



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA  
GIA – GRUPO DE INSTRUMENTAÇÃO E AUTOMAÇÃO



## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DETERMINAÇÃO DE VOLUME DE PORO DE SÍLICAS  
PARA CLAE UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NO  
INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Flávia Panontin

Orientador: Prof. Dr. Ivo M. Raimundo Jr.

Campinas

Abril – 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE  
QUÍMICA DA UNICAMP

P193d	<p>Panontin, Flávia. Determinação de volume de poro de sílicas para CLAE utilizando espectroscopia no infravermelho próximo. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.</p> <p>Orientador: Ivo M. Raimundo Jr.</p> <p>Mestrado- Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1.NIR. 2. Sílica. 3. Volume de poro. I. Raimundo Jr., Ivo M. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	---

**Título em inglês:** Determination of pore volume of sílicas for HPLC employing near infrared spectroscopy.

**Palavras-chaves em inglês:** NIR, Sílica, Pore volume.

**Área de concentração:** Química Analítica.

**Titulação:** Mestre em Química Analítica.

**Banca examinadora:** Prof. Dr. Ivo Milton Raimundo Jr. (orientador), Prof. Dra. Pierina Sueli Bonato (USP-Ribeirão Preto), Profa. Dra. Solange Cadore (IQ-Unicamp)

**Data de defesa:** 16/04/2007

*Dedico este trabalho ao meu pai, Roberto; à minha mãe, Cristina e à minha irmã, Fernanda, por me darem muito amor, apoio e incentivo durante toda esta jornada.*

## AGRADECIMENTOS

- A Deus por estar sempre comigo e nunca me deixar desistir, mesmo nos momentos mais difíceis;
- Aos meus pais e minha irmã, pelo apoio, paciência e compreensão durante todo este trabalho;
- Ao Prof. Ivo, pela oportunidade, orientação, apoio, paciência, confiança e, principalmente, por sua amizade;
- Aos professores Célio e Jarbas, por todos os conselhos concedidos nos momentos mais importantes deste trabalho;
- Aos professores Kenneth e Carol Collins, por toda ajuda, contribuição e material concedidos neste trabalho; e também à Camila Vigna, que me auxiliou desde o início no preparo das amostras;
- Aos meus amigos de laboratório: Karime, Silvia, Celeste, Juliana, Maíra, Alexandre, Emerson, Pedro, Anderson, Camila e Ismael, pela amizade, convivência agradável e inúmeros momentos de alegria;
- Aos meus amigos de graduação: Sabrina, Claudine, Marcel, Diego, Kadu, Carol e Eduardo, por estarem sempre comigo e serem a minha família quando estou em Campinas;
- Aos meus amigos de São Paulo: Maria Lucia, Dani e Rodrigo, pela amizade, confiança e carinho, mesmo eu estando distante na maior parte do tempo.

# CURRICULUM VITAE

## 1. Informações Pessoais

Nome: Flávia Panontin  
Nascimento: 23/10/1982, São Paulo/SP – Brasil  
Carteira de Identidade: 25.346.757-3  
CPF: 317.430.368-09

## 2. Informações Profissionais

### 2.1. Formação Acadêmica

- Bacharelado em Química, Universidade Estadual de Campinas, de 03/2001 a 12/2004.
- Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas, Universidade Estadual de Campinas, de 03/2001 a 12/2004.
- Licenciatura em Química, Universidade Estadual de Campinas, desde 03/2005 e previsão de conclusão em 12/2007.
- Mestrado em Química, Universidade Estadual de Campinas, Dissertação: “Determinação do volume de poro de sílicas para CLAE utilizando espectroscopia na região do infravermelho próximo”, Orientador: Prof. Dr. Ivo M. Raimundo Jr, Instituto de Química, de 03/2005 a 12/2006

### 2.2. Produção Científica

#### 2.2.1. Iniciação Científica

- Desenvolvimento de sensores ópticos na determinação de metais pesados em águas, Bolsa PIBIC/SAE, UNICAMP, de 08/2003 a 07/2004.
- Desenvolvimento de sensores ópticos utilizando suporte de PVC plastificado comercial para determinação de mercúrio em água, PIBIC/SAE, UNICAMP, de 08/2004 a 04/2005.

### 2.2.2. Participações em Congressos

- PANONTIN, F.; RAIMUNDO JR., I. M.; COLLINS, K. E.; COLLINS, C. H.; VIGNA, C. R. M., Desenvolvimento de método alternativo para determinar o volume de poro de sílica para CLAE utilizando espectroscopia NIR, In: 29a. Reunião Anual da SBQ, 2006, Águas de Lindóia, Livro de resumos. 2006. P. QA-048.
- PANONTIN, F.; RAIMUNDO JR., I. M., Uso de filme de PVC comercial para a construção de sensores ópticos, In: 28a. Reunião Anual da SBQ, 2005, Poços de Caldas. Livro de Resumos, 2005, P. QA183.
- PANONTIN, F.; RAIMUNDO JR., I. M., Un sensor óptico descartable para la determinación de metales pesados en aguas, In: XIII Jornadas de Jóvenes Investigadores de AUGM, 2005, Tucumán, Argentina. Livro de resumé, 2005.
- PANONTIN, F.; RAIMUNDO JR., I. M., Uso de filme de PVC comercial para a construção de sensores ópticos. In: XIII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, 2005, Campinas. Caderno de resumos em CD-ROM, 2005.
- PANONTIN, F.; FONSECA, A.; RAIMUNDO JR., I. M., Um sensor óptico descartável para a determinação de metais pesados em águas. In: XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27a Reunião Anual da SBQ, 2004, Salvador. Livro de Resumos, 2004, P. QA052.
- PANONTIN, F.; RAIMUNDO JR., I. M., Um Sensor Óptico Descartável para a Determinação de Metais Pesados em Águas. In: XII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, 2004, Campinas. Caderno de Resumos, 2004. P. 121.

### 2.3. Premiações

- Mérito Científico da Área de Exatas no XII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP. Entidade promotora: Pró-Reitoria de Pesquisas/PIBIC/CNPq e Pró-Reitoria de Graduação/SAE – UNICAMP, 2004.

### 2.4. Monitorias

- Participação no Programa de Estágio Docente da UNICAMP (PED), Disciplina QA213 – Química Analítica Experimental I para Engenharia de Alimentos, Instituto de Química, UNICAMP, primeiro semestre de 2006.

## RESUMO

### DETERMINAÇÃO DE VOLUME DE PORO DE SÍLICAS PARA CLAE UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Um método para a determinação do volume de poros de sílicas, utilizadas como suportes de fases estacionárias para CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência), foi desenvolvido utilizando a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR). Foram preparadas amostras pela adição de sílica em soluções de diferentes concentrações de compostos de recobrimento, como polímeros, hidrocarbonetos lineares e ramificados, nujol, glicerol, entre outros, em meio de diclorometano ou metanol. Foram registrados espectros de reflectância difusa na região de 1100 a 2300 nm. Os espectros obtidos foram submetidos à primeira derivada e as intensidades em 1688 nm (primeiro sobretom de ligações C-H) foram empregadas para a construção de uma curva em função da carga inicial (massa recobrimento/massa total) da amostra. Foram obtidos dois ramos lineares, o primeiro (praticamente paralelo à abscissa) indica que a imobilização do reagente no interior dos poros da sílica, e o segundo mostra um aumento crescente dos valores de primeira derivada, indicando o recobrimento de sua superfície externa. A intersecção destas duas retas fornece o valor de carga equivalente ao total preenchimento dos poros. Os resultados obtidos de volume de poro são concordantes com os valores fornecidos pelo método padrão (BJH), apresentando desvios padrão menores que 10%. O método proposto apresenta boa reprodutibilidade, com desvios menores que 1,0%, sendo rápido, simples e não destrutivo o que mostra uma grande vantagem frente ao método BJH, que faz uso de equipamentos caros e procedimentos lentos.

## ABSTRACT

### DETERMINATION OF PORE VOLUME OF SILICAS FOR HPLC EMPLOYING NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

A method for the determination of pore volume of silicas, used as stationary phases for HPLC (High Performance Liquid Chromatography) was developed using near infrared spectroscopy (NIR). Samples were prepared by the addition of silica in covering compounds solutions of different concentrations, as linear and ramified polymers, hydrocarbons, nujol, glycerol, and among others, using dichloromethane or methanol as solvents. Diffuse reflectance spectra were registered in the 1100 to 2300 nm region. Spectra were submitted to a first derivative pre-treatment and the intensities at 1688 nm (first overtone of C-H bonds) were used for the construction of a curve as a function of the initial load (covering/total mass) of the sample. Two linear branches were obtained; the first one (practically parallel to the abscissa) indicates the immobilization of the reagent in the interior silica pores, and the second one shows increasing values of first derivative, indicating the covering of its external surface. The intersession of these two straight lines supplies the load value that is equivalent to the total fulfilling of the pores. The results obtained for of pore volume are in agreement with those supplied by the standard method (BJH), presenting deviation lower than 10 %. The proposed method presents good reproducibility with standard deviation lower than 1.0 %, being fast, simple and no destructive technique, that is a great advantage over the BJH method, which uses expensive equipment and slow procedures.

## ÍNDICE

Lista de Tabelas .....	xiii
Lista de Figuras .....	xiv
Capítulo 1 – Introdução .....	1
1.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo .....	1
1.1.1. Princípios da Espectroscopia no Infravermelho Próximo .....	2
1.1.2. Reflectância Difusa .....	7
1.1.3. Aplicações da espectroscopia NIR na caracterização de materiais ...	9
1.2. Sílicas .....	11
1.3. Determinação de Volume de Poro .....	13
1.3.1. Técnicas de sorção .....	14
1.3.1.1. Equações das Isotermas .....	17
1.3.2. Técnica de intrusão de mercúrio .....	19
Capítulo 2 – Objetivos .....	21
Capítulo 3 – Parte Experimental .....	22
3.1. Reagentes .....	22
3.1.1. Sílicas Cromatográficas .....	22
3.1.2. Materiais de Preenchimento dos Poros .....	22
3.1.3. Solventes .....	23
3.2. Preparo das Amostras .....	23
3.3. Obtenção de Espectros na Região do NIR .....	24
Capítulo 4 – Resultados e Discussão.....	26
4.1 Motivação do trabalho .....	26
4.2 Novas amostras de sílica .....	30
4.2.1. PMOS .....	30
4.2.2. PDMS .....	35

4.2.3. 1-Octanol .....	38
4.2.4. Glicerol .....	41
4.2.5. Nujol e Hidrocarbonetos .....	46
4.3 Estudos Utilizando Outras Matrizes Porosas .....	55
Capítulo 5 – Conclusões .....	63
Capítulo 6 – Referências .....	65
Capítulo 7 – Anexos .....	68

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Características das sílicas cromatográficas utilizadas, de acordo com o fabricante .....	22
<b>Tabela 2.</b> Volume de poro, massa específica e carga inicial das sílicas utilizadas, obtidos pelo método BJH .....	31
<b>Tabela 3.</b> Valores médios dos volumes de poro calculados, com o desvio padrão da triplicata, e o volume de poro BJH de cada sílica estudada, utilizando PMOS como recobrimento .....	34
<b>Tabela 4.</b> Resultado dos cálculos de volume de poro das sílicas estudadas, comparados com os valores obtidos pelo método BJH .....	37
<b>Tabela 5.</b> Resultado dos cálculos de volume de poro das sílicas recobertas com 1-octanol, comparados com os valores obtidos pelo método BJH .....	40
<b>Tabela 6.</b> Resultado dos cálculos de volume de poro das sílicas estudadas, comparados com os valores obtidos pelo método BJH .....	46
<b>Tabela 7.</b> Resultado dos cálculos de volume de poro da sílica Kromasil, comparados com os valores obtidos pelo método BJH, para os diferentes recobrimentos utilizados .....	49
<b>Tabela 8.</b> Resultado dos cálculos de volume de poro da sílica Kromasil recoberta com os hidrocarbonetos tridecano e pentadecano, comparados com os valores obtidos pelo método BJH .....	53
<b>Tabela 9.</b> Resultados de volume de poro obtidos para as amostras contendo sílica Kromasil e diversos hidrocarbonetos .....	55
<b>Tabela 10.</b> Valores de carga inicial e volume de poro calculados para as amostras de XAD7 recobertas com nujol nos diferentes comprimentos de onda .....	58
<b>Tabela 11.</b> Valores de carga inicial e volume de poro calculados para as amostras de XAD7 recobertas com PMOS e hexadecano .....	60

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Função de Potenciais Harmônicos para um oscilador diatômico <sup>[5]</sup> .....	3
<b>Figura 2.</b> Função de potenciais anarmônicos para um oscilador diatômico <sup>[5]</sup> .....	5
<b>Figura 3.</b> Transições entre níveis vibracionais. (figura adaptada da referência 2).....	5
<b>Figura 4.</b> Principais sobretons e combinações que ocorrem no infravermelho próximo e suas respectivas regiões .....	7
<b>Figura 5.</b> Tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica <sup>[17]</sup> .....	12
<b>Figura 6.</b> Tipos de isotermas de sorção de nitrogênio, de acordo com a classificação da IUPAC <sup>[23]</sup> .....	15
<b>Figura 7.</b> Tipos de histerese, de acordo com a classificação da IUPAC <sup>[23]</sup> .....	17
<b>Figura 8.</b> (a) Espectrofotômetro Brimrose, Luminar 2000, com acessório free space 2030; (b) Cella de medidas posicionada no equipamento; (c) Celas de medidas com e sem amostra de sílica .....	24
<b>Figura 9.</b> Espectros originais das amostras de sílica recobertas com PMOS com diferentes valores de massa específicas (g PMOS/g SiO <sub>2</sub> ): D2 (0,3035); D3 (0,4173), D4 (0,4818), D5 (0,5836), D6 (0,1113) e D7 (0,0488).....	27
<b>Figura 10.</b> Primeira derivada dos espectros originais das amostras de sílica recobertas com PMOS .....	27
<b>Figura 11.</b> Valores da primeira derivada em 1688 nm em função das massas específicas das amostras de sílica .....	28
<b>Figura 12.</b> Ilustração dos experimentos realizados com capilares de vidro e soluções de PMOS .....	29
<b>Figura 13.</b> Primeira derivada dos espectros de absorbância das amostras da sílica Kromasil recoberta com diferentes quantidades de PMOS .....	32
<b>Figura 14.</b> Primeira derivada dos espectros de absorbância em 1688 nm em função das cargas iniciais das amostras de sílica: (a) Kromasil; (b) Polygosil e (c) Davisil .....	33
<b>Figura 15.</b> Estruturas dos polímeros PMOS e PDMS .....	35

- Figura 16.** Primeira derivada dos espectros de absorvância em função das cargas iniciais das amostras de sílica Kromasil recoberta com: (a) PDMSa, (b) PDMSb. 37
- Figura 17.** Primeira derivada dos espectros de absorvância em função das cargas iniciais das amostras das sílicas (a) Kromasil e (b) Polygosil, recobertas com 1-octanol ..... 40
- Figura 18.** Primeira derivada dos espectros de absorvância das amostras da sílica Kromasil recoberta com diferentes concentrações de glicerol ..... 42
- Figura 19.** Primeira derivada dos espectros de absorvância das amostras da sílica Kromasil recobertas com glicerol, obtidos após tratamento térmico de 2 horas..... 43
- Figura 20.** Curvas obtidas para as amostras de sílica Kromasil recoberta com glicerol: (a) sem tratamento térmico e (b) todos os resultados comparados, antes e após o tratamento térmico ..... 45
- Figura 21.** Primeira derivada dos espectros de absorvância em função das cargas iniciais das amostras de sílica Kromasil recoberta com: (a) nujol, (b) decano e (c) hexadecano ..... 48
- Figura 22.** Primeira derivada dos espectros de absorvância em função das cargas iniciais das amostras de sílica Kromasil recoberta com: (a) tridecano e (b) pentadecano ..... 52
- Figura 23.** Primeira derivada dos espectros de absorvância em função das cargas iniciais das amostras de sílica Kromasil recoberta com 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano ..... 54
- Figura 24.** Estrutura de polimerização da resina não iônica XAD7 ..... 56
- Figura 25.** Primeira derivada dos espectros de absorvância das amostras da resina XAD7 recoberta com diferentes concentrações de nujol ..... 57
- Figura 26.** Primeira derivada dos espectros de absorvância em função das cargas iniciais das amostras de XAD7 recobertas com nujol nos comprimentos de onda de: (a) 1222 nm e (b) 1738 nm ..... 58
- Figura 27.** Primeira derivada dos espectros de absorvância em função das cargas iniciais das amostras da resina XAD7 recoberta com: (a) PMOS e (b) hexadecano..... 59

<b>Figura 28.</b> Primeira derivada dos espectros de absorvância em 1404 nm em função das cargas iniciais das amostras de sílica C18 recoberta com glicerol ....	61
<b>Figura A1.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com PMOS .....	67
<b>Figura A2.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Davisil preenchida com PMOS .....	68
<b>Figura A3.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Davisil preenchida com PMOS .....	68
<b>Figura A4.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Polygosil preenchida com PMOS .....	69
<b>Figura A5.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Polygosil preenchida com PMOS .....	69
<b>Figura A6.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com PDMSa .....	70
<b>Figura A7.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com PDMSa .....	70
<b>Figura A8.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com PDMSb .....	71
<b>Figura A9.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com PDMSb .....	71
<b>Figura A10.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Davisil preenchida com PDMSa .....	72
<b>Figura A11.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Davisil preenchida com PDMSa .....	72
<b>Figura A12.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Davisil preenchida com PDMSb .....	73
<b>Figura A13.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Davisil preenchida com PDMSb .....	73
<b>Figura A14.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Polygosil preenchida com PDMSa .....	74

<b>Figura A15.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Polygosil preenchida com PDMSa .....	74
<b>Figura A16.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Polygosil preenchida com PDMSb .....	75
<b>Figura A17.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Polygosil preenchida com PDMSb .....	75
<b>Figura A18.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com 1-octanol .....	76
<b>Figura A19.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com 1-octanol .....	76
<b>Figura A20.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Davisil preenchida com 1-octanol .....	77
<b>Figura A21.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Davisil preenchida com 1-octanol .....	77
<b>Figura A22.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Polygosil preenchida com 1-octanol .....	78
<b>Figura A23.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Polygosil preenchida com 1-octanol .....	78
<b>Figura A24.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com glicerol, sem a aplicação de tratamento térmico.....	79
<b>Figura A25.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com glicerol, com a aplicação de 2 horas de tratamento térmico .....	79
<b>Figura A26.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com glicerol, com a aplicação de 4 horas de tratamento térmico .....	80
<b>Figura A27.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com glicerol, com a aplicação de 4 horas de tratamento térmico.....	80

<b>Figura A28.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com nujol .....	81
<b>Figura A29.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com nujol .....	81
<b>Figura A30.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com hexadecano .....	82
<b>Figura A31.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com hexadecano .....	82
<b>Figura A32.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com decano .....	83
<b>Figura A33.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com decano .....	83
<b>Figura A34.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com undecano .....	84
<b>Figura A35.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com undecano .....	84
<b>Figura A36.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com tridecano .....	85
<b>Figura A37.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com tridecano .....	85
<b>Figura A38.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com pentadecano .....	86
<b>Figura A39.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com pentadecano .....	86
<b>Figura A40.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano .....	87
<b>Figura A41.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano .....	87
<b>Figura A42.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de resina XAD7 preenchida com nujol .....	88

<b>Figura A43.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de resina XAD7 preenchida com hexadecano .....	88
<b>Figura A44.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de resina XAD7 preenchida com hexadecano .....	89
<b>Figura A45.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de resina XAD7 preenchida com glicerol .....	89
<b>Figura A46.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de resina XAD7 preenchida com glicerol .....	90
<b>Figura A47.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de resina XAD7 preenchida com PMOS .....	90
<b>Figura A48.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de resina XAD7 preenchida com PMOS .....	91
<b>Figura A49.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica C18 preenchida com glicerol .....	91
<b>Figura A50.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica C18 preenchida com glicerol .....	92
<b>Figura A51.</b> Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica C18 preenchida com nujol .....	92
<b>Figura A52.</b> Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica C18 preenchida com nujol .....	93

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo

A espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) <sup>[1-3]</sup> tem se tornado uma das técnicas mais promissoras no campo das análises não destrutivas. <sup>[4]</sup> Ela possibilita também determinações diretas (sem pré-tratamento) na amostra, obtendo-se resultados rapidamente, em intervalos de tempo da ordem de segundos.

A radiação no infravermelho próximo compreende a região delimitada pelos comprimentos de onda de 770 a 2500 nm do espectro eletromagnético <sup>[5]</sup>. Nesta região a ocorrência de transições eletrônicas é rara. De fato, as bandas de absorção observadas nesta região se devem quase que totalmente às transições vibracionais relacionadas aos sobretons de transições fundamentais e a combinações de transições que ocorrem no infravermelho médio <sup>[6]</sup>. Essas bandas resultam, portanto, de transições vibracionais quantizadas sofridas pelas moléculas de um dado composto químico, relacionadas a modos de vibração ativos dos átomos ligados, principalmente aqueles que envolvem ligações C-H, N-H e O-H.

As bandas de absorção apresentam, de uma forma geral, intensidades muitas vezes inferiores àquelas do infravermelho médio ou distante (cerca de 10 a 100 vezes) o que, se por um lado dificulta em parte a obtenção das medidas, por outro garante, por exemplo, uma alta penetração da radiação no caso de amostras sólidas em medidas de reflectância difusa, podendo chegar muitas vezes a atingir até 3 mm de profundidade. <sup>[1,3]</sup>

A espectroscopia NIR apresenta a vantagem de possuir uma instrumentação robusta, geralmente sem partes móveis, composta de fontes simples, como lâmpadas de tungstênio, mas de altas intensidades, e a possibilidade da utilização de componentes comuns em instrumentos ópticos que operam na região do visível. Para compensar a baixa intensidade das absorções na região espectral NIR, a instrumentação é dotada de detectores eficientes, que contribuem para o aumento da relação sinal/ruído das medidas. Esta técnica apresenta difícil atribuição de picos, freqüentemente largos e sobrepostos, devido a bandas de combinação e sobretons. Os dados espectrais são tratados, atualmente, com o uso de técnicas quimiométricas <sup>[7]</sup>, obtendo-se resultados mais precisos e confiáveis a partir das informações contidas nos espectros NIR, permitindo seu aproveitamento para fins analíticos.

A utilização dos espectros NIR de absorbância e reflectância difusa tem se mostrado muito eficiente. Um grande número de métodos analíticos desenvolvidos com base em espectros NIR demonstra a habilidade desta técnica em lidar com problemas diversos referentes à análise de alimentos, de produtos farmacêuticos, produtos da indústria de polímeros e petróleo e na agricultura. <sup>[8-10]</sup>

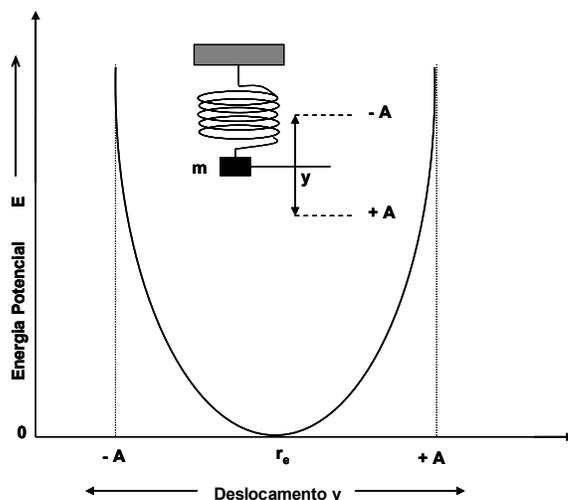
### 1.1.1. Princípios da Espectroscopia no Infravermelho Próximo

A radiação no infravermelho absorvida por uma molécula faz suas ligações individuais vibrarem com maior amplitude e freqüência, de maneira similar a um oscilador diatômico.

O conceito básico da espectroscopia vibracional se baseia no comportamento de uma molécula diatômica semelhante a um oscilador harmônico. Para um oscilador harmônico ideal, a energia potencial  $V$  seria descrita por uma equação quadrática simples. <sup>[2]</sup>

$$V = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 = \frac{1}{2} kx^2 \quad \text{(Equação 1)}$$

onde  $k$  é a constante de força da ligação,  $r$  é a distância internuclear,  $r_e$  é a distância internuclear de equilíbrio e  $x = (r - r_e)$  é a coordenada de deslocamento. A Figura 1 mostra a forma como a energia potencial de um oscilador harmônico varia com a amplitude da vibração.



**Figura 4.** Função de Potenciais Harmônicos para um oscilador diatômico.<sup>[5]</sup>

A energia potencial assume a forma de uma parábola e tem um comportamento simétrico em torno da distância internuclear de equilíbrio,  $r_e$ . A frequência de vibração de um oscilador harmônico depende da força da ligação e das massas dos átomos que estão ligados. A energia total da ligação é proporcional à frequência de vibração. O modelo de um simples oscilador harmônico é baseado na Lei de Hooke, onde a frequência vibracional ( $\bar{\nu}$ ) em número de onda é definida pela Equação 2.<sup>[2]</sup>

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (\text{Equação 2})$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida ( $\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2$ ).

O tratamento da mecânica quântica sobre o modelo simples do oscilador harmônico mostra que o nível de energia vibracional entre dois átomos de uma molécula é quantizado. [2] Estes níveis de energia são dados por:

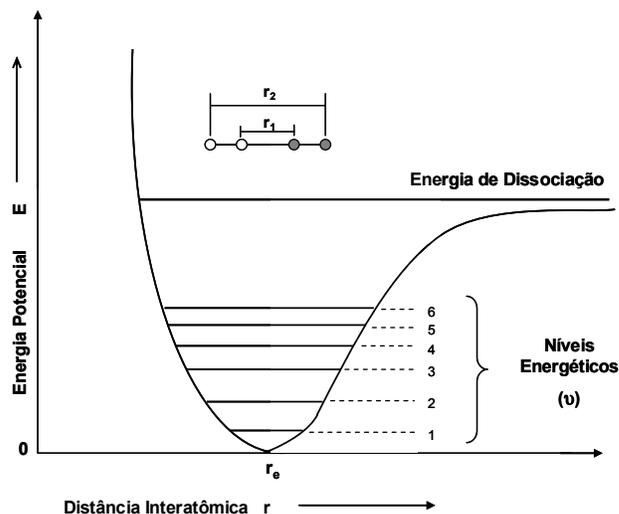
$$E_{\text{vib}} = \hbar \nu \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{Equação 3})$$

onde  $\hbar$  é a constante de Plank,  $\nu$  é a frequência vibracional clássica e  $\nu$  é o número quântico vibracional. Os níveis de energia podem ser expressos em unidades de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) de acordo com a expressão:

$$G(\nu)(\text{cm}^{-1}) = E_{\text{vib}} / \hbar c = \bar{\nu} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{Equação 4})$$

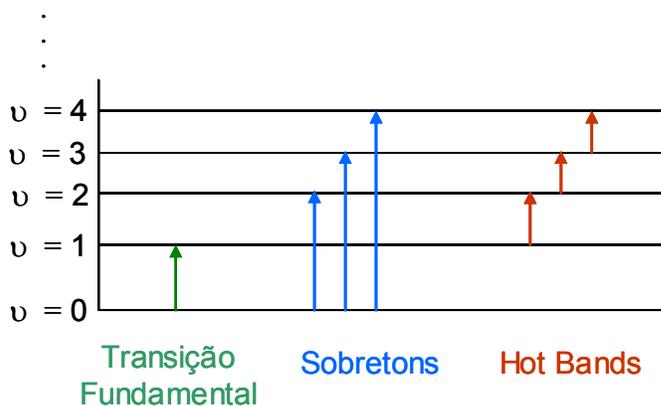
onde  $\bar{\nu}$  é o número de onda da transição vibracional e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo.

À temperatura ambiente, existem mais moléculas no nível vibracional fundamental  $\nu = 0$ , e conseqüentemente a transição permitida  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ , denominada transição fundamental, domina o espectro de absorção no infravermelho. Se os níveis energéticos vibracionais se comportassem como previsto para um oscilador harmônico, estes seriam igualmente espaçados, mas na prática os níveis de energia quantizados não são igualmente espaçados, porque as moléculas desviam da idealidade comportando-se como um oscilador anarmônico. [2, 5] A Figura 2 mostra a forma do potencial anarmônico para um sistema diatômico.



**Figura 5.** Função de potenciais anarmônicos para um oscilador diatômico.<sup>[5]</sup>

Evidências experimentais mostram que as moléculas se comportam como osciladores anarmônicos. Primeiro, porque as bandas de transição denominadas “Hot Bands” ou Bandas Quentes, que são as transições originárias de níveis vibracionais excitados ( $v \neq 0$ )  $v = 1 \rightarrow v = 2$ ,  $v = 2 \rightarrow v = 3$ ..., não possuem a mesma frequência da banda fundamental. Isto se deve ao fato que os níveis de energia vibracionais não são igualmente espaçados. Segundo, as transições denominadas sobretons como  $v = 0 \rightarrow v = 2, 3, 4, \dots$ , são permitidas (Figura 3).<sup>[2]</sup>



**Figura 6.** Transições entre níveis vibracionais. (figura adaptada da referência 2).

Isto faz com que a equação 4 seja reescrita com um termo de anarmonicidade:

$$G(v)(\text{cm}^{-1}) = \frac{E_{vib}}{\hbar c} = \bar{\nu} \left( v + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \bar{\nu} \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (\text{Equação 5})$$

onde  $\chi_e$  = constante de anarmonicidade. [2]

A absorção de radiação no infravermelho próximo por um sistema acontece devido a variação periódica do seu momento de dipolo elétrico ( $\mu$ ), sendo a frequência da radiação absorvida idêntica à da oscilação do dipolo. Assim, com a oscilação do momento de dipolo com a frequência da radiação incidente, a molécula absorverá a radiação. [5]

O momento de dipolo pode ser expresso pela expressão:

$$\mu = \mu_o + \left( \frac{d\mu}{dx} \right)_e x \quad (\text{Equação 6})$$

onde  $\mu_o$  é o vetor do momento de dipolo à distância internuclear de equilíbrio e a derivada é considerada em relação a posição de equilíbrio. A absorção no infravermelho implica  $\left( \frac{d\mu}{dx} \right)_e \neq 0$  pelo menos para uma das componentes  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  ou

$\mu_z$ . [2]

Há também a chamada anarmonicidade elétrica, que é responsável pelo surgimento no espectro de infravermelho, de bandas de sobretons ("overtone") correspondentes às transições entre níveis energéticos que diferem de duas ou três unidades para o nível quântico vibracional ( $\Delta v = +2, +3, \dots$ ). [2]

$$\mu = \mu_0 + \left( \frac{d\mu}{dx} \right)_e x + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2\mu}{dx^2} \right)_e x^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{d^3\mu}{dx^3} \right)_e x^3 + \dots \quad (\text{Equação 7})$$

Para o surgimento do primeiro sobretom é suficiente considerar apenas até o termo quadrático. Para o segundo sobretom é necessário considerar o termo cúbico. Para sobretoms de ordem superior será necessário a consideração de derivadas de maior ordem, no desenvolvimento da série.[2]

Na Figura 4 são mostradas as regiões do infravermelho próximo onde ocorrem os principais sobretoms e combinações .

Comprimento de Onda (nm) 	2500	<b>C – H</b>	<b>Combinação de Vibrações</b>
	2200	<b>O – H   N – H</b>	<b>Combinação de Vibrações</b>
	1800	<b>C – H</b>	<b>Primeiro Sobretom</b>
	1600	<b>N – H   O – H</b>	<b>Primeiro Sobretom</b>
	1420	<b>C – H</b>	<b>Sobretom de Combinações</b>
	1300	<b>C – H</b>	<b>Segundo Sobretom</b>
	1100	<b>Terceiro Sobretom</b>	
	900		
800			

**Figura 4.** Principais sobretoms e combinações que ocorrem no infravermelho próximo e suas respectivas regiões.

### 1.1.2. Reflectância difusa

A técnica de reflectância difusa está bem fundamentada na literatura [4, 11, 12], sendo amplamente aplicada associada a equipamentos que operam no infravermelho próximo ou associada àqueles que operam na região do infravermelho médio.

A reflectância difusa ocorre em superfícies não totalmente planas, podendo a amostra ser contínua ou fragmentada, por exemplo, na forma de pó. [4] Neste

processo de reflexão o feixe de radiação incidente penetra na camada superficial das partículas, excita modos vibracionais da molécula do analito e é, então, espalhado em todas as direções, produzindo um espectro de reflectância que contém informações qualitativas e quantitativas sobre a natureza química da amostra. Quando a luz interage com as partículas da amostra, parte da radiação é absorvida e a outra parte refletida. Nesse caso, o caminho percorrido pela luz no interior da amostra é considerado aleatório, devido às múltiplas reflexões da radiação. A dependência da intensidade da radiação refletida, em relação ao comprimento de onda, passa a ser resultado inclusive da absorção seletiva causada pelos constituintes da amostra.<sup>[11]</sup>

As informações qualitativas dizem respeito à capacidade de que cada função da molécula tem de absorver energia, em determinada região do infravermelho. Já a quantificação das informações químicas é obtida por meio da equação de Kubelka Munk, que relaciona os espectros de reflectância difusa com a concentração de cada molécula presente na amostra. Por este motivo a função de Kubelka-Munk é conhecida como a lei de Beer da espectroscopia de reflexão, pois transforma espectros de reflexão em espectros semelhantes a um espectro de absorbância, relacionando intensidade de radiação refletida com concentração da amostra.<sup>[11]</sup>

Desse modo, os cientistas Kubelka e Munk estabeleceram um tratamento matemático para medidas de reflectância, assumindo que o material é composto por camadas absorventes e espalhativas, aleatoriamente distribuídas. Este tratamento matemático resultou na equação que deveria substituir a lei de Beer, a qual é válida somente para materiais homogêneos transparentes. A equação matemática de Kubelka-Munk que relaciona concentração (C) de reflectância (R) é mostrada a seguir. <sup>[11, 12]</sup>

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (\text{Equação 8})$$

onde  $R$  é a reflectância da amostra,  $K$  é o coeficiente de absorção da amostra e  $S$  é o coeficiente de espalhamento da amostra.

A reflectância depende dos coeficientes  $K$  e  $S$ . O  $K$  indica o quanto a amostra absorveu a luz e  $S$  determina a extensão do espalhamento de luz pela amostra, antes dela retornar à superfície.<sup>[11, 12]</sup> Desse modo, quanto menor for o espalhamento ( $S$ ), maior será a reflectância ( $R$ ) do material.

Apesar da equação de Kubelka-Munk ser muito eficiente, ela é raramente empregada, sendo substituída por uma equação mais simples que relaciona o logaritmo com o inverso da reflectância.<sup>[11]</sup>

$$f(R) = \log\left(\frac{1}{R}\right) \quad (\text{Equação 9})$$

Esta expressão não difere muito da predição feita por Kubelka-Munk, visto que para pequenas mudanças na reflectância, é possível assumir um comportamento linear com a concentração do analito.<sup>[11]</sup>

### 1.1.3. Aplicações da espectroscopia NIR na caracterização de materiais

A literatura apresenta poucos trabalhos que envolvem determinação de características de sólidos porosos utilizando a espectroscopia na região do infravermelho próximo.<sup>[13-17]</sup> A maioria dos estudos realizados até então nesta área dão ênfase à determinação de compostos adsorvidos na superfície de um determinado material.

Anderson e Wickersheim<sup>[15]</sup> realizaram estudos sobre o comportamento de grupos hidroxilas e moléculas de água adsorvidas em sílica gel utilizando espectroscopia NIR. Foram obtidos espectros na região de 1000 a 3000 nm e foi possível monitorar, separadamente, na superfície deste material dois tipos de grupos hidroxilas e dois tipos de adsorção de moléculas de água, principalmente através das regiões de combinação. Amostras desidratadas apresentaram bandas

de adsorção em 2670, 2200 e 1370 nm, que correspondem respectivamente ao estiramento, combinação e primeiro sobreton das ligações OH das espécies Si-OH. Os autores concluíram que estas ligações OH não fazem ligações de hidrogênio com outras espécies devido a alta intensidade das bandas de estiramento observadas no espectro. Amostras parcialmente hidratadas apresentaram estas bandas de absorção menos intensas, sendo que em amostras totalmente hidratadas elas não aparecem. Um segundo tipo de ligação OH, que faz ligação de hidrogênio com outras espécies, foi observado quando se analisa amostras hidratadas através de uma banda de combinação em 2260 nm. Para esta nova ligação, bandas de estiramentos e sobretons são encobertas pelas bandas de adsorção da água. <sup>[15]</sup>

Foram identificadas, em amostras pouco hidratadas, moléculas de água que fazem somente uma ligação com grupos OH de superfície. Isto pode ser concluído através das altas intensidades das bandas de estiramento OH que aparecem em 2730 e 2820 nm e também pelos sobretons destas bandas que são observados em 1410 e 1460 nm. Há ainda moléculas de água que interagem entre si e com a superfície da sílica gel. Este tipo de interação é observado em amostras hidratadas através do aparecimento de duas bandas largas e intensas em 2950 e 3050 nm, que correspondem a estiramento de ligações OH características de água líquida. <sup>[15]</sup>

Ovechko e colaboradores <sup>[16]</sup> utilizaram a espectroscopia NIR para estudar a cinética de adsorção de moléculas de substâncias orgânicas, como água, etanol, acetona e p-xileno, em vidro poroso. Foi utilizado um vidro de borossilicato de sódio (Na-B-Si), com poros homogêneos de diâmetro entre 100 e 200 Å, que é transparente da região do ultravioleta (200 nm) até o infravermelho médio (4500 nm). A adsorção dos compostos orgânicos foi feita preenchendo uma cela fechada, contendo uma lâmina do vidro poroso, com vapor da substância de interesse. Foram obtidos espectros de absorção na região de 1250 a 2500 nm, sendo avaliados diferentes tempos de exposição do vidro na atmosfera do composto orgânico. Para as moléculas de acetona, p-xileno, água e etanol o tempo de adsorção obtido foi de 50, 150, 235 e 330 segundos, respectivamente. <sup>[16]</sup>

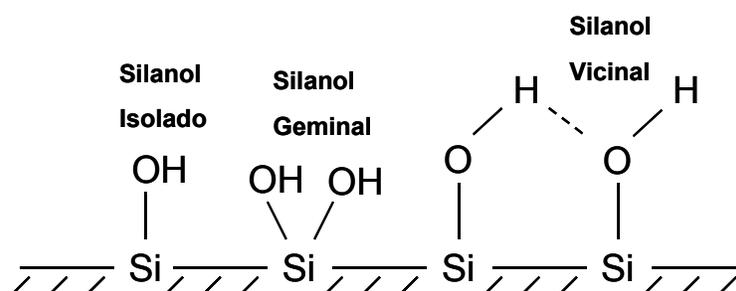
Estudos sobre caracterização de sílicas usadas em cromatografia líquida utilizando espectroscopia NIR foram publicados recentemente por Huck e colaboradores<sup>[17]</sup>. Neste trabalho os autores determinaram o volume de poro de diversas sílicas utilizando medidas de reflectância na região do infravermelho próximo. Foram obtidos espectros na região de 1000 a 2200 nm e diversos tratamentos matemáticos foram aplicados a fim de se conseguir classificar e quantificar as amostras. Aplicou-se a regressão de componentes principais (PCR) para obter a diferenciação entre as sílicas, obtendo-se 8 grupos bem definidos. Os espectros também foram submetidos à primeira derivada, sendo observadas diferenças no grau de saturação dos grupos –OH na superfície, por meio da banda de vibração em 1900 nm. Para as análises quantitativas, como determinação do volume de poro, tamanho de partícula e área superficial, foi utilizada a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS), obtendo uma alta linearidade ( $R^2 > 0,97$ ) para calibração e para validação ( $r^2 > 0,98$ ), sendo que o RSD% do método proposto está entre 0,010 e 13,7 %, o que melhora a precisão na determinação deste parâmetro da sílica frente ao método de referência (cromatografia de exclusão), que possui um desvio padrão relativo entre 6 e 28 %.<sup>[17]</sup>

Porém, é discutível no trabalho de Huck e colaboradores<sup>[17]</sup> a utilização dos valores das propriedades das sílicas estudadas fornecidos pelos fabricantes como amostras de referência na construção do modelo de calibração. Para ter uma maior confiabilidade nos resultados obtidos pelo método proposto pelos autores, seria recomendável utilizar os espectros de algumas amostras como referência.

## 1.2. Sílicas

Atualmente, a maioria das fases utilizadas em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) de fase reversa ou fase normal é baseada em sílica, pois esta é rígida, permitindo a formação de leitos eficientes que são estáveis sob altas pressões por longos períodos. A sílica ainda apresenta grande área superficial, além de ser disponível com uma grande variedade de diâmetros de poro e

tamanho de partícula, possuir estabilidade química na maioria das condições de operação e resistência a uma grande variedade de solventes. Ela apresenta grupos silanóis em sua estrutura, que podem reagir com reagentes apropriados para produzir materiais com diferentes seletividades. [18, 19] Na Figura 5 são mostrados os grupos silanóis da sílica.



**Figura 5.** Tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica. [20]

Apesar de todas as vantagens relatadas, a sílica apresenta algumas limitações: seus grupos silanóis são ácidos e, se eles não forem removidos ou cobertos, podem causar caudas nos picos ou adsorção irreversível de compostos básicos. [18, 20]

Nas últimas décadas têm sido muito exploradas as fases estacionárias com a superfície da sílica modificada com polímeros. [21, 22] Os polímeros imobilizados podem formar um filme fino sobre a superfície da sílica ou podem encher o volume do poro inteiro, podendo ter ainda a combinação destas duas formas. Em qualquer uma das formas, o polímero pode estar sorvido, imobilizado, quimicamente ligado ou encapsulado na sílica. No caso de recobrimento com poli(metilalquilsiloxanos), o polímero encontra-se sorvido sobre a sílica devido à contribuição de um ou mais tipos de interações como dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas entre as cadeias de polímeros e a sílica. Desta forma, o polímero pode recobrir toda a sílica e os solutos ficam mais protegidos de interações indesejáveis com a superfície da sílica. A vantagem de usar fases estacionárias

sorvidas é que seu método de preparação é bastante simples comparado aos outros métodos e apresenta resultados similares às outras formas de imobilização.<sup>[21]</sup>

Como se pode ver, o conhecimento do volume de poro da sílica a ser utilizada é de fundamental importância para se obter um recobrimento ou preenchimento adequado.

### **1.3. Determinação de Volume de Poro**

A porosidade é uma característica que determina a utilização de muitos materiais em engenharia. A forma, o tamanho e o volume de poro que um material apresenta podem torná-lo útil para uma determinada aplicação. As aplicações de materiais porosos como filtros, membranas, catalisadores, concretos, cerâmicas, solos, papel, sílicas, implantes ósseos, entre outros dependem das características da porosidade desses artefatos.<sup>[22]</sup>

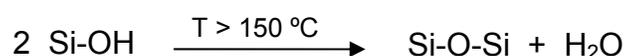
O conhecimento das características da porosidade de um determinado material é de fundamental importância para a fabricação, aplicação e conservação destes materiais.

Segundo a IUPAC, os materiais porosos podem ser classificados de três formas de acordo com o seu tamanho de poro: microporosos (diâmetro de poro de até 2 nm), mesoporosos (diâmetro de poro entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetro de poro maior que 50 nm).<sup>[21]</sup>

Existem muitos métodos para a caracterização de sólidos, sendo que existem duas técnicas consideradas as mais importantes na determinação da estrutura de poros, que são as medidas de sorção usando gases ou vapores, como nitrogênio, argônio, benzeno, metanol e água, e medidas de intrusão de mercúrio.<sup>[23-29]</sup>

### 1.3.1. Técnica de sorção

Para a realização de medidas de sorção, inicialmente é necessária a desgaseificação do material através da elevação da temperatura, o que acelera a eliminação de umidade e gases adsorvidos. Dependendo do material poroso, a temperatura pode ser um parâmetro crítico. No caso de sílicas porosas, a temperatura máxima que pode ser empregada sem causar a decomposição dos grupos silanóis é de 140-150 °C. [24]



Dentre as técnicas de sorção, a adsorção de gases é a mais empregada na determinação de porosidade de uma matriz sólida. Quando um gás ou vapor é posto em contato com uma superfície sólida limpa, esta sofrerá uma interação, as partículas do gás penetram na superfície do sólido formando uma camada adsorvida. O sólido é geralmente chamado de adsorvente e o vapor ou gás adsorvido como adsorbato. [25, 28]

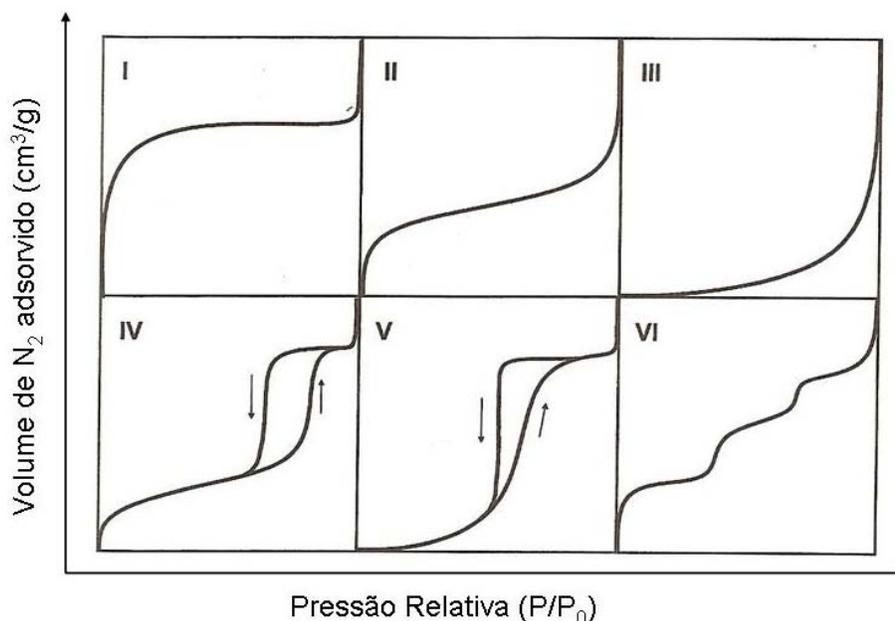
A técnica de sorção de nitrogênio a 77 K é muito utilizada para a determinação de propriedades de superfície e poro de sílicas utilizadas em fases estacionárias em CLAE. Ela é baseada na interpretação quantitativa das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. [27]

As isotermas envolvem a quantidade de gás adsorvido,  $X_a$ , num adsorvente medido como uma função da pressão parcial de equilíbrio,  $P$ , à uma temperatura constante. A quantidade de gás adsorvido é expresso em volume nas condições estipuladas de pressão e temperatura (1 atm e 0 °C), enquanto a pressão é dada pela razão  $P/P_0$ , sendo  $P_0$  a pressão de vapor de saturação do gás. [24]

A isoterma de adsorção é obtida experimentalmente, medindo-se a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a pressão de saturação ( $P/P_0 = 1$ ). Fazendo o caminho inverso, a partir de  $P_0$ , obtém-se a curva de desorção. As medidas são realizadas à temperatura em que

o gás se encontra no estado líquido à pressão ambiente. O nitrogênio apresenta esta característica a 77 K. [21, 27]

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), as isotermas de sorção podem ser classificadas em seis tipos [23, 26], como pode ser observado na Figura 6.



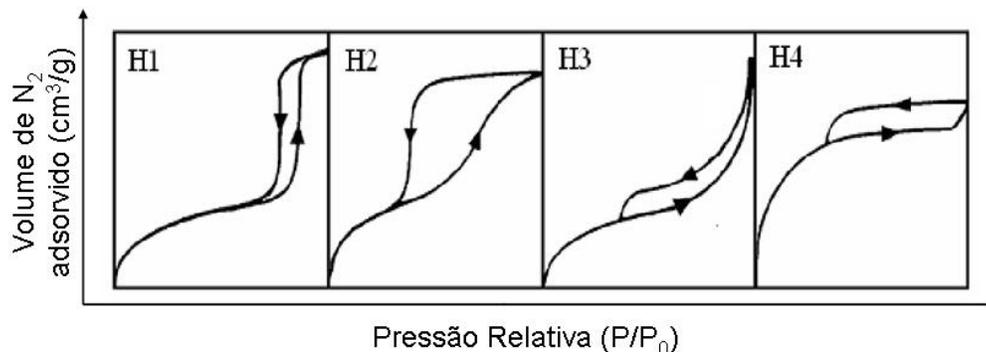
**Figura 6.** Tipos de isotermas de sorção de nitrogênio, de acordo com a classificação da IUPAC. [26]

- *Isoterma Tipo I (Sólidos Microporosos):* ocorre quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Caracteriza sistemas que apresentam microporos, onde os poros excedem um pouco o diâmetro da molécula do gás. A adsorção se dá a pressões relativas muito baixas devido à forte interação entre a parede de poros e o adsorbato.
- *Isoterma Tipo II (Sólidos Macroporosos):* em baixa pressão relativa, a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas é o processo prevalente, enquanto que em alta pressão relativa, a adsorção multicamada acontece de modo que a espessura do adsorbato aumenta progressivamente até a pressão de condensação ser alcançada.

- *Isoterma Tipo III*: Estas isotermas não são comuns. Elas têm origem sob condições onde as moléculas de gás têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície do adsorbente. Nestas condições, determinar a porosidade não tem nenhum significado.
- *Isoterma Tipo IV (Sólidos Mesoporosos)*: Em baixas pressões relativas o processo não difere do que acontece nos sólidos macroporosos. Em altas pressões relativas, a adsorção em mesoporos se dá com a formação de multicamada até ocorrer condensação naquela classe de poros correspondente à pressão em questão. O volume adsorvido cresce à medida que o volume da classe de mesoporos cresce.
- *Isoterma Tipo V*: Estas isotermas são incomuns, mas podem ocorrer. Elas estão relacionadas às isotermas do tipo III em que a interação adsorbente-adsorbato é fraca, mas o preenchimento dos poros também ocorre, levando o valor limite de adsorção para altos valores de  $P/P_0$ .
- *Isoterma Tipo VI (Sólidos Ultramicroporosos)*: A pressão na qual se dá a adsorção depende da interação superfície-adsorbato, então, se o sólido é energeticamente uniforme, todo o processo ocorre a pressões bem definidas e uma isoterma graduada pode ser esperada, cada degrau é correspondente à adsorção sobre um grupo de poros.

Na maioria dos casos as curvas de adsorção e dessorção não são coincidentes, indicando uma *histerese*.<sup>[26]</sup>

A *histerese* é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido devido à diferença de raios entre a saída do poro e o interior do poro. De acordo com a classificação da IUPAC, quatro tipos de histerese são reconhecidas.<sup>[23, 26, 29]</sup>



**Figura 7.** Tipos de histerese, de acordo com a classificação da IUPAC. <sup>[26]</sup>

- *Histerese Tipo H1:* poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas.
- *Histerese Tipo H2:* poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”.
- *Histerese Tipo H3:* poros em formato de cunha, cones e/ou placas paralelas.
- *Histerese Tipo H4:* ocorre em sólidos cujo raio do poro é menor que as dimensões da molécula do adsorbato. A morfologia dos poros não é definida.

Para suportes cromatográficos, a isoterma mais favorável é a do Tipo IV com histerese H1. Isto se deve ao fato de que este tipo de isoterma exibe uma região onde a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente. A histerese traz como resultado o preenchimento completo dos mesoporos em pressão relativa  $P/P_0$  menor que 1, devido a uma relativa distribuição uniforme dos poros. <sup>[23]</sup>

### 1.3.1.1. Equações das Isotermas

A grande utilização das isotermas de sorção para determinação das características de materiais sólidos porosos fez com que surgissem numerosas

tentativas de desenvolver expressões matemáticas a partir dos mecanismos de adsorção propostos, que se adaptassem às diferentes isotermas experimentais.<sup>[26]</sup>

Para o cálculo de área superficial, a equação de isoterma mais utilizada é aquela desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, mais conhecida como equação de BET (Equação 10)<sup>[23]</sup>. Através do método de BET são obtidos valores de área superficial específica, que é a soma das áreas de superfície interna (paredes dos poros) e externa.

$$sA_{\text{BET}} = X_m a_m N \quad (\text{Equação 10})$$

onde  $sA_{\text{BET}}$  é a área superficial específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ),  $X_m$  é a quantidade de gás adsorvido quando a monocamada é completa ( $\text{mol m}^{-2}$ ),  $a_m$  é a área ocupada por uma molécula de gás ( $0,162 \text{ nm}^2$  por molécula de  $\text{N}_2$ ) e  $N$  é o número de Avogrado ( $6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}$ ).<sup>[24]</sup>

Para a obtenção do tamanho e volume de poros, o procedimento mais utilizado é aquele que utiliza o método de Barret, Joyner e Hallenda (BJH), que é baseado na equação de Kelvin.<sup>[18, 23, 24]</sup> Este método pode ser aplicado tanto para a isoterma de adsorção como para a de dessorção, porém esta última é usada preferencialmente por corresponder a um estado de maior estabilidade, ou seja, de menor energia. Ao usar a curva de dessorção, a quantidade dessorvida de gás é proveniente da evaporação do líquido (derivado da condensação capilar), ou da dessorção de uma multicamada.<sup>[18, 23]</sup>

O modelo de BJH não é aplicado para materiais microporosos e não há precisão suficiente para analisar materiais macroporosos a partir das isotermas de nitrogênio. Este fato limita a utilização deste método em materiais mesoporosos. Além disso, deve-se considerar que os poros do material são cilíndricos<sup>[18, 23]</sup>, o que restringe ainda mais a sua aplicação.

Algumas desvantagens deste método, utilizando sorção de nitrogênio e aplicação das equações de BET ou BJH, são o elevado tempo de análise, que pode durar até dias dependendo do tamanho de poro do material, e o alto custo dos equipamentos.

### 1.3.2. Técnica de intrusão de mercúrio

Uma outra técnica utilizada para a determinação de volume de poro é a porosimetria de mercúrio [22-26]. Esta técnica é baseada na intrusão de mercúrio em uma estrutura porosa sob pressões rigorosamente controladas. Como o mercúrio não molha a maioria das substâncias e não penetra os poros espontaneamente por ação capilar, ele deve ser forçado para dentro dos poros através da aplicação de pressão externa. [25, 26]

A pressão necessária é inversamente proporcional ao tamanho dos poros, sendo exigidas apenas pequenas pressões para introduzir mercúrio nos poros grandes (macroporos), enquanto pressões muito maiores são necessárias para forçar mercúrio para dentro dos poros de menor tamanho.

Uma massa conhecida de amostra é colocada em um compartimento apropriado e evacuado. Este compartimento é preenchido de mercúrio, sendo conhecidos o volume e a pressão deste metal nesta etapa da análise. Após atingir o equilíbrio, aumenta-se a pressão em pequenas taxas, seguindo uma escala exponencial. A relação entre o raio do poro,  $r_p$ , e a pressão,  $P$ , necessária para preenchê-lo é dada pela equação de Washburn [25, 26].

$$P = -\frac{2\gamma}{r_p} \cos \theta \quad (\text{Equação 11})$$

onde  $\gamma$  é a tensão superficial do mercúrio (480 dina  $\text{cm}^{-1}$  à 20 °C) e  $\theta$  é o ângulo de contato na superfície do material estudado (estimado em 140°). [26].

O ângulo de contato é uma função da temperatura e pressão. Como o mercúrio é compressível, ao aumentar a pressão durante as análises, é observado um aumento de temperatura que pode chegar até 30°C. Isso causa variações do ângulo de contato durante as medidas, o que induz a um erro sistemático que não pode ser corrigido durante as análises. Esta variação de temperatura é praticamente independente do material analisado, pois a capacidade calorífica do mercúrio geralmente é muito maior que das amostras. [25]

Diante das aproximações e incertezas desta técnica, é fortemente recomendado que se faça a comparação de resultados obtidos por outras técnicas de análise de volume de poro de sólidos. <sup>[26]</sup>

Com relação a determinação de volume de poro em sílica, recentemente Amgarten <sup>[21]</sup> desenvolveu um método para determinação deste parâmetro em sílicas cromatográficas através da dessorção de líquidos em excesso. Neste método são adicionados em excesso água, etanol ou isopropanol a uma quantidade conhecida de sílica. As amostras são agitadas e pesadas periodicamente até não ser observada a formação de aglomerados. Este ponto foi considerado o momento em que todos os poros estão preenchidos. A massa de solvente obtida na pesagem neste ponto foi utilizada para o cálculo do volume de solvente presente nos poros através da relação entre densidade, massa e volume. O volume específico de poros da sílica foi obtido através da razão entre volume do solvente adicionado e a massa de sílica empregada. Os experimentos foram feitos também sob atmosfera com umidade controlada. Foram obtidos valores muito próximos dos obtidos com as técnicas padrão (intrusão de mercúrio e isotermas de nitrogênio), apresentando desvios menores que 1 %. <sup>[21]</sup>

## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETIVOS**

Este trabalho tem como objetivo principal a determinação do volume de poro de sílicas utilizadas na construção de colunas cromatográficas para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência utilizando a espectroscopia na região do Infravermelho Próximo (NIR).

Foi realizado ainda um estudo exploratório da possibilidade de utilizar esta técnica para determinar o volume de poro de outros materiais, utilizando a resina comercial Amberlite XAD 7<sup>®</sup>.

## CAPÍTULO 3

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reagentes

##### 3.1.1. Sílicas Cromatográficas

As informações indicadas pelos fabricantes das sílicas utilizadas neste trabalho são mostradas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Características das sílicas cromatográficas utilizadas. <sup>[30]</sup>

Tipo de Sílica	Formato dos Poros	Diâmetro de Partícula ( $\mu\text{m}$ )	Volume de Poro ( $\text{mL g}^{-1}$ )	Diâmetro Médio dos Poros (nm)
Kromasil ( <i>Eka Nobel</i> )	Esférico	6	0,88	11,3
Davisil ( <i>Altech</i> )	Irregular	150-200	1,02	15
Polygosil ( <i>Macherey-Nagel</i> )	Irregular	7	1,02	10

##### 3.1.2. Materiais de Preenchimento dos Poros

- PMOS (poli(metiloctilsiloxano)), *Petrarch*;
- PDMS (poli(dimetilsiloxano)), *Petrarch*;
- Glicerol, *Merck*;
- Nujol, *Schering-Plough*;
- 1-Octanol, *Merck*;
- Isooctano, *Merck*;

- Decano, *Acros*;
- Undecano, *Acros*,
- Tridecano, *Aldrich*;
- Pentadecano, *Aldrich*;
- Hexadecano, *Acros*;
- 2,2,4,4,6,8,8-Heptametilnonano, *Aldrich*.

### 3.1.3. Solventes

- Diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), *Merck*;
- Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), *Quimex*.

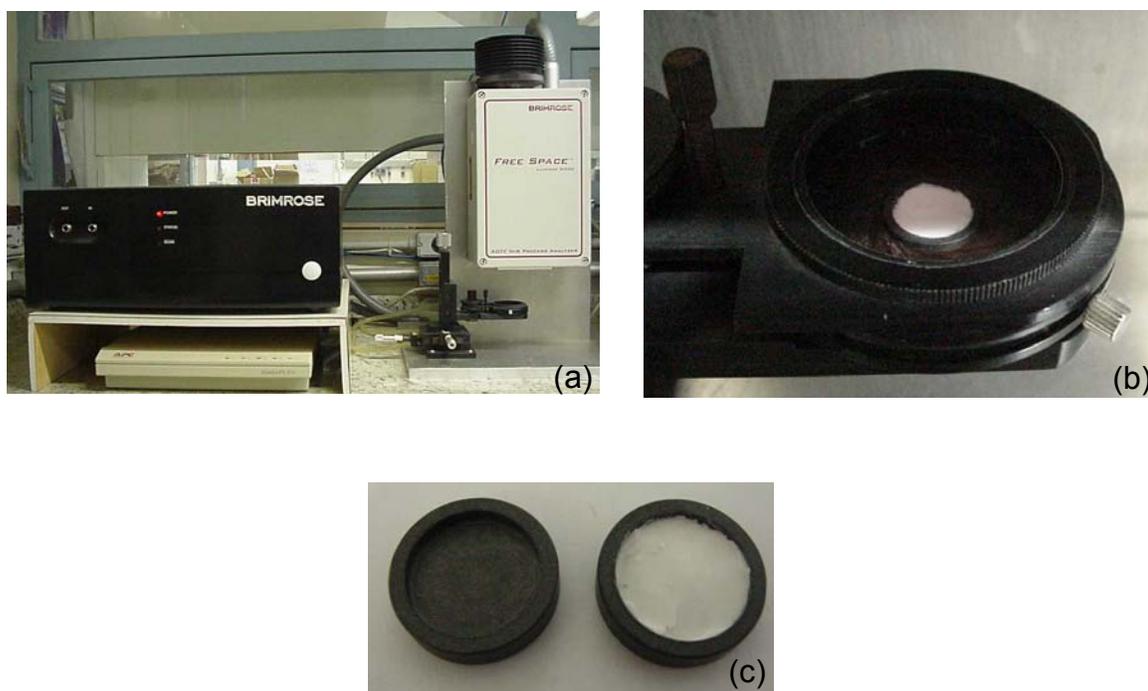
## 3.2. Preparo das Amostras

As sílicas, inicialmente, foram secas em estufa a temperatura de 150° C, por 24 horas. Amostras com diferentes massas específicas (massa de material de recobrimento / massa de material poroso) foram preparadas, pela adição de 80 mg de sílica em soluções de material de preenchimento dos poros, preparadas em diclorometano e em diferentes concentrações. Para o uso de glicerol, foi necessário o uso de metanol como solvente, uma vez que este composto é insolúvel em diclorometano.

As suspensões resultantes, preparadas em frascos de vidro, foram cobertas com papel alumínio e agitadas por 3 horas, com auxílio de barra magnética e agitador (Fisatom, modelo 752). Após a agitação, a barra magnética foi removida do frasco e foram feitos furos no papel alumínio para possibilitar a evaporação do solvente. O processo de secagem foi realizado em capela pelo período de 1 a 6 dias, à temperatura ambiente. Depois de secas, as amostras foram submetidas a análise na região do infravermelho próximo.

### 3.3. Obtenção de Espectros na Região do NIR

Foram registrados espectros de reflectância difusa, em triplicata, com média de 128 varreduras e resolução de 2 nm, na região de 1100 a 2400 nm, empregando-se um espectrofotômetro Brimrose, Luminar 2000, provido do acessório *free space* 2030, como mostra a Figura 8(a). A cela de medida foi feita de teflon grafitado, com capacidade de aproximadamente 80 mg de amostra (Figura 8(c)). Na Figura 8(b) é observado o posicionamento da cela no equipamento.



**Figura 8.** (a) Espectrofotômetro Brimrose, Luminar 2000, com acessório free space 2030; (b) Cella de medidas posicionada no equipamento; (c) Celas de medidas com e sem amostra de sílica.

Durante a obtenção dos espectros, a temperatura e umidade relativa do ar da sala de medidas foi controlada em  $25 \pm 1$  °C e  $45 \pm 10$  %, respectivamente.

Os espectros obtidos foram submetidos à primeira derivada utilizando o programa computacional *The Unscrambler 9.5*. Os valores da primeira derivada obtidos no comprimento de onda mais intenso foram empregados para a construção de uma curva em função da carga inicial (massa de material de recobrimento / massa total) da amostra. Para a construção das curvas foi utilizado o programa *Origin 7.5*.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1. Motivação do trabalho

O propósito inicial deste estudo era a determinação da área superficial da sílica recoberta com um polímero, verificando a existência de grupos silanóis livres, que não são desejáveis em fases estacionárias reversas para CLAE.

As primeiras amostras de sílicas cromatográficas recobertas analisadas foram cedidas pelo LABCROM, do Instituto de Química da Unicamp. Estas amostras apresentavam diferentes massas específicas, que correspondem à variadas razões entre a massa de polímero e a massa de sílica da amostra. Como material de recobrimento, foi utilizado o polímero PMOS (polimetiloctilsiloxano). Todas as amostras foram submetidas a análises na região do NIR, sem a realização de nenhum pré-tratamento.

Os espectros obtidos são mostrados na Figura 9. Pode-se observar que há uma grande variação da linha base, sendo necessária a aplicação de um tratamento matemático para a correção desta flutuação.

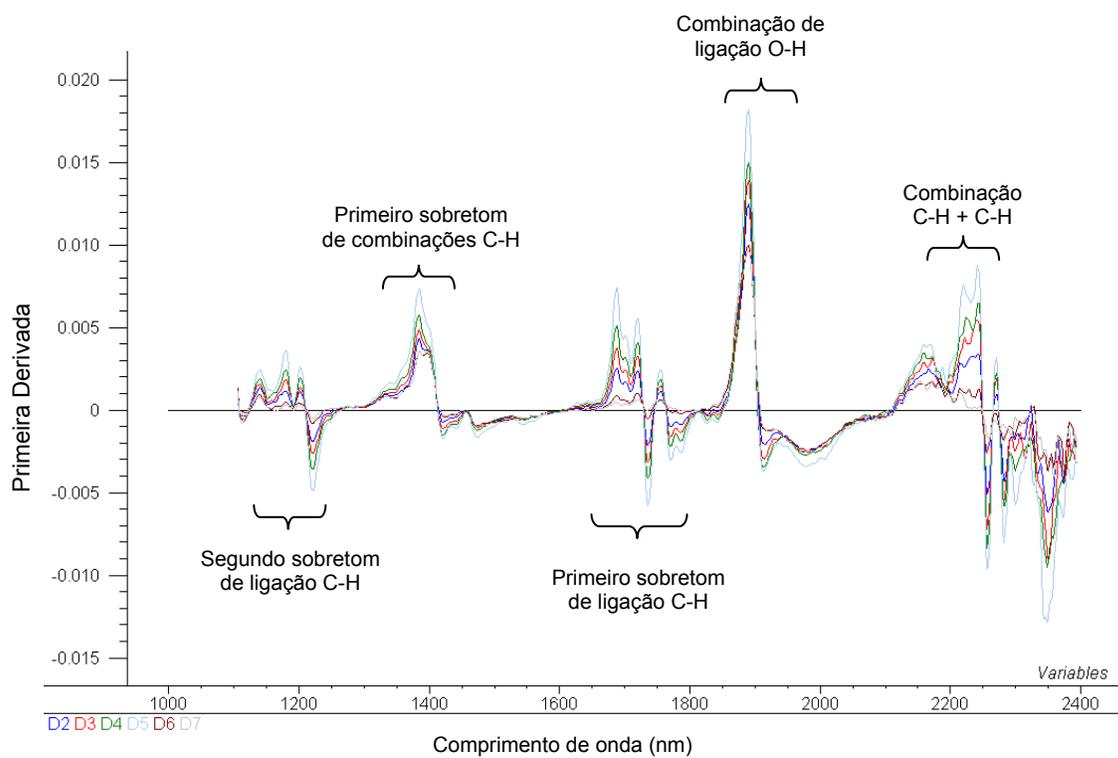
O programa computacional empregado neste trabalho, The Unscrambler, apresenta algumas ferramentas matemáticas que corrigem este tipo de variação, dentre elas a correção multiplicativa do espectro (MSC), a aplicação da primeira derivada e ainda a correção de linha de base através da escolha de dois pontos de referência no espectro.

Optou-se por utilizar o cálculo da primeira derivada dos valores de absorvância, uma vez que este tratamento matemático apresentou os melhores resultados na correção dos espectros. Na Figura 10 são mostrados os espectros corrigidos através da aplicação da primeira derivada.

Absorbância

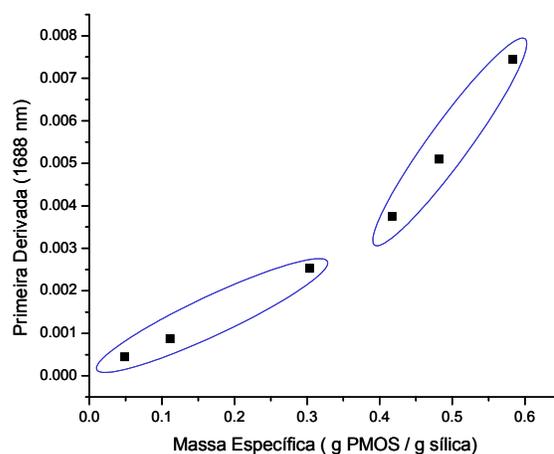
Comprimento de onda (nm)

**Figura 9.** Espectros originais das amostras de sílica recobertas com PMOS com diferentes valores de massa específicas (g PMOS/g SiO<sub>2</sub>): D2 (0,3035); D3 (0,4173), D4 (0,4818), D5 (0,5836), D6 (0,1113) e D7 (0,0488).



**Figura 10.** Primeira derivada dos espectros originais das amostras de sílica recobertas com PMOS.

Pode ser notado na Figura 9 que o comprimento de onda de maior intensidade ocorre próximo de 1900 nm, região onde há interferência da absorção de água. Desta forma, foi escolhida a região de 1688 nm, que corresponde ao primeiro sobretom de ligações C-H do PMOS e que não sofre interferência de umidade. Os valores da primeira derivada neste comprimento de onda foram graficados em função dos valores de carga inicial das diferentes amostras. A curva obtida pode ser observada na Figura 11.



**Figura 11.** Valores da primeira derivada em 1688 nm em função das massas específicas das amostras de sílica.

Pode-se observar, pela Figura 11, a formação de dois ramos lineares, cuja intersecção provavelmente represente uma característica ou propriedade da sílica.

Uma vez que a sílica é um material poroso, ao adicionar um composto que possa penetrar em seus poros, espera-se que inicialmente estes sejam preenchidos e somente depois aconteça o recobrimento na superfície externa da sílica. Experimentos realizados no LABCROM, sob a supervisão do professor Dr. Kenneth E. Collins com capilares de vidros indicaram este comportamento.

Foram utilizados dois tipos de capilares: um com as duas extremidades abertas e outro com uma das extremidades fechada. Ambos foram preenchidos

com solução de polímero (PMOS em diclorometano) e após evaporação do solvente, foi observado que o capilar totalmente aberto apresentou o PMOS concentrado no seu centro, enquanto que o capilar com uma extremidade aberta teve o polímero concentrado na sua ponta fechada. Um esquema ilustrativo de como foram os resultados apresentados pelos experimentos com capilares de vidro podem ser observados na Figura 12.



**Figura 12.** Ilustração dos experimentos realizados com capilares de vidro e soluções de PMOS.

Fazendo uma analogia com as sílicas, que em muitos casos, apresentam seus poros no formato cilíndrico, o preenchimento com PMOS, ocorreria inicialmente pelos poros. Assim, uma amostra de sílica que não possui quantidade de polímero suficiente para o preenchimento dos poros apresentará espectro no infravermelho próximo diferente de uma que já se mostra totalmente preenchida e recoberta.

Desta forma, o comportamento obtido na curva da Figura 11 se deve às diferentes etapas de preenchimento dos poros da sílica. O primeiro ramo linear indicaria o preenchimento dos poros da sílica. A inclinação da reta obtida nesta região da curva mostra que a radiação infravermelha é capaz de penetrar na superfície da amostra de sílica, atingindo conseqüentemente seus poros e o polímero presente no seu interior. O segundo representaria o recobrimento gradual da superfície externa com o aumento da concentração de polímero na amostra. Pode-se, então, esperar que o ponto de intersecção entre as duas retas formadas indique a quantidade de PMOS necessária para o total preenchimento dos poros da sílica.

Com o valor de massa específica fornecido pela intersecção das retas é possível calcular qual o valor de volume de poro da sílica através da Equação 12, que correlaciona estes dois parâmetros.

$$m_{\text{específica}} = V_{\text{poro}} \times d_{\text{recobrimento}} \quad (\text{Equação 12})$$

onde  $m_{\text{específica}}$  é a massa específica da amostra,  $V_{\text{poro}}$  é o volume de poro da sílica,  $d_{\text{recobrimento}}$  é a densidade do material de recobrimento.

Diante destas informações, foi iniciado um estudo para verificar se o resultado obtido na intersecção das retas representava de fato o valor de volume de poro da sílica. Para isso, foram preparadas novas amostras de sílicas, de volumes de poro conhecidos, que foram recobertas inicialmente com PMOS, a fim de reproduzir as análises já realizadas e, posteriormente, utilizou-se outros reagentes como recobrimento.

## 4.2. Novas amostras de sílica

### 4.2.1. PMOS

O mesmo procedimento adotado para preparo de fases estacionárias para CLAE foi utilizado neste estudo. Inicialmente, foi empregado como material de recobrimento da sílica o PMOS, que tem sido estudado por vários autores para preparação de fases estacionárias reversas para CLAE.<sup>[27-30]</sup>

Foram preparadas sete amostras com diferentes cargas iniciais. A carga inicial é um parâmetro muito empregado em estudos de recobrimento de fases estacionárias reversas em cromatografia. Ela corresponde à porcentagem em massa do material de recobrimento em relação à massa total da amostra (recobrimento e sílica). Como a carga inicial possui relação direta com a massa específica, dada pela equação 13, foram mantidas as mesmas condições dos estudos iniciais, realizados no início deste trabalho.

$$\% \text{ carga} = \frac{m_{\text{específica}}}{1 + m_{\text{específica}}} \times 100 \quad (\text{Equação 13})$$

Para este estudo, a carga inicial foi calculada com base na quantidade exata de PMOS ( $d = 0,91 \text{ g cm}^{-3}$ ) necessária para o total preenchimento do poro, segundo os valores de volume de poro obtidos pelo método BJH. A amostra com esta quantidade exata de polímero é a que apresenta carga inicial mediana. Das outras amostras, três possuíam 5 % a mais deste valor médio e as outras três, 5 % a menos.

Na Tabela 2 são mostrados os valores de volume de poro conhecidos, massa específica para total preenchimento do poro e o valor de carga inicial, em porcentagem, das sílicas utilizadas.

**Tabela 2.** Volume de poro, massa específica e carga inicial das sílicas utilizadas, obtidos pelo método BJH.

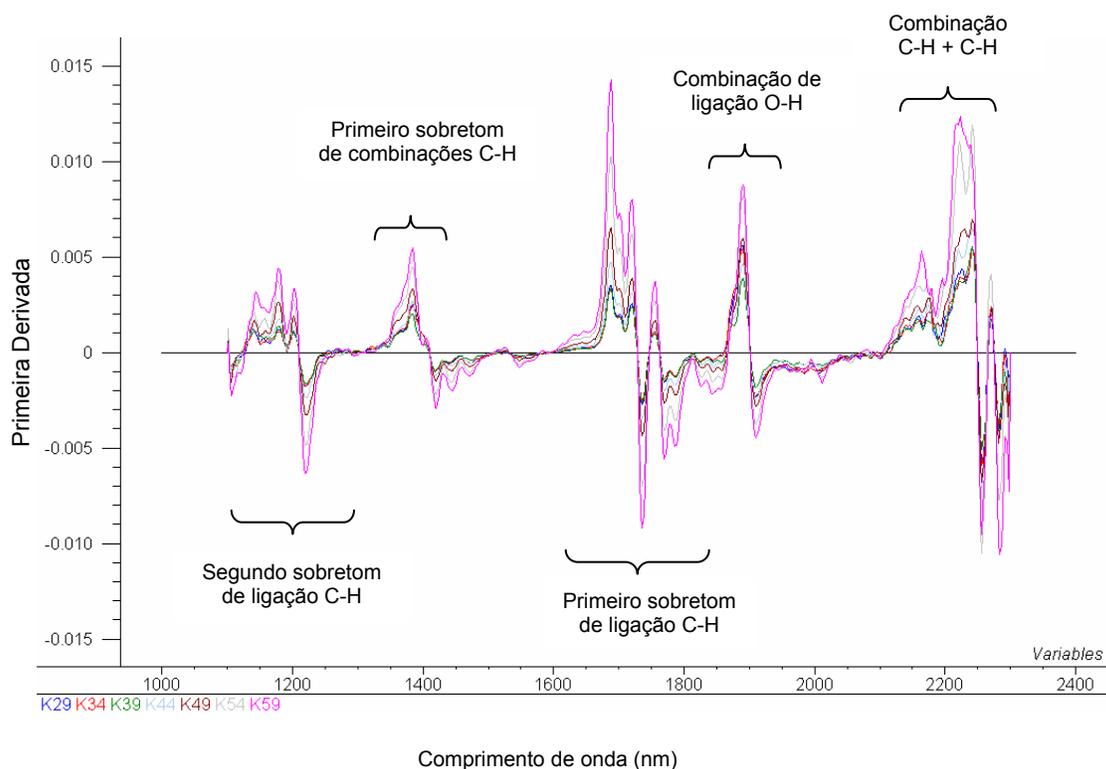
Sílica	Volume de Poro (mL g <sup>-1</sup> sílica)	Massa Específica (g PMOS / g sílica)	Carga Inicial (%)
Kromasil	0,88	0,8008	44,5
Davisil	1,02	0,9282	48,1
Polygosil	1,02	0,9282	48,1

Para o uso cromatográfico das fases estacionárias, geralmente são adotados 6 dias de secagem das amostras de sílica.<sup>[19, 27-30]</sup> A fim de verificar a existência de diferenças entre os espectros das amostras nos diferentes dias de secagem, as primeiras amostras foram analisadas durante os 6 dias.

Ao comparar os espectros obtidos, nenhuma mudança significativa no valor de absorvância foi observada nos diferentes dias de secagem. Assim, como um dia de secagem gerou o mesmo resultado que seis, foi estipulado para as

próximas análises somente um dia de secagem das amostras, o que otimiza a obtenção do resultado final.

Os espectros sem a aplicação da primeira derivada para as três sílicas estudadas podem ser observados nas Figuras A1, A2 e A4 dos Anexos. Como os espectros das três sílicas são muito semelhantes, serão mostrados somente os correspondentes à sílica Kromasil. Desta forma, na Figura 13 pode-se observar a primeira derivada obtida a partir dos espectros da sílica Kromasil, sendo que a primeira derivada dos espectros das sílicas Davisil e Polygosil recobertas com PMOS podem ser vistos nas Figuras A3 e A5 dos Anexos.

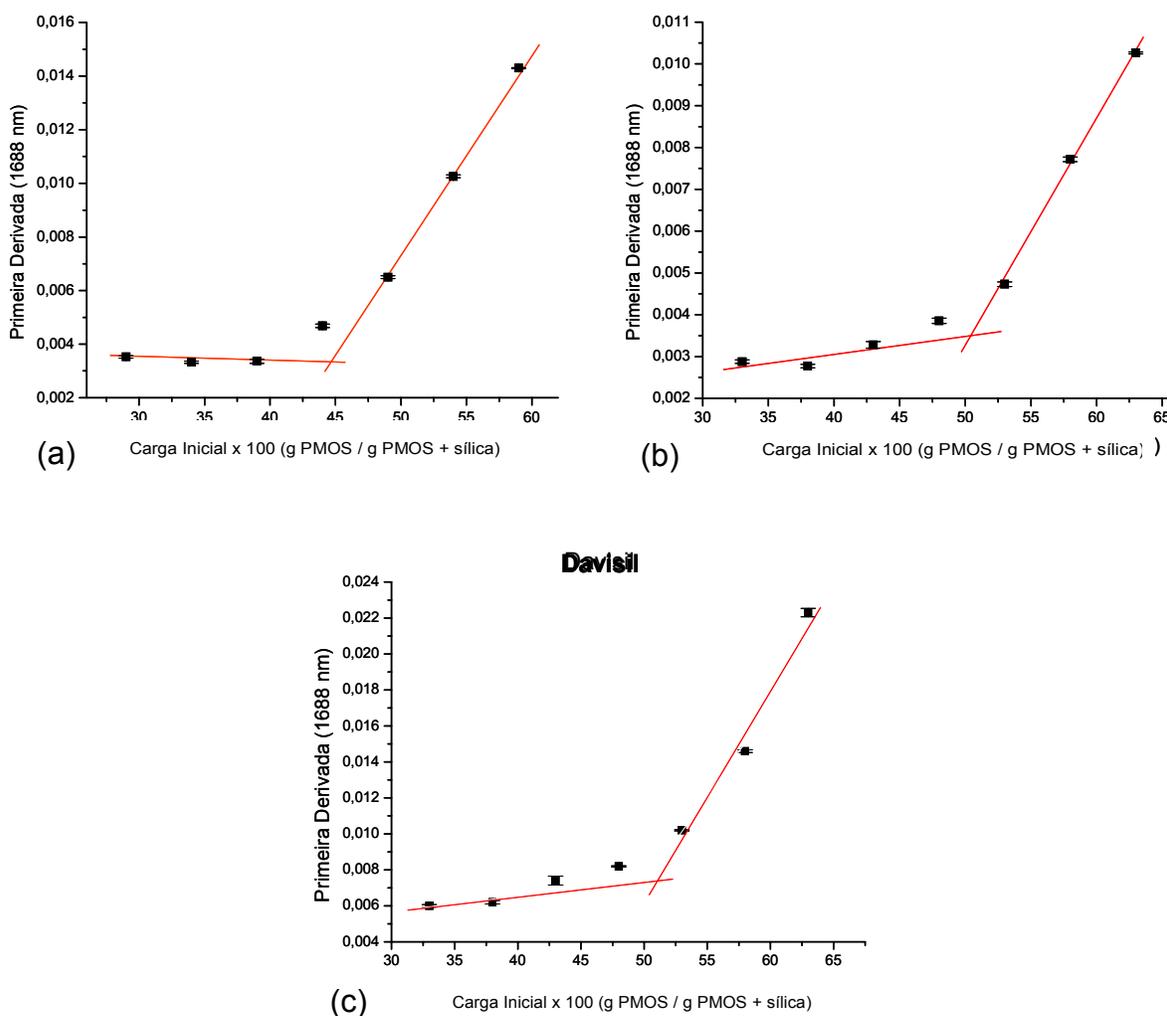


**Figura 13.** Primeira derivada dos espectros de absorvância das amostras da sílica Kromasil recoberta com diferentes quantidades de PMOS.

Ao aumentar o valor de carga das amostras, foi observado que o valor de absorvância próximo a 1690 nm aumentou e que próximo a 1850 nm houve

diminuição. Estas regiões correspondem ao primeiro sobretom de ligações C-H e combinações de ligações O-H, respectivamente, o que indica que houve a imobilização do polímero na sílica e que o recobrimento, com o aumento da quantidade de polímero na amostra, é cada vez maior, diminuindo a quantidade de grupos hidroxilas livres na superfície da sílica.

Os valores da primeira derivada dos espectros no comprimento de onda de maior absorvância, 1688 nm, foram graficados em função dos valores de cargas iniciais e os resultados para as amostras das três sílicas são mostrados na Figura 14.



**Figura 14.** Primeira derivada dos espectros de absorvância em 1688 nm em função das cargas iniciais das amostras de sílica: (a) Kromasil; (b) Polygosil e (c) Davisil.

A formação dos dois ramos lineares é observada para as três sílicas estudadas. Para obtenção do ponto de intersecção, as equações das retas foram igualadas e, assim, calculados os valores de carga inicial para cada sílica.

A temperatura de secagem e de análise das amostras foi controlada em  $25 \pm 1$  °C, para garantir que não ocorresse mudança nas viscosidades dos materiais de recobrimento, o que poderia afetar a obtenção do resultado final. As amostras de sílica foram feitas em triplicata, sendo que os resultados obtidos de volume de poro são mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Valores médios dos volumes de poro calculados, com o desvio padrão da triplicata, e o volume de poro BJH de cada sílica estudada, utilizando PMOS como recobrimento.

Sílica	Carga Inicial NIR (%)	Carga Inicial BJH (%)	V <sub>poro</sub> NIR (mL g <sup>-1</sup> sílica)	V <sub>poro</sub> BJH (mL g <sup>-1</sup> sílica)
Kromasil	46,3 ± 0,5	44,5	0,95 ± 0,02	0,88
Davisil	50,6 ± 0,4	48,1	1,13 ± 0,02	1,02
Polygosil	51,0 ± 0,4	48,1	1,15 ± 0,02	1,02

O desvio padrão obtido das replicata das amostras é menor que 2 %, valor abaixo do obtido para as medidas utilizando o método BJH, cujo desvio varia entre 5 e 10 %, de acordo com o material analisado. Para o método BJH, quanto menor o tamanho dos poros do material analisado, mais difícil e demorada é a obtenção do equilíbrio nas isotermas de adsorção e dessorção, causando uma maior flutuação entre os resultados para uma mesma amostra. Para materiais com poros maiores e menor área superficial, este método se mostra mais preciso.

Os valores obtidos de carga inicial no ponto de intersecção das retas e de volume de poro calculados, mostrados na Tabela 3, são muito próximos dos valores obtidos pelo método BJH, apresentando desvios menores que 5,0 % entre

os resultados. Isso leva a crer que se pode atribuir à intersecção das duas retas o valor de carga inicial equivalente ao total preenchimento dos poros.

A precisão do método foi avaliada realizando-se determinações do volume de poro em triplicata das amostras da sílica Kromasil, obtendo-se desvios padrão relativos inferiores a 1,0 %.

Diante dos bons resultados obtidos com o PMOS, iniciou-se um estudo para verificar a eficiência da determinação do volume de poro das sílicas utilizando um polímero diferente como recobrimento.

#### 4.2.2. PDMS

O segundo material de recobrimento utilizado foi o poli(dimetilsiloxano) (PDMS), que é um polímero muito parecido estruturalmente com o PMOS, porém que apresenta ramificações menores em sua cadeia, como pode ser visto na Figura 15. Apesar de apresentarem átomos de oxigênio na sua estrutura, ambos os polímeros possuem baixa polaridade, sendo considerados apolares. Utilizar um polímero com ramificação menor foi uma maneira de tentar verificar se a estrutura do polímero altera a forma de preenchimento do interior dos poros, tomando-se como parâmetro algum comportamento diferenciado no espectro de absorção na região NIR ou na curva analítica.

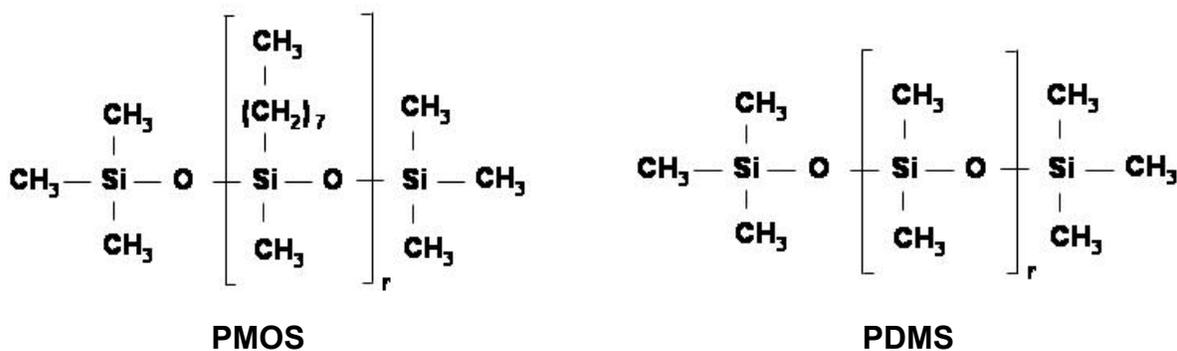


Figura 15. Estruturas dos polímeros PMOS e PDMS.

Foram utilizados dois tipos de PDMS, de viscosidades diferentes. O PDMS mais viscoso foi denominado PDMS<sub>a</sub> ( $\mu = 1000$  cSt e  $d = 0,971$  g cm<sup>-3</sup>) e o menos viscoso, de PDMS<sub>b</sub> ( $\mu = 100$  cSt e  $d = 0,966$  g cm<sup>-3</sup>).

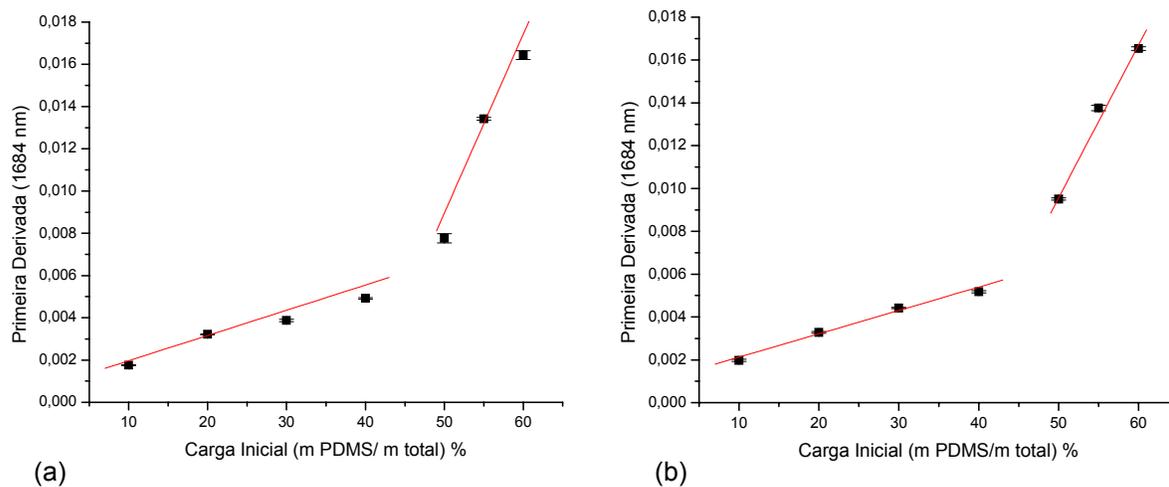
O mesmo procedimento experimental adotado para preparo das amostras de PMOS foi utilizado nesta etapa do trabalho. Porém, foi preparado apenas um conjunto de amostras de cargas que variavam de 10 a 90 %, simulando uma situação em que se desconhece o volume de poro do material analisado.

Foi observado que para as amostras com cargas maiores que 70 % a sílica encontrava-se suspensa no material de recobrimento, mesmo após 6 dias de secagem. Desta forma, os espectros obtidos destas amostras apresentaram sinal de ruído muito alto, não apresentando nenhuma banda definida e, conseqüentemente, nenhum resultado satisfatório.

Os espectros e a primeira derivada obtidos para as amostras contendo PDMS<sub>a</sub> e PDMS<sub>b</sub> são muito semelhantes para as três sílicas e podem ser observados nas Figuras A6 a A17 dos Anexos. Quando é feita a comparação entre os espectros referentes às amostras que contêm PMOS e PDMS, não é observada nenhuma mudança significativa entre eles. As bandas de absorção ocorrem nas mesmas regiões, não sendo possível fazer diferenciação através do surgimento ou desaparecimento de uma banda no espectro.

Devido a esta grande semelhança dos espectros, as curvas obtidas para as sílicas estudadas também apresentam grande similaridade. Desta forma, foram ilustradas na Figura 16 somente as curvas correspondentes à sílica Kromasil, uma vez que esta é a que apresenta o melhor comportamento entre as diferentes replicatas. Isto pode ser atribuído ao fato de que esta sílica é constituída de partículas esféricas regulares, o que torna maior a repetibilidade dos resultados entre as amostras. A sílica Davisil empregada possui as partículas muito irregulares, sendo observados grandes desvios entre as medidas de diferentes amostras. A sílica Polygosil poderia ser classificada com comportamento intermediário, pois apresenta suas partículas mais regulares que a Davisil, porém menos regulares que a Kromasil.

Os resultados obtidos no cálculo do volume de poro das três sílicas são mostrados na Tabela 4.



**Figura 16.** Primeira derivada dos espectros de absorvância em função das cargas iniciais das amostras de sílica Kromasil recoberta com: (a) PDMS<sub>a</sub>, (b) PDMS<sub>b</sub>.

**Tabela 4.** Resultado dos cálculos de volume de poro das sílicas estudadas, comparados com os valores obtidos pelo método BJH.

Sílica	Preenchimento	Carga Inicial NIR (%)	Carga Inicial BJH (%)	V <sub>poro</sub> NIR (mL g <sup>-1</sup> sílica)	V <sub>poro</sub> BJH (mL g <sup>-1</sup> sílica)
Kromasil*	PDMS <sub>a</sub>	47,0	46,1	0,91	0,88
	PDMS <sub>b</sub>	44,9	45,9	0,84	
Davisil*	PDMS <sub>a</sub>	51,2	49,8	1,08	1,02
	PDMS <sub>b</sub>	48,7	49,6	0,98	
Polygosil*	PDMS <sub>a</sub>	51,6	49,8	1,10	1,02
	PDMS <sub>b</sub>	50,2	49,6	1,04	

\* Preparo e análise de somente um conjunto de amostras.

Como pode ser observado na Tabela 4, os resultados obtidos experimentalmente de carga inicial das amostras imobilizadas com PDMS<sub>b</sub>, apresentaram melhores resultados para as sílicas Davisil e Polygosil, quando comparados com os resultados obtidos para as amostras contendo PDMS<sub>a</sub>. Isto provavelmente se deve ao fato de que o preenchimento dos poros com um polímero cujas cadeias poliméricas são menores e, conseqüentemente, apresenta menor viscosidade, é mais efetivo por permitir um melhor rearranjo das cadeias. Isto também pode ser notado quando são comparados os resultados obtidos com PMOS e PDMS. Por apresentar uma cadeia mais ramificada, o PMOS apresenta um arranjo entre suas cadeias menos eficiente que o PDMS, apresentando valores de volume de poro maiores do que o esperado, segundo os resultados obtidos pelo método de referência.

Mesmo existindo diferença entre o comportamento dos polidimetilsiloxanos, em geral, os resultados obtidos para as amostras contendo tanto o polímero mais quanto o menos viscoso foram bons, apresentando desvios menores que 5,0 % em relação aos resultados obtidos pelo método BJH.

Isto mostra que o uso de outro polímero como recobrimento da sílica neste novo método de determinação de volume de poro é possível, sendo importante levar em consideração a estrutura da cadeia polimérica, além do tamanho e capacidade de organização.

Uma vez que o uso de polímeros foi bem sucedido, os estudos futuros foram destinados a testar a possibilidade de utilizar outros compostos, como álcoois, graxas, hidrocarbonetos, como recobrimento das sílicas, a fim de tornar este novo método de determinação de poros mais abrangente em relação à escolha do material a ser utilizado.

#### **4.2.3. 1-Octanol**

A escolha do 1-octanol como recobrimento foi feita com o intuito de verificar a possibilidade de utilizar um álcool de cadeia linear para preenchimento dos

poros das sílicas. Optou-se, inicialmente, por um álcool de cadeia linear por este apresentar uma região polar, que supostamente interagiria melhor com os grupos silanóis da superfície da sílica, e uma região apolar que ficaria na parte mais externa do recobrimento, sendo atingida e detectada pelo NIR devido às ligações C-H e O-H.

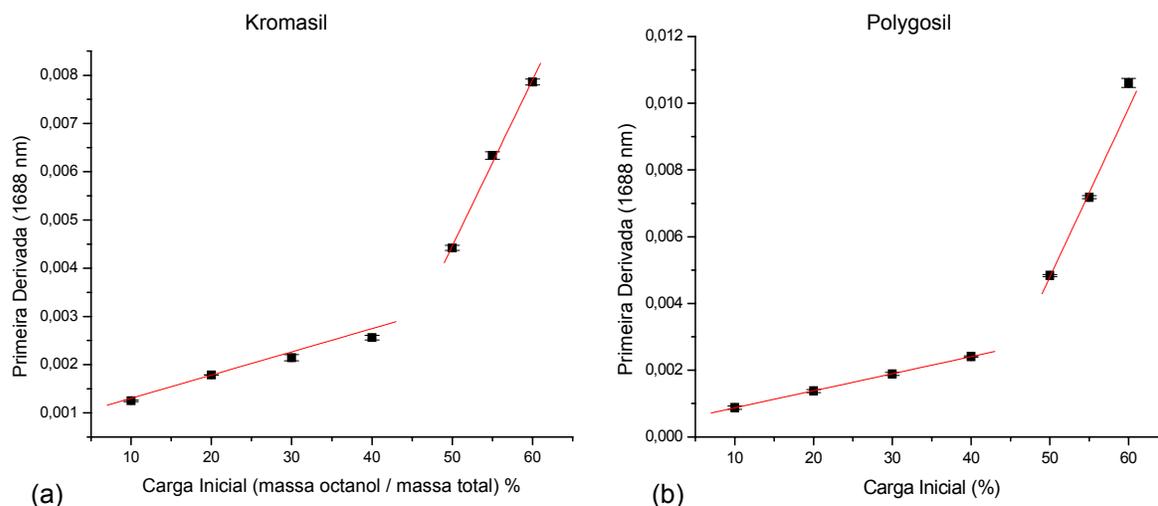
Apesar de não estar utilizando um polímero, o mesmo procedimento experimental foi adotado nesta parte do trabalho, sendo aplicado para as três sílicas abordadas neste estudo. Foi preparado somente um conjunto de amostras de diferentes valores de carga. Apesar dos estudos com PDMS indicarem que amostras de carga inicial acima de 60 % não apresentam bons resultados, foi mantida a faixa de concentração de 10 a 90 % de carga, a fim de verificar se o comportamento obtido com o uso de polímeros era semelhante ao uso de um outro material.

As amostras com 60 a 90 % de carga apresentaram a sílica suspensa no 1-octanol após 1 dia de secagem, tendo desta forma, comportamento semelhante ao observado para as amostras contendo PDMS. Porém, após 6 dias de secagem a amostra de 60% mostrou-se seca, não ocorrendo o mesmo para as demais. Apesar de estável a temperatura ambiente, o 1-octanol apresenta pequena volatilidade, observada pelo cheiro característico deste álcool. Esta volatilidade pode causar mudanças significativas na secagem das amostras de baixa e média concentração, como é o caso da amostra de 60 % de carga. Para amostras de alta concentração, esta evaporação do 1-octanol não é tão significativa, para o período de secagem estabelecido. Mesmo estendendo o período de secagem para 15 dias, as amostras de 70 a 90 % de carga não se comportaram como a de 60 %, permanecendo com a sílica em suspensão.

Os espectros de absorção e a primeira derivada obtida a partir deles podem ser observados nas Figuras A18 a A23 dos Anexos. Ao construir as curvas para a determinação do volume de poro, foi observado que as amostras da sílica Davisil não apresentam resultados satisfatórios. O fato da sílica Davisil apresentar grande irregularidade na sua estrutura pode ter influenciado no modo como os poros são

preenchidos e, conseqüentemente, interferido na obtenção dos espectros e na construção da curva de determinação de volume de poro.

As curvas para as sílicas Kromasil e Polygosil podem ser observadas na Figura 17. Na Tabela 5 são mostrados os valores de volume de poro calculados para as amostras de sílica contendo 1-octanol.



**Figura 17.** Primeira derivada dos espectros de absorvância em função das cargas iniciais das amostras das sílicas (a) Kromasil e (b) Polygosil, recobertas com 1-octanol.

**Tabela 5.** Resultado dos cálculos de volume de poro das sílicas recobertas com 1-octanol, comparados com os valores obtidos pelo método BJH.

Sílica	Preenchimento	Carga Inicial NIR (%)	Carga Inicial BJH (%)	V <sub>poro</sub> NIR (mL g <sup>-1</sup> sílica)	V <sub>poro</sub> BJH (mL g <sup>-1</sup> sílica)
Kromasil*	1-octanol	45,9	41,9	1,03	0,88
Polygosil*		45,9	45,5	1,03	1,02

\* Preparo e análise de somente um conjunto de amostras.

Pode-se notar que os resultados para a sílica Polygosil estão muito próximos dos valores obtidos pelo método de BJH, apresentando desvio menor

que 1,0 %. Para a sílica Kromasil os resultados não foram tão promissores, apresentando desvios de 15 % em relação ao método de referência.

Os bons resultados apresentados para a sílica Polygosil mostram que o uso de 1-octanol como recobrimento pode ser bem sucedido. Porém, a aplicação deste novo método de determinação de volume de poro mostrou, até este momento, ser mais eficiente ao empregar polímeros como recobrimento das sílicas, não sendo recomendado o uso de compostos que sejam voláteis e que possam evaporar juntamente com o solvente na etapa de secagem da amostra.

#### **4.2.4. Glicerol**

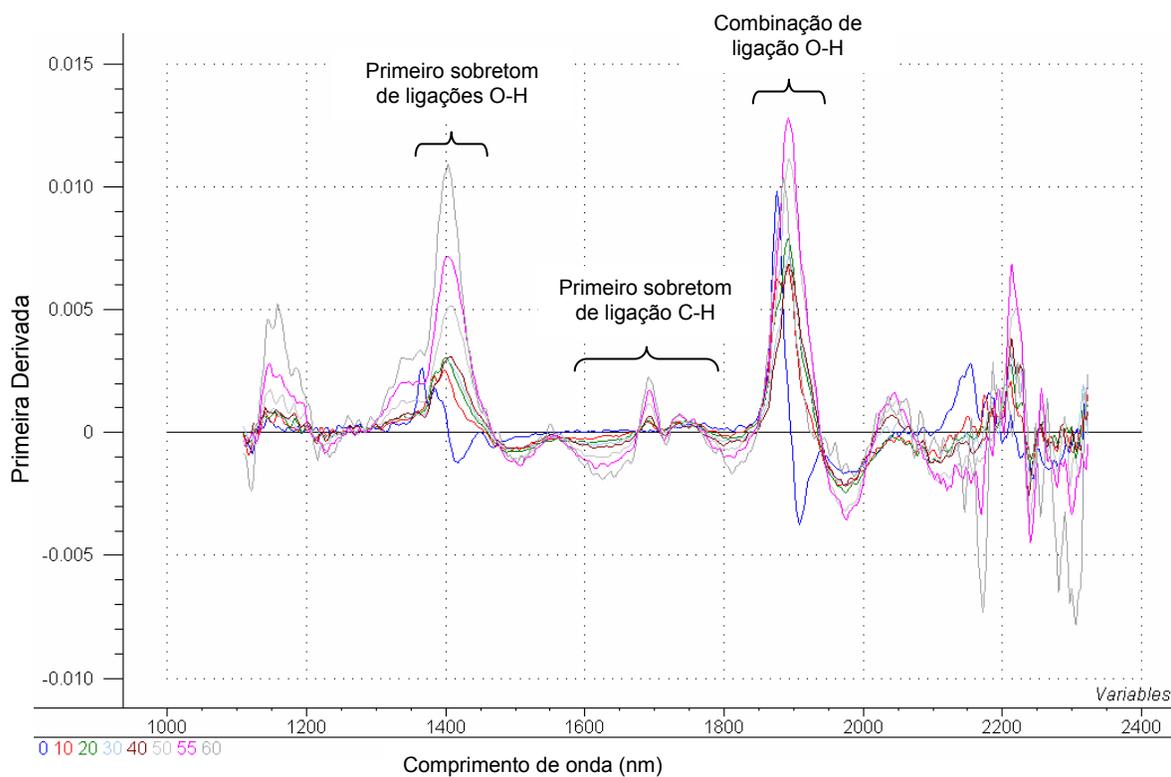
Seguindo o mesmo raciocínio realizado para a escolha de um álcool como recobrimento da sílica, o próximo material estudado para o preenchimento dos poros foi o glicerol ( $d = 1,23 \text{ g cm}^{-3}$ ). Também conhecido como glicerina, este composto apresenta uma região mais polar que a do 1-octanol, com três grupos hidroxilas, cada um ligado a um carbono da cadeia. A região apolar do glicerol é pequena, apresentando somente três carbonos, o que também o diferencia dos polímeros e do 1-octanol, até agora estudados.

A partir desta etapa do trabalho, foram preparadas somente amostras contendo a sílica Kromasil, pois esta foi, de maneira geral, a matriz porosa que apresentou o melhor comportamento nos estudos realizados. Isto pode ser atribuído à constituição desta sílica, que apresenta partículas esféricas regulares, que proporcionam um melhor desempenho das amostras na obtenção do valor de volume de poro, como já foi comentado anteriormente. Além disso, como o maior interesse do trabalho neste momento é testar diferentes materiais que possam ser utilizados como recobrimento, centralizar os estudos em uma única sílica possibilita explorar o comportamento de um número maior compostos.

O procedimento experimental adotado nas etapas anteriores foi mantido, porém para o preparo das amostras contendo glicerol, foi necessário o uso de metanol como solvente, uma vez que este composto não é miscível em

diclorometano. Foi observado que as amostras contendo metanol só se mostravam secas após dois dias, devido à menor taxa de evaporação do solvente, quando comparado com as amostras contendo diclorometano que secam em apenas 24 horas.

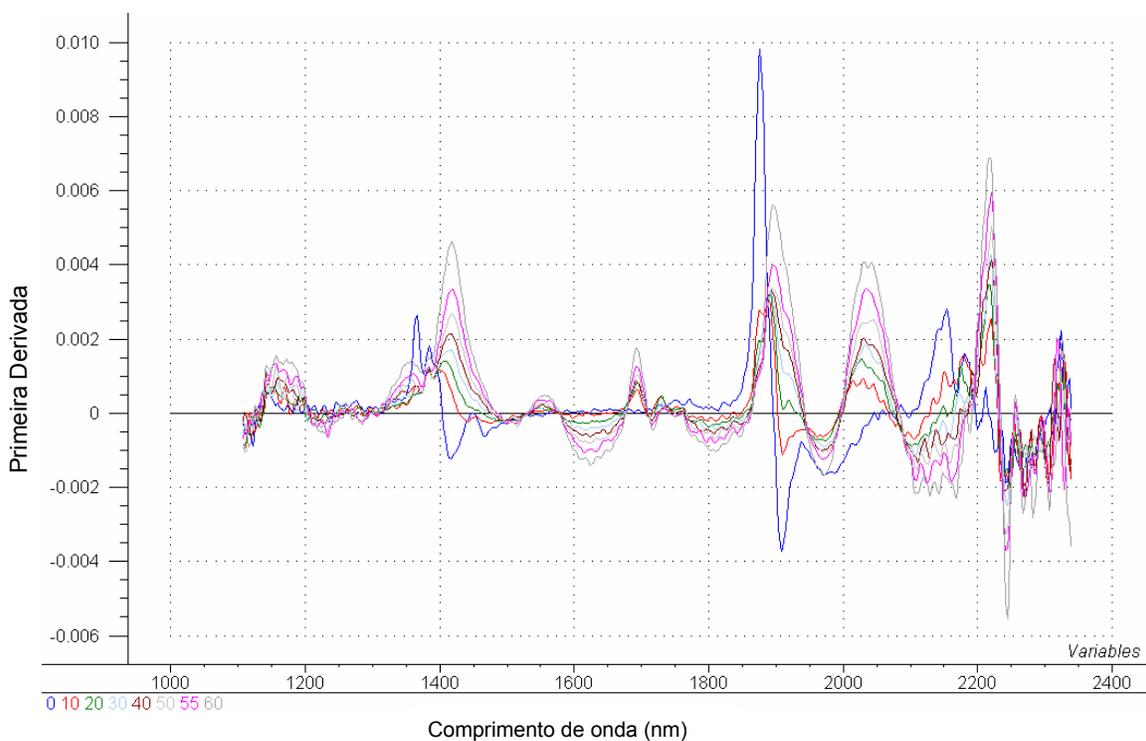
Foram obtidos espectros das amostras contendo glicerol (Figura A24 dos Anexos) e a primeira derivada destes espectros pode ser observada na Figura 18. Nota-se que há uma grande absorção na região de 1400 e 1900 nm, correspondentes ao primeiro sobretom e combinações de ligações O-H, respectivamente. Esta maior intensidade das ligações O-H já era esperada devido à maior quantidade de grupos hidroxila das moléculas do glicerol.



**Figura 18.** Primeira derivada dos espectros de absorvância das amostras da sílica Kromasil recoberta com diferentes concentrações de glicerol.

Porém, existe outro fator que pode influenciar neste aumento da intensidade de absorção nas regiões correspondentes a ligações O-H, que seria a adsorção de moléculas de água na amostra. Isto pode ocorrer, pois o glicerol é

uma substância que absorve facilmente umidade. Por este motivo, as amostras preparadas com este recobrimento, depois de analisadas, foram submetidas a um tratamento térmico de 2 horas em estufa a 120 °C. Após este período, as amostras foram resfriadas em dessecador e foram obtidos espectros na região do NIR (Figura A25 dos Anexos), sendo que a primeira derivada destes espectros pode ser vista na Figura 18. Pode-se observar que conforme as amostras são submetidas ao tratamento térmico há uma diminuição na intensidade das bandas na região de absorção de ligações O-H, provocada pela eliminação de água adsorvida na amostra. Esta diminuição é facilmente observada quando são comparadas as primeiras derivadas dos espectros das amostras sem a realização do tratamento térmico e das mesmas após duas horas de aquecimento (Figuras 18 e 19).



**Figura 19.** Primeira derivada dos espectros de absorvância das amostras da sílica Kromasil recobertas com glicerol, obtidas após tratamento térmico de 2 horas.

Outra diferença de intensidade de absorção de radiação também é observada próximo ao comprimento de onda de 2050 nm, que corresponde a uma região de combinação de ligações R-OH, o que indica que provavelmente as

moléculas de água adsorvidas na superfície das amostras impediam que a radiação incidisse sobre o recobrimento de glicerol e após o aquecimento, este impedimento foi minimizado, sendo possível observar bandas no espectro características de compostos como o glicerol.

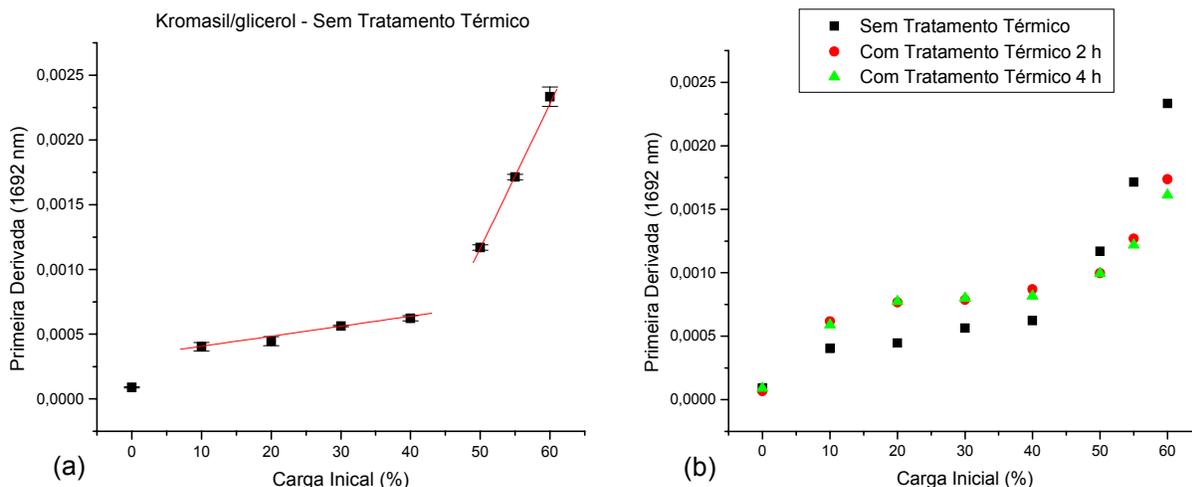
Na Figura 19 ainda é observada uma banda intensa próximo de 1870 nm, que não apresenta diminuição de intensidade depois de realizado o aquecimento, por ser referente ao espectro da sílica sem nenhum recobrimento. Logo, o sinal observado neste comprimento de onda não corresponde à água adsorvida e sim às bandas de combinação das vibrações das ligações O-H dos grupos silanóis da superfície da sílica.

Foi realizado ainda um segundo tratamento térmico neste conjunto de amostras, sendo aquecido por mais duas horas nas mesmas condições utilizadas no primeiro aquecimento. Não foi observada, aparentemente, nenhuma diferença significativa entre os espectros do primeiro e do segundo tratamento térmico. Por este motivo, não foram realizados outros tratamentos térmicos nestas amostras. A primeira derivada dos espectros obtidos após o segundo aquecimento pode ser vista na Figura A27 dos Anexos.

Foram obtidas as curvas para a determinação do volume de poro da sílica a partir da primeira derivada dos espectros em 1692 nm, banda que corresponde ao primeiro sobretom das ligações C-H, mantendo a mesma região de análise dos outros recobrimentos estudados anteriormente. Na Figura 20(a) é mostrada a curva obtida sem a aplicação do tratamento térmico nas amostras. A comparação entre todas as curvas obtidas sem e com a aplicação do tratamento térmico pode ser vista na Figura 20(b).

Foi observado que há um aumento do valor da primeira derivada após o aquecimento para as amostras de 10 a 40 % de carga inicial, decorrente da eliminação de água adsorvida. Para os valores de carga maiores que 40 % foi observado um comportamento contrário, houve uma diminuição do valor da primeira derivada após o tratamento térmico. Possivelmente, com o aquecimento, houve a eliminação da água adsorvida e também um melhor rearranjo das moléculas de glicerol nos poros da sílica, diminuindo a quantidade deste

recobrimento na superfície da amostra e, conseqüentemente, provocando uma diminuição da intensidade da banda de interesse no espectro de absorção.



**Figura 20.** Curvas obtidas para as amostras de sílica Kromasil recoberta com glicerol: (a) sem tratamento térmico e (b) todos os resultados comparados, antes e após o tratamento térmico.

Espera-se também que este melhor rearranjo das moléculas de glicerol provoque um aumento no valor de carga inicial na intersecção das curvas, uma vez que se supõe haver mais moléculas do glicerol no interior dos poros da sílica após o aquecimento do que na situação inicial, na qual não foi realizado nenhum tratamento térmico. Quanto maior a quantidade de glicerol no interior do poro, maior o valor da carga inicial e, conseqüentemente, maior é o valor do volume de poro, segundo as relações dadas pelas equações 12 e 13. Na Tabela 6 são mostrados os resultados dos cálculos de carga inicial na intersecção das curvas da Figura 20 e o valor de volume de poro para cada situação. Vale a pena ressaltar que para a realização dos cálculos, as retas foram traçadas desconsiderando o ponto equivalente a 0 % de carga, pois este se mostrou fora da

linearidade em relação aos outros pontos de baixo valor de concentração de glicerol.

**Tabela 6.** Resultado dos cálculos de volume de poro das sílicas estudadas, comparados com os valores obtidos pelo método BJH.

Sílica	Tratamento Térmico	Carga Inicial NIR (%)	Carga Inicial BJH (%)	V <sub>poro</sub> NIR (mL g <sup>-1</sup> sílica)	V <sub>poro</sub> BJH (mL g <sup>-1</sup> sílica)
Kromasil*	-	45,6	52,0	0,68	0,88
	2 horas	49,2		0,79	
	4 horas	50,3		0,82	

\* Preparo e análise de somente um conjunto de amostras.

Pelos resultados obtidos foi possível confirmar as suspeitas levantadas anteriormente, de que o valor de volume de poro aumentaria após o tratamento térmico das amostras. Mesmo os espectros das amostras após o aquecimento de 2 e 4 horas, que aparentemente mostravam ser muito similares, apresentaram diferenças quando calculados os valores de volume de poro.

É notável a diferença no valor dos resultados das análises ao se fazer ou não o tratamento térmico. Isto leva a crer que, para recobrimentos higroscópicos, é de grande importância a realização de um tratamento térmico, para garantir que não haja influência de água sorvida no resultado final.

#### 4.2.5. Nujol e Hidrocarbonetos

Os estudos realizados com compostos polares mostraram que considerações com relação à volatilidade e sorção de água devem ser feitas para se obter um bom resultado nas análises para a determinação de volume de poro. Foi possível concluir também que o uso de polímeros apolares neste método de

análise é bem sucedido, apresentando resultados muito próximos daqueles obtidos pelo método de referência.

Diante deste fato, nesta etapa do trabalho, foi proposta a utilização de compostos apolares que, diferente dos polímeros, apresentem massas molares e densidades bem definidas. Optou-se, inicialmente, pelo uso de nujol ( $d = 0,863 \text{ g cm}^{-3}$ ), decano ( $d = 0,730 \text{ g cm}^{-3}$ ), hexadecano ( $d = 0,773 \text{ g cm}^{-3}$ ) e isooctano ( $d = 0,700 \text{ g cm}^{-3}$ ) como preenchimento dos poros da sílica Kromasil, uma vez que esta apresentou um melhor desempenho nas análises anteriores. A escolha destes novos recobrimentos visa verificar também se há diferença entre utilizar uma substância polar (glicerol, 1-octanol) ou apolar para recobrir a superfície da sílica.

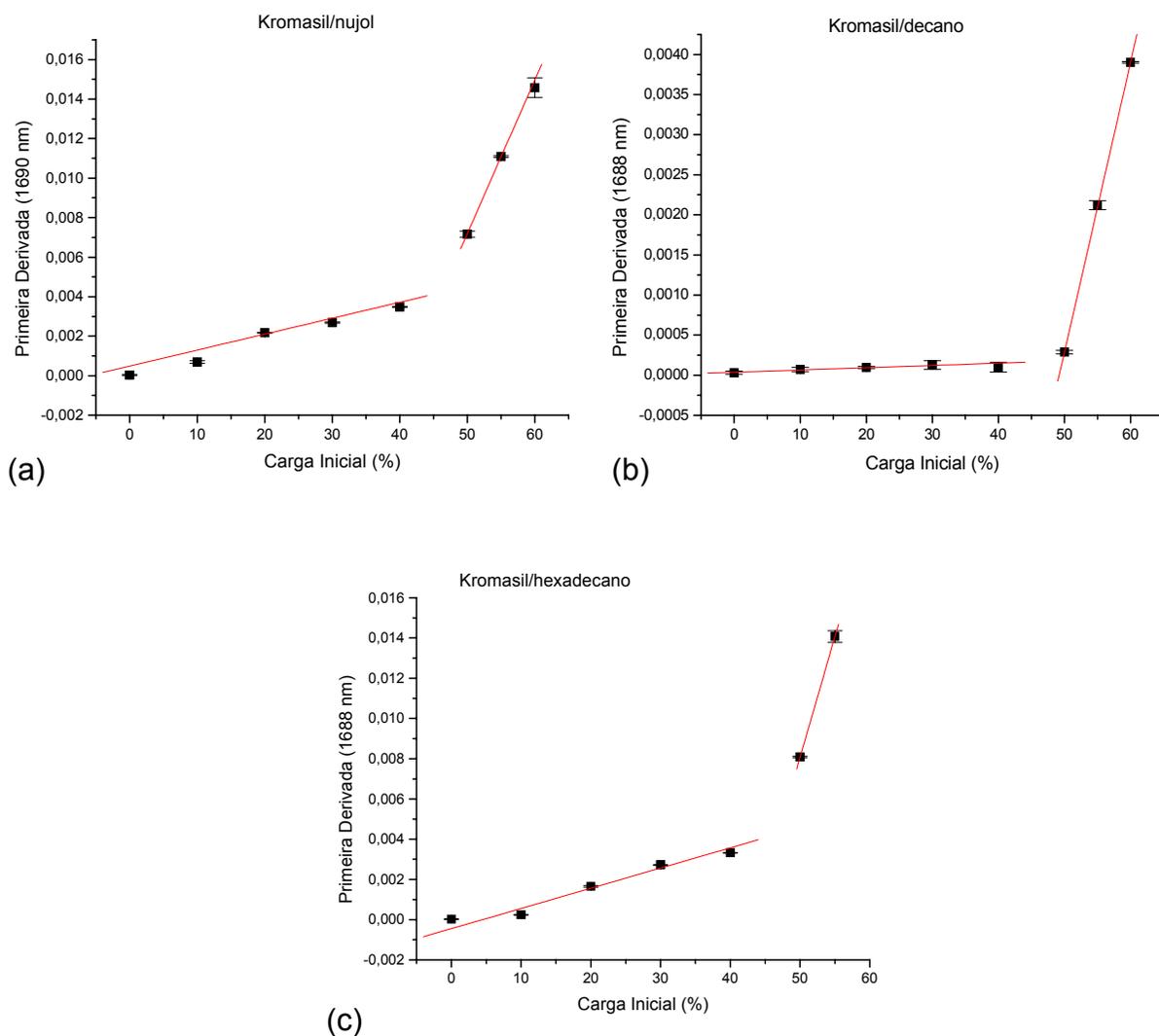
Optou-se por trabalhar com isooctano, decano e hexadecano, pois são hidrocarbonetos líquidos, pouco voláteis à temperatura ambiente e apresentam estruturas distintas (ramificada, cadeia linear curta e cadeia linear longa, respectivamente). A escolha do nujol foi feita com base na facilidade de aquisição deste composto, que é um produto comercial de baixo custo encontrado em farmácias. O nujol é um óleo mineral constituído por uma mistura de hidrocarbonetos líquidos obtidos do petróleo, muito utilizado como laxante na área farmacológica. Além de possuir este carácter medicinal, este óleo mineral ainda é muito usado em análises que empregam equipamentos que atuam na região do infravermelho médio, para a formação de filmes ou suspensões de amostras.

As amostras foram preparadas seguindo o mesmo procedimento experimental empregado nas outras etapas do trabalho, sendo utilizado como solvente o diclorometano e 1 dia para a secagem.

Foram obtidos espectros de todos os conjuntos de amostras contendo os diferentes hidrocarbonetos. As amostras contendo isooctano não apresentaram bons resultados, uma vez que este hidrocarboneto evaporou juntamente com o solvente no processo de secagem, sendo obtidos espectros iguais para todas as amostras. Os espectros e as primeiras derivadas das amostras contendo nujol, decano e hexadecano podem ser observados nas Figuras A28 a A33 dos Anexos.

Devido à baixa afinidade destes hidrocarbonetos por água, as amostras não foram submetidas a nenhum tratamento térmico. As curvas obtidas para as

amostras de sílica Kromasil recoberta com nujol, decano e hexadecano podem ser vistas na Figura 21, sendo que os valores experimentais de carga inicial e volume de poro calculado são mostrados na Tabela 7.



**Figura 21.** Primeira derivada dos espectros de absorvância em função das cargas iniciais das amostras de sílica Kromasil recoberta com: (a) nujol, (b) decano e (c) hexadecano.

**Tabela 7.** Resultado dos cálculos de volume de poro da sílica Kromasil, comparados com os valores obtidos pelo método BJH, para os diferentes recobrimentos utilizados.

Recobrimento	Carga Inicial NIR (%)	Carga Inicial BJH (%)	V <sub>poro</sub> NIR (mL g <sup>-1</sup> sílica)	V <sub>poro</sub> BJH (mL g <sup>-1</sup> sílica)
Nujol*	45,2	43,2	0,96	0,88
Decano*	49,7	39,1	1,35	
Hexadecano*	46,7**	40,5	1,13	

\* Preparo e análise de somente um conjunto de amostras.

\*\* Valor estimado.

A curva obtida para as amostras de Kromasil e decano (Figura 21(b)) apresentaram um comportamento que exemplifica de maneira clara a proposta deste trabalho para o preenchimento dos poros da sílica. Pode ser observado no primeiro ramo linear, entre 0 e 40 % de carga, uma diferença muito pequena no valor da primeira derivada, o que indica que não há grandes mudanças na superfície da sílica, mostrando que o decano está no interior dos poros. Após o total preenchimento do poro, o recobrimento passa a ser realizado na superfície da sílica, deixando o decano mais exposto e disponível para interagir com a radiação infravermelha incidida. Como a intensidade de absorção é diretamente proporcional à concentração, quanto maior o valor de carga da amostra, maior é a absorbância da amostra, que gera, conseqüentemente, um maior valor da primeira derivada, como é observado na segunda reta traçada na curva desta amostra. Desta forma, a grande diferença de inclinação das duas retas obtidas na Figura 21(b) mostra claramente os comportamentos distintos esperados no processo de preenchimento e recobrimento da sílica.

Na Figura 21(c) pode-se observar que a curva construída apresenta amostras de Kromasil com hexadecano com cargas iniciais entre 0 e 55 %. Isto se deve ao fato de que as amostras de 60 e 65 % de carga apresentaram a sílica suspensa no material de preenchimento, fornecendo espectros ruins. Mesmo sob aquecimento em estufa a 120 °C, estas amostras não apresentaram comportamento

satisfatório. Desta forma, o valor de carga inicial mostrado na Tabela 7 para o recobrimento de hexadecano é uma estimativa do valor de poro que poderia ser obtido, uma vez que não é correto considerar para o cálculo uma curva de somente dois pontos.

Pode ser observado na Tabela 5 que os valores de volume de poro encontrados para a sílica Kromasil utilizando decano e hexadecano como recobrimento apresentam uma diferença considerável em relação aos valores obtidos pelo método BJH. Isto pode ser atribuído ao fato de que, mesmo o decano sendo pouco volátil, provavelmente houve perda deste recobrimento por evaporação, provocando erros na obtenção do resultado final. No caso do hexadecano, realizar os cálculos para uma curva de somente dois pontos gera uma grande incerteza no resultado. Além destas possíveis causas, existe ainda o fato de que o decano e o hexadecano são moléculas de menor tamanho comparadas aos polímeros, podendo preencher de forma mais efetiva os poros da sílica. Assim, são necessárias maiores quantidades destes hidrocarbonetos e, conseqüentemente, valores maiores de carga para que se tenha o total preenchimento dos poros.

Para as amostras contendo nujol, os resultados obtidos foram satisfatórios, apresentando desvios menores que 10 % em relação ao método de referência.

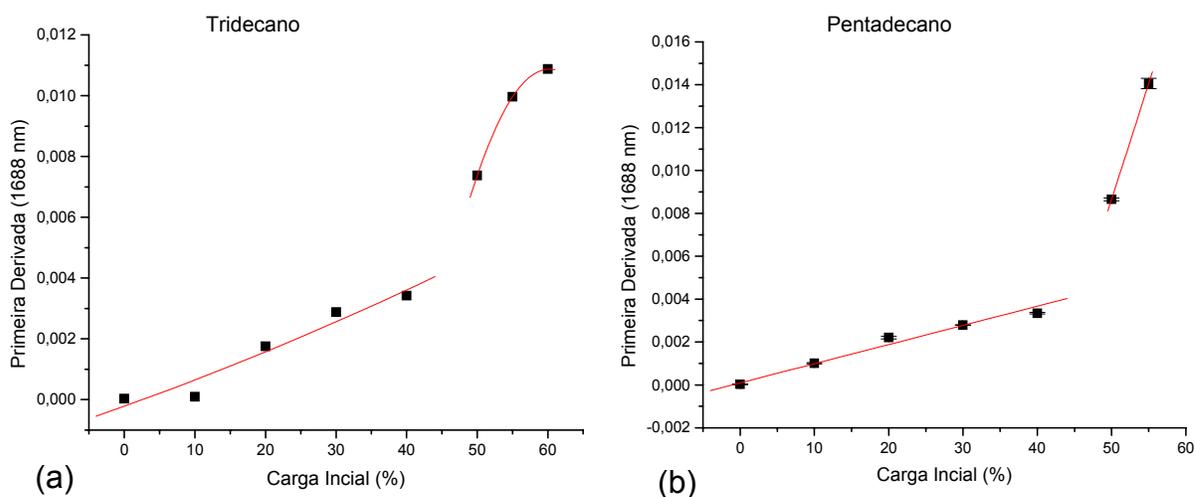
Em geral, esta etapa do trabalho mostrou que é possível aplicar este método de determinação de volume de poro em sílicas recobertas com um material apolar diferente dos já testados, como os polímeros PMOS e PDMS.

Os resultados obtidos com o decano e hexadecano mostraram que há uma necessidade de mais estudos com relação ao uso de hidrocarbonetos lineares como recobrimento das sílicas. Para isso, foram preparadas amostras com hidrocarbonetos que possuem entre 11 e 15 carbonos, uma vez que com menos de 10 carbonos os compostos são voláteis e acima de 16, são sólidos, o que não é adequado para este estudo. Desta forma, foram escolhidos o undecano ( $d = 0,740 \text{ g cm}^{-3}$ ), tridecano ( $d = 0,756 \text{ g cm}^{-3}$ ) e pentadecano ( $d = 0,769 \text{ g cm}^{-3}$ ) para o preparo das novas amostras.

Os espectros obtidos para estas novas amostras são mostrados nas Figuras A34 a A39 dos Anexos, bem como as suas respectivas primeiras

derivadas. Foi observado que as amostras contendo Kromasil e undecano não apresentaram bons resultados, não sendo possível construir nenhuma curva que possa determinar o volume de poro da sílica. Este comportamento das amostras contendo undecano não era esperado, uma vez que amostras contendo decano apresentaram espectros que permitiram correlacionar a primeira derivada com a carga inicial. Amostras contendo este hidrocarboneto foram preparadas novamente e os resultados mostraram-se novamente insatisfatórios. Ao analisar as possíveis causas para este comportamento, chegou-se a conclusão de que as condições ambientais na qual as amostras contendo undecano foram secas não eram as mesmas obtidas para a secagem das amostras contendo decano. Isto se deve principalmente aos diferentes períodos do ano nas quais as amostras foram preparadas. As amostras contendo decano foram preparadas em julho, mês em que a temperatura ambiente é mais baixa, por ser inverno, e o ar é mais seco. Já em outubro, mês no qual as amostras contendo undecano foram preparadas, é primavera, período em que as temperaturas são mais altas e a umidade do ar é maior, por causa das chuvas. Apesar das amostras terem sido mantidas em capela fechada, com a temperatura variando no máximo entre 24 e 26 °C, as condições do ar possivelmente não eram as mesmas, o que poderia influenciar no processo de secagem das amostras de sílica. Esta variabilidade da atmosfera seria um fator determinante no processo de secagem, uma vez que o undecano, assim como o decano, apresenta uma tendência maior de evaporar com o solvente por serem moléculas menores e mais voláteis que, por exemplo, hidrocarbonetos com mais de 12 carbonos.

As curvas obtidas no comprimento de onda de 1688 nm para as amostras de tridecano e pentadecano podem ser observadas na Figura 22. Foi observado que a amostra de pentadecano que possui 60 % de carga apresentou a sílica suspensa no recobrimento, sendo obtidos espectros ruins. Este mesmo comportamento já havia sido observado para amostra de 60 % de carga de hexadecano, porém o mesmo não ocorreu para o tridecano.



**Figura 22.** Primeira derivada dos espectros de absorvância em função das cargas iniciais das amostras de sílica Kromasil recoberta com: (a) tridecano e (b) pentadecano.

Para as amostras contendo tridecano foi possível obter bons espectros mesmo para as que possuíam alto valor de carga inicial, porém estas amostras visualmente aparentavam estar no limite de não apresentar a sílica suspensa no recobrimento. Além disso, ao observar a curva para o tridecano, pode-se notar que a relação entre as amostras de maior valor de carga não é linear, sendo necessário obter uma equação polinomial (de segundo grau) para correlacionar estes dados e obter o valor de volume de poro.

Isso mostra que utilizar composto com até 13 carbonos lineares torna possível a obtenção de uma curva completa de determinação de volume de poro. Acima deste valor de número de carbonos, as amostras acima de 55 % de carga inicial não produzem espectros coerentes.

Desta forma, para as amostras contendo pentadecano, foi calculada uma estimativa de qual seria o valor de volume de poro da sílica Kromasil, da mesma forma que foi feita anteriormente para o hexadecano. Os resultados dos cálculos de carga inicial e volume de poro para as amostras contendo tridecano e pentadecano são mostrados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Resultado dos cálculos de volume de poro da sílica Kromasil recoberta com os hidrocarbonetos tridecano e pentadecano, comparados com os valores obtidos pelo método BJH.

Sílica	Preenchimento	Carga Inicial NIR (%)	Carga Inicial BJH (%)	V <sub>poro</sub> NIR (mL g <sup>-1</sup> sílica)	V <sub>poro</sub> BJH (mL g <sup>-1</sup> sílica)
Kromasil*	Tridecano	48,4	40,0	1,24	0,88
	Pentadecano**	45,0	40,4	1,06	

\* Preparo e análise de somente um conjunto de amostras.

\*\* Valor estimado.

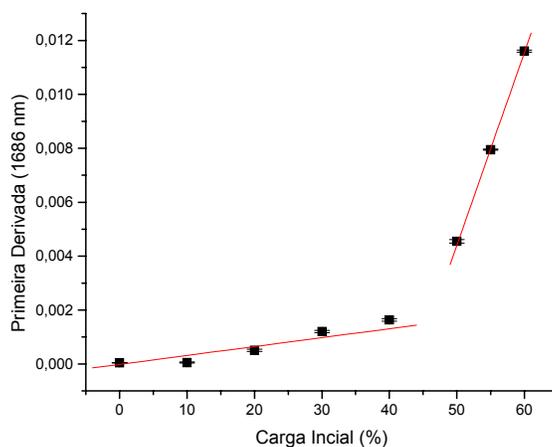
Os resultados obtidos nos cálculos mostram que o valor de volume de poro da sílica Kromasil quando recoberta com tridecano é significativamente maior do que o obtido pelo método de referência. Isto mostra que utilizar uma equação de segundo grau para calcular o valor de carga referente ao volume de poro da sílica não é a melhor maneira de obter o resultado final. Porém, traçar uma reta para correlacionar os valores de primeira derivada das amostras de carga elevada também não seria correto, uma vez que é notável que a relação entre estes pontos da curva não é linear. As amostras com maior valor de carga podem ter apresentado um comportamento insatisfatório por estarem no limite de saturação, isto é, na quantia máxima possível de possuir o tridecano dentro e fora dos poros sem a sílica estar suspensa neste recobrimento.

Para as amostras contendo pentadecano, os resultados foram melhores, porém não é possível tirar muitas conclusões sobre o valor do volume de poro calculado, uma vez que este foi obtido através de uma equação de reta de apenas dois pontos.

Retornando à proposta inicial feita nesta etapa do trabalho, foi citado o uso de um hidrocarboneto ramificado com o recobrimento. O mau desempenho do isooctano nas análises não permitiu a avaliação do uso deste tipo de composto no método de determinação de volume de poro da sílica Kromasil por espectroscopia NIR. Diante disso, foi escolhido outro hidrocarboneto ramificado para a realização

deste estudo. Houve a preocupação de trabalhar com um composto que não fosse volátil, que possuísse pelo menos 12 carbonos em sua estrutura e que fosse líquido à temperatura ambiente. Assim, o novo recobrimento empregado foi o 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano ( $d = 0,793 \text{ g cm}^{-3}$ ), que possui uma cadeia linear de 9 carbonos e 7 grupos metilas ligados a estrutura. Procurou-se utilizar um composto com ramificações pequenas, para permitir o melhor rearranjo das cadeias e um preenchimento de poro mais efetivo.

Foram preparadas amostras de sílica Kromasil com este novo recobrimento. O tempo de secagem foi de 1 dia e todas as amostras se mostraram secas, mesmo as que possuem altos valores de carga. Os espectros obtidos podem ser observados nas Figuras A40 e A41 dos Anexos. A partir dos valores de primeira derivada no comprimento de onda de 1686 nm foi construída a curva mostrada na Figura 23.



**Figura 23.** Primeira derivada dos espectros de absorvância em função das cargas iniciais das amostras de sílica Kromasil recoberta com 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano.

A curva mostrada na figura acima ilustra a boa correlação entre as amostras nas etapas de preenchimento e recobrimento da sílica. Com a realização

dos cálculos foi obtido o valor de 46,0 % de carga inicial na intersecção das retas, que corresponde ao volume de poro de 1,07 mL g<sup>-1</sup>. Este valor de volume de poro é superior ao 0,88 mL g<sup>-1</sup> obtido pelo método BJH, mostrando que pode ocorrer um melhor rearranjo entre as cadeias deste composto, que apesar de ser ramificado, apresenta organização mais eficiente que um polímero como o PMOS.

A Tabela 9 resume todos os resultados obtidos neste estudo de amostras de sílica Kromasil preenchida com diversos hidrocarbonetos. De uma forma geral, os hidrocarbonetos mostraram ser uma opção para a aplicação deste método de determinação de volume de poro, porém devem ser feitas algumas considerações para a sua aplicação, como a volatilidade, o tamanho da cadeia carbônica e possíveis ramificações, além da possibilidade de construção de curvas confiáveis, com pelo menos três pontos em cada ramo linear, para determinação do resultado final.

**Tabela 9.** Resultados de volume de poro obtidos para as amostras contendo sílica Kromasil e diversos hidrocarbonetos.

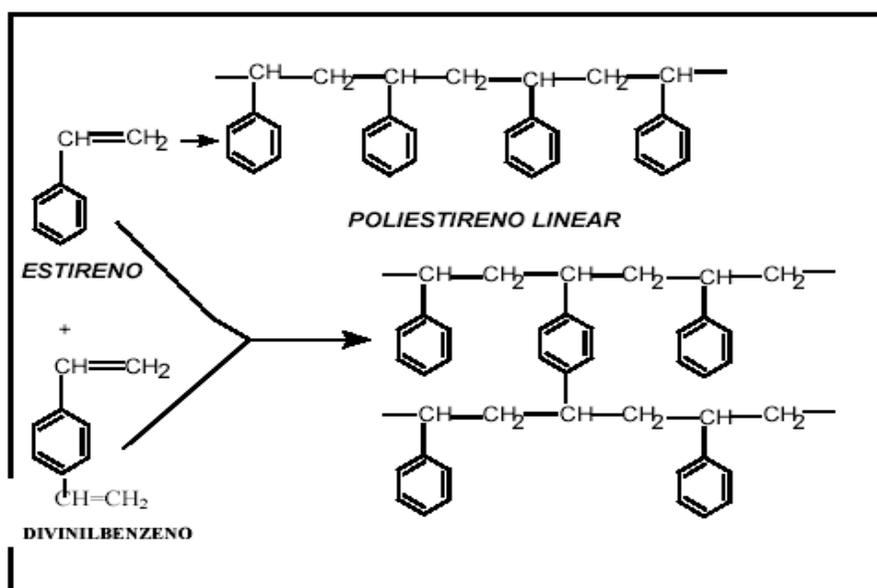
Preenchimento	V <sub>poro</sub> NIR (mL g <sup>-1</sup> sílica)	V <sub>poro</sub> BJH (mL g <sup>-1</sup> sílica)
Decano	1,35	0,88
Tridecano	1,24	
Pentadecano**	1,06	
Hexadecano**	1,13	
2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano	1,07	

\*\* Valor estimado.

### 4.3. Estudo Utilizando Outras Matrizes Porosas

Diante dos bons resultados obtidos para superfícies polares como as sílicas, foi realizado um estudo de volume de poro de materiais que apresentam

superfície apolar. Foi utilizada, inicialmente, a resina Amberlite XAD7, que é um polímero de estireno-divinilbenzeno não iônico alifático com ligações cruzadas, do qual deriva suas propriedades adsorptivas, numa estrutura macroreticular, que pode ser encontrada na forma de esferas brancas insolúveis. Apresenta elevada área superficial e excelente estabilidade térmica e física. Sua estrutura pode ser observada na Figura 24. A resina XAD7 empregada neste estudo possui volume de poro e tamanho de partícula iguais a  $1,14 \text{ mL g}^{-1}$  e  $20\text{-}60 \text{ }\mu\text{m}$ , respectivamente.



**Figura 24.** Estrutura de polimerização da resina não iônica XAD7.

A resina XAD7 foi seca em estufa a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas antes de ser utilizada e o mesmo procedimento experimental utilizado para sílica foi aplicado para este material.

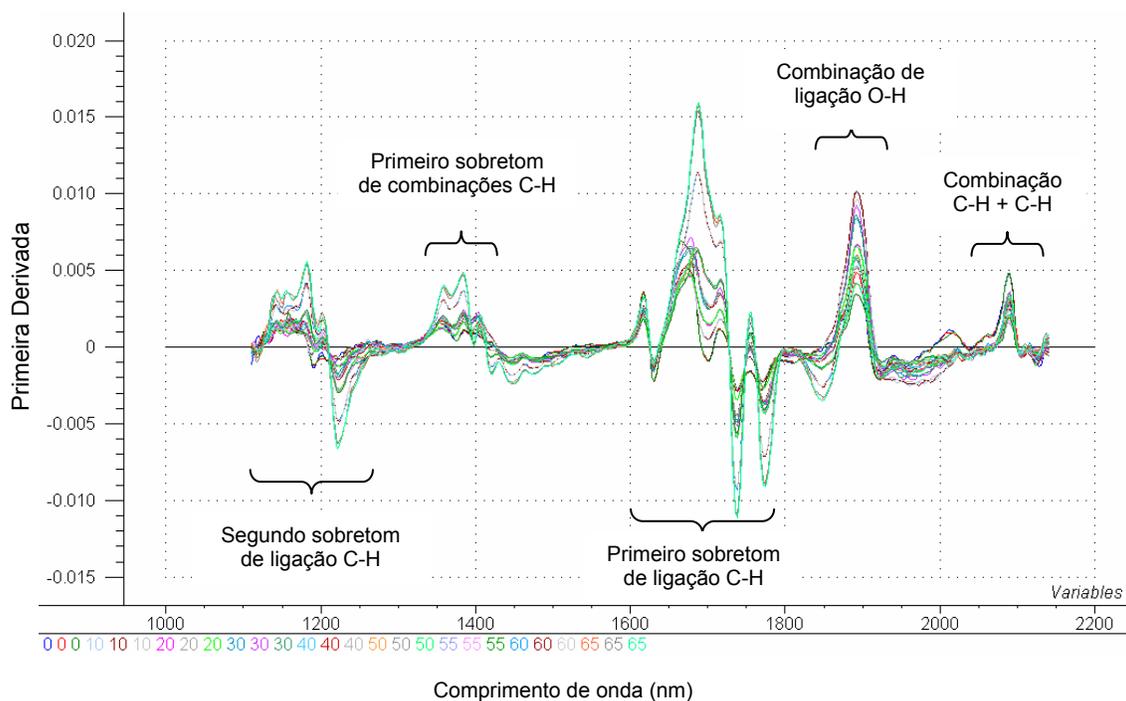
Foram utilizados como recobrimentos: nujol, glicerol, PMOS e hexadecano. Vale a pena lembrar que para as amostras contendo glicerol, foi utilizado metanol como solvente, sendo empregado diclorometano para os outros

recobrimentos. O tempo de secagem foi de 1 dia para todas as amostras, exceto para as que continham glicerol, que necessitaram de 2 dias de secagem.

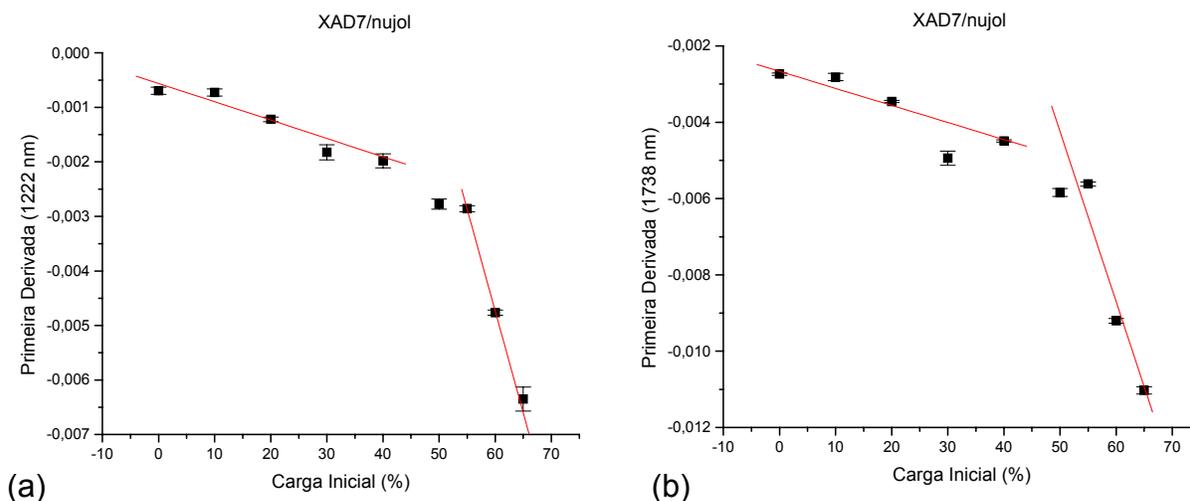
Os espectros de reflectância difusa obtidos a partir destas amostras de XAD7 podem ser vistos nas Figuras A42 a A48 dos Anexos.

A primeira derivada do espectro de XAD7 recoberto com nujol está ilustrada na Figura 25. Pode ser observado que as maiores intensidades de absorbância estão próximas de 1720 e 1220 nm, que são regiões de primeiro e segundo sobretons de ligações C-H, respectivamente.

As amostras de XAD7 recobertas com nujol apresentaram bons resultados. As curvas obtidas para os comprimentos de onda de 1222 e 1738 nm são mostradas na Figura 26. Os valores de carga inicial calculados pela intersecção das duas retas traçadas a partir destas curvas são mostrados na Tabela 10.



**Figura 25.** Primeira derivada dos espectros de absorbância das amostras da resina XAD7 recoberta com diferentes concentrações de nujol.



**Figura 26.** Primeira derivada dos espectros de absorvância em função das cargas iniciais das amostras de XAD7 recobertas com nujol nos comprimentos de onda de: (a) 1222 nm e (b) 1738 nm.

**Tabela 10.** Valores de carga inicial e volume de poro calculados para as amostras de XAD7 recobertas com nujol nos diferentes comprimentos de onda.

Comprimento de onda (nm)	Carga Inicial NIR (%)	V <sub>poro</sub> NIR (mL g <sup>-1</sup> resina)	V <sub>poro</sub> fabricante (mL g <sup>-1</sup> resina)
1222	53,6*	1,34	1,14
1738	51,7*	1,24	

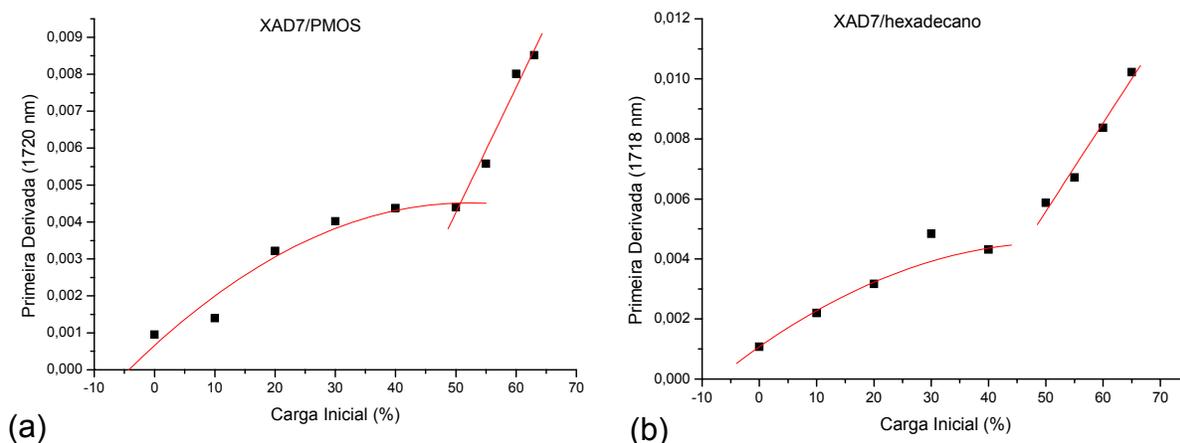
\* Resultado obtido a partir do preparo e análise de somente um conjunto de amostras.

Os valores mostrados na Tabela 10 indicam que os resultados de volume de poro da resina XAD7 calculados pelo método NIR estão muito próximos dos valores fornecidos pelo fabricante, apresentando desvios entre os resultados de 10 a 15 %.

As amostras preparadas com glicerol não apresentaram resultados satisfatórios, sendo que em nenhum comprimento de onda foi possível estabelecer uma relação linear entre as diferentes concentrações. Uma possível causa para isso seja as interações ineficientes do glicerol, que é um composto polar, com a superfície não iônica da resina.

Para as amostras contendo PMOS e hexadecano, foram obtidas curvas com comportamento diferentes das anteriores. Estas curvas podem ser observadas na Figura 27. Elas apresentam um comportamento não linear entre os valores de carga de 0 a 50 %. Foi calculada uma equação de segundo grau para esta região, sendo que para os valores de carga acima de 50 % foi feito um ajuste linear. Os resultados de carga e volume de poro obtidos na intersecção das curvas podem ser observados na Tabela 11.

Os valores de volume de poro encontrados para a XAD7 utilizando estes recobrimentos são muito próximos do valor fornecido pelo fabricante, apresentando desvios menores que 2,0 %. O comportamento diferenciado destas amostras mostrou que nem sempre as curvas obtidas são lineares, fato este que pode ser provocado pelo intumescimento da resina quando imersa em diclorometano.



**Figura 27.** Primeira derivada dos espectros de absorvância em função das cargas iniciais das amostras da resina XAD7 recoberta com: (a) PMOS e (b) hexadecano.

**Tabela 11.** Valores de carga inicial e volume de poro calculados para as amostras de XAD7 recobertas com PMOS e hexadecano.

<b>Preenchimento</b>	<b>Carga Inicial NIR (%)</b>	<b>V<sub>poro</sub> NIR (mL g<sup>-1</sup> resina)</b>	<b>V<sub>poro</sub> fabricante (mL g<sup>-1</sup> resina)</b>
PMOS*	50,5	1,12	1,14
Hexadecano*	46,4	1,12	

\* Preparo e análise de somente um conjunto de amostras.

Apesar do ajuste polinomial não ter gerado bons resultados para as amostras contendo sílica Kromasil e tridecano, as amostras da resina XAD7 recoberta com hexadecano e nujol apresentaram bons resultados após a obtenção de uma equação de segundo grau para o primeiro ramo da curva, sendo uma forma alternativa de ajuste matemático dos dados experimentais para a obtenção do resultado final.

Diante dos resultados obtidos neste estudo com XAD7, pode-se dizer que os experimentos realizados com glicerol, que é um composto polar, não forneceram bons resultados. Desta forma, o uso de uma substância polar para recobrir uma superfície apolar não mostra ser eficaz. Já a aplicação de um recobrimento apolar, como PMOS, nujol e hexadecano, em uma superfície também apolar mostrou-se eficiente, gerando bons resultados.

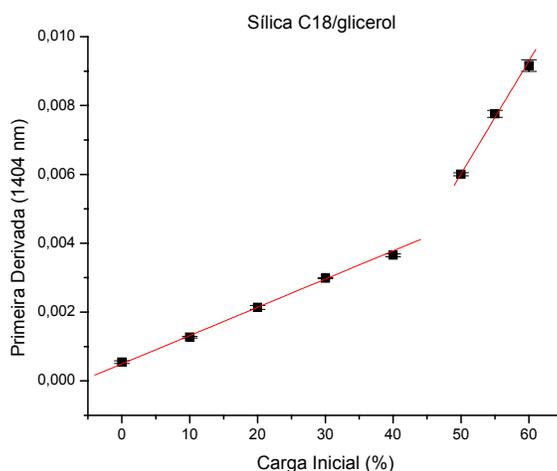
Devido à disponibilidade de utilização de uma sílica recoberta com C18, foram preparadas amostras deste material poroso preenchido com glicerol e nujol. Esperava-se, que assim como a resina XAD7, a sílica C18 apresentasse bons resultados com materiais de recobrimentos apolares, por apresentar uma superfície apolar. Porém, na prática não foi este o resultado encontrado.

As amostras de sílica C18 recobertas com nujol não apresentaram bons resultados, enquanto que as amostras contendo glicerol apresentaram comportamento semelhante aos resultados obtidos para a sílica Kromasil. Os

espectros obtidos para estas amostras podem ser vistos nas Figuras A49 a A52 dos Anexos.

Um fator determinante para este comportamento é a eficiência do recobrimento da superfície da sílica no processo de funcionalização com C18. Na maioria das vezes, não se tem cobertura de mais de 50 % dos grupos silanóis livres, sendo que se pode ainda ter somente 30 % da superfície recoberta. <sup>[31]</sup> Desta forma, este material que supostamente apresentaria sua superfície apolar, possui pelo menos metade dos seus grupos silanóis livres, o que permite uma boa interação destes com recobrimentos polares.

A curva construída para as amostras de sílica C18 e glicerol é mostrada na Figura 28. Foi utilizado o comprimento de onda de 1404 nm, correspondente ao primeiro sobretom das combinações de ligações C-H, pois este foi o que apresentou a melhor correlação dos resultados nas diferentes concentrações de glicerol nas amostras.



**Figura 28.** Primeira derivada dos espectros de absorvância em 1404 nm em função das cargas iniciais das amostras de sílica C18 recoberta com glicerol.

O valor de carga inicial obtido pela intersecção das retas da Figura 28 é de 44,3 %, o que corresponde a um valor calculado de volume de poro de 0,92 mL g<sup>-1</sup>

sílica. Pelo método BJH, o volume de poro desta sílica é de  $0,72 \text{ mL g}^{-1}$ , o que mostra que mesmo não sendo tão exato quanto o resultado obtido no estudo com a resina XAD7, o valor obtido para sílica C18 pelo método NIR é próximo do resultado fornecido pelo método de referência.

A aplicação da espectroscopia NIR para a determinação de volume de poro de materiais porosos mostrou ser muito promissora, apresentando resultados muito próximos dos obtidos pelo método de BJH. Porém, mais estudos devem ser realizados para que esta técnica seja aplicada para outros materiais diferentes de sílicas.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta um método simples e rápido de determinação de volume de poro de materiais utilizando espectroscopia na região do infravermelho próximo.

Diferentemente do método padrão utilizado para este tipo de análise, que faz uso da dessorção e adsorção de nitrogênio ou da intrusão de mercúrio, a técnica proposta neste projeto utiliza medidas de reflectância difusa das amostras do material poroso recoberto com diferentes tipos de compostos, sendo rápido e não destrutivo.

O estudo de sílicas utilizadas na construção de colunas cromatográficas para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência apresentou bons resultados, obtendo-se, em geral, desvios menores que 10 % em relação aos valores obtidos pelo método de BJH.

Dentre os materiais de recobrimento testados, os mais indicados para realizar a determinação de volume de poro de sílicas são os polímeros PMOS e PDMS. Os resultados mostraram desempenho superior com os polímeros frente às outras substâncias estudadas.

A resina não iônica Amberlite XAD7 também foi utilizada neste trabalho, apresentando bons resultados de determinação de volume de poro quando recoberta com nujol. As amostras contendo PMOS e hexadecano apresentaram um comportamento diferenciado, porém os valores obtidos experimentalmente apresentaram desvios menores que 15 % em relação ao valor fornecido pelo fabricante.

A aplicação desta técnica na determinação do volume de poro de sílicas modificadas com C18 necessita de mais estudos, porém análises exploratórias foram realizadas, obtendo-se resultados promissores.

Em geral, conclui-se que amostras contendo materiais porosos de superfície polar, como as sílicas, apresentaram bons resultados quando preenchidos tanto com substâncias polares (álcoois e graxas), como apolares (polialquilsiloxanos, nujol e hidrocarbonetos de cadeia longa e de cadeia ramificada). Porém, materiais de superfície apolar, como a resina XAD7, apresentaram bons resultados quando preenchidos com substâncias apolares, sendo obtidos resultados insatisfatórios para substâncias polares.

Os desvios nos resultados apresentados pelo método proposto são, na maioria dos casos estudados, menores que os obtidos pelo método BJH, que variam de 5 a 10 %, apresentando mais uma vantagem frente ao método de referência.

Novos estudos devem ser efetuados com o objetivo de se elaborar um protocolo de análise para a determinação de volume de poros de diferentes materiais, proporcionando um método alternativo, mais simples e mais rápido que o usualmente empregado.

## CAPÍTULO 6

### REFERÊNCIAS

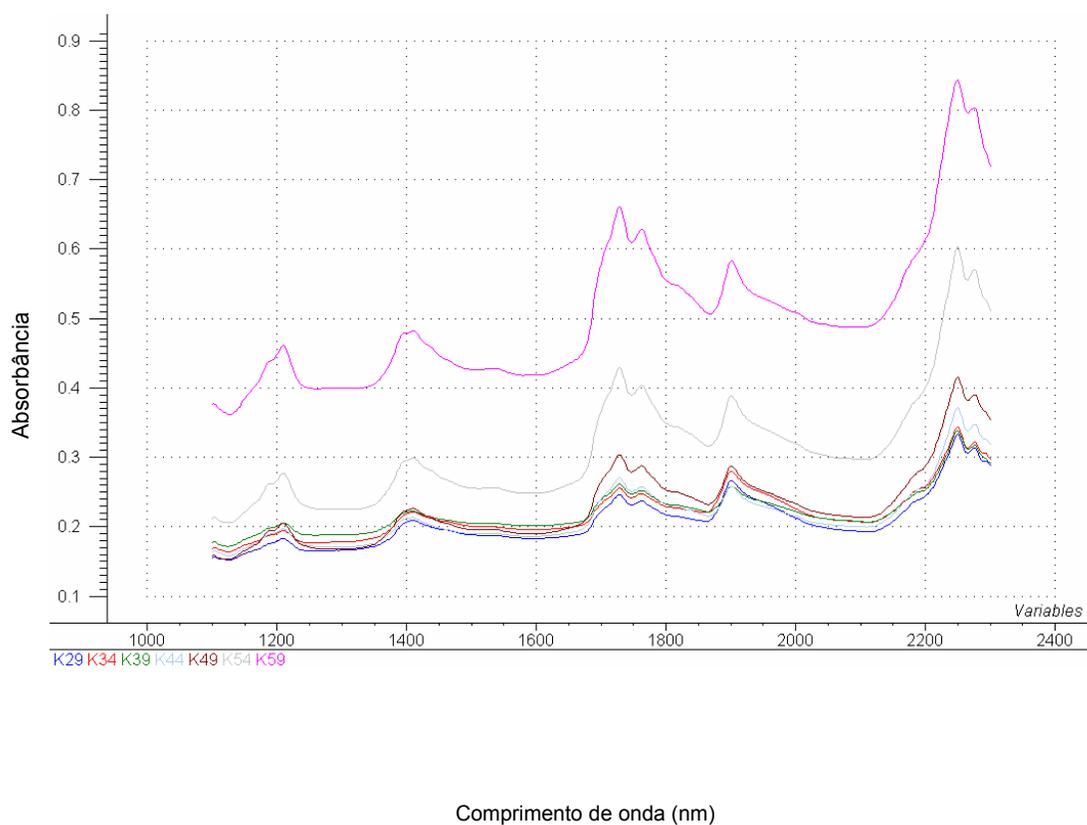
1. Workman, J. J. JR., *Appl. Spectrosc.*, 31-3 (1996) 251-320.
2. Bokobza, L., *J. NIR Spectrosc.*, 6 (1998) 3-17.
3. McClure, W. F., *Anal Chem.*, 66 (1994) 43A-53A.
4. Wetzal, D. L., *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1165A-1176A.
5. Skoog, D. A., Holler F. J., Nielman T. A., *Análise Instrumental*, 5ª edição, Porto Alegre, editora Bookman, 2002, p 342-382.
6. Burns D. R., Ciurczak E. W., *Handbook of Near-Infrared Analysis*, Marcel Dekker editor, New York, 1992.
7. Sharaf, M. A., Illman, D.L., Kowalski, B.R., *Chemometrics*, New York: Wiley, 1986, p.332.
8. Micklander, E.; Kjeldahl, K.; Egebo, M.; Norgaard, L.; *Near Infrared Spectroscopy*, 14 (6), 2006, 395-402.
9. Vilmin, F; Dussap, C; Coste, N; *Appl Spectrosc.*, 60 (6), 2006, 619-630.
10. Malley, D.F.; Hunter, K.N.; Webster, G.R.B.; *Journal of Soil Contamination*, 8(40), 1999, 481-489.
11. Olinger, J. M., Griffiths, P.R., *Anal. Chem.* 60 (1988) 2427-2435.
12. Molz, R. F., Konzen, P. H. A., Furtado, J. C., Ferrão, M. F., Carvalho, C. W., Crossetti, G. L., *Proceedings of the VI Brazilian Conference on Neural Networks*, São Paulo, 2003, p.121-126.
13. Perry, C. C., Li, X., *J. Chem. Soc. Paraday Trans.*, 87 (1991) 3857-3862.
14. Yamauchi, H., Kondo, S., *Colloid Polym. Sci.*, 266 (1988) 855-861.
15. Anderson, J. H., Wickersheim, K. A., *Surface Science*, 2 (1964) 252-260.
16. Ovechko, V., Dmytruk, A., Mygashko, V., Molenko, S., *Vib. Spectr.*, 22 (2000) 87-93.
17. Huck, C.W., Ohmacht, R., Szabo, Z., Bonn, G. K., *J. Near Infrared Spectrosc.*, 14 (2006), 51-57.

18. Webb, P. A., Orr, C., *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, 1997.
19. Iler, R. K., *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
20. Bottoli, C.B.G. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 2002.
21. Vansant, E. F., van der Voort, P., Vranken, K. C., *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
22. Vigna, C.R.M. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 2004.
23. Amgarten, D.R., Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 2006.
24. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P., *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
25. Gregg, S. J., Sing, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
26. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, London, 1999.
27. Sing, K., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 187-188 (2001) 3-9.
28. Guan-Sajonz, H., Guiochon, G., Davis, E., Gulakowski, K., Smith, D. W., *J. Chromatogr. A*, 773 (1997) 33-51.
29. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B., *Catalysis Today*, 41 (1998) 207-219.
30. Collins, K.E., de Camargo, V.R.; Diniras, A.B.; Collins, C.H.; *Microporous And Mesoporous Materials*, 89 (1-3), 2006, 246-250.
31. Collins, K.E., Granja, M.L.M.M., Pereira Filho, R.G., Anazawa, T.A., Jardim, I.C.S.F., *Chromatographia*, 45 (1997), 99-103.
32. Tonhi, E., Bachmann, S., Albert, K., Jardim, I.C.S.F., Collins, K.E., Collins, C.H., *J. Chromatogr. A*, 948 (2002) 97-107.
33. Silva, M.C.H., Jardim, I.C.S.F., *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 21(16), 1998, 2447-2458.

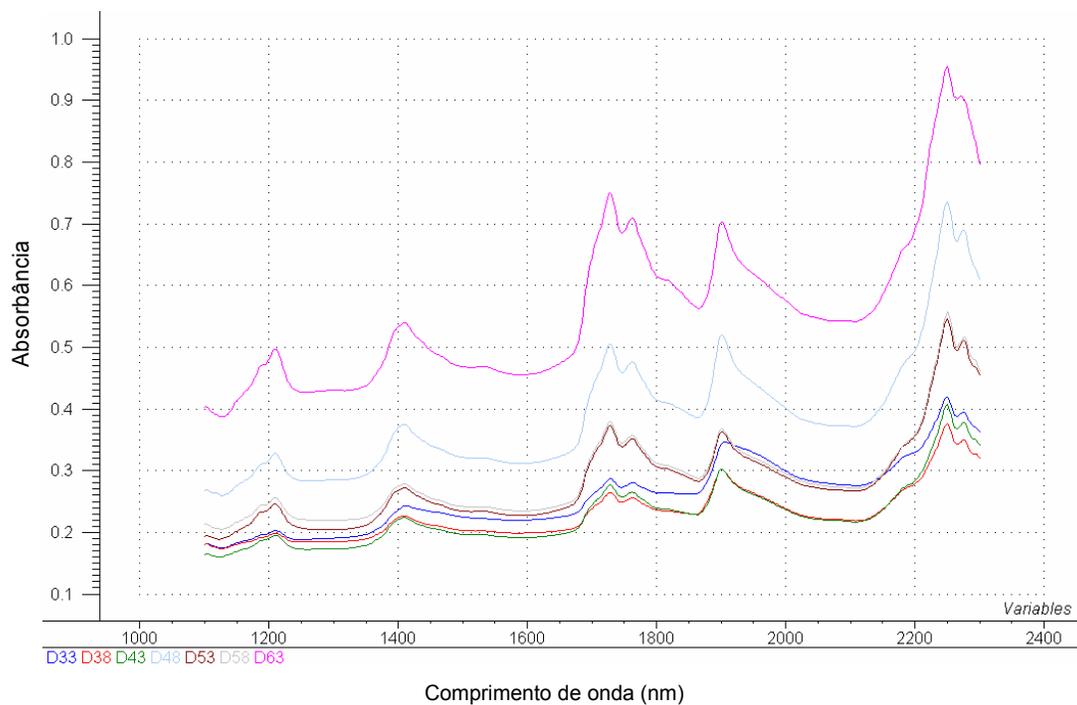
34. Anazawa, T.A., Jardim, I.C.S.F., *J. Liq. Chromatogr.*, 17 (6), 1994, 1265-1279.
35. Collins, C.H., Braga, G.L., Bonato, P.S., *Fundamentos de Cromatografia*, Editora da Unicamp, Campinas, 2006.

## CAPÍTULO 7

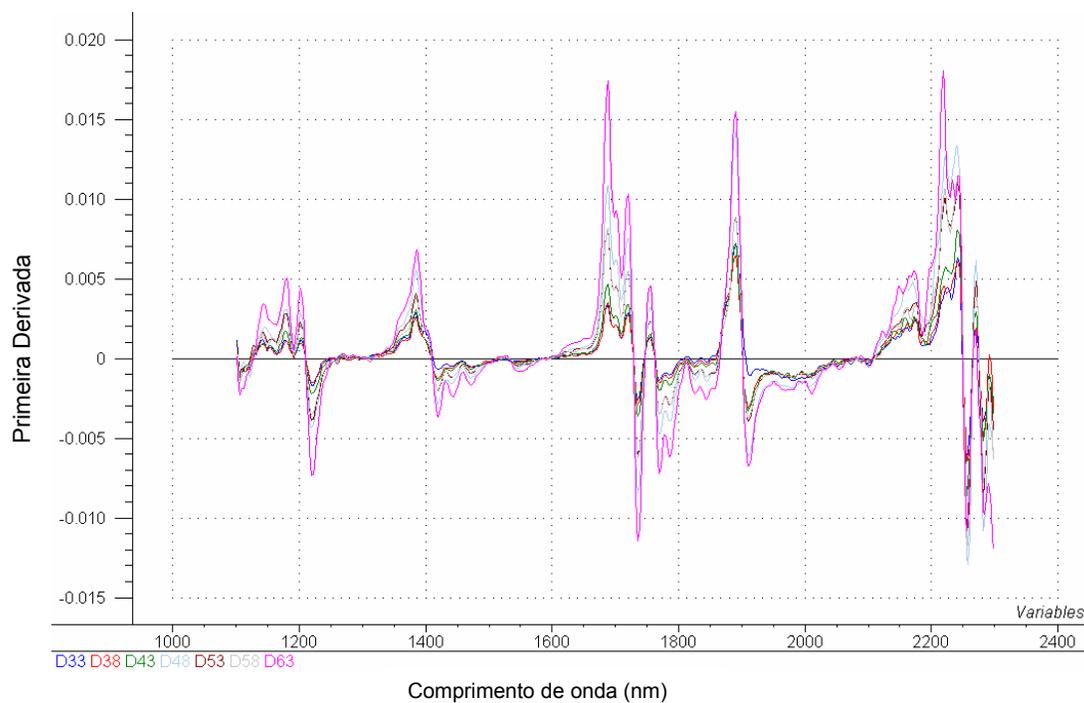
### ANEXOS



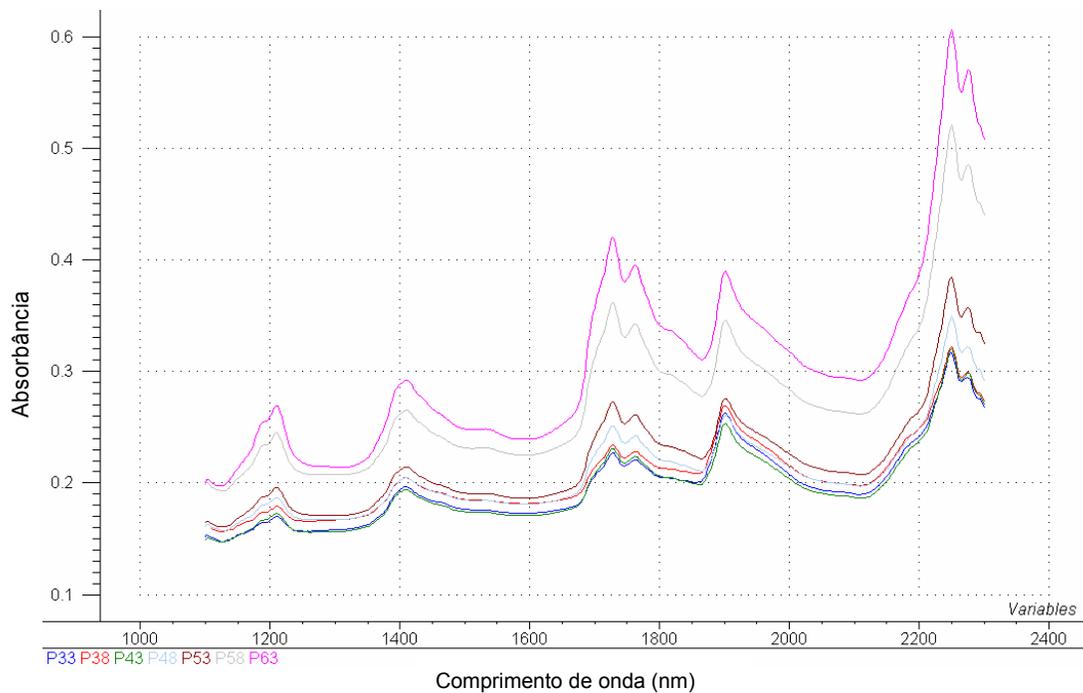
**Figura A1.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com PMOS.



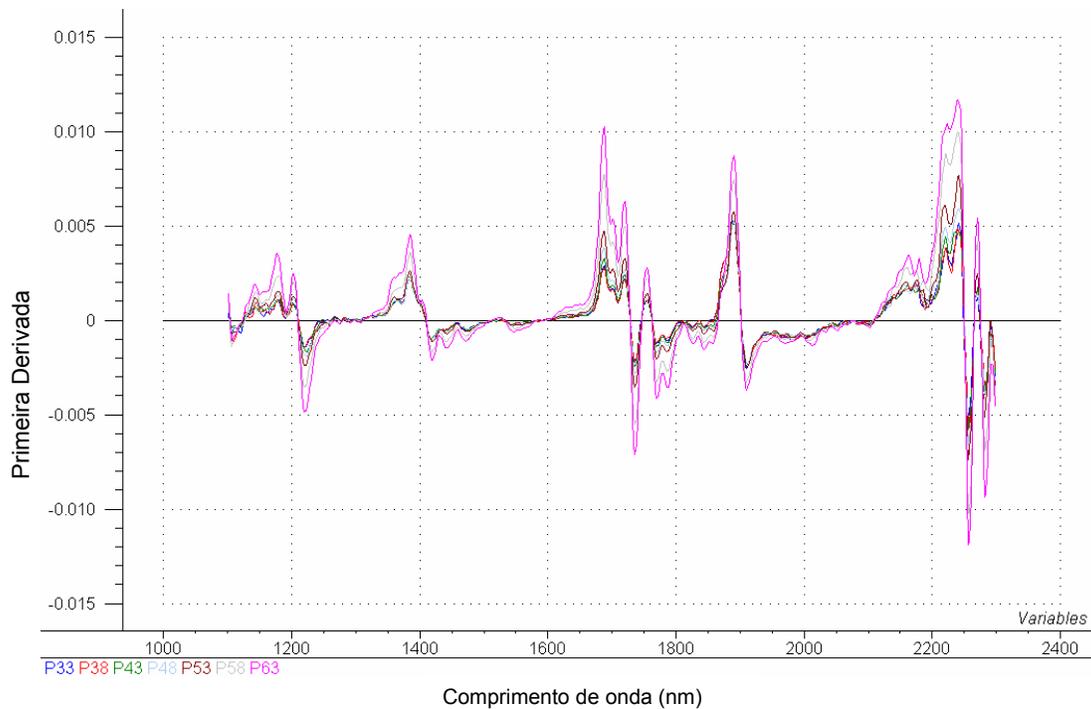
**Figura A2.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Davisil preenchida com PMOS.



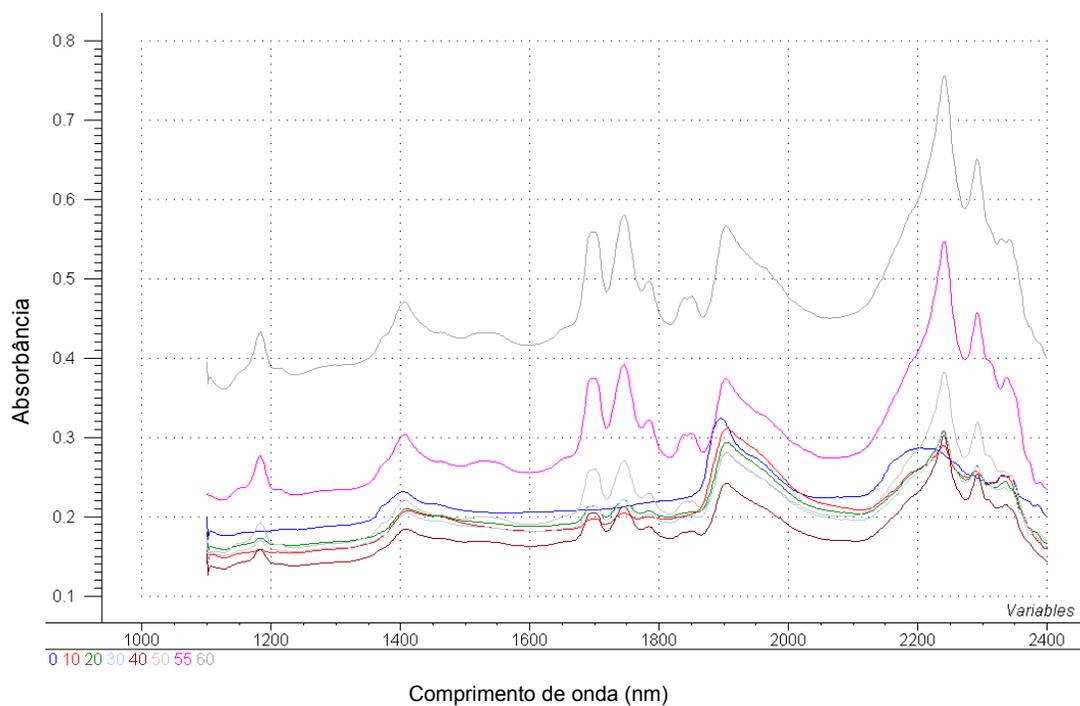
**Figura A3.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Davisil preenchida com PMOS.



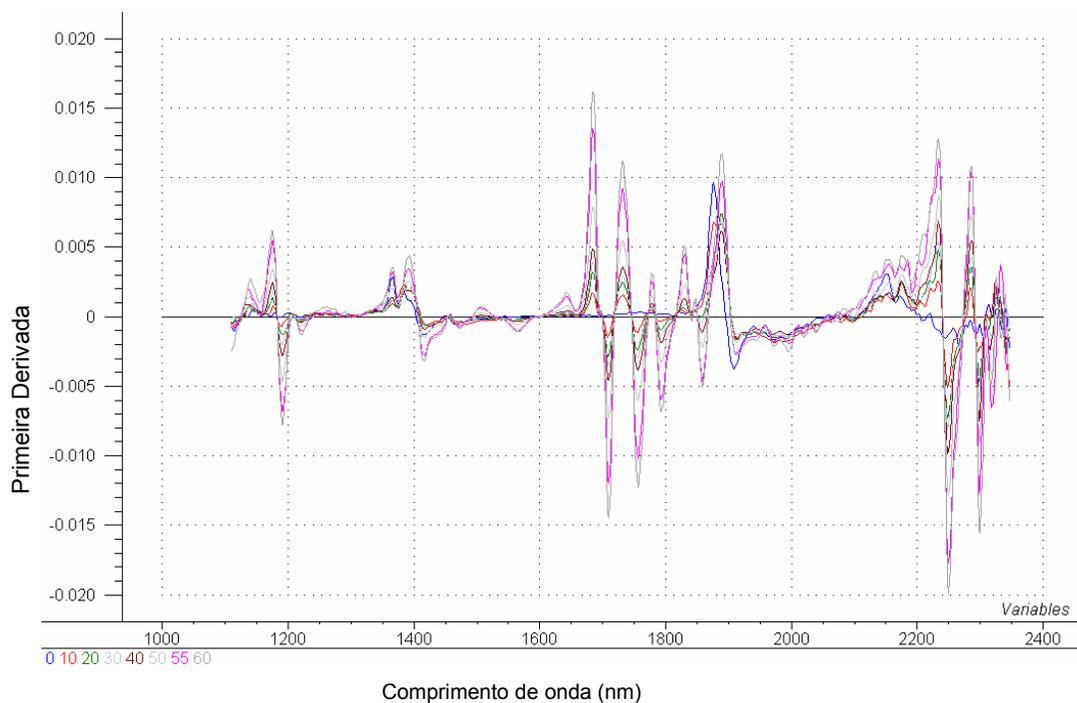
**Figura A4.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Polygosil preenchida com PMOS.



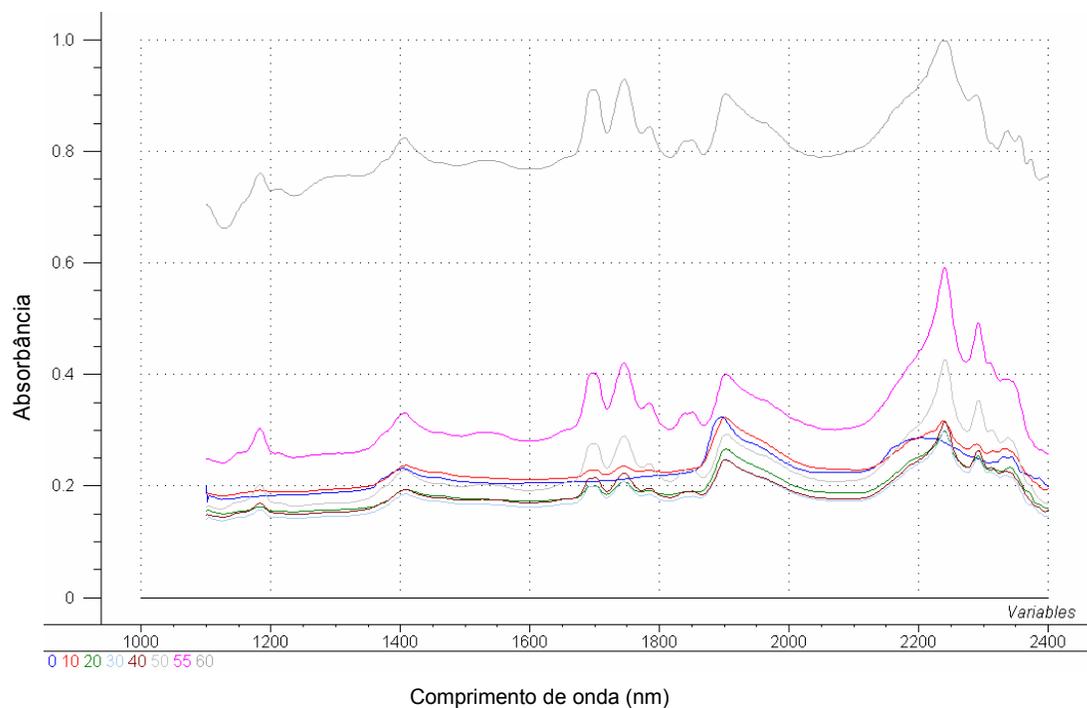
**Figura A5.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Polygosil preenchida com PMOS.



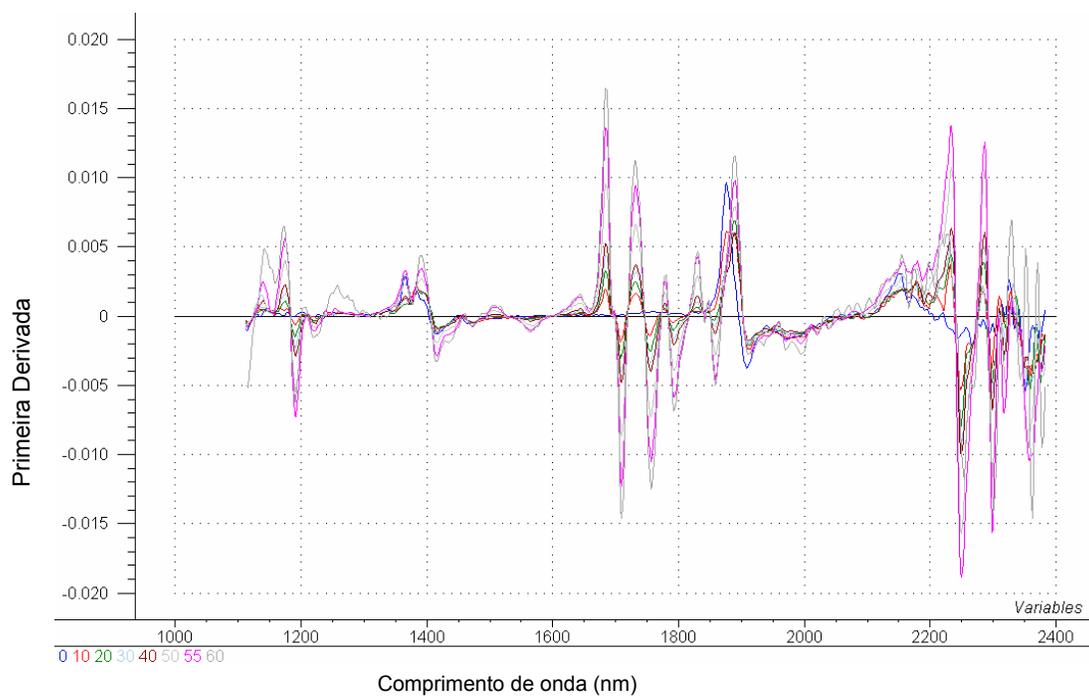
**Figura A6.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com PDMSa.



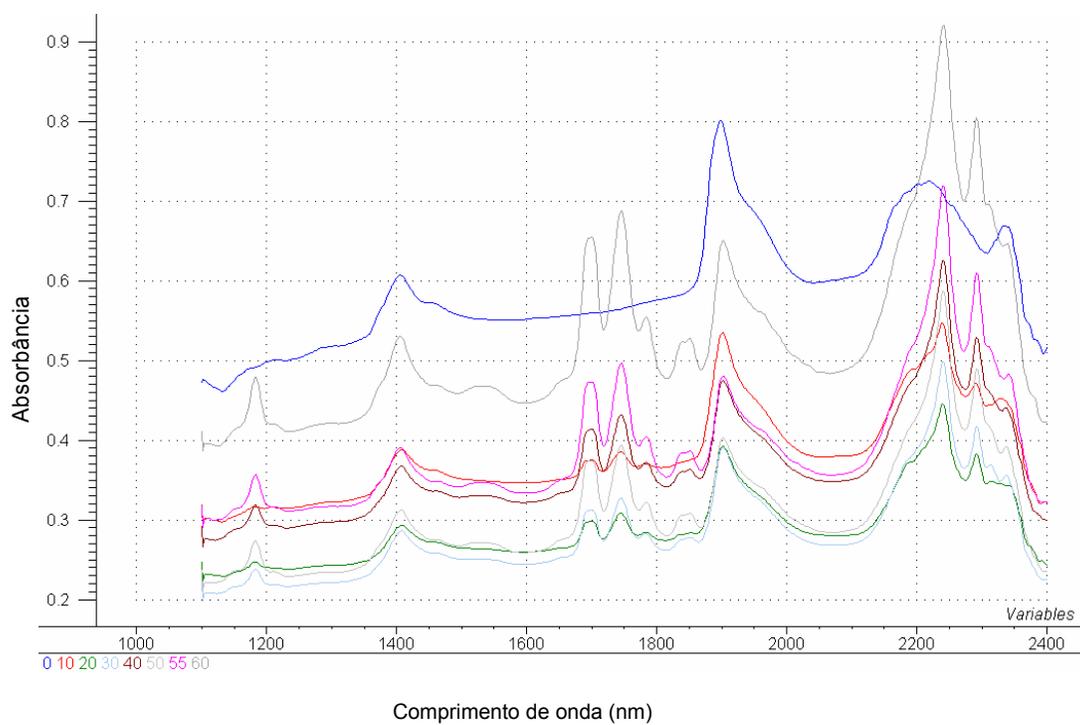
**Figura A7.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com PDMSa.



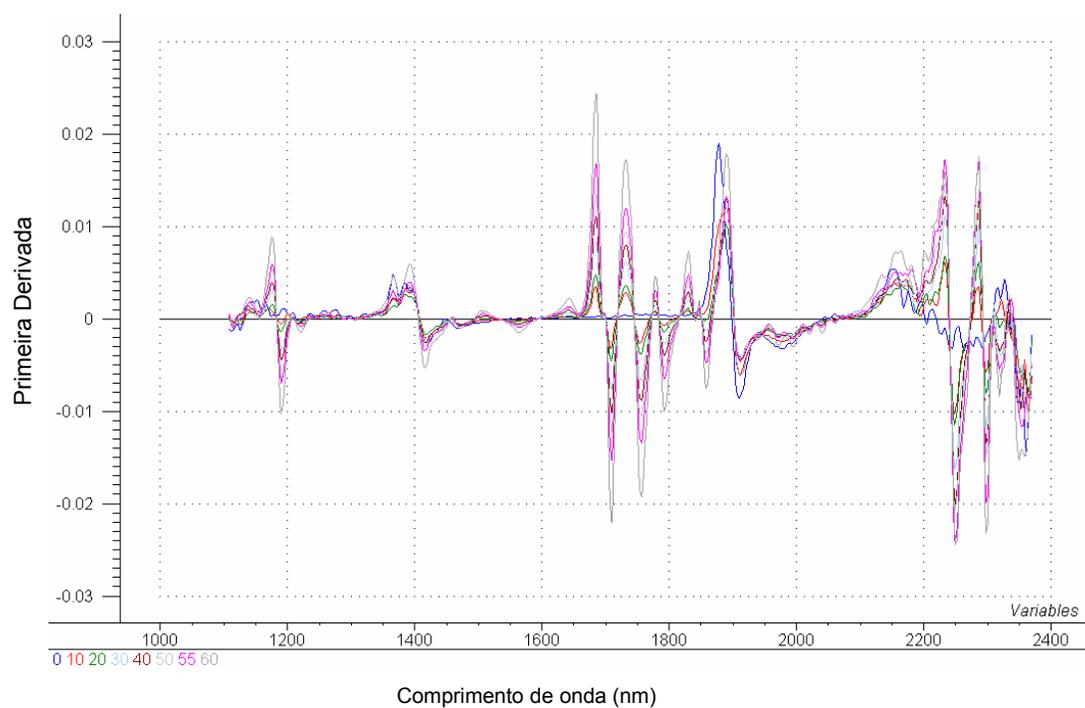
**Figura A8.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com PDMSb.



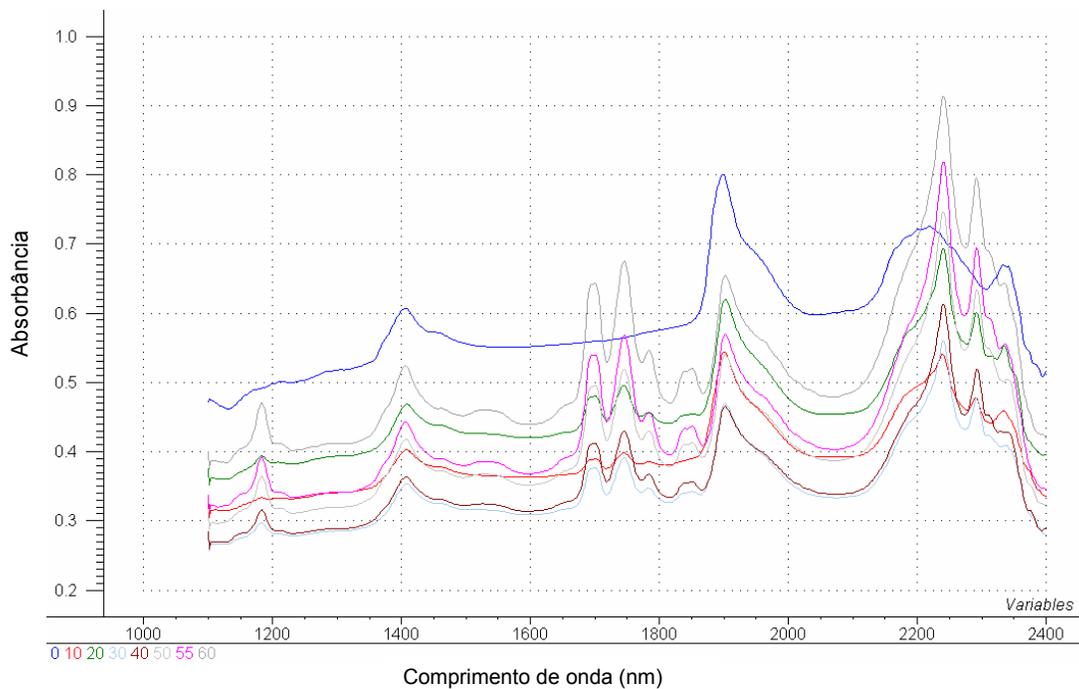
**Figura A9.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com PDMSb.



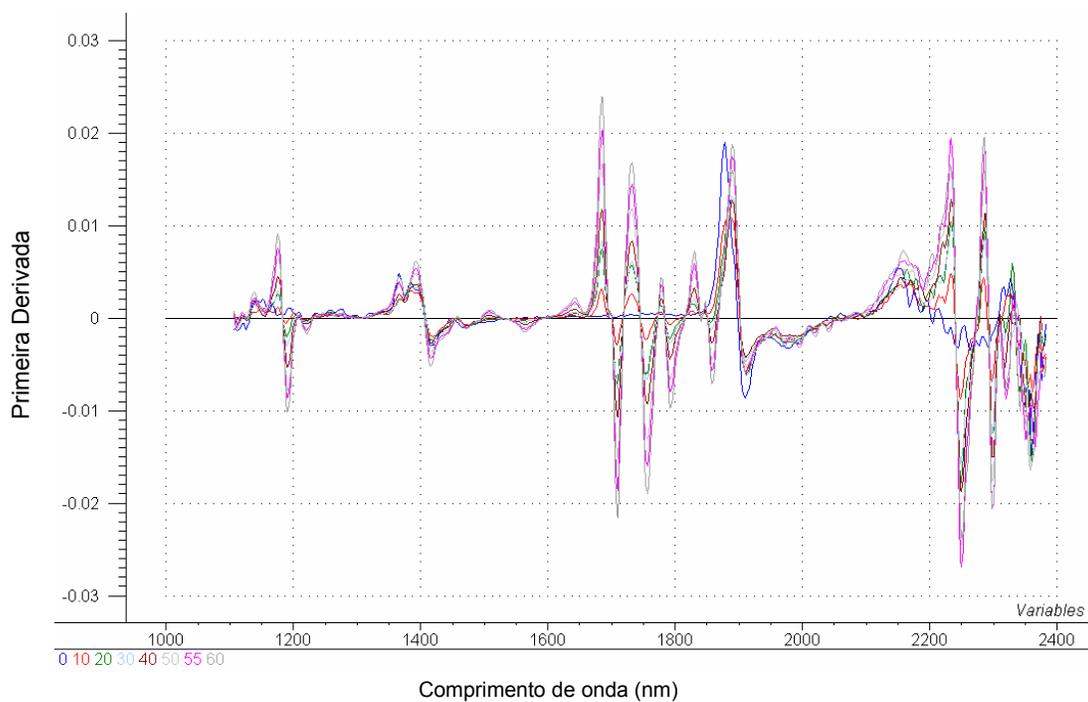
**Figura A10.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Davisil preenchida com PDMSa.



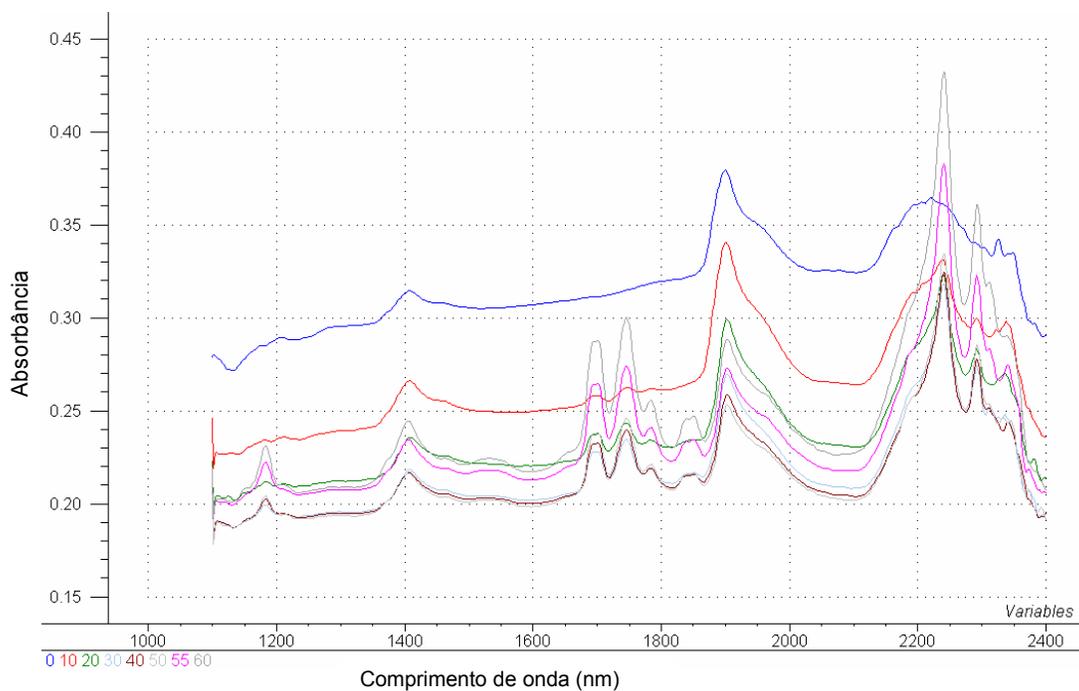
**Figura A11.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Davisil preenchida com PDMSa.



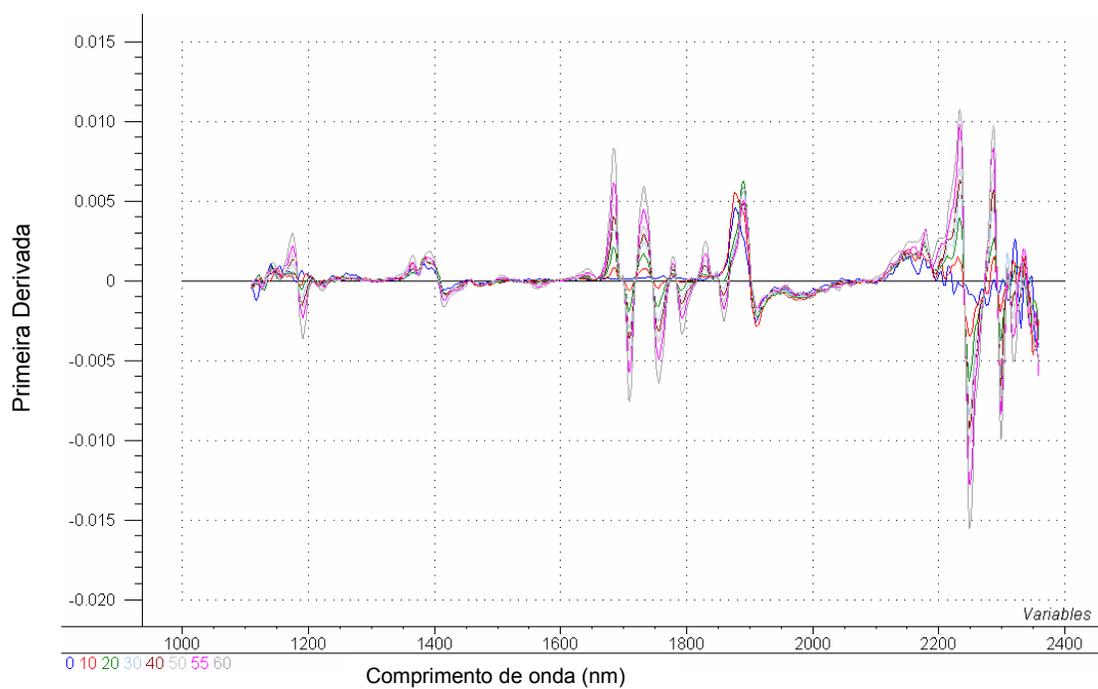
**figura A12.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Davisil preenchida com PDMSb.



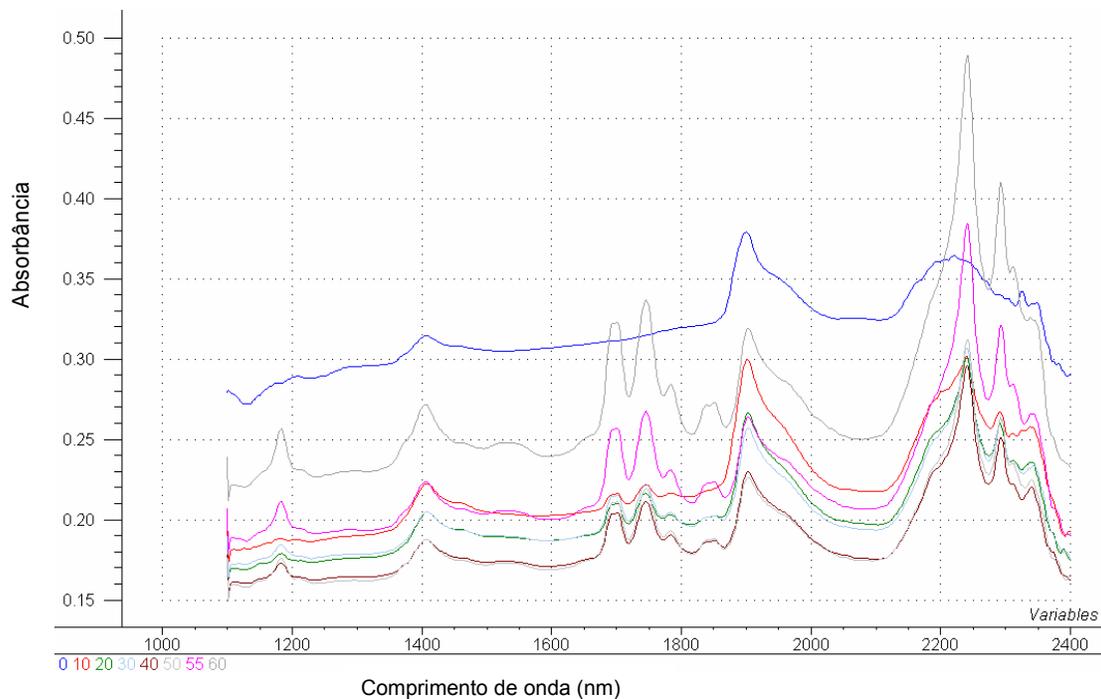
**Figura A13.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Davisil preenchida com PDMSb.



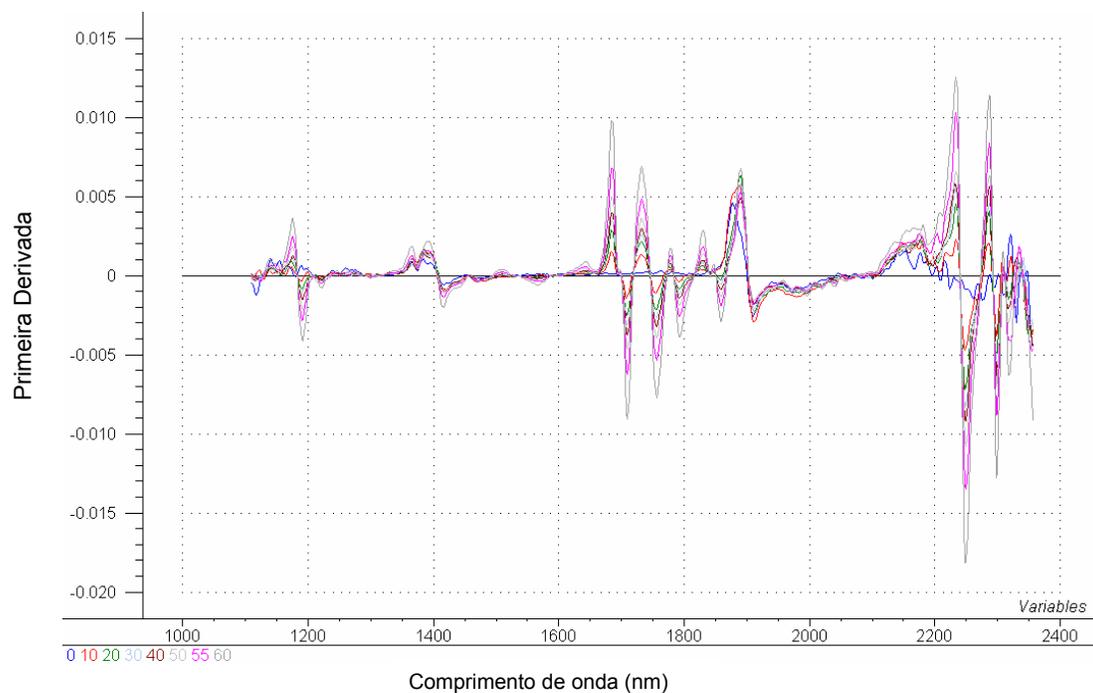
**Figura A14.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Polygosil preenchida com PDMSa.



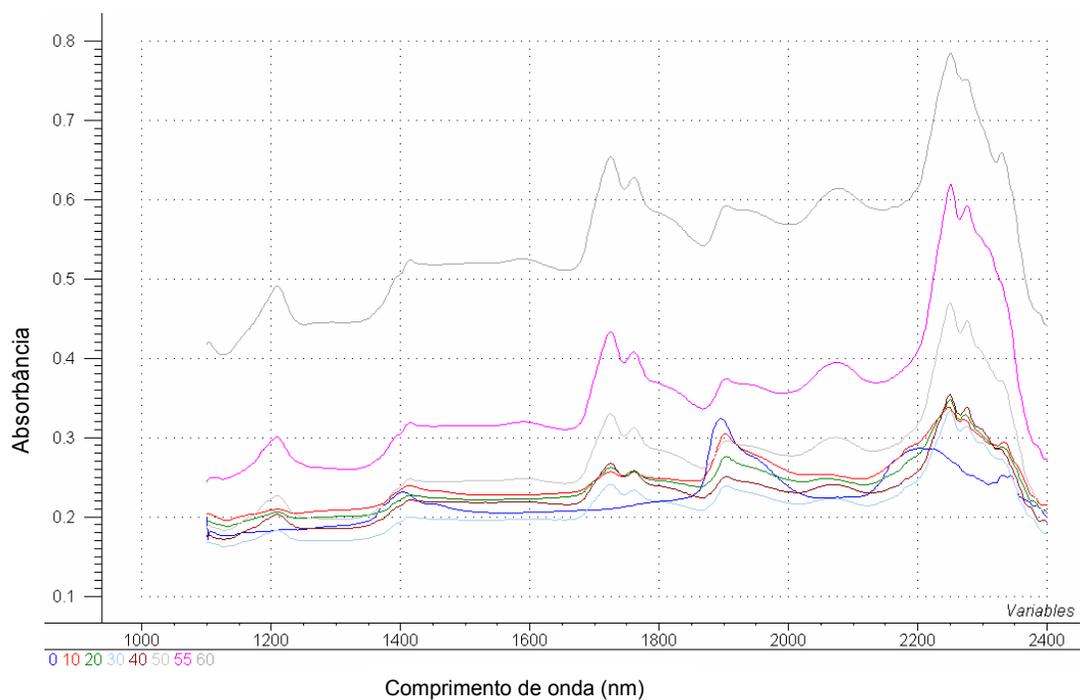
**Figura A15.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Polygosil preenchida com PDMSa.



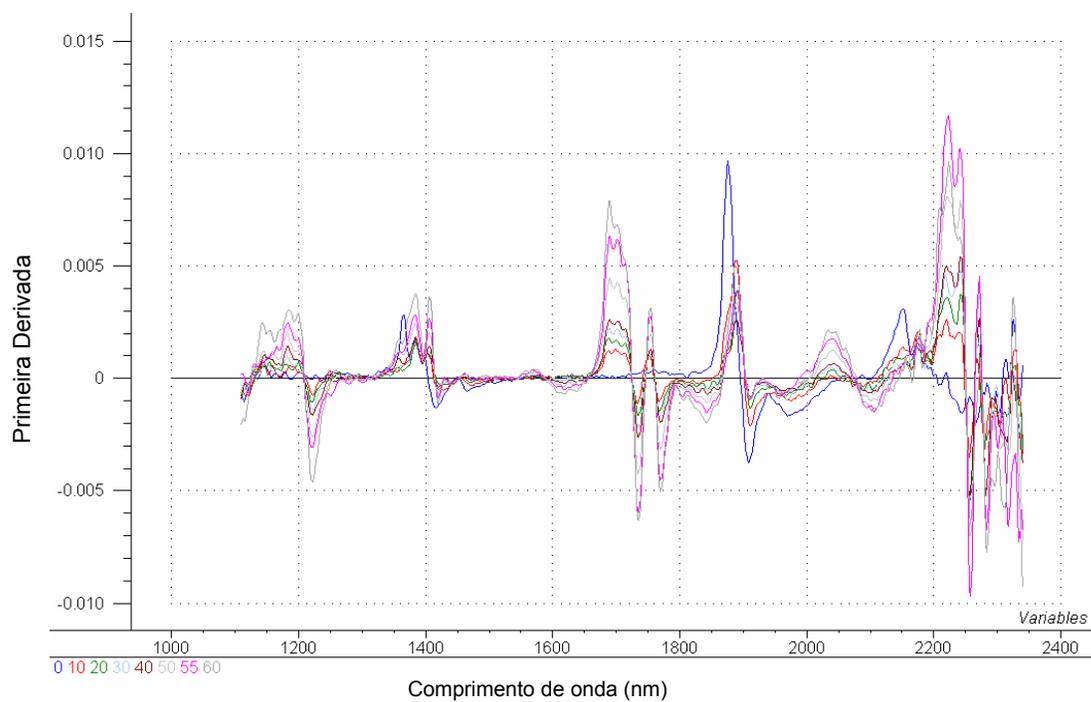
**Figura A16.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Polygosil preenchida com PDMSb.



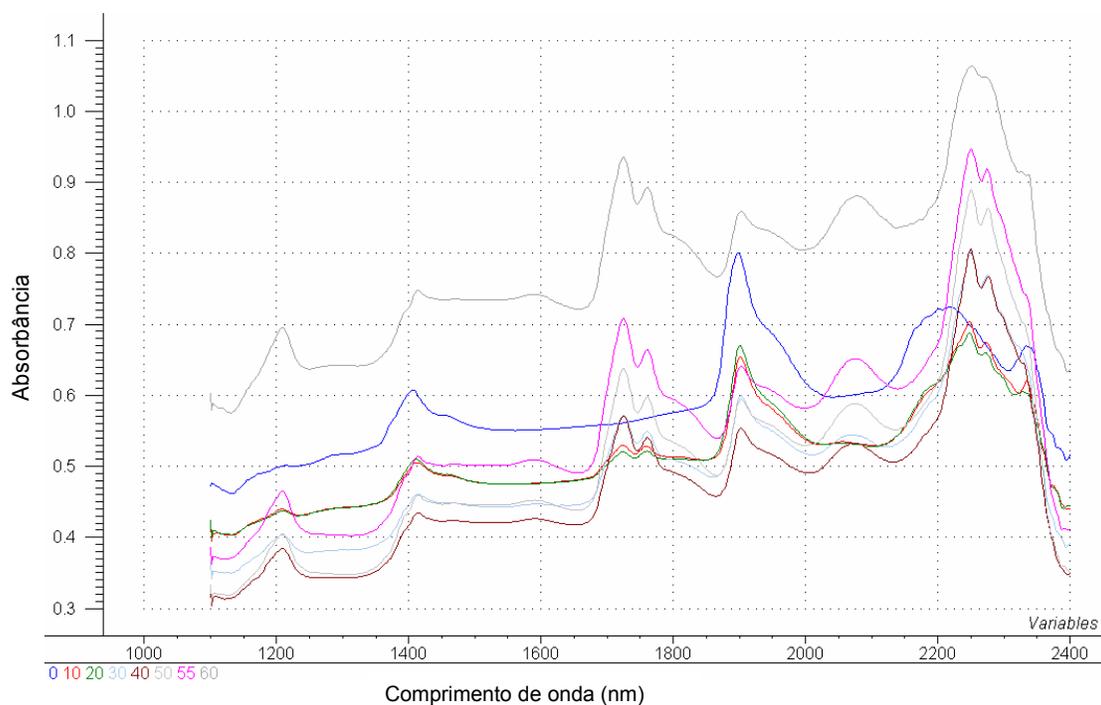
**Figura A17.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Polygosil preenchida com PDMSb.



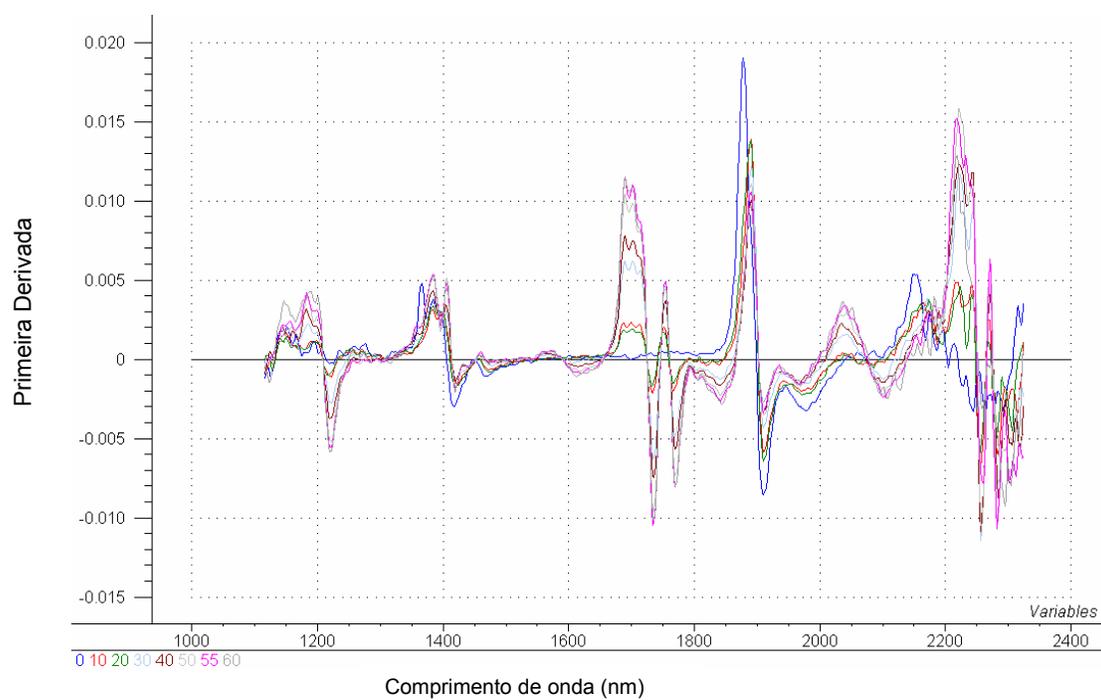
**Figura A18.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com 1-octanol.



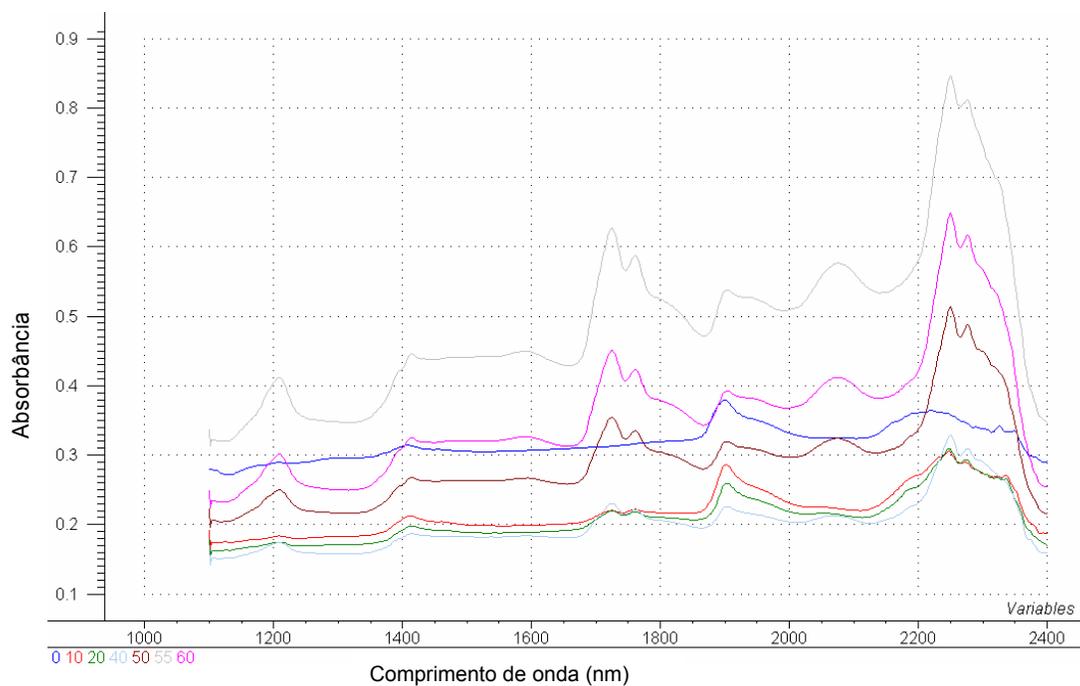
**Figura A19.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com 1-octanol.



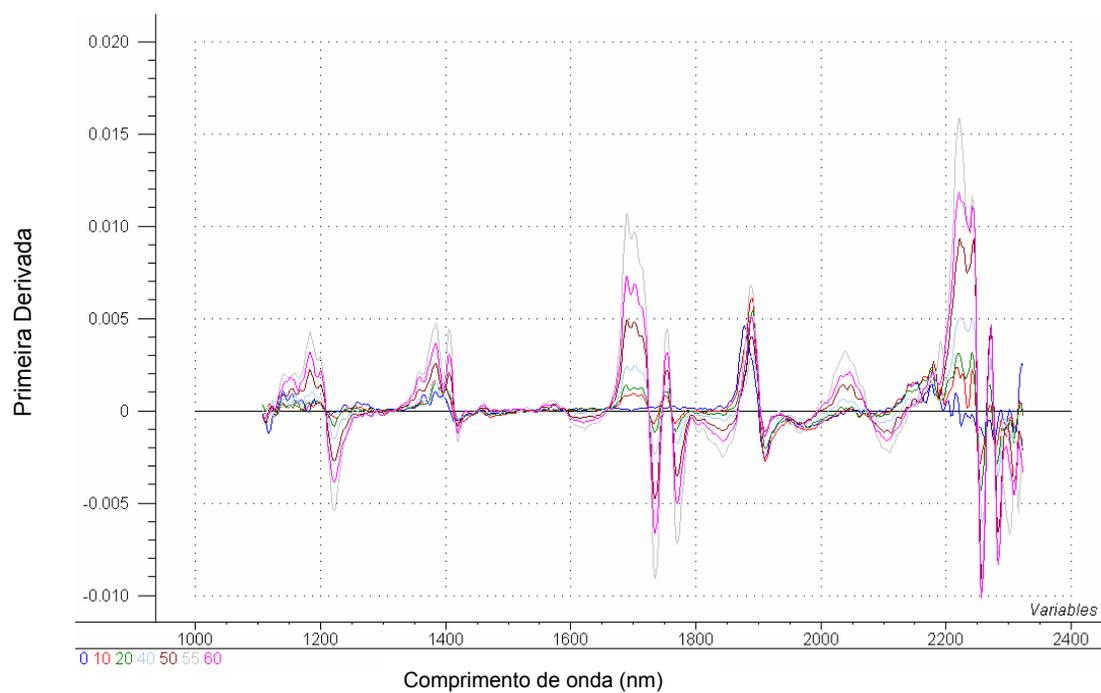
**Figura A20.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Davisil preenchida com 1-octanol.



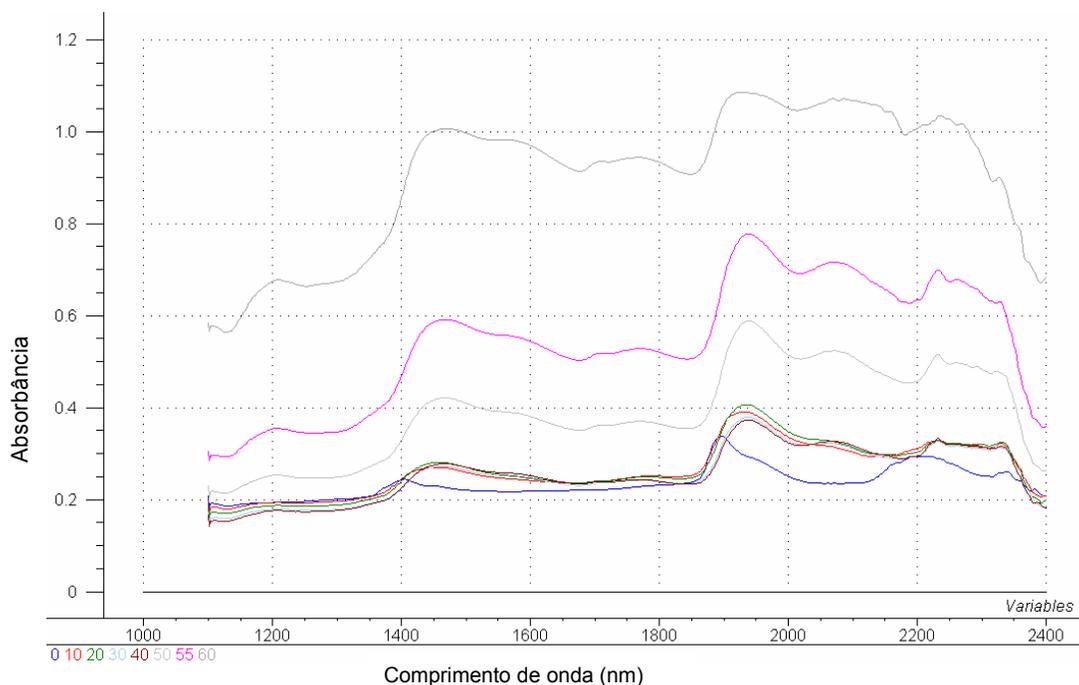
**Figura A21.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Davisil preenchida com 1-octanol.



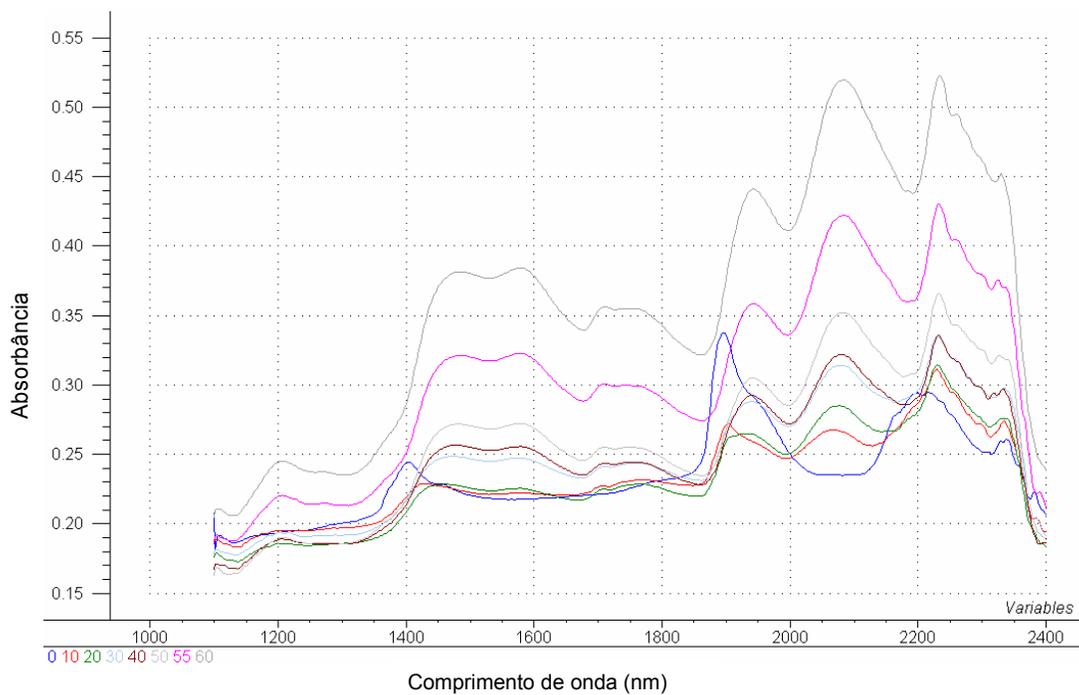
**Figura A22.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Polygosil preenchida com 1-octanol.



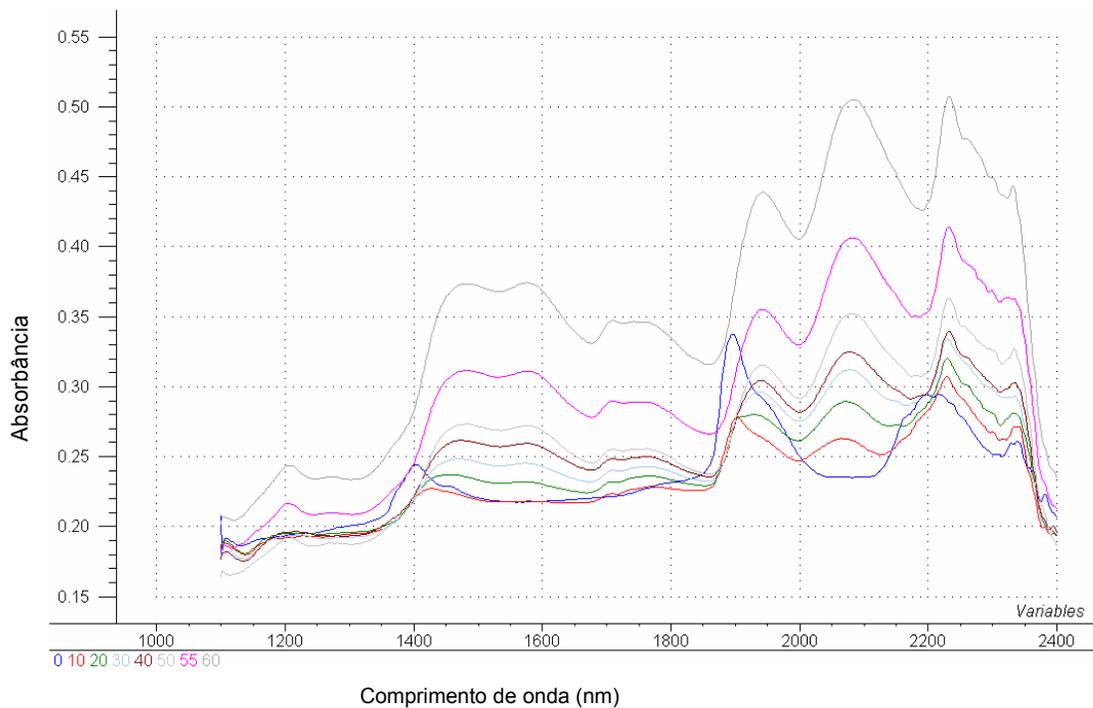
**Figura A23.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Polygosil preenchida com 1-octanol.



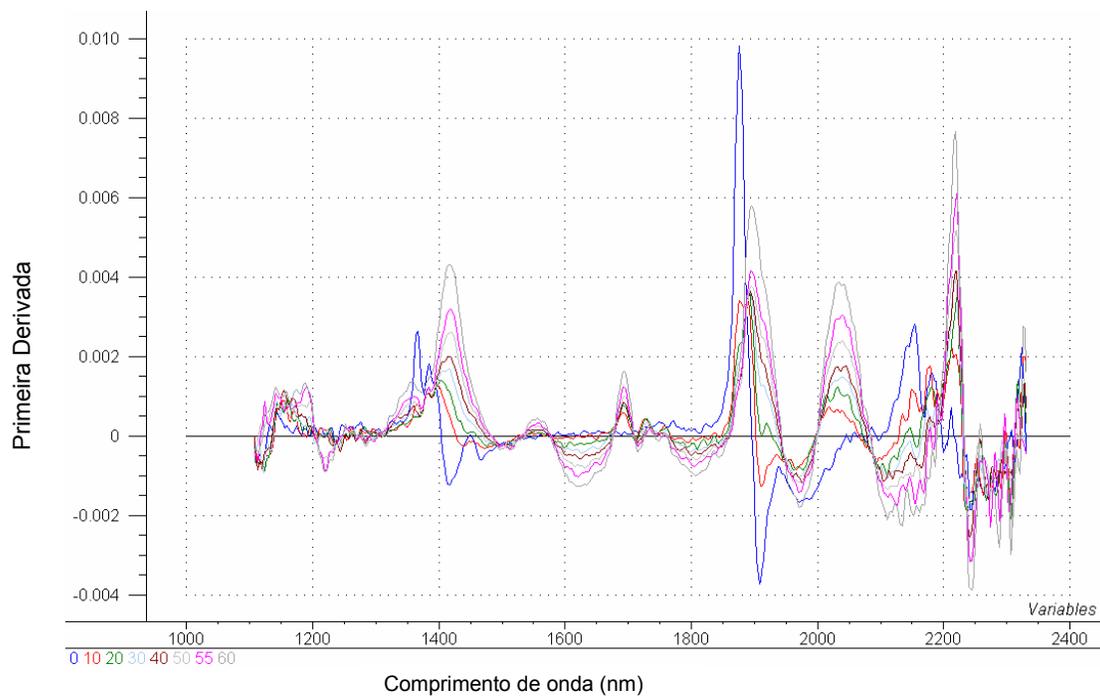
**Figura A24.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com glicerol, sem a aplicação de tratamento térmico.



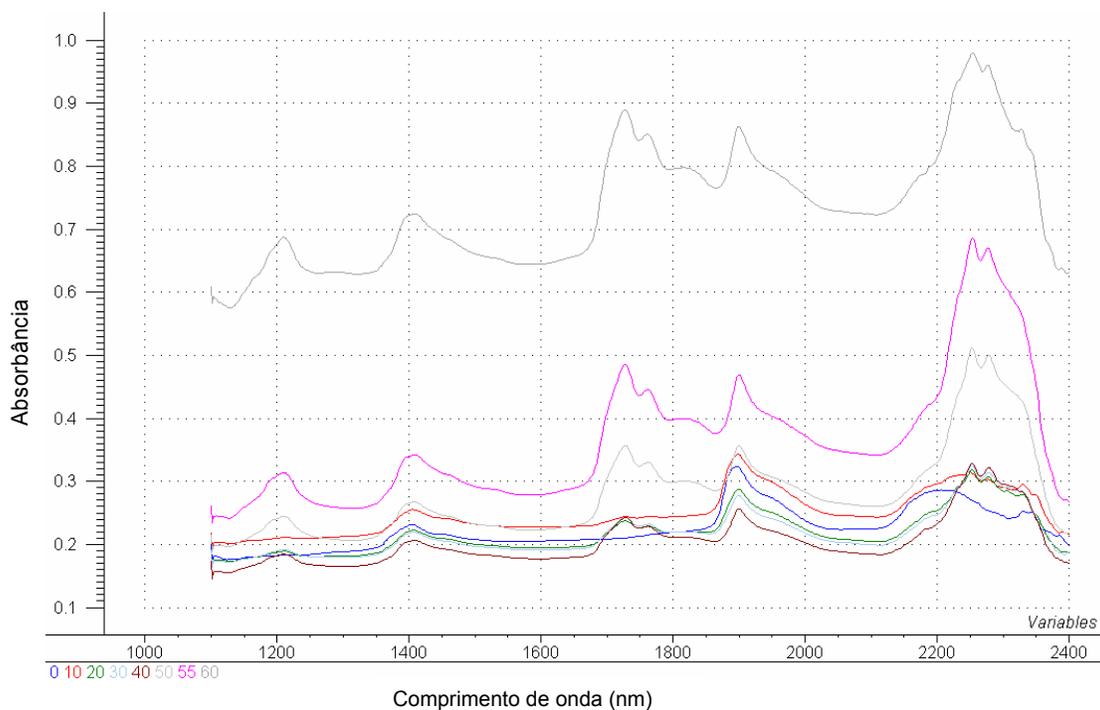
**Figura A25.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com glicerol, com a aplicação de 2 horas de tratamento térmico.



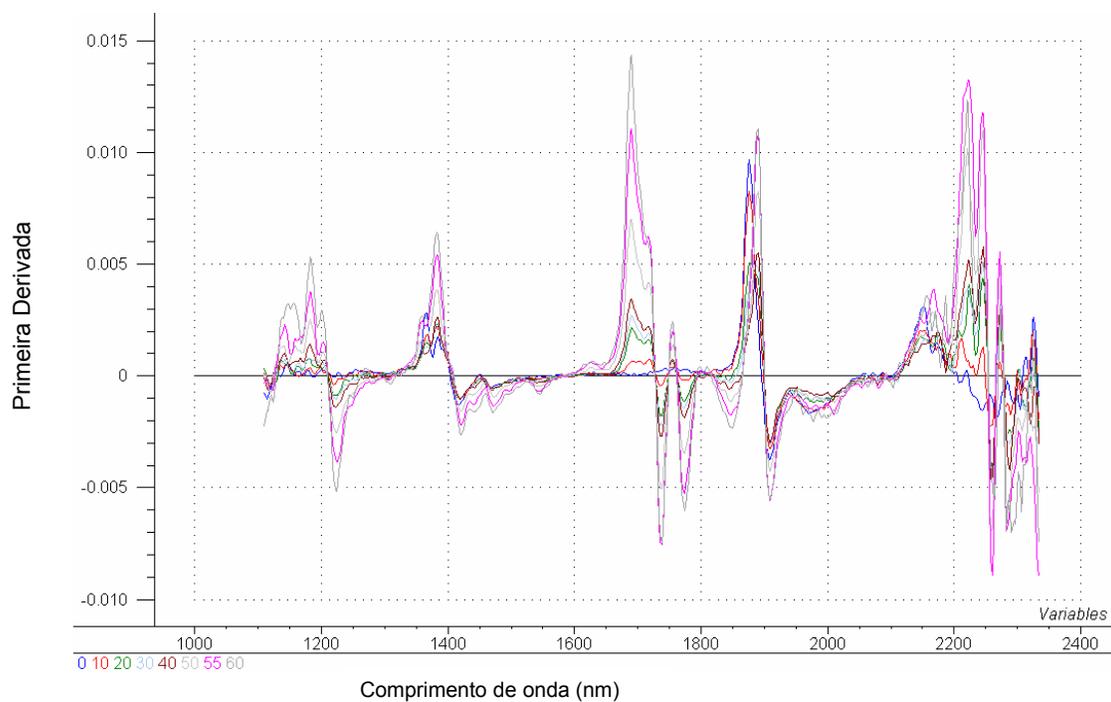
**Figura A26.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com glicerol, com a aplicação de 4 horas de tratamento térmico.



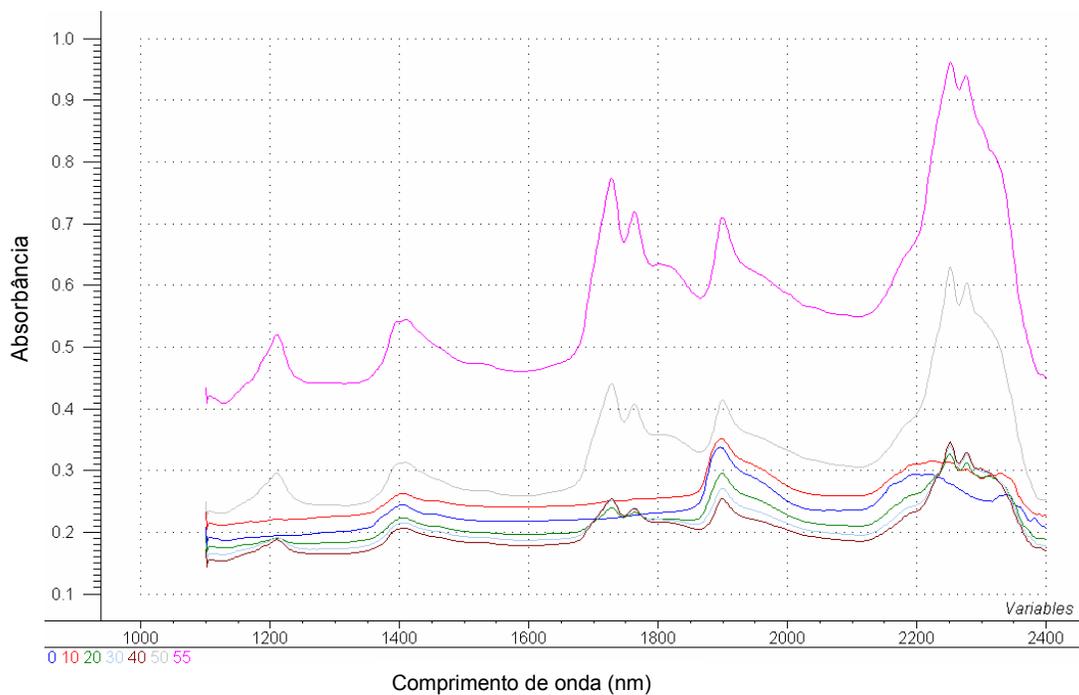
**Figura A27.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com glicerol, com a aplicação de 4 horas de tratamento térmico.



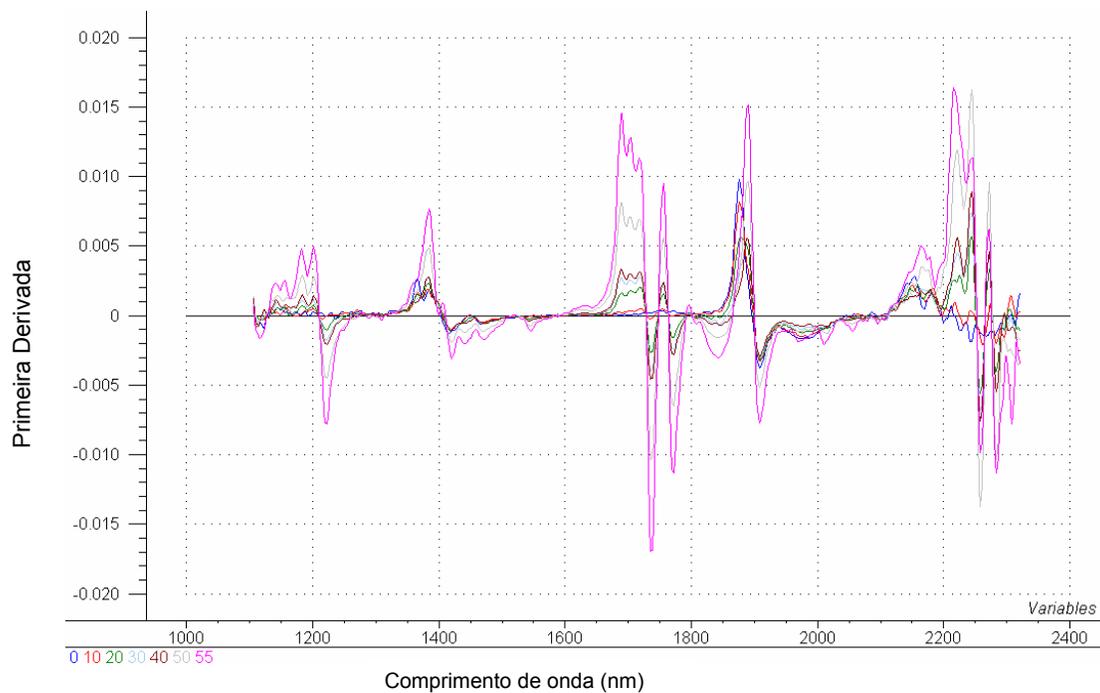
**Figura A28.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com nujol.



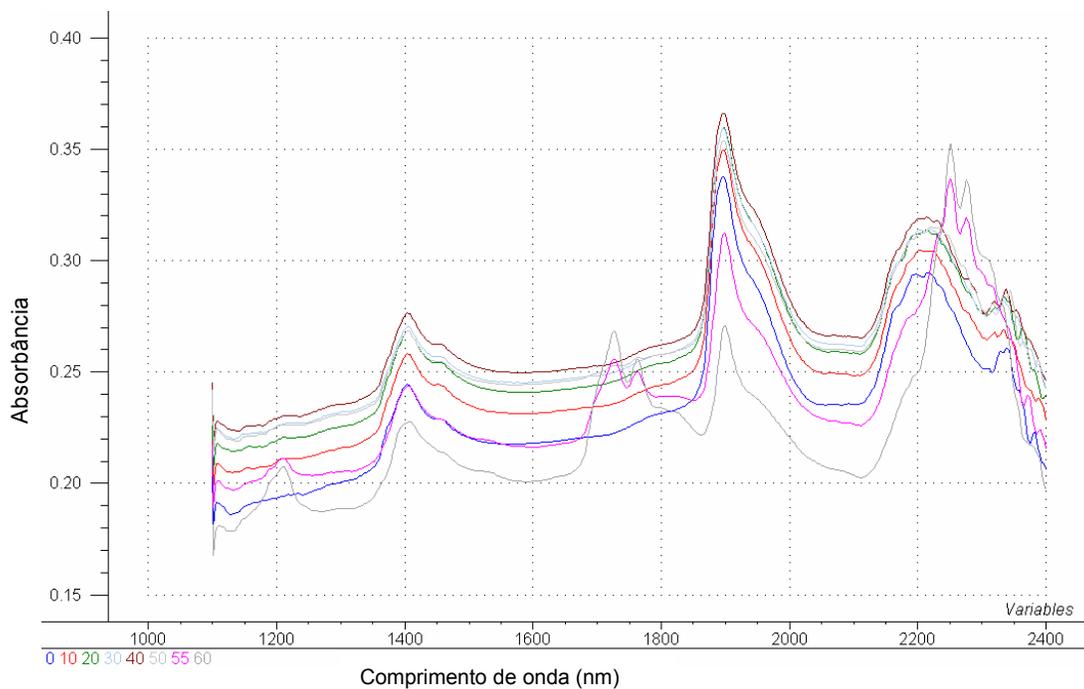
**Figura A29.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com nujol.



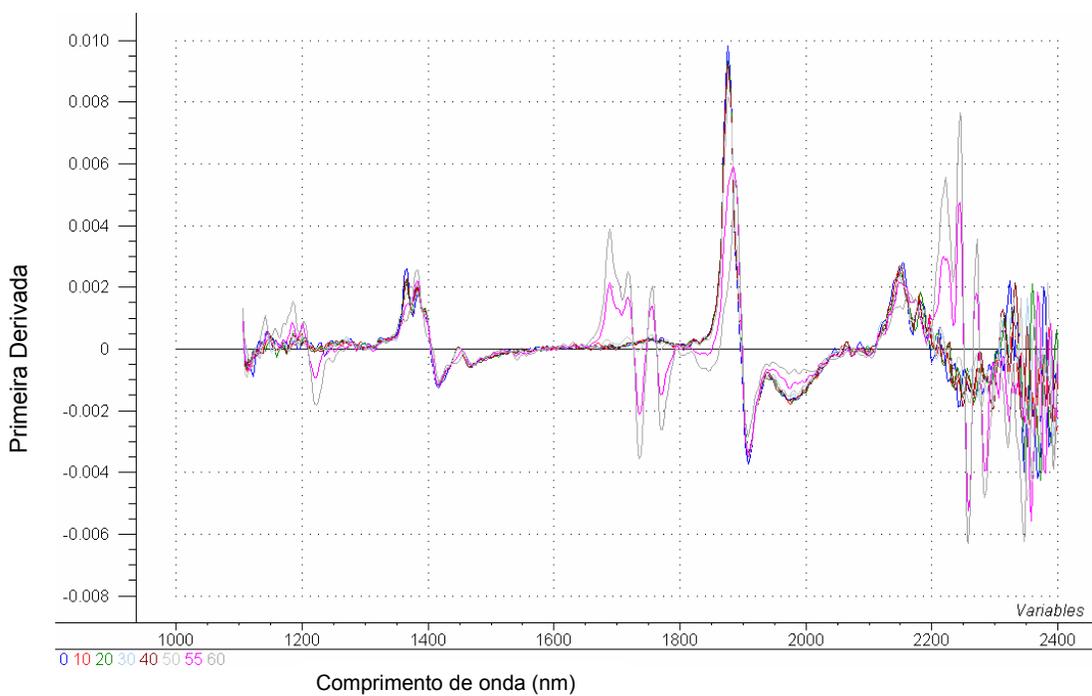
**Figura A30.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com hexadecano.



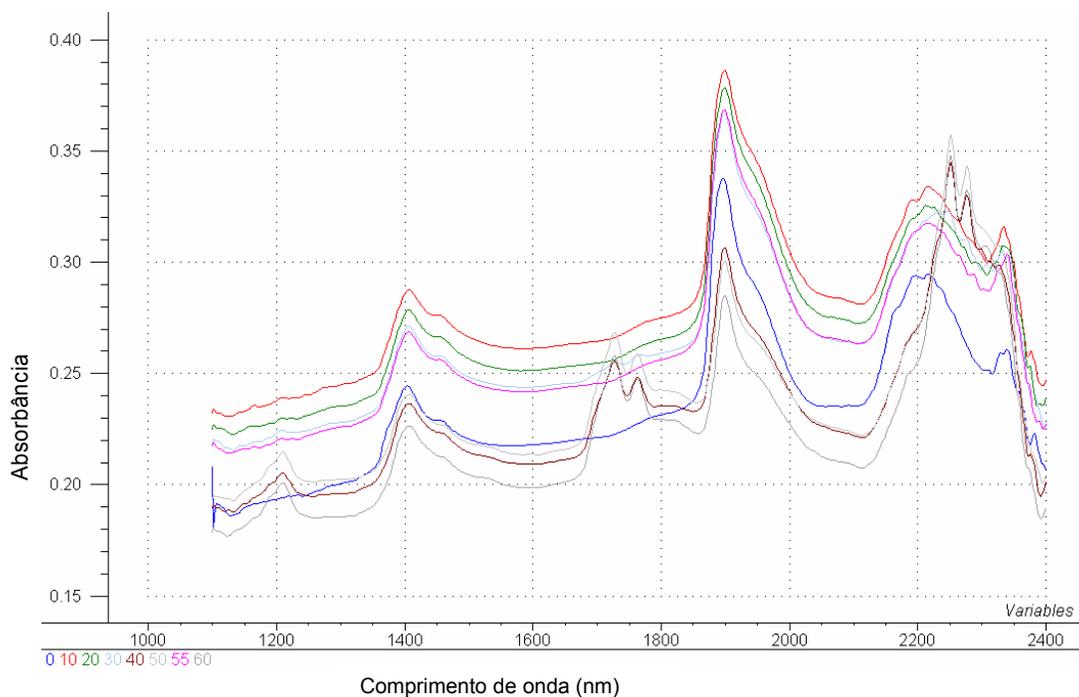
**Figura A31.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com hexadecano.



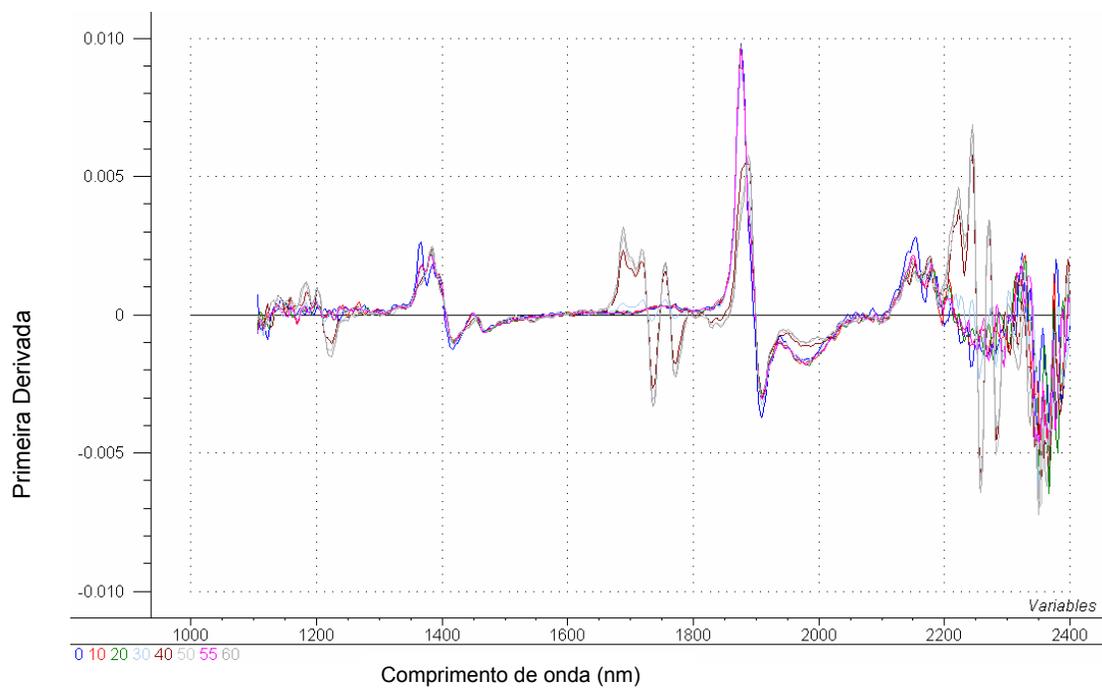
**Figura A32.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com decano.



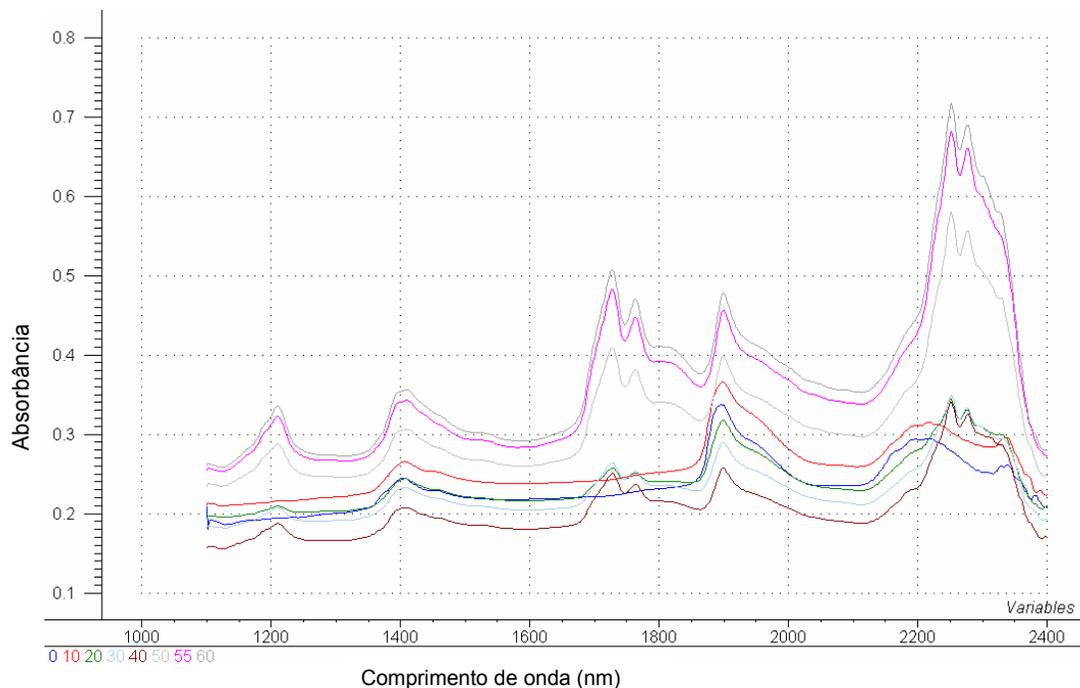
**Figura A33.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com decano.



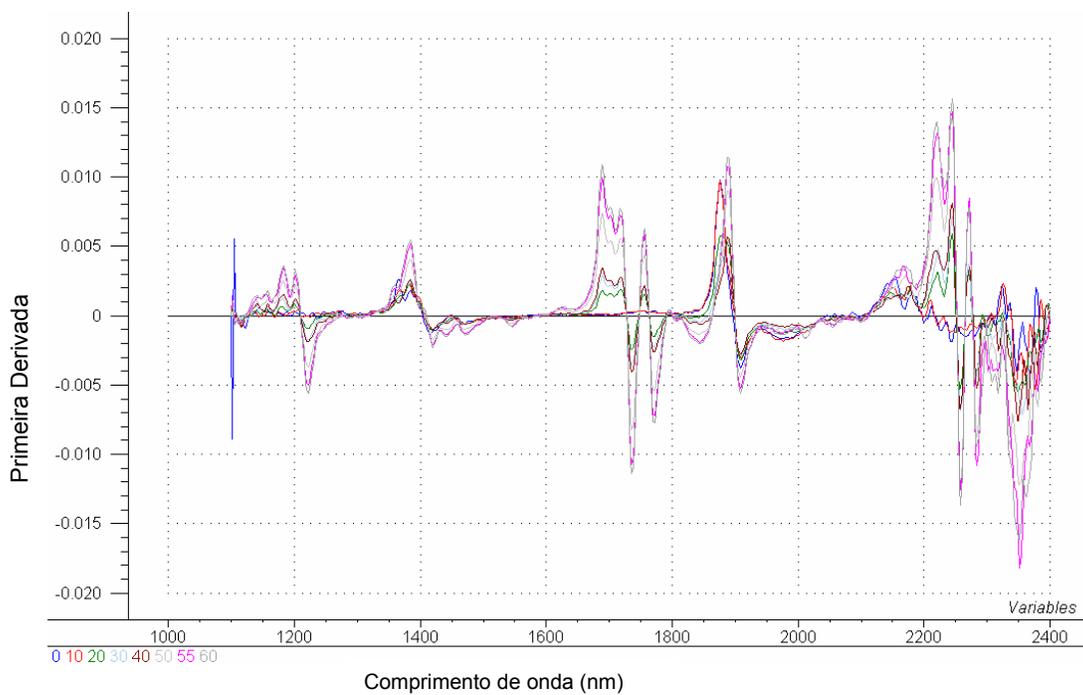
**Figura A34.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com undecano.



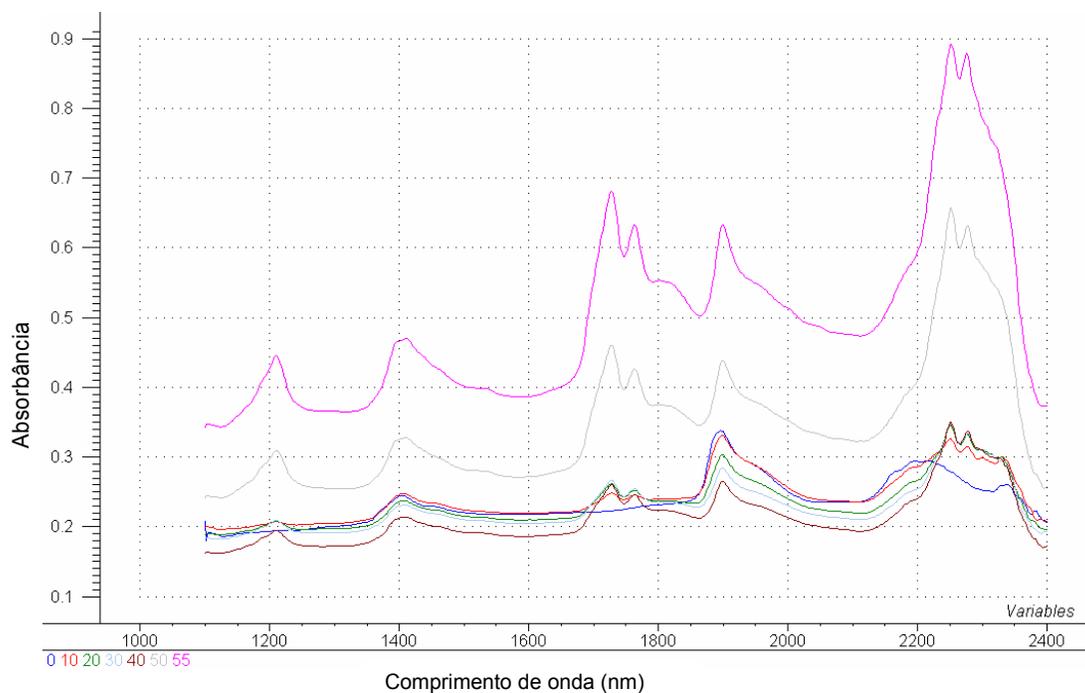
**Figura A35.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com undecano.



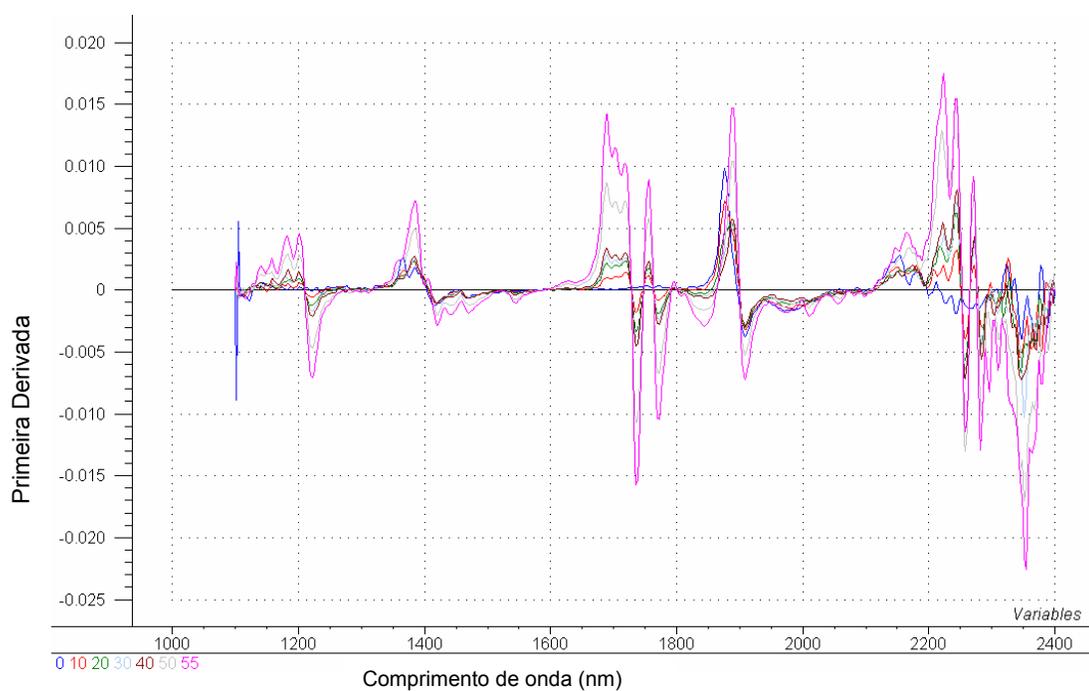
**Figura A36.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com tridecano.



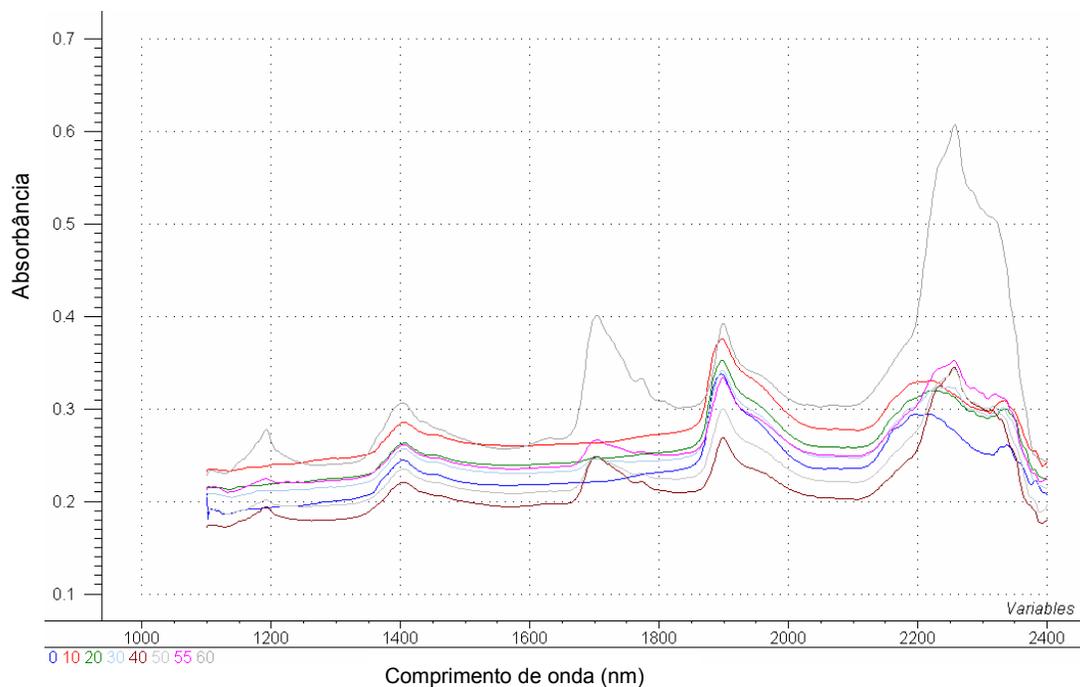
**Figura A37.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com tridecano.



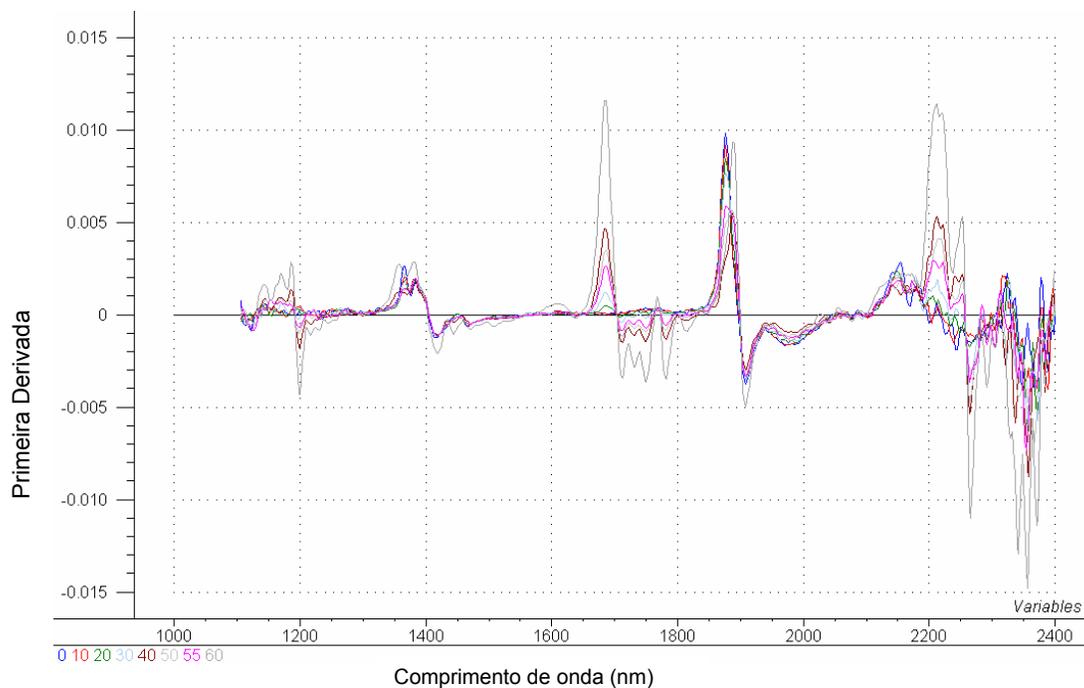
**Figura A38.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com pentadecano.



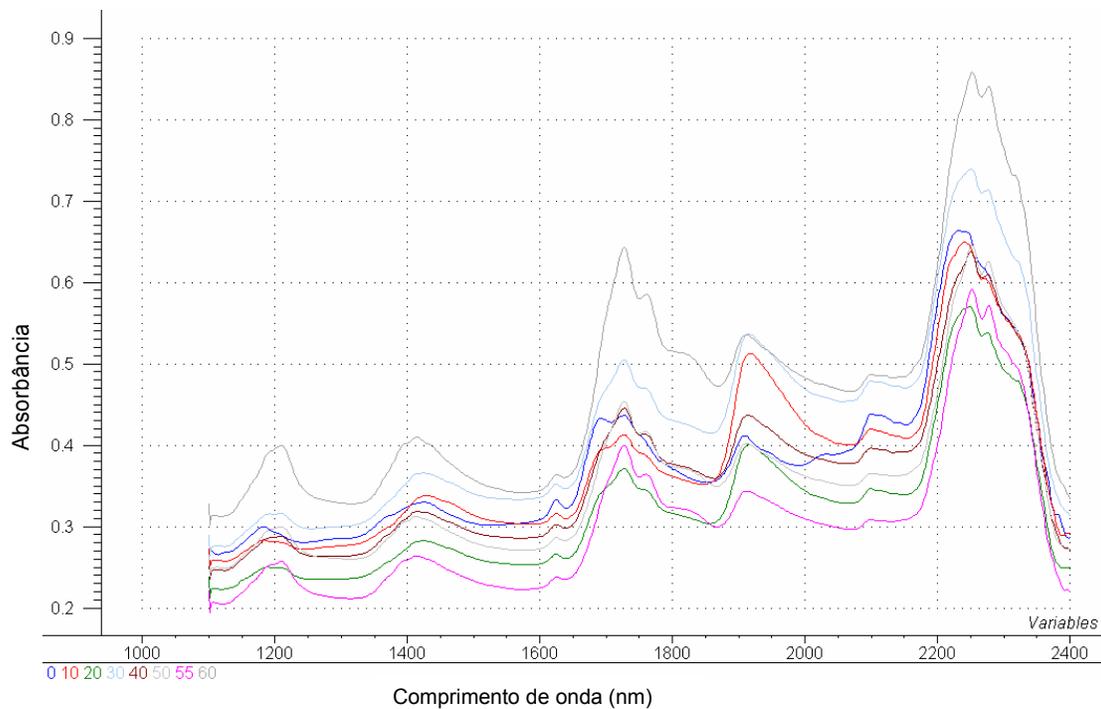
**Figura A39.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com pentadecano.



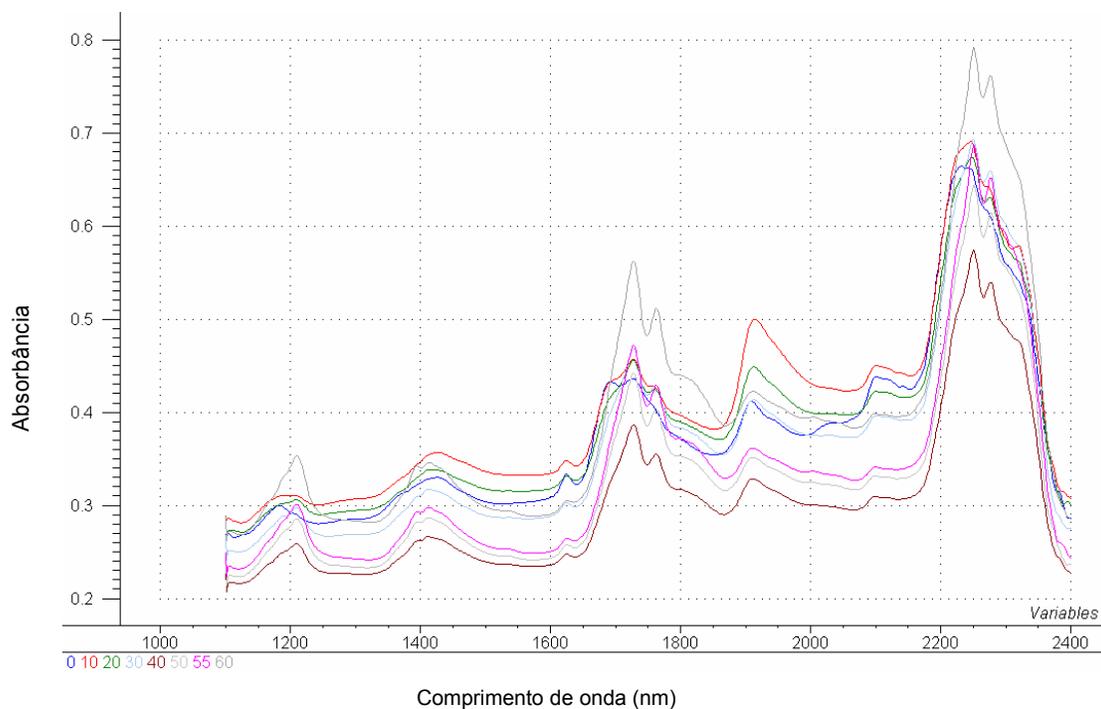
**Figura A40.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica Kromasil preenchida com 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano.



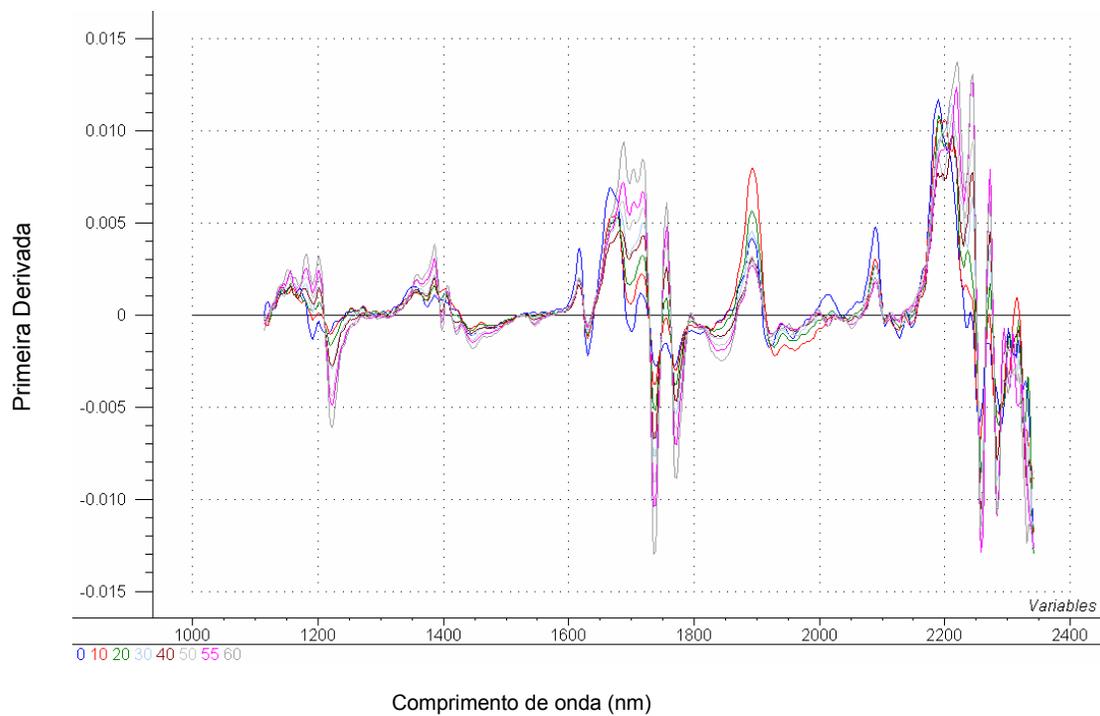
**Figura A41.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica Kromasil preenchida com 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano.



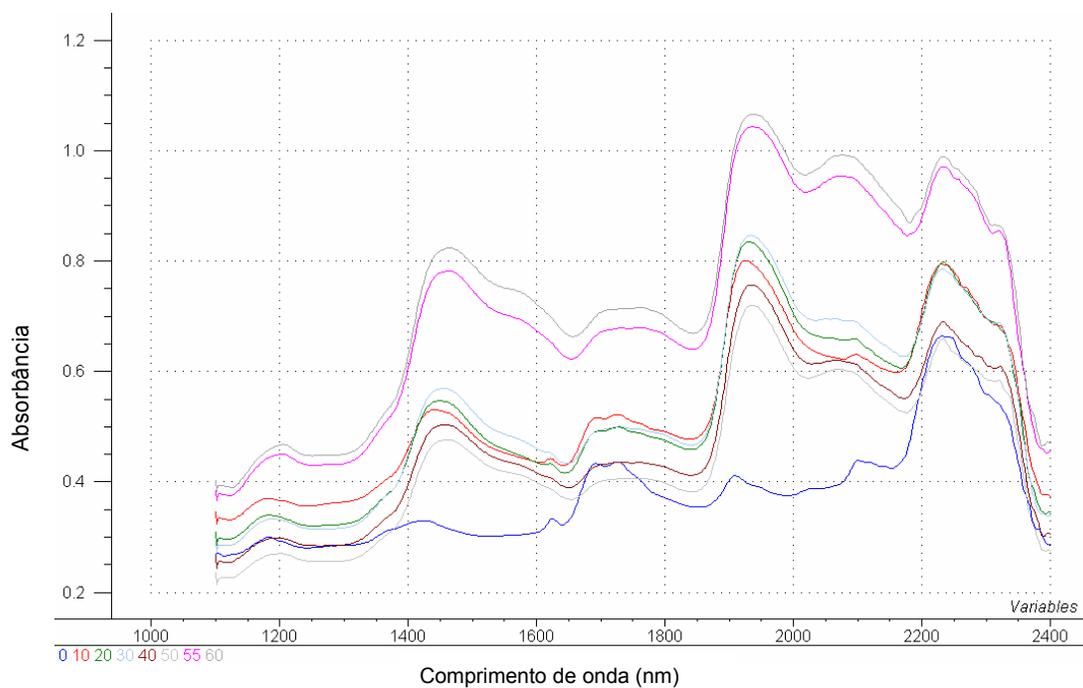
**Figura A42.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de resina XAD7 preenchida com nujol.



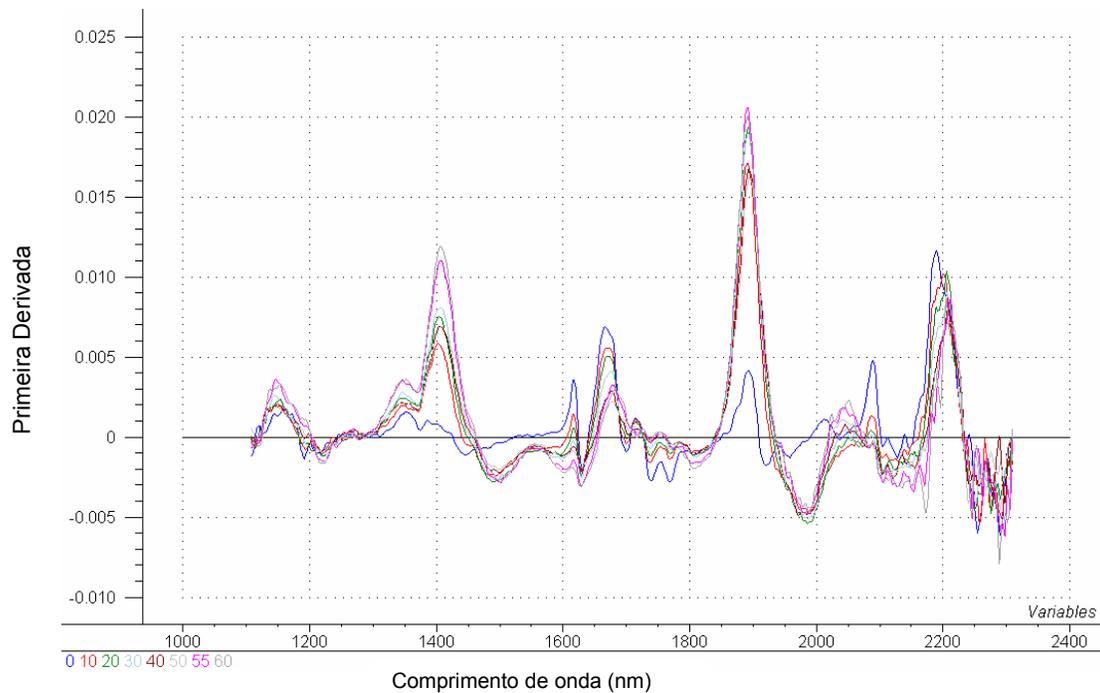
**Figura A43.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de resina XAD7 preenchida com hexadecano.



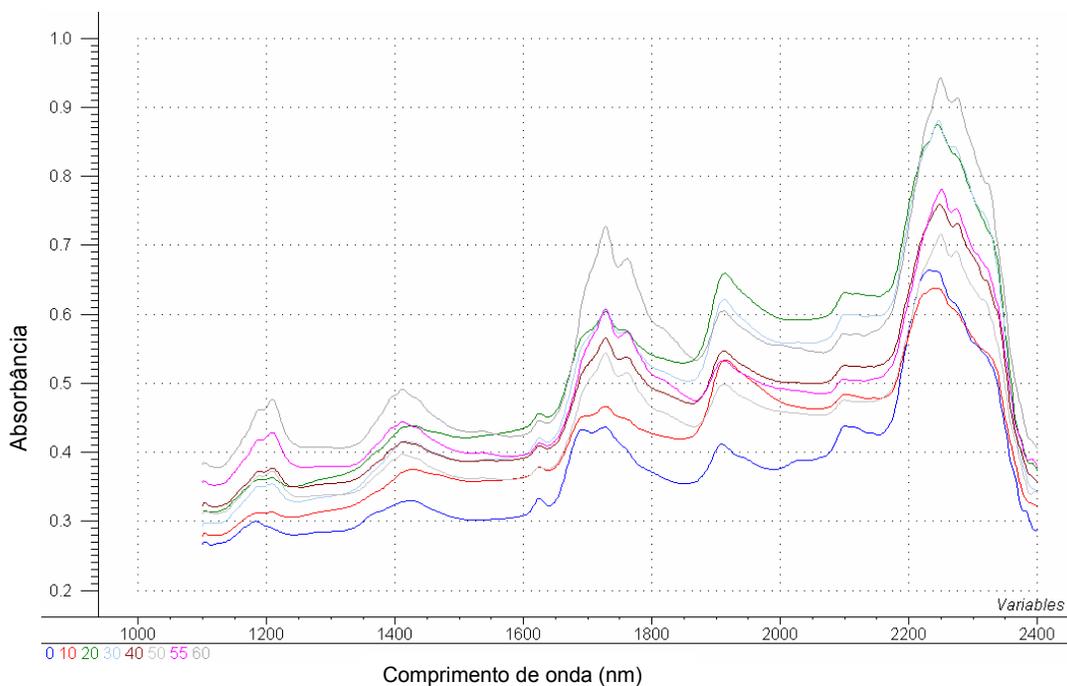
**Figura A44.** Primeira derivada dos espectros das amostras de resina XAD7 preenchida com hexadecano.



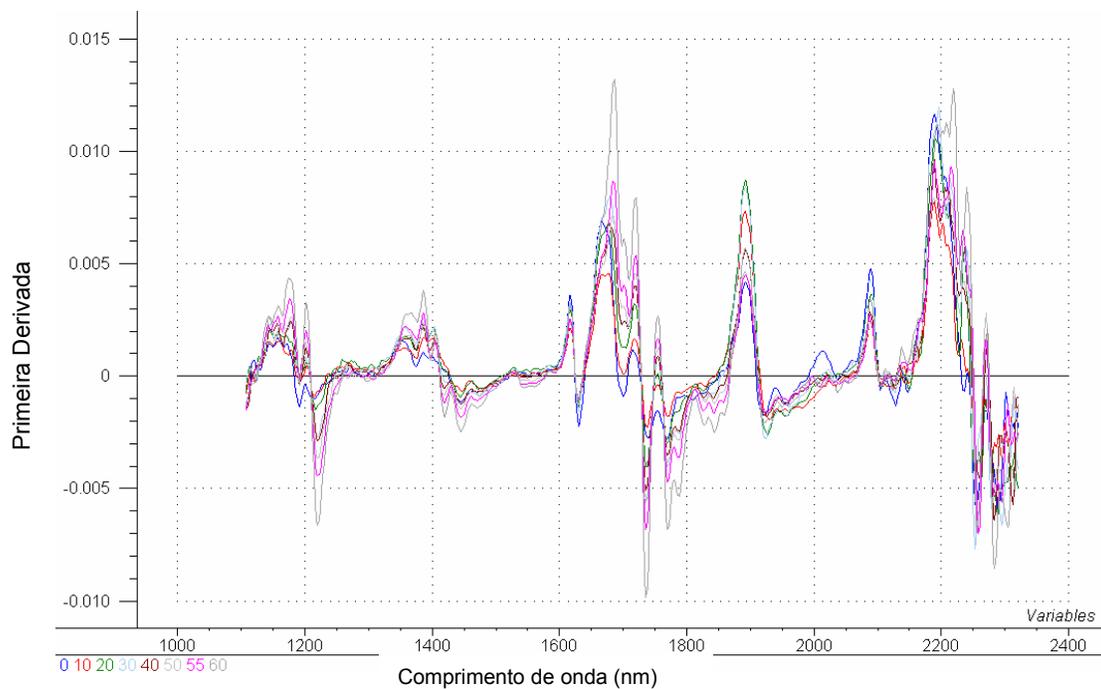
**Figura A45.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de resina XAD7 preenchida com glicerol.



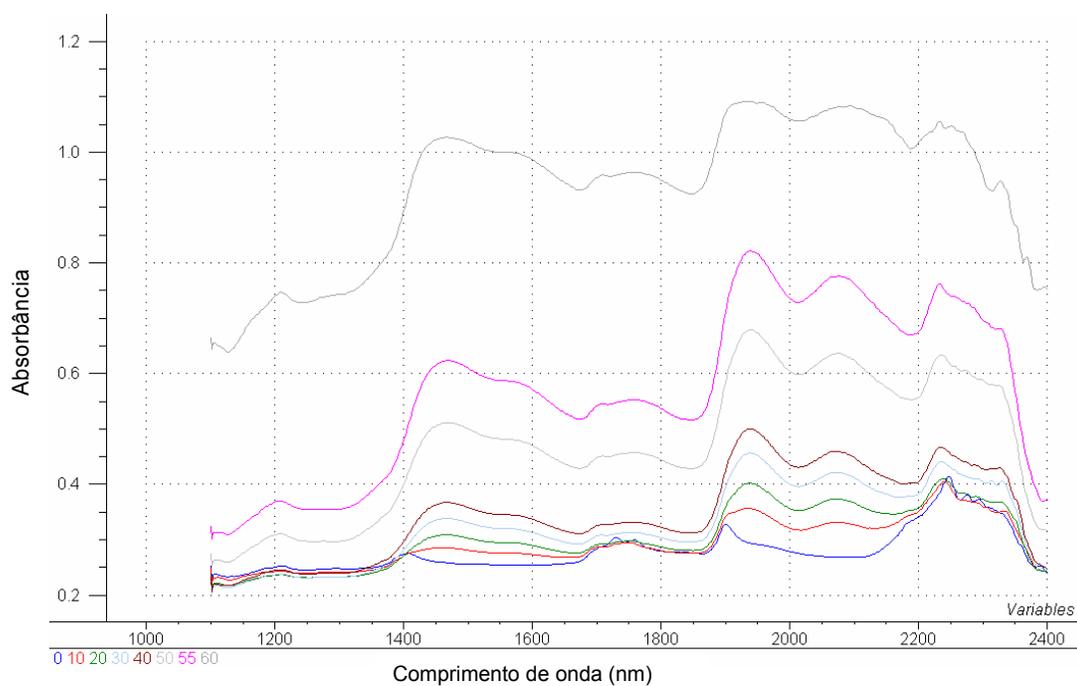
**Figura A46.** Primeira derivada dos espectros das amostras de resina XAD7 preenchida com glicerol.



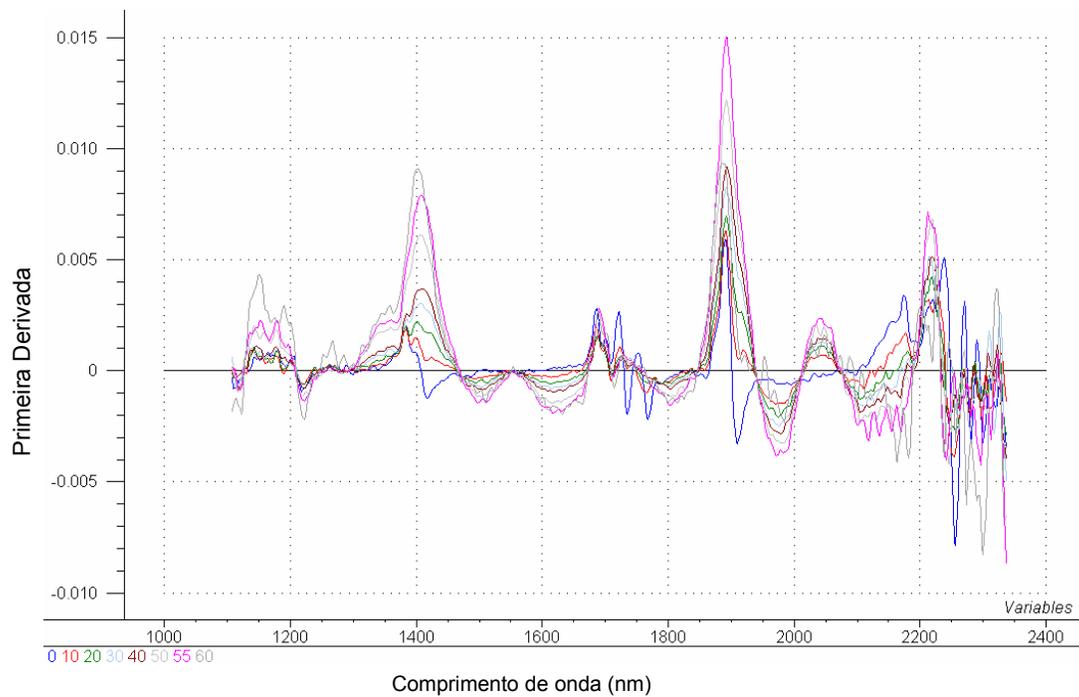
**Figura A47.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de resina XAD7 preenchida com PMOS.



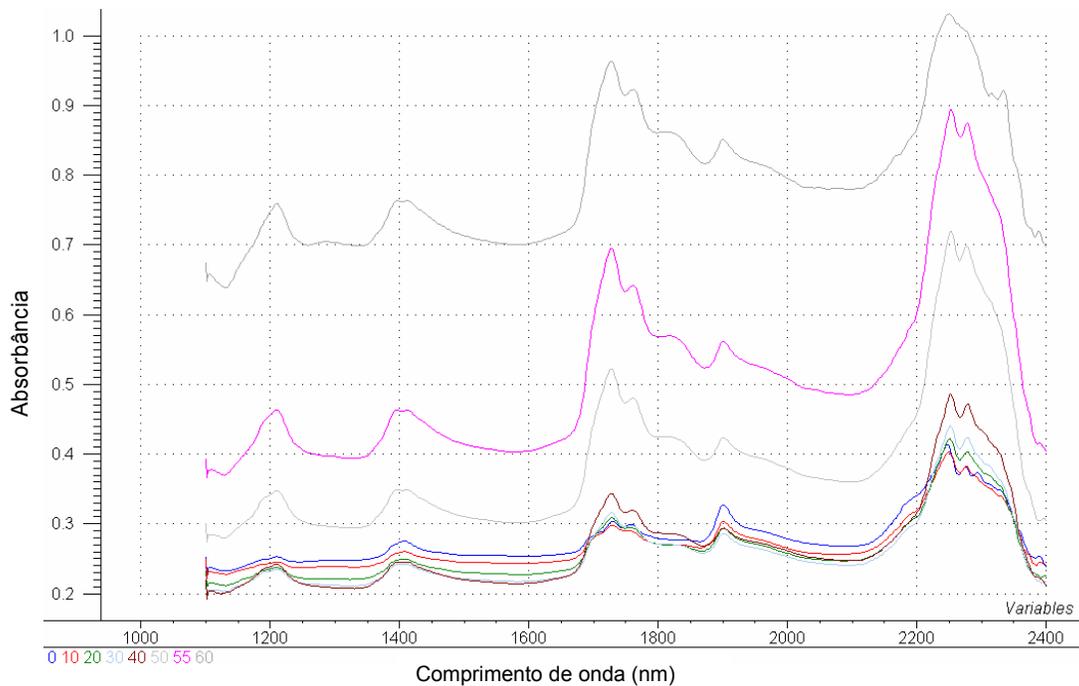
**Figura A48.** Primeira derivada dos espectros das amostras de resina XAD7 preenchida com PMOS.



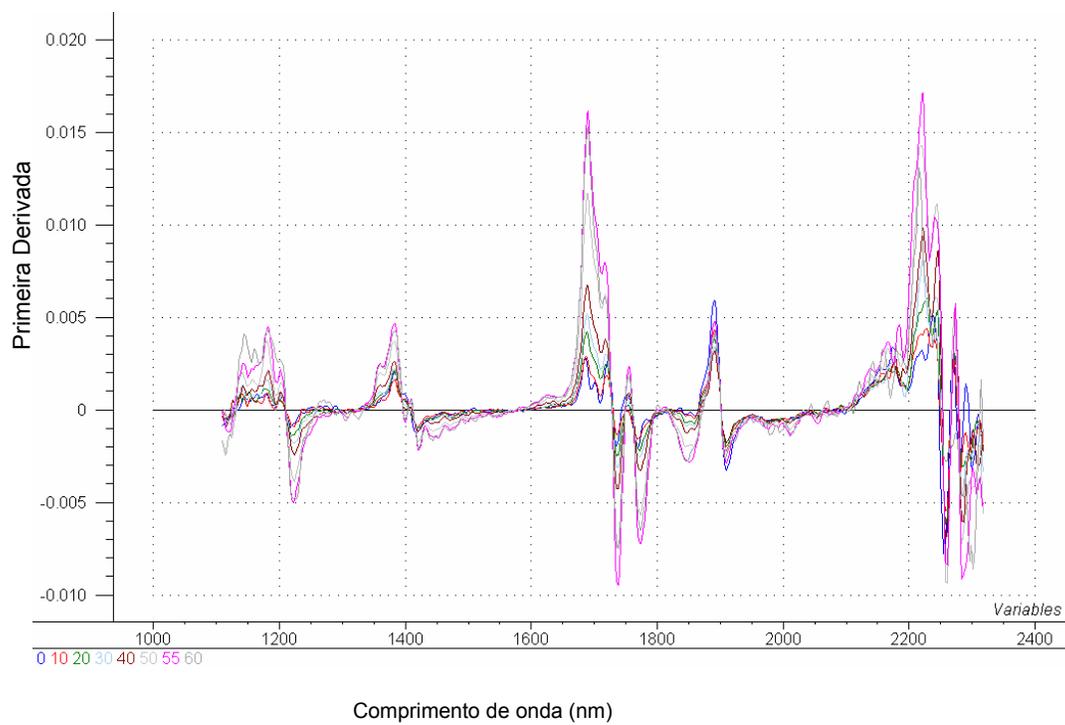
**Figura A49.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica C18 preenchida com glicerol.



**Figura A50.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica C18 preenchida com glicerol.



**Figura A51.** Espectros sem tratamento matemático das amostras de sílica C18 preenchida com nujol.



**Figura A52.** Primeira derivada dos espectros das amostras de sílica C18 preenchida com nujol.