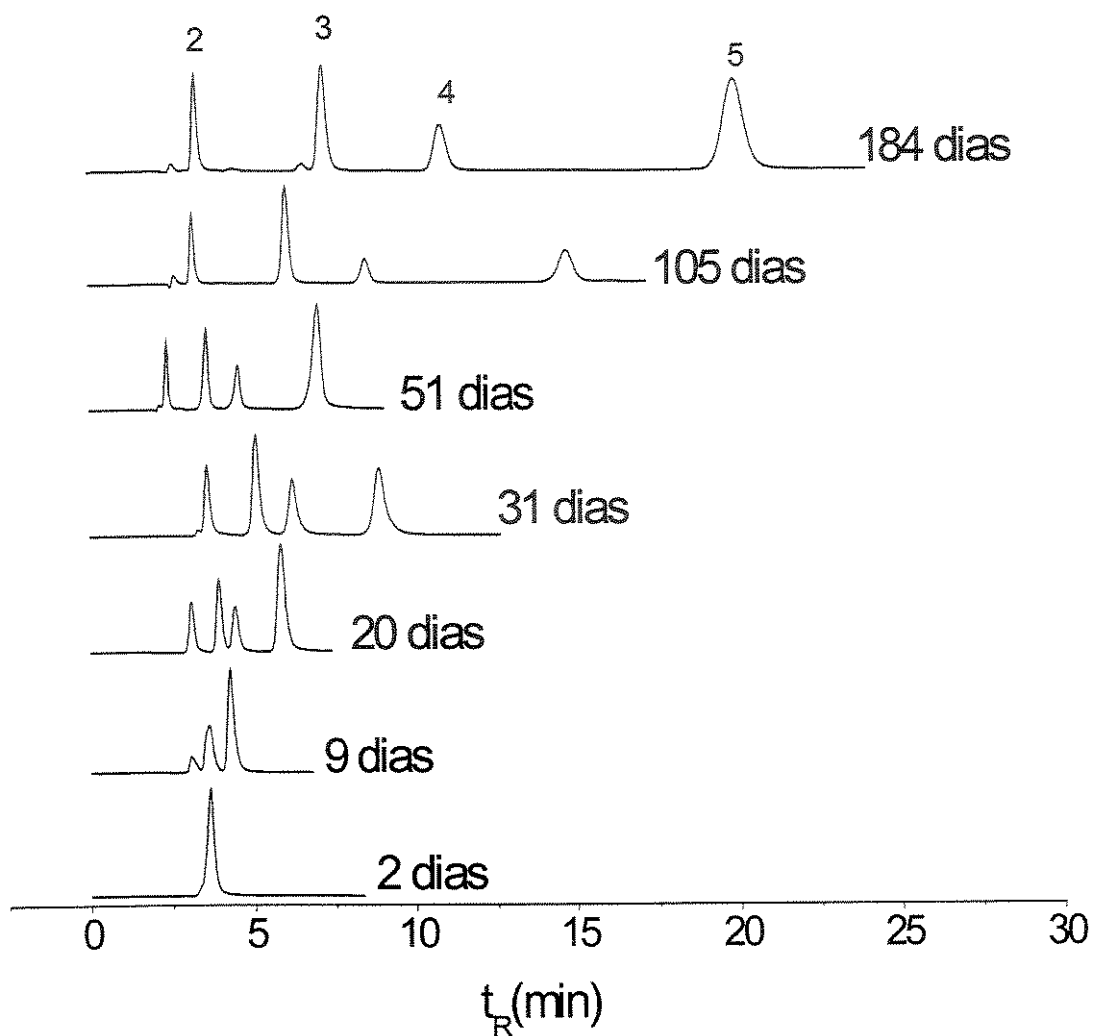


Figura 5.11 – Cromatogramas da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de $0,975 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, em função do tempo de repouso. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

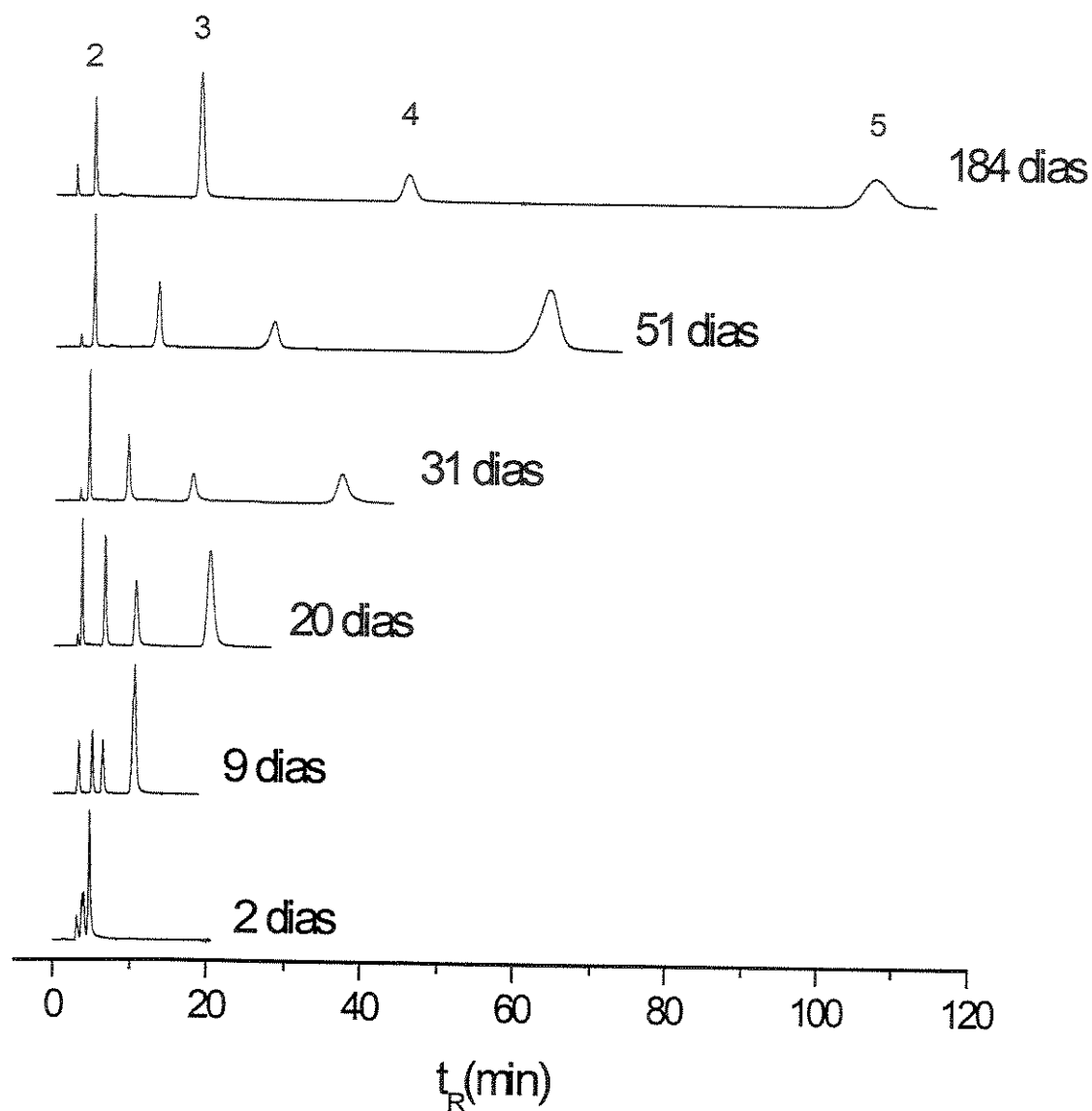


Figura 5.12 - Cromatogramas da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de $0,975 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, em função do tempo de repouso. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafeno. Condições cromatográficas: FM $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ 50:50 (v/v), vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \text{ }\mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

Analisando-se a Tabela 5.13, observa-se que o tempo de repouso afetou significativamente todos os parâmetros cromatográficos. Conforme o tempo foi passando, a eficiência e o fator de retenção foram aumentando e estes resultados reforçam aqueles obtidos com a sílica Davisil. É importante salientar que o valor nominal das eficiências para a sílica Kromasil é maior para a sílica Davisil devido à diferença no tamanho das partículas entre as duas sílicas, que resulta em valores maiores de eficiência para partículas menores.

Como pode ser visto na Figura 5.11 um único pico contendo todos os compostos foi eluído, evidenciando a escassez de camada orgânica necessária para a separação dos compostos. Nem a mudança da força cromatográfica da FM, com o aumento da quantidade de água, conseguiu resolver os picos co-eluídos, como pode ser visto na Figura 5.12.

Um aspecto interessante a ser observado na Tabela 5.13 é a melhora da assimetria dos picos a partir de 50 dias de repouso. A N,N-dimetilanilina, que é um composto fortemente básico, não apresentou altos valores de assimetria indicativas da exposição dos grupos silanóis. Assim, acreditamos que a camada polimérica insolúvel que se forma durante o processo de auto-imobilização consegue bloquear efetivamente os grupos silanóis da superfície da sílica.

5.3.4.2.2 - Fases estacionárias extraídas com hexano antes do enchimento das colunas

Na Tabela 5.14 encontram-se os parâmetros cromatográficos obtidos com a fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$, preparada a partir da sílica Kromasil, com massa específica inicial de 0,975 gPMOS/gsílica , extraída com hexano após os períodos de repouso indicados e antes do enchimento das colunas.

No caso da fase de 2 dias, a extração antes do enchimento não melhorou muito a resolução da mistura em relação à fase não extraída, aparecendo 3 picos ao invés de 1 (comparar a Figura 5.13 com a Figura 5.14).

O que se observou nas fases extraídas antes do enchimento foi maior eficiência, avaliada pelo naftaleno e acenafteno, com a fase móvel na proporção 70:30, em relação à 50:50. No caso da fase não extraída, o comportamento foi o inverso, maior eficiência com a fase móvel na proporção 50:50 para a maioria dos períodos de estocagem avaliados.

Tabela 5.14 - Parâmetros cromatográficos da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ extraída com hexano antes do enchimento, preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de $0,975 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, em função do tempo de repouso.

Período de repouso ^a (FM) ^b	Eficiência (N/m)		Assimetria (A_{s10}) ^c				Fator de Retenção (k)		Resolução (R_s) ^d	
	Naftaleno	Acenafteno	2	3	4	5	Naftaleno	Acenafteno	2/1	4/3
2 dias (50:50)	- ^e	40580	- ^e	- ^e	- ^e	2,0	- ^e	1,0	- ^e	- ^e
9 dias (50:50)	49740	52870	1,5	1,8	1,6	1,3	1,1	2,5	1,0	3,2
20 dias (50:50)	41900	38630	1,4	1,5	1,4	1,3	2,8	6,3	2,3	6,3
31 dias (50:50)	51550	44260	1,1	0,9	0,7	0,6	4,0	9,4	3,0	8,5
51 dias (50:50)	60980	53630	1,6	1,9	1,8	3,1	5,5	13,3	3,3	9,8
105 dias (50:50)	63690	70680	1,3	1,1	1,3	1,0	9,8	24,2	6,1	11,8
184 dias (50:50)	65630	62630	1,4	0,9	1,0	1,1	14,6	36,9	7,3	13,2
2 dias (70:30)	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e
9 dias (70:30)	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e
20 dias (70:30)	40600	41960	1,4	1,3	1,2	1,3	0,5	1,0	0,8	1,5
31 dias (70:30)	51040	52040	0,9	1,1	1,0	0,8	0,8	1,5	1,2	2,4
51 dias (70:30)	58340	65370	1,7	1,3	1,4	1,2	1,1	2,2	1,1	3,4
105 dias (70:30)	72140	74810	1,6	1,2	1,0	0,9	2,2	4,4	1,6	5,6
184 dias (70:30)	79520	78530	1,4	1,0	1,0	0,9	2,9	6,0	2,6	6,6

^a Período após o preparo das fases em que foram extraídas as fases e recheadas as colunas

^b Razão MeOH:H₂O

^c 2=fenol; 3=N,N-dimetilanilina; 4=naftaleno; 5=acenafteno

^d 2/1=Resolução entre fenol e uracil; 4/3=Resolução entre naftaleno e N,N-dimetilanilina

^e Não foi feito o cálculo dos parâmetros devido à falta de resolução dos picos

De um modo geral, o comportamento cromatográfico seguiu a mesma tendência das fases não extraídas, indicando que a extração com hexano antes do enchimento é uma etapa desnecessária se objetivo for melhorar os parâmetros cromatográficos. Em outras palavras, os solventes utilizados no enchimento das colunas parecem ser efetivos na extração do polímero não imobilizado durante o processo de enchimento. A Tabela 5.15 mostra que, mesmo com a extração antes do enchimento, há uma perda de PMOS durante o recheio das colunas, que resulta numa diminuição da % de carbono das fases extraídas em relação às não extraídas, reforçando que a extração com hexano é menos eficaz que o processo de enchimento das colunas para remoção do polímero não imobilizado. É claro que existe um parâmetro que favorece a remoção de maior quantidade de polímero pelo

processo de enchimento, a força mecânica. No caso da extração com hexano, o polímero é retirado apenas pelo fenômeno de solubilidade do polímero no solvente.

Comparando a espessura da camada de polímero das fases de mesma massa específica inicial, preparadas a partir da sílica Kromasil (Tabela 5.15) com aquelas preparadas a partir da sílica Davisil (Tabela 5.10), pode-se verificar que as características estruturais da sílica Davisil proporcionam o alcance da configuração de uma monocamada muito mais rapidamente que a sílica Kromasil. Enquanto para a Davisil são necessários 40 dias de repouso para formar uma camada de espessura de 1,0 nm, a sílica Kromasil necessita de mais de 105 dias para formar uma camada de 0,9 nm.

Tabela 5.15 - % de carbono e massa específica das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de $0,975 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após o enchimento das colunas.

Período de repouso (dias)	Condições da fase antes do enchimento	% C após enchimento	$\bar{m}_{\text{PMOSretido}}$ ($\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$)	% de PMOS extraída ^a	% de PMOS adsorvida ^a	τ (nm)
02	Não extraída	2,40	0,040	95,9	4,1	0,14
	Extraída	1,75	0,029	97,0	3,0	0,10
09	Não Extraída	2,44	0,041	95,8	4,2	0,14
	Extraída	2,04	0,034	96,5	3,5	0,12
20	Não Extraída	6,62	0,119	87,7	12,3	0,43
	Extraída	4,76	0,083	91,5	8,5	0,29
31	Não Extraída	6,49	0,117	88,0	12,0	0,42
	Extraída	6,39	0,115	88,2	11,8	0,41
50	Não Extraída	8,62	0,161	83,4	16,6	0,69
	Extraída	7,92	0,146	85,0	15,0	0,53
105	Não Extraída	12,36	0,249	74,4	25,6	0,94
	Extraída	12,52	0,253	74,0	26,0	0,96
184	Não Extraída	16,09	0,351	64,0	36,0	1,39
	Extraída	16,16	0,352	63,8	36,2	1,40

^a calculado em relação à $\bar{m}_{\text{PMOSinicial}}$

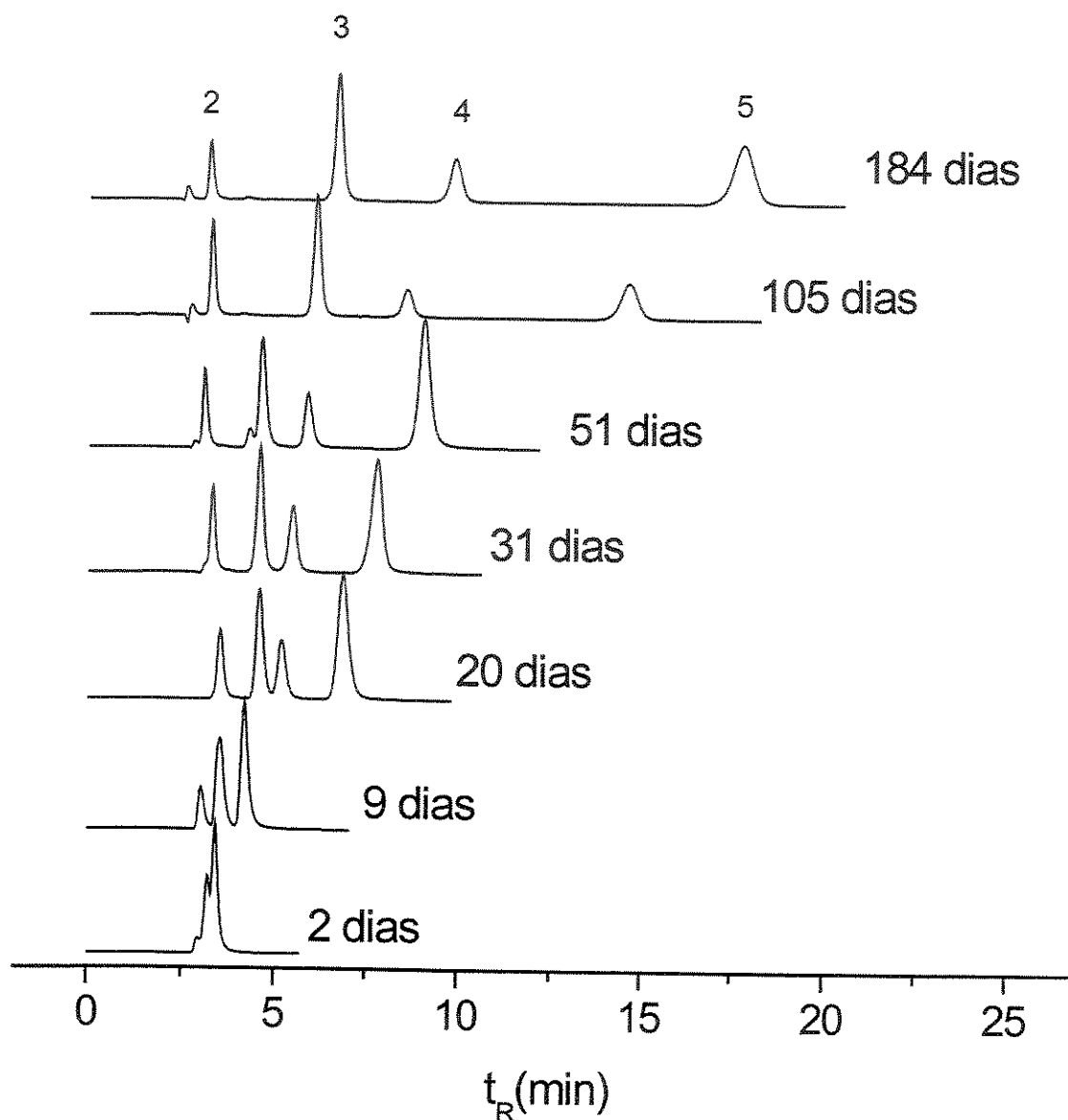


Figura 5.13 – Cromatogramas da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ extraída antes do enchimento, preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de $0,975 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, em função do tempo de repouso. Condições antes do enchimento: Fase extraída com hexano. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafeno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \text{ }\mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

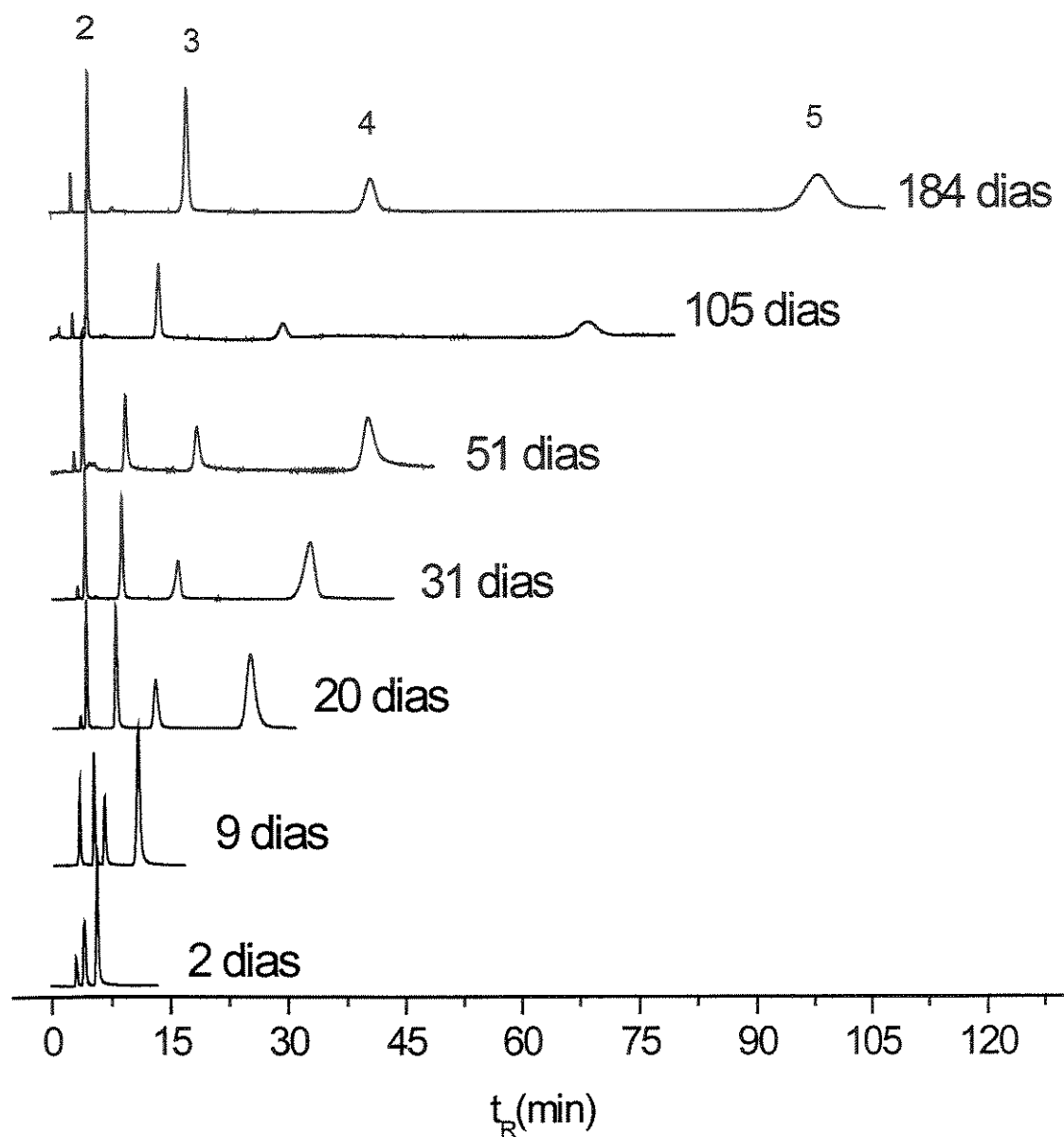


Figura 5.14 - Cromatogramas da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ extraída antes do enchimento, preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de $0,975 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, em função do tempo de repouso. Condições antes do enchimento: Fase extraída com hexano. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ 50:50 (v/v), vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

5.3.5 - Estabilidade frente à fase móvel da fase estacionária auto-imobilizada

O perfil do comportamento no teste de estabilidade frente à FM MeOH:H₂O das colunas recheadas com fases auto-imobilizadas após 9 e 60 dias pode ser visualizado na Figura 5.15.

A coluna recheada com a fase estacionária em repouso por 60 dias após o preparo apresentou uma estabilidade bem maior, mantendo boas propriedades cromatográficas após a passagem de 54 L de fase móvel. Isto significa que se a coluna fosse utilizada na vazão de 0,5 mL min⁻¹, seria possível utilizá-la por 1800 h sendo que, neste período, aconteceria apenas uma pequena queda de eficiência. A Figura 5.15 também mostra que para esta coluna não houve diminuição na eficiência quando a temperatura aumentou de 21 °C para 30 °C. Quando a temperatura foi aumentada para 40, 50 e 60°C, ocorreu uma diminuição, mas de maneira lenta.

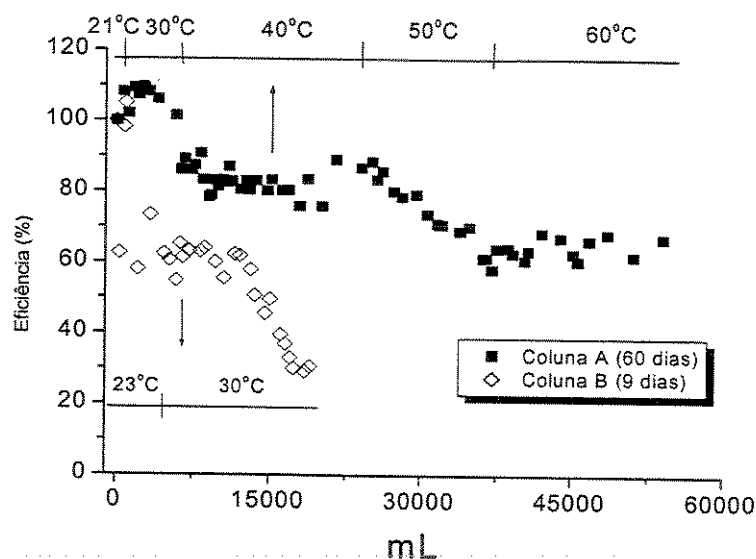


Figura 5.15 – Comparação da estabilidade das colunas recheadas com a fase estacionária SiO₂(PMOS), preparada a partir da sílica Davisil, após diferentes períodos de auto-imobilização. Fase móvel para teste e avaliação: MeOH:H₂O (60:40 v/v), vazão de teste e avaliação: 1,2 mL min⁻¹ e 0,3 mL min⁻¹, respectivamente. Valor da eficiência calculada para o naftaleno.^[133]

Como pode-se observar, a coluna recheada após 9 dias do preparo apresentou uma queda na eficiência após a passagem de ~10 L da FM (na vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ corresponde a 340 h de uso). Esta queda continuou acontecendo até a passagem de ~19 L, onde o teste foi finalizado devido aos baixos valores de eficiência.

Este comportamento da coluna recheada com a FE que ficou em repouso por 60 dias sugere que a maior quantidade de polímero imobilizado na sílica aumenta o tempo de vida útil da fase estacionária, pois mesmo as altas temperaturas não provocaram mudanças tão drásticas nos parâmetros cromatográficos.

Capítulo VI

6. Adsorção/imobilização de PMOS sobre sílica com temperatura elevada

6.1 - Introdução

Foi demonstrado, no capítulo anterior, que a adsorção de polissiloxanos é um processo lento à temperatura ambiente. Por isso, tornou-se importante a investigação de procedimentos que possam acelerar a fixação do polímero para atingir os mesmos resultados obtidos para as colunas recheadas com as fases auto-imobilizadas.

O processo de imobilização de polímeros em suportes cromatográficos pode ocorrer rapidamente através de alguns agentes típicos de imobilização: radiação gama ou peróxidos + tratamento térmico. O grupo do Schomburg, na década de 80, aplicou a imobilização de polímeros com radiação gama na preparação de uma grande faixa de fases estacionárias para uso em CLAE.^{[60][61][62][63]} O LABCROM iniciou sua linha de pesquisa de preparação de fases estacionárias utilizando a radiação gama como agente precursor de imobilização de polissiloxanos em sílica.^{[128][144]}

Alguns trabalhos na literatura mostram a aplicação de peróxidos, seguidos pelo tratamento térmico, como agentes de imobilização de polímeros em sílicas cromatográficas.^{[60][63][64][80]} Schomburg e colaboradores^[62] também relataram que a imobilização térmica de polissiloxanos ocorre nos poros da sílica a 180 °C na ausência de peróxidos. Baseados nisso, propomos a utilização do tratamento térmico como agente acelerador da imobilização do poli(metiloctilsiloxano) na sílica cromatográfica. Neste estudo, as seguintes variáveis foram avaliadas: o procedimento de preparação, o tempo e a temperatura do tratamento térmico dos materiais após a evaporação do solvente, as

condições de exposição do material durante o tratamento térmico (aberta ou fechada) e a influência da auto-imobilização antes do tratamento térmico.

6.2 - Procedimentos experimentais

6.2.1 - Avaliação da temperatura de tratamento térmico

Um lote de fase estacionária, a partir da sílica Davisil e poli(metiloctilsiloxano), $\bar{m}_{\text{PMOS}} = 1,0$ g_{PMOS}/g_{silica}, foi preparado, utilizando uma variação do método tradicional de preparação das fases que consistiu na retirada de ar dos poros da sílica antes da adição do polímero. A sílica ativada, suspensa em diclorometano, foi colocada no banho ultrassônico por 5 min, para eliminar o ar dos poros, e uma solução de polímero foi adicionada a esta suspensão. Novamente toda esta mistura foi suspensa no ultra-som por 2 min e, a seguir, sem agitação, o material foi deixado na capela para a completa evaporação do solvente.

Porções deste lote foram submetidas a várias temperaturas (50, 80, 100, 120, 150, 180, 220 e 300 °C) numa estufa, dentro de um tubo de aço inox fechado (150 mm x 10 mm), por períodos de 2 h e 4 h. Após os devidos tratamentos, estas fases (~3,2 g) foram extraídas no sistema de extração com hexano a 0,6 mL min⁻¹ por 4 h a 25 °C, no mesmo tubo utilizado para o tratamento térmico. A quantidade de polímero extraída da sílica foi calculada pelo método da análise elementar de carbono do material residual da extração.

Colunas foram recheadas com as fases estacionárias extraídas e a avaliação cromatográfica foi feita com fase móvel MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão 0,2 mL min⁻¹ e com as misturas testes I e II.

A estabilidade térmica da sílica modificada com polímero foi avaliada pela análise termogravimétrica realizada em atmosfera inerte e oxidante, numa faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C / min.

6.2.2 - Avaliação do tempo de tratamento térmico

Neste caso utilizou-se o método de preparação tradicional, descrito no capítulo III, item 3.5, mas com o pentano como solvente de preparação, ao invés do diclorometano, pela sua rápida

evaporação (~3 min) sob um pequeno fluxo de ar comprimido. As fases estacionárias foram preparadas com a sílica Davisil e carga de $\overline{m}_{\text{PMOS}} = 0,35$ e $\overline{m}_{\text{PMOS}} = 1,0$ g_{PMOS}/g_{sílica}. No mesmo dia após a preparação das fases e evaporação do solvente, estes materiais foram submetidos a 100 ou 180 °C por diferentes períodos de tempo (30 min, 1h, 2h, 4h, 16 h, 24 h) numa estufa, dentro de um béquer aberto. Após os devidos tratamentos, porções (~1 g) foram extraídas no sistema de extração, sempre no dia seguinte ao tratamento térmico, com hexano a uma vazão de 0,2 mL min⁻¹ por 3 h a 50 °C. A extração feita no dia seguinte ao tratamento térmico teve o objetivo de investigar apenas o efeito da temperatura na adsorção do polímero, sem a influência do processo de auto-imobilização. A quantidade de polímero extraída da sílica foi calculada pelo processo de pesagem do PMOS arrastado durante a extração e pelo método da análise elementar de carbono do material residual da extração.

Para a avaliação cromatográfica, novos lotes foram preparados com $\overline{m}_{\text{PMOS}} = 1,0$ g_{PMOS}/g_{sílica} e as colunas foram recheadas com os materiais não extraídos e extraídos com hexano no sistema de extração a 50 °C, com uma vazão de 0,5 mL min⁻¹, por 3 h em um tubo de 150 mm x 10 mm. A avaliação cromatográfica foi feita com fase móvel MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão 0,2 mL min⁻¹ e mistura teste I.

6.2.3 - Avaliação do tratamento térmico após auto-imobilização do polímero

Foi utilizado o mesmo lote de fase estacionária preparado para obtenção da curva cinética de adsorção utilizando a sílica Kromasil, descrito no item 5.2.2. Após a evaporação do solvente, uma porção da fase ficou em repouso por 2 dias e outras duas porções por 111 e 184 dias e, então, foram submetidas ao tratamento térmico de 100 °C por 4 horas, dentro de um tubo de aço inox (150 mm x 10 mm) fechado. As colunas foram recheadas com estas fases e a avaliação cromatográfica foi feita com fase móvel MeOH:H₂O 70:30 (v/v) e 50:50 (v/v), vazão 0,2 mL min⁻¹ e com a mistura teste II.

6.3 - Resultados e Discussão

6.3.1 - Avaliação da temperatura de tratamento térmico

Os resultados obtidos quando amostras de FE foram submetidas ao tratamento térmico, variando a temperatura, podem ser vistos na Tabela 6.1. A tabela também indica a imobilização induzida por uma radiação gama de 80 kGy como comparação.

Tabela 6.1 - % de carbono e massa específica das fases estacionárias SiO₂ (PMOS) preparadas a partir da sílica Davisil, com massa específica inicial de 0,968 g_{PMOS}/g_{sílica}, tratadas termicamente (TT) por 2h e 4h em diferentes temperaturas.

Tratamento Térmico/Tempo	Período após o preparo da fase em que foi feito o TT	% C após TT (massa específica, g _{PMOS} /g _{sílica})	% C após extração (massa específica, g _{PMOS} /g _{sílica})	% adsorvido de PMOS após extração ^a	τ (nm)
Nenhum - extraído após 34 dias	-	30,5 (0,968)	14,4 (0,302)	31,2	1,10
50 °C /2h	12 dias	31,5 (1,04)	15,5 (0,333)	32,1	1,24
50 °C /4h	1 dia	30,4 (0,964)	12,3 (0,246)	25,5	0,87
80 °C /2h	8 dias	31,2 (1,012)	16,0 (0,349)	34,5	1,31
80 °C /4h	7 dias	30,8 (0,989)	13,6 (0,281)	28,4	1,01
100 °C /2h	11 dias	31,5 (1,031)	14,1 (0,295)	28,6	1,07
100 °C /4h	4 dias	35,6 (1,347)	13,2 (0,270)	20,0	0,97
120 °C /2h	11 dias	30,3 (0,956)	14,2 (0,297)	31,1	1,08
120 °C /4h	5 dias	31,5 (1,030)	14,4 (0,303)	29,4	1,11
150 °C /2h	13 dias	31,8 (1,052)	20,9 (0,508)	48,3	2,15
150 °C /4h	7 dias	30,6 (0,974)	23,3 (0,604)	61,9	2,88
180 °C /2h	8 dias	30,9 (0,994)	22,9 (0,586)	58,9	2,72
180 °C /4h	2 dias	30,5 (0,967)	21,5 (0,530)	54,7	2,29
220 °C /2h	19 dias	29,7 (0,924)	20,2 (0,482)	52,1	1,99
220 °C /4h	3 dias	33,0 (1,140)	22,7 (0,578)	50,7	2,65
300 °C /2h	15 dias	30,9 (0,994)	21,7 (0,538)	54,2	2,35
300 °C /4h	6 dias	31,4 (1,026)	21,2 (0,522)	50,8	2,24
Radiação γ - 80 kGy	-	32,1 (1,072)	21,4 (0,526)	49,1	2,27

^a Calculado em relação ao PMOS inicial contido na sílica após TT e antes da extração

É importante esclarecer que cada material sofreu o tratamento térmico em períodos diferentes porque foi preparado um grande lote da fase estacionária e dividido em porções para submetê-las nas diferentes temperaturas por 2 e 4 h. Assim, tentou-se apenas comparar a variação obtida pelo tratamento térmico, partindo de um único material com as mesmas características. Como não foi viável fazer o tratamento de todas as porções no mesmo dia, houve esta variação no período de tratamento das fases estacionárias.

Observando-se a % de carbono das fases extraídas, é possível verificar que existem duas faixas de valores, uma para as fases tratadas com as temperaturas mais baixas (até 120 °C) e outra para as fases tratadas a partir de 150 °C, que pode ser visualizado na Figura 6.1. As duas faixas correspondem a ~15 % C e ~21 % C. Para o caso das fases tratadas em temperaturas mais baixas, a espessura da camada do polímero é ~1,0 nm, que é um valor associado a uma monocamada completa imobilizada. Estas monocamadas se formam com 2 h de temperatura relativamente baixa e também à temperatura ambiente após um período suficientemente longo (~30 dias no caso da sílica Davisil utilizada nestes experimentos). No caso das fases tratadas em temperaturas mais altas (≥ 150 °C), a espessura da camada do polímero ficou em torno de 2,2 nm. Isto sugere a presença de uma bicamada de polímero imobilizado. Baseados nestes resultados e comparando-os com aqueles obtidos na imobilização através da radiação gama, mostrado na Tabela 6.1, com aqueles obtidos por Jardim *et al.*^[71], podemos concluir que pulsos de aquecimento entre 150 °C e 300 °C, sem a utilização de peróxidos, podem imobilizar a mesma espessura de polímero produzida pela dose de radiação gama de 50 a 200 kGy^[71].

Os resultados cromatográficos obtidos destas fases estacionárias imobilizadas termicamente são mostrados na Tabela 6.2.

A eficiência das colunas recheadas com as fases estacionárias tratadas termicamente é similar para todo o primeiro platô (≤ 120 °C), sendo que estas apresentaram os melhores resultados. Este comportamento pode ser devido à espessura da monocamada dentro dos poros da sílica, a qual permite uma difusão mais facilitada dos solutos dentro e fora do polímero no sistema de poros. A partir do tratamento a 150 °C houve um decréscimo na eficiência que pode ser o resultado da formação de uma camada mais espessa ou camadas não uniformes, ou ainda da degradação do polímero.

O fator de retenção, k , aumenta com o aumento da temperatura de imobilização (120 para 150 °C), como pode ser visto nas Figuras 6.2 e 6.3. Este comportamento de k reflete a % de carbono ou a massa específica retida, os quais aumentam significativamente a 150 °C.

Com relação à atividade silanofílica das fases estacionárias, avaliada pela assimetria do pico da *N,N*-dimetilanilina, pode-se perceber maior assimetria para o composto básico após 2 h de aquecimento comparado com o tempo de 4 h. Isto sugere que os grupos silanóis residuais não são completamente protegidos durante as 2 primeiras horas de aquecimento.

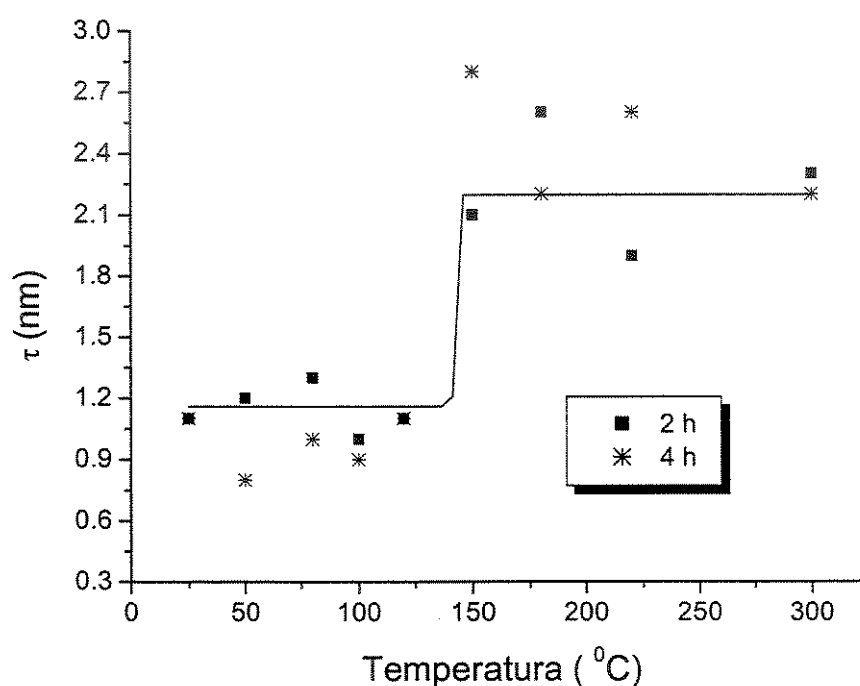


Figura 6.1 – Espessura da camada do polímero, após extração, das fases estacionárias SiO_2 (PMOS) tratadas termicamente por 2h e 4h em diferentes temperaturas.

Tabela 6.2 - Parâmetros cromatográficos das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de 0,968 g_{PMOS}/g_{sílica}, tratadas termicamente (TT) por 2h e 4h a diferentes temperaturas.

Tratamento Térmico/ Tempo	Período após o preparo da fase em que foi recheada a coluna ^a	Eficiência (N/m)		Assimetria (As ₁₀) ^b				Fator de Retenção (k)		Resolução(Rs) ^c	
		Naftaleno	Acenafteno	2	3	4	5	Naftaleno	Acenafteno	2/1	4/3
Nenhum - extraído após 34 dias	3 meses	41520	41380	1,2	1,5	1,3	1,2	2,3	4,6	1,5	3,1
50 °C /2 h	7 meses	38530	37590	1,2	1,7	1,5	1,5	2,9	6,0	1,6	2,8
50 °C /4h	3 meses	40900	38260	1,6	1,4	1,3	1,2	1,7	3,4	1,4	2,7
80 °C /2h	6 meses	44030	42390	1,0	1,4	1,3	1,2	3,2	6,6	1,6	3,8
80 °C /4h	2 meses	37100	36490	1,4	1,3	1,2	1,2	2,1	4,2	1,3	3,4
100 °C /2h	9 meses	34970	34040	2,0	2,4	1,4	1,6	1,9	3,9	1,0	1,6
100 °C /4h	2 meses	34740	33600	1,8	1,3	1,3	1,2	1,9	4,0	1,2	3,2
120 °C /2h	6 meses	42900	41400	1,5	1,6	1,3	1,3	2,2	4,5	1,5	2,7
120 °C /4h	2 meses	36820	32740	1,2	1,2	1,1	1,0	2,3	4,7	1,4	3,3
150 °C /2h	6 meses	32160	31350	1,5	2,0	1,3	1,3	4,6	10,2	1,3	2,3
150 °C /4h	3 meses	25180	24520	1,4	1,6	1,2	1,2	5,9	13,3	1,3	3,2
180 °C /2h	6 meses	17620	17360	1,4	2,0	1,2	1,2	5,8	2,9	1,1	1,8
180 °C /4h	2 meses	4100	-	-	-	0,7	-	5,6	-	-	-
	10 meses ^d	18690	17560	1,4	1,4	1,3	1,3	5,1	11,4	1,5	3,4
220 °C /2h	6 meses	15190	14590	1,2	1,9	1,4	1,4	5,8	12,8	1,3	2,4
220 °C /4h	3 meses	n. d.	n. d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
	7 meses ^d	6370	-	-	-	1,6	-	8,0	-	-	-
	10 meses ^d	10880	10860	1,4	1,6	1,3	1,3	6,5	14,8	1,4	2,4
300 °C /2h	6 meses	20790	20540	1,5	1,7	1,3	1,3	6,5	14,9	1,3	3,3
300 °C /4h	6 meses	24110	23100	1,4	2,2	1,3	1,3	6,2	14,2	1,6	3,0
	9 meses ^d	27900	23470	1,4	2,6	1,4	1,7	6,5	15,7	1,1	3,0

^a A contagem dos dias ou meses foi feita a partir da preparação da FE e não a partir do TT

^b 2=fenol; 3=N,N-dimetilanilina; 4=naftaleno; 5=acenafteno

^c 2/1=Resolução entre fenol e uracil; 4/3=Resolução entre naftaleno e N,N-dimetilanilina

^d Neste caso foi utilizado uma nova porção do lote tratado termicamente nesta temperatura e extraído

Todos os cromatogramas mostrados nas Figura 6.2 e Figura 6.3 foram obtidos com fases extraídas após o tratamento térmico. Acreditava-se inicialmente que após a extração, a fase não sofreria mais alterações em sua configuração porque todo o excesso de polímero (não-imobilizado) fora retirado, permanecendo apenas o polímero imobilizado. Entretanto, quando analisamos os cromatogramas da Figura 6.3, verificamos que as fases tratadas em temperaturas mais altas ($>180^{\circ}\text{C}$) tiveram comportamento cromatográfico diferente quando as colunas foram recheadas com a mesma fase em períodos diferentes. Por exemplo, a fase tratada a 220°C apresentou um péssimo cromatograma, sugerindo que altas temperaturas, produtoras de bicamadas de polímero, não mostram a mesma qualidade cromatográfica das fases preparadas com imobilização por radiação gama.^[71] Contudo, quando a mesma fase, tratada a 220°C e extraída, foi utilizada para recheiar uma coluna após 4 meses de repouso, o cromatograma apresentado foi outro. E, quando, mais uma vez, esta fase foi o recheio de outra coluna, após mais um período de repouso, foi possível obter um cromatograma com melhor definição dos picos eluídos, que não era possível visualizar no cromatograma obtido inicialmente.

Com isto, podemos considerar um rearranjo das cadeias do polímero que ocorre na superfície da sílica mesmo após a retirada do polímero não imobilizado. A fase, tratada a 220°C e extraída, que inicialmente apresentou aglomeração de partículas, alcançou uma configuração mais uniforme depois de determinados períodos de tempo. Analisando a Tabela 6.3, verifica-se que a % de carbono não foi alterada após o enchimento das colunas com a fase de 220°C nestes maiores períodos de tempo, indicando que a melhora cromatográfica ocorreu devido ao rearranjo do polímero na superfície e não a alguma alteração no teor de polímero.

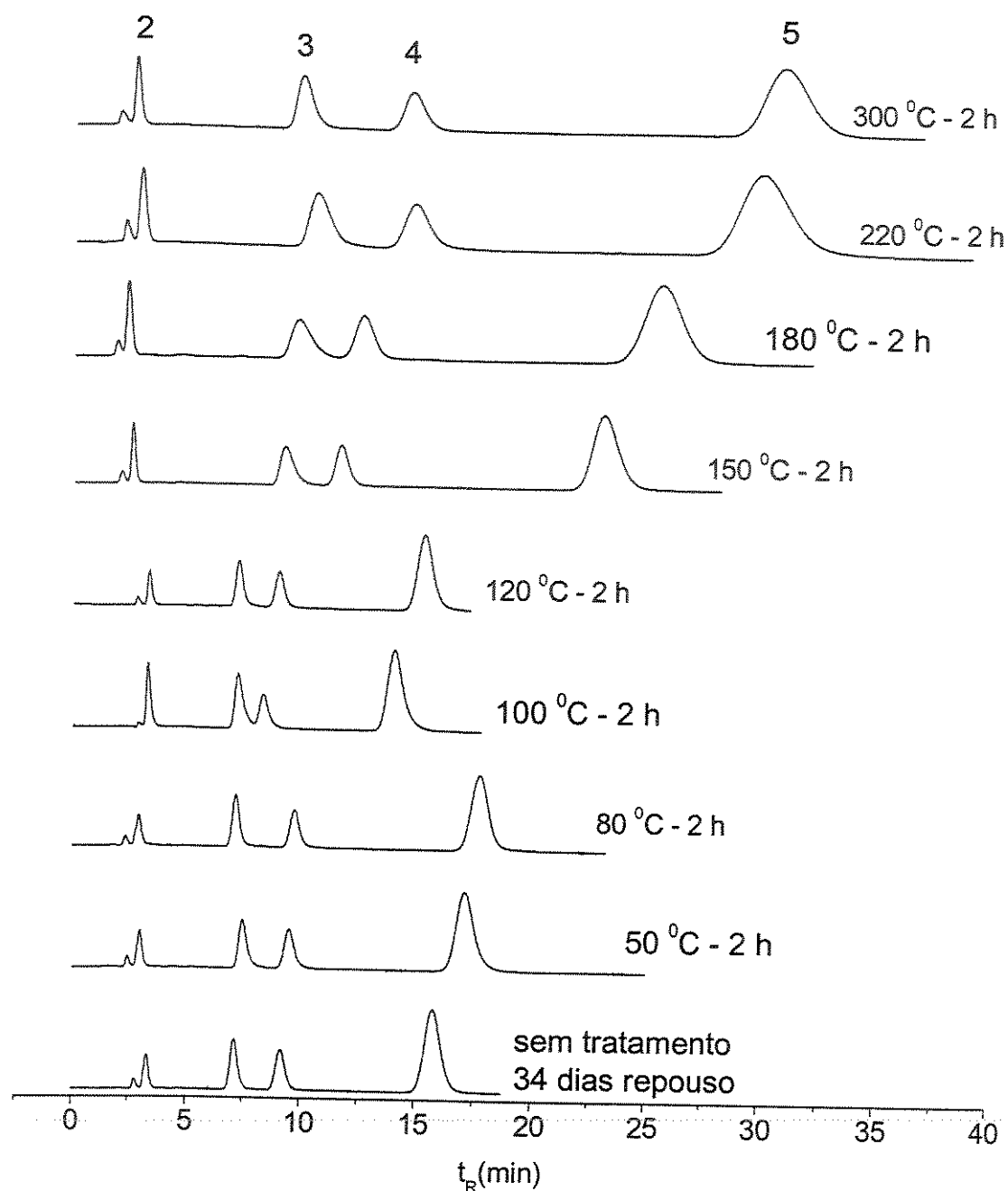


Figura 6.2 - Cromatogramas das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir da sílica Davisil, de massa específica de 0,968 g_{PMOS}/g_{sílica}, imobilizadas por tratamento térmico por 2 horas. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm.

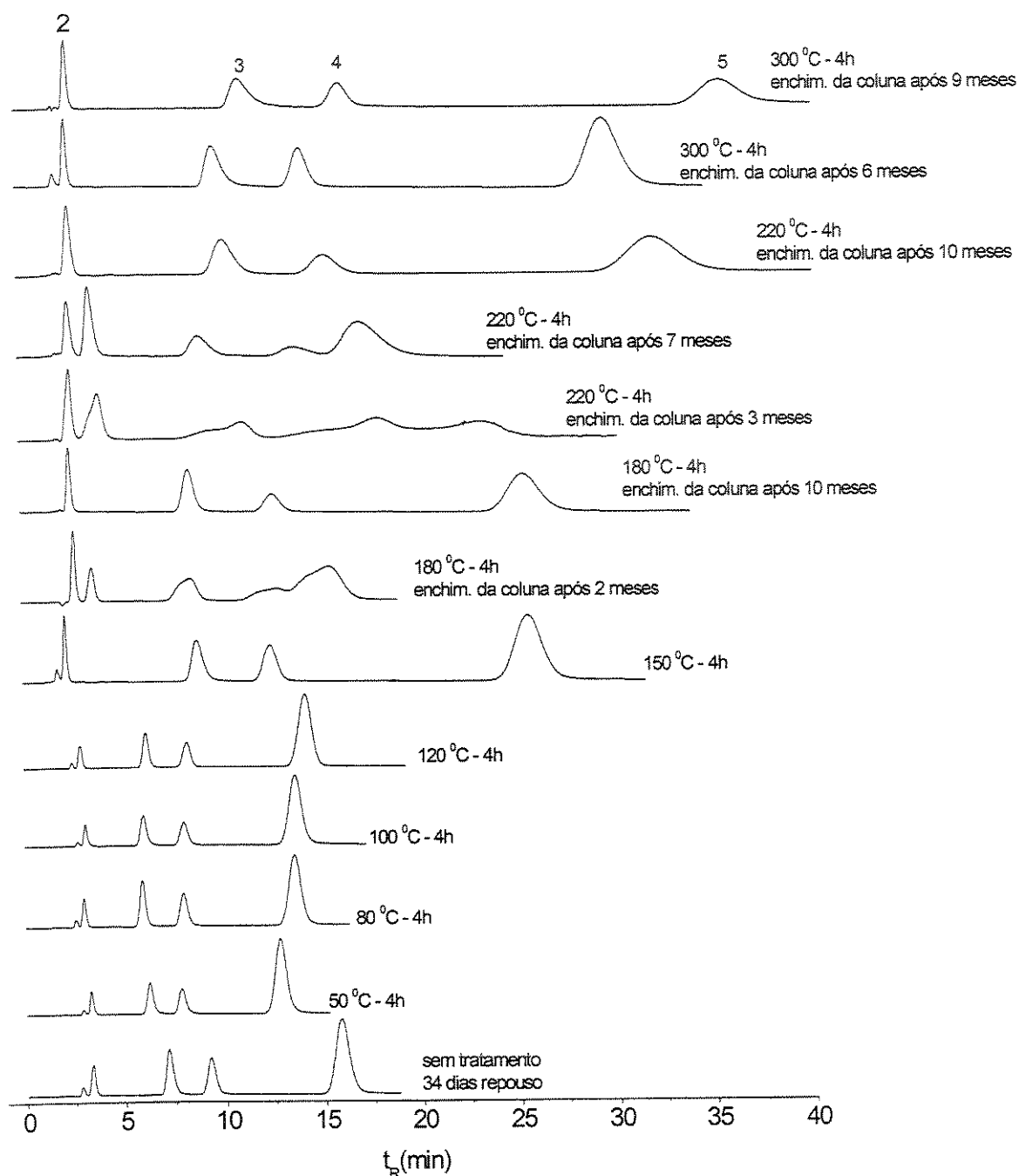


Figura 6.3 - Cromatogramas das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de 0,968 g_{PMOS}/g_{sílica}, imobilizadas por tratamento térmico por 4 horas. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm.

Tabela 6.3 - % de carbono e massa específica das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de 0,968 $\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, submetidas ao tratamento térmico por 2 e 4 h, após o enchimento das colunas.

Tratamento Térmico/Tempo	% C após enchimento das colunas	$\bar{m}_{\text{PMOS retido}}$ ($\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$)	% extraída de PMOS ^a	% adsorvida de PMOS ^a	τ (nm)
Nenhum - extraído após 34 dias	11,6	0,230	76,3	23,7	0,81
50 °C /2h	15,37	0,329	68,2	31,8	1,22
50 °C /4h	11,4	0,224	76,8	23,2	0,78
80 °C /2h	15,8	0,343	66,1	33,9	1,28
80 °C /4h	14,8	0,314	68,3	31,7	1,16
100 °C /2h	13,9	0,289	71,9	28,1	1,05
100 °C /4h	13,5	0,279	79,3	20,7	1,00
120 °C /2h	14,4	0,303	68,4	31,6	1,11
120 °C /4h	14,2	0,296	71,3	28,7	1,08
150 °C /2h	20,5	0,495	53,0	47,0	2,07
150 °C /4h	23,3	0,602	38,2	61,8	2,86
180 °C /2h	24,2	0,642	35,5	64,5	3,29
180 °C /4h (col. ench. após 2 meses)	23,0	0,588	39,2	60,8	2,74
220 °C /2h	21,2	0,521	43,6	56,4	2,24
220 °C /4h (col. ench. após 3 meses)	24,2	0,641	43,8	56,2	3,28
220 °C /4h (col. ench. após 7 meses)	23,5	0,612	46,4	53,6	2,96
220 °C /4h (col. ench. após 10 meses)	23,3	0,604	47,1	52,9	2,88
300 °C /2h	21,9	0,546	45,1	54,9	2,41
300 °C /4h (col. ench. após 9 meses)	21,7	0,540	47,3	52,7	2,36

^a calculado em relação ao PMOS contido na sílica após o TT e antes da extração

As análises termogravimétricas em atmosfera oxidante ou inerte foram usadas para avaliar a estabilidade térmica das fases estacionárias tratadas termicamente a 4h e extraídas. Os termogramas **a** e **b** da Figura 6.4 mostram a diferença do perfil de degradação das fases obtidas em atmosfera inerte e oxidante. Esta desigualdade acontece devido aos variados mecanismos de reações que ocorrem nos dois ambientes, produzindo diferentes compostos voláteis.

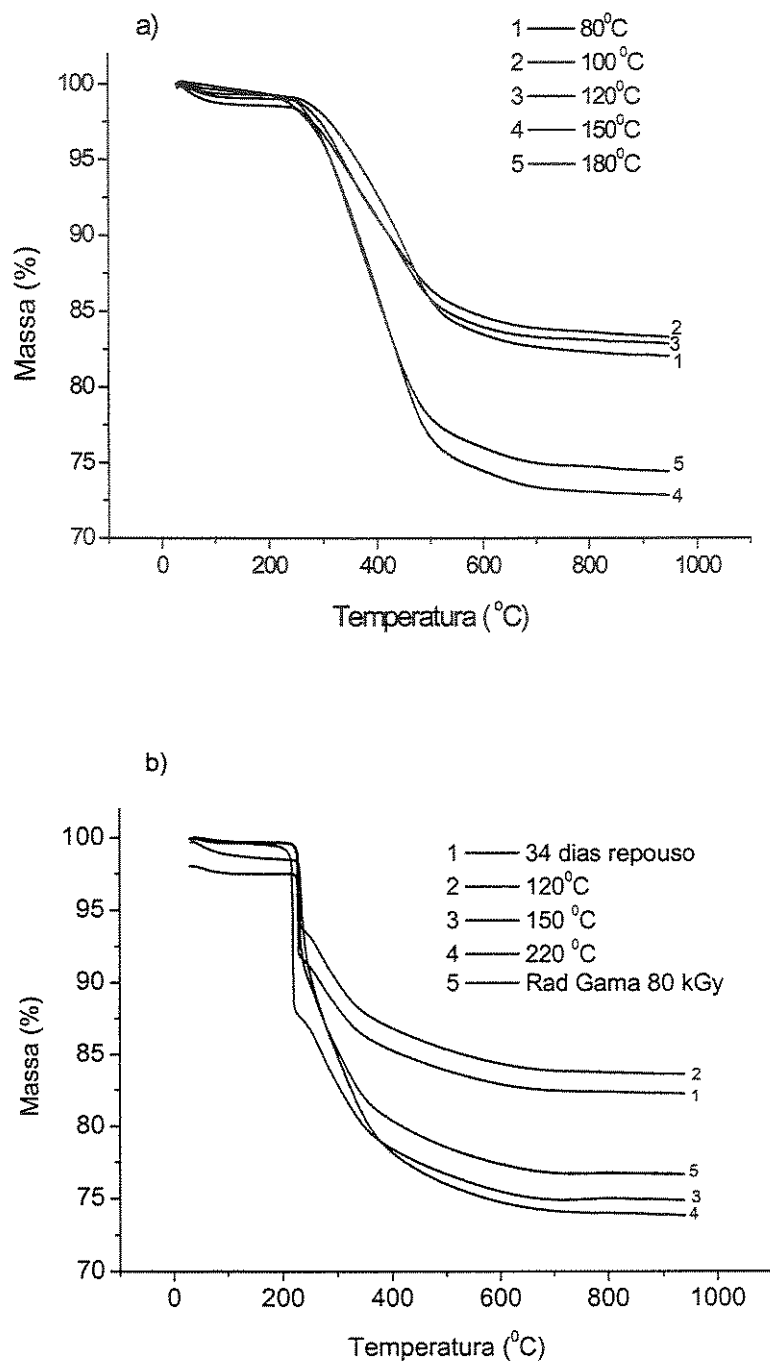


Figura 6.4 – Termogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de $0,968 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, imobilizadas termicamente por 4 h: a) atmosfera inerte e b) atmosfera oxidante.

A Tabela 6.4 mostra o valor da perda de massa durante a análise termogravimétrica para as diferentes fases estacionárias. As fases tratadas com temperaturas maiores de 150 °C tiveram perdas maiores já que a quantidade de polímero retida após a imobilização por tratamento térmico foi maior para estas fases.

Tabela 6.4 - Perda de massa obtida das curvas cumulativas de TGA para SiO₂(PMOS) preparadas a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de 0,968 g_{PMOS}/g_{sílica}, imobilizados termicamente por 4 h.

Temperatura (°C)	% perda de massa entre 25 e 950 °C	
	Atmosfera inerte	Atmosfera Oxidante
34 dias repouso	-	15,7
80	17,1	-
100	16,5	-
120	18,0	16,3
150	27,3	25,1
180	25,5	-
220	-	25,8
Rad Gama 80 kGy	-	23,2

6.3.2 - Avaliação do tempo de tratamento térmico

Baseados nos resultados obtidos com o tratamento térmico em diferentes temperaturas, nas quais monocamadas de polímero são formadas até 120 °C e bicamadas, a partir de 150 °C, foram selecionadas duas temperaturas dentro destas duas regiões (100 e 180 °C) para variar o tempo de tratamento térmico das fases.

Os resultados da quantidade de polímero adsorvido, obtido através da extração, quando amostras de FE foram submetidas ao tratamento térmico de 100 e 180 °C, variando-se os períodos de aquecimento, são apresentados nas Tabela 6.5 e Tabela 6.6.

Observando-se os resultados das fases tratadas a 100 °C, com massa específica inicial de 0,35 g_{PMOS}/g_{sílica}, pode-se verificar um aumento na quantidade de PMOS adsorvido com o aumento do tempo de aquecimento. Quando o carregamento foi de 1,0 g_{PMOS}/g_{sílica}, a quantidade de polímero adsorvida também foi crescente e estabilizou-se em 16 h. Pode-se observar que a fase que teve a

mesma quantidade de PMOS adsorvida, 0,270 g_{PMOS}/g_{silica}, no tratamento térmico a 100 °C por 4 h em sistema fechado (ver Tabela 6.1), foi a fase com tratamento de 24 h (Tabela 6.5) em sistema aberto, com 0,266 g_{PMOS}/g_{silica}, indicando que o tratamento térmico em sistema aberto precisa de um período maior de tratamento para obter a mesma quantidade imobilizada de polímero que o sistema fechado.

Tabela 6.5 - % de PMOS imobilizada sobre a sílica Davisil com o tratamento térmico de 100 °C por diferentes períodos.

Tempo de aquecimento	$\bar{m}_{\text{PMOS inicial}}$ g _{PMOS} /g _{silica} (quantidade pesada)	$\bar{m}_{\text{PMOS após}}$ extração, calculada pela pesagem	% adsorvida de PMOS ^a	% C ($\bar{m}_{\text{PMOS}}$) após tratamento térmico		% adsorvida de PMOS ^b	τ^b (nm)
				Antes da extração	Após extração		
30 min	0,353	0,081	23,1	13,4 (0,330)	2,6 (0,044)	13,3	0,14
2 h	0,349	0,122	35,4	15,0 (0,319)	4,3 (0,075)	23,5	0,25
4 h	0,349	0,155	44,6	16,5 (0,362)	4,9 (0,087)	24,0	0,29
16 h	0,348	0,145	41,6	15,0 (0,320)	6,3 (0,113)	35,3	0,38
24 h	0,345	0,143	41,4	14,4 (0,303)	6,8 (0,124)	40,9	0,42
30 min	0,999	0,201	20,1	29,7 (0,917)	7,7 (0,142)	15,5	0,48
2 h	0,999	0,207	20,7	29,4 (0,904)	10,4 (0,200)	22,1	0,69
4 h	1,000	0,211	21,1	29,6 (0,912)	10,3 (0,199)	21,8	0,69
16 h	1,000	0,259	25,9	30,0 (0,935)	12,4 (0,250)	26,7	0,89
24 h	1,000	0,275	27,5	30,9 (0,994)	13,1(0,266)	26,7	0,95

^a calculado em relação ao PMOS contido na sílica inicialmente, pelo método da pesagem

^b calculado em relação ao PMOS contido na sílica após TT e extração, pelo método da % de carbono

Assim como o aquecimento a 100 °C, o aquecimento em estufa a 180 °C das fases estacionárias, logo após o preparo, acelera o processo de distribuição e adsorção do polímero na superfície e poros da sílica, uma vez que, quando a mesma fase fica em repouso à temperatura ambiente, a quantidade de PMOS que fica adsorvida um dia depois do preparo (com o mesmo valor de massa específica inicial) é 12 %. Para alcançar 40 % de adsorção são necessárias 4 semanas a temperatura ambiente e para 45 % de adsorção, 60 dias (Tabela 5.2).

Tabela 6.6 - % de PMOS imobilizada sobre a sílica Davisil com o tratamento térmico de 180 °C por diferentes períodos.

Tempo de aquecimento	$\bar{m}_{\text{PMOS inicial}}$ g _{PMOS} /g _{sílica} (quantidade pesada)	$\bar{m}_{\text{PMOS após}}$ extração, calculada pela pesagem	% adsorvida de PMOS ^a	% C ($\bar{m}_{\text{PMOS}}$) após tratamento térmico		% adsorvida de PMOS ^b	τ (nm)
				Antes da extração	Após extração		
30 min	0,350	0,092	26,3	14,1(0,295)	5,6 (0,100)	33,9	0,33
2 h	0,350	0,108	31,0	14,9 (0,318)	6,6 (0,119)	37,4	0,40
4 h	0,350	0,141	40,3	14,7(0,312)	7,7 (0,142)	45,5	0,48
16 h	0,350	0,242	69,0	13,7(0,283)	10,5 (0,204)	72,0	0,71
24 h	0,350	0,306	87,5	13,9 (0,291)	12,1(0,262)	90,2	0,94
30 min	1,000	0,224	22,4	31,1(1,004)	11,0 (0,216)	21,5	0,75
2 h	1,000	0,999	99,9	18,6 (0,428)	18,3 (0,419)	97,9	1,65
4 h	0,999	0,997	99,7	16,1(0,347)	16,0 (0,350)	100	1,32
16 h	0,999	0,998	99,9	15,0 (0,315)	4,0 (0,320)	100	1,18
24 h	1,000	0,999	99,9	13,9 (0,288)	13,8 (0,285)	98,9	1,03

^a calculado em relação ao PMOS contido na sílica inicialmente, pelo método da pesagem

^b calculado em relação ao PMOS contido na sílica após TT e extração, pelo método da % de carbono

Como este estudo foi realizado também com o objetivo de avaliar as condições de exposição durante o tratamento térmico, foi utilizado o sistema aberto, onde a fase fica o mais exposta possível ao ambiente da estufa. Entretanto, os resultados das extrações mostraram que houve perda de polímero da fase durante os tratamentos térmicos a 180 °C acima de 2 h. Isso pode ser constatado pelos valores encontrados de massa específica obtida para a amostra antes da extração, que ficaram bem abaixo da massa específica inicialmente preparada de 1,0 g_{PMOS}/g_{sílica}. O polímero que ficou retido nos poros durante o aquecimento acima de 2 h não foi extraído, por isso os valores de % PMOS adsorvido ficaram em torno de 100 %. Essa perda de massa de polímero não é observada quando a amostra é aquecida por 30 minutos. Essa perda também foi mínima quando a quantidade de PMOS depositada nos poros foi menor (massa específica de 0,35 g_{PMOS}/g_{sílica}), valor um pouco abaixo do necessário para encher os poros da sílica. Outro fator observado é que, com o tratamento térmico de 180 °C em sistema aberto, não foi possível alcançar uma espessura de polímero associada à bicamada, como ocorre nos tratamentos térmicos em sistema fechado (Tabela 6.1).

As fases tratadas a 180 °C não alcançaram resultados cromatográficos desejáveis. Além disso, para as fases submetidas ao tratamento térmico por 16 e 24 h, não foram possíveis fazer o enchimento das colunas, uma vez que as fases ficaram muito compactadas e com aglomerados e o solvente propulsor do enchimento (metanol) não conseguiu fluir através do leito, impossibilitando o enchimento das colunas.

Os resultados da avaliação cromatográfica para as fases com $\bar{m}_{\text{PMOS}} = 1,0 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$ tratadas a 100 °C extraídas e não extraídas antes do enchimento podem ser visualizados nas Tabela 6.7 e Tabela 6.8. Os cromatogramas destas fases podem ser visualizados nas Figuras 6.5 e 6.6.

Tabela 6.7 - Parâmetros cromatográficos da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de $1,0 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, imobilizada termicamente a 100 °C em vários períodos de aquecimento, não extraídas antes do enchimento das colunas.

Tempo de aquecimento	Eficiência (N/m)		As		Fator de Retenção (k)		R_s^a
	Tolueno	Naftaleno	Tolueno	Naftaleno	Tolueno	Naftaleno	
30 min	31570	31670	2,3	2,4	1,7	2,1	1,5
2 h	22990	22570	2,0	2,1	1,9	2,3	1,3
4 h	28370	26760	2,1	2,0	1,9	2,3	1,4
16 h	28720	29680	2,3	2,2	2,2	2,7	1,6
24 h	38160	36360	1,2	1,2	2,1	2,6	1,7

^acalculada para o tolueno e naftaleno

Tabela 6.8 - Parâmetros cromatográficos da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica Davisil, de massa específica inicial de $1,0 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, imobilizada termicamente a 100 °C em vários períodos de aquecimento, extraídas antes do enchimento das colunas.

Tempo de aquecimento	Eficiência (N/m)		As		Fator de Retenção (k)		R_s^a
	Tolueno	Naftaleno	Tolueno	Naftaleno	Tolueno	Naftaleno	
30 min	29480	14330	1,2	2,4	0,6	0,7	0,7
2 h	24610	21610	1,3	2,0	0,8	1,0	0,9
4 h	31980	27450	1,5	2,0	0,9	1,1	1,2
16 h	32280	31190	1,5	1,5	1,6	2,0	1,5
24 h	40660	38720	1,3	1,4	1,7	2,1	1,7

^acalculada para o tolueno e naftaleno

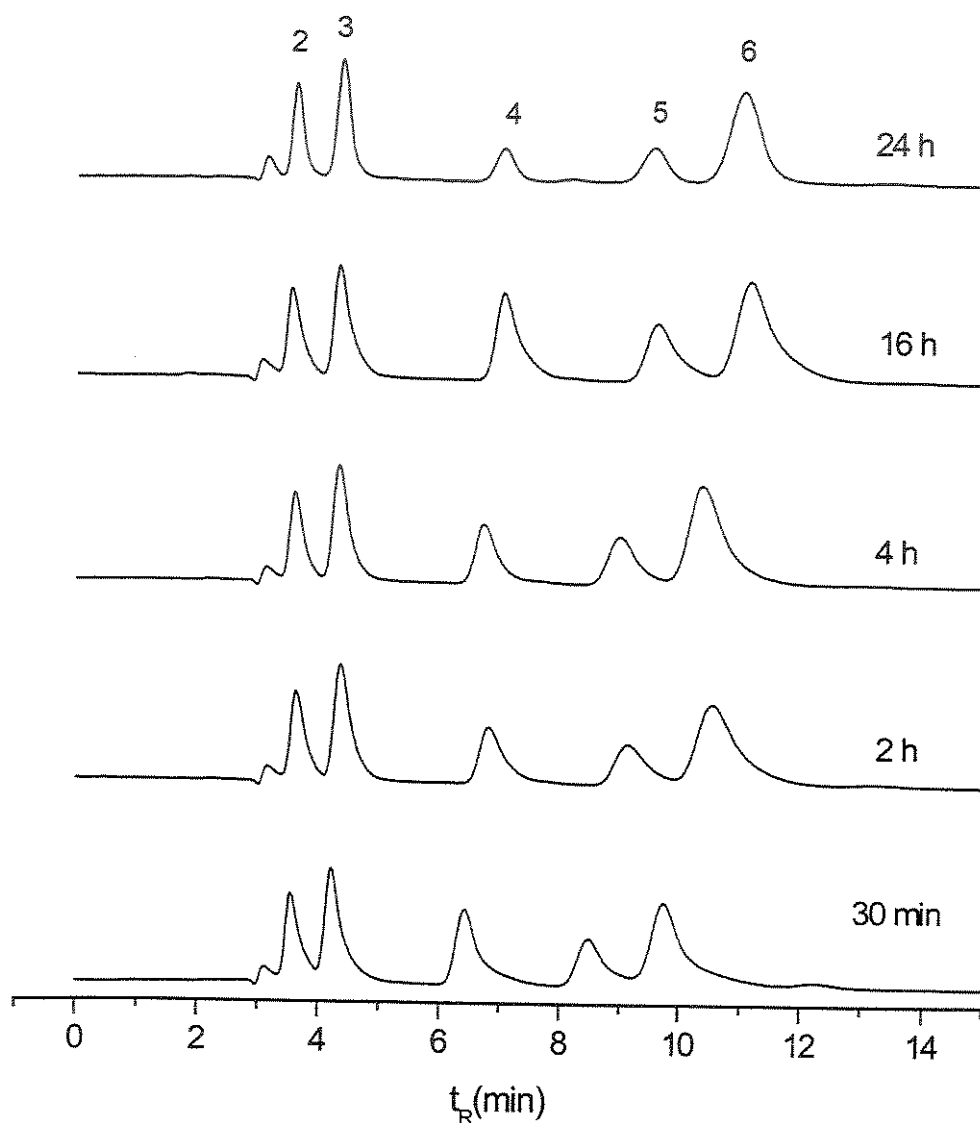


Figura 6.5 -Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Davisil, imobilizadas por tratamento térmico a 100°C em sistema aberto e não extraídas antes do enchimento das colunas. Mistura I: 1-uracil, 2-acetona, 3-benzonitrila, 4-benzeno, 5-tolueno, 6-naftaleno. Condições cromatográficas: FM MeOH: H_2O 70:30 (v/v), vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

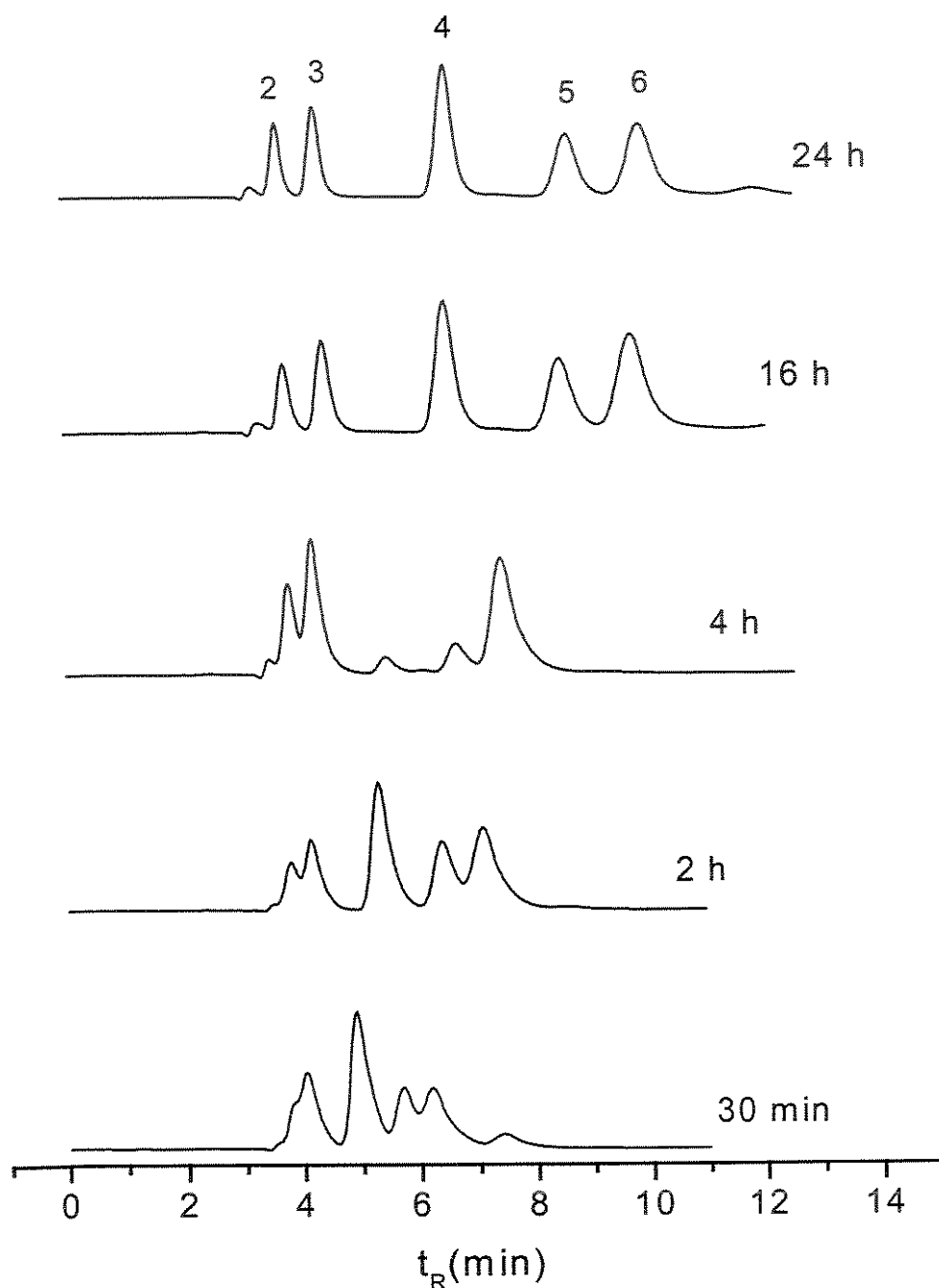


Figura 6.6 – Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Davisil, imobilizadas por tratamento térmico a 100°C em sistema aberto e extraídas antes do enchimento das colunas. Mistura I: 1-uracil, 2-acetona, 3-benzonitrila, 4-benzeno, 5-tolueno, 6-naftaleno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

Como as colunas foram recheadas 2 ou 3 dias após o tratamento térmico, não houve influência do tempo no processo de adsorção que poderia mascarar a adsorção do polímero provocada apenas pelo tratamento térmico.

Os parâmetros cromatográficos mostram que o aumento no tempo de tratamento térmico a 100 °C das fases estacionárias contribui para a obtenção de colunas mais eficientes. A assimetria diminuiu com o aquecimento de 16 h e 24 h. Isto se deve provavelmente a um melhor espalhamento do polímero na superfície com estas horas adicionais e, conseqüentemente, uma maior cobertura dos grupos silanóis pelo polímero.

Os cromatogramas das Figuras 6.5 e 6.6 mostram a melhora dos parâmetros cromatográficos conforme o tempo de tratamento térmico vai aumentando. Comparando as fases que não foram extraídas com hexano antes do enchimento das colunas (Figura 6.5) com aquelas que foram extraídas (Figura 6.6), podemos verificar que não houveram diferenças significativas nos parâmetros cromatográficos, mostrando, neste caso, como também já mostrado no Capítulo V, seção 5.3.4.2, que a etapa de extração com hexano antes do enchimento é uma etapa desnecessária. Inclusive, a extração após o tratamento térmico promoveu uma diminuição do fator de retenção, parâmetro relacionado à quantidade de polímero presente na sílica. Então, neste caso, o hexano solubilizou uma certa quantidade de polímero da fase que não foi solubilizada na etapa de enchimento das colunas.

6.3.3 - Avaliação do tratamento térmico após auto-imobilização do polímero

Para investigar o efeito da auto-imobilização do polímero na sílica antes do tratamento térmico, utilizou-se o mesmo lote preparado para a avaliação cinética do PMOS na sílica Kromasil. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 6.9. Os resultados foram comparados com os da Tabela 5.13.

Sem tratamento térmico, não houve separação dos compostos com a fase de 2 dias. O tratamento térmico promoveu uma grande melhora nos parâmetros cromatográficos, inclusive para a N, N-dimetilanilina com As de 1,3, que é um bom valor em se tratando de um composto básico, pois este tipo de composto apresenta grande interação com os silanóis remanescentes da sílica. Esta melhora pode ser visualizada na Figura 6.7. Neste caso, o tratamento térmico foi suficiente para

melhorar a resolução de todos os picos eluídos. Isto fica bastante evidenciado com a fase móvel na proporção 50:50 (v/v).

Tabela 6.9 - Parâmetros cromatográficos das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de 0,975 g_{PMOS}/g_{sílica}, após auto-imobilização por diferentes períodos, e imobilizadas ou não termicamente a 100 °C por 4 h.

Período de auto-imobilização	(FM) ^a	Eficiência (N/m)		Assimetria (As ₁₀) ^b				Fator de Retenção (k)		Resolução(Rs) ^c	
		Naftaleno	Acenafteno	2	3	4	5	Naftaleno	Acenafteno	2/1	4/3
2 dias – sem TT	50:50	- ^d	28215	- ^d	- ^d	- ^d	2,0	0,3	0,5	- ^d	0,6
2 dias – com TT		56600	54780	1,4	1,3	1,2	1,1	2,4	5,5	- ^d	6,7
105 dias – sem TT		- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e	- ^e
111 dias – com TT		78340	77650	1,2	1,1	1,0	1,2	16,3	40,8	7,9	14,5
184 dias – sem TT		77380	76110	1,5	1,3	1,2	1,1	16,4	40,0	6,4	14,4
184 dias – com TT		87520	73620	1,3	1,1	1,1	1,2	22,0	50,2	9,0	14,6
2 dias – sem TT	70:30	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d
2 dias – com TT		44580	48020	1,9	1,8	1,4	1,6	0,4	0,8	0,6	1,4
105 dias – sem TT		81100	82380	1,6	1,3	1,2	1,0	2,2	4,6	1,9	5,9
111 dias – com TT		79250	82280	1,4	1,2	0,9	0,9	2,6	5,4	1,8	6,3
184 dias – sem TT		64700	70750	1,6	1,4	1,3	1,2	3,2	6,8	0,3	6,2
184 dias – com TT		81920	84950	1,2	1,0	1,0	0,8	3,4	7,2	2,9	7,1

^a Razão MeOH:H₂O

^b 2=fenol; 3=N,N-dimetilanilina; 4=naftaleno; 5=acenafteno

^c 2/1=Resolução entre fenol e uracil; 4/3=Resolução entre naftaleno e N, N-dimetilanilina

^d Não foi feito o cálculo dos parâmetros devido à falta de resolução dos picos

^e Para esta fase não foi avaliada a FM 50:50 (v/v)

Após 111 e 184 dias de repouso, o tratamento térmico a 100 °C por 4 h não melhorou as características cromatográficas da fase estacionária, em relação àquela que permaneceu somente em repouso a temperatura ambiente. Como visto nas Figura 6.8 e Figura 6.9, os cromatogramas são bastante similares.

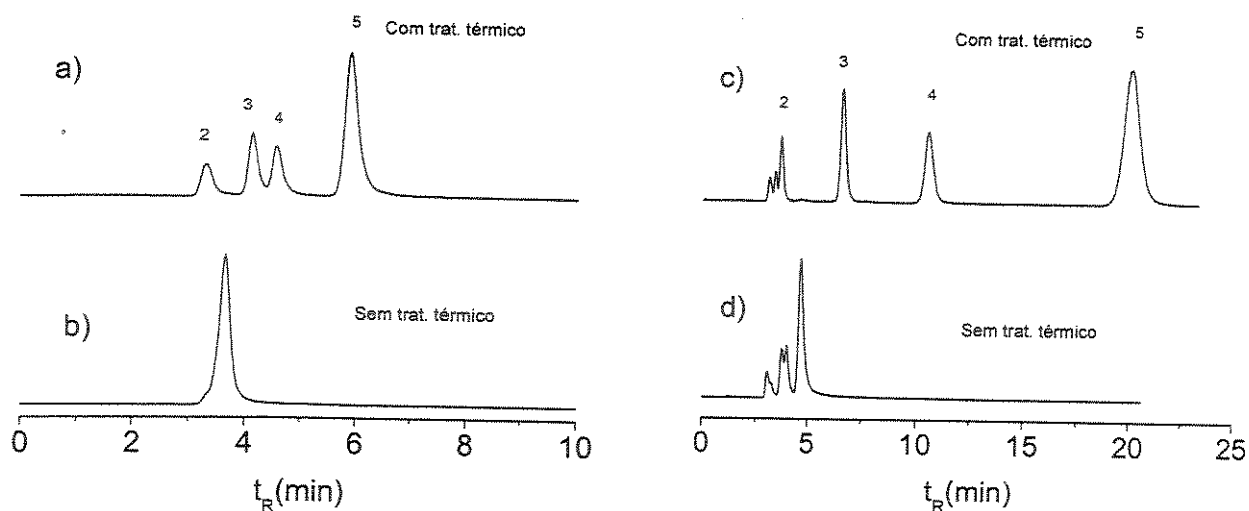


Figura 6.7 - Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de $0,975 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após 2 dias de auto-imobilização com (a, c) e sem (b, d) tratamento térmico a 100°C por 4h: a, b) FM $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ 70:30 (v/v), c, d) FM $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

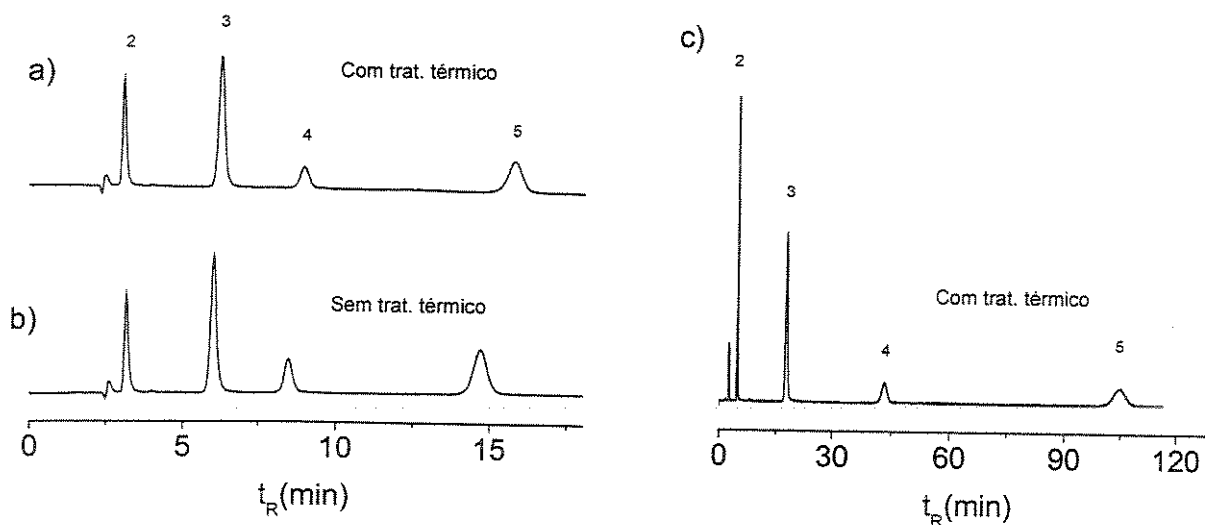


Figura 6.8 - Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de $0,975 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após 105 dias de auto-imobilização com tratamento térmico (a, c) e após 105 dias de auto-imobilização sem tratamento térmico (b) a 100°C por 4h: a, b) FM $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ 70:30 (v/v), c) FM $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

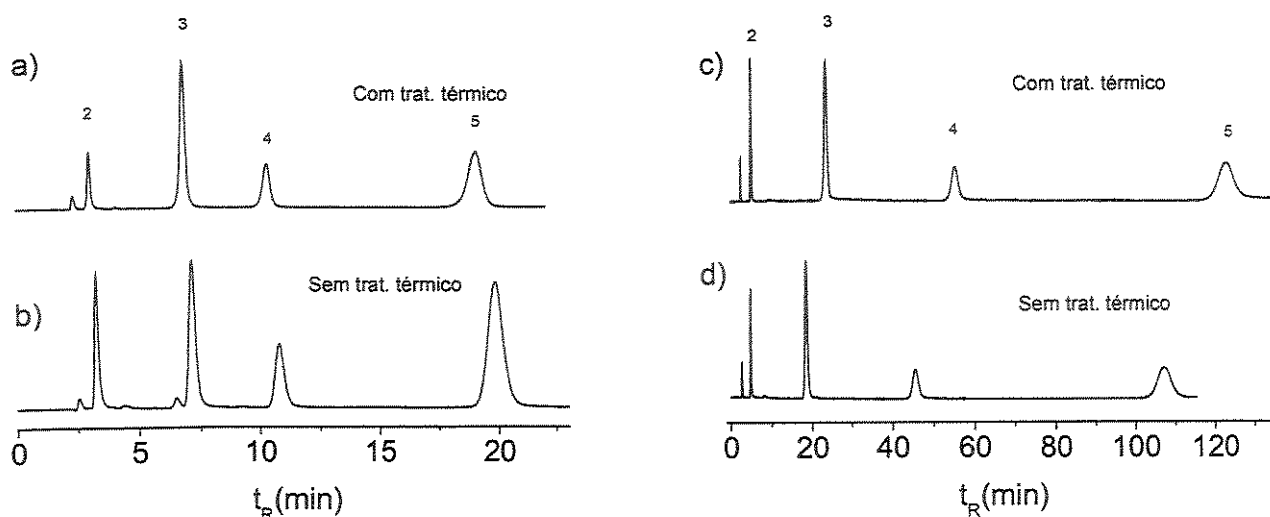


Figura 6.9 – Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de $0,975 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, após 184 dias de auto-imobilização com (a, c) e (b, d) tratamento térmico a 100°C por 4h: a, b) FM MeOH: H_2O 70:30 (v/v), c, d) FM MeOH: H_2O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

Portanto, fica evidenciado que o tratamento térmico acelera a distribuição e o rearranjo do polímero na sílica enquanto a fase é “nova”, ou seja, enquanto os “*loops*” das cadeias de polímero não estão tão próximos à superfície da sílica. A partir do momento que é alcançado um estágio mais avançado de distribuição do polímero com o processo de auto-imobilização, o tratamento térmico não altera esta configuração e não acrescenta muito para a melhora cromatográfica.

A Tabela 6.10 compara os valores de % de carbono obtidos das fases após o enchimento das colunas.

Os resultados da % de carbono das fases contidas nas colunas reforçam as observações feitas anteriormente sobre a Tabela 6.9 e Figuras 6.8, 6.9 e 6.10, mostrando o aumento da % de carbono nas fases tratadas termicamente comparado com a fase que não sofreu tratamento térmico, após 2 dias do preparo. Também é possível verificar a inalteração dos valores de % de carbono quando a fase já alcançou sua configuração mais estável através do processo de auto-imobilização.

Tabela 6.10 - % de carbono e massa específica das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica Kromasil, de massa específica de $0,975 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, auto-imobilizadas e tratadas termicamente a 100°C por 4 h, após o enchimento das colunas.

Tempo após o preparo da fase estacionária (processo de imobilização)	% C após enchimento	$\bar{m}_{\text{PMOS retido}}$ ($\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$)	% extraída de PMOS em relação à $\bar{m}_{\text{PMOS inicial}}$	% adsorvida de PMOS	τ (nm)
2 dias (auto-imob.)	2,40	0,040	95,9	4,1	0,14
2 dias (auto-imob. + TT)	5,32	0,094	90,4	9,6	0,34
105 dias (auto-imob.)	12,36	0,249	74,4	25,6	0,94
111 dias (auto-imob. + TT)	14,95	0,318	67,4	32,6	1,24
184 dias (auto-imob.)	16,09	0,351	64,0	36,0	1,40
184 dias (auto-imob. + TT)	16,86	0,374	61,7	38,3	1,50

6.3.4 - Modelo de adsorção do PMOS na superfície dos poros com o tratamento térmico

Para facilitar a compreensão do processo que ocorre dentro dos poros a partir da deposição do PMOS até a imobilização através do tratamento térmico e da auto-imobilização, um modelo foi sumarizado e pode ser visualizado na Figura 6.10.

Inicialmente consideramos que o procedimento de deposição do PMOS e a evaporação estática proporcionam um enchimento completo ou parcial nos poros da sílica com o PMOS no estado líquido. Até este ponto, o PMOS encontra-se sorvido dentro dos poros. Com o processo de auto-imobilização no qual as moléculas de PMOS tornam-se ligadas e/ou imobilizadas na superfície da sílica, uma monocamada de PMOS é formada nas paredes dos poros. A espessura de uma monocamada completa é na ordem de 1,1 nm. Esta monocamada também pode ser obtida pelo rearranjo térmico na temperatura de até 120°C . O PMOS líquido restante pode ser extraído deixando a monocamada imobilizada nas paredes dos poros.

Quando o tratamento térmico for acima de 150°C é formada uma camada mais espessa, associada a uma bicamada de PMOS. A extração pode remover o PMOS líquido residual resultando numa camada de espessura em torno de 2,2 nm (bicamada). A bicamada de polímero também pode ser formada com a radiação gama.^[71]

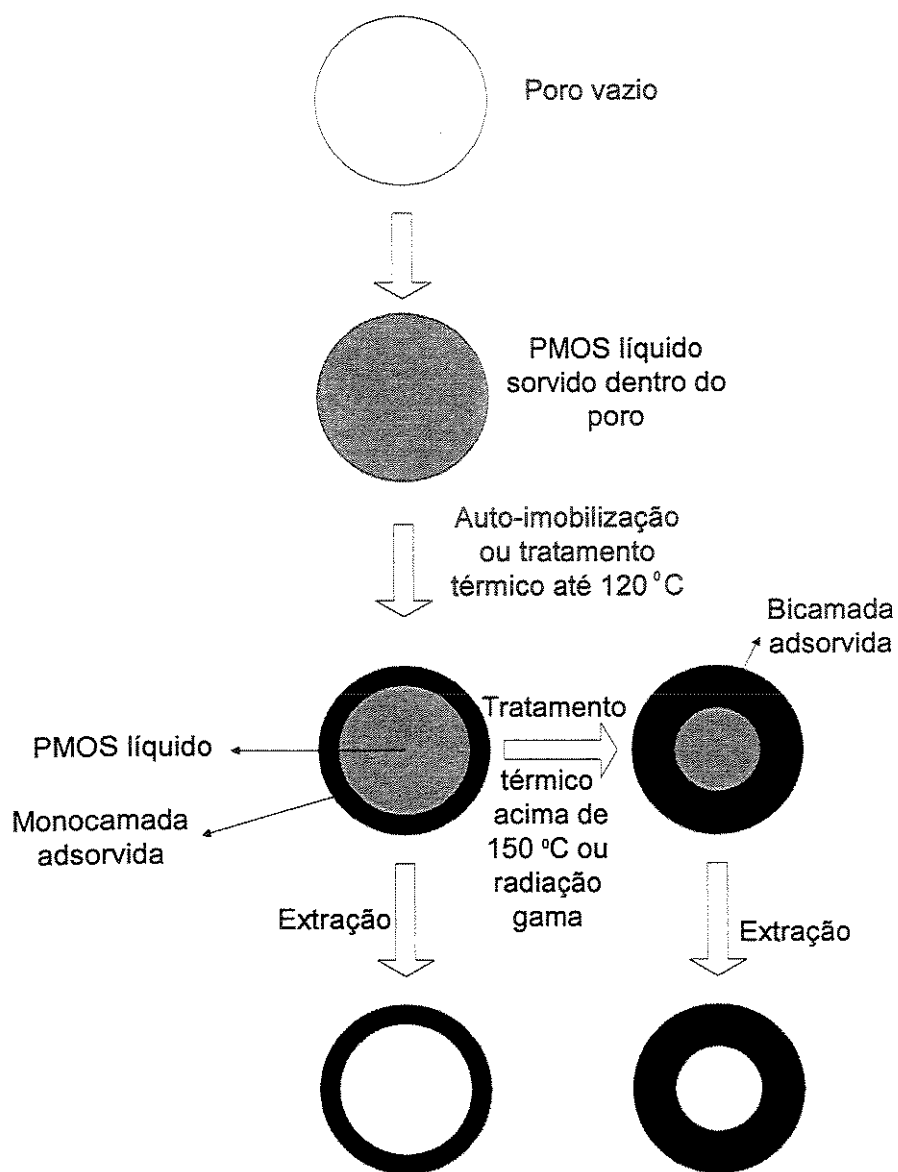


Figura 6.10 – Modelo resumizando as camadas do PMOS adsorvido com o tratamento térmico.

Capítulo VII

7. Adsorção/imobilização de PMOS sobre sílicas com as suas superfícies modificadas

7.1 - Introdução

Para compreender melhor o papel dos grupos silanóis da superfície dos poros da sílica no processo de fixação do polímero que ocorre na auto-imobilização, propomos a modificação da superfície da sílica com grupos hidrofóbicos e posterior sorção com o poli(metiloctilsiloxano). Tal situação foi inicialmente considerada com o objetivo de avaliar a adsorção do polímero na superfície da sílica tendo os grupos silanóis menos ativos.

Outra informação que poderia ser paralelamente obtida com a modificação da sílica seria a afinidade do polímero utilizado como líquido estacionário por uma superfície não polar nas paredes dos poros da sílica. O poli(metiloctilsiloxano) (PMOS) é um polímero não polar e a sílica, por contraste, extremamente polar. Presumimos que, modificando a polaridade da superfície da sílica, as interações polímero-superfície poderiam ser aumentadas. Então, nossa motivação em depositar PMOS em uma superfície não polar seria examinar a afinidade interfacial entre o PMOS e a superfície do poro.

O grupo do Schomburg já havia utilizado sílicas pré-capeadas com alquilsililenolatos em suas investigações nas fases recobertas com polímeros, pois acreditavam que maior quantidade de radicais seriam formados dos grupos Si-CH_3 obtidos da silanização para atuarem na imobilização dos polímeros sobre a sílica. Além disso, eles presumiam que os grupos silanóis não eram necessários para a imobilização e, por isso, poderiam ser removidos pelo pré-capeamento. ^[63]

Para estudar a afinidade do polímero com superfícies hidrofóbicas, atuamos com dois tipos de modificação da sílica: a primeira, silanizando a superfície com o clorotrimetilsilano, que resulta em uma fase quimicamente ligada do tipo C-1 (cadeia lateral de 1 carbono), enquanto a segunda modificação foi feita através do recobrimento com um polissiloxano que possuiu cadeias laterais de metilas [poli(dimetilsiloxano)], resultando também em fases C-1, mas do tipo recobertas com polímeros.

Neste estudo, foram utilizadas três sílicas com características diferentes, das quatro descritas no capítulo III, item 3.3: sílica Rainin 5 μm , sílica Davisil 13 μm e sílica Kromasil 5 μm .

O PMOS também foi sorvido nas sílicas nuas para comparação das fases resultantes com as sílicas modificadas.

Cada modificação resultou em sílicas com propriedades diferentes e, por isso, foi usada a seguinte nomenclatura para diferencia-las:

- *silanizada*: sílica modificada com clorotrimetilsilano (TMCS)
- *encapsulada*: sílica modificada com poli(dimetilsiloxano) (PDMS)
- *hidroxilada*: sílica sem modificação, ou seja, sílica nua.

7.2 - Procedimentos Experimentais

7.2.1 - Fases estacionárias preparadas com sílicas modificadas com clorotrimetilsilano (superfície silanizada)

A silanização das três sílicas foi realizada em um sistema de refluxo composto por um balão de três bocas, um condensador e um agitador mecânico. Foram introduzidos ~30 g de sílica, previamente seca em estufa a 150 °C durante 24 horas, e 250 mL de tolueno previamente destilado e seco com fitas de sódio. A agitação foi acionada e uma corrente de gás inerte (N_2) foi acoplada ao sistema reacional a fim de se evitar a presença de umidade durante a reação. Adicionou-se 3 mL de piridina previamente seca com fitas de sódio para reagir com o HCl produzido na reação. A seguir

foi adicionado um excesso de 10 vezes* do reagente clorotrimetilsilano $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}]$, tomando cuidado na manipulação devido à toxicidade do reagente e fácil decomposição frente à umidade do ambiente, com liberação de ácido clorídrico (HCl). Por isso, o volume do reagente (60 mL) foi medido com uma seringa acoplada ao gás de nitrogênio e o reagente foi aberto sob essa mesma atmosfera. O sistema de reação foi mantido em refluxo por 48 horas. A segunda etapa da preparação da sílica silanizada consistiu na lavagem do material com metanol, sob filtração, em um funil de fundo sinterizado, a fim de hidrolisar o silano restante da reação. Depois, o sólido foi lavado com tolueno, metanol, etanol, metanol/água 50:50 (v/v), água e metanol. O material foi seco em estufa a 40°C por 4 horas, sob vácuo de 25 kPa (200 torr).

A confirmação e caracterização desta reação foram feitas através da análise elementar (% C), espectroscopia no infravermelho (IV) e de RMN de ^{29}Si com CP/MAS.

Quantidades conhecidas das sílicas modificadas e secas a 80 °C por 2 h em vácuo de 25 kPa foram, então, utilizadas para a preparação das fases estacionárias como descrito no Capítulo III, item 3.5.

Foram preparadas fases estacionárias com 5 cargas de PMOS diferentes: $\bar{m}_{\text{PMOS}}$ de 0,15 gPMOS/gsílica, $\bar{m}_{\text{PMOS}}$ de 0,25 gPMOS/gsílica, $\bar{m}_{\text{PMOS}}$ de 0,35 gPMOS/gsílica, $\bar{m}_{\text{PMOS}}$ equivalente aos poros cheios, como apresentado na Tabela 7.1 e, com $\bar{m}_{\text{PMOS}}$ de 1,0 gPMOS/gsílica, que corresponde a um grande excesso de PMOS para cada sílica

Tabela 7.1 - Volume dos poros e massa específica necessária para encher os poros das sílicas silanizadas.

Sílica	Volume dos poros mL g ⁻¹	$\bar{m}_{\text{PMOS}}$ para encher os poros
		gPMOS/gsílica
Rainin	0,50	0,455
Davisil	0,63	0,573
Kromasil	0,75	0,682

* A quantidade do reagente foi estimada a partir da concentração de silanóis (8 $\mu\text{mol m}^{-2}$)^{[4][18]} e da área específica de superfície das sílicas. Com estes valores foi possível calcular qual a massa de reagente necessária para a reação ocorrer

7.2.2 - Fases estacionárias preparadas com sílicas modificadas com poli(dimetilsiloxano) (PDMS) (superfície encapsulada)

Cada sílica foi primeiramente ativada (150°C por 24 h) e, a seguir, adicionada lentamente à solução de PDMS em diclorometano. A mistura foi agitada lentamente por 3 horas. Após a agitação, o solvente foi evaporado à temperatura ambiente, no próprio béquer utilizado para a preparação. A quantidade de PDMS foi adicionada de acordo com o volume dos poros de cada sílica, a fim de enchê-los completamente. Sendo que os volumes de poro da sílica Rainin, Davisil e Kromasil são, respectivamente, 0,54 mL g⁻¹, 0,75 mL g⁻¹ e 0,88 mL g⁻¹ e a densidade do PDMS é 0,97 g mL⁻¹, as massas necessárias para encher os poros de cada sílica são, respectivamente: 0,52 g_{PMOS}/g_{sílica}, 0,73 g_{PMOS}/g_{sílica} e 0,85 g_{PMOS}/g_{sílica}.

Após a completa evaporação do solvente, o béquer contendo o material foi levado para a estufa por 4 h a 150 °C a fim de promover a imobilização do PDMS na superfície da sílica através do tratamento térmico.* A seguir, foi feita a extração com hexano a 25 °C para retirar o excesso de polímero não imobilizado. O método de extração utilizado foi descrito no Capítulo III, item 3.10.2. Após a extração, o hexano foi evaporado em temperatura ambiente e a fase estacionária foi seca em estufa a 45 °C por 2 h.

Quantidades conhecidas das sílicas modificadas e secas a 80 °C por 2h em vácuo de 25 kPa foram, então, utilizadas para a preparação das fases estacionárias como descrito no Capítulo III, item 3.5.

Foram preparadas fases estacionárias com 5 cargas de PMOS diferentes: $\bar{m}_{\text{PMOS}}$ de 0,15 g_{PMOS}/g_{sílica}, $\bar{m}_{\text{PMOS}}$ de 0,25 g_{PMOS}/g_{sílica}, $\bar{m}_{\text{PMOS}}$ de 0,35 g_{PMOS}/g_{sílica}, $\bar{m}_{\text{PMOS}}$ equivalente aos poros cheios como apresentado na Tabela 7.2 e com $\bar{m}_{\text{PMOS}}$ de 1,0 g_{PMOS}/g_{sílica}, que corresponde a um grande excesso de PMOS.

quantitativamente com os silanóis da superfície e, então superestimar um excesso de 10 vezes para a reação ser realmente efetiva.

* O processo de imobilização de polissiloxanos através do tratamento térmico foi discutido no Capítulo VI.

Tabela 7.2 - Volume dos poros e massa específica necessária para encher os poros das sílicas encapsuladas.

Sílica	Volume dos poros mL g ⁻¹	$\bar{m}_{\text{PMOS}}$ para encher os poros g _{PMOS} /g _{sílica}
Rainin	0,20	0,182
Davisil	0,37	0,337
Kromasil	0,51	0,464

7.2.3 - Fases estacionárias preparadas com sílicas nuas (superfície hidroxilada)

Para comparação com as sílicas modificadas, foram preparadas fases estacionárias com as sílicas nuas. Neste caso, os silanóis da superfície ficam expostos e ativos e, para isso, utilizou-se a sílica aquecida a 150 °C por 24 h. Foi utilizado o método tradicional de preparação das fases onde uma quantidade conhecida de PMOS em diclorometano foi adicionada à sílica ativada. A mistura resultante foi agitada lentamente por 3 horas e, a seguir, o solvente foi evaporado na capela, como descrito no Capítulo III, item 3.5.

Foram preparadas fases estacionárias com 4 cargas de PMOS diferentes: $\bar{m}_{\text{PMOS}}$ de 0,15 g_{PMOS}/g_{sílica}, $\bar{m}_{\text{PMOS}}$ de 0,25 g_{PMOS}/g_{sílica}, $\bar{m}_{\text{PMOS}}$ de 0,35 g_{PMOS}/g_{sílica} e $\bar{m}_{\text{PMOS}}$ equivalente aos poros cheios como apresentado na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 - Volume dos poros e massa específica necessária para encher os poros das sílicas.

Sílica	Volume dos poros mL g ⁻¹	$\bar{m}_{\text{PMOS}}$ para encher os poros g _{PMOS} /g _{sílica}
Rainin	0,54	0,491
Davisil	0,75	0,682
Kromasil	0,88	0,801

7.2.4 - Extração das fases estacionárias

Após a preparação de cada lote, estes ficaram em repouso por 15 ± 2 dias para facilitar as comparações, deixando o mesmo efeito da auto-imobilização para todas as fases. A extração de todos os lotes foi como descrito no Capítulo V, item 5.2.1. A quantidade de PMOS extraída da sílica foi calculada a partir da análise elementar de carbono do material residual da extração e os cálculos foram feitos como descritos no Capítulo III, item 3.10.2.

Algumas das FE foram também extraídas por um novo procedimento. Outros estudos no LABCROM mostraram uma maior eficiência cromatográfica em colunas recheadas com fases extraídas com clorofórmio e metanol em relação ao hexano, apesar da quantidade extraída de polímero ser bem similar nos dois casos.^{[146][147][148]} O novo processo de extração consistiu na passagem de aproximadamente 150 mL de clorofórmio e, depois, 150 mL de metanol no sistema de extração a uma vazão de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ a 25°C para aproximadamente 3,5 g de fase estacionária (tubo de extração, 150 mm x 10 mm). A vazão de extração de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ foi estabelecida^[146] após a consideração da eficiência das colunas e do tempo (rapidez) de extração. Este novo procedimento foi realizado em temperatura ambiente. Após a extração, a FE foi retirada do tubo de extração, o solvente foi removido através da evaporação em temperatura ambiente e o material residual foi utilizado para recheiar as colunas cromatográficas.

7.2.5 - Medidas de Adsorção de Nitrogênio

Amostras de todos os lotes preparados, os materiais extraídos com hexano após 15 ± 2 dias e os não extraídos, foram caracterizados pelas isotermas de nitrogênio. As isotermas de adsorção e dessorção foram medidas a $-195,5^\circ\text{C}$. Antes das medidas de sorção, as amostras de sílica foram degaseificadas a 100°C por 24 h sob um vácuo de aproximadamente 15 mPa (10^{-4} torr). As análises das isotermas incluíram a avaliação da área de superfície específica de acordo com o método BET^[122] dos dados de adsorção na faixa de pressão relativa (p/p_0) de 0,06 a 0,25, onde p e p_0 denotam as pressões de saturação e equilíbrio do nitrogênio a 77 K, respectivamente. O volume de poro total foi avaliado usando o método de ponto único^[122] pela conversão do volume de nitrogênio adsorvido na p/p_0 de 0,995 para o volume do adsorbato líquido. O diâmetro de poro médio foi determinado a partir do volume total de poro e área de superfície BET ($4V_p/S_{\text{BET}}$).

7.2.6 - Avaliação cromatográfica

Para a avaliação cromatográfica das fases estacionárias foram utilizados os lotes de cada sílica com $\bar{m}_{\text{PMOS}}$ equivalente aos poros cheios e com $\bar{m}_{\text{PMOS}}$ de 1,0 gPMOS/gsílica.

As colunas foram recheadas com as fases extraídas após 35 ± 1 dias do preparo pelo procedimento de extração utilizando clorofórmio + metanol (item 7.2.4) e, as avaliações cromatográficas foram feitas com a FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v) e/ou 50:50 (v/v) utilizando a mistura II, como descrito no Capítulo III, item 3.8.1.

A coluna recheada com a fase estacionária SiO₂(PMOS), preparada com a sílica nua Kromasil, foi avaliada com uma terceira mistura teste contendo uracil, butil parabeno, naftaleno, ftalato de butila, propanolol e amitriptilina. Esta mistura foi utilizada por O'Gara *et al.* ^[145] para avaliar o comportamento cromatográfico de fases estacionárias quimicamente ligadas, contendo um grupo carbamato embutido na cadeia. A mistura teste contém compostos não polares, polares e básicos. A fase móvel utilizada na avaliação foi MeOH: tampão fosfato pH 7, 65:35 (v/v).

7.2.7 - Imobilização por tratamento térmico e radiação gama das fases estacionárias preparadas com sílicas modificadas com PDMS e TMCS

7.2.7.1 - Imobilização por tratamento térmico

O tratamento térmico foi utilizado para imobilização do PMOS nas sílicas Davisil e Kromasil modificadas com poli(dimetilsiloxano) e com clorotrimetilsilano. Cerca de 4 g das fases estacionárias, tendo o PMOS sorvido em quantidade suficiente para encher os poros das sílicas modificadas (ver Tabela 7.1 e Tabela 7.2), foram colocadas em tubos de aço inox (100 mm x 10,5 mm) e fechados para posterior tratamento térmico. Estes tubos foram aquecidos na estufa a 100 °C por 4 e 16 h.

Após o tratamento térmico, as FE foram extraídas com metanol + clorofórmio pelo procedimento descrito no item 7.2.4. Uma parte do material residual contido no tubo de extração foi

submetido à análise elementar, para determinação do teor de PMOS retido, e o restante, foi utilizado no enchimento das colunas cromatográficas.

7.2.7.2 - Imobilização por radiação gama

A irradiação gama foi utilizada para imobilização do PMOS nas sílicas Davisil e Kromasil modificadas com poli(dimetilsiloxano) e com clorotrimetilsilano. Cerca de 4 g das fases estacionárias, com PMOS sorvido em quantidade suficiente para encher os poros das sílicas modificadas (ver Tabela 7.1 e Tabela 7.2), foram colocados em ampolas de vidro Pyrex e seladas em condições de atmosfera do ambiente. As fases estacionárias foram então irradiadas por uma fonte de Cobalto-60 em dose de 80 kGy, dose que forneceu os melhores resultados no trabalho de Anazawa para imobilização de PMOS sobre a sílica Davisil.^[128] A FE preparada a partir da sílica Kromasil modificada com poli(dimetilsiloxano) não foi irradiada, devido a insuficiência das FE modificadas.

Após a irradiação, as FE foram extraídas com metanol + clorofórmio pelo procedimento descrito no item 7.2.4. Uma parte do material residual contido no tubo de extração foi submetido à análise elementar, para determinação do teor de PMOS retido, e o restante, foi utilizado no enchimento das colunas cromatográficas.

7.2.7.3 - Avaliação cromatográfica

As colunas cromatográficas foram recheadas com as fases imobilizadas por tratamento térmico e por radiação gama e extraídas com clorofórmio + metanol, como discutido no item 7.2.4.

As avaliações cromatográficas foram feitas com a FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v) e/ou 50:50 (v/v) utilizando a mistura II, como descrito no Capítulo III, item 3.8.1.

A coluna recheada com a fase estacionária SiO₂(PMOS) preparada com a sílica Kromasil silanizada e irradiada, foi avaliada com a mistura teste contendo uracil, butil parabeno, naftaleno, ftalato de butila, propanolol e amitriptilina, descrita no item 7.2.6. A fase móvel utilizada na avaliação foi MeOH: tampão fosfato pH 7, 65:35 (v/v).

7.3 - Resultados e Discussão

7.3.1 - Avaliação dos solventes extratores antes do enchimento das colunas

Devido aos resultados animadores de outros pesquisadores do LABCROM^{[146][147][148]} a respeito do clorofórmio e metanol como solventes extratores das fases estacionárias antes do enchimento das colunas, foi realizado uma avaliação deste novo procedimento com uma fase disponível preparada com a sílica Kromasil de massa específica de 0,975 g_{PMOS}/g_{sílica} (utilizada no Capítulo V, itens 5.2.2 e 5.2.3) usando os diferentes solventes na extração. Os parâmetros cromatográficos das colunas recheadas com estas fases podem ser vistos na Tabela 7.4.

Analisando estes resultados, nota-se um aumento na eficiência e uma pequena melhora na assimetria do naftaleno e do acenafteno quando as FE foram extraídas com clorofórmio e metanol. Este aumento na eficiência pode ser devido a uma pequena diferença na quantidade ou espessura da camada de polímero contida na sílica. A eficiência de separação é bastante dependente da espessura da camada orgânica devido à velocidade de transferência de massa entre as fases estacionária e móvel.

Quando se compara o fator de retenção na FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v) da fase extraída com clorofórmio e metanol, em relação à outra extração, percebe-se a menor retenção dos solutos na fase extraída com clorofórmio e metanol. Pelo valor da % de carbono das fases contidas nas colunas cromatográficas (Tabela 7.5), pode-se perceber que a menor retenção está relacionada com o menor teor de polímero na sílica em relação às outras fases. As fases não extraída e extraída com hexano apresentaram similaridade no teor de carbono após o enchimento das colunas e na eficiência cromatográfica, sendo que o teor de carbono foi maior e a eficiência menor, comparado à fase extraída com clorofórmio + metanol.

Baseados nestes resultados, os solventes clorofórmio e metanol foram escolhidos como extratores do polímero das fases preparadas com as sílicas modificadas antes do enchimento das colunas.

Tabela 7.4 – Parâmetros cromatográficos da fase estacionária SiO₂(PMOS) preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de 0,975 g_{PMOS}/g_{sílica}, extraída com diferentes solventes ^a.

Condições da fase estacionária antes do enchimento	(FM)	Eficiência (N/m)		Assimetria (As) ^b				Fator de Retenção (k)		Rs ^c	
		Naftaleno	Acenafteno	2	3	4	5	Naftaleno	Acenafteno	2/1	4/3
Não extraída	50:50	57000	53050	1,3	1,3	1,7	1,7	4,3	10,2	3,4	9,3
Extraída com hexano	50:50	51550	44260	1,1	0,9	0,7	0,6	4,0	9,4	3,0	8,5
Extraída com CHCl ₃ + MeOH	50:50	70420	64640	1,4	1,4	1,1	1,0	3,0	6,9	2,7	8,1
Não extraída	70:30	50590	52260	1,8	1,6	1,7	1,6	0,8	1,7	1,0	2,7
Extraída com hexano	70:30	51040	52040	0,9	1,1	1,0	0,8	0,8	1,5	1,2	2,4
Extraída com CHCl ₃ + MeOH	70:30	61740	70050	1,4	1,3	1,4	1,2	0,6	1,2	1,8	2,0

^a Fases em repouso por 31 dias após o preparo

^b 2=fenol; 3=N, N-dimetilanilina; 4=naftaleno; 5=acenafteno

^c 2/1=Resolução entre fenol e uracil; 4/3=Resolução entre naftaleno e N, N-dimetilanilina

Tabela 7.5 - % de carbono da FE SiO₂(PMOS) preparada a partir da sílica Kromasil, de massa específica inicial de 0,975 g_{PMOS}/g_{sílica}, antes e após o enchimento das colunas.

Condições da fase estacionária antes do enchimento	% carbono antes do enchimento da coluna (massa específica)	% carbono após enchimento da coluna (massa específica)
Não extraída	30,61 (0,975)	6,49 (0,117)
Extraída com hexano	6,12 (0,109)	6,39 (0,115)
Extraída com CHCl ₃ /MeOH	6,28 (0,112)	5,25 (0,092)

7.3.2 - Fases estacionárias preparadas com sílicas modificadas com clorotrimetilsilano (superfície silanizada)

7.3.2.1 - Caracterização das sílicas silanizadas

A % de carbono resultante e a cobertura de superfície avaliada em $\mu\text{moles m}^{-2}$ podem ser vistos na Tabela 7.6.

Os resultados mostram o sucesso da síntese, uma vez que a percentagem de carbono na sílica modificada aumentou em relação à sílica nua, evidenciando que ocorreu a reação do clorotrimetilsilano com os grupos silanóis da superfície.

Tabela 7.6 - % de carbono das sílicas nuas e silanizadas.

Sílica	% C	Cobertura de superfície α_{exp} ($\mu\text{moles m}^{-2}$)	Área de superfície S_{BET} (m^2g^{-1})
Rainin 5 μm nua	0,49	-	191
Rainin 5 μm silanizada	1,93	2,1	-
Davisil 13 μm nua	0,83	-	343
Davisil 13 μm silanizada	3,55	2,2	-
Kromasil 5 μm nua	0,28	-	318
Kromasil 5 μm silanizada	4,03	3,3	-

A eficiência de cobertura na superfície é avaliada através da % de carbono referente apenas à silanização e à área de superfície de cada sílica. Para calcular a cobertura de superfície (α_{exp}) do silano, considera-se que cada átomo de silício é ligado a 3 carbonos (trimetilsilil), sendo a massa molar deste de 36 g mol^{-1} . Então, para as três sílicas utilizadas:

$$\text{- Sílica Rainin: } 8\% \text{ C} = 1,93 - 0,49 = 1,44 \%$$

$$\text{- Sílica Davisil: } 8\% \text{ C} = 3,55 - 0,83 = 2,72 \%$$

$$\text{- Sílica Kromasil: } 8\% \text{ C} = 4,03 - 0,28 = 3,75 \%$$

Sílica Rainin

$$8\% \text{ C} = 1,44 \%$$

$$S_{\text{BET}} = 191 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{exp}} = \frac{0,0144}{191} \text{ moles m}^{-2}$$

$$\alpha_{\text{exp Rainin}} = 2,1 \times 10^{-6} \text{ moles m}^{-2}$$

$$\alpha_{\text{exp Rainin}} = 2,1 \mu\text{moles m}^{-2}$$

Sílica Davisil

$$8\% C = 2,72 \%$$

$$S_{BET} = 343 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{exp}} = \frac{0,0272}{36} \text{ moles m}^{-2}$$

$$\alpha_{\text{exp Davisil}} = 2,2 \times 10^{-6} \text{ moles m}^{-2}$$

$$\alpha_{\text{exp Davisil}} = 2,2 \text{ } \mu\text{moles m}^{-2}$$

Sílica Kromasil

$$8\% C = 3,75 \%$$

$$S_{BET} = 318 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{exp}} = \frac{0,0375}{36} \text{ moles m}^{-2}$$

$$\alpha_{\text{exp Kromasil}} = 3,3 \times 10^{-6} \text{ moles m}^{-2}$$

$$\alpha_{\text{exp Kromasil}} = 3,3 \text{ } \mu\text{moles m}^{-2}$$

Teoricamente, cada sílica deve apresentar ao redor de $8 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ de grupos silanóis. Sendo assim, aproximadamente 30-40 % dos grupos reagiram com o clorotrimetilsilano. Números da literatura indicam que a cobertura máxima de superfície, obtida para os grupos trimetilsilil, ficam na faixa de $3,5 - 4 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$, ou seja, 40-50 % dos grupos silanóis reagem com o silano. [18][149]

Além da análise elementar, a reação de silanização também foi caracterizada pela espectroscopia no infravermelho. Os espectros no infravermelho das sílicas antes e após a modificação com o clorotrimetilsilano podem ser vistas na Figura 7.1.

A banda na região de 1050 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações siloxanos ($\nu\text{-Si-O-Si}$), que formam o esqueleto da sílica.

A banda que caracteriza a reação fica situada em 965 cm^{-1} e corresponde aos silanóis livres que cobrem a superfície da sílica. Nos espectros da sílica silanizada foi observado que esta banda praticamente desapareceu e outra banda em 2965 cm^{-1} foi evidenciada, característica do estiramento $\nu\text{-C-H}$, confirmando a reação do clorotrimetilsilano na superfície da sílica.

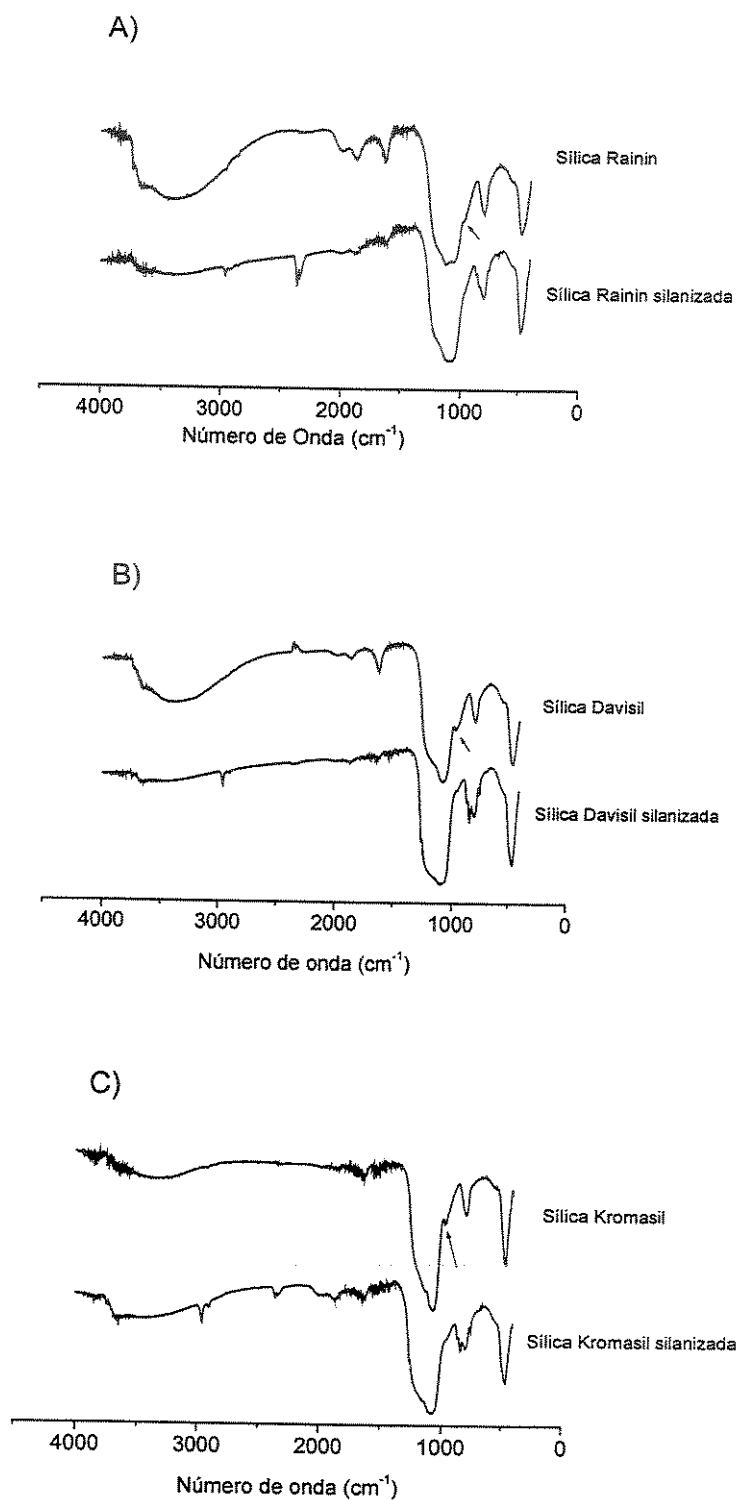


Figura 7.1 - Espectros na região do infravermelho das sílicas nuas e modificadas com TMCS: A) sílica Rainin, B) sílica Davisil e C) sílica Kromasil.

Pela espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si com polarização cruzada segundo rotação em ângulo mágico, que pode ser visualizada nas Figuras 7.2, 7.3 e 7.4, um pico característico do sucesso da síntese apareceu em +13 ppm devido à presença de átomos de silício ligados a três grupos metila, $\text{Si}^*(\text{CH}_3)_3$, produto da reação do $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ com os silanóis da sílica.^[150]

Nos espectros também podem ser vistos picos em -109 ppm, atribuído ao átomo de silício ligado a outros quatro grupos siloxanos, $\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)_4$, e outro pico em -99 ppm, atribuído ao silanol livre, que indica a presença de silício ligado a um grupo -OH e três grupos siloxanos $\text{Si}^*(\text{OH})(\text{OSi}\equiv)_3$. Um pequeno ombro em -92 ppm é atribuído ao átomo de silício que se encontra ligado a dois grupos -OH, $\text{Si}^*(\text{OH})_2(\text{OSi}\equiv)_2$ (tipo geminal).^[151] Estes 3 picos são característicos da sílica.

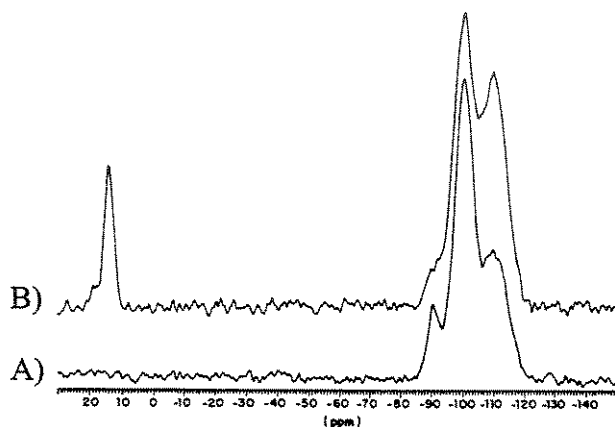


Figura 7.2 – Espectros de RMN de ^{29}Si da sílica Rainin nua (A) e modificada com TMCS (B).

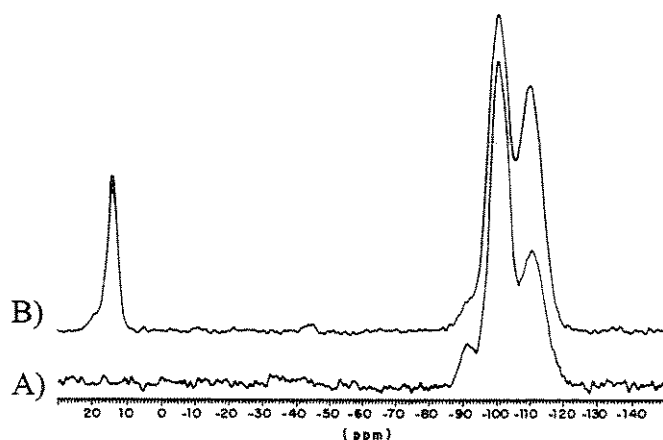


Figura 7.3 - Espectros de RMN de ^{29}Si da sílica Davisil nua (A) e modificada com TMCS (B).

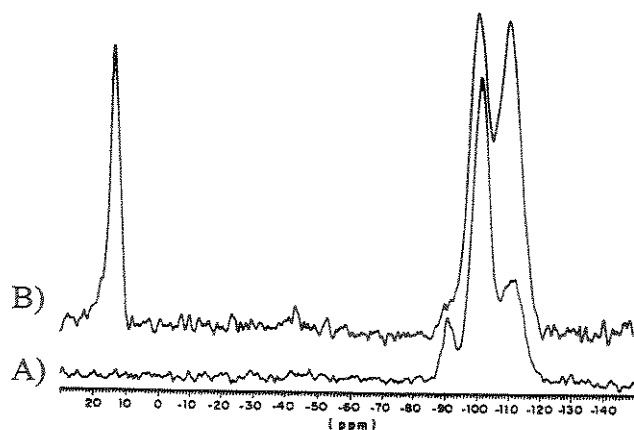


Figura 7.4 - Espectros de RMN de ^{29}Si das sílica Kromasil nua (A) e modificada com TMCS (B).

As sílicas silanizadas também foram caracterizadas pelas propriedades estruturais medidas pelas isotermas de sorção de nitrogênio (Figura 7.5) e os resultados são apresentados na Tabela 7.7.

Tabela 7.7 – Propriedades estruturais das sílicas modificadas com clorotrimetilsilano.

Sílica	Tamanho médio do poro (nm)	Volume total do poro (cm^3/g)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Rainin nua	11,3	0,54	191
Rainin silanizada	11,2	0,50	180
Davisil nua	8,7	0,75	343
Davisil silanizada	8,5	0,63	295
Kromasil nua	11,1	0,88	318
Kromasil silanizada	11,4	0,75	265

Os resultados indicam que ocorreu uma pequena diminuição na área superficial com a reação de silanização. Esta redução é explicada pela reação dos grupos trimetilsilil com os silanóis da superfície dos poros, minimizando o acesso do nitrogênio durante as medidas. A mesma explicação pode ser dada à diminuição dos volumes de poro para as sílicas silanizadas em relação às sílicas nuas.

O tamanho médio dos poros não foi alterado indicando que a reação ocorreu homogeneamente em toda a estrutura da sílica, sem o acesso preferencial para poros pequenos ou grandes.

As isotermas apresentadas na Figura 7.5 mostram a diferença estrutural de cada sílica, pelo aspecto da isoterma. As isotermas são do tipo IV, de acordo com as recomendações da IUPAC, pois apresentam um “*loop*” de histerese devido à condensação capilar que ocorre nos poros. Este tipo de histerese é característico de amostras mesoporosas, com tamanhos de poros entre 2 e 50 nm.

Das três sílicas estudadas, a sílica Kromasil apresenta a histerese mais parecida com a do tipo H1, que é associada com estrutura de poros de arranjos bastante regulares e, com distribuição do tamanho de poro estreita. A sílica Rainin apresenta os tipos intermediários de H1 e H2. A histerese do tipo H2 representa os poros com distribuição do tamanho e forma não muito definida. Na verdade, o tipo H2 é mais difícil de interpretar. Já foi atribuído à diferença de mecanismo entre o processo de condensação e evaporação ocorrendo nos poros de corpo largo e pescoço estreito (frequentemente referenciados como poros do tipo “garrafa”). A sílica Davisil tem um tipo intermediário de histerese, H1 e H3. O “*loop*” de histerese começa na pressão relativa entre 0,4 e 0,5 e permanece numa grande faixa de pressão relativa. Comumente, este início da histerese, em pressões mais baixas, está relacionado à grandes quantidades de poros pequenos, uma vez que ocorre o enchimento dos poros com nitrogênio líquido e o processo de condensação capilar ocorre mais rapidamente. Em sílicas macroporosas, de tamanhos de poro maiores, a condensação capilar ocorre em pressões próximas à unidade.

É importante ressaltar que a viabilidade de avaliação dos parâmetros estruturais das diferentes fases estacionárias preparadas é possível devido às interações das moléculas de nitrogênio com as superfícies das sílicas (caracterizando fortemente os grupos silanóis polares) e as superfícies modificadas (cobertas por grupos orgânicos) serem realmente diferentes.

7.3.2.2 - Extração das fases estacionárias com sílicas silanizadas para determinação da quantidade de PMOS adsorvida

A sorção do PMOS na sílica silanizada teve o objetivo de avaliar a adsorção do polímero numa superfície com os grupos silanóis menos ativos. A extração, utilizando o hexano como solvente, permitiu avaliar quanto do PMOS sorvido pode ficar aderido na superfície da sílica silanizada. Na Tabela 7.8 encontram-se os resultados obtidos com as extrações.

As fases estacionárias preparadas com as sílicas Rainin e Davisil apresentaram um grau de adsorção do PMOS ligeiramente maior que com a sílica Kromasil.

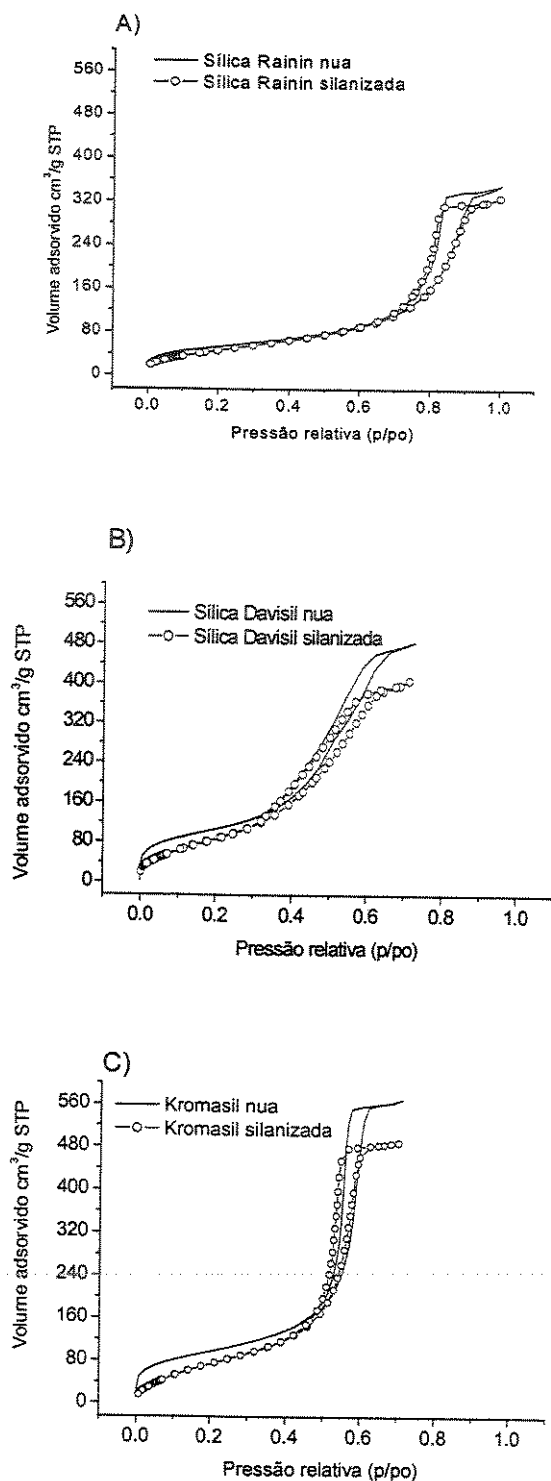


Figura 7.5 - Isotermas de sorção de nitrogênio das sílicas silanizadas com clorotrimetilsilano: A) Sílica Rainin, B) Sílica Davisil, C) Sílica Kromasil.

Mesmo estas quantidades adsorvidas são pequenas quando comparadas aos valores de adsorção obtidos para estas mesmas sílicas nuas, com cargas similares, apresentadas no Capítulo V, Tabelas 5.2, 5.3 e 5.5. A sílica Rainin nua, com $\overline{m}_{\text{PMOSinicial}}$ de 0,345 g_{PMOS}/g_{silica}, adsorveu 67,5 % do PMOS adicionado, após 14 dias em repouso, enquanto a sílica silanizada, com carga similar, adsorveu 13,2 % de PMOS. A sílica Davisil nua, com $\overline{m}_{\text{PMOSinicial}}$ de 0,339 g_{PMOS}/g_{silica}, adsorveu 35,7 % do PMOS adicionado, após 17 dias em repouso, enquanto esta mesma sílica silanizada, com carga similar, adsorveu somente 9,8 % de PMOS.

A sílica Kromasil, que teve maior cobertura de superfície na reação de silanização, teve a menor quantidade retida em relação às outras sílicas, indicando que o PMOS não se estabiliza em superfícies de sílica silanizada.

Tabela 7.8 - PMOS extraído e adsorvido das FE SiO₂(PMOS) preparadas com as sílicas silanizadas.

Sílica	$\overline{m}_{\text{PMOSinicial}}^a$ (g _{PMOS} /g _{silica})	$\overline{m}_{\text{PMOSretido}}^{a,b}$ (g _{PMOS} /g _{silica})	% extraída de PMOS ^b	% adsorvida de PMOS
Rainin silanizada	0,154	0,037	75,9	24,1
	0,257	0,043	83,2	16,8
	0,336	0,044	86,8	13,2
	0,454 ^c	0,073	83,9	16,1
	0,999	- ^d	- ^d	- ^d
Davisil silanizada	0,163	0,027	83,2	16,8
	0,249	0,032	87,1	12,9
	0,346	0,033	90,2	9,8
	0,576 ^c	0,080	86,2	13,8
	0,955	0,076	92,1	7,9
Kromasil silanizada	0,143	0,008	93,8	6,2
	0,232	0,010	95,7	4,3
	0,347	0,009	97,4	2,6
	0,619 ^c	0,032	94,8	5,2
	0,867	0,044	94,9	5,1

^a a % de carbono correspondente à silanização foi descontada

^b extraídas com hexano após 15 ± 2 dias da sorção do polímero

^c valor de massa específica correspondente aos poros da sílica cheios de polímero

^d a fase ficou com aspecto de uma pasta, dificultando o manuseio e a análise

Tabela 7.9 - Propriedades estruturais das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas com as sílicas silanizadas, antes da extração.

Sílica	$\bar{m}_{\text{PMOSinicial}}$ (gPMOS/gsílica)	Tamanho médio do poro (nm)	Volume total do poro (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
Rainin silanizada	0	11,2	0,50	180
	0,154	14,6	0,29	81
	0,257	15,9	0,18	46
	0,336	19,0	0,07	15
	0,454 ^a	12,0	0,008	2
	0,999	- ^b	- ^b	- ^b
Davisil silanizada	0	8,5	0,63	295
	0,163	9,0	0,39	173
	0,249	8,9	0,15	68
	0,346	10,1	0,15	60
	0,576 ^a	10,5	0,007	2
	0,955	- ^b	- ^b	0,02
Kromasil silanizada	0	11,4	0,75	265
	0,143	12,1	0,49	161
	0,232	12,3	0,24	80
	0,347	12,3	0,38	125
	0,619 ^a	11,0	0,005	2
	0,867	- ^b	- ^b	- ^b

^a valor de massa específica correspondente aos poros da sílica cheios de polímero

^b a fase ficou com excesso de polímero, com aspecto de uma goma ou pasta, impossibilitando as análises

Entretanto, após a extração do PMOS não adsorvido, as áreas superficiais e o volume de poro aumentaram, como indicado na Tabela 7.10. Na verdade, é mais adequada a consideração dos parâmetros estruturais nas fases extraídas, pois quando a coluna cromatográfica é recheada com a fase estacionária não extraída, uma grande parte do polímero é lixiviada, deixando apenas uma parte do PMOS adsorvido que, no caso das sílicas silanizadas, é mínima.

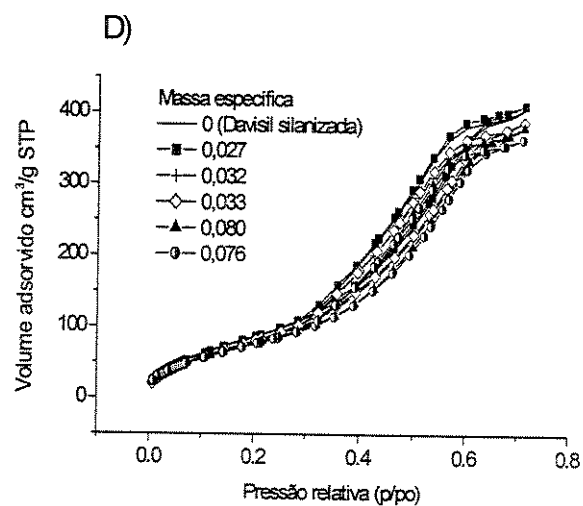
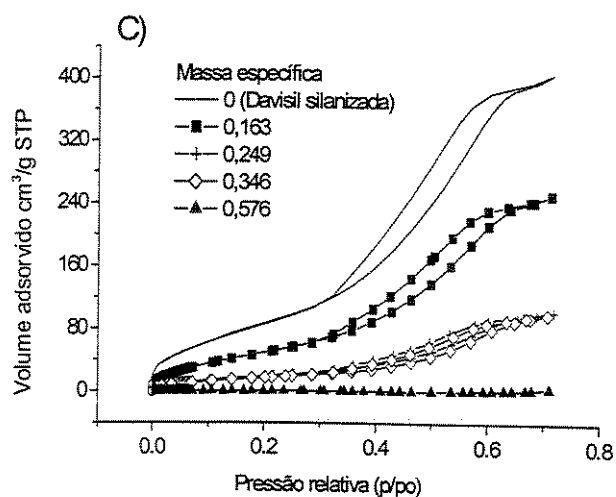
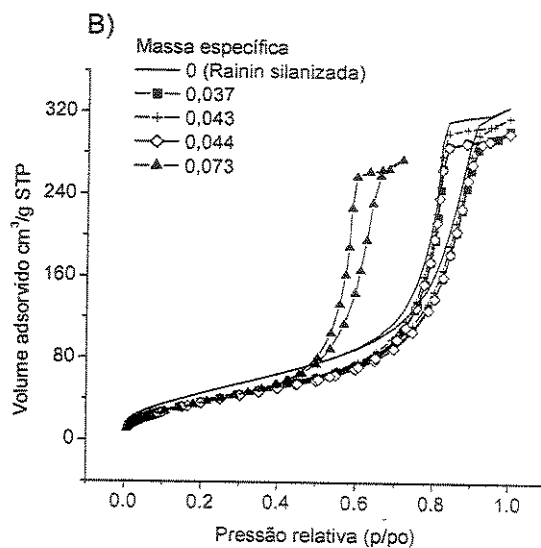
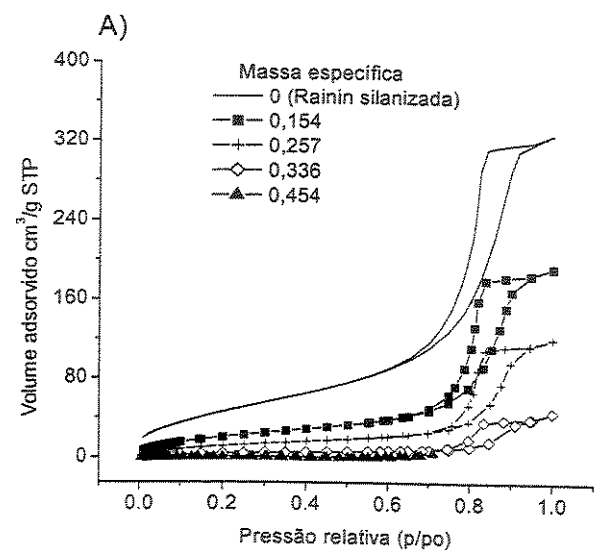
Após a extração das fases, a área superficial e o volume de poro ficaram com valores próximos à da sílica silanizada, revelando a pouca quantidade de polímero remanescente sobre as sílicas silanizadas. Isto também pode ser visualizado nas isotermas de adsorção de nitrogênio das FE após a extração, apresentadas na Figura 7.6 (B,D,F).

Tabela 7.10 - Propriedades estruturais das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas com as sílicas silanizadas, após extração.

Sílica	$\overline{m}_{\text{PMOSretido}}^a$ (g _{PMOS} /g _{sílica})	Tamanho médio do poro (nm)	Volume total do poro (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
Rainin silanizada	0	11,2	0,50	180
	0,037	12,1	0,47	147
	0,043	12,8	0,48	152
	0,044	12,9	0,46	143
	0,073	13,2	0,41	123
	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
Davisil silanizada	0	8,5	0,63	295
	0,027	8,2	0,61	300
	0,032	8,5	0,58	273
	0,033	8,4	0,60	283
	0,080	8,9	0,58	262
	0,076	8,7	0,56	257
Kromasil silanizada	0	11,4	0,75	265
	0,008	11,4	0,74	260
	0,010	11,6	0,76	263
	0,009	11,7	0,74	254
	0,032	11,7	0,71	241
	0,044	11,7	0,69	237

^a extração com hexano após 15 ± 2 dia da preparação da fase estacionária.

^b a fase ficou com excesso de polímero, com aspecto de uma goma ou pasta, impossibilitando as análises.



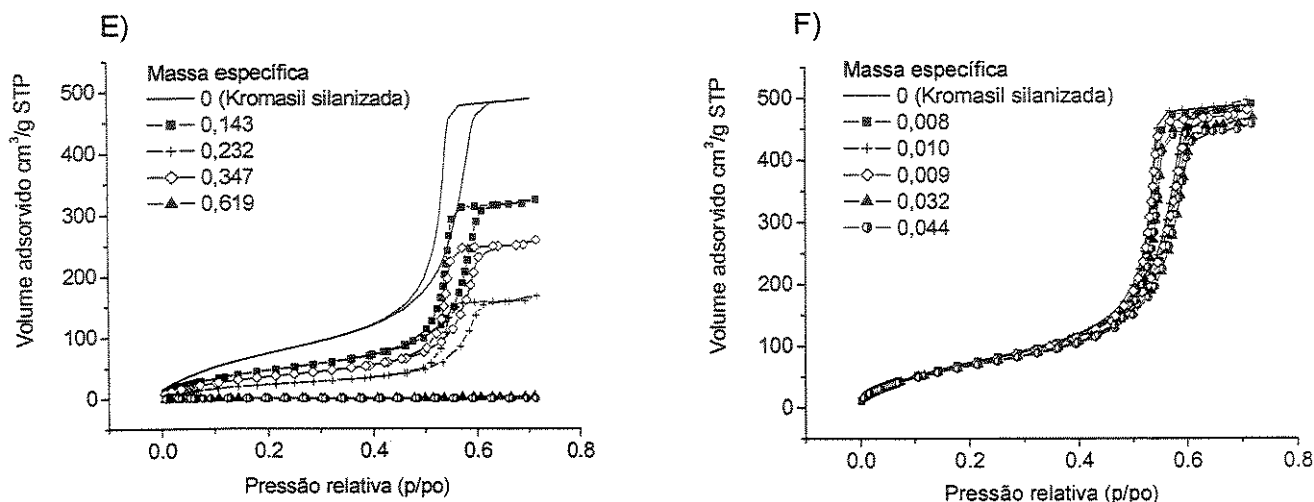


Figura 7.6 – Isotermas de sorção de nitrogênio para as fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir das diferentes sílicas silanizadas: A) Sílica Rainin antes da extração, B) Sílica Rainin após extração, C) Sílica Davisil antes da extração, D) Sílica Davisil após extração, E) Sílica Kromasil antes da extração, F) Sílica Kromasil após extração.

7.3.2.3 - Avaliação cromatográfica das fases estacionárias com sílicas silanizadas

Primeiramente, foi feita a avaliação cromatográfica da sílica silanizada, sem a adição de PMOS em sua superfície. Neste modo, a sílica modificada com o clorotrimetilsilano, é uma fase estacionária quimicamente ligada, do tipo C1 e, por isso, foi avaliada no modo fase reversa.

Os cromatogramas foram utilizados para comparação com os obtidos quando as sílicas foram sorvidas com PMOS. Na Tabela 7.11 estão os parâmetros cromatográficos das sílicas silanizadas, sem PMOS adsorvido e, na Tabela 7.12, os parâmetros cromatográficos com o PMOS adsorvido, enquanto as Figuras 7.7, 7.8 e 7.9 mostram cromatogramas típicos.

Tabela 7.11 - Parâmetros cromatográficos das diferentes sílicas silanizadas, avaliadas no modo fase reversa.

Sílica silanizada	FM	Eficiência (N/m)		Assimetria (As_{10}) ^a				Fator de Retenção (k)		Resolução (Rs) ^b	
		Naftaleno	Acenafteno	2	3	4	5	Naftaleno	Acenafteno	2/1	4/3
Rainin	50:50	23780	9510	1,8	2,1	2,5	3,1	1,6	3,0	1,8	2,5
Davisil	50:50	23480	28400	1,3	1,4	1,8	1,6	1,6	1,9	2,8	2,0
Kromasil	50:50	46000	47330	0,7	0,7	0,6	0,6	2,2	3,8	4,5	4,2
Rainin	70:30	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c
Davisil	70:30	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c
Kromasil	70:30	50890	44080	0,7	0,6	1,7	0,7	0,5	0,8	1,7	0,8

^a 2=fenol; 3=N, N-dimetilanilina; 4=naftaleno; 5=acenafteno

^b 2/1=Resolução entre fenol e uracil; 4/3=Resolução entre naftaleno e N, N-dimetilanilina

^c Sem resolução suficiente para calcular os parâmetros cromatográficos

 Tabela 7.12 - Parâmetros cromatográficos das fases estacionárias SiO_2 (PMOS) preparadas com as diferentes sílicas silanizadas.

Sílica silanizada	$\bar{m}_{PMOSinicial}$ ($g_{PMOS}/g_{sílica}$)	FM	Eficiência (N/m)		Assimetria (As) ^a				Fator de Retenção (k)		Rs ^b	
			Naftaleno	Acenafteno	2	3	4	5	Naftaleno	Acenafteno	2/1	4/3
Rainin	0,454	50:50	59490	58490	1,4	4,4	1,0	1,0	11,8	29,6	4,2	7,6
	0,999	50:50	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c
Davisil	0,576	50:50	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d
	0,955	50:50	36500	37080	1,6	4,5	1,4	1,4	9,8	24,8	4,6	4,5
Kromasil	0,619	50:50	60750	56040	1,3	1,2	1,1	1,2	6,6	15,4	6,1	10,0
	0,867	50:50	66450	61680	1,3	1,3	1,2	1,1	5,8	13,5	5,4	10,0
Rainin	0,454	70:30	20390	64870	1,8	0,2	2,4	1,0	2,2	4,6	1,7	0,5
	0,999	70:30	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c
Davisil	0,576	70:30	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d
	0,955	70:30	34960	39210	1,7	2,7	1,4	1,4	1,9	3,8	1,2	2,0
Kromasil	0,619	70:30	65400	72220	1,4	1,3	1,2	1,0	1,2	2,2	2,1	3,1
	0,867	70:30	60860	66350	1,4	1,4	1,4	1,3	1,0	1,9	1,8	2,8

^a 2=fenol; 3=N, N-dimetilanilina; 4=naftaleno; 5=acenafteno

^b 2/1=Resolução entre fenol e uracil; 4/3=Resolução entre naftaleno e N, N-dimetilanilina

^c A fase ficou com excesso de polímero, com aspecto de uma goma ou pasta, impossibilitando o manuseio.

^d Todos os picos ficaram duplos

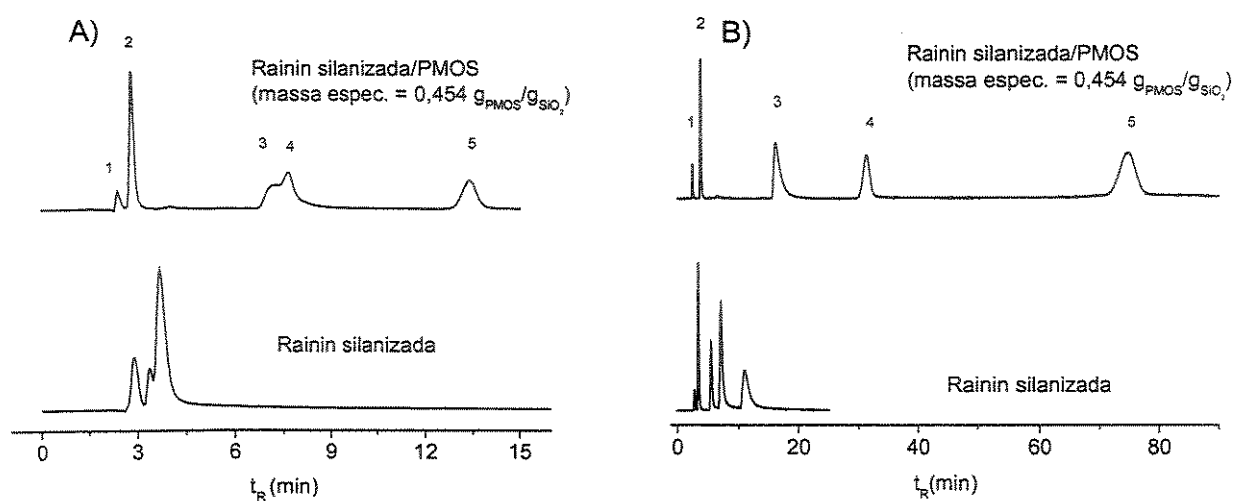


Figura 7.7 – Cromatogramas das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir da sílica silanizada Rainin: A) FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), B) FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm.

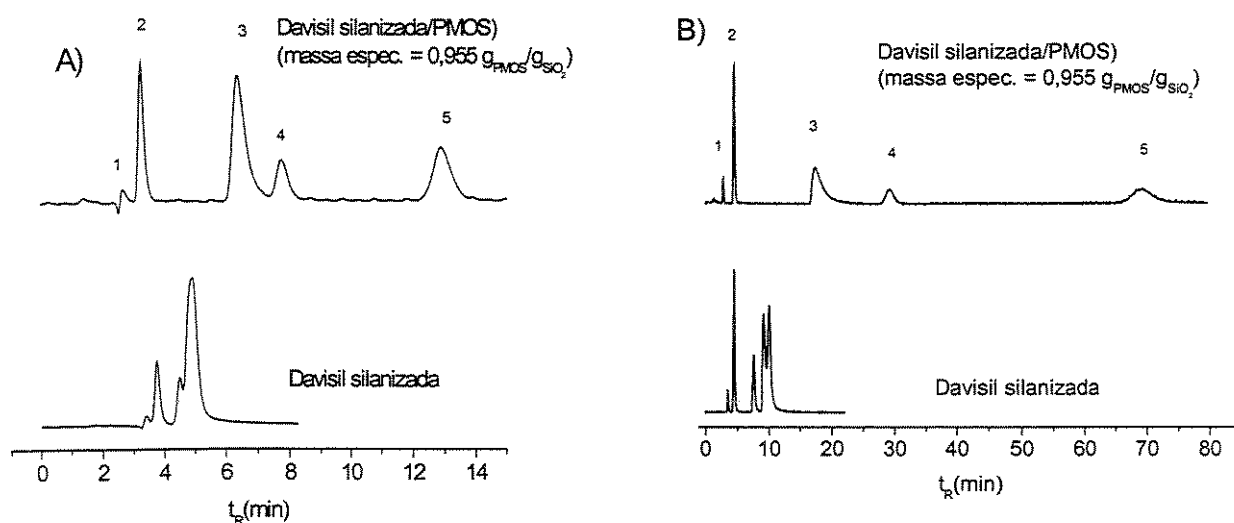


Figura 7.8 - Cromatogramas das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir da sílica silanizada Davisil: A) FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), B) FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm.

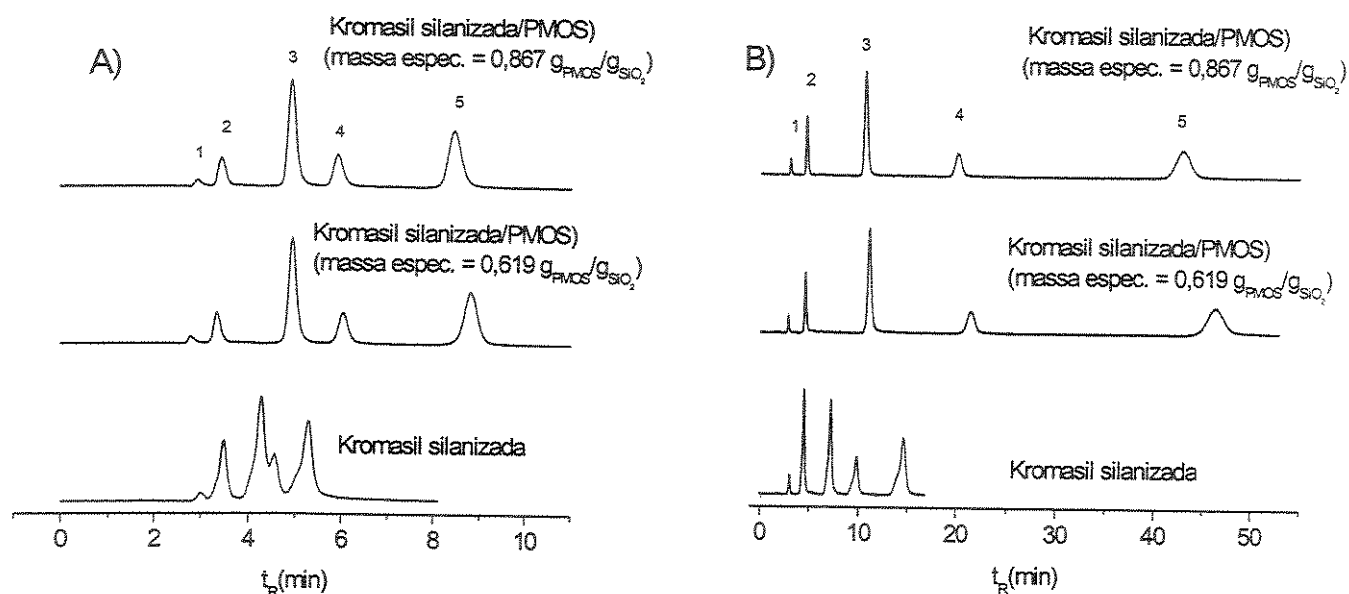


Figura 7.9 - Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica silanizada Kromasil: A) FM MeOH: H_2O 70:30 (v/v), B) FM MeOH: H_2O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

Como já foi demonstrado na Tabela 7.8, a sílica Rainin silanizada, com o PMOS excedendo a quantidade necessária para o enchimento dos poros, não pôde ser manuseada, portanto não foi feito o enchimento de colunas com esta fase. A fase preparada com a sílica Rainin silanizada, tendo os poros inicialmente cheios, apresentou o cromatograma mostrado na Figura 7.7. Mesmo com pouco PMOS adsorvido após enchimento das colunas com esta FE, foi possível haver retenção dos compostos na fase orgânica. Apenas a N,N-dimetilanilina não separou do naftaleno com a FM MeOH: H_2O 70:30 (v/v). Quando foi utilizada a proporção 50:50, houve separação, mas a análise ficou demorada e a N,N-dimetilanilina teve uma assimetria muito alta.

A fase preparada a partir da sílica Davisil silanizada mostrou uma boa eficiência, mas assim como a fase preparada a partir da sílica Rainin silanizada, a assimetria da N,N-dimetilanilina também esteve alta, indicando a exposição dos grupos silanóis da superfície. Provavelmente isto está relacionado com o valor de cobertura de superfície (α_{exp}) destas sílicas que foi de 2,2, valor abaixo

daquele obtido para a sílica Kromasil, que foi de 3,3 (Tabela 7.6). Snyder e Kirkland ^[149] apontaram que valores de cobertura de superfície no mínimo de $3,0 \mu\text{mol m}^{-2}$ são freqüentemente requeridos para eliminar interações com os silanóis indesejáveis, em fases estacionárias quimicamente ligadas. A menor cobertura promove maior exposição dos silanóis, que interagem com compostos básicos como a N,N-dimetilanilina. Além disso, a pequena adsorção do PMOS nestas sílicas aumenta a manifestação dos silanóis remanescentes.

A sílica Kromasil, que apresentou a menor adsorção de polímero na superfície silanizada, teve valores de eficiência e assimetria razoáveis. No estudo de auto-imobilização feito com a sílica nua, a Kromasil também teve os menores índices de adsorção de PMOS, quando comparado com sílica Davisil e Rainin, com bons cromatogramas (Capítulo V). Provavelmente, com a maior cobertura da superfície na reação de silanização, menos silanóis ficaram expostos e a assimetria teve um valor bem melhor, comparada com as sílicas Rainin e Davisil, principalmente para a N,N-dimetilanilina. A maior cobertura da superfície pela silanização pode ser notada pelos cromatogramas da sílica Kromasil silanizada (sem PMOS), que tiveram melhor resolução que as outras sílicas silanizadas.

7.3.3 - Fases estacionárias preparadas com sílicas modificadas com poli(dimetilsiloxano)(superfície encapsulada)

7.3.3.1 - Caracterização das sílicas encapsuladas

Para a preparação das sílicas modificadas com PDMS, os poros das sílicas foram preenchidos com PDMS e aquecidos a 150°C para reter grande quantidade do polímero adicionado. Foi demonstrado no Capítulo VI, Tabela 6.1, que aquecimentos de 4h com temperaturas maiores de 150°C proporcionam 60 % de adsorção do poli(metiloctilsiloxano) na sílica. Baseados nestes resultados utilizou-se esta temperatura para imobilizar o PDMS na sílica e com este material investigar a afinidade do PMOS por uma superfície da mesma natureza.

Após a extração para a retirada do excesso de PDMS, que não ficou retido, as frações imobilizadas com o tratamento térmico, em termos de massa específica, podem ser visualizadas na Tabela 7.13.

Tabela 7.13 – PDMS extraído e adsorvido nas diferentes sílicas após tratamento térmico de 150 °C por 4h.

Sílica	$\bar{m}_{\text{PDMSinicial}}$ (g _{PMOS} /g _{sílica})	$\bar{m}_{\text{PDMSretido}}$ (g _{PMOS} /g _{sílica})	% extraída de PDMS	% adsorvida de PDMS
Rainin	0,548	0,215	60,8	39,2
Davisil	0,796	0,231	71,0	29,0
Kromasil	0,909	0,161	82,4	17,6

Quando se compara as três sílicas imobilizadas com PDMS, observa-se que a maior adsorção ocorreu para a sílica Rainin, seguido pela sílica Davisil e depois, pela sílica Kromasil. Isto também ocorreu no estudo de auto-imobilização, apontando a grande afinidade da sílica Rainin para com os polissiloxanos. A maior afinidade do PDMS para com a sílica Rainin pode ser confirmada pela grande redução da área superficial desta sílica (Tabela 7.14) após a imobilização e extração do polímero não retido. O tamanho médio do poro aumentou, significando que poros menores foram preenchidos com o polímero. As isotermas obtidas para as sílicas modificadas com PDMS podem ser vistas na Figura 7.10.

Tabela 7.14 – Propriedades estruturais das sílicas modificadas com PDMS e imobilizadas termicamente a 150 °C por 4h.

Sílica	Tamanho médio do poro (nm)	Volume total do poro (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
Rainin nua	11,3	0,54	191
Rainin encapsulada	15,3	0,20	53
Davisil nua	8,7	0,75	343
Davisil encapsulada	8,7	0,37	173
Kromasil nua	11,1	0,88	318
Kromasil encapsulada	11,9	0,51	173

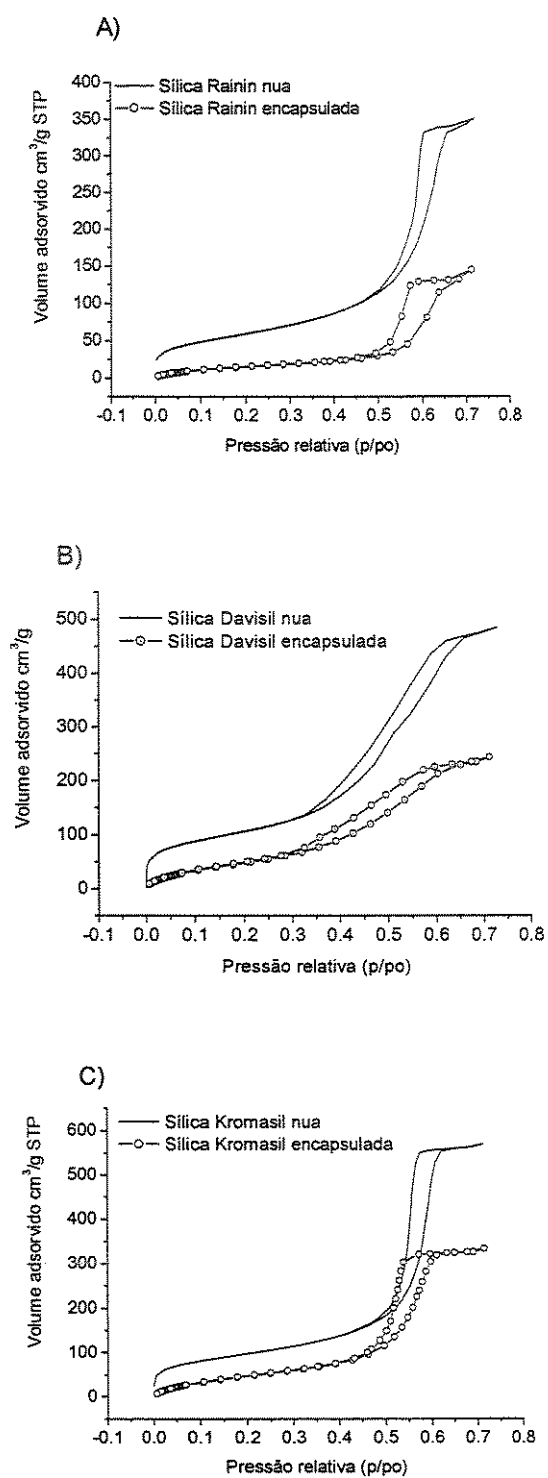


Figura 7.10 - Isotermas de sorção de nitrogênio para as fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir das diferentes sílicas encapsuladas: A) Sílica Rainin, B) Sílica Davisil, C) Sílica Kromasil.

Nota-se que a quantidade de PDMS retido na sílica Davisil é menor que a quantidade de PMOS retido, utilizando as mesmas condições de tratamento (61,9 %, ver Capítulo VI, Tabela 6.1). Isto provavelmente se deve à menor cadeia do polímero no caso do PDMS. Em outro trabalho do LABCROM, constatou-se que a melhor condição de tratamento térmico para o polissiloxano com cadeias laterais de 18 carbonos (PMODS) foi um período menor de tratamento térmico (8h) ^[152], quando comparado com o polissiloxano de cadeias laterais de 8 carbonos (PMOS) que apresentou melhores resultados com 16 h e 24 h (Capítulo VI, item 6.3.2). Então, acredita-se que polissiloxanos com cadeias laterais menores, ou ainda, massas molares menores, suportam condições mais drásticas de tratamento térmico, tanto em termos de tempo quanto em temperatura de tratamento, sem prejudicar o desempenho cromatográfico.

7.3.3.2 - Extração das fases estacionárias com sílicas encapsuladas para determinação da quantidade de PMOS adsorvida

Os resultados obtidos após a extração do PMOS das FE preparadas a partir das sílicas com as superfícies encapsuladas com PDMS são mostrados na Tabela 7.15.

Para calcular o PMOS retido pelo método da análise elementar, foi feito o seguinte: porções das sílicas modificadas com PDMS foram extraídas exaustivamente, os materiais residuais foram levados para análise elementar e o valor obtido foi descontado do valor do material residual sílica/PDMS/PMOS (extraído).

Os resultados da Tabela 7.15 mostram que, assim como para as superfícies silanizadas, menor quantidade de PMOS ficou retido nas sílicas encapsuladas com PDMS, comparado com as sílicas nuas.

Tabela 7.15 - PMOS extraído e adsorvido das FE SiO₂(PMOS) preparadas com as sílicas encapsuladas.

Sílica	$\bar{m}_{\text{PMOS inicial}}^a$ (g _{PMOS} /g _{sílica})	$\bar{m}_{\text{PMOS retido}}^{a,b}$ (g _{PMOS} /g _{sílica})	% extraída de PMOS ^b	% adsorvida de PMOS
Rainin encapsulada	0,119	0,003	97,6	2,4
	0,219 ^c	0,004	98,0	2,0
	0,307	0,004	98,0	2,0
	1,013	- ^d	- ^d	- ^d
Davisil encapsulada	0,066	0,023	65,5	34,5
	0,168	0,031	81,7	18,3
	0,298 ^c	0,045	84,9	15,1
	0,999	- ^d	- ^d	- ^d
Kromasil encapsulada	0,144	0,003	97,8	2,2
	0,207	0,015	92,8	7,1
	0,304	0,023	92,5	7,5
	0,455 ^c	0,063	86,2	13,8
	0,947	0,066	93,0	7,0

^a a % de carbono correspondente ao encapsulamento com PDMS foi descontado

^b extraídas com hexano após 15 ± 2 dia da sorção do polímero

^c valor de massa específica correspondente aos poros da sílica cheios de polímero

^d a fase ficou com aspecto de uma pasta, dificultando o manuseio e a análise

7.3.3.3 - Medidas de Adsorção de Nitrogênio

Na Tabela 7.16 estão apresentados os resultados das medidas dos parâmetros estruturais obtidas pelas isotermas de nitrogênio das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas com as sílicas encapsuladas e, na Tabela 7.17, os parâmetros estruturais destas fases após a extração. Como já foi descrito no item 7.3.3.2, o cálculo do PMOS retido foi baseado no desconto da % de carbono do PDMS contido na sílica, obtido da sílica modificada extraída exaustivamente.

Pode-se verificar a diminuição da área de superfície e do volume do poro das sílicas imobilizadas com PDMS após a sorção do PMOS. Quanto maior a carga do PMOS, menor foi a área superficial. No caso da fase estacionária com excesso de PMOS sobre a sílica (que corresponde a 50 % de PMOS), não foi possível fazer as medidas, devido ao excesso de polímero na sílica, impedindo a adsorção do nitrogênio nos poros.

Tabela 7.16 - Propriedades estruturais das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas com sílicas encapsuladas, antes da extração.

Sílica	$\bar{m}_{\text{PMOSinicial}}$ (g _{PMOS} /g _{sílica})	Tamanho médio do poro (nm)	Volume total do poro (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
Rainin encapsulada	0	15,3	0,20	53
	0,119	15,8	0,09	23
	0,219 ^a	12,5	0,009	3
	0,307	2,5	0,0004	0,6
	1,013	- ^b	- ^b	- ^b
Davisil encapsulada	0	8,7	0,37	173
	0,066	9,4	0,15	64
	0,168	10,3	0,11	42
	0,298 ^a	10,2	0,018	7
	0,999	- ^b	- ^b	- ^b
Kromasil encapsulada	0	11,9	0,51	173
	0,144	11,7	0,41	139
	0,207	11,9	0,29	98
	0,304	11,8	0,17	59
	0,455 ^a	12,9	0,03	9
	0,947	- ^b	- ^b	- ^b

^a valor de massa específica correspondente aos poros da sílica cheios de polímero

^b a fase ficou com excesso de polímero, com aspecto de uma goma ou pasta, impossibilitando o manuseio e/ou as análises

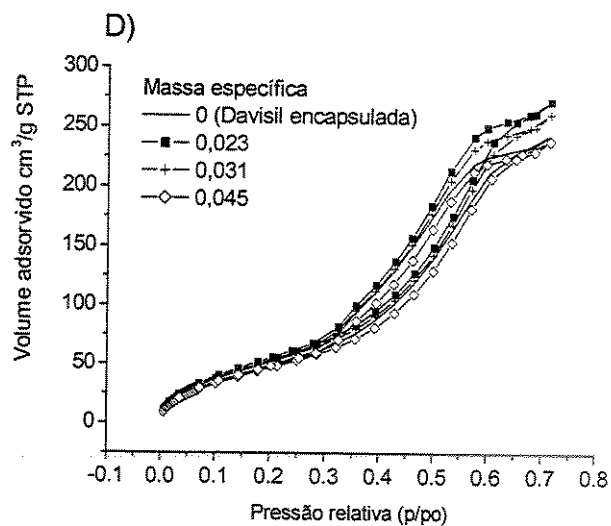
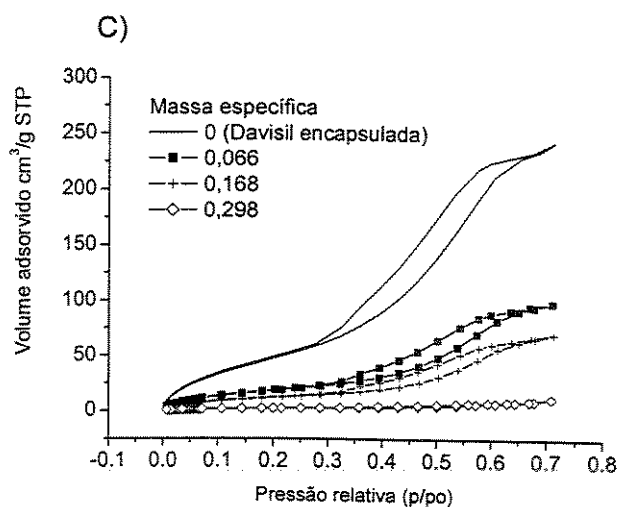
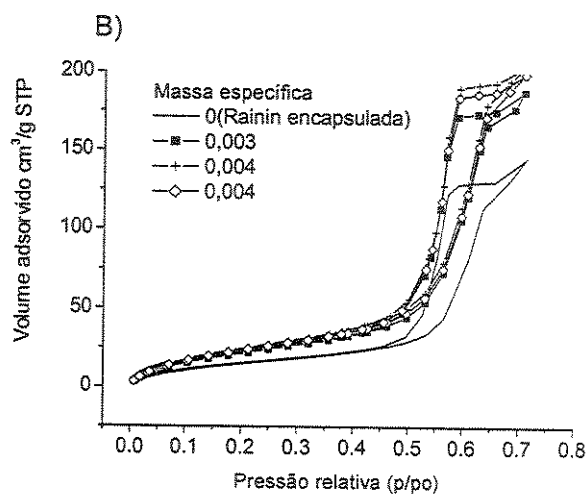
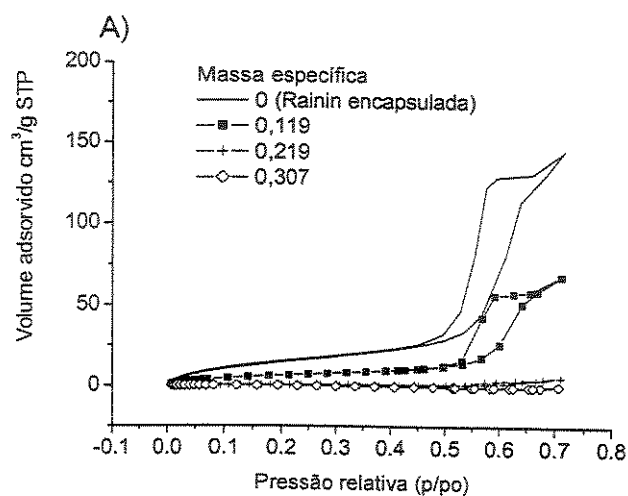
Quando as medidas foram feitas nas FE extraídas, houve um aumento na área superficial e no volume de poro, em relação à sílica encapsulada. Isto pode ser explicado porque as medidas das sílicas encapsuladas, sem PMOS, foram feitas após a imobilização com o PDMS, antes da deposição do PMOS. A extração realizada para retirar o excesso de PDMS não foi efetiva, refletindo nos valores de área de superfície e volume de poro da sílica modificada com PDMS.

Tabela 7.17 - Propriedades estruturais das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas com sílicas encapsuladas, após extração.

Sílica	$\overline{m}_{\text{PMOSretido}}^a$ (g _{PMOS} /g _{sílica})	Tamanho médio do poro (nm)	Volume total do poro (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
Rainin encapsulada	0	15,3	0,20	53
	0,003	14,2	0,27	76
	0,004	14,1	0,30	85
	0,004	14,2	0,29	82
Davisil encapsulada	0	8,7	0,37	173
	0,023	8,8	0,42	191
	0,031	8,4	0,38	183
	0,045	8,8	0,36	166
Kromasil encapsulada	0	11,9	0,51	173
	0,003	11,6	0,64	223
	0,015	11,3	0,60	214
	0,023	11,3	0,60	212
	0,063	11,4	0,52	184
	0,066	11,6	0,51	176

^a extração com hexano após 15 ± 2 dia da preparação da fase estacionária.

As isotermas de nitrogênio das fases estacionárias preparadas com as sílicas encapsuladas com PMOS sorvido antes e após a extração, podem ser visualizadas na Figura 7.11.



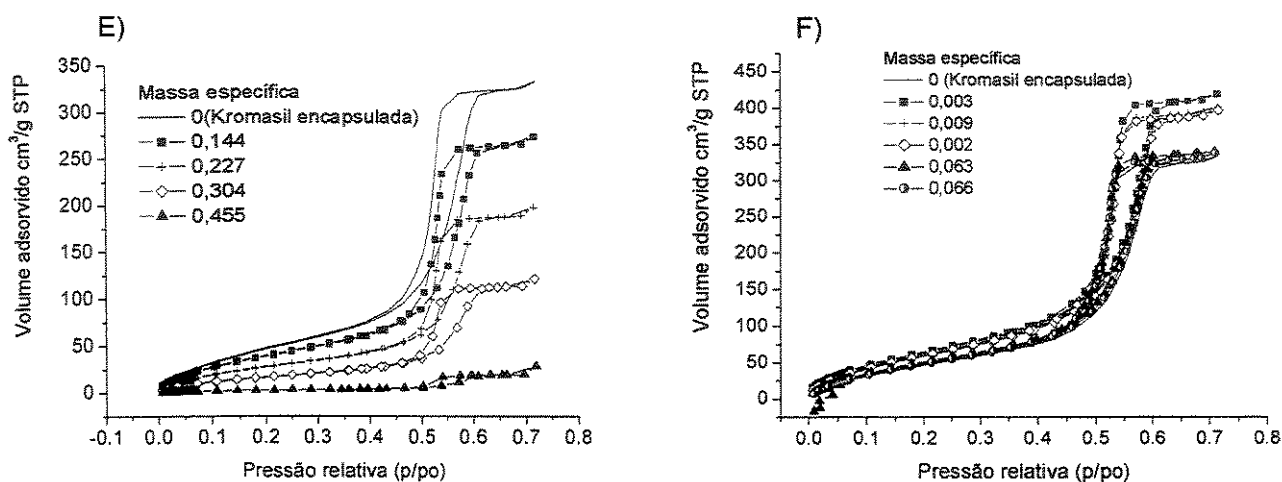


Figura 7.11 – Isotermas de sorção de nitrogênio para as fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir das diferentes sílicas encapsuladas: A) Sílica Rainin antes da extração, B) Sílica Rainin após extração, C) Sílica Davisil antes da extração, D) Sílica Davisil após extração, E) Sílica Kromasil antes da extração, F) Sílica Kromasil após extração.

7.3.3.4 - Avaliação cromatográfica das fases estacionárias com sílicas encapsuladas

Antes da avaliação das fases estacionárias com o PMOS sorvido nas sílicas encapsuladas, foi feita avaliação, para comparações, das sílicas modificadas somente com PDMS. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.18.

A maior retenção do PDMS na sílica Rainin pode ser confirmada pelo fator de retenção obtido para o naftaleno e o acenafteno em relação às outras sílicas encapsuladas.

A sílica Davisil apresentou valores de eficiência razoáveis com a modificação pelo PDMS. Valores menores de eficiência foram obtidos com o mesmo tratamento utilizando PMOS (Capítulo VI, item 6.3.1). Isto reforça a sugestão de que polissiloxanos de cadeia mais curta toleram tratamentos térmicos com temperaturas ou tempos de tratamento maiores.

Tabela 7.18 - Parâmetros cromatográficos das sílicas encapsuladas avaliadas no modo fase reversa.

Sílica encapsulada	FM	Eficiência (N/m)		Assimetria (As_{10}) ^a				Fator de Retenção (k)		Resolução (R_s) ^b	
		Naftaleno	Acenafteno	2	3	4	5	Naftaleno	Acenafteno	2/1	4/3
Rainin	50:50	42440	47120	2,1	2,6	2,3	1,3	18,6	39,6	1,6	19,6
Davisil	50:50	37670	37800	1,9	3,1	1,5	1,4	7,5	14,9	4,4	4,3
Kromasil	50:50	61420	58930	1,6	1,6	1,3	1,6	5,9	11,5	5,2	8,1
Rainin	70:30	31790	44230	2,8	3,7	4,8	2,4	1,8	3,2	0,9	1,4
Davisil	70:30	32460	35540	2,1	1,9	1,7	1,7	1,3	2,1	1,6	1,5
Kromasil	70:30	48250	52310	1,8	1,6	1,4	1,6	1,0	1,6	1,3	2,0

^a 2=fenol; 3=N, N-dimetilanilina; 4=naftaleno; 5=acenafteno

^b 2/1=Resolução entre fenol e uracil; 4/3=Resolução entre naftaleno e N, N-dimetilanilina

Os parâmetros cromatográficos das fases estacionárias preparadas com a sorção do PMOS nas sílicas modificadas com PDMS (encapsuladas) podem ser vistos na Tabela 7.19.

As fases preparadas com as sílicas Rainin e Davisil, com carga de PMOS excedendo o valor para enchimento dos poros, ficaram com um excesso muito grande de polímero, e não foi possível nem manuseá-las para extração e posterior enchimento das colunas cromatográficas.

Observa-se que para as fases estacionárias preparadas com as sílicas Rainin e Kromasil, sílicas com partículas de forma esférica, a sorção do PMOS melhorou a eficiência das colunas cromatográficas (comparar a Tabela 7.18 com a Tabela 7.19). Entretanto, para a sílica Davisil, de forma irregular, a sorção do PMOS sobre as sílicas com PDMS imobilizado diminuiu a eficiência cromatográfica. Uma explicação para isto seria que a forma irregular da sílica facilita a agregação das partículas e, nestes pontos, a difusão do soluto torna-se mais difícil, resultando em menor eficiência cromatográfica.

Tabela 7.19 - Parâmetros cromatográficos das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir das sílicas encapsuladas.

Sílica	$\overline{m}_{PMOS\text{inicial}}$ ($g_{PMOS}/g_{sílica}$)	FM	Eficiência (N/m)		Assimetria (As_{10}) ^a				Fator de Retenção (k)		Resolução (Rs) ^b	
			Naftaleno	Acenafteno	2	3	4	5	Naftaleno	Acenafteno	2/1	4/3
Rainin	0,228	50:50	53820	49920	2,2	5,4	1,7	1,6	12,2	26,5	3,7	6,4
	1,013	50:50	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c
Davisil	0,286	50:50	27470	25380	1,5	2,7	1,4	1,4	8,6	18,8	3,3	4,2
	0,999	50:50	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c
Kromasil	0,455	50:50	65170	66430	1,7	1,8	1,7	1,6	5,8	11,4	5,0	8,4
	0,947	50:50	76720	76840	1,8	1,4	1,1	1,0	5,4	10,8	4,2	9,6
Rainin	0,228	70:30	53870	66030	2,4	3,4	1,9	1,8	1,6	2,8	1,3	1,6
	1,013	70:30	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c
Davisil	0,286	70:30	25950	26530	1,3	1,6	1,4	1,4	1,6	2,8	1,0	1,9
	0,999	70:30	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c
Kromasil	0,455	70:30	54830	63690	1,9	1,7	1,8	1,7	1,1	1,7	1,3	2,1
	0,947	70:30	70080	76160	1,8	1,7	1,7	1,4	1,2	1,9	1,7	2,7

Os cromatogramas destas fases podem ser vistos nas Figuras 7.12, 7.13 e 7.14.

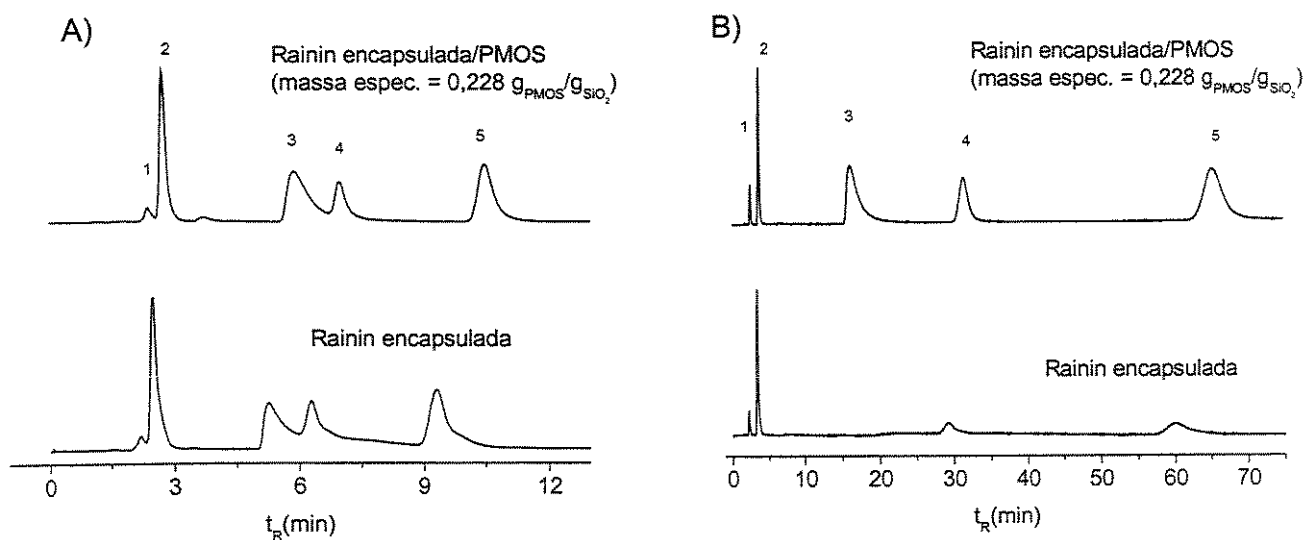


Figura 7.12 - Cromatogramas das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir da sílica encapsulada Rainin: A) FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), B) FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 μ L, detecção: UV, 254 nm.

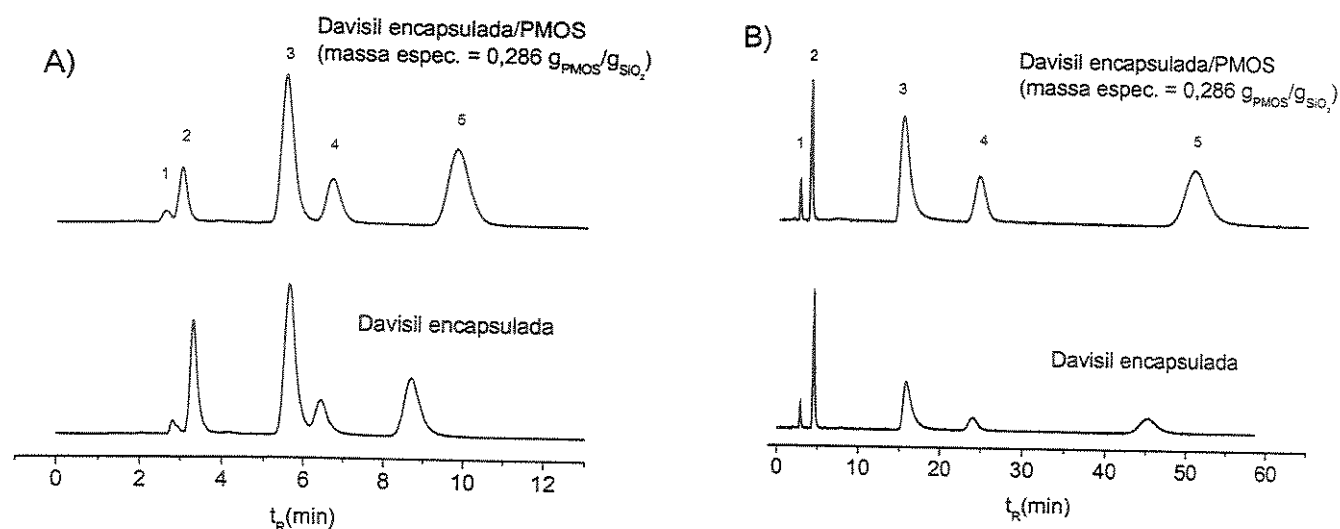


Figura 7.13 - Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica encapsulada Davisil: A) FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), B) FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

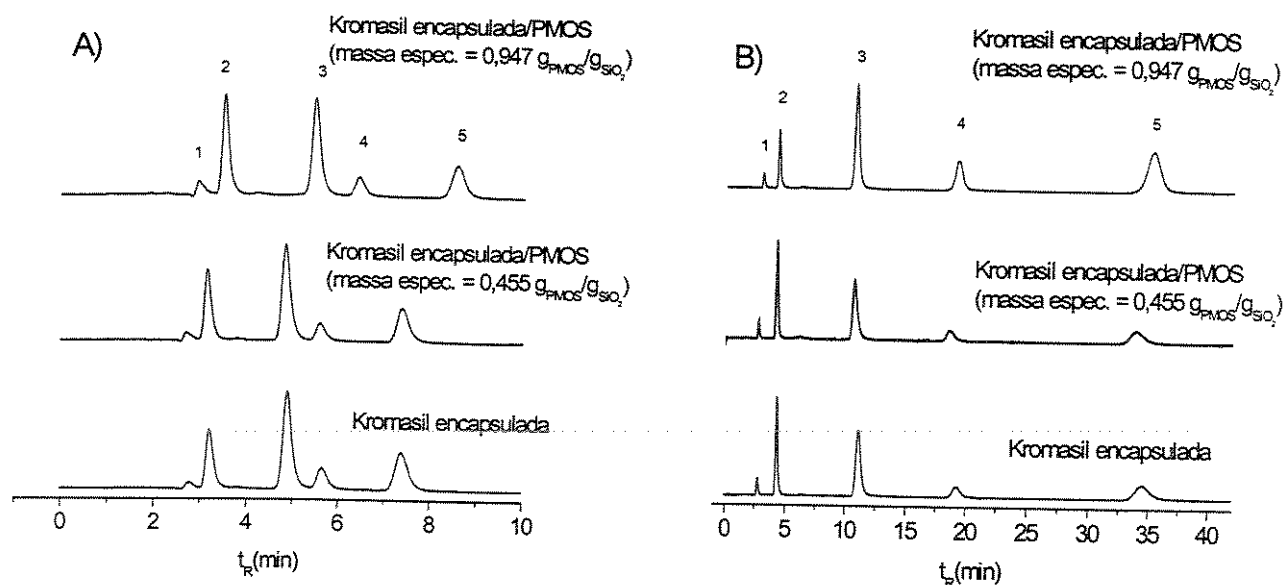


Figura 7.14 - Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica encapsulada Kromasil: A) FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), B) FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

7.3.4 - Fases estacionárias preparadas com sílicas hidroxiladas

7.3.4.1 - Extração das fases estacionárias com sílicas hidroxiladas para determinação da quantidade de PMOS adsorvida

Os resultados da quantidade de PMOS adsorvida nas sílicas hidroxiladas obtidos através da extração são mostrados na Tabela 7.20. As extrações foram realizadas 15 ± 2 dias após a preparação das fases $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$.

Tabela 7.20 - PMOS extraído e adsorvido das FE $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir das sílicas hidroxiladas.

Sílica	$\bar{m}_{\text{PMOS inicial}}$ ($\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$)	$\bar{m}_{\text{PMOS retido}}^a$ ($\text{g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$)	% extraída de PMOS	% adsorvida de PMOS	τ após extração (nm)
Rainin hidroxilada	0,139	0,099	28,3	71,7	0,60
	0,219	0,151	31,3	68,7	0,95
	0,342	0,190	44,5	55,5	1,23
	0,447 ^b	0,204	54,4	45,6	1,33
Davisil hidroxilada	0,112	0,044	60,8	39,2	0,14
	0,269	0,091	66,0	34,0	0,30
	0,391	0,125	67,8	32,2	0,42
	0,725 ^b	0,228	68,6	31,4	0,80
Kromasil hidroxilada	0,107	0,020	80,5	18,7	0,07
	0,252	0,044	82,2	17,5	0,15
	0,384	0,054	85,9	14,1	0,19
	1,06 ^b	0,142	86,6	13,4	0,52

^a extraídas com hexano após 15 ± 2 dia da sorção do PMOS

^b valor de massa específica correspondente aos poros da sílica cheios de polímero

Como já foi visto anteriormente, a quantidade de polímero que fica adsorvida nos poros da sílica hidroxilada, é dependente da natureza da sílica. Por exemplo, a sílica Rainin adsorve maior quantidade de polímero em relação às outras duas sílicas.

Se compararmos com as fases tendo as superfícies modificadas, verificamos que a adsorção de PMOS com a sílica hidroxilada é maior, indicando que o fenômeno de adsorção das fases estacionárias sorvidas está intrinsecamente relacionado à superfície química da sílica.

7.3.4.2 - Medidas de Adsorção com Nitrogênio

Os parâmetros estruturais das fases estacionárias preparadas com as diferentes sílicas estão na Tabela 7.21 e estes parâmetros, após a extração do excesso de PMOS, estão na Tabela 7.22.

Tabela 7.21 - Propriedades estruturais das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas com sílicas hidroxiladas, antes da extração.

Sílica	$\bar{m}_{\text{PMOS inicial}}$ (g _{PMOS} /g _{sílica})	Tamanho médio do poro (nm)	Volume total do poro (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
Rainin hidroxilada (nua)	0	11,3	0,54	191
	0,139	12,7	0,31	98
	0,219	15,0	0,23	60
	0,342	17,4	0,11	25
	0,447 ^a	- ^b	- ^b	- ^b
Davisil hidroxilada (nua)	0	8,7	0,75	343
	0,112	9,1	0,57	250
	0,269	9,2	0,38	167
	0,391	9,9	0,26	105
	0,725 ^a	- ^b	- ^b	- ^b
Kromasil hidroxilada (nua)	0	11,1	0,88	318
	0,107	11,8	0,63	214
	0,252	12,3	0,51	165
	0,384	12,5	0,37	120
	1,06 ^a	- ^b	- ^b	- ^b

^a valor de massa específica correspondente aos poros da sílica cheios de polímero

^b o aspecto da isoterma não permitiu o cálculo dos parâmetros estruturais

O tamanho médio dos poros de todas as sílicas aumentou com o aumento da quantidade de polímero depositado. Entretanto, após a extração (Tabela 7.22), este aumento permaneceu apenas

para a sílica Rainin. No caso das sílicas Davisil e Kromasil, a extração retirou o polímero em excesso de uma forma homogênea, já que suas estruturas porosas são regulares, com uma distribuição de tamanho de poro estreita. Por outro lado, a sílica Rainin apresenta um “loop” de histerese intermediário entre o tipo H1 e H2, ou seja, os poros apresentam uma forma e distribuição do tamanho de poro menos definida. Além disso, a histerese inicia em pressões relativas mais altas, indicando a grande quantidade de poros maiores. Tais características promovem o acesso do polímero em poros menores, que são a minoria, diminuindo a conectividade entre os poros, sendo que o hexano não consegue extrair o polímero nestes locais.

Tabela 7.22 - Propriedades estruturais das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas com sílicas hidroxiladas, após extração.

Sílica	$\overline{m}_{\text{PMOSretido}}^a$ (g _{PMOS} /g _{sílica})	Tamanho médio do poro (nm)	Volume total do poro (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
Rainin hidroxilada	0	11,3	0,54	191
	0,099	12,8	0,41	127
	0,151	14,1	0,35	98
	0,190	14,5	0,30	83
	0,204	14,1	0,29	81
Davisil hidroxilada	0	8,7	0,75	343
	0,044	8,8	0,68	309
	0,091	8,8	0,60	275
	0,125	8,9	0,53	237
	0,228	9,3	0,40	172
Kromasil hidroxilada	0	11,1	0,88	318
	0,020	11,7	0,76	258
	0,044	11,7	0,62	212
	0,054	11,9	0,71	237
	0,142	11,5	0,37	130

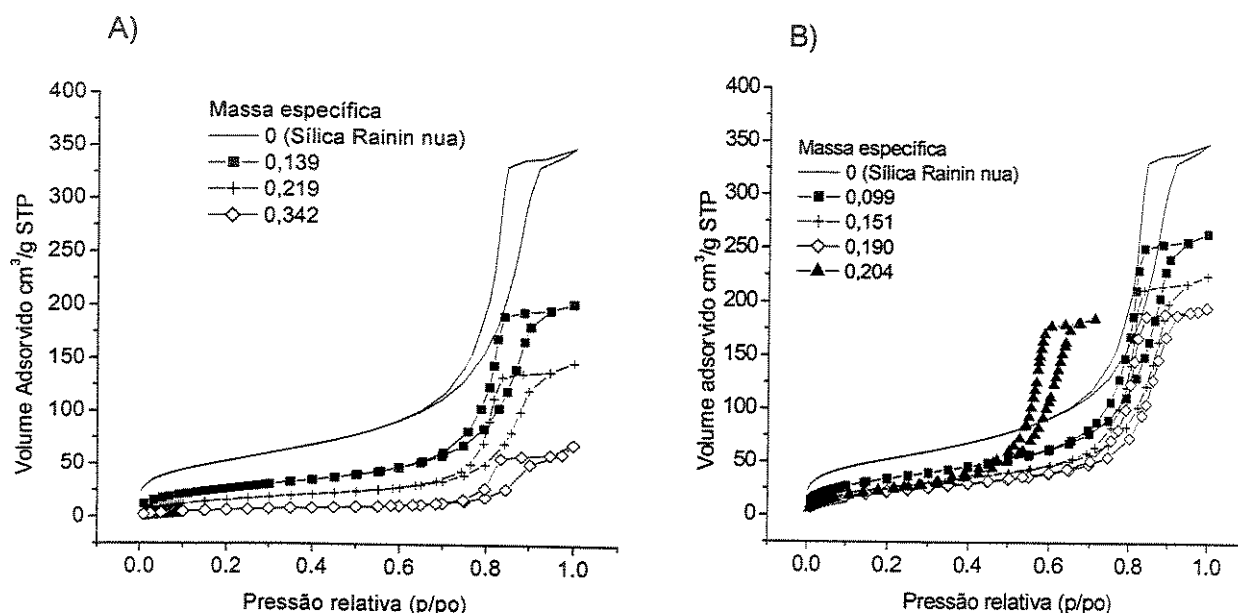
^aextração com hexano após 15 ± 2 dias da preparação da fase estacionária.

O preenchimento dos poros com o polímero deve começar logo após o término da evaporação do solvente e continua acontecendo lentamente durante o processo de auto-imobilização, ou seja, com o tempo, o polímero vai se rearranjando dentro dos poros, ocupando o volume interno

dos poros menores. A literatura ^[153] descreve um comportamento contrário para as fases do tipo C8, quimicamente ligadas. O aumento na densidade de ligação mostrou uma diminuição no diâmetro de poro médio conforme houve um aumento na cobertura de superfície.

A área superficial e o volume de poro diminuíram com o aumento da quantidade de polímero depositado, tanto antes quanto após a extração, indicando o recobrimento da superfície dos poros da sílica pelo PMOS. Esta constatação já havia sido feita por Anazawa ^[68], em trabalho anterior.

As isotermas de nitrogênio das fases estacionárias antes e após as extrações, podem ser vistas na Figura 7.15. Após o recobrimento com PMOS, a forma global das isotermas de adsorção-dessorção e dos “loops” de histerese foi conservada para todas as amostras modificadas, indicando que a estrutura porosa da sílica não foi apreciavelmente alterada.



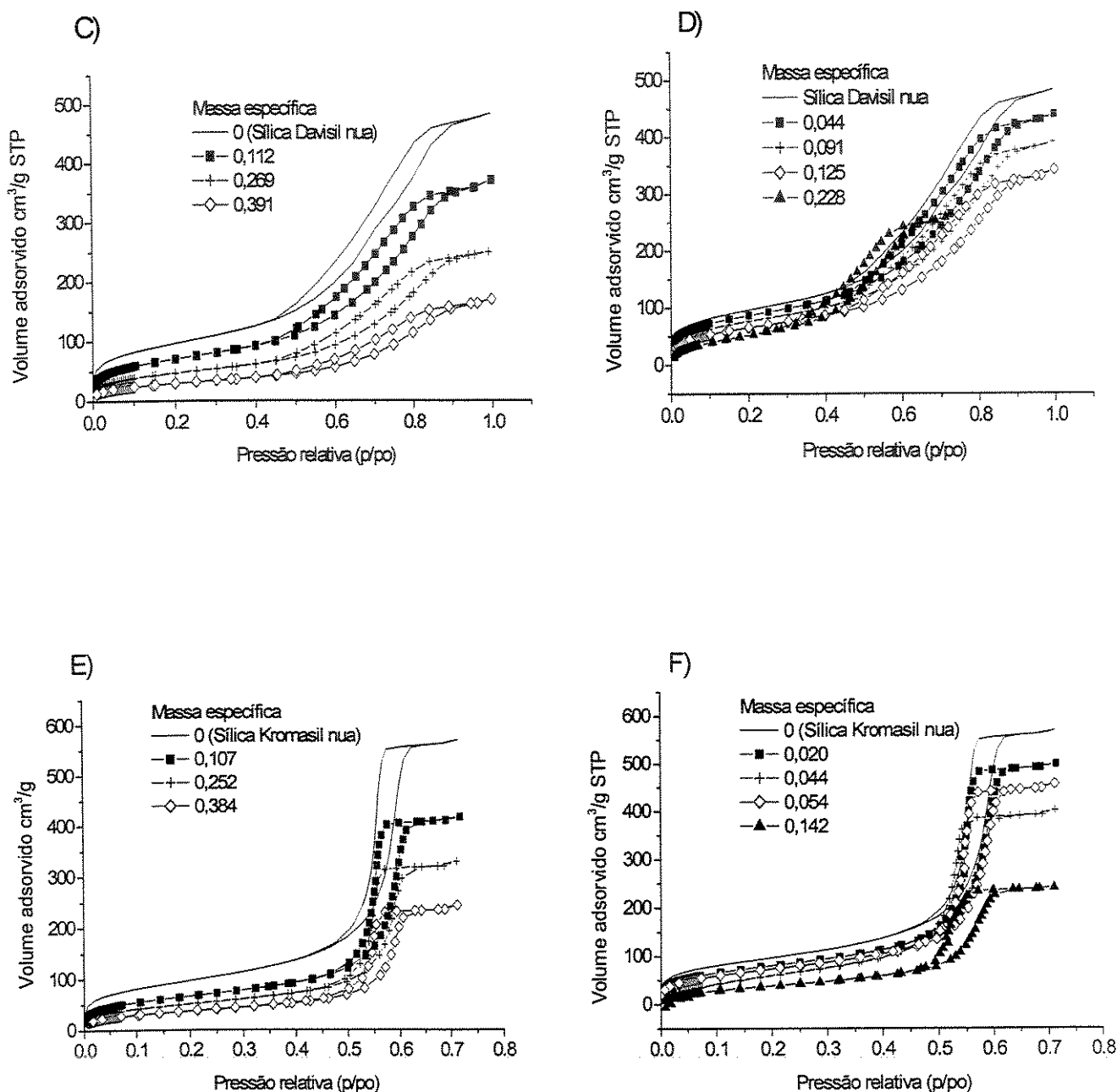


Figura 7.15 - Isotermas de sorção de nitrogênio para as fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir das sílicas hidroxiladas: A) Sílica Rainin antes da extração, B) Sílica Rainin após extração, C) Sílica Davisil antes da extração, D) Sílica Davisil após extração, E) Sílica Kromasil antes da extração, F) Sílica Kromasil após extração.

7.3.4.3 - Avaliação cromatográfica das fases estacionárias com sílicas hidroxiladas

As fases estacionárias com sílicas hidroxiladas foram preparadas e avaliadas cromatograficamente para comparação com as fases tendo as superfícies modificadas. Os parâmetros cromatográficos destas fases estão apresentados na Tabela 7.23 e os cromatogramas nas Figura 7.16, Figura 7.17 e Figura 7.18.

As fases estacionárias foram extraídas com clorofórmio + metanol 35 ± 1 dias após o preparo e as colunas foram recheadas com estas fases.

Tabela 7.23 - Parâmetros cromatográficos das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir das sílicas hidroxiladas^a.

Sílica	$\bar{m}_{PMOSinicial}$ (g _{PMOS} /g _{sílica})	FM	Eficiência (N/m)		Assimetria (As) ^b				Fator de Retenção (k)		Rs ^c	
			Naftaleno	Acenafteno	2	3	4	5	Naftaleno	Acenafteno	2/1	4/3
Rainin	0,447	50:50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,447	70:30	54830	60100	2,2	2,6	2,8	2,5	2,8	6,0	1,4	- ^d
Davisil	0,725	50:50	27140	26500	2,0	2,2	1,8	1,6	14,4	37,5	4,5	7,2
	0,725	70:30	27620	27650	2,0	2,0	2,0	2,0	2,3	4,6	1,4	2,8
Kromasil	1,06	50:50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,06	70:30	78360	79080	1,7	1,2	1,0	1,0	4,0	8,5	2,5	7,2

^a Fases em repouso por 35 ± 1 dias e extraídas com clorofórmio + metanol

^b 2=fenol; 3=N, N-dimetilanilina; 4=naftaleno; 5=acenafteno

^c 2/1=Resolução entre fenol e uracil; 4/3=Resolução entre naftaleno e N, N-dimetilanilina

^d O naftaleno eluiu antes da N,N-dimetilanilina

Com a sílica Rainin, a coluna recheada apresentou uma eficiência razoável para os compostos da mistura II, exceto para a N,N-dimetilanilina, que teve uma eficiência muito baixa e eluiu depois do naftaleno, indicando sua maior retenção (Figura 7.16). Além disso, a forma do pico indica forte interação com os silanóis. Fases estacionárias preparadas com a sílica Rainin mostraram este comportamento em praticamente todos os trabalhos realizados anteriormente no LABCROM, sugerindo uma grande quantidade de silanóis na superfície desta sílica, uma vez que há uma grande

afinidade por compostos básicos. Uma outra explicação seria um alto teor de metais contidos em sua estrutura, que aumentam a acidez da superfície da sílica, mas este parâmetro não foi avaliado nas sílicas estudadas.

A sílica Davisil apresentou bastante similaridade nos parâmetros cromatográficos da fase com $\bar{m}_{\text{PMOSinicial}} = 0,639 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, extraída após 40 dias de repouso, apresentados no Capítulo V, item 5.3.4.1.

Com a sílica Kromasil, obteve-se excelentes parâmetros cromatográficos, indicando a melhor qualidade desta sílica (tipo B). Até a N,N-dimetilanilina teve uma assimetria de 1,2, que é considerada muito boa em se tratando de um composto básico.

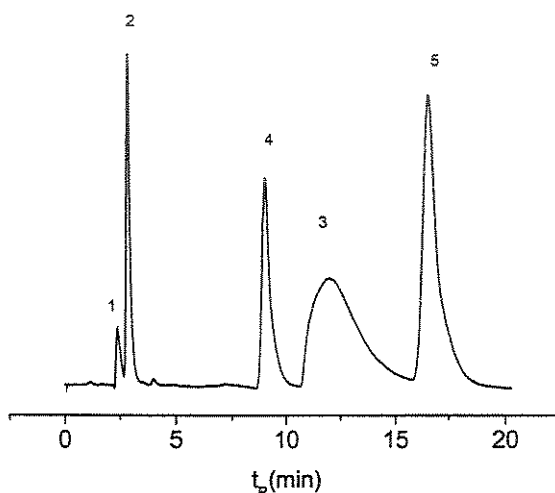


Figura 7.16 - Cromatograma da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica hidroxilada Rainin, de massa específica inicial de $0,447 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

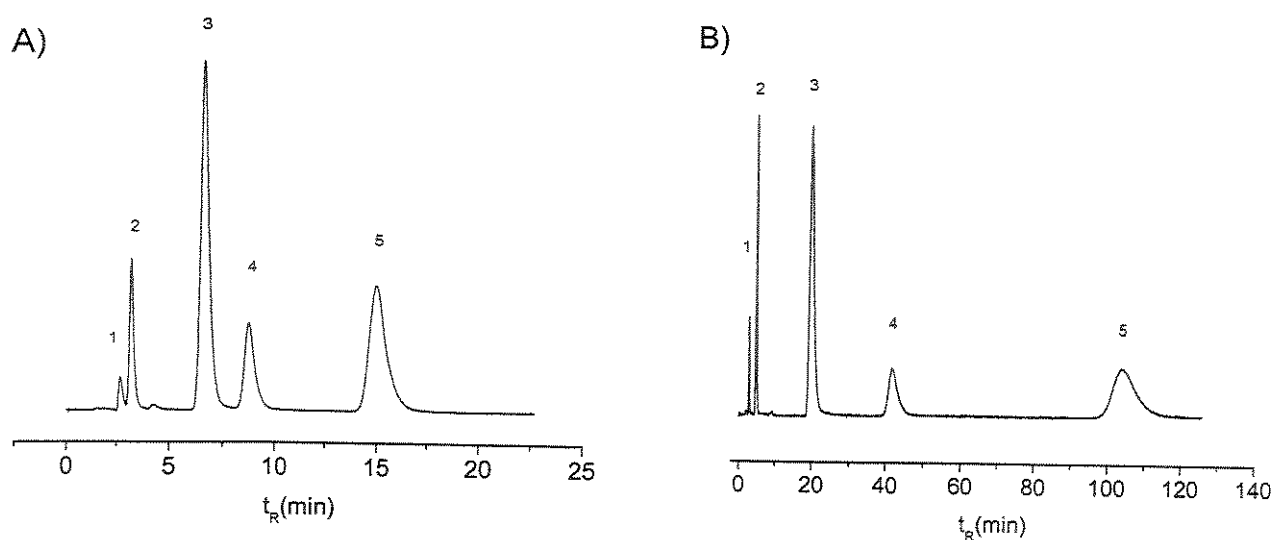


Figura 7.17 - Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir da sílica hidroxilada Davisil, de massa específica inicial de $0,725 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$: A) FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), B) FM MeOH:H₂O 50:50 (v/v). Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

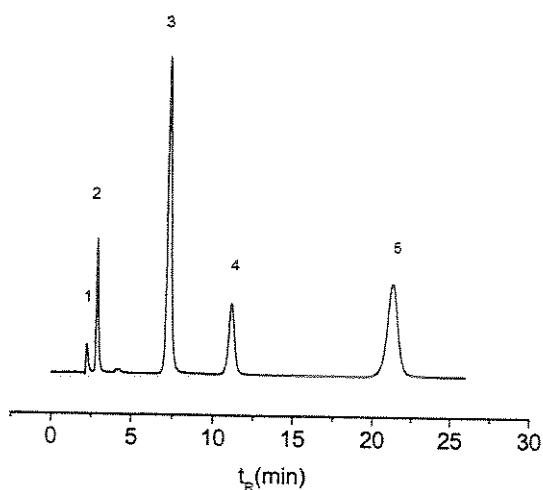


Figura 7.18 - Cromatograma da fases estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica hidroxilada Kromasil, de massa específica inicial de $1,06 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

Se compararmos os cromatogramas obtidos com as sílicas nuas e aqueles obtidos com as sílicas modificadas, verificamos que, no caso das sílicas Rainin e Kromasil, não houve uma melhora significativa nos parâmetros cromatográficos, modificando a sílica com TMCS ou PDMS, sendo que com a silanização houve até uma piora no desempenho. Com a sílica Davisil houve um aumento na eficiência cromatográfica com a silanização, mas em contrapartida, houve também um aumento na assimetria do composto básico, a N,N-dimetilanilina.

Deste modo, pode-se dizer que a auto-imobilização é um processo que ocorre na superfície da sílica nua muito mais efetivamente, tanto em termos de adsorção quanto cromatograficamente, do que nas sílicas modificadas, independente das características estruturais da sílica.

A coluna recheada com a fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada com a sílica Kromasil também foi avaliada com a mistura teste contendo uracil, butil parabeno, naftaleno, ftalato de butila, propranolol e amitriptilina. Os parâmetros cromatográficos podem se vistos na Tabela 7.24 e o cromatograma, na Figura 7.19.

Tabela 7.24 – Parâmetros cromatográficos da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica hidroxilada Kromasil, de massa específica inicial de $1,06 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, avaliada com a mistura de O’Gara. ^[145]

Composto	Eficiência (N/m)	Assimetria (As)	Fator de Retenção (k)	Rs^a
Uracil	15980	2,1	-	-
Butil parabeno	40340	1,1	1,6	9,7
Naftaleno	81370	1,0	6,1	14,2
Ftalato de butila	65930	0,9	11,1	8,6
Propranolol	27140	1,4	18,1	5,3
Amitriptilina	75500	1,3	159,3	24,8

^a Calculada em relação ao pico adjacente anterior.

Primeiramente, o que se observou foi a alteração na ordem de eluição dos compostos com esta fase estacionária comparado com as fases estacionárias contendo grupos polares embutidos. Naquele caso, o propranolol eluiu após o uracil e a amitriptilina não teve uma retenção tão acentuada quanto na fase com o polímero adsorvido. Por outro lado, a assimetria dos compostos básicos, propranolol e amitriptilina, foram bastante razoáveis, indicando mais uma vez, que a

adsorção do polímero sobre a sílica proporciona fases estacionárias com potencialidade cromatográfica.

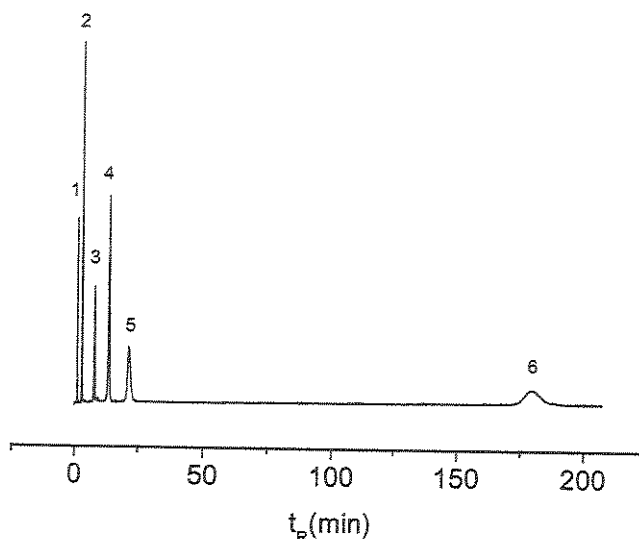


Figura 7.19 – Cromatograma da fase estacionária $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparada a partir da sílica hidroxilada Kromasil, de massa específica inicial de $1,06 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$. Mistura: 1-uracil, 2-butil parabeno, 3-naftaleno, 4-ftalato de butila, 5-propranolol, 6-amitriptilina. Condições cromatográficas: FM MeOH:tampão fosfato pH 7, 65:35 (v/v), vazão: $0,4 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5\mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

7.3.5 - Imobilização por tratamento térmico e radiação gama das fases estacionárias preparadas com sílicas modificadas com PDMS e TMCS

Como as fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir das sílicas com superfícies modificadas com clorotrimetilsilano e poli(dimetilsiloxano) tiveram uma quantidade mínima de PMOS retido comparado com a sorção nas sílicas hidroxiladas (nuas), propomos a estabilização de uma maior quantidade do polímero nas sílicas modificadas através do tratamento térmico e da radiação gama usando fonte de ^{60}Co .

Silva ^[32], em sua tese de doutorado, conseguiu maior estabilização do PMOS na superfície de sílica modificada com titânio, utilizando a radiação gama. Os parâmetros cromatográficos também

foram melhores após a imobilização da fase. O mesmo aconteceu no trabalho de Melo ^[31], que conseguiu melhorar consideravelmente os parâmetros cromatográficos da fase preparada com sílica modificada com zircônio, após a imobilização do PMOS com a irradiação gama.

O grupo do Schomburg, na década de 80, publicou alguns trabalhos a respeito da imobilização de fases estacionárias por radiação gama e eles consideravam que os melhores resultados foram obtidos aplicando um procedimento de duas etapas, nas quais a primeira era reagir a sílica com certos reagentes de sililação, como o trimetilsililenolato, e a segunda etapa era a imobilização através da radiação gama e reações com peróxidos em diferentes oligômeros, como os polissiloxanos ou polibutadienos.^{[61][62][63]}

Assim, propomos a estabilização do PMOS nas sílicas modificadas com clorotrimetilsilano e poli(dimetilsiloxano) através da radiação gama e através do tratamento térmico, tratamento este que mostrou bons resultados para as fases estacionárias sorvidas com PMOS e preparadas com sílicas nuas (capítulo VI).

7.3.5.1 - Imobilização por tratamento térmico

O tratamento térmico a 100 °C, tanto de 4 h como de 16 h, aumentou a % de carbono das fases estacionárias, como pode ser visto na Tabela 7.25. A % de PMOS adsorvida após os tratamentos térmicos pode ser melhor visualizado na Figura 7.20.

Colunas foram recheadas com estas fases para avaliar estes materiais cromatograficamente. Os resultados encontrados podem ser vistos na Tabela 7.26. Os cromatogramas são apresentados na Figura 7.21. No caso da FE preparada a partir da sílica Davisil encapsulada, a diferença entre o tratamento de 4 h e o de 16 h foi na maior eficiência alcançada com o tratamento de 16 h, provavelmente pelo melhor espalhamento dos polímeros na superfície da sílica, já que o fator de retenção permaneceu o mesmo após os dois tratamentos. Em relação à fase não tratada, houve um aumento no fator de retenção devido ao aumento da % de carbono após os tratamentos e paralelamente, um aumento na assimetria do pico da N,N-dimetilanilina (Figura 7.21-A), o qual indica maior exposição dos grupos silanóis. Isto provavelmente está relacionado com a agregação dos dois polímeros em alguns pontos na superfície da sílica, que expõe os silanóis, aumentando a assimetria do composto básico. Quando o PMOS foi sorvido na sílica modificada com PDMS, houve uma diminuição da eficiência relacionada a estes pontos de agregação e, após o tratamento

térmico (principalmente de 16h), houve um rearranjo do polímero na superfície, melhorando a eficiência, mas deixando alguns silanóis expostos.

Tabela 7.25 - % de carbono e massa específica das fases estacionárias SiO_2 (PMOS) preparadas a partir de diferentes sílicas, modificadas e tratadas termicamente a 100 °C por 4 e 16 h.

Superfície da sílica	Tratamento Térmico	% C após TT ^a (massa específica)	% C após extração ^a (massa específica)	% adsorvida de PMOS após extração
Davisil encapsulada	Sem tratamento	14,26 (0,298)	2,67 (0,045)	15,1
	100 °C - 4 h	16,40 (0,360)	11,93 (0,238)	66,2
	100 °C - 16 h	15,34 (0,329)	8,85 (0,166)	50,6
Davisil silanizada	Sem tratamento	22,67 (0,576)	4,59 (0,080)	13,8
	100 °C - 4 h	24,88 (0,670)	7,03 (0,128)	19,1
	100 °C - 16 h	24,78 (0,666)	10,87 (0,213)	31,9
Kromasil encapsulada	Sem tratamento	19,39 (0,455)	3,66 (0,063)	13,8
	100 °C - 16 h	21,74 (0,504)	7,32 (0,338)	24,8
Kromasil silanizada	Sem tratamento	23,70 (0,619)	1,95 (0,032)	5,2
	100 °C - 16 h	26,34 (0,739)	6,42 (0,115)	15,6

^a as % de carbono nas sílicas silanizadas ou encapsuladas foram descontadas

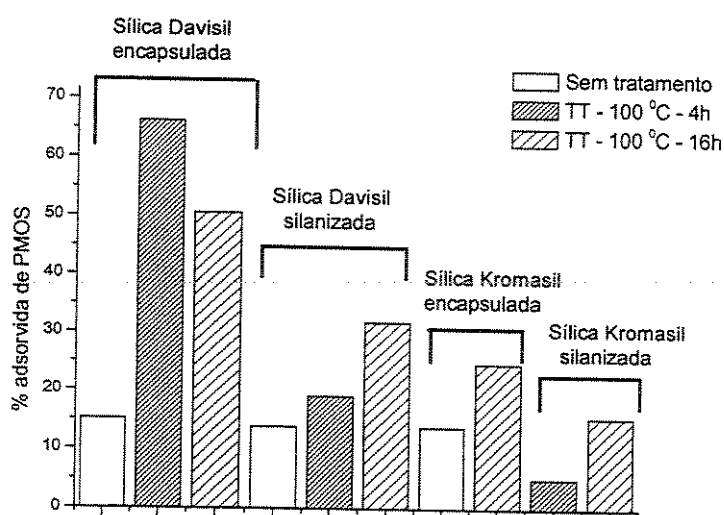


Figura 7.20 - % de PMOS adsorvida nas fases estacionárias SiO_2 (PMOS) preparadas a partir de várias sílicas modificadas e tratadas termicamente a 100 °C por 4 e 16 h.

Tabela 7.26 - Parâmetros cromatográficos^a das fases estacionárias SiO₂ (PMOS) preparadas a partir de diferentes sílicas, modificadas e tratadas termicamente a 100 °C por 4h e 16h.

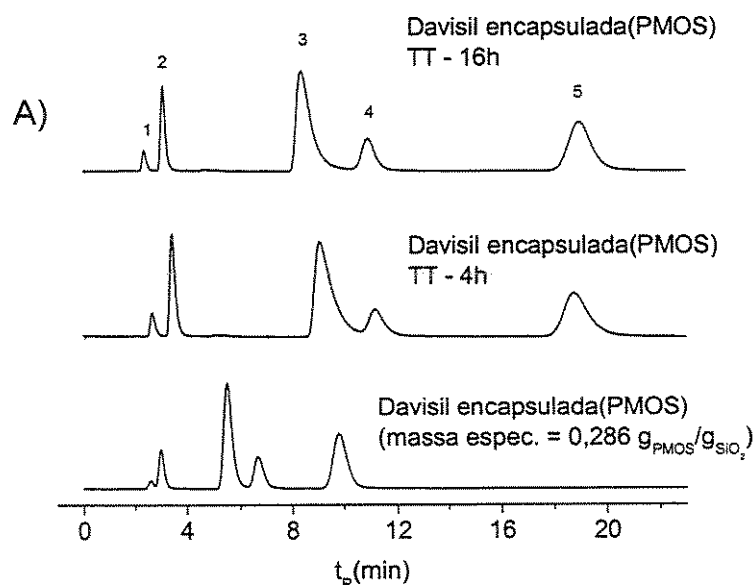
Superfície da sílica	Tratamento Térmico	Eficiência (N/m)		Assimetria (As) ^b				Fator de Retenção (k)		Rs ^c	
		Naftaleno	Acenafteno	2	3	4	5	Naftaleno	Acenafteno	2/1	4/3
Davisil encapsulada	Sem tratamento	25950	26530	1,3	1,6	1,4	1,4	1,6	2,8	1,0	1,9
	100 °C - 4 h	29520	32830	1,7	3,2	1,5	1,7	3,2	6,0	2,1	1,9
	100 °C - 16 h	37700	38050	1,6	3,1	1,4	1,4	3,6	6,9	2,4	2,7
Davisil silanizada	Sem tratamento ^d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	100 °C - 4 h	-	16080	1,8	-	-	2,2	-	1,8	1,0	-
	100 °C - 16 h	-	20120	2,3	-	-	2,6	-	3,0	1,2	-
Kromasil encapsulada	Sem tratamento	54830	63690	1,9	1,7	1,8	1,7	1,1	1,7	1,3	2,1
	100 °C - 16 h	65540	72490	1,6	1,3	1,2	1,1	1,9	3,5	2,3	3,9
Kromasil silanizada	Sem tratamento	65400	72220	1,4	1,3	1,2	1,0	1,2	2,2	2,1	3,1
	100 °C - 16 h ^d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

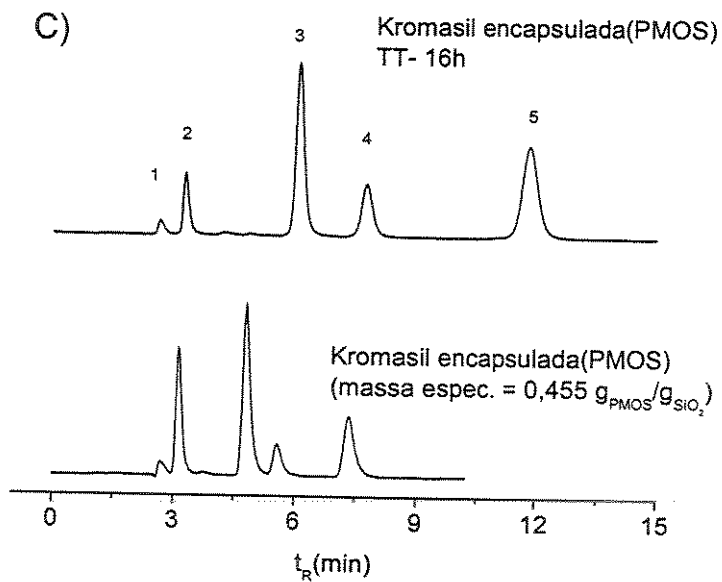
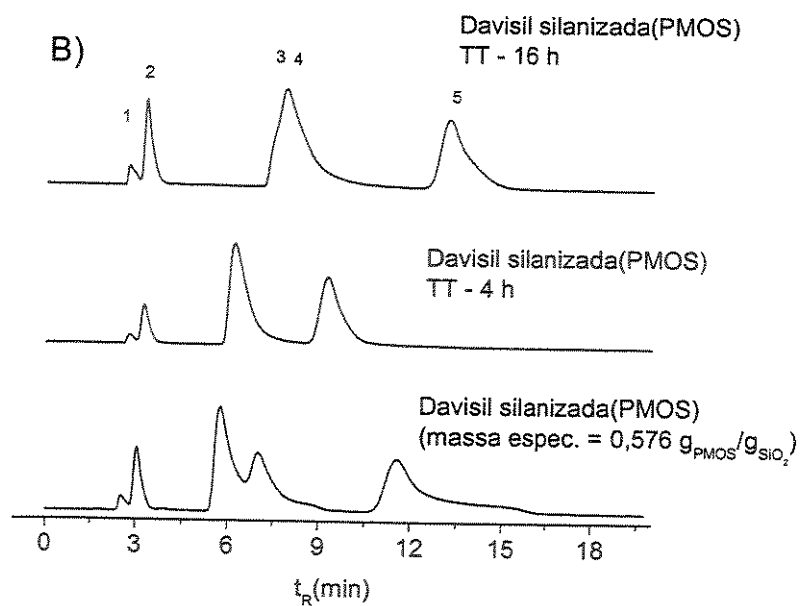
^a FM= MeOH:H₂O 70:30 (v/v)

^b 2=fenol; 3=N,N-dimetilanilina; 4=naftaleno; 5=acenafteno

^c 2/1=Resolução entre fenol e uracil; 4/3=Resolução entre naftaleno e N,N-dimetilanilina

^d Todos os picos ficaram duplos





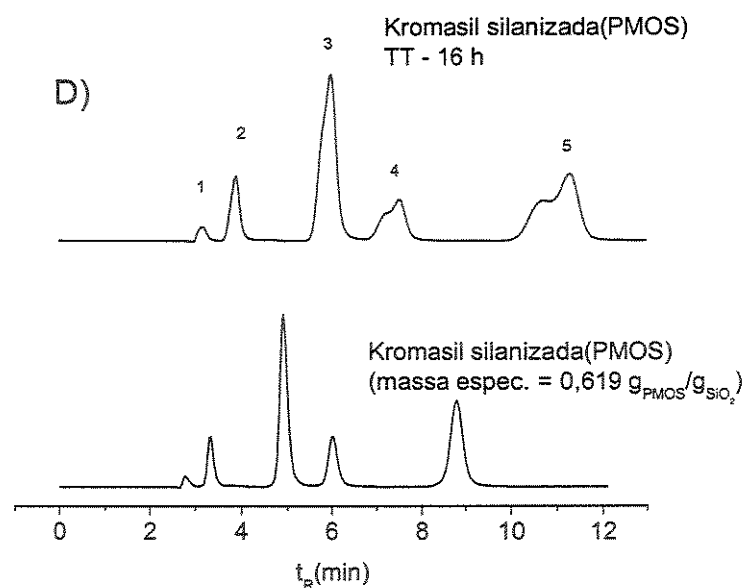


Figura 7.21 - Cromatogramas das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ preparadas a partir de diferentes sílicas com as suas superfícies modificadas e tratadas termicamente a 100°C por 4 h e/ou 16 h: A) Davisil encapsulada, B) Davisil silanizada, C) Kromasil encapsulada, D) Kromasil silanizada. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM: MeOH: H_2O 70:30 (v/v), vazão: $0,2\text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5\text{ }\mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

Com o tratamento térmico nas fases preparadas com a sílica Kromasil, houve uma melhora nos parâmetros cromatográficos, aumento no fator de retenção e nenhum aumento na assimetria. Provavelmente a forma esférica da sílica impeça a formação de aglomerados. No caso das sílicas silanizadas, não houve melhora cromatográfica após a imobilização com tratamento térmico a 100°C . Bien-Vogelsang *et al.*^[62] estudaram a imobilização térmica de poli(metiloctadecilsiloxano) em sílicas pré-silanizadas e não conseguiram imobilização sem adição de geradores de radicais. Figge *et al.*^[63] também tentaram obter uma fase com o PDMS acima da sílica silanizada, nas mesmas condições, e não conseguiram.

De uma forma geral, o tratamento térmico destas fases estacionárias, preparadas com as sílicas modificadas, conseguiu melhorar a estabilização do polímero mas, cromatograficamente, os resultados foram melhores apenas para as sílicas encapsuladas.

7.3.5.2 - Imobilização por radiação gama

Os resultados obtidos quando as mesmas amostras de FE SiO₂(PMOS) preparadas a partir de diferentes sílicas, com as suas superfícies modificadas foram submetidas à radiação gama podem ser vistos na Tabela 7.27 e na

Tabela 7.27 - % de carbono e massa específica das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir de diferentes sílicas, modificadas e submetidas à radiação gama de 80 kGy.

Superfície da sílica	Tratamento	% C após radiação γ^a (massa específica)	% C após extração ^a (massa específica)	% adsorvida de PMOS após extração
Davisil encapsulada	Sem tratamento	14,26 (0,298)	2,67 (0,045)	15,1
	γ - 80 kGy	15,15 (0,323)	5,48 (0,097)	30,0
Davisil silanizada	Sem tratamento	22,67 (0,576)	4,59 (0,080)	13,8
	γ - 80 kGy	25,7 (0,711)	7,50 (0,137)	19,3
Kromasil silanizada	Sem tratamento	23,70 (0,619)	1,95 (0,032)	5,2
	γ - 80 kGy	24,62 (0,659)	3,98 (0,068)	10,4

^a a % de carbono correspondente à silanização e ao encapsulamento foram descontados.

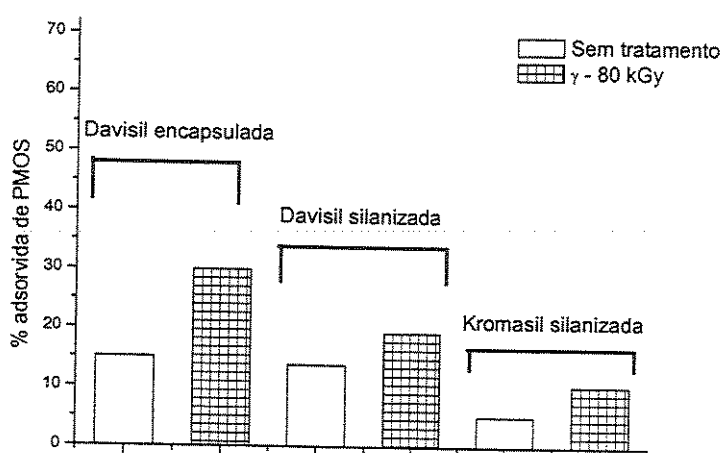


Figura 7.22 - % de PMOS adsorvida nas fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir de várias sílicas modificadas e submetidas à radiação gama de 80 kGy.

Podemos verificar que houve um aumento na % de carbono com a radiação gama, mas de valores menores daqueles observados com o tratamento térmico, principalmente o de 16h.

Quando estas fases foram avaliadas cromatograficamente (Tabela 7.28 e Figura 7.23), não verificou-se melhora nos parâmetros cromatográficos, indicando que, para as sílicas modificadas com grupos hidrofóbicos, a radiação gama não é tão eficiente para estabilização do polímero e melhora cromatográfica quanto o tratamento térmico.

O grupo de Schomburg^[60], na década de 80 também tentou promover a imobilização por radiação gama de alguns líquidos estacionários (inclusive PMOS) em sílicas nuas e pré-silanizadas, mas conseguiu bons resultados de imobilização apenas com as fases utilizadas em cromatografia gasosa [poli(dimetilsiloxano) e poli(metil-3,3,3-trifluoropropilsiloxano)].

Tabela 7.28 - Parâmetros cromatográficos^a das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir de diferentes sílicas, modificadas e submetidas à radiação gama de 80 kGy.

Superfície da sílica	Tratamento	Eficiência (N/m)		Assimetria (As) ^b				Fator de Retenção (k)		Rs ^c	
		Naftaleno	Acenafteno	2	3	4	5	Naftaleno	Acenafteno	2/1	4/3
Davisil encapsulada	Sem tratamento	25950	26530	1,3	1,6	1,4	1,4	1,6	2,8	1,0	1,9
	γ - 80 kGy	17990	20710	2,9	3,6	3,0	3,3	2,3	4,2	1,2	1,4
Davisil silanizada	Sem tratamento ^d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	γ - 80 kGy	18270	17460	2,2	3,3	1,2	2,5	1,3	2,4	0,9	- ^e
Kromasil silanizada	Sem tratamento	65400	72220	1,4	1,3	1,2	1,0	1,2	2,2	2,1	3,1
	γ - 80 kGy	68000	74680	1,7	1,4	1,4	1,4	1,1	2,0	2,7	3,0

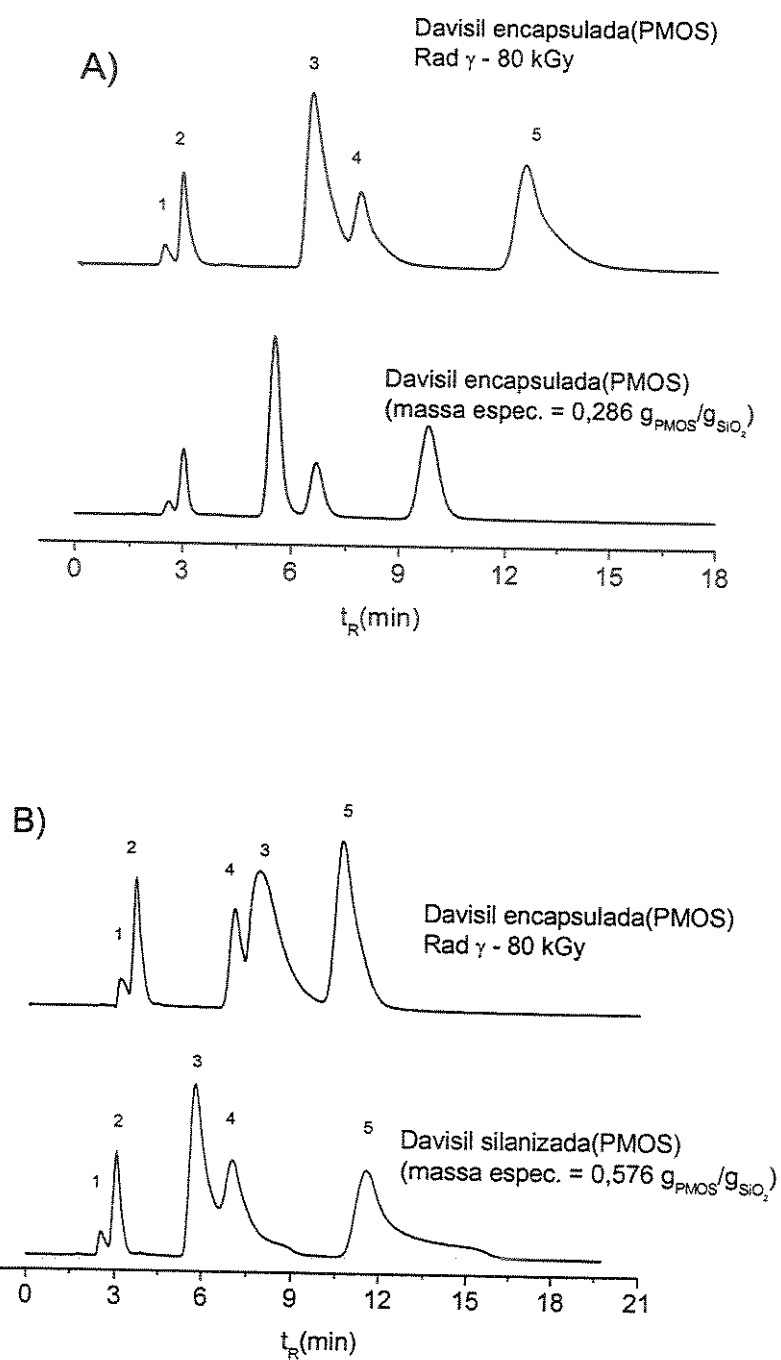
^a FM= MeOH:H₂O 70:30 (v/v)

^b 2=fenol; 3=N,N-dimetilanilina; 4=naftaleno; 5=acenafteno

^c 2/1=Resolução entre fenol e uracil; 4/3=Resolução entre naftaleno e N,N-dimetilanilina

^d Todos os picos ficaram duplos

^e O naftaleno eluiu antes da N,N-dimetilanilina



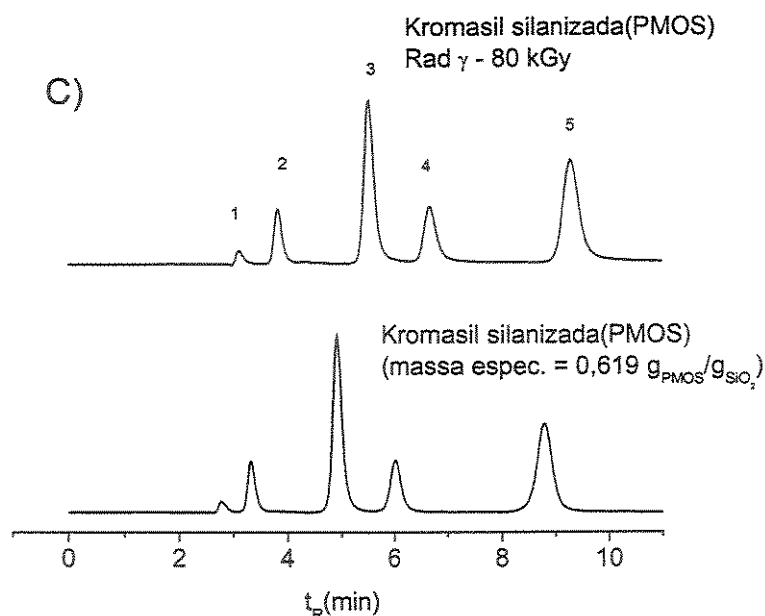


Figura 7.23 - Cromatogramas das fases estacionárias SiO₂(PMOS) preparadas a partir de diferentes sílicas com as superfícies modificadas e submetidas à radiação gama de 80 kGy: A) Davisil encapsulada, B) Davisil silanizada, C) Kromasil silanizada. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM: MeOH: H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 μ L, detecção: UV, 254 nm.

A coluna recheada com a fase estacionária SiO₂(PMOS) preparada com a sílica Kromasil silanizada e submetida à radiação gama também foi avaliada com a mistura teste contendo uracil, butil parabeno, naftaleno, ftalato de butila, propanolol e amitriptilina. Os parâmetros cromatográficos podem ser vistos na Tabela 7.29 e o cromatograma, na Figura 7.24.

Como pode ser visto, esta fase estacionária apresentou uma grande retenção para a amitriptilina, com uma assimetria bastante alta. Se compararmos com a fase estacionária preparada com a sílica Kromasil hidroxilada (Figura 7.19), verificamos que a silanização e posterior irradiação da fase estacionária não é uma rota favorável de preparo de fase estacionária para eluição de compostos fortemente básicos como a amitriptilina.

Tabela 7.29 – Parâmetros cromatográficos da fase estacionária SiO_2 (PMOS) preparada a partir da sílica silanizada Kromasil e submetida à radiação gama de 80 kGy, de massa específica inicial de $1,06 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$, avaliada com a mistura de O’Gara. ^[145]

Composto	Eficiência (N/m)	Assimetria (As)	Fator de Retenção (k)	R_s^a
Uracil	33200	2,0	-	-
Butil parabeno	54010	1,3	1,0	9,0
Naftaleno	73510	1,3	1,6	3,9
Ftalato de butila	31050	2,3	2,2	2,5
Propranolol	73140	1,2	4,2	6,6
Amitriptilina	27750	4,8	20,5	13,5

^a Calculada em relação ao pico adjacente anterior.

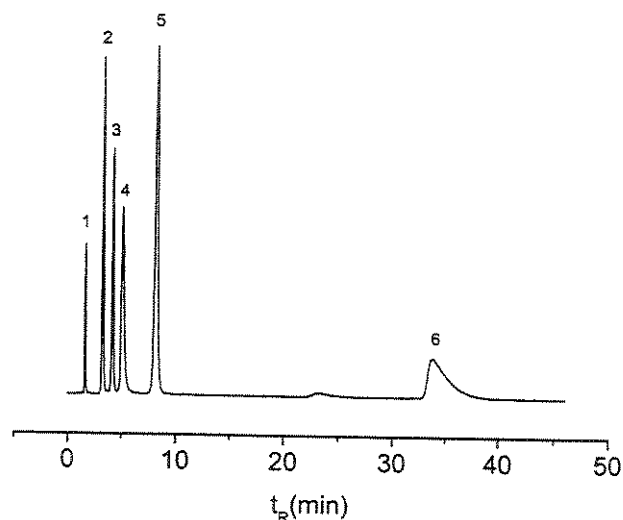


Figura 7.24 – Cromatograma da fase estacionária SiO_2 (PMOS) preparada a partir da sílica silanizada Kromasil e submetida à radiação gama de 80 kGy, com massa específica inicial de $1,06 \text{ g}_{\text{PMOS}}/\text{g}_{\text{sílica}}$. Mistura: 1-uracil, 2-butil parabeno, 3-naftaleno, 4-ftalato de butila, 5-propranolol, 6-amitriptilina. Condições cromatográficas: FM MeOH:tampão fosfato pH 7, 65:35 (v/v), vazão: $0,4 \text{ mL min}^{-1}$, volume de amostra injetado: $5 \mu\text{L}$, detecção: UV, 254 nm.

Capítulo VIII

8. Fases comerciais

8.1 - Introdução

Este capítulo está sendo introduzido para mostrar as características cromatográficas de algumas fases estacionárias disponíveis comercialmente e, assim, facilitar as comparações das fases preparadas por nós, pela deposição de camada(s) de polímero, com as quimicamente ligadas, mais comumente encontradas no mercado e utilizadas pelos cromatografistas.

É importante esclarecer que colunas comerciais, com as mesmas características, podem diferir bastante entre os fabricantes e, às vezes, entre lotes diferentes do mesmo fabricante. As diferenças podem ser observadas na variação no número de prato, assimetria, retenção e tempo de vida das colunas.

Existem muitas colunas e fases estacionárias disponíveis comercialmente e, para comparação, foram selecionadas duas fases comerciais preparadas com sílicas dos mesmos fabricantes das sílicas utilizadas neste trabalho: Rainin e Kromasil, de 5 μm . As fases foram utilizadas como recheio das colunas confeccionadas no laboratório, usando as mesmas condições utilizadas com as fases preparadas por nós.

O terceiro material selecionado foi uma coluna comercial recheada com uma fase tendo como suporte uma sílica de 10 μm .

8.2 - Procedimentos experimentais

8.2.1 - Fases estacionárias comerciais

Foram escolhidas duas fases estacionárias comerciais, quimicamente ligadas do tipo C8:

- C8, Rainin (Varian Instruments), forma esférica, tamanho de partícula 5 μm .
- C8, Kromasil (Akzo Nobel), forma esférica, tamanho de partícula 5 μm .

As colunas utilizadas para avaliação destas fases tinham comprimento de 50 mm e diâmetro interno de 4,0 mm.

O enchimento das colunas cromatográficas com estas fases foi feito como descrito no capítulo III, item 3.7.

8.2.2 - Coluna comercial

Coluna Spherisorb S10 (Waters), C8, esférica, tamanho de partícula 10 μm , 4,6 d. i. x 150 mm de comprimento, Part No. PSS832813.

8.2.3 - Avaliação cromatográfica

A mistura teste utilizada para avaliação das colunas comerciais foi a mistura II: uracil, fenol, N,N-dimetilanilina, naftaleno e acenafteno, acrescentada do etilbenzeno.

A FM utilizada foi MeOH:H₂O 70:30 (v/v) e a vazão foi 0,4 mL min⁻¹ para as colunas recheadas com as fases Rainin e Kromasil, e vazão 0,3 mL min⁻¹, para a coluna comercial da Waters. Estas vazões proporcionaram maior eficiência para os compostos hidrofóbicos, determinada pela curva de van Deemter.

8.3 - Resultados e Discussão

8.3.1 - C8, Rainin

Os parâmetros cromatográficos obtidos para a fase estacionária C8 comercial, Rainin, estão mostrados na Tabela 8.1. Para facilitar a comparação com a fase preparada por nós, com o PMOS

recoberto, os parâmetros cromatográficos desta fase também podem ser visualizados na Tabela 8.1. Os detalhes da preparação e características desta fase estão descritos no Capítulo VII, itens 7.2.3, 7.2.6 e 7.3.4.

Tabela 8.1 – Parâmetros cromatográficos das fases estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ e C8 comercial, quimicamente ligada, preparadas com a sílica Rainin.

Fase estacionária	Eficiência (N/m)		Assimetria (As) ^a				Fator de Retenção (k)		Rs ^b	
	Naftaleno	Acenafteno	2	3	4	5	Naftaleno	Acenafteno	2/1	4/3
C8 comercial	55400	61670	1,9	1,9	1,4	1,2	3,1	6,3	3,5	4,3
$\text{SiO}_2(\text{PMOS})^c$	54830	60100	2,2	2,6	2,8	2,5	2,8	6,0	1,4	- ^d

^a 2=fenol; 3=N,N-dimetilanilina; 4=naftaleno; 5=acenafteno

^b 2/1=Resolução entre fenol e uracil; 4/3=Resolução entre naftaleno e N,N-dimetilanilina

^c Fase preparada com $\overline{m}_{\text{PMOS}_{\text{inicial}}}$ de 0,447 g_{PMOS}/g_{sílica} e repouso por 35 ± 1 dias após o preparo. Extração com clorofórmio + metanol

^d O naftaleno eluiu antes da N,N-dimetilanilina

Nota-se que a fase comercial preparada com a sílica Rainin não alcançou parâmetros muito diferentes daqueles obtidos com as fases preparadas por nós. Se for feito uma comparação, verifica-se a similaridade da eficiência das duas fases. A maior diferença está na assimetria dos picos da fase com polímero adsorvido, que deve estar relacionado com a qualidade da sílica. Acredita-se que esta sílica possui uma quantidade maior de metais em sua estrutura, que aumentam a adsorvidade e, por consequência, a assimetria de alguns compostos. O que se observou nos capítulos anteriores foi a maior adsorção do PMOS e do PDMS com a sílica Rainin, em relação às outras sílicas (Davisil e Kromasil). E, quando a sílica Rainin foi silanizada ou encapsulada, minimizando a atividade dos silanóis, a adsorção diminuiu. Entretanto, a assimetria, principalmente para a N,N-dimetilanilina, continuou alta. Por isso, há uma grande evidência de que esta sílica possui impurezas metálicas que são a fonte dos sítios de adsorção adicionais.

Os cromatogramas das fases C8 comercial e com PMOS recoberto na sílica Rainin podem ser visualizados nas Figura 8.1 e Figura 8.2.

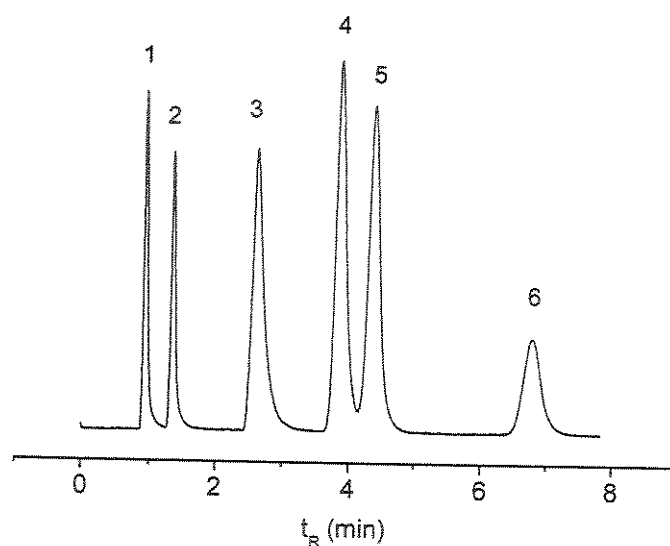


Figura 8.1 - Cromatograma da fase estacionária comercial quimicamente ligada C8, Rainin. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-etilbenzeno, 6-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,4 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm.

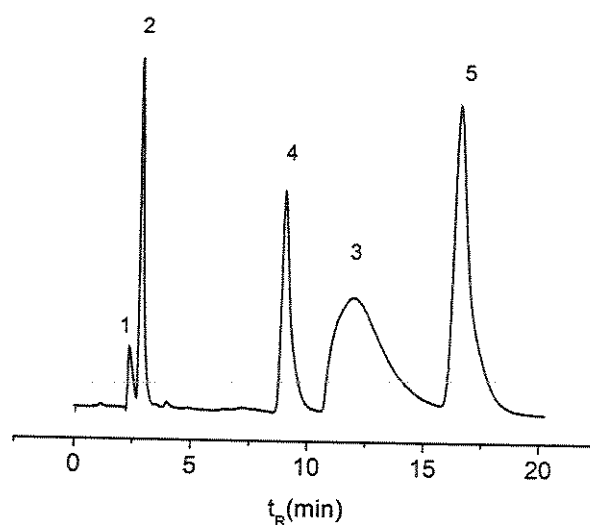


Figura 8.2 - Cromatograma da fase estacionária SiO₂(PMOS) preparada a partir da sílica hidroxilada Rainin, de massa específica inicial de 0,447 g_{PMOS}/g_{sílica}. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm.

8.3.2 - C8, Kromasil

Os parâmetros cromatográficos da fase C8 comercial, quimicamente ligada e com PMOS recoberto na sílica Kromasil, são apresentados na Tabela 8.2. Os respectivos cromatogramas podem ser visualizados nas Figura 8.3 e Figura 8.4. Os detalhes da preparação e características da fase PMOS recoberto na sílica estão descritos no Capítulo VII, itens 7.2.3, 7.2.6 e 7.3.4.

Tabela 8.2 – Parâmetros cromatográficos das fases estacionárias SiO₂(PMOS) e C8 comercial, quimicamente ligada, preparadas com a sílica Kromasil.

Fase estacionária	Eficiência (N/m)		Assimetria (As) ^a				Fator de Retenção (k)		Rs ^b	
	Naftaleno	Acenafteno	2	3	4	5	Naftaleno	Acenafteno	2/1	4/3
C8 comercial	78560	80960	1,5	1,6	1,3	1,2	3,6	7,2	5,1	6,6
SiO ₂ (PMOS) ^c	78360	79080	1,7	1,2	1,0	1,0	4,0	8,5	2,5	7,2

^a 2=fenol; 3=N,N-dimetilanilina; 4=naftaleno; 5=acenafteno

^b 2/1=Resolução entre fenol e uracil; 4/3=Resolução entre naftaleno e N,N-dimetilanilina

^c Fase preparada com $\overline{m}_{PMOS_{inicial}}$ de 1,06 g_{PMOS}/g_{sílica} e repouso por 35 ± 1 dias após o preparo. Extração com clorofórmio + metanol

Quando se compara os parâmetros das duas colunas verifica-se novamente a similaridade na eficiência das duas fases. A diferença está, de novo, na assimetria de alguns compostos. Percebe-se que a fase com polímero adsorvido possui assimetrias menores, principalmente para a N,N-dimetilanilina, evidenciando o recobrimento da superfície da sílica pelo polímero. Isto mostra a potencialidade das fases adsorvidas com polímeros no cenário das fases estacionárias para uso em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. A facilidade de preparação é uma vantagem essencial destas fases sorvidas e imobilizadas, comparadas com as quimicamente ligadas.

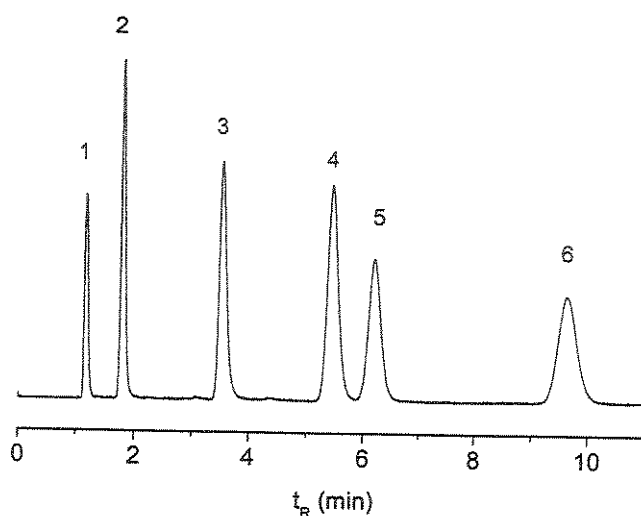


Figura 8.3 - Cromatograma da fase estacionária comercial quimicamente ligada C8, Kromasil. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-etilbenzeno, 6-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,4 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm.

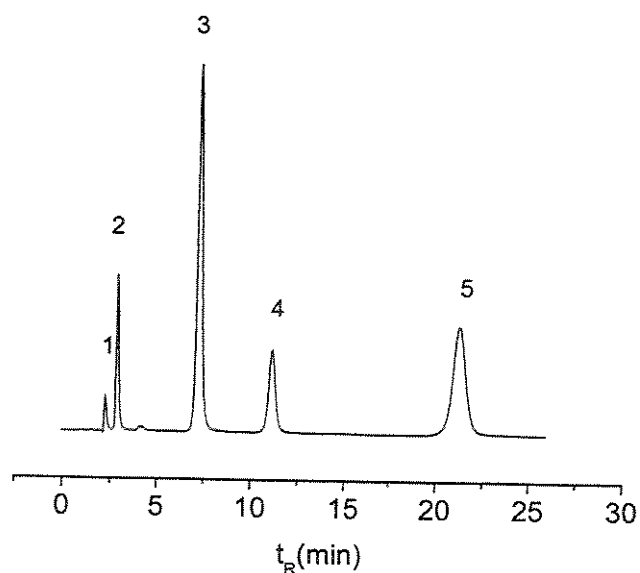


Figura 8.4 - Cromatograma da fase estacionária SiO₂(PMOS) preparada a partir da sílica hidroxilada Kromasil, de massa específica inicial de 1,06 g_{PMOS}/g_{sílica}. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,2 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm.

8.3.3 - Coluna Spherisorb S10, Waters

Na Tabela 8.3 estão os parâmetros cromatográficos obtidos para uma coluna comercial da Waters.

Tabela 8.3 – Parâmetros cromatográficos da fase comercial C8, Waters.

Eficiência (N/m)		Assimetria (As) ^a				Fator de Retenção (k)		Rs ^b	
Naftaleno	Acenafteno	2	3	4	5	Naftaleno	Acenafteno	2/1	4/3
69490	67180	1,1	1,8	1,1	1,0	1,9	3,3	5,8	4,2

^a 2=fenol; 3=N,N-dimetilanilina; 4=naftaleno; 5=acenafteno

^b 2/1=Resolução entre fenol e uracil; 4/3=Resolução entre naftaleno e N,N-dimetilanilina

O cromatograma pode ser visualizado na Figura 8.5.

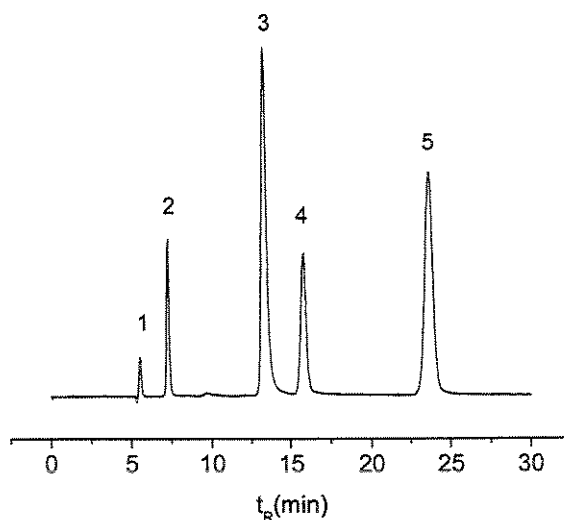


Figura 8.5 - Cromatograma da coluna comercial quimicamente ligada C8, Spherisorb S10, Waters. Mistura II: 1-uracil, 2-fenol, 3-N,N-dimetilanilina, 4-naftaleno, 5-acenafteno. Condições cromatográficas: FM MeOH:H₂O 70:30 (v/v), vazão: 0,3 mL min⁻¹, volume de amostra injetado: 5 µL, detecção: UV, 254 nm.

A avaliação desta coluna da Waters foi feita apenas para mostrar os valores típicos encontrados para uma coluna comercial com partículas de sílica de 10 μm . É importante considerar que os fabricantes conseguem boas colunas porque, provavelmente, eles têm a grande vantagem do número de colunas. Com lotes grandes de fases estacionárias e equipamentos de enchimento otimizados, é possível obter muitas colunas de boa qualidade, mesmo que várias delas sejam descartadas após o enchimento, por apresentarem características indesejáveis para serem comercializadas. É difícil comparar nossas colunas com partículas de 10 μm com as da Waters por vários motivos: esta sílica não foi avaliada neste trabalho, a coluna tem um comprimento maior do que as utilizadas por nós e o procedimento de enchimento é diferente. Todos estes fatores influenciam na eficiência da coluna.

Capítulo IX

9. Considerações Finais

Os resultados apresentados nos capítulos anteriores mostram que a sorção do PMOS na sílica cromatográfica produz fases estacionárias com grande potencialidade para a Cromatografia Líquida.

A maior contribuição deste trabalho foi explicar porque esta fase estacionária, tendo o polímero simplesmente depositado na superfície da sílica, apresenta uma estabilidade excelente, como mostrado em trabalhos anteriores do LABCROM. [66][67][68][69][84][128]

A avaliação cinética de adsorção do PMOS na sílica mostrou que a retenção do PMOS nos poros aumenta com o tempo sem nenhum tratamento específico, simplesmente deixando a fase estacionária em repouso após sua preparação. Este processo foi denominado “auto-imobilização”.

A quantidade de PMOS adsorvido com o tempo é dependente da natureza da sílica, ou seja, das propriedades estruturais, como volume, diâmetro e forma dos poros, área superficial, processo de obtenção, concentração de metais em sua estrutura e concentração dos silanóis. Por exemplo, a sílica Rainin e a sílica Kromasil apresentam características estruturais muito diferentes em vários dos aspectos citados anteriormente e, desta forma, a sílica Rainin mostrou que, com 5 dias, metade do polímero adicionado ficou irreversivelmente adsorvido, enquanto que a sílica Kromasil necessitou de 70 dias para adsorver 20 % do polímero adicionado.

A caracterização das fases, com a espectroscopia de RMN de ^{29}Si , em períodos de tempo específicos após a preparação, mostrou novos sinais em deslocamentos químicos diferentes do sinal do PMOS puro, indicando a formação de espécies de silício com grupos ligados quimicamente, que foram atribuídos ao PMOS auto-imobilizado. Através das quantidades relativas destas novas espécies, determinadas pela deconvolução dos espectros de RMN, pode-se afirmar que o primeiro passo da auto-imobilização é um processo rápido, enquanto que o rearranjo para estruturar a formação de uma camada uniforme é bastante lento.

As colunas avaliadas em períodos de tempo específicos após a preparação comprovaram cromatograficamente o processo de auto-imobilização, formado pelo rearranjo das cadeias do polímero, através do aumento do fator de retenção e da melhora dos parâmetros cromatográficos de resolução e eficiência cromatográfica. Com certeza, podemos afirmar que o controle do tempo após o preparo das fases é um fator importante para obtenção de colunas com parâmetros cromatográficos reprodutíveis.

Avaliando o processo de auto-imobilização em termos de espessura de camada, observou-se a formação de uma monocamada com as fases estacionárias em repouso a 25 °C. Esta monocamada também pode ser obtida com o tratamento térmico até 120 °C, não necessitando, desta forma, o repouso das fases. Temperaturas a partir de 150 °C proporcionaram a formação de bicamadas, mas de baixa eficiência cromatográfica, principalmente quando comparado com as bicamadas obtidas na imobilização com radiação gama.^[71]

O tratamento térmico sem agentes indutores de radicais livres é tão efetivo na produção de fases estacionárias com polímeros imobilizados quanto a radiação. O grupo do Schomburg relatou esta possibilidade, conseguindo a imobilização do poli(metiloctadecilsiloxano) na sílica a 180 °C, mas eles não exploraram cromatograficamente este procedimento.^[62]

Conseguimos mostrar que o tratamento térmico até 120 °C é eficiente para acelerar o rearranjo do polímero nos poros, principalmente quando a camada do polímero ainda não está uniformemente distribuída nas paredes dos poros. Quando o polímero já se encontra neste estágio, obtido, por exemplo, pela auto-imobilização, o tratamento térmico não altera esta configuração e os parâmetros cromatográficos permanecem constantes após o tratamento.

A modificação da superfície da sílica com grupos hidrofóbicos minimiza a interação do PMOS com a sílica, pois neste caso, os silanóis tornaram-se menos ativos. Esta situação evidencia a atuação dos grupos silanóis no processo de adsorção do polímero com a sílica.

Baseados nestes resultados acreditamos que a adsorção dos polissiloxanos na superfície da sílica ocorre através de muitos pontos de contato entre o polímero e a superfície.

Durante a etapa de preparação da fase estacionária as forças entre o polímero e a sílica são mais fracas que as forças entre as moléculas do solvente e a sílica. Neste caso, a adsorção do polímero nos poros da sílica é negligenciável. Após a evaporação do solvente, o polissiloxano líquido fica depositado nos poros da sílica e inicia-se o processo de auto-imobilização.

A molécula do polissiloxano contém vários centros polares em sua cadeia principal e grupos apolares ligados lateralmente (Figura 9.1).

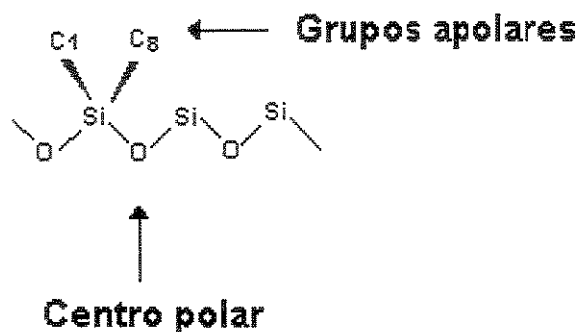


Figura 9.1 – Típica molécula de polissiloxano.

Assim, é importante considerar a força de interação entre a superfície e entre estes centros polares. Claro que esta interação é fraca, comparada com a força de uma ligação covalente. Entretanto, se todos os átomos de oxigênio do esqueleto do siloxano forem alinhados, muitos pontos de contato tornam-se possíveis, como ilustrado na Figura 9.2 :

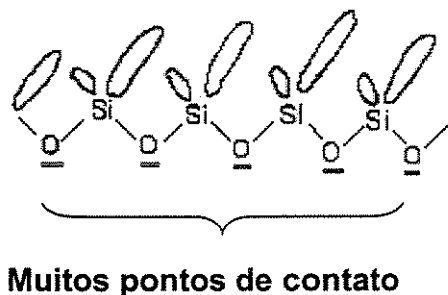


Figura 9.2 – Pontos de contato entre os centros polares do polissiloxano e a sílica.

No início, quando o PMOS líquido é depositado na sílica, é possível que ocorram alguns pontos de contato entre os pontos polares e a sílica (Figura 9.3.A). Com o processo de auto-imobilização, vários pontos adjacentes entram em contato com a sílica (Figura 9.3.B). Após um longo tempo ou, ainda, com tratamento térmico até 120 °C, muitos pontos de contato ocorrem, levando a uma configuração mais estável, que é a imobilização (Figura 9.3.C). Portanto, pode-se dizer que a imobilização proveniente do processo de auto-imobilização ou tratamento térmico, sem agentes indutores de radicais livres, ocorre por adsorção multi-pontos.

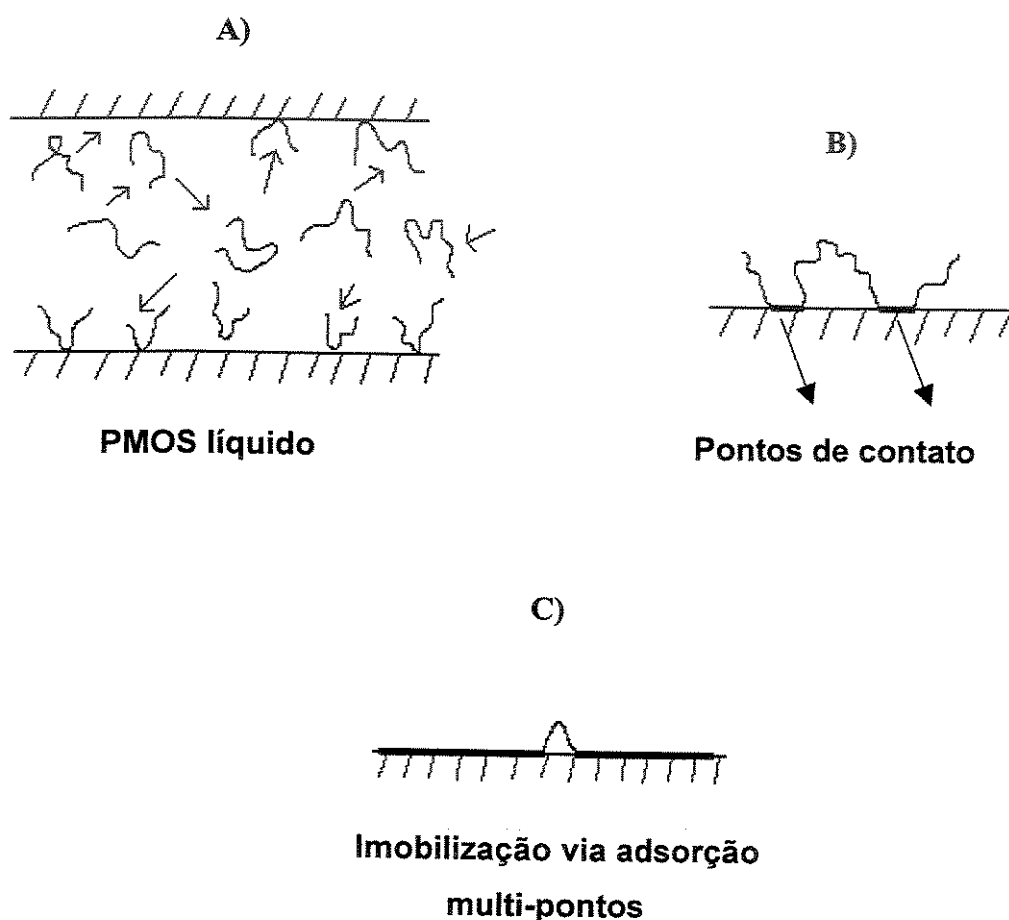


Figura 9.3 – Modelo de adsorção multi-pontos.

Ao modificarmos a superfície da sílica com grupos hidrofóbicos, a afinidade entre o PMOS e a sílica foi diminuída, uma vez que a superfície disponível para os pontos de contatos foi reduzida. Considerando o mecanismo de adsorção proposto, a auto-imobilização não alcança uma eficácia tão significativa, neste caso, quanto em superfícies de sílica nua.

A estabilização do PMOS nestas superfícies foi aumentada com o tratamento térmico muito mais efetivamente que com a radiação gama, utilizada em trabalhos anteriores para a estabilização do PMOS em sílica modificada com metais.^{[31][32]} Para as sílicas encapsuladas, além da estabilização, houve uma melhora na eficiência cromatográfica com o tratamento térmico.

Com isso, podemos considerar que o tratamento térmico, sem agentes radicalares, é bastante promissor na imobilização de polímeros em sílicas cromatográficas para uso como fase estacionária em CLAE-FR. Sem dúvida, este método de imobilização será explorado em trabalhos futuros relacionados à preparação de fases com sílicas recobertas com polímeros. Uma grande vantagem deste método é a simplicidade e a eficiência alcançada, quando comparado à outros métodos de imobilização, como a radiação gama e uso dos peróxidos.

Referências Bibliográficas

- [1] ETTRE, L. S. Chromatography: the Separation Technique of the 20th Century. *Chromatographia* 51 (2000) 7-17.
- [2] KARGER, B. L. HPLC: Early and Recent Perspectives. *J. Chem. Educ.* 74 (1997) 45-48.
- [3] POOLE, C. F., POOLE, S. K. *Chromatography Today*. Elsevier Science, Amsterdam, 1991.
- [4] SNYDER, L. R., KIRKLAND, J. J., GLAJCH, J. L. *Practical HPLC Method Development*. 2° ed., Wiley, New York, 1997.
- [5] KIRKLAND, J. J., DE STEFANO, J. J. Controlled Surface Porosity Supports with Chemically-Bonded Organic Stationary Phases for Gas and Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* 8 (1970) 309-314.
- [6] KIRKLAND, J. J. High Speed Liquid-Partition Chromatography with Chemically Bonded Organic Stationary Phases. *J. Chromatogr. Sci.* 9 (1971) 206-214.
- [7] MAJORS, R. E. Twenty-Five Years of HPLC Column Development – a Commercial Perspective. *LC-GC* 12 (1994) 508-518.
- [8] KIRKLAND, J. J., van STRATEN, M. A., CLAESSENS, H. A. High pH Mobile Phase Effects on Silica-Based Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatographic Columns. *J. Chromatogr. A* 691 (1995) 3-19.
- [9] KIRKLAND, J. J. Stability of Silica-Based, Monofunctional C₁₈ Bonded-Phase Column Packing for HPLC at High pH. *J. Chromatogr. Sci.* 34 (1996) 309-313.
- [10] BERTHOD, A. Silica: Backbone Material of Liquid Chromatographic Column Packings. *J. Chromatogr.* 549 (1991) 1-28.
- [11] KHURANA, A. L., HO, C. Determination of Surface Silanols of Silica Gels and HPLC Bonded Phases. *J. Liq. Chromatogr.* 11 (1988) 3205-3211.
- [12] UNGER, K. K. *Porous Silica*. Elsevier, Amsterdam, 1979.
- [13] VANSANT, E. F. VAN DER VOORT, P., VRANKEN, K. C. *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [14] PFLEIDERER, B., ALBERT, K., BAYER, E., VAN DE VEN, L., DE HAAN, J., CRAMERS, C. A New Approach to the Silica Gel Surface. Characterization of Different Surface Regions by ²⁹Si Magic angle Spinning NMR Relaxation Parameters and

- Consequences for Quantification of Silica Gels by NMR. *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4189-4194.
- [15] ALBERT, K., BAYER, E. Characterization of Bonded Phases by Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Chromatogr.* 544 (1991) 345-370.
- [16] NAWROCKI, J. Silica Surface Controversies, Strong Adsorption Sites, their Blockage and Removal. Part I. *Chromatographia* 31 (1991) 177-192.
- [17] COX, G. B. The Influence of Silica Structure on Reversed-Phase Retention. *J. Chromatogr. A* 665 (1993) 353-367.
- [18] NAWROCKI, J. The Silanol Group and its Role in Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. A* 779 (1997) 29-71.
- [19] ZHURAVLEV, L. T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 173 (2000) 1-38.
- [20] NAWROCKI, J. Silica Surface Controversies, Strong Adsorption Sites, their Blockage and Removal. Part II. *Chromatographia* 31 (1991) 193-205.
- [21] UNGER, K. K., LORK, K. D., PFLEIDERER, B., ALBERT, K., BAYER, E. Impact of Acidic/Hydrothermal Treatment on Pore Structural and Chromatographic Properties of Porous Silica. *J. Chromatogr.* 556 (1991) 395-406.
- [22] STELLA, C., RUDAZ, S., VEUTHEY, J.-L., TCHAPLA, A. Silica and Other Materials as Supports in Liquid Chromatography. Chromatographic Tests and their Importance for Evaluating these Supports. Part I. *Chromatographia* 53 (2001) S-113-S-131.
- [23] TANAKA, N., ARAKI, M. Polymer-Based Packing Materials for Reversed-Phase Liquid Chromatography. *Adv. Chromatogr.* 30 (1989) 81-122.
- [24] BUCHMEISER, M. R. New Synthetic Ways for the Preparation of High-Performance Liquid Chromatography Supports. *J. Chromatogr. A* 918 (2001) 233-266.
- [25] RIGNEY, M. P., FUNKENBUSCH, E. F., CARR, P. W. Physical and Chemical Characterization of Microporous Zirconia. *J. Chromatogr.* 499 (1990) 291-304.
- [26] TRÜDINGER, U., MÜLLER, G., UNGER, K. K. Porous Zirconia and Titania as Packing Materials for High-Performance Liquid Chromatography. *J. Chromatogr.* 535 (1990) 111-125.
- [27] NAWROCKI, J., RIGNEY, M. P., McCORMICK, A., CARR, P.W. Chemistry of Zirconia and its Use in Chromatography. *J. Chromatogr. A* 657 (1993) 229-282.

- [28] YU, J. RASSI, Z. E. Reversed-Phase Liquid Chromatography with Microspherical Octadecyl-Zirconia Bonded Stationary Phases. *J. Chromatogr.* **631** (1993) 91-106.
- [29] KURGANOV, A., TRÜDINGER, U., ISAEVA, T., UNGER, K. K. Native and Modified Alumina, Titania and Zirconia in Normal and Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography. *Chromatographia* **42** (1996) 217-222.
- [30] WINKLER, J., MARMÉ, S. Titania as a Sorbent in Normal-Phase Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. A* **888** (2000) 51-62.
- [31] MELO, L. F. C. *Desenvolvimento de Fases Estacionárias C-8 Sorvidas e Imobilizadas para CLAE a partir de Sílica Zirconizada*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 1998.
- [32] SILVA, R. B. *Preparação de Fases Estacionárias para CLAE a Partir de Poli(metiloctilsiloxano) Sobre a Sílica Titanizada*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 2001.
- [33] SILVA, R. B., COLLINS, C. H. Chromatographic Evaluation of Radiation-Immobilized Poly(methyloctylsiloxane) on Titanium-Grafted Silica. *J. Chromatogr. A* **845** (1999) 417-422.
- [34] SILVA, R. B., COLLINS, K. E., COLLINS, C. H. Effects in High Performance Liquid Chromatography of a High pH in the Mobile Phase on Poly(methyloctylsiloxane) Immobilized by γ -radiation on Titanium-Grafted Silica. *J. Chromatogr. A* **869** (2000) 137-141.
- [35] SILVA, R. B., GUSHIKEM, Y., COLLINS, C. H. Synthesis, Characterization, and Chromatographic Evaluation of Titanium Tetrabutoxide-Modified Silica as a Support for HPLC-RP Separations in Alkaline Mobile Phases. *J. Sep. Sci.* **24** (2001) 49-54.
- [36] MELO, L. F. C., JARDIM, I. C. S. F. Development of C₈ Stationary Phases Immobilized by γ -Radiation on Zirconized Silica for High-Performance Liquid Chromatographic Applications. *J. Chromatogr. A* **845** (1999) 423-431.
- [37] MELO, L. F. C., COLLINS, C. H., COLLINS, K. E., JARDIM, I. C. S. F. Stability of High-Performance Liquid Chromatography Columns Packed with Poly(methyloctylsiloxane) Sorbed and Radiation-Immobilized onto Porous Silica and Zirconized Silica. *J. Chromatogr. A* **869** (2000) 129-135.

- [38] NOBUHARA, K., KATO, M., NAKAMURA, M., TAKAMI, M., KANEKO, S. Preparation and Evaluation of Magnesia-Coated Silica as Column Packing Material for High-Performance Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. A* **704** (1995) 45-53.
- [39] CHENG, Y., WALTER, T. H., LU, Z., IRANETA, P., ALDEN, B. A., GENDREAU, C., NEUE, U. D., GRASSI, J. M., CARMODY, J. L., O'GARA, J. E., FISK, R. P. Hybrid Organic-Inorganic Technology: Breaking Through Traditional Barriers of HPLC Separations. *LC-GC* **18** (2000) 1162-1172.
- [40] MAJORS, R. E. Stationary-Phase Technology in Separation Science. *LC-GC* **18** (2000) 1214-1227.
- [41] CABRERA, K., LUBDA, D., DICKS, E., MINAKUCHI, H., NAKANISHI, K. Preparation and Chromatographic Characterization of Monolithic HPLC-Columns. *Poster P-0223*, 25th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques. Maastricht, Holanda, 17-22 de junho de 2001.
- [42] CABRERA, K., WIELAND, G., LUBDA, D., NAKANISHI, K., SOGA, N., MINAKUCHI, H., UNGER, K. SilicaROD – A New Challenge in Fast High-Performance Liquid Chromatography Separations. *Trends Anal. Chem.* **17** (1998) 50-53.
- [43] BUSZEWSKI, B., JEZIERSKA, M., WELNIAK, M., BEREK, D. Survey and Trends in the Preparation of Chemically Bonded Silica Phases for Liquid Chromatographic Analysis. *J. High Resolut. Chromatogr.* **21** (1998) 267-281.
- [44] SCOTT, R. P. W. *Silica Gel and Bonded Phases. Their production, properties and use in LC.* Wiley, New York, 1993.
- [45] VAN DER VOORT, P., VANSANT, E. F. Silylation of the Silica Surface: a Review. *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* **19** (1996) 2723-2752.
- [46] DORSEY, J. G., COOPER, W. T. Retention Mechanisms of Bonded-Phase Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* **66** (1994) 857 A – 867 A.
- [47] WIRTH, M. J., FATUNMBI, H. O. Horizontal Polymerization of Mixed Trifunctional Silanes on Silica. A Potential Chromatographic Stationary Phase. *Anal. Chem.* **64** (1992) 2783-2786.
- [48] FAIRBANK, R. W. P., XIANG, Y., WIRTH, M. J. Use of Methyl Spacers in a Mixed Horizontally Polymerized Stationary Phase. *Anal. Chem.* **67** (1995) 3879-3885.

- [49] FAIRBANK, R. W. P., WIRTH, M. J. Role of Surface-Adsorbed Water in the Horizontal Polymerization of Trichlorosilanes. *J. Chromatogr. A* **830** (1999) 285-291.
- [50] AKAPO, S. O., FATUNMBI, H. O. The Performance of Mixed Horizontally Polymerized Phases Versus Conventional C₁₈ Silica Columns for Reversed-Phase HPLC. *LC-GC* **17** (1999) 334-344.
- [51] KIRKLAND, J. J., DILKS JR., C. H., HENDERSON, J. E. Technologies for an Improved C₁₈ Stationary Phase in Reversed-Phase HPLC Separations. *LC-GC* **11** (1993) 290-297.
- [52] BUSZEWSKI, B. Properties and Biomedical Applications of Packings with High-Density Coverage of C₁₈ Chemically Bonded Phase for High-Performance Liquid Chromatography and Solid-Phase Extraction. *J. Chromatogr.* **538** (1991) 293-301.
- [53] BUSZEWSKI, B., KULPA, M. Influence of Coverage Density of Chemically Bonded C₁₈ Phases on the Retention Data of Substances Eluted in Dead Volume During RP HPLC Analysis. *J. Liq. Chromatogr.* **16** (1993) 75-94.
- [54] MONTES, M. C., VAN AMEN, C., PESEK, J. J. SANDOVAL, J. E. Chromatographic Evaluation of Alkyl-Bonded Phases Prepared Through Olefin Hydrosilylation on a Hydride-Silica Intermediate. *J. Chromatogr. A* **688** (2000) 31-45.
- [55] ASCAH, T., KALLURY, K. M. R., SZAFRANSKI, C. A., CORMAN, S. D., LIU, F. Characterization and High Performance Liquid Chromatographic Evaluation of a New Amide-Functionalized Reversed Phase Column. *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* **19** (1996) 3049-3073.
- [56] O'GARA, J. E., WALSH, D. P., ALDEN, B. A., CASELLINI, P. WALTER, T. H. Systematic Study of Chromatographic Behavior vs Alkyl Chain Length for HPLC Bonded Phases Containing an Embedded Carbamate Group. *Anal. Chem.* **71** (1999) 2992-2997.
- [57] SILVA, C. R., JARDIM, I. C. S. F., AIROLDI, C. New Stationary Phase Prepared by Immobilization of a Copper-Amine Complex on Silica and its Use for High Performance Liquid Chromatography. *J. High Resolut. Chromatogr.* **22** (1999) 103-108.
- [58] YU, X., ZHAO, R. LIU, G. Q. A Novel Method for the Preparation of C₁₈ Ester-Bonded RP-HPLC Packings. *Chromatographia* **52** (2000) 517-519.
- [59] PETRO, M., BEREK, D. Polymers Immobilized on Silica Gels as Stationary Phases for Liquid Chromatography. *Chromatographia* **37** (1993) 549-561.

- [60] SCHOMBURG, G., DEEGE, A., KÖHLER, J., BIEN-VOGELSANG, U. Immobilization of Stationary Liquids in Reversed- and Normal-Phase Liquid Chromatography. *J. Chromatogr.* 282 (1983) 27-39.
- [61] SCHOMBURG, G.; KÖHLER, J.; FIGGE, H.; DEEGE, A.; BIEN-VOGELSANG, U. Immobilization of Stationary Liquids on Silica Particles by γ -Radiation. *Chromatographia* 18 (1984) 265-274.
- [62] BIEN-VOGELSANG, U., DEEGE, A., FIGGE, H., KÖHLER, J., SCHOMBURG, G. Syntheses of Stationary Phases for Reversed-Phase LC Using Silanization and Polymer Coating. *Chromatographia* 19 (1984) 170-179.
- [63] FIGGE, H., DEEGE, A., KÖHLER, J., SCHOMBURG, G. Stationary Phases for Reversed-Phase Liquid Chromatography. Coating of Silica by Polymers of Various Polarities. *J. Chromatogr.* 351 (1986) 393-408.
- [64] OHMACHT, R., KELE, M., MATUS, Z. Polymer Coated Stationary Phases for Liquid Chromatography. *Chromatographia* 28 (1989) 19-23.
- [65] HETEM, M. J. J., DE HAAN, J. W., CLAESSENS, H. A., CRAMERS, C. A., DEEGE, A., SCHOMBURG, G. Characterization and Stability of Silanized and Polymer-Coated Octadecyl Reversed Phases. *J. Chromatogr.* 540 (1991) 53-76.
- [66] ANAZAWA, T. A., JARDIM, I. C. S. F. Polymethyloctylsiloxane Adsorbed on Porous Silica as a Packing Material for Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography. *J. Liq. Chromatogr.* 17 (1994) 1265-1279.
- [67] ANAZAWA, T. A., CARRARO, F., COLLINS, K.E., JARDIM, I.C.S.F. Stability of High-Performance Liquid Chromatography Columns Packed with C₁ and C₈ Polysiloxanes Sorbed into Porous Silica Particles. *J. Chromatogr. A* 697 (1995) 159-164.
- [68] ANAZAWA, T. A. *Preparação, Caracterização e Avaliação de Diferentes Fases Estacionárias Reversas, tipo C₈, para CLAE*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 1996.
- [69] ANAZAWA, T. A., JARDIM, I. C. S. F. The Chromatographic Behavior of Coated Stationary Phases with Different Silicas. *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* 21 (1998) 645.
- [70] SILVA, M. C. H., JARDIM, I. C. S. F. Preparation of a C₁₈ Stationary Phase Immobilized by Gamma Radiation for use in High Performance Liquid Chromatography. *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* 21 (1998) 2447.

- [71] JARDIM, I. C. S. F., COLLINS, K. E., ANAZAWA, T. A. Radiation Immobilization of Poly(methyloctylsiloxane) on Silica for Use in HPLC: a Uniform Layer Model. *J. Chromatogr. A* **845** (1999) 423-431.
- [72] COLLINS, K. E., SÁ, A. L. A., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H. Thermal Immobilization of Poly(methyloctylsiloxane) in the Pores of Chromatographic Silica. *Chromatographia* **53** (2001) 661-664.
- [73] BOTTOLI, C. B. G., CHAUDHRY, Z. F., FONSECA, D. A., COLLINS, K. E., COLLINS, C. H. Poly(alkylmethylsiloxanes) Thermally Immobilized on Silica as Stationary Phases for HPLC. *J. Chromatogr. A* (2001) no prelo.
- [74] HANSON, M., UNGER, K. K., SCHOMBURG, G. Non-Porous Polybutadiene-Coated Silicas as Stationary Phases in Reversed-Phase Chromatography. *J. Chromatogr.* **517** (1990) 269-284.
- [75] HANSON, M., ERAY, B., UNGER, K., NEIMARK, A. V., SCHMID, J., ALBERT, K., BAYER, E. A Model for Polybutadiene Coatings on Porous Silica. *Chromatographia* **35** (1993) 403-409.
- [76] REEDER, D. H., LI, J., CARR, P. W., FLICKINGER, M. C. McCORMICK, A. V. Models for Polybutadiene Pore Wall Coatings in Porous Zirconia. *J. Chromatogr. A* **760** (1997) 71-79.
- [77] LI, J., REEDER, D. H., McCORMICK, A. V., CARR, P. W. Factors Influencing Polybutadiene Deposition Within Porous Chromatographic Zirconia. *J. Chromatogr. A* **791** (1997) 45-52.
- [78] OKAMOTO, Y., HONDA, S., OKAMOTO, I., YUKI, H., MURATA, S., NOYORI, R., TAKAYA, H. Novel Packing Material for Optical Resolution: (+) – Poly(triphenylmethyl methacrylate) Coated on Macroporous Silica Gel. *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6971-6973.
- [79] ENGELHARDT, H., LÖW, H., EBERHARDT, W., MAUß, M. Polymer Encapsulated Stationary Phases: Advantages, Properties and Selectivities. *Chromatographia* **27** (1989) 535-543.
- [80] KURGANOV, A., DAVANKOV, V., ISAJEVA T., UNGER, K., EISENBEISS, F. Characterization of Covalently Bonded and Adsorbed Polymer Coatings on Silica, Alumina and Zirconia by Means of Physico-Chemical and Chromatographic Methods. *J. Chromatogr. A* **660** (1994) 97-111.

- [81] ZHAO, J., CARR, P. W. A Comparative Study of the Chromatographic Selectivity of Polystyrene-Coated on Macroporous Silica Gel. *Anal. Chem.* **72** (2000) 302-309.
- [82] PEARSON, D., REGNIER, F. E. High-Performance Anion-Exchange Chromatography of Oligonucleotides. *J. Chromatogr.* **255** (1983) 137-149.
- [83] ROKUSHIKA, S., HUANG, D. Y., QIU, Z. Y., HATANO, H. Polyallylamine-Coated Silica Gel Microbore Column for Liquid Chromatography. *J. Chromatogr.* **332** (1985) 15-18.
- [84] COLLINS, K. E., GRANJA, M. L. M. M., PEREIRA FILHO, R. G., ANAZAWA, T. A., JARDIM, I.C.S.F. The Spatial Distribution of Poly(methyloctylsiloxane) Deposited by Solvent Evaporation in the Pores of HPLC Silica Particles. *Chromatographia* **45** (1997) 99-103.
- [85] SUZUKY, T. M., ITABASHI, O., GOTO, T., YOKOYAMA, T., KIMURA, T. Preparation and Metal-Adsorption Properties of the Polymer-Coated Silica Gel Having Iminodiacetate Functional Group. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 2839-2842.
- [86] BENTROP, D. BENTROP, D., KOHR, J., ENGELHARDT, H. Poly(methylglutamate)-Coated Surfaces in HPLC and CE. *Chromatographia* **32** (1991) 171-178.
- [87] BARTLE, K. D. WOLLEY, C. L., MARKIDES, K. E., LEE, M. L. HANSEN, R. S. Rayleigh Instability of Stationary Phase Films in Capillary Column Chromatography. *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **10** (1987) 128-136.
- [88] RIGNEY, M. P, WEBER, T. P., CARR, P. W. Preparation and Evaluation of a Polymer-Coated Zirconia Reversed-Phase Chromatographic Support. *J. Chromatogr.* **484** (1989) 273-291.
- [89] SUN, L., McCORMICK, A. V., CARR, P. W. Study of the Irreversible Adsorption of Proteins on Polybutadiene-Coated Zirconia. *J. Chromatogr. A* **658** (1994) 465-473.
- [90] ABUELAFIYA, R., PESEK, J. J. Synthesis of Chemically Bonded Polystyrene-Divinylbenzene on Silica by Free Radical Initiation with Gamma Radiation Cross-Linking. *J. Liq. Chromatogr.* **12** (1989) 1571-1578.
- [91] SHIROTA, O., OHTSU, Y., NAKATA, O. Characterization of Polymer-Coated C₁₈ Packing Materials for Reversed-Phase Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* **28** (1990) 553-558.

- [92] ZUO, Y. M., ZHU, B. R., LIAO, Y., GUI, M. D., PANG, Z. L., QI, J. X. Polymer Encapsulated Packing Material for Reversed Phase Liquid Chromatography. *Chromatographia* 38 (1994) 756-760.
- [93] JIANG, S. X., YANG, R. Q., CHEN, L. R. Polysiloxane-Encapsulated Stationary Phases for Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography. *Chromatographia* 44 (1997) 263-266.
- [94] ENGELHARDT, H., LOW, H., BECK, W., GOTZINGER, W. Polymer Encapsulated Stationary Phases, in: MOTTOLA, H. A., STEINMETZ, J. R. (Editores). *Chemically Modified Surfaces*. Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [95] SOMASUNDARAN, P., KRISHNAKUMAR, S. Adsorption of Surfactants and Polymers at the Solid-Liquid Interface. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 123-124 (1997) 491-513.
- [96] ADAMSON, A. W., GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6^a ed., Wiley, New York, 1997.
- [97] FLEER, G. J., LYKLEMA, J. Adsorption of Polymers, in: PARFITT, G. D., ROCHESTER, C. H. (Editores). *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*. Academic, New York, 1993.
- [98] COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S. (coordenadores). *Introdução a Métodos Cromatográficos*. 6^o ed., Editora da Unicamp, Campinas, 1995.
- [99] COLLINS, C. H., DE AQUINO NETO, F. R., DA SILVA, JOSÉ, R. P. Terminologia em Cromatografia. Parte II. Símbolos para Cromatografia. *Quim. Nova* 12 (1989) 92-94.
- [100] NEUE, U. D. *HPLC Columns: Theory, Technology, and Practice*. Wiley, New York, 1997.
- [101] MILLER, J. M. *Chromatography: Concepts and Contrasts*. Wiley, New York, 1988.
- [102] ENGELHARDT, H., ARANGIO, M., LOBERT, T. A Chromatographic Test Procedure for Reversed-Phase HPLC Column Evaluation. *LC-GC* 15 (1997) 856-864.
- [103] WESTON, A., BROWN, P. R. *HPLC and CE: Principles and Practice*. Academic, San Diego, 1997.
- [104] CLAESSENS, H. A., VAN STRATEN, M. A., CRAMERS, C. A., JEZIERSKA, M., BUSZEWSKI, B. Comparative Study of Test Methods for Reversed-Phase Columns for High-Performance Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. A* 826 (1998) 135-156.

- [105] KIMATA, K., IWAGUCHI, K., ONISHI, S., JINNO, K., EKSTEEN, R., HOSOYA, K., ARAKI, M., TANAKA, N. Chromatographic Characterization of Silica C₁₈ Packing Materials for Reversed-Phase Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* 27 (1989) 721-728.
- [106] ENGELHARDT, H., LÖW, H., GÖTZINGER, W. Chromatographic Characterization of Silica-Based Reversed Phases. *J. Chromatogr.* 544 (1991) 371-379.
- [107] EYMANN, W. HPLC in Industry – A Well Established Procedure for Characterizing RP-Stationary Phases. *Chromatographia* 45 (1997) 235-242.
- [108] DALDRUP, T., KARDEL, B. A Simple Test to Characterise C₈/C₁₈-Bonded Phases, Particularly for Toxicological Screening. *Chromatographia* 18 (1984) 81-83.
- [109] GALUSHKO, S. V. The Calculation of Retention and Selectivity in Reversed-Phase Liquid Chromatography. II. Methanol-Water Eluents. *Chromatographia* 36 (1993) 39-42.
- [110] JANDERA, P., COLIN, H., GUIOCHON, G. Interaction Indexes for Prediction of Retention in Reversed-Phase Liquid-Chromatography. *Anal. Chem.* 54 (1982) 435-441.
- [111] JANDERA, P. Correlation of Retention and Selectivity of Separation in Reversed-Phase High-Performance Liquid-Chromatography with Interaction Indexes and With Lipophilic and Polar Structural Indexes. *J. Chromatogr. A* 656 (1993) 437-467.
- [112] TAN, L. C., CARR, P. W., ABRAHAM, M. H. Study of Retention in Reversed-Phase Liquid Chromatography Using Linear Solvation Energy Relationships. *J. Chromatogr. A* 752 (1996) 1-18.
- [113] BOLLINET, D., POOLE, C. F. Influence of Solvent Effects on Retention for a Porous Polymer Sorbent in Reversed Phase Liquid Chromatography. *Chromatographia* 46 (1997) 381-398.
- [114] STELLA, C., RUDAZ, S., VEUTHEY, J.-L., TCHAPLA, A. Silica and Other Materials as Supports in Liquid Chromatography. Chromatographic Tests and their Importance for Evaluating these Supports. Part II. *Chromatographia* 53 (2001) S-132-S-140.
- [115] TONELLI, A. E. High Resolution Solid-State NMR Studies of Polymer Chemical and Physical Structures, in: IBBETT, R. N. (Editor). *NMR Spectroscopy of Polymers*. Blackie, Glasgow, 1993.

- [116] UNGER, K. K. Survey of Types of Chromatographic Packings and Stationary Phases and Their Role in Separations Processes, in: UNGER, K. K. (Editor). *Packings and Stationary Phases in Chromatographic Techniques*, Marcel Dekker, New York, 1990.
- [117] GUAN-SAJONZ, H., GUIOCHON, G., DAVIS, E., GULAKOWSKI, K., SMITH, D. W. Study of the Physico-Chemical Properties of Some Packing Materials. III. Pore Size and Surface Area Distribution. *J. Chromatogr. A* **773** (1997) 33-51.
- [118] SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603-619.
- [119] OSCIK, J. *Adsorption*. Wiley, New York, 1982.
- [120] ALVES, M. *Parâmetros Texturais de Pós Analisados por Técnicas de Adsorção de Gases*. Exame de Qualificação Geral de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, 1999.
- [121] WEBB, P. A., ORR, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, 1997.
- [122] GREGG, S. J., SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2ª ed., Academic, London, 1982.
- [123] BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373-380.
- [124] BASSET, J., DENNEY, R.C., JEFFERY, G. H., MENDHAM, J. *Análise Inorgânica Quantitativa*. 4ª ed., Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981.
- [125] SKOOG, D. A., LEARY, J. J. *Principles of Instrumental Analysis*. 4ª ed., Saunders, Philadelphia, 1992.
- [126] DVORNIC, P. R., LENZ, R. W. *High Temperature Siloxane Elastomers*. Huthhig und Wepf, Basel, 1990.
- [127] PERKIN ELMER. *User's Manual. Elemental Analysis*. Perkin Elmer, Norwalk, 1996.
- [128] ANAZAWA, T. A. *Imobilização por Radiação Gama de Fase Estacionária Líquida sobre Suporte de Sílica para uso em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência*. Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 1992.

- [129] COLLINS, K. E., FRANCHON, A. C., JARDIM, I. C. S. F., RADOVANOVIC, E., GONÇALVES, M. C. The effects of inner surface roughness of microbore column blanks on column performance. *LC-GC* **18** (2000) 106-117.
- [130] SHALLIKER, R. A., BROYLES, B. S., GUIOCHON, G. Evaluation of the Secondary Consolidation of Columns for Liquid Chromatography by Ultrasonic Irradiation. *J. Chromatogr. A* **878** (2000) 153-163.
- [131] CLAESSENS, H. A., ABEN, G., VONK, N. Packing Procedure of Silica Columns for HPLC with Aqueous Slurries. *J. High Resol. Chromatogr.* **5** (1982) 250-254.
- [132] MOSCARIELLO, J., PURDOM, G., COFFMAN, J., ROOT, T. W., LIGHTFOOT, E. N. Characterizing the Performance of Industrial-Scale Columns. *J. Chromatogr. A* **908** (2001) 131-141.
- [133] FONSECA, D. A. *Desenvolvimento de um Novo Procedimento de Avaliação da Estabilidade de Fases Estacionárias para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 2001.
- [134] WIELAND, G., CABRERA, K., EYMANN, W. A Proposal for a Universal Column Quality Certificate for HPLC Columns. *LC-GC* **15** (1997) 98-106.
- [135] ROGERS, S. D., DORSEY, J. G. Chromatographic Silanol Activity Test Procedures: the Quest for a Universal Test. *J. Chromatogr. A* **892** (2000) 57-65.
- [136] LIMA, M. A. F. *Desenvolvimento de Colunas para HPLC e Micro HPLC*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 1988.
- [137] TRINDADE, M. F. S. *Estudo da Influência da Radiação Gama sobre Fases Comerciais utilizadas em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 1992.
- [138] CHAUDHRY, Z. F., COLLINS, C. H. Desenvolvimento de Misturas Teste Padrões para Avaliação de Fases Estacionárias de Fase Reversa para CLAE. *24^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, MG, 2001, QA-104.
- [139] WALTERS, M. J. Classification of Octadecyl-Bonded Liquid Chromatography Columns. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **70** (1987) 465-469.
- [140] HSIEH, M. -M., DORSEY, J. G. Accurate Determination of Log k'_w in Reversed-Phase Liquid Chromatography. Implications for Quantitative Structure-Retention Relationships. *J. Chromatogr.* **631** (1993) 63-78.

- [141] BASSO, M. A. *Avaliação da Radiação Gama como Agente de Imobilização de Algumas Fases Estacionárias sobre Suportes para Uso em Cromatografia Gasosa*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 1989.
- [142] BEREZNITSKI, Y., JARONIEC, M. Characterization of Silica-Bases Octyl Phases of Different Bonding Density. Part I. Thermal Stability Studies. *J. Chromatogr. A* **828** (1998) 51-58.
- [143] COLLINS, K. E., BOTTOLI, C. B. G., BACHMANN, S., VIGNA, C. R. M., COLLINS, C. H., ALBERT, K. Self-Immobilization of Poly(methyloctylsiloxane) on HPLC Silica. *Chem. Mat.* Aceito para publicação.
- [144] HESPANHOL, M. C. *Estudo da Imobilização, via Radiação Gama, da Fase Estacionária Líquida, Polimetiloctadecilsiloxano, sobre Suporte de Sílica para Uso em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)*. Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, 1993.
- [145] O'GARA, J. E., WALSH, D. P., ALDEN, B. A., CASELLINI, P., WALTER, T. H. Systematic Study of Chromatographic Behavior vs Alkyl Chain Length for HPLC Bonded Phases Containing an Embedded Carbamate Group. *Anal. Chem.* **71** (1999) 2992-2997.
- [146] LOPES, N. P. *Preparação, Caracterização e Avaliação de Fases Estacionárias Reversas, Tipo C4, Sorvidas e Imobilizadas, para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, em andamento.
- [147] TONHI, E. *Preparação de Colunas Cromatográficas para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Recheadas com Polissiloxanos (C1, C8, C14 e C18) Adsorvidos sobre Partículas de Sílica Porosa de 5 μm* . Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, em andamento.
- [148] KAPOR, M. A. *Preparação de Fases Estacionárias $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$, Sorvidas e Imobilizadas por Microondas para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 2001.
- [149] SNYDER, L. R., KIRKLAND, J. J. *Introduction to Modern Liquid Chromatography*. 2ª ed., Wiley, New York, 1979.
- [150] ALBERT, K., BRINDLE, R., MARTIN, P., WILSON, I. D. Characterisation of C_{18} - Bonded Silicas for Solid-Phase Extraction by Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Chromatogr.* **665** (1994) 253-258.

- [151] ALBERT, K., RINDLE, R., SCHIMID, J., BUSZEWSKI, B., BAYER, E. CP/MAS NMR Investigations of Silica Gel Surfaces Modified with Amino Propylsilane. *Chromatographia*, 38 (1994) 283-290.
- [152] CHAUDHRY, Z. F. *Avaliação de Novas Fases Estacionárias para CLAE-FR na Separação de Alguns Carotenóides*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, em andamento.
- [153] BEREZNITSKI, Y., JARONIEC, M., GANGODA, M. E. Characterization of Silica-Based Octyl Phases of Different Bonding Density. Part II. Studies of Surface Properties and Chromatographica Selectivity. *J. Chromatogr. A* 828 (1998) 59-73.