



Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Tese de Doutorado

“Desenvolvimento de fases estacionárias de polaridade intermediária para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa”

Autor: Daniel Rodrigues Magalhães

Orientadora: Profa. Dra. Carol H. Collins
19/12/2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

ADÉ IR
 AMADA UNICAMP
M27d
 EX
 O BCI 67652
16-PL0012379
 DX
 O 47,00
22/03/06
 D
id. 376169

M27d

Magalhães, Daniel Rodrigues.

Desenvolvimento de fases estacionárias de polaridade intermediária para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa / Daniel Rodrigues Magalhães. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientadora: Carol Hollingworth Collins.

Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. CLAE-FR. 2. Fases estacionárias. 3. Sílica zirconizada. 4. Polímeros imobilizados. I. Collins, Carol Hollingworth. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Development of intermediate polarity stationary phases for reversed phase high performance liquid chromatography

Palavras-chaves em inglês: RP-HPLC, Stationary Phases, Zirconized silica, Immobilized polymers

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Carol Hollingworth Collins (Orientadora), Gilberto Orivaldo Chierice, Mario Sérgio Galhiane, Isabel Cristina Sales Fontes Jardim, Carla Beatriz Grespan Bottoli

Data de defesa: 19/12/2005

Dedico este trabalho a uma pessoa dona de uma enorme força, paciência, humanidade e conhecimentos extraordinários, pessoa esta que me ensinou e continua ensinando Prof. Dra Carol Hollingworth Collins.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Profa. Dra. Carol H. Collins, pelos ensinamentos, apoio e amizade, sempre provocando iniciativas, mas não perdendo o objetivo do trabalho. Posso dizer que é um privilégio ser seu aluno, meu profundo agradecimento.

À Universidade Estadual de Campinas, em especial o Instituto de Química, pela maravilhosa oportunidade de realizar este trabalho.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de estudos.

Ao meu amigo Anízio. Sua força foi indispensável, fica aqui o meu eterno obrigado.

Aos colegas de trabalho, em especial aos mais achegados, Lais, Louise, Camila, César, Cíntia, Líka, Dione, Josimara, Roberta (Robs), Vanessa, Alessandra, profa. Dra. Carla. Líka, Neto.

A professora Dra. Isabel Cristina Sales Fontes Jardim pela sinceridade e ajuda em todo tempo e em horas não tão confortáveis.

Ao assessor da FAPESP pelas sugestões e correções dos relatórios.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela oportunidade de realizar análises de XAS e Força atômica.

Ao Instituto de Física da UNICAMP e em especial ao professor Richard Landers pela análises de XPS.

Aos amigos que embora distantes, se fizeram presentes nas minhas horas de angústias e tristezas.

Aos funcionários do Instituto meu muito obrigado.

RESUMO

Este trabalho visa o desenvolvimento de fases estacionárias reversas para utilização em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), a partir de sílica Kromasil zirconizada (suporte) e dos polímeros polietilenoglicol 1000, poli(metil)decil (2-5%) difenilsiloxano e polidimetilsiloxano aminopropil (fase líquida). O suporte zirconizado foi sintetizado reagindo-se sílica porosa 5 μm com butóxido de zircônio. O material foi caracterizado por diversas técnicas espectroscópicas sendo que sua área superficial específica foi determinada pelo método BET. O polímero foi sorvido ao suporte sintetizado e imobilizado posteriormente com tratamento térmico, para a obtenção dos materiais com os quais foram recheadas as colunas cromatográficas. Estes materiais foram caracterizados por testes químicos, físicos e cromatográficos. O desenvolvimento e a avaliação cromatográfica das fases estacionárias, utilizando uma mistura sintética de cinco compostos neutros de polaridade variada, englobou as etapas de definição da composição da fase móvel ideal (MeOH:H₂O 60:40 v/v), da vazão ótima de trabalho (0,3 mL.min⁻¹), otimização do carregamento de polímeros (30 a 40 % m/m), da concentração das suspensões de enchimento (10 % m/v) e a pressão de enchimento das colunas (38 MPa). A avaliação da resistência química das fases preparadas, nas condições de trabalho, foi realizada através de testes de estabilidade, com a passagem pelas colunas de fases móveis neutra e alcalinas em quantidade correspondente a 8000 vezes o volume da coluna. Foi testada ainda uma amostra constituída por dois compostos de caráter básico, para se avaliar o desempenho das fases estacionárias preparadas na separação deste tipo de substância. Os resultados obtidos permitiram concluir que a modificação da superfície da sílica com zircônio e posterior recobrimento com os polímeros acima mencionado, seguido de imobilização por tratamento térmico, produz fases estacionárias para uso em CLAE com alta eficiência (80000 pratos/metro), excelentes fatores de assimetria de picos (em torno de 1,0) e resolução até a linha de base.

ABSTRACT

The purpose of this work is the development of stationary phases for Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography (RP-HPLC) applications, using zirconized silica as support and the polymers polyethylene glycol, poly(methyl)decyl (2-5%) diphenylsiloxane e polydimethylsiloxane aminopropyldimethyl as liquid phases . The zirconized silica was synthesized by reaction of 5 μm porous silica with zirconium butoxide. The support was characterized by several spectroscopic methods and the surface area was determined by the BET method. The polymer was sorbed on the support and immobilized by thermal treatment to obtain column packing materials. The stationary phases were characterized by chemical, physical and chromatographic tests. The chromatographic evaluation of the sorbed and thermally treated stationary phases, using a synthetic mixture of five neutral compounds with variable polarities, included definition of the mobile phase composition (MeOH:H₂O 60:40 v/v) and flow rate (0.3 mL.min) and optimization of the polymer loadings (30 to 40 % w/w), slurry packing concentration (10 % w/v) and column packing pressure (38 MPa). The chemical stability of the stationary phases under working conditions, was studied by passing neutral and alkaline mobile phases through the columns for 8000 column volumes. A mixture of basic compounds was also studied to evaluate the performance of the stationary phases stability for this kind of separation. The results permit concluding that the surface modification of silica with zirconium, followed by sorption of the above mentioned polymers and their thermal immobilization, gives stationary phases for HPLC applications with high efficiencies (80000 plates/m); excellent asymmetry factors (1.0) and base line peak resolutions.

CURRICULUM VITAE

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA

1.1. **Bacharel em Química** – Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, SP, 2000.

1.2. **Mestrado em Ciências, área de concentração Química Analítica**, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, SP, 2002.

Título da dissertação

“Estudo Analítico da Composição Química do Óleo Essencial da Espécie *Shinus Molles*, L”.

Orientador- Dr. Gilberto Orivaldo Chierice

2. ATIVIDADE CIENTÍFICA

2.1. Iniciação científica no programa RHAE/CNPq no Departamento de Química Analítica, Laboratório de Química e Tecnologia de Polímeros 1997 a 1999.

3. ATIVIDADE DIDÁTICA

3.1. Monitor da Disciplina Química Analítica Quantitativa

Departamento de Química Analítica da USP/São Carlos, SP, 2000, 2ºSemestre.
Supervisionado pelo Prof. Dr. Gilberto O. Chierice.

3.2. Monitor da Disciplina Química Analítica Qualitativa

Departamento de Química Analítica da USP/São Carlos, SP, 2001, 1ºSemestre.
Supervisionado pelo Prof. Dr. Gilberto O. Chierice.

3.3. Monitor da Disciplina Química Analítica Quantitativa

Departamento de Química Analítica da USP/São Carlos, SP, 2001, 2ºSemestre.
Supervisionado pela Profª. Dra. Eny Maria Vieira.

4. MINI-CURSOS

4.1. Eletroforese Capilar

4.2. Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas

4.3. Troubleshooting HPLC

5. RESUMOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

5.1. Nacionais: 18

5.2. Internacionais: 2

6. ARTIGOS

Faria. A.M, **Magalhães. D.R.**, Collins, C.H, Collins, K.E “Characterization of Titanized-silica Chromatographic Supports for High Performance Liquid Chromatography (HPLC)” **Materia**, 9, (2004) n. 4, 344.

Faria. A.M, **Magalhães. D.R.**, Collins. C.H, Collins. K.E., “Preparation and Characterization of Zirconized Silica Supports for HPLC” *Anal. Chim. Acta*, 550 (2005) 137

SUMÁRIO

ÍNDICE GERAL	XIV
ÍNDICE DE FIGURAS	XIX
ÍNDICE DE TABELAS	XV
Capítulo 1	
Capítulo I Introdução a Cromatografia.....	2
I.1 Cromatografia.....	2
I.1.1 Os Suportes Cromatográficos	3
I.1.2 A Sílica.....	4
I.1.3 Suportes Alternativos	5
I.1.4 O Material Sílica-Zircônia	6
I.1.5 Polímeros sobre o Suporte Cromatográfico de Sílica	7
I.1.6 Avaliação Cromatográfica.....	11
I.1.7 Cromatografia de exclusão.....	18
Capítulo II Métodos físicos de caracterização de Suportes Cromatográficos e Fases Estacionárias.....	21
II.1. Tamanho de Partícula, Área Superficial, Volume de Poro.....	21
II.1.1 Medidas de Área Superficial e Volume e Estrutura de Poro	22
II.2 Métodos espectroscópicos	27
II.2.1 Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS).....	28
II.2.3 Espectroscopia de Ultravioleta de Reflectância Difusa	36
II.2.4 Microscopia de Varredura por Sonda Mecânica.....	45
Capítulo III Objetivos.....	53
Capítulo IV Parte Experimental	55
IV.1 Reagentes	55
IV.2 Equipamentos	55
IV.3 Caracterização Física da Sílica e do Suporte.....	57
IV.3.1-Espectroscopia na Região do Infravermelho da Sílica e do Suporte	57
IV.3.2 -Ressonância Magnética Nuclear de Silício.....	57
IV.3.3 Espectroscopia de Absorção de Raios-X Duros com Luz Síncrotron.....	57
IV.3.4 Análise de Área Superficial pelos Métodos BET e BJH.....	59

IV.3.5 Volume e Diâmetro de Poro.....	59
IV.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	59
IV.3.7 Microscopia por Sonda Mecânica.....	60
IV.3.8 Espectroscopia de Fotoelétrons.....	60
IV.3.9 Médiadas UV-Vis de Refletância Difusa.....	60
IV.4 Caracterização do Material Polimérico.....	60
IV.4.1 Análise Termogravimétrica.....	60
IV.4.2 Cromatografia por Exclusão.....	61
IV.4.3 Análise Elementar.....	61
IV.5 Procedimentos.....	61
IV.5.1 Preparação das Colunas Cromatográficas.....	61
IV.5.2 Síntese da Sílica Zirconizada.....	63
IV.5.3 Preparação da Fase Estacionária.....	64
IV.5.4 Determinação da Carga ideal de Material Polimérico.....	65
IV.5.5 Imobilização das Fases Estacionárias.....	65
IV.5.6 Preparação da Suspensão e Enchimento da Coluna.....	65
IV.5.7 Enchimento das Colunas.....	65
IV.5.8 Caracterização Cromatográfica das Colunas.....	66
IV.5.9 Testes de Estabilidade da FE.....	67
Capítulo V Caracterização da Sílica e Suporte cromatográfico.....	70
V.1 Caracterização da Sílica.....	70
V.1.1-Micrografia Eletrônica da Sílica Kromasil.....	70
V.1.2 Micrografia de Força Atômica da Sílica Kromasil.....	71
V.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho para a sílica Kromasil.....	71
V.1.4 NMR de ²⁹ Si da Sílica Kromasil.....	72
V.2 Preparação da Sílica Zirconizada.....	73
V.2.1 Reação entre a Sílica e o Tetrabutóxido de Zircônio.....	73
V.2.1 Determinação de Zircônio na Sílica por Fluorescência de Raios-X.....	76
V.2.2 Descrição do Planejamento fatorial para a preparação do suporte Sílica-Zircônio (Si-Zr).....	76
V.3 Avaliação do material (Si-Zr) por NMR ²⁹ Si.....	83

V.3.1- NMR ^{29}Si para a sílica zirconizada e sílica nua	83
V.3.2 Medidas de Infravermelho e Ultravioleta	84
V.3.3 Medidas de XANES e EXAFS de Si-Zr	87
V.3.4 Medidas de XPS	89
V.3.5 Propriedades Texturais de Si-Zr	92
V.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	93
V.3.7 Microscopia de força atômica Si-Zr	94
Capítulo VI Caracterização dos Polímeros e das Fases Estacionárias	97
VI.1 Caracterização dos Polímeros	97
VI.1.1 Cromatografia de Exclusão	97
VI.1.2 Estudo da Estabilidade Térmica dos Polímeros por TGA.....	99
VI.1.3 Espectrometria de Infravermelho	100
VI.1.4- NMR de ^{29}Si do DMFS.....	101
VI.2. Caracterização Físico-Química das Fases Estacionárias.....	101
VI.2.1 Fase Estacionárias de Si-Zr e 30% de DMFS	101
VI.2.2 Fase Estacionária de Si-Zr com mistura de DMFS e CW	103
Capítulo VII Resultados Cromatográficos	107
VII.1 Determinação da Quantidade de Polímero a ser Adicionado Sobre o Suporte.....	107
VII.2 Fases estacionárias Sorvidas de Sílica com Carbowax.....	107
VII.3 Fases Estacionárias Sorvidas de Sílica e Sílica Zirconizada com DMFS.....	110
VII.4. Fases Estacionárias de Si-Zr com CW e DMFS	112
VII.4.I Fases Estacionárias Sorvidas de Si-Zr com CW e DMFS.....	112
VII.5 Fases Estacionárias Si-Zr com MS-NH ₂ /CW	118
VII.5.1 Fases Estacionárias de Si-Zr com MS-NH ₂ + CW, Submetidas ao Tratamento Térmico.....	121
VII.6 Testes de Estabilidade.....	122
VII.6.1 Avaliação da Estabilidade das Fases Estacionárias Preparadas com DMFS Autoimobilizados sobre Sílica Nua e Zirconizada.	122
VII. 6.2 Avaliação da Estabilidade das Fases Estacionárias Preparadas com DMFS + CW Imobilizados Termicamente Sobre Sílica Zirconizada.	123

VII.6.3 Avaliação da Estabilidade das Fases Estacionárias preparadas com DMFS+MS-NH ₂ , Imobilizada por Tratamento Térmico sobre Sílica Zirconizada....	124
VII.7 Mistura mais Complexa.....	127
Capítulo VIII Conclusões.....	131
Referências BibliográficasCapítulo IX Referências Bibliográficas.....	132
Capítulo IX Referências Bibliográficas.....	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação dos grupos siloxanos (3) e dos diferentes tipos de grupos silanóis (1 e 2) da superfície da sílica [13,14]	4
Figura 2 Cromatograma típico para os cálculos cromatográficos [56].	12
Figura 3- Determinação da assimetria e fator de alargamento do pico[60].....	15
Figura 4-Determinação da velocidade ótima por van Deemter [62]	16
Figura 5. Representação esquemática de um cromatograma por exclusão [65].....	18
Figura 6. Mecanismo de uma separação hipotética por exclusão [65]......	18
Figura 7. Uma alusão as diferentes velocidades de separação e o cromatograma obtido [65].	19
Figura 8 Isotermas padrão segundo a IUPAC [75].....	23
Figura 9- Espectro de absorção de raios-X da borda K do selênio. Representação das transições eletrônicas que correspondem as características básicas do espectro, a pré-borda e as regiões de XANES e EXAFS[81].	29
Figura 10 Esquema da montagem experimental utilizada para a obtenção dos espectros de absorção XAS [81]	31
Figura 11- Linha de absorção de raios-X (XAS) do LNLS – Campinas -SP. a) parede de proteção; b) fendas pré espelho; c) espelho; d) fendas pré monocromador; e) janela de berílio; f) monocromador; g) fendas pós monocromador; h) janela de Kapton e i) bancada experimental [81].	32
Figura 12 Representação esquemática do processo de emissão de um fotoelétron [89].....	34
Figura 13: Visão de um espectrofotômetro com a esfera de integração [93]......	38
Figura 14:Aproximação de Schuster-Kubelka-Munk na espectroscopia de refletância difusa. Os fluxos de luz, incidente e re-emitado, são aproximados a dois opostos, perpendiculares à superfície de uma camada de amostra infinitamente fina [93]......	38
Figura 15 Desdobramento de energia do orbital d em um campo octaédrico [94].	42
Figura 16: Desdobramento de energia do orbital d em um campo tetraédrico.....	43
Figura 17: Componentes básicos do AFM.	47

Figura 18-Seção transversal (plano xz) do conjunto ponta – amostra - scanner durante a aquisição de uma imagem de AFM, para três posições relativa diferentes entre a ponta e a superfície.....	48
Figura 19: Força de van der Waals entre a ponta e a superfície da amostra em função de sua distância relativa.....	49
Figura 20 Variação das amplitudes RMS da oscilação da sonda em função da distância ponta-superfície.....	50
Figura 21-Pastilha de sílica zirconizada (A) e a pastilha no suporte usado para a análise de XAS.....	58
Figura 22. Amostra de sílica zirconiada no porta amostra do equipamento para medidas de XAS (A) e estação de trabalho (B).....	59
Figura 23. Polimento do tubo para confecção da coluna cromatográfica.....	62
Figura 24 Coluna cromatográfica (a) e conexões (b).....	63
Figura 25. Micrografias por SEM da sílica Kromasil.....	70
Figura 26. Micrografia por força atômica da sílica Kromasil 5µm.....	71
Figura 27-Espectro na região do infravermelho de uma amostra de sílica Kromasil utilizada neste trabalho.....	72
Figura 28. NMR ^{29}Si para a amostra de sílica utilizada neste trabalho.....	73
Figura 29- Tipos de silanóis detectáveis pelo NMR de ^{29}Si referentes ao suporte cromatográfico.....	i
Figura 30 Possível forma de ligação do metal de transição, (M= Zr, Ti), à superfície da sílica.....	74
Figura 31. Reação esquemática para a modificação da superfície da sílica. (RO = butóxido).....	75
Figura 32 Gráfico dos resíduos versus respostas preditas.....	80
Figura 33. Planejamento estrela.....	80
Figura 34- Gráfico dos resíduos do modelo quadrático.....	82
Figura 35- Representação da região de máximo.....	83
Figura 36- NMR de ^{29}Si para a sílica nua e sílica zirconizada avaliadas sobre as mesmas condições.....	84
Figura 37- Infravermelho para sílica pura e três diferentes amostras de Si-Zr preparadas..	85

Figura 38- Espectro de infravermelho de refletância difusa para amostras de sílica gel, óxido de zircônio e amostra Si-Zr	86
Figura 39- Espectro de UV-Visde reflectância difusa (RD) para amostra de uma mistura mecânica de Si-Zr, Si-Zr do experimento 8 e do ZrO ₂ puro.	87
Figura 40- Espectros de XAS para amostra de ZrO ₂ puro e amostras de Si-Zr	88
Figura 41- Espectros de XPS para as linhas 3d da mistura mecânica e Si/Zr13%.....	90
Figura 42- Espectros de XPS para as linhas 2p da mistura mecânica e Si-Zr13%.....	91
Figura 43- Espectros O 1s para mistura mecânica e Si/Zr 13%	91
Figura 44- Isotermas de adsorção e dessorção para as amostras de Si/Zr.....	93
Figura 45- Fotos da sílica Kromasil (A) e Si-Zr 13% e (B)	94
Figura 46- Imagem da superfície da sílica pura 2 μm ² (A) e 150 nm ² (B)(imagem bidimensional)	95
Figura 47- Foto tridimensional da sílica Kromasil	95
Figura 48. Estrutura do Carbowax (A) Polidecilmetil (2-5%) difenilsiloxano, sendo m = 98-95% e n = 2-5% (B), e do Polidimetilsiloxano Aminopropil terminado(C).	97
Figura 49 -Cromatogramas da determinação da massa molar do CW (A) e do DMFS (B). A coluna utilizada foi Polymer cuja faixa de trabalho é 400- 18000 daltons.Foram injetados 250 μL de amostra dissolvida em tetraidrofurano, que também foi usado como fase móvel com uma vazão de 1,0 mL min ⁻¹ , à uma temperatura de 40° C, tanto na coluna quanto no detector de índice de refração.....	98
Figura 50-TGA para CW (A), DMFS (B), MS-NH ₂ (C).....	99
Figura 51 Infravermelho para DMFS (A) Carbowax (CW), (B) e Aminopropil siloxano (MS-NH ₂) (C).....	100
Figura 52- NMR de ²⁹Si DMFS	101
Figura 53- Micrografia por força atômica de um grão de fase estacionária composta por sílica zircônio e DMFS 12 meses após o preparo.....	101
Figura 54 NMR de ²⁹ Si da fase estacionária à base de Si-Zr e DMFS.....	102
Figura 55 Representação da ligação sílica polímero DMFS	103
Figura 56- NMR ²⁹ Si para a fase cromatográfica à base de sílica modificada e DMFS submetido ao tratamento térmico	104

- Figura 57 Cromatograma para a coluna recheadas com FE sorvida preparada com 20 % CW sobre sílica nua Mistura teste 1: Acetona; benzonitrila; benzeno, tolueno e naftaleno. Condições cromatográficas: fase móvel MeOH:H₂O (70:30 v/v) vazão: 0,3 mL/min; volume de injeção: 5µL. Coluna 60x40 mm; detecção UV a 254 nm. 108
- Figura 58 Curva de van Deenter para a fase à base de sílica zirconizada e DMFS 111
- Figura 59-Cromatogramas obtidos na otimização da carga inicial de DMFS sobre Si-Zr: Detecção: UV, 254 nm; Condições cromatográficas: vazão 0,2 mL min⁻¹; FM: MeOH:H₂O (60:40), v/v; volume de injeção 5,0 µL; A = carga de 10%. B = carga inicial de 20%; Mistura teste 1: acetona, benzonitrila, benzeno, tolueno, naftaleno (sendo esta a ordem de eluição)..... 111
- Figura 60. Curva de van Deemter obtidas com coluna recheada com fase estacionária CW/DMFS sorvida sobre a sílica zirconizada para determinação da melhor velocidade de fluxo para a avaliação das colunas cromatográficas. 112
- Figura 61 Cromatogramas obtidos na otimização da carga de DMFS e CW em (A) a quantidade relativa de cada poolímero foi de 20:5 de DMFS+CW em (B) 20:10 de DMFS+CW e em (C) 20:15 de DMFS+CW); Mistura teste 1: (1) acetona, (2) benzonitrila, (3) benzeno, (4) tolueno, (5) naftaleno (sendo esta a ordem de eluição para todos os cromatogramas) Condições cromatográficas idem Fig 59 113
- Figura 62 Cromatogramas obtidos na otimização da carga inicial de CW+DMFS: A) 10+10%; B) 20+20. Mistura teste 1:Ordem de eluição (1) acetona, (2) benzonitrila, (3) benzeno, (4) tolueno, (5) naftaleno. Sendo esta a ordem de eluição. Condições cromatográficas idem Fig 59 115
- Figura 63 Cromatogramas Si-Zr/DMFS + CW (4:1) imobilizado termicamente a 100 °C por 6 h. A Mistura teste 1 (1 acetona, 2 benzonitrila, 3 benzeno, 4 tolueno, 5 naftaleno);B Mistura teste 2 (1 Fenol, 2 N,N-dimetilanilina, 3 naftaleno e 4 acenafteno) As condições cromatográficas foram, fase móvel: MeOH:H₂O (60:40), (v/v): vazão, 0,3 mL/min, volume de injeção: 5 µL, detecção: UV a 254 nm 117
- Figura 64- Cromatogramas para Si-Zr/ DMFS + CW (4:1) imobilizado termicamente à 100 °C por 12 h A:Mistura 1 (1 acetona, 2 benzonitrila, 3 benzeno, 4 tolueno, 5 naftaleno); B:Mistura 2 (1 Fenol, 2 NN-dimetilanilina, 3 naftaleno e 4 acenafteno. Condições cromatográficas idem da figura 63. 118

- Figura 65 Determinação da melhor velocidade de fase móvel para as colunas MS-NH₂/CW sorvidas..... 119
- Figura 66- Avaliação Cromatogramas para fases preparadas de Si- Zr com MS-NH₂ e CW.
A) Mistura 1 acetona, 2 benzonitrila, 3 benzeno, 4 tolueno, 5 naftaleno; B) Mistura 3 (1 acetona, 2 benzonitrila , 3 benzeno, 4 tolueno, 5 naftaleno, 6 etilbenzeno). Condições cromatográficas idem fig 62 119
- Figura 67- Cromatograma para Si- Zr com carga 10% (inicial) de NS – NH₂ mistura 2 (1 Fenol, 2 N,N-dimetilanilina, 3 naftaleno e 4 acenafteno. Condições cromatográficas idem a Figura 66, diferindo somente na composição da FM: MeOH:H₂O + 50:50 v/v 120
- Figura 68- Cromatogramas para a Si-Zr com MS-NH₂ + CW (5:1) submetidas ao tratamento térmico de 100°C por 6 horas. (A) Mistura teste 1: 1 acetona, 2 benzonitrila, 3 benzeno, 4 tolueno, 5 naftaleno; (B) Mistura 2 1 Fenol, 2 NN-dimetilanilina, 3 naftaleno e 4 acenafteno. Condições cromatográficas idem Figura 67. 121
- Figura 69. Testes de estabilidade com fase móvel alcalina para uma fase estacionária de DMFS autoimobilizados sobre sílica nua e sílica zirconizada. Fase móvel: MeH: 0,05 mol L⁻¹ NaHCO₃ (pH 9,0) (60:40v/v) a 0,3 mL min⁻¹ e a uma temperatura de 40 °C. Os parâmetros cromatográficos foram calculados para o composto mais retido. 122
- Figura 70. Teste de Estabilidade com Fase Móvel Alcalina, para a Fase Estacionária Si-Zr com DMFS + CW, Imobilizada Termicamente. Fase móvel MeOH: 0,05 mol L⁻¹ NaHCO₃ (pH 9,0) (60:40v/v) a 0,3 mL min⁻¹ e a uma temperatura de 40 °C. Os parâmetros cromatográfico foram calculados para o composto mais retido. 124
- Figura 71 Teste de Estabilidade com Fase Móvel Alcalina para a Fase Estacionária Si-Zr com DMFS + MS-NH₂ Imobilizado Termicamente. Fase móvel MeOH: 0,05 mol L⁻¹ de NaHCO₃ (pH 9,0) (60:40) a 0,3 mL min⁻¹ e a uma temperatura de 40 °C. Os parâmetros cromatográfico foram calculados para o composto mais retido. 126**
- Figura 72 Cromatograma da mistura teste 1 com a FE de Si-Zr com DMFS. Compostos (1) uracil, (2) benzonitrila, (3) benzeno, (4) tolueno e (5) naftaleno. Fase móvel metanol:

MeOH:H ₂ O (50:55) Vazão 0,3 mL/min. Volume de injeção 5 µl. Detecção UV-vis a 254 nm.	128
Figura 73 Cromatograma de uma mistura de compostos condições cromatográficas: 5.0×4,0 mm di.Fase móvel metanol:água (45:55, v/v); vazão: 0.3 mL min ⁻¹ detecção: UV 254 nm volume de injeção: 5 µl. Mistura teste composta por uracil (1), etilbenzeno (2) butilbenzeno (3), pentilbenzeno (4), <i>o</i> -terphenil (5) atrifenileno (6)	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Planejamento fatorial 2_{III}^{5-2} com as funções I = 1235 e I = 125	77
Tabela 2 Percentagem de zircônio sobre a sílica	78
Tabela 3- Efeitos principais para cada fator estudado	78
Tabela 4. Matriz de planejamento 22 com triplicata no ponto central e suas respectivas respostas.	78
Tabela 5- ANOVA para modelo linear.....	79
Tabela 6 Matriz do planejamento estrela e percentagem de zircônio em cada experimento.	81
Tabela 7 ANOVA para o modelo quadrático.	81
Tabela 8- valores de energias de ligação para mistura mecânica e Si/Zr 13%.....	90
Tabela 9- Propriedades texturais do material Si/Zr	93
Tabela 10. Massas molares para CW.....	98
Tabela 11-Massas molares para DMFS.....	98
Tabela 12- Porcentagem de polímero sobre o suporte antes, depois do enchimento e depois da utilização	109
Tabela 13- Parâmetros cromatográficos e porcentagem de DMFS de fases estacionárias auto-imobilizadas preparadas com sílica nua e sílica zirconizada	110
Tabela 14 Parâmetros cromatográficos e porcentagem de DMFS de fases estacionárias auto-imobilizadas preparadas com sílica zirconizada.	111
Tabela 15- Resumo dos parâmetros cromatográficos e cargas de material polimérico	115
Tabela 17- Avaliação dos parâmetros cromatográficos em função das condições de preparo da fase estacionária	116
Tabela 18 Parâmetros cromatográficos obtidos para a coluna preparada com 40% DMFS e sílica modificada	128

Capítulo I

Introdução à Cromatografia Líquida

Capítulo I Introdução a Cromatografia

A fim de facilitar o entendimento do presente trabalho, será feita nos primeiros capítulos uma breve explanação em relação à cromatografia e o desempenho cromatográfico das colunas, bem como as técnicas utilizadas para caracterizações físicas e químicas dos materiais de recheio.

I.1 Cromatografia

Denomina-se cromatografia como sendo o processo de separação dos componentes de uma mistura que se distribui, devido a diferentes interações e com diferentes velocidades, entre duas fases: uma móvel (FM) e outra estacionária (FE). Durante a separação, os analitos (componentes) presentes na FM se distribuem nas duas fases de forma diferenciada, obtendo, por conseguinte, o resultado de que o analito menos retido na FE é o primeiro a ser separado. O processo de eluição caracteriza-se por ser dinâmico, findando a partir do momento em que o componente mais retido sair do leito estacionário [1].

Dentre as muitas modalidades de cromatografia, destaca-se a cromatografia líquida (CL). Nesta, a fase móvel é um líquido, enquanto a fase estacionária pode ser um sólido ou um líquido, sorvido ou imobilizado na superfície de um suporte sólido. A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) faz parte de um conjunto de técnicas cromatográficas que requer pressões elevadas a fim de forçar a passagem da FM pela FE [2].

A cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE-FR) constitui a modalidade cromatográfica na qual a fase estacionária é mais apolar do que a fase móvel. Salienta-se ainda que tal processo é o mais utilizado nos laboratórios de pesquisas industriais e acadêmicas, além do seu amplo emprego em análises de rotina [3]. A grande utilização desta modalidade cromatográfica dá-se à existência de uma grande variedade de fases estacionárias disponíveis comercialmente, que permitem ao usuário alcançar a seletividade desejada [4,5]. Ressalta-se ainda que a FM é em grande parte composta por água, um solvente não tóxico e barato.

A fase estacionária desempenha um papel fundamental no processo de separação, daí justifica-se a necessidade do conhecimento das propriedades físicas e químicas, a fim de se compreender e possivelmente prever o seu comportamento.

Na CLAE-FR, a fase estacionária quase sempre é composta por um suporte e um composto orgânico sobre o mesmo. E atendendo às inúmeras exigências, as quais serão mencionadas no decorrer do trabalho, a sílica é o material mais utilizado como suporte para a produção da fase estacionária.

I.1.1 Os Suportes Cromatográficos

O material de recheio para a coluna em CLAE geralmente inclui dois aspectos principais: o suporte e a fase estacionária ou quase estacionária. Um suporte para CLAE ideal deveria ter boa estabilidade mecânica, partículas, preferencialmente, esféricas, de tamanho reduzido, estreita distribuição de tamanho, poros uniformes para uma rápida transferência de massa e equilíbrio e deveria apresentar uma superfície homogênea para permitir uma boa adsorção física ou química das moléculas de interesse. A fase estacionária resultante deve apresentar resistência física e química frente a ambos os componentes da fase móvel e ainda possibilitar que haja uma separação seletiva [6].

As matrizes dos principais suportes são inorgânicas ou polímeros orgânicos. Cada tipo de material tem seus pros e contras e a escolha do material apropriado é governada pelas necessidades da separação desejada [6].

Com o avanço da tecnologia de polimerização em suspensão, é possível preparar polímeros semi-rígidos macroporosos, principalmente de polimetacrilato ou poliestireno misturado com divinilbenzeno, com considerável resistência mecânica e boa estabilidade química quando comparada aos outros suportes orgânicos, como os géis de polissacarídeos. Contudo, tais polímeros orgânicos apresentam baixas eficiências e ainda incham ou encolhem quando postos em contato com FM de baixa ou alta força iônica [7], o que resulta em uma limitada resistência às pressões elevadas. Além disso, sua superfície específica e volume de poro tendem a diminuir mais do que os de sílica gel. Os inconvenientes acima referentes aos polímeros orgânicos são as razões pelas quais, na maioria das separações em CL, se utilizam como suporte matriz inorgânicas, como carbono, hidroxiapatita e alumina, outros óxidos inorgânicos, principalmente, a sílica.

I.1.2 A Sílica

Seguramente, o material mais utilizado como suporte cromatográfico das fases estacionárias é a sílica. Tal ocorrência deve-se ao fato de que a mesma apresenta características favoráveis à sua ampla aplicação [8]. Estas características incluem, dentre outras: alta resistência mecânica, flexibilidade frente a modificação química da sua superfície e grande área superficial, além de ser disponível comercialmente em vários formatos, tamanhos e distribuição de partículas e tamanho de poros. Quanto a sua estrutura, a mesma já passou por exaustivos estudos, daí o fato de estabelecer-se no texto apresentado considerações sucintas, conforme explica-se no *corpus* textual a seguir [9-12].

De forma resumida, a sílica é um sólido inorgânico formado por unidades tetraédricas, SiO_4 , presentes em sua estrutura interna [12], os quais são chamados siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$). Na superfície, o átomo de silício tende a manter seu número de coordenação (IV) e se liga a grupos hidroxilas, dando origem então aos diferentes grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) [13]. Ressalta-se aqui que os grupos siloxanos igualmente estão presentes na superfície embora, em menor concentração, conforme se observa na Figura 1.

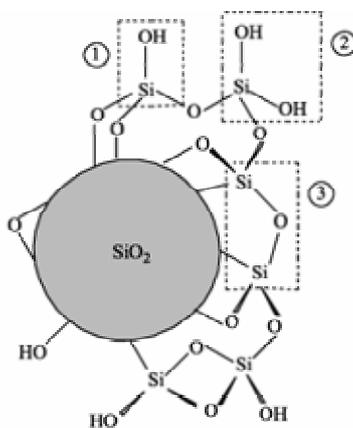


Figura 1. Representação dos grupos siloxanos (3) e dos diferentes tipos de grupos silanóis (1 e 2) da superfície da sílica [13,14]

As fases estacionárias com base em sílica possuem alguns inconvenientes que podem limitar seu uso em separações cromatográficas [13]. Tais situações incluem dois aspectos: o primeiro deve-se à heterogeneidade da superfície da sílica, isto é, a presença dos diferentes silanóis, além de possíveis impurezas metálicas [15,16], as quais afetam de maneira indesejável, devido a interação silanofílica, o mecanismo de retenção [17]. Estes

grupos, de caráter polar, podem interagir fortemente com vários tipos de moléculas bio-orgânicas ou solutos básicos, e adsorvê-los de maneira irreversível, resultando em restrição do transporte de massa, bloqueio dos sítios de interação normais e criação de novos sítios não específicos, diminuindo a eficiência cromatográfica podendo ainda deteriorar o leito da coluna [18].

Outro aspecto desfavorável quanto ao uso da sílica como suporte cromatográfico, está na instabilidade química da sua superfície, especialmente a altas temperaturas, e frente a fases móveis alcalinas ($\text{pH} > 8$). Neste caso, as fases alcalinas reagem lentamente com a superfície da sílica dissolvendo-a, causando perda da fase cromatográfica e, em casos extremos, colapso do leito da coluna [19], e conseqüentemente, levar a alteração no fator de retenção, seletividade e formato de pico, além de poder contaminar os componentes já separados em cromatografia preparativa. A literatura recomenda que para fases quimicamente ligadas baseadas em sílica, devem ser utilizadas FM com o pH entre 2 e 8 [19, 20].

I.1.3 Suportes Alternativos

Os suportes alternativos visam superar as desvantagens apresentadas pela sílica e quase sempre se baseiam na substituição do suporte, ou modificação da própria superfície da sílica.

No primeiro caso (substituição do suporte), têm-se utilizado fases estacionárias baseadas em polímeros semi-rígidos, como o poliestireno-divinilbenzeno e outras resinas baseadas em poliacrilatos, polímeros de poliéteres hidroxilados ou polivinilálcool que, embora possuam estabilidade química sob larga faixa de pH, têm menor estabilidade mecânica que a sílica [21]. Outros suportes utilizados são os óxidos inorgânicos de alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2) e titânia (TiO_2), que apresentam estabilidade química em uma faixa mais ampla de pH do que a sílica nua [20, 22-27].

Modificações da própria superfície da sílica têm gerado materiais mais estáveis e estes são preparados por redução drástica de impurezas inorgânicas por meio de tratamento ácido [27, 28] ou modificando-se a superfície do suporte, por reação química, adicionando-se na sua superfície átomos de um metal de transição, como zircônio ou titânio (Ti ou Zr).

Ambos a zircônia e a titânia são óxidos anfóteros e, portanto, insolúveis em meio alcalino. Além disso, são estáveis em meio ácido, $\text{pH} < 1$ [23].

I.1.4 O Material Sílica-Zircônia

Durante os últimos anos, materiais contendo zircônio vêm recebendo considerável atenção. O grande interesse neste material dá-se devido à possibilidade do seu uso em catálise, seja para processo catalítico de desidratação, seja para reações de troca de hidrogênio. Infelizmente, a zircônia possui baixa área superficial, $< 50\text{m}^2/\text{g}$, além de ser mais caro que os demais óxidos de metais de transição clássicos [29].

A proposta de se utilizar sílica com zircônio como material de suporte na preparação de fase estacionária origina-se da tentativa de superar as desvantagens apresentadas pela sílica, e aliar as propriedades desejáveis do zircônio com as da sílica.

Alguns grupos de pesquisa do Instituto de Química da Unicamp e destacando entre eles, o LabCrom (Laboratório de Pesquisas em Cromatografia Líquida), vêm realizando experimentos, assim como desenvolvendo metodologias a fim de uma modificação da superfície da sílica com óxidos de metais de transição para várias finalidades incluindo a sua utilização como suporte cromatográfico. Dentre estes, está a sílica modificada com o zircônio [30-42].

Em um trabalho realizado no LabCrom, o PMOS foi imobilizado por radiação gama sobre suporte de sílica titanizada, resultando numa fase altamente resistente a passagem de 5000 volumes de colunas de fases móveis neutras ($\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$, 70:30 (v/v)) e alcalinas (tampão NH_4^+ ($0,03\text{ mol L}^{-1}$)/ NH_3 ($0,17\text{ mol L}^{-1}$), $\text{pH} 10$: $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ (70:30 (v/v))) [39]. As fases baseadas em sílica zirconizada apresentaram desempenho satisfatório também na separação de compostos básicos [38].

O óxido de zircônio (IV) é um material anfótero [42] e tal propriedade tem sido utilizada para a pré-concentração de cromo, como relatado por Peixoto [43].

O material sílica zirconizada foi utilizado por Otha [44] em 2001, a fim de demonstrar a aplicabilidade deste suporte como fase estacionária para separar vários ácidos benzenocarboxílicos e fenol.

Uma avaliação da quantidade de polímero adsorvido na superfície de sílica modificada com óxidos de alumínio, zircônio, magnésio e titânio foi realizado por Chiciz et

al. colaboradores [45]. Foi relatado que a química de coordenação do átomo incorporado na superfície da sílica influencia a quantidade de polímero adsorvido. Observou-se também que os óxidos de titânia, alumina e zircônia conferem uma maior estabilidade química à FE.

Estes trabalhos abriram caminhos para pesquisas sobre o desenvolvimento de fases estacionárias utilizando como suporte a sílica titanizada e zirconizada recobertos com outros polímeros, como o polibutadieno, bem como a abordagem da variação da técnica de imobilização dos polímeros sobre o suporte. Os principais métodos utilizados para a imobilização de fases líquidas são o tratamento térmico e a irradiação por raios gama. No LabCrom a radiação microondas, muito utilizada em química analítica [36], foi introduzida como um método alternativo de imobilização de fases [38].

1.1.5 Polímeros sobre o Suporte Cromatográfico de Sílica

Por mais de 30 anos, a sílica tem sido o material preferido para preparação de recheios cromatográficos. Isto, conforme já mencionado, ocorre porque tal substância está disponível em ampla faixa de tamanhos de partículas e com diferentes tamanhos e distribuição de poros, além de apresentar excelente estabilidade e resistência mecânica. Desta forma, é estável às altas pressões requeridas na CLAE. Além disso, pode ser facilmente modificada para produzir diferentes propriedades cromatográficas. Qualidades assim explicam o amplo uso da sílica em CLAE. Entretanto, como já mencionado, a sílica também apresenta alguns sérios inconvenientes quando usada no processo de separações. A estabilidade química do esqueleto da sílica, frente a fases móveis agressivas, alcalinas, é restrita e fases estacionárias baseadas em sílica não devem ser utilizadas a pH maiores que 8, nem em pH menores que 2, uma vez que as ligações Si-C produzido na sua modificação podem ser facilmente hidrolisadas [20]. Fases quimicamente ligadas, por exemplo, a sílica modificada com grupos alquila aumentam apenas um pouco a resistência da sílica frente a estas fases móveis agressivas, visto que nem todos os silanóis são modificados, e estes ficam disponíveis para interagirem de maneira indesejada com os solutos a serem separados e a FM [6].

A excelente estabilidade mecânica da sílica pode ser combinada com a não reatividade química, e seletividade única das resinas orgânicas por imobilização de um polímero na matriz sílica, formando um material compósito polímero-sílica. A seletividade

do material produzido pode variar de acordo com as funcionalidades dos polímeros agregados na nova fase estacionária, podendo, assim, serem usados em CLAE a fim de separar uma ampla faixa de diferentes solutos. Apresentam ainda uma melhor blindagem dos silanóis, quando comparadas com as sílicas modificadas, ou enxertadas com metais de transição. Protegem o esqueleto da sílica contra ataques de FM agressivas, além do fato de que a resistência mecânica do material compósito é semelhante àquelas da sílica pura, ou seja, não modificada.

I.1.5.1 Efeito da Sílica na Preparação e Propriedades do Material Polímero-Sílica

O modo pelo qual ocorre a incorporação do polímero sobre o suporte sólido é pelo processo de adsorção.

Conceitua-se adsorção como sendo a incorporação de uma substância à superfície de outra. Trata-se de um resultado de interações favoráveis entre o sólido adsorvente e as espécies de soluto (adsorbato). Interações dos tipos atração eletrostática ligação covalente e ligação de hidrogênio, entre outras, podem contribuir para a adsorção ou dessorção [46]. Quando há uma mudança na concentração do adsorbato, e moléculas deste se acumulam na superfície do adsorvente, é dito que ocorreu adsorção. O processo inverso é chamado de dessorção [46, 47].

A adsorção de polímero em superfície sólida é muito utilizada em aplicações tais como: dispersão de partículas, processos de floculação e estabilizações de processos coloidais, modificando as interações entre as superfícies. Polímeros podem também, ser utilizado como modo de promover a adesão de partículas sobre um sólido, pré-tratando, dessa forma, a superfície macroscópica do sólido [48].

A imobilização de polímeros sobre sílicas constitui-se um processo complexo, influenciado pelas contribuições dos diferentes tipos de interações de adsorção, das ligações das macromoléculas na superfície da sílica, ou da insolubilidade do polímero imobilizado nos eluentes utilizados. Não apenas as propriedades cromatográficas do material polímero-sílica, mas também os processos de imobilização por si só são influenciados pelas propriedades da matriz sílica. Assim, a escolha do suporte de sílica apropriado é de grande importância para a preparação de uma fase estacionária [6].

Propriedades químicas e propriedades de sorção (física) da sílica não modificada dependem principalmente da concentração dos grupos silanóis da superfície, os quais são considerados os responsáveis pela forte adsorção. Uma quantidade apreciável de grupos silanóis permanece sem reagir durante a modificação química da sílica (modificação), e assim sílicas modificadas com ligantes de baixa massa molar frequentemente apresentam interações silanofílicas. A explicação para esta ocorrência deve-se ao fato de que ligantes de baixa massa molar não bloqueiam de maneira efetiva os grupos silanóis. Uma proteção mais efetiva pode ser alcançada através da imobilização de macromoléculas. Evidentemente, a camada de polímero deve ser homogênea e, se possível, impermeável aos solutos. Uma outra maneira de se alcançar tal situação está em suprimir as interações indesejáveis pela modificação (silanização) antes da imobilização, ou por imobilização de polímeros que possuem grupos carregados positivamente para que compensem os efeitos de troca catiônica exercida pelos grupos silanóis.

A química da superfície da sílica também influencia de maneira significativa o processo de imobilização. Os grupos silanóis podem atuar como âncora para ligações covalentes dos polímeros de baixa massa molar, ou substâncias que possuam um grupamento funcional apropriado. Os polímeros podem estar ligados diretamente à superfície da sílica via ligação com os grupos silanóis.

Quando um polímero não reage com os grupos silanóis, ou mesmo quando a estabilidade química da ligação criada é insuficiente, grupos reativos apropriados devem ser introduzidos na sílica para promover a ligação da camada de polímero.

Muitas propriedades cromatográficas dos materiais de recheio para CLAE tais como eficiência e propriedades de fluxo, são influenciadas pela geometria das partículas do suporte. O tamanho das partículas de adsorvente, seu formato e distribuição de tamanho de partículas permanecem praticamente imutáveis durante o processo de modificação com polímeros orgânicos. A estrutura de poro da sílica determina de maneira preponderante a possibilidade da imobilização e as propriedades do compósito resultante. Sílicas não porosas são utilizadas para preparação de um tipo de material pelicular, que possui apenas uma fina camada de polímero semipermeável na superfície externa de um núcleo sólido de sílica. Entretanto, sílica porosa ainda é o material preferido. Suportes macroporosos são

utilizados para a imobilização de moléculas de grande massa molar. Estes suportes conseguem evitar o bloqueio dos poros, os quais podem deteriorar a eficiência da coluna.

Contudo, se a sílica for apropriadamente modificada pelo polímero adequado, a taxa de transferência de massa não será diminuída substancialmente, resultando em uma fase estacionária que apresentará uma alta eficiência. Os polímeros também podem ser sintetizados dentro dos poros da sílica, utilizando-se monômeros apropriados. Em certos tipos de imobilização de polímeros ou por alguma aplicação específica, tais como cromatografia por permeação em gel, um grande volume de poro faz-se necessário e a distribuição do mesmo constitui-se em um parâmetro que deve ser otimizado, salientando-se ainda que, para o processo de imobilização o formato do poro também ocupa um lugar de destaque. Por exemplo, nos poros com formato de “garrafa”, o espaço interno será ocupado por moléculas. Muitas dificuldades de imobilização de polímeros podem dar-se devido ao formato dos poros. A superfície específica do material compósito geralmente é menor do que aquela do material de partida, provavelmente devido ao entupimento dos poros menores pelas moléculas de polímeros. A diferença na área específica do material de partida e do material compósito pode ser pequena, se escolhidos os polímeros e o material de partida apropriado (massa molar dos polímeros e diâmetro e volume de poro).

I.1.5.2 Polímeros de polaridades intermediárias

A busca por fases estacionárias capazes de realizar separações cromatográficas de compostos de caráter básico como fármacos, por exemplo, é uma constante nos laboratórios de pesquisas. O reflexo disso pode ser observado na quantidade de trabalhos publicados em revistas especializadas [49-52]. Para demais publicações consultar a base *Web of Science*, pesquisando com palavras chaves HPLC and basic compound.

Os escopos destes trabalhos concentram-se na introdução de grupos polares nas fases apolares, comumente utilizadas para CLAE-FR, ou na mistura de polímeros com polaridades diferentes, na tentativa de se conseguir polaridades intermediárias, ou ainda realizar o processo de capeamento utilizando cadeias curtas de alquilsilanos.

Segundo John e colaboradores [53] uma maneira alternativa de conseguir a separações cromatográficas de compostos básicos é a utilização de sílicas altamente puras

recobertas com polímeros e posteriormente sujeitando a ao capeamento com cadeias curtas de alquilsilanos, e, somando a isto, a introdução de grupo polar na superfície do suporte. Estes pesquisadores desenvolveram uma fase octilcarbamato com propriedades de separação interessantes. A este grupo polar foi atribuído o motivo pelo qual houve uma redução na interação silanofílica entre os silanóis e os analitos e, conseqüentemente, uma redução no tempo de retenção dos compostos básicos [53,54].

Layane [55] caracterizou e comparou o desempenho de fases estacionárias convencionais e embutidos com grupos polares e ainda fases capeadas com grupamentos polares, todas usadas em CLAE-FR, para separação de compostos oriundos de indústrias farmacêuticas, biomédicas e de biotecnologia. A fim de realizar o trabalho foi selecionado um conjunto de analitos semelhantes àqueles provenientes das indústrias. Como conclusão, as fases capeadas com grupos polares apresentam hidrofobicidade e retenção similar às fases estacionárias C18, contudo, expressam alta capacidade de ligação de hidrogênio e atividade silanofílica. Quanto às fases com grupos polares embutidos, apresentam um comportamento oposto, quando comparadas com as fases C18 recobertas com grupos polares. Um outro aspecto interessante apresentado pelas fases embutidos com grupos polares é a significativa interação iônica e dipolar responsável pela retenção dos analitos de caráter básico e ácido [55].

I.1.6 Avaliação Cromatográfica

As colunas novas necessitam de um controle de qualidade para assegurar que as mesmas apresentem um padrão de qualidade desejável. Os testes de rotina são simples e requerem apenas um cromatograma com eluição isocrático, como pode ser observado através da Figura 2, do qual são obtidos os resultados utilizando uma mistura padrão de compostos com polaridade, basicidade e acidez variada. São calculados os parâmetros de fator de retenção (k), eficiência (N), altura do prato reduzida (h), fator de assimetria (A_s) fator de separação (α) e resolução (R_s). Todas as medidas na Figura 2 estão em unidades de tempo enquanto L (comprimento da coluna) e d_p (diâmetro da partícula) estão ambos em cm ou mm.

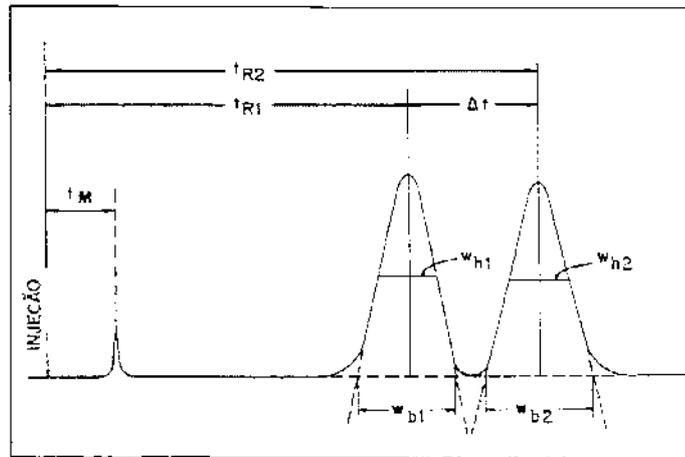


Figura 2 Cromatograma típico para os cálculos cromatográficos [56].

1.1.6.1-Os Parâmetros Cromatográficos

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

Tempo de retenção de um componente não retido pela fase estacionária (t_M) constitui-se como sendo o tempo gasto por um composto não retido pela fase estacionária para percorrer o sistema cromatográfico desde a injeção até a chegada no detector [56], e que normalmente é obtido pelo tempo gasto por um composto não retido pela coluna e conexões.

Tempo de retenção ajustado (t'_R) é o tempo em que o soluto fica retido na fase estacionária, sendo calculado pela Equação 1:

$$t'_R = t_R - t_M \quad \text{Equação 1}$$

Fator de retenção (k) é calculado pela razão entre os tempos em que o soluto fica retido na fase estacionária e retida na fase móvel, sendo determinado pela Equação 2.

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad \text{Equação 2}$$

Os valores ideais para k variam de 2,0 a 10,0. Valores menores que 2,0, indicam pouca interação entre o soluto e a fase estacionária, enquanto valores maiores que 10 indicam interação muito forte com a fase estacionária, resultando em análises demoradas [20,57].

Resolução entre picos (R_s) é o parâmetro que indica se ocorreu ou não uma boa separação entre dois picos adjacentes e pode ser calculada pela

Equação 3 [20]:

$$R_s = 2 \left(\frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{b1} + w_{b2}} \right) = 1,177 \left(\frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{h1} + w_{h2}} \right) \quad \text{Equação 3}$$

em que:

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

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

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

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

Número de pratos (N) é o parâmetro relacionado à eficiência cromatográfica. Um prato representa, teoricamente, uma etapa de equilíbrio do soluto entre a fase estacionária e a fase móvel. Quanto maior o número de pratos, mais equilíbrios existirão, maior será a eficiência e, portanto, melhor a separação. Na prática, o número de pratos é uma medida do alargamento do pico que ocorre quando o analito passa através do sistema e pode ser calculado pela Equação 4 [58].

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

Equação 4

Como existem em CLAE colunas com diferentes comprimentos, para poder compará-las é usual expressar a eficiência em pratos por metro (N/m), Equação 5.

$$N/m = \frac{N}{L}$$

Equação 5

onde: L = comprimento da coluna, em metros.

Qualitativamente, a eficiência pode ser avaliada pelo formato do pico cromatográfico. Quanto mais estreito for o pico, maior é a eficiência da coluna na separação do soluto a que o pico se refere.

A expressão demonstrada para o cálculo de número de pratos, ou seja, a eficiência descrita na Equação 5, é válida para picos simétricos. Quanto aos casos pertinentes a picos assimétricos, existem erros no cálculo de N se a Equação 5 for utilizada. Por essa razão, deve-se calcular o fator de assimetria (As) do pico a 10% de sua altura.

Fator de assimetria do pico a 10 % da sua altura (As10) é a medida da proporção entre as duas partes de um pico cromatográfico no sentido horizontal a 10 % da sua altura (Figura 3). A literatura indica que As₁₀ deve ter valores de 0,9 a 1,2 [59]. Observa-se ainda que, embora menos desejáveis, valores até 1,6 são admitidos [60].

Ainda outra maneira de definir a forma de um pico é através do fator de alargamento a 5 % da sua altura (Tf, do inglês "Tailing Factor"). Nesta abordagem, a assimetria é medida a 5 % da altura do pico [61] Figura 3. O valor ideal de Tf seria 1,0 indicando que o pico cromatográfico é totalmente simétrico.

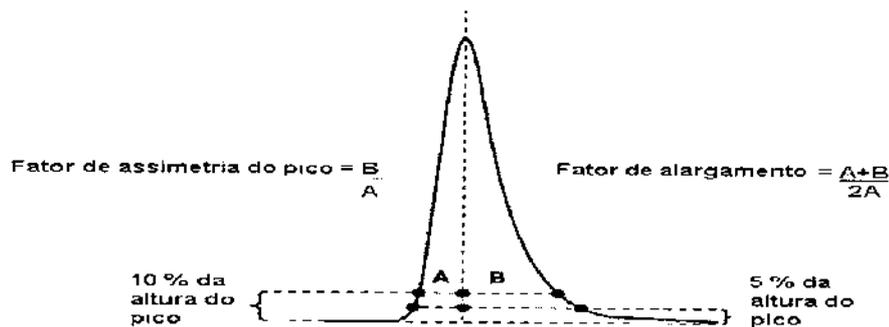


Figura 3- Determinação da assimetria e fator de alargamento do pico[60].

A avaliação comparativa entre colunas também pode ser feita usando a medida da altura de prato (H) [58].

$$H = L/N \quad \text{Equação 6}$$

A eficiência de uma coluna também pode ser expressa através da equação clássica de van Deemter, em função da altura de prato (H), indicado pela Equação 7:

$$H = A + \frac{B}{\mu} + C\mu \quad \text{Equação 7}$$

onde: μ = velocidade linear da fase móvel, obtida pela Equação 8

$$\mu = \frac{L}{t_M} \quad \text{Equação 8}$$

O termo A, da Equação 7, é a difusão turbilhonar responsável pelo alargamento dos picos devido aos diferentes caminhos percorridos pelas moléculas do soluto no interior da coluna cromatográfica. Uma forma de minimizar tal efeito está em utilizar colunas de diâmetro interno reduzido e partículas pequenas e uniformes [2].

O termo B, difusão longitudinal, está relacionado à difusão molecular do soluto na FM, e pode ser minimizado empregando-se altas velocidades lineares de fase móvel [62].

Quanto ao termo C, este equivale à transferência de massa, e corresponde ao alargamento de pico devido à dificuldade de transferência de massa do soluto entre a FM e

a FE. Este está subdividido em C_M e C_S , em que C_M é a transferência de massa na FM e C_S a transferência de massa na FE. Para minimizar o termo C , o ideal é que a espessura da fase estacionária que recobre o suporte seja a menor possível.

O gráfico de H vs μ fornece uma curva como a Figura 4, que é conhecida como curva de van Deemter. Esta curva demonstra a existência de uma vazão ótima que está diretamente relacionada com a velocidade linear ótima ($\mu_{\text{ótima}}$), na qual H terá um valor mínimo, e corresponde ao valor máximo de eficiência da coluna. Na prática, esta é a maneira de selecionar a vazão ótima para uma corrida cromatográfica.

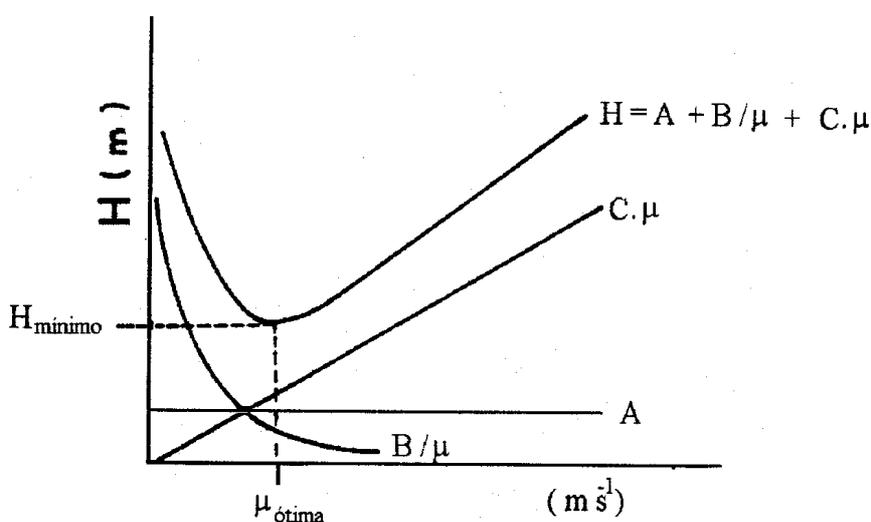


Figura 4-Determinação da velocidade ótima por van Deemter [62]

A completa avaliação de uma coluna cromatográfica passa pela análise de todos os parâmetros citados, com cuidado para que haja coerência entre os parâmetros calculados e o composto em questão. Deve-se ainda, escolher compostos, que caracterizem as propriedades de resolução, retenção, de seletividade, hidrofobicidade e interação silanofílica, dentre outras. Para que todos os parâmetros citados sejam conseguidos, faz-se então uma seleção de solutos que atuarão como analitos testes, os quais farão parte de uma mistura denominada mistura teste.

I.1.6.2 Mistura Teste

Os parâmetros acima descritos são obtidos por meio de testes que são realizados utilizando um grupo de solutos adequados. Estas medidas são comumente realizadas por meio de misturas teste.

Não existe um único teste capaz de avaliar o desempenho de todos os tipos de recheios cromatográficos, e sim um conjunto deles. A natureza química do recheio rege o tipo de analitos (mistura teste) e a fase móvel para a execução dos testes.

De maneira geral, os solutos testes devem possuir baixa massa molar, a fim de proporcionar uma rápida difusão pelo leito estacionário devendo, dessa forma, possibilitar um estudo cinético e termodinâmico da coluna. Esta mistura deve ainda possibilitar a determinação do volume morto e ao menos dois componentes da mistura necessitam ter o valor de k entre 2 e 10. Todas as medidas devem ser executadas com uma fase móvel de composição simples, de baixa viscosidade e sobre condições isocráticas, e por fim, é conveniente utilizar misturas de compostos que absorvam no mesmo comprimento de onda.

Embora existam ainda muitas controvérsias a respeito do tipo de metodologia analítica a se utilizar para avaliação das propriedades relevantes dos recheios cromatográficos e, conseqüentemente, da qualidade da coluna [5, 63, 64] existem algumas diretrizes que foram seguidas por laboratórios de pesquisa acadêmica que foram adotadas para este trabalho. Trata-se da seleção de compostos que possibilitem a avaliação de dois parâmetros importantes para determinação da qualidade do recheio cromatográfico: a hidrofobicidade e a atividade silanofílica [64].

Foi realizada uma avaliação quantitativa da atividade silanofílica e hidrofobicidade, pois os grupos silanóis remanescentes na superfície, devido à incompleta modificação, desempenham uma importante função no mecanismo de retenção de compostos de caráter básico, os quais exibem uma forte interação silanofílica e hidrofílica. A metodologia a ser utilizada é a desenvolvidano LABCROM [64], com alguma modificação, na qual foi utilizada uma mistura de compostos básicos, neutros e ácidos para medir a hidrofobicidade e atividade silanofílica, dentre outras.

I.1.7 Cromatografia de exclusão

A cromatografia de exclusão (CE) é a modalidade cromatográfica na qual o perfil de eluição é uma distribuição da massa molar dos analitos a serem separados [65], isto é, os analitos de maior massa molar são os primeiros a serem eluídos, conforme Figura 5.

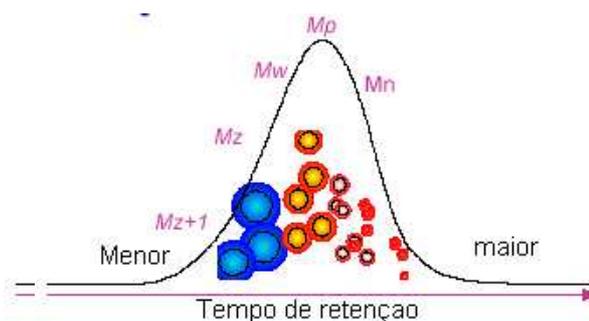


Figura 5. Representação esquemática de um cromatograma por exclusão [65]

Pode-se afirmar que a separação ocorre devido aos diferentes tamanhos de poros da fase estacionária e dos tamanhos das moléculas a serem separadas. De maneira bem simplificada, pode-se dizer que as moléculas grandes não entram nos poros menores e são eluídas rapidamente da coluna. Já as moléculas pequenas, penetram em quase todos poros e demoram algum tempo dentro deles, assim sua eluição é mais demorada (Figura 6).

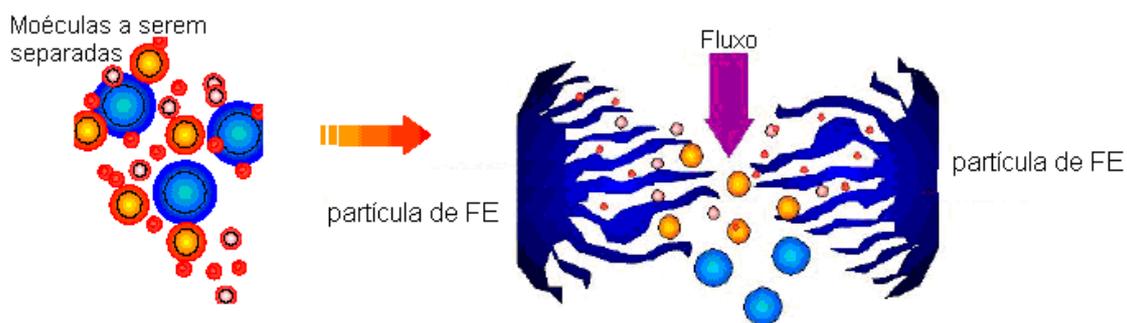


Figura 6. Mecanismo de uma separação hipotética por exclusão [65].

A Figura 7 constitui uma alusão as diferentes velocidades de separação e o cromatograma resultante.

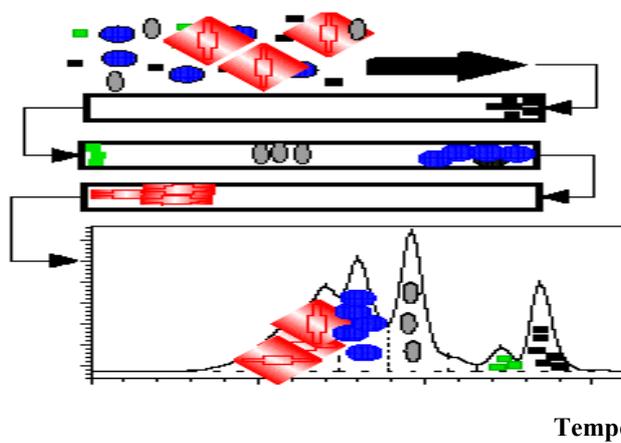


Figura 7. Uma alusão as diferentes velocidades de separação e o cromatograma obtido [65].

Capítulo II

Métodos Físicos de Caracterização de Suportes Cromatográficos e Fases Estacionárias

Capítulo II Métodos físicos de caracterização de Suportes Cromatográficos e Fases Estacionárias

II.1. Tamanho de Partícula, Área Superficial, Volume de Poro.

Há uma grande dificuldade de se medir o tamanho, área superficial, volume das partículas de dimensões reduzidas. Uma complicação maior surge ao se avaliar a estrutura de poro. Se todas as partículas possuísem formas regulares, a medida de suas dimensões não seria tão trabalhosa. Infelizmente, a maior parte delas são irregulares, e até a definição “tamanho” trata-se de uma convenção arbitrária e simplista. Além disso, cada conjunto de partículas contém espécies de diferentes tamanhos. Assim, na definição prática de tamanho de partícula, esta deve permitir que um grande número de partículas seja medido em um tempo relativamente curto [66].

Partículas de várias procedências possuem, ou podem adquirir depois de certo tempo, fraturas, cavidades e buracos ao longo do grão, os quais são chamados de poros. Estes possuem ainda a tendência de se juntarem formando agregados, originando estruturas secundárias maiores, apresentando assim uma nova estrutura de poro. Estes poros podem exibir interconectividade e uma grande tortuosidade [66].

Existe uma relação inversa entre o tamanho de partícula e a área superficial. Como exemplo, tome um cubo de 1,0 cm de aresta, tendo como área de superfície 6 cm^2 . Caso se divida a aresta deste cubo de tal forma que sua borda tenha 0.1 cm, sua área agora será 60 cm^2 . Porém, as partículas são fragmentadas em outras menores com uma faixa muito grande de distribuição de formas e tamanhos. Na verdade, em escala micro, estas apresentam não só regiões planares, mas também podem encontrar distorções nos vértices além de fraturas. Isto implica que a relação de proporcionalidade já está aquém do valor real da área de superfície das partículas, assumindo as mesmas qualquer forma geométrica [66].

As propriedades cromatográficas das fases estacionárias são influenciadas pela área superficial, volume e estrutura de poro das partículas constituintes do leito cromatográfico. Por exemplo, a taxa de transferência de massa das moléculas do soluto entre a FE e a FM é controlada principalmente pela sua difusão na FE na superfície dos poros das partículas. Desta forma, um estudo das propriedades de superfície e das estruturas de poros das partículas é de grande relevância na compreensão dos fatores envolvidos na separação

cromatográfica [67]. Um modo de avaliar as propriedades de superfície e de poros é pela sorção de nitrogênio a 77 K.

II.1.1 Medidas de Área Superficial e Volume e Estrutura de Poro

Os átomos estão presentes na superfície dos materiais e, em se tratando de materiais de dimensões reduzidas e porosas, como, por exemplo, sílica, estes faz com que o material apresente propriedades distintas daquelas do material estando este em escala macroscópica.

A adsorção de gases nas superfícies e nos poros de sólidos de dimensões reduzidas é utilizada para se obter valores de área superficial e volume e estrutura de poro, embora seja um fenômeno complexo, o qual envolve variações de massa, energia e até mudanças de fases [66, 67]. Há uma quantidade grande de teorias para explicar e quantificar os fenômenos de superfície, dentre elas, a adsorção de gases em interface sólidas [67].

Sabe-se que tal efeito aumenta com a diminuição da temperatura, isto é, o processo é exotérmico. A cinética e a termodinâmica do processo já foi extensivamente estudada. Assim, quando a área superficial e a estrutura de poro são os objetos de interesse, primeiramente se estabelece o que é conhecido como isotermas de adsorção ou dessorção. De maneira bastante simplista, trata-se da quantidade de gás n adsorvido ou liberado à temperatura constante T por uma superfície, estando esta inicialmente isenta de qualquer gás ou vapor, como função da pressão P . Por convenção a quantidade de gás adsorvido é expressa como seu volume nas condições padrão de temperatura e pressão ((273,15 K e 101,3 kPa), sendo a última expressa como pressão relativa a qual é a pressão P_{total} do gás dividido pela pressão de vapor do gás adsorvido na temperatura do experimento, P_0 .

Segundo a IUPAC, as isotermas (Figura 8) podem ser classificadas em seis tipos diferentes [72].

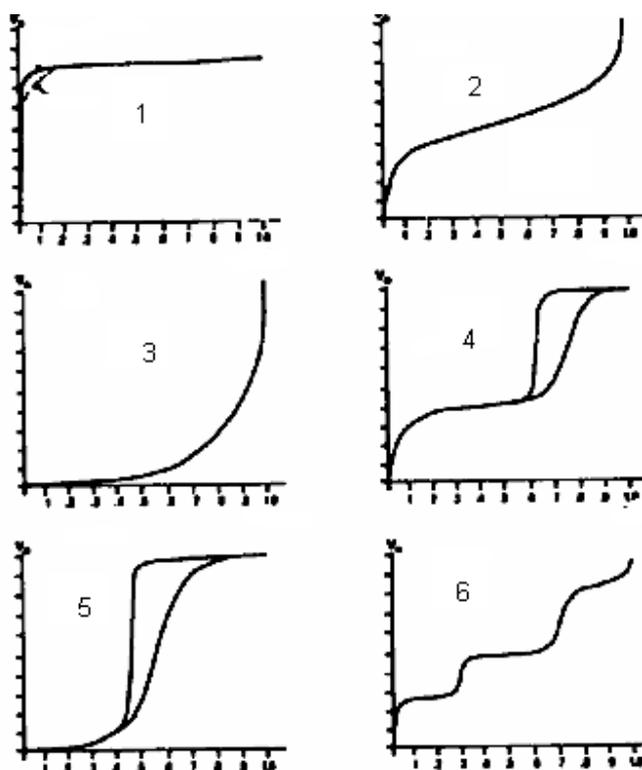


Figura 8 Isothermas padrão segundo a IUPAC [75]

A isoterma do tipo 1 é característica de materiais com volumes de poros extremamente reduzidos, quanto aos dos tipos 2 e 4, são produzidas por materiais ou não porosos, ou com poros relativamente grandes. Quanto aos do tipo 3 e 5, estes surgem quando as moléculas do gás adsorptivo possuem maior afinidade entre si do que pelo material adsorvente, e por fim, a isoterma do tipo 6 é característica de sólidos não porosos, possuindo uma superfície completamente uniforme. Como é de interesse prático para este trabalho, as isothermas, 2 e 4 serão aqui discutidas em maiores detalhes.

Em se tratando de material não poroso ou com poros grandes, a isoterma do tipo 2, Figura 8 é representativa para este material. A mesma possui um perfil que aumenta rapidamente a baixas pressões relativas e, em seguida, há um aumento suave e gradual do volume (V_a). Tal inclinação aumenta de súbito, a partir da situação em que a pressão relativa se aproxima de 1. O aumento inicial de V_a dá-se devido a uma interação das moléculas do gás adsorptivo com as regiões de maior energia no sólido e, em seguida com as de menor energia. Conforme estas regiões vão sendo preenchidas, a inclinação da curva diminui. Do meio da curva em diante, as moléculas começam depositar-se sobre aquelas

que já estão aderidas à superfície, formando uma segunda camada. O aumento súbito no final da curva ocorre devido à condensação do gás. A informação do tamanho da área das partículas reside na parte inicial da curva, isto é, onde ocorre a formação da primeira camada de gás adsorvido.

A isoterma do tipo 4 (Figura 8) possui, em geral, a mesma forma daquela do tipo 2, sendo diferenciada em dois aspectos. O primeiro é que nesta há um aumento maior na inclinação da curva a pressões relativas baixas. Quanto ao segundo, este reside no fato de ocorrer um “hysteresis loop” no início da desorção. Tal comportamento é típico de materiais macroporosos e mesoporosos, isto é, aqueles que possuem poros com aberturas maiores que 50 nm e 20 nm respectivamente. Usualmente, tais poros possuem aberturas largas e podem estar interconectados uns aos outros [66, 68].

As moléculas do gás experimentam uma força atrativa maior exercida pelas paredes dos mesoporos. A ação destas forças provoca a condensação do gás nos mesoporos mesmo sob baixas pressões relativas. Quanto mais aberto for o “hysteresis loop”, maior será a diferença entre o processo de condensação e o processo de evaporação. É importante observar que, se o “hysteresis loop”, estiver mais próxima da saturação, isto indica que a forma do poro se assemelha a uma garrafa, isto é, mais largo na base e estreito no topo.

A isoterma de adsorção tipo 1 (Figura 8) para matérias microporos é completamente diferente daquelas até então discutida, isto se dá devido ao fato de que há uma extraordinária capacidade de adsorção revelada pela isoterma uma vez que, há um aumento brusco e acentuado do volume V_a no início da curva, chegando a parecer que esta é vertical sob baixas pressões parciais. O perfil seguinte apresenta uma diminuição significativa da taxa de adsorção e, posteriormente, a condensação do gás.

A determinação dos volumes de poro pode ser conseguida em função do diâmetro de poro a partir da pressão relativa nas quais os poros são preenchidos com líquido proveniente da condensação do gás de análise. O processo inverso, ou seja, a evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizada.

Sólidos mesoporosos dão origem a isotermas do tipo 4 (Figura 8), onde a histerese está relacionada com diferenças entre os processos de adsorção e desorção, como já dito anteriormente. Esse comportamento está associado ao fenômeno de condensação capilar, que justifica o aumento da adsorção em sólidos mesoporosos quando comparados a sólidos

não porosos. O fenômeno de condensação capilar como sendo a condensação de um líquido nos poros de um sólido a uma pressão relativa, P/P_0 , menor que a unidade. Isso se deve ao fato de que a pressão de equilíbrio sobre um menisco de formato côncavo é menor que a pressão de saturação do vapor, para uma dada temperatura [69].

11.1.1.2-Obtendo Informações das Isotermas

Conforme já mencionado, a grande utilidade das isotermas de adsorção está na determinação de área específica de superfície, volume de poro e da distribuição do volume e tamanho de poro.

Existem diversos tratamentos matemáticos para tratar as isotermas, destacando-se das demais as equações de Langmuir e de Brunauer, Emmett e Teller (BET) [47]. Aqui discutiremos apenas esta última, uma vez que a de Langmuir é bem aplicada para isoterma do tipo 1 e se trata de equações mais complexas [70] e neste trabalho foi utilizada a de BET.

O modelo BET apresentado adota o mecanismo de Langmuir, porém, introduzindo algumas simplificações e suposições para representar a adsorção em multicamadas [71]. De acordo com esta teoria cada molécula da primeira camada fornece um "sítio" para as camadas subsequentes; as moléculas da segunda camada em diante, que se encontram em contato com outras moléculas, comportam-se essencialmente como líquido saturado. A entalpia da primeira camada é a entalpia de adsorção; a entalpia das camadas subsequentes é considerada igual à própria entalpia de vaporização do sorbato.

O modelo BET foi originalmente apresentado para descrever às isotermas do tipo 2. Contudo, com valores apropriados dos parâmetros, o modelo pode representar os demais tipos de isotermas de adsorção física. A expressão que descreve o processo de adsorção para as isotermas é apresentada pela Equação 9.

$$V_a = \frac{V_m CP}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad \text{Equação 9}$$

Onde: V_a é a quantidade de gás adsorvido à pressão P , V_m é a quantidade gás adsorvido quando a superfície inteira está coberta com gás, P_0 é a pressão de saturação do gás. O

valor de C , que é uma constante termodinâmica que depende da natureza do adsorbente, na forma mais simples é obtido como segue Equação 10,

$$C \propto \exp \frac{q_1 - q_L}{RT}$$

Equação 10

em que q_1 e q_L são o calor de adsorção do gás na primeira camada adsorvida e o calor de liquefação dos gases na temperatura absoluta T [72].

II.2 Métodos espectroscópicos

Nesta secção serão abordadas de maneira sucinta as técnicas físicas e químicas utilizadas para a descrição dos suportes cromatográficos e das fases estacionárias. Os primeiros parágrafos descrevem os métodos mais usuais seguido das técnicas espectroscópicas, não tão usuais, que foram utilizadas para a caracterização do suporte cromatográfico bem como a fase estacionária.

Existem diversas técnicas para caracterização de sólidos inorgânicos com o objetivo de obter informações estruturais, morfológicas e texturais de materiais inorgânicos. Entre as mais comuns, citam-se as determinações do tamanho da partícula, a área superficial, o seu volume de poro e até informações sobre a estrutura de poro. Para o estudo envolvendo o interior ou “*bulk*” das amostras podem ser citadas as espectroscopias no infravermelho e Raman [73,74], empregadas na investigação estrutural desses materiais e a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (*Electron Paramagnetic Resonance*, EPR) utilizada para obter informações eletrônicas e estruturais de espécies paramagnéticas [75], sendo por isso uma técnica bastante seletiva.

Dentre as outras técnicas, cita-se a espectroscopia de absorção de raios-X (*X-Ray Absorption Spectroscopy*, XAS), composta por XANES, *X-Ray Absorption Near Edge Structure*, que permite obter informações sobre o estado de oxidação do átomo fotoabsorvedor o arranjo espacial dos átomos da sua vizinhança e a densidade de estados desocupados referente ao átomo fotoabsorvedor estudado [76], e da EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), que fornece informações estruturais de curto alcance, como o número de coordenação e as distâncias interatômicas ao redor do átomo estudado, permitindo uma estimativa da desordem local do sistema.

Além da técnica de XAS tem-se a XPS, X-ray Photoelectron spectroscopy, que se tornou mais popular nas últimas décadas, devido aos recentes avanços tecnológicos, tais como o desenvolvimento de instrumentação e de “softwares” necessários para a obtenção e processamento mais rápido e preciso dos dados [77], assim como à ampliação do conhecimento dos princípios físicos envolvidos e da matemática envolvida, que levaram a uma análise e interpretação mais precisa dos dados experimentais [78, 79].

Com a finalidade de uma análise de superfície envolvendo métodos microscópicos, existem diferentes técnicas microscópicas como a de eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy*, SEM), tunelamento (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) e a de força atômica (*Atomic Force Microscopy*, AFM), sendo estas utilizadas para análises qualitativa e quantitativa da composição atômica da superfície, bem como para estudos morfológicos dos materiais [80].

II.2.1 Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS)

II.2.1.1 Princípios Básicos

A espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) mede o coeficiente de absorção dos raios-X, $\mu(E)$, como uma função da energia da radiação incidente, $E = h\nu$. Quando um feixe de fótons de raios-X atravessa um material, a intensidade do raio incidente, I_0 , decresce de uma quantidade que é *dependente das características de absorção do material* sendo irradiado [81,82]. Para uma trajetória da radiação através do material cujo comprimento é dx , o decréscimo dI é dado por $dI = -\mu(E)I dx$. Integrando a equação sobre a espessura total x , obtém-se a Lei de Beer-Lambert (Equação 11),

$$I_t = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad \text{Equação 11}$$

Onde I_t é a intensidade do feixe transmitido.

O processo básico de XAS consiste na excitação de elétrons, através da absorção de raios-X, localizados nos níveis mais próximos do caroço (núcleo) (K ou L, no caso de raios-X) do átomo absorvedor, isto é, o átomo que absorve a energia dos elétrons de raios-X. As transições eletrônicas, causadas pela absorção de energias menores que a energia de ligação, só ocorrem quando o átomo absorvedor possuir estados localizados não ocupados ou parcialmente desocupados, e essa faixa de absorção denomina-se região de pré-borda. Se a energia do fóton incidente é suficiente para arrancar os elétrons localizados nos níveis internos, então a absorção deixa de decrescer gradualmente com o aumento de energia e aumenta drasticamente, observando-se um salto no espectro de absorção. Tal aumento, verificado no espectro, é denominado de borda de absorção, e a energia em que ocorre a

absorção depende da energia de ligação dos elétrons ao átomo e, portanto, é uma *característica de cada elemento químico*. Ou seja, quando ocorre a absorção de energia maior que a energia de ligação, ocorre transição para o estado contínuo, não localizado no átomo absorvedor, e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética. Quando os elétrons ligados ao cerne do átomo fotoabsorvedor pertencem à camada $1s$, a borda é chamada de borda-K, e para o caso da camada $2p$ a correspondente borda é chamada de borda-L [79,81].

No caso de átomos isolados (no estado gasoso), ou de não haver nenhum vizinho suficientemente próximo após a borda de absorção, verifica-se uma queda suave na absorção até a próxima borda de absorção. Quanto a sistemas condensados (estado sólido ou líquido), após a borda de absorção são observadas oscilações no coeficiente de absorção $\mu(E)$, que se superpõem ao decaimento monotônico do coeficiente de absorção, conforme esquematizado na Figura 9. Essas oscilações são explicadas como sendo resultado da interferência entre a função de onda do fotoelétron e o retro-espalhamento dessa função de onda pelos átomos vizinhos ao átomo fotoabsorvedor [81].

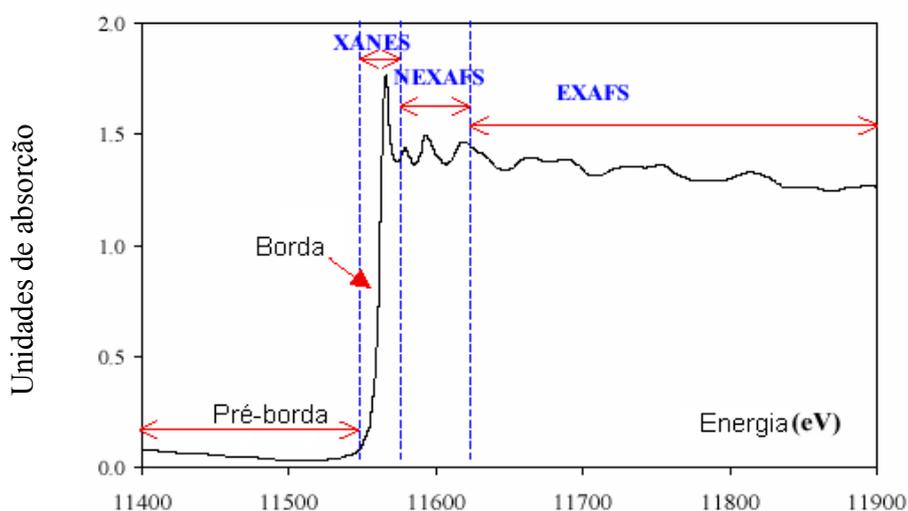


Figura 9- Espectro de absorção de raios-X da borda K do selênio. Representação das transições eletrônicas que correspondem as características básicas do espectro, a pré-borda e as regiões de XANES e EXAFS[81].

II.2.1.2 Espectros XANES e EXAFS

Após a borda de absorção (Figura 9), o espectro é dividido em duas regiões: XANES e EXAFS.

A Região de XANES [83, 84] é compreendida até a faixa de 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas bandas da absorção. A análise teórica do espectro XANES envolve a solução da equação de Schrödinger para um intervalo de baixa energia, no qual a interação elétron núcleo é muito forte. Mais especificamente, o elétron é ejetado para um estado a apenas algumas dezenas de eV acima da energia de Fermi, com energia cinética baixa e livre caminho médio grande, favorecendo processos de espalhamentos múltiplos (EM) inelásticos do fotoelétron. Portanto, a interação de muitos corpos, espalhamentos múltiplos, distorção da função de onda do estado excitado pelo campo de Coulomb, etc. são efeitos de grande importância nas características do espectro XANES.

Devido a estes efeitos e, principalmente, ao espalhamento inelástico do elétron excitado e ao tempo de vida finito do buraco do caroço, somente um grupo (*cluster*) de tamanho finito é relevante para determinar o estado final da onda do fotoelétron. As mudanças ao redor da distribuição de carga de um dado átomo em ambientes químicos diferentes podem alterar as energias dos níveis do caroço, produzindo mudanças na borda de absorção que se destacam nesta região do espectro. Assim, o espectro fornece informações sobre o arranjo espacial dos átomos da vizinhança do átomo absorvedor, seu estado de oxidação e a densidade de estados desocupados do átomo absorvedor, entre outras informações.

A teoria de XANES ainda não é completamente quantitativa devido a consideração do espalhamento múltiplo do fotoelétron, embora o espectro XANES seja objeto de muitas investigações, não existe ainda um completo entendimento [81].

A região de EXAFS compreende a absorção de energia que ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção, apresentando oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS, considera-se o envolvimento de apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador. No limite de EXAFS, de alta energia, a interação entre os elétrons e os átomos vizinhos torna-se menos intensa. Em altas energias, o espalhamento dos elétrons

excitados é bastante fraco. Uma contribuição significativa para a função de onda do estado final nas proximidades do átomo absorvedor se dá devido à trajetória na qual o elétron é espalhado somente uma única vez antes de retornar ao átomo absorvedor (espalhamento simples). Uma vez que o regime EXAFS é dominado pelo espalhamento simples, a informação que o mesmo contém é puramente geométrica e mais facilmente extraída do que as contidas nos espectros XANES.

II.2.1.3 Obtenção dos Espectros XAS

A Figura 10 mostra uma montagem experimental utilizada para obter os espectros de absorção de uma fonte síncrotron.

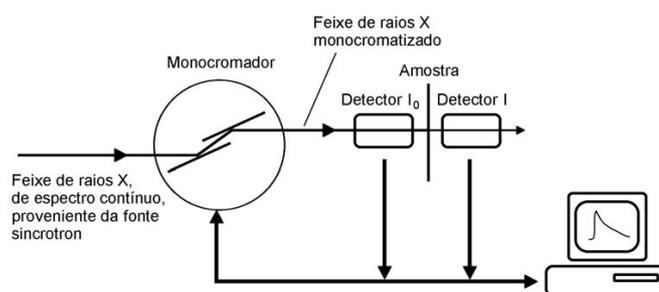


Figura 10 Esquema da montagem experimental utilizada para a obtenção dos espectros de absorção XAS [81]

Utiliza-se um monocromador para a seleção da energia do feixe de raios-X baseado na difração em cristais perfeitos, onde a seleção da energia é feita variando-se o ângulo de incidência do feixe sobre o cristal. A utilização da dupla reflexão do feixe de raios-X é a maneira mais comum para se obter uma melhor resolução em energia e manutenção da posição do feixe sobre a amostra. Um conjunto de fendas delimita o perfil do feixe proveniente da fonte síncrotron sobre o primeiro cristal do monocromador. Um segundo conjunto de fendas serve como fendas de guarda, evitando que o feixe espalhado alcance a amostra.

A forma mais comum de se obter um espectro de absorção é através da configuração chamada de transmissão, em que se monitora o feixe incidente na amostra assim como o feixe transmitido com o auxílio de detectores antes e após a amostra. Para tanto, a amostra

deve ser suficientemente fina para proporcionar uma boa relação sinal/ruído na medida da intensidade do feixe transmitido. Espessuras típicas para materiais metálicos puros não passam de alguns centésimos de milímetro.

No caso da espessura da amostra ultrapassar esse limite, ou nos casos em que a amostra é sustentada em um substrato (caso de filmes finos), outros métodos de detecção da fluorescência da amostra ou dos elétrons secundários gerados no processo de absorção são utilizados. Estes últimos métodos de detecção também são utilizados nos casos em que o elemento químico a ser analisado está em pequena concentração na amostra [85].

A Figura 11 exibe a linha de absorção de raios-X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas – SP) [81,86].

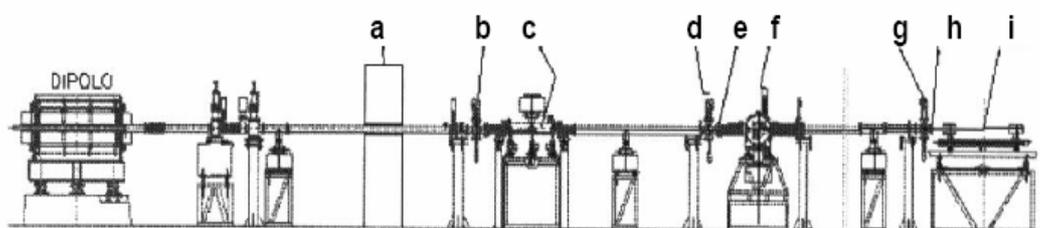


Figura 11- Linha de absorção de raios-X (XAS) do LNLS – Campinas -SP. a) parede de proteção; b) fendas pré espelho; c) espelho; d) fendas pré monocromador; e) janela de berílio; f) monocromador; g) fendas pós monocromador; h) janela de Kapton e i) bancada experimental [81].

A fonte de luz do LNLS é um síncrotron de terceira geração, constituído por um anel de armazenamento de elétrons de 29,7 m de diâmetro, com uma energia de operação de 1,37 GeV; operando atualmente com uma corrente de elétrons (máximo) de 175 mA e tempo de vida do feixe de elétrons da ordem de 15 horas. A radiação provém de um dos doze dipolos do anel de armazenamento. Antes da parede de proteção radiológica existe o sistema de *front-end*, que protege o anel de armazenamento contra possíveis falhas na linha de luz. Após a parede de proteção radiológica existe um conjunto de máscaras e fendas que delimitam o perfil do feixe que, em seguida, passa por um espelho, cuja função é focalizar verticalmente, e reduzir a intensidade da região de mais alta energia do espectro contínuo proveniente do dipolo. Antes de alcançar o monocromador o feixe é novamente definido por um conjunto de fendas. O feixe atravessa a seguir um conjunto de fendas de guarda, que têm como objetivo impedir a passagem do feixe espalhado. Todo esse sistema opera

sob alto vácuo ($\sim 10^{-8}$ Pa), sendo isolado do ultra alto vácuo ($\sim 10^{-11}$ Pa) do anel por uma janela de berílio e da pressão atmosférica na bancada experimental por uma janela de Kapton, após a qual o feixe está pronto para ser utilizado [87].

II.2.2 A Espectroscopia de Fotoelétrons

II.2.2.1 Aspectos gerais

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) tem por base os efeitos fotoelétricos observado por Hertz em 1887. Durante muitas décadas, este fenômeno foi apenas alvo de um interesse limitado e só no início dos anos 50, quando foi traçada pela primeira vez uma linha discreta de raios X, se delineou as bases da técnica de espectroscopia foto-eletrônica. Os primeiros espectrômetros comerciais surgiram em 1965, data após a qual o interesse crescente pela espectroscopia foto-eletrônica tornou-a uma das técnicas mais populares no estudo e caracterização das superfícies sólidas. A técnica é aplicável a qualquer tipo de material, seja ele biológico, orgânico, polimérico, metálico ou cerâmico [88].

A Figura 12 representa de modo esquemático os princípios básicos da espectroscopia de fotoelétrons de raios X. Quando um feixe de fótons, acelerado a uma dada energia, incide na superfície de um material, os átomos aí presentes são ionizados através da libertação de um dos elétrons (geralmente chamado de fotoelétron) de um dos níveis de energia mais elevada. Dado que nesta situação o átomo é muito instável, dá-se a transferência de um elétron de um nível de energia inferior para a lacuna inicialmente deixada pelo fotoelétron libertado. Para completar o balanço energético do processo ocorre a libertação de um fóton de energia $h\nu$ ou, em alternativa, de um elétron *Auger*. Os fotoelétrons que deixam o átomo possuem uma energia cinética (E_c) que é dada por Equação 12:

$$E_c = h\nu - E_b + \phi \quad \text{Equação 12}$$

em que $h\nu$ é a energia dos fótons constituintes do feixe incidente, E_b é a energia de ligação do elétron ao átomo e ϕ é a função de trabalho do espectrômetro.

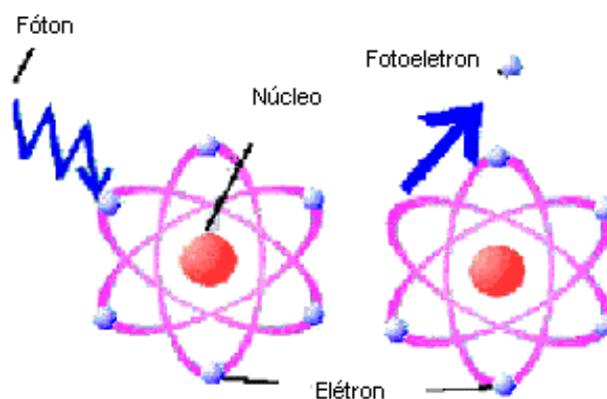


Figura 12 Representação esquemática do processo de emissão de um fotoelétron [89]

Sendo conhecida a energia do feixe de fótons incidente, bem como a função de trabalho do espectrômetro é possível relacionar a energia cinética dos elétrons libertados com a energia de sua ligação ao átomo. Dado que esta é característica para cada um dos átomos da tabela periódica, torna-se assim possível identificar qual o elemento presente na superfície [89].

Ao contrário do que acontece na espectroscopia de elétrons *Auger*, em que são necessários três elétrons para que ocorra a transição [90], em XPS o processo de relaxação envolve apenas dois elétrons [89], por isso esta consegue detectar o hélio ($Z = 2$), embora continue não ser possível a identificação do hidrogênio. O processo de relaxação do átomo por emissão de fotoelétron ocorre com maior probabilidade para elementos de número atômico elevado, uma vez que os elementos leves tendem a relaxar preferencialmente por emissão de elétrons *Auger* [90]. Tome-se como exemplo o berílio, para o qual a probabilidade de relaxação por emissão de elétrons *Auger* 2s é superior a 99,9%. Para elementos de mais elevado número atômico ($Z > 40$) a situação tende a inverter-se, com os processos de relaxação por emissão de fotoelétrons ocorrendo com probabilidades superiores aos de emissão de elétrons *Auger*.

II.2.2.2 Efeitos químicos em XPS

A maior potencialidade da espectroscopia de fotoelétrons consiste na possibilidade de se conseguirem relacionar os desvios químicos às energias de ligação características. Estes desvios são normalmente resultado de diferentes estados de oxidação, de diferentes tipos de ligação e da estrutura cristalina da superfície [91]. Ao contrário do que acontece em Espectroscopia de Eletron Auger (Auger Electron Spectroscopy AES), em que os desvios químicos podem ser camuflados pela largura dos picos (que podem atingir 5 - 10 eV) ou pela proximidade das diferentes transições [89], em XPS estes desvios são facilmente observáveis, dado que os picos possuem largura inferior (< 5 eV). A largura dos picos de XPS depende, sobretudo, da resolução energética do espectro, que é condicionada por fatores de ordem instrumental e experimental. Dentre os primeiros, destacam-se a largura intrínseca das linhas dos espectros de emissão dos ânodos de XPS (normalmente alumínio ou magnésio), os quais impedem que a resolução seja inferior a 0,7 eV (ânodos de Mg).

No entanto, a recente introdução de fontes anódicas equipadas com monocromadores permite o traçado de espectros com uma resolução inferior a 0,4 eV, o que resulta numa melhor deteção e identificação dos desvios químicos. A resolução do analisador é também fundamental para a resolução energética do espectro final. Dentre os fatores de ordem experimental salientam-se a natureza condutora (ou isolante) da amostra. Se esta possuir características isolantes, a superfície, devido à emissão de elétrons, pode ficar carregada positivamente.

Contudo, se a distribuição de cargas não for uniforme, os elétrons emitidos de diferentes pontos da amostra podem apresentar energias cinéticas diferentes. Como resultado, observa-se um alargamento do pico que, em algumas situações, pode ser da ordem de alguns eV relativos à situação normal.

O modelo mais simples, a fim de interpretar os desvios químicos em XPS, resulta do fato de que as alterações provocadas nas camadas de valência por ganho ou perda de elétrons afetarem as forças exercidas pelo núcleo sobre os elétrons do cerne. Assim, caso o estado de oxidação do átomo venha aumentar, as forças atrativas do núcleo sobre as camadas atômicas conseqüentemente irão sofrer aumento tornando, desse modo, a remoção dos elétrons mais difícil, assistindo-se a um aumento da energia de ligação. Caso contrário,

quando o átomo recebe elétrons a remoção torna-se mais fácil, observando-se em tal situação uma diminuição da energia de ligação [89].

Muitas vezes os desvios químicos observados podem ser da ordem de alguns eV. Todavia, pode acontecer que sejam tão pequenos que torne difícil a sua identificação. No caso de elementos de transição, em que podem ocorrer vários estados de oxidação, os picos correspondentes a cada uma das espécies aparecem por vezes sobrepostos, conduzindo no final a um pico bastante largo e assimétrico. Ainda outro fenômeno que aparece muitas vezes associado ao processo de libertação de um fotoelétron é o aparecimento de picos satélite, que se encontram desviados de alguns eV do pico principal. A presença de tais picos está associada a um processo competitivo, que ocorre durante o processo de relaxação do átomo, e está relacionado ao fato dos elétrons de valência, fracamente ligado ao núcleo, poderem libertar-se e transitar para o espaço vazio, deixado pelo fotoelétron, entrando em competição com os elétrons que iriam normalmente ocupar tal posição. Esta situação caracteriza-se pela presença de pequenos picos mais ou menos afastados da transição correspondente, mas sempre a energias de ligação mais altas. O fenômeno é mais comum nos elementos de transição paramagnéticos (“*spins* desemparelhados”) do que nos diamagnéticos (“*spins* emparelhados”). Os próprios ânodos de raios X podem originar satélites, resultantes de transições menos prováveis que a transição principal (linha $K\alpha$ do Mg = 1253,6 eV e linha $K\alpha$ do Al = 1486,6 eV) e que podem aparecer bastante desviados do pico principal. Por exemplo, as transições $K\beta$ do Mg e do Al originam picos que aparecem desviados, respectivamente, de 48 eV e 70 eV em relação à transição principal.

II.2.3 Espectroscopia de Ultravioleta de Reflectância Difusa

II.2.3.1 Aspectos Gerais

A lei de Beer-Lambert pressupõe que, em uma medida, a intensidade da luz não é perdida por processos de espalhamentos e reflexão. Em sistemas dispersos molecularmente, a perda por espalhamento é tão pequena que ela está abaixo do limite de precisão fotométrica enquanto perdas por reflexão, devido às bordas de cada partícula, podem ser praticamente eliminadas por medidas versus um cuvette de referência.

Entretanto, a situação é bem diferente no caso de amostra que espalha a luz fortemente ou é opaca a luz. Nesta situação, a luz incidente é difusamente refletida. Na espectroscopia de reflectância difusa (DRS), a intensidade da luz espalhada por uma camada de amostra “infinitamente fina”, fortemente compactada, é comparada àquela da luz espalhada por uma camada infinita de uma referência não-absorvedora (branca). A razão entre a luz espalhada pela amostra e a da referência, registrada em função do comprimento de onda, constitui o espectro de reflectância difusa.

O modo mais comum da amostra ser iluminada é por iluminação direta, que consiste na incidência de luz que atinge tanto a amostra quanto a referência, perpendicularmente. A primeira camada de partículas espalhadoras, aleatoriamente orientadas, espalha a luz em todas as direções, independentemente do ângulo de incidência, assegurando a iluminação difusa das outras partículas. A luz espalhada pela amostra e a da referência é coletada por uma esfera de integração, e detectada por um detector de PbS (NIR) ou por uma fotomultiplicadora (visível e UV), situada acima da esfera. Esta situação é esquematicamente ilustrada na Figura 13. Dado a esfera ter que espalhar toda a luz e não absorver nenhuma, ela é perfeitamente revestida com um pigmento branco. O espectro experimental contém uma parte de absorção e uma parte de espalhamento [92, 93].

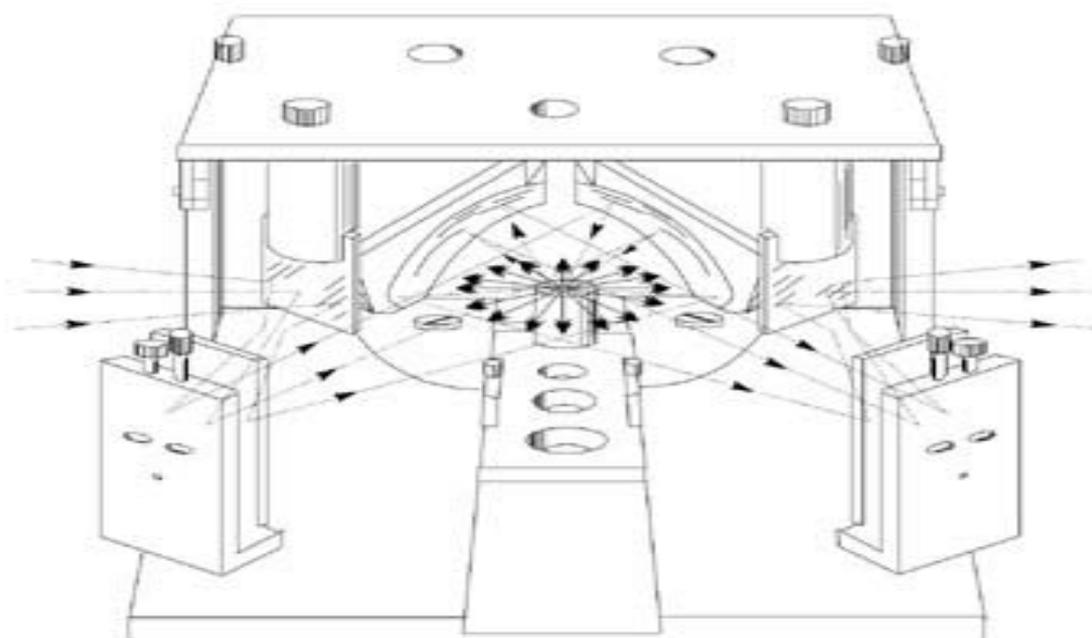


Figura 13: Visão de um espectrofotômetro com a esfera de integração [93].

A equação básica para descrição fenomenológica da reflexão difusa é a equação de transferência de radiação:

$$-dI/\kappa\rho dS = I - j/k \quad \text{Equação 13}$$

onde I é a intensidade da luz incidente, de um dado comprimento de onda; dI/dS é a variação da intensidade com caminho óptico; ρ é a densidade do meio; κ é um coeficiente de atenuação, relacionado com a perda total de radiação devido a absorção e o espalhamento e j é a função de espalhamento. A Equação 13 pode ser resolvida pela introdução de simplificações, as quais estão relacionadas às condições experimentais facilmente obtidas. As idéias de simplificação foram primeiramente sugeridas por Schuster e posteriormente desenvolvidas por Kubelka e Munk, sendo conhecidas como teoria Schuster-Kubelka-Munk (S-K-M) [93]. Em tal teoria, o fluxo de luz incidente e espalhada são aproximados a dois fluxos I e J , perpendiculares à superfície da amostra, na forma de pó, porém, em direções opostas (Figura 14). I é o fluxo da iluminação monocromática, enquanto J é o fluxo da luz difusivamente espalhada.

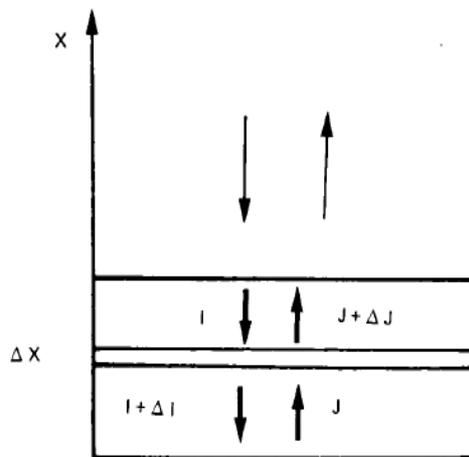


Figura 14: Aproximação de Schuster-Kubelka-Munk na espectroscopia de refletância difusa. Os fluxos de luz, incidente e re-emitido, são aproximados a dois opostos, perpendiculares à superfície de uma camada de amostra infinitamente fina [93].

Se a amostra é infinitamente fina, a reflexão difusa da amostra (R_∞) está relacionada a uma absorção aparente (K) e a um coeficiente aparente de espalhamento (S), através da função Schuster-Kubelka-Munk (S-K-M) ou Kubelka-Munk (K-M):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad \text{Equação 14}$$

onde R_{∞} é igual à razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra, e a intensidade da radiação refletida pela referência, obtida diretamente do espectrofotômetro.

A Equação 14 é válida nas seguintes condições:

1. irradiação da amostra, na forma de pó, por uma radiação monocromática;
2. espalhamento de luz isotrópico;
3. espessura infinita da camada;
4. distribuição uniforme dos íons de metais de transição (TMI);
5. ausência de fluorescência.

As constantes K e S são características do material que está sendo analisado, sendo que os verdadeiros coeficientes de absorção e de espalhamento, $\alpha\nu$ e $\sigma\nu$, para uma dada frequência (ν), estão relacionados com K e S através de: $\alpha\nu = \eta K$ (a) e $\sigma\nu = \chi S$ (b). Valores de η e χ são tabulados para uma faixa de valores de K/S mostrando que, no limite de pequenas absorções, η e χ são iguais a 1/2 e 4/3, respectivamente. Das equações (a) e (b) segue que:

$$\frac{\alpha\nu}{\sigma\nu} = \frac{(1 - R_{\infty})^2 \eta}{2R_{\infty} \chi} \quad \text{Equação 15}$$

As equações (13) e (14) foram introduzidas por Klier [92] e a razão η/χ é, aproximadamente, igual a 3/8, para valores de K/S entre 0-3. Em casos de sistemas fortemente absorventes ($K/S < 0,3$ ou $R_{\infty} < 0,5$), η/χ diminui. Desse modo, para baixas concentrações de íons de metais de transição suportados, a Equação 16 é uma boa representação do espectro de absorção, permitindo uma determinação quantitativa dos íons de metais de transição:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} = \frac{\alpha C_{TMI}}{S} = KC_{TMI} \quad \text{Equação 16}$$

Equação 16

Quando em um dado comprimento de onda λ , S é constante, a equação 15 é uma relação linear entre $F(R\infty)$ e a concentração TMI, $CTMI$. Os coeficientes α e k são constantes de proporcionalidade. A técnica de DRS é adequada para o estudo da especiação de íons de metais de transição suportados, uma vez que mede não só as bandas das transições d-d, como também as de transferência de carga (TC).

II.2.3.2 A Região UV-Vis

A região do espectro eletromagnético de comprimentos de onda abaixo de 190 nanômetros (nm) é denominada *ultravioleta de vácuo* pelo fato de, nesta região, oxigênio atmosférico, vapor de água e outras substâncias poder absorver a radiação e conseqüentemente, as absorções de interesse nesta região ficam comprometidas. Sendo assim, experimentos nesta região espectral têm que ser realizados sob vácuo. A região de comprimentos de onda entre 200-400 nm é conhecida como *ultravioleta*. A região do *visível*, compreendida entre 400-700 nm, é responsável pela cor das substâncias e objetos. Assim, por exemplo, um pigmento azul figura-se nos como azul, quando a porção vermelha do espectro é absorvida, fazendo com que a luz azul seja transmitida. Tal situação ilustra o importante conceito de *cor complementar*. A absorção da radiação ultravioleta ou visível excita os elétrons da molécula, dando origem às chamadas transições eletrônicas. Nestas transições, os elétrons de valência são promovidos de seu estado normal (estado fundamental) *para estados de mais alta energia* (estado excitado). De maneira geral, o tempo no estado excitado é da ordem de 10^{-8} segundos, sendo que, em seguida, o excesso de energia é emitido na forma radiativa (luminescência, fosforescência) ou na forma não-radiativa (decaimento térmico). Quando se fala de espectroscopia de absorção (transmissão) UV-Vis, está-se referindo a este último tipo de relaxação, isto é, sem reemissão de luz [93].

II.2.3.2.1 Origem das Absorções

Os elétrons de valência de moléculas podem, geralmente, ser encontrados em um dos seguintes tipos de orbitais: orbitais ligantes simples, σ ; orbitais ligantes π , (duplas e triplas ligações) e orbitais não ligantes, (elétrons livres) [94].

Orbitais σ ligantes tendem a ter uma energia menor que os orbitais π ligantes, os quais, por sua vez, têm energia menor que os orbitais não-ligantes. Quando a radiação eletromagnética de comprimento de onda apropriada é absorvida, uma transição ocorre destes orbitais para um orbital vazio, usualmente um orbital anti-ligante σ^* ou π^* .

A exata diferença de energia entre os orbitais depende do tipo de átomo presente, e da natureza do sistema de ligações. Grande parte das transições envolvendo orbitais ligantes tem altas energias, ou seja, pequenos valores de comprimento de onda, de modo que as únicas absorções observadas correspondem as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

Além das transições anteriormente descritas, associadas a sistemas moleculares, pode-se observar na região do UV-Vis, transições relacionadas com os metais de transição com elétrons d., discutido na próxima seção.

II.2.3.4 Sistemas de transição d

Não será feito um tratamento detalhado a respeito dos orbitais dos metais do grupo d, uma vez que vários livros-texto tratam em diferentes níveis do assunto [93,94]. Entretanto, é importante ter em mente alguns aspectos úteis para a compreensão das suas transições e que, conseqüentemente, nos auxiliarão na obtenção de informações de seus espectros.

Se tiver um metal de transição que começa a ser rodeado por seis cargas negativas ou seis grupos dipolares (ligantes), os mesmos podem ocupar os vértices de um octaedro imaginário. Uma escolha adequada de eixos permite a descrição de cinco orbitais degenerados para o íon livre: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$. Com a aproximação dos ligantes ocorre a quebra de degenerescência, dando-se o desdobramento de dois tipos de conjuntos de orbitais: o primeiro, triplamente degenerado, constituído pelos orbitais d_{xy} , d_{xz} , e d_{yz} (t_{2g}) e, o segundo, duplamente degenerado, formado pelos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ (e_g). Dado

o fato dos orbitais t_{2g} possuírem energia mais baixa que os orbitais e_g , estes têm preferência quanto ao preenchimento dos orbitais com os n elétrons d . Na Figura 15, é mostrada o esquema de desdobramento dos orbitais d para um campo octaédrico [94].

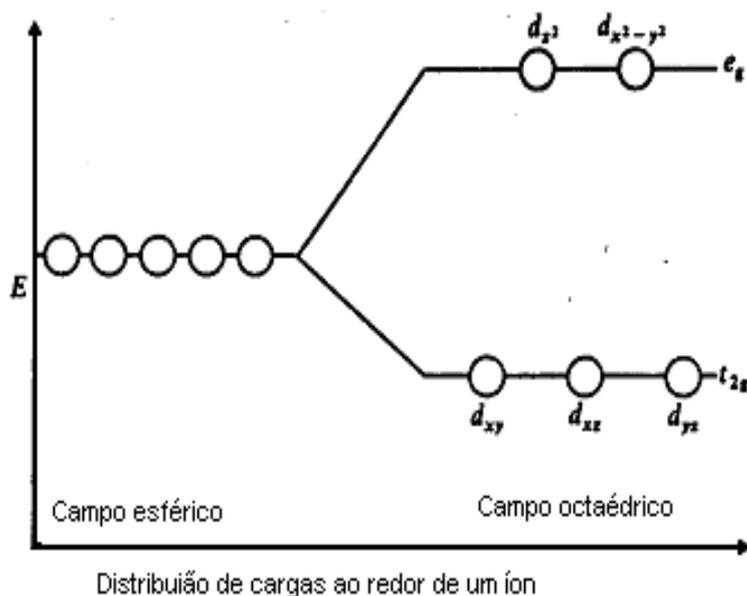


Figura 15 Desdobramento de energia do orbital d em um campo octaédrico [94].

Em outra situação, na qual quatro cargas negativas ou quatro grupos dipolares aproximam-se de um íon de metal de transição, ocupando os vértices de um tetraedro imaginário, ocorre o mesmo tipo de desdobramento descrito para a geometria octaédrica. Todavia, neste caso, a energia do conjunto duplamente degenerado dz^2 e dx_2y_2 (e) possui menor energia que o conjunto triplamente degenerado d_{xy} , d_{xz} , e d_{yz} (t_2), de acordo com o diagrama mostrado na Figura 16. Tanto para situações de geometria octaédrica, quanto para aquelas de geometria tetraédrica podem ser definidas, respectivamente as grandezas Δ_0 e ΔT (alguns autores denominam este valor de $10Dq$ ou parâmetro de campo cristalino), que correspondem, numa aproximação bastante simples, à energia necessária para fazer a transição eletrônica entre estes diferentes conjuntos de orbitais. Em termos relativos, tem-se que $\Delta T = 4/9Dq$. É importante mencionar que, dependendo da geometria dos ligantes ao redor do íon metálico, diferentes formas de desdobramento dos orbitais podem ocorrer. Sem qualquer dúvida, as situações aqui descritas, geometria octaédrica e geometria tetraédrica constituem-se em casos mais simples.

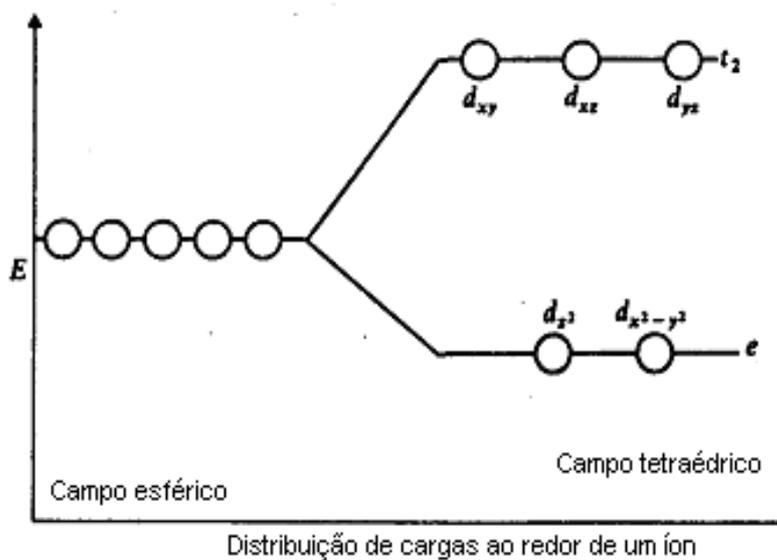


Figura 16: Desdobramento de energia do orbital d em um campo tetraédrico.

Em se tratando da Figura 15, para a situação de um elétron, a única transição esperada seria $t_2g \rightarrow eg$. Quanto a sistemas contendo mais que um elétron, não se poderá esperar um quadro tão simples. O diagrama de níveis de energia, mostrado na Figura 15, certamente seria mais complicado. De modo geral, existem diversos possíveis estados eletrônicos que correspondem a distribuições particulares de dois ou mais elétrons nos orbitais d . Tais estados são originados em decorrência das interações dos elétrons entre si. Os estados têm diferentes energias, fato que acarreta, em alguns casos, em espectros relativamente complicados.

Em outras palavras, para cada configuração dn ($n > 1$), podem ser geradas várias configurações $(t_2g)(eg)$, que dão origem a diferentes estados, estados estes que se desdobram em função do campo aplicado (campos fortes e fracos), com suas multiplicidades. Estados que podem ser deduzidos pela aplicação das regras de obtenção de micro-estados (*term symbols*). Os diagramas de níveis de energia assim gerados recebem o nome de Diagramas de Tanabe-Sugano. Nestes diagramas pode ser obtido, para todas as configurações dn , o estado fundamental e , considerando uma das regras de seleção básicas da espectroscopia, *uma transição envolvendo mudança de multiplicidade é proibida*, pode-se determinar os estados excitados para as transições permitidas [94].

Considera-se ainda como importante uma outra regra de seleção. A mesma estabelece que *sejam também proibidas todas as transições que envolvem a redistribuição dos elétrons numa única camada quântica*, ou seja, *não são observadas as transições entre diferentes estados de uma configuração dn*. Esta regra de seleção recebe o nome de Regra de Seleção de Laporte. Por conseguinte, considerando-se a regra de seleção de Laporte, rigorosamente nenhuma transição envolvendo transições internas de elétrons d, com conseqüente absorção nos espectros na região do UV-Vis, poderia ser observada. Na verdade esta regra de seleção pode ser “quebrada”, originando bandas de fraca intensidade quando os íons de metais de transição fazem parte de compostos (óxidos, por exemplo) ou complexos. Duas situações tipificam esta “quebra”: quando o íon de metal de transição está num ambiente não centro-simétrico (ausência do elemento de simetria centro de inversão) pode ocorrer mistura dos orbitais d do metal com p do átomo ligado. Da mistura observa-se uma “diluição” do caráter d, podendo ocorrer transições. Quanto maior a mistura, mais é permitida a transição quando o íon de metal de transição está num ambiente centro-simétrico, isto é, no centro de simetria do arranjo. Neste caso, ao ser executada uma vibração molecular, o íon metálico pode permanecer fora do centro de simetria, acarretando com isto diferenças nas misturas dos orbitais d e p, criando, assim, as condições para a transição. Este mecanismo é menos eficiente que aquele descrito acima.

Em função destas considerações, pode-se inferir a seguinte ordem de intensidade para as transições: proibidas por spin < proibidas por Laporte < transições em ambiente tetraédrico << transições permitidas. De maneira geral, os espectros de compostos de metais de transição, em solução ou no estado sólido (policristalino), são constituídos por um conjunto de bandas fracas, geralmente largas, com valores de ϵ max (solução), geralmente menores que 50 nm, e situadas em altos valores de λ (350-700 nm). Tais bandas são, inequivocamente, atribuídas às transições d-d e, via-de-regra, são responsáveis pela cor dos compostos de metais de transição. Se, por um lado, em altos valores de λ têm-se as transições d-d, em valores mais baixos (geralmente < 350 nm) são observadas bandas muito intensas (ϵ max da ordem de 10⁴ – 10⁵ nm), que correspondem às transições eletrônicas permitidas, ou seja, às chamadas bandas de transferência de carga (TC).

II.2.4 Microscopia de Varredura por Sonda Mecânica

II.2.4.1 Aspectos gerais

Será fornecida aqui uma breve descrição dos componentes básicos de um microscópio de força atômica (AFM) bem como os principais aspectos conceituais e operacionais. Vários livros e manuais podem ser consultados para uma visão mais detalhada dos AFM [95].

Os Microscópios de Varredura por Sonda Mecânica (*Scanning Probe Microscopes-SPM*) constituem uma família de microscópios utilizados para observar localmente diversas propriedades da superfície de uma amostra. Dessa, os mais utilizados são o Microscópio de Força Atômica (*Atomic Force Microscope-AFM*), e o Microscópio de Tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope-STM*). O princípio básico de funcionamento dos AFM é a detecção da interação entre uma ponta de prova e a superfície de uma amostra. Com eles, podem-se caracterizar as superfícies estudadas com resolução que varia da escala micrométrica à atômica [96, 97].

A idéia dos AFM surgiu como conseqüência da observação do tunelamento de elétrons entre uma ponta de tungstênio, atômicamente afilada, e a superfície de uma amostra de platina, feita por Binnig e Rohrer em 1981 no laboratório de pesquisas da IBM de Zürich [98]. Motivados por essa observação, Binnig e Rohrer, desenvolveram um equipamento com a capacidade de, simultaneamente, varrer a superfície de uma amostra sob uma ponta de prova condutora, atômicamente afilada, e medir a corrente de tunelamento entre a ponta e a superfície. Surgia assim, o Microscópio de Tunelamento [98]. Pelo desenvolvimento do STM, Binnig e Rohrer receberam em 1986 o Prêmio Nobel de Física [99], e tornaram as vidas de muitos pesquisadores mais interessantes, trazendo-lhes uma visão fabulosa do mundo atômico. Desde a proposta do STM, foram desenvolvidos inúmeros SPM. Um recente artigo de revisão [100] cita 20 tipos diferentes desenvolvidos de 1981 a 1991. Assim, pelo menos 20 tipos diferentes de interações entre a ponta de prova e a superfície da amostra podem ser monitoradas. Essa versatilidade permite que os SPM sejam utilizados nas mais diversas áreas do conhecimento como, por exemplo, ciência de materiais, biologia, física, química, metrologia etc. Um ponto adicional notável é que tais microscópios podem ser operados nos mais diversos ambientes: no vácuo, em atmosfera

ambiente, em líquidos como, por exemplo, em análises biológicas, ou em estudos *in-situ* de reações eletroquímicas, etc. Ao contrário dos microscópios eletrônicos, capazes de realizar somente medidas no plano da superfície da amostra, os SPM são capazes também de realizar medidas na direção perpendicular ao plano da superfície (relevo da superfície). A resolução das imagens, adquiridas com SPM varia tipicamente de 0,1 a 10 nm no plano da superfície, e pode ser melhor que 0,1 nm na direção perpendicular a esse plano. A situação, sob certo aspecto limitado do STM, em que somente superfícies condutoras e semicondutoras podem ser analisadas, levou Binnig, Quate e Gerber a desenvolver, em 1986, o Microscópio de Força Atômica. Durante a operação do AFM, monitora-se a força de interação entre a ponta de prova e a superfície da amostra. Essa força, de magnitude semelhante à das forças interatômicas em sólidos, é da ordem de 10^{-9} N. Com os AFM ou STM, amostras tanto condutora quanto isolantes, podem ser estudadas [97].

II.2.4.2 Microscopia de Força atômica

Na microscopia de força atômica (AFM), o sistema de realimentação pode manter a intensidade da força entre a ponta e a superfície da amostra constante ou a posição vertical da amostra constante (a posição z do scanner é fixa). Em geral, o modo de operação, no qual a posição vertical da amostra é mantida constante é utilizado somente para a aquisição de imagens de superfícies atômica e lisas. No presente trabalho, operou-se o microscópio de tal modo que o sistema de realimentação atuava no sentido de manter a intensidade da força ponta-superfície constante durante as aquisições das imagens. A Figura 17 mostra os componentes básicos de um AFM. O sistema de detecção da intensidade da força de interação ponta-superfície é simples, estável e de baixo ruído. O mesmo é também denominado de *optical lever*, sendo composto por um laser, um espelho e um fotodetector. O feixe do laser que incide na superfície superior do cantilever (que é espelhada), é refletido até o espelho e do espelho até o fotodetector .

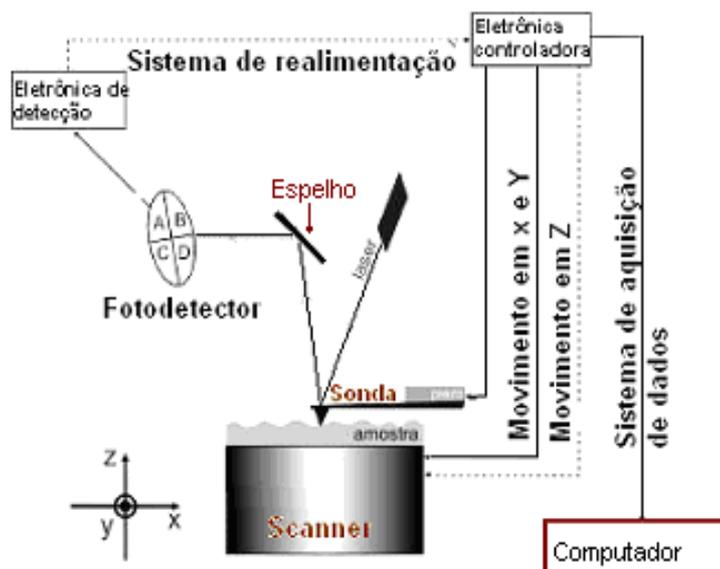


Figura 17: Componentes básicos do AFM.

O fotodetector é dividido em quatro quadrantes, denominados A, B, C e D. É possível monitorar a intensidade do feixe do laser que atinge o fotodetector na sua parte superior (A+B), inferior (C+D), esquerda (A+C) e direita (B+D). À medida que a amostra é varrida sob a ponta, a intensidade da força de interação ponta-superfície varia de acordo com a morfologia da superfície da amostra. A deflexão do cantilever e, conseqüentemente, a região do fotodetector atingida pelo feixe do laser depende da intensidade da força de interação ponta-superfície. A diferença entre as intensidades dos sinais que atingem a parte superior e inferior do fotodetector é utilizada pelo sistema de realimentação para definir o deslocamento vertical a que a amostra será sujeitada, de modo a manter a intensidade da força de interação ponta-superfície constante, com o valor de referência. Fotodetectores, do tipo utilizado em AFM, são capazes de medir deslocamentos do feixe do laser tão pequenos quanto 1 nm [100]

Desse modo, o arranjo óptico do sistema de detecção permite obter imagens com resolução lateral da ordem de nanômetros e resolução vertical melhor que 0,1 nm. Na microscopia de força atômica, a imagem da superfície da amostra é formada de acordo com as deformações do *scanner* nas direções x, y e z. Cada valor do par (x, y) define um pixel da imagem de AFM, ao qual será associado um tom de cinza definido pelo valor de z.

A Figura 18 ilustra o conjunto ponta-amostra-scanner em um plano xz, em três instantes de tempo subsequentes $t=1$, $t=2$ e $t=3$. No instante de tempo t , a intensidade da força de interação ponta-superfície possui um certo valor de referência.

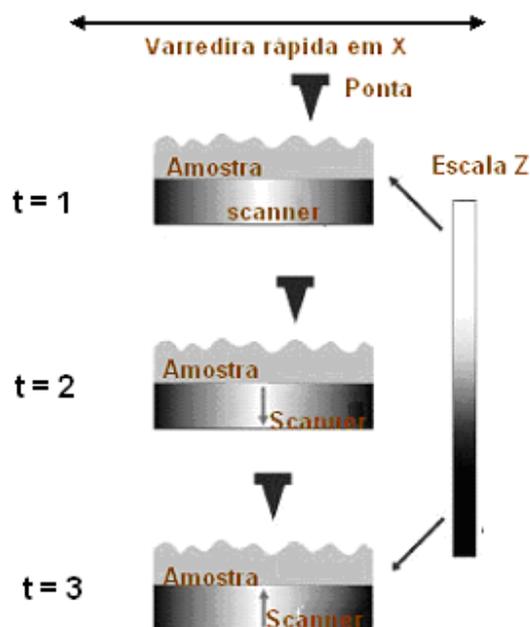


Figura 18-Seção transversal (plano xz) do conjunto ponta – amostra - scanner durante a aquisição de uma imagem de AFM, para três posições relativas diferentes entre a ponta e a superfície.

Em $t=2$, a intensidade da força ponta-superfície é maior que a de referência, visto que a distância ponta superfície é menor do que em $t = 1$. Como resultado, o sistema de realimentação leva à contração do scanner, afastando a superfície da ponta até que a intensidade da força ponta superfície coincida com a de referência. Com a continuidade da varredura, a amostra chega à posição ilustrada para o instante de tempo $t = 3$. Nesta etapa, a intensidade da força ponta-superfície é menor do que a de referência e o sistema de realimentação dilata o scanner, aproximando a superfície da ponta, até que a intensidade da força ponta superfície atinja o valor de referência. A variação da voltagem aplicada ao scanner pela eletrônica controladora para dilatá-lo ou encolhê-lo até que a intensidade da força ponta-superfície seja a de referência é convertida em um tom de cinza, definindo assim a escala z. Por convenção, regiões mais altas na superfície são representadas em tons de cinza claros (instante de tempo $t = 2$) e vales são representados por tons de cinza mais escuros (instante de tempo $t = 3$). Cada varredura completa da amostra na direção x

(varredura rápida) corresponde uma linha da imagem de AFM. Completada uma varredura na direção x , o scanner desloca a amostra na direção y (varredura lenta) e uma nova linha da imagem é gerada. Vários tipos de forças de interação ponta-superfície atuam durante a aquisição de uma imagem de AFM: forças de van der Waals, forças eletrostáticas, forças de tensão superficial, forças coulombianas, etc. As magnitudes relativas dessas forças dependem da natureza da amostra e da ponta, da distância ponta-superfície, do meio ambiente onde a imagem está sendo adquirida e do modo de operação do AFM. Em geral, as forças de van der Waals são dominantes e, assim, nos ateremos a elas para a explicação básica da técnica. Figura 19 mostra o comportamento da força de van der Waals em função da distância ponta superfície.

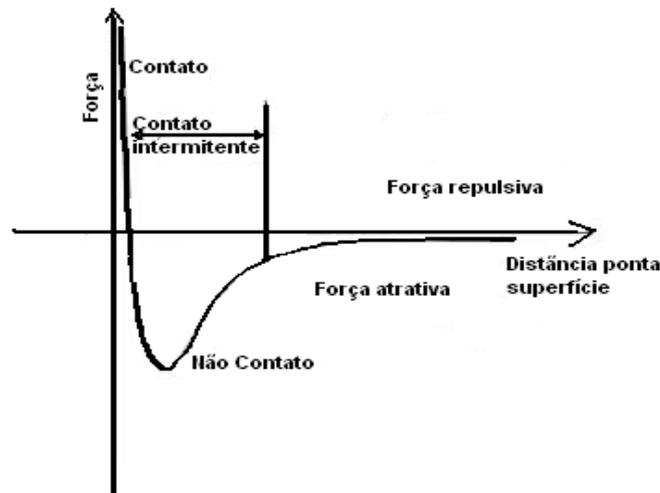


Figura 19: Força de van der Waals entre a ponta e a superfície da amostra em função de sua distância relativa.

Quando a distância ponta-superfície é grande, a força de interação é praticamente nula. À medida que a ponta e a amostra se aproximam, forças de longo alcance passam a atuar e a força de interação torna-se atrativa ($\text{força} < 0$). Forças atrativas resultam quando a distância ponta-superfície se encontra, aproximadamente, no intervalo de 1 nm a 10 nm. Se diminuir ainda mais a distância ponta superfície, a força de interação se torna repulsiva ($\text{força} > 0$). Essa força repulsiva resulta das interações entre orbitais eletrônicos dos átomos da superfície da ponta e da amostra e cresce rapidamente à medida que a distância ponta-

superfície tende a zero. Forças repulsivas atuam quando a distância ponta-superfície é da ordem de poucos décimos de nanômetros.

Dependendo das características de superfície da amostra e da propriedade que se está interessado em analisar, pode-se operar o AFM em três modos diferentes: (i) modo contato (região de forças repulsivas), (ii) modo contato intermitente (região de forças atrativas e repulsivas) e (iii) modo não-contato (região de forças atrativas). Nas seções seguintes será descrito o modo de operação utilizado neste trabalho.

II.2.4.3 AFM no modo Contato Intermitente

No Modo Contato Intermitente de operação do AFM, o sistema de realimentação mantém a distância ponta-superfície em um intervalo tal, que a força de interação é ora atrativa, ora repulsiva. Durante a varredura a ponta oscila sobre a superfície chegando a tocá-la sutilmente, sem, no entanto, sofrer a ação significativa de forças capilares e minimizando a interferência das camadas de contaminação adsorvidas na superfície das amostras. A oscilação da ponta tem frequência próxima à frequência de ressonância da sonda (100 kHz a 400 kHz). Neste modo de operação, utilizam-se sondas com constantes elásticas altas (20 N/m a 100 N/m) e, geralmente, de Si. A amplitude RMS (*Root Mean Square*) da oscilação da sonda é monitorada pelo fotodetector. Uma amplitude RMS, pré-definida como sendo a de referência, é mantida constante pelo sistema de realimentação.

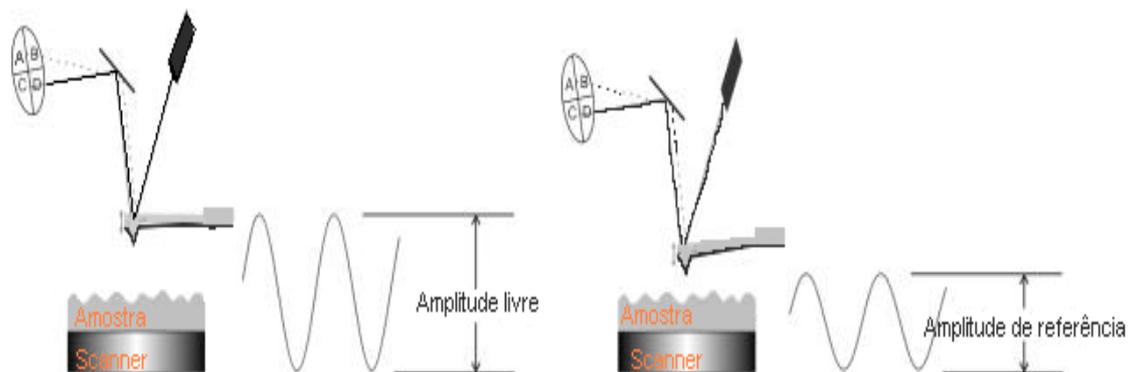


Figura 20 Variação das amplitudes RMS da oscilação da sonda em função da distância ponta-superfície.

Quando a ponta oscila livre da interação com a superfície (Figura 20) ela o faz com uma amplitude RMS tipicamente maior que 20 nm. À medida que a ponta se aproxima da superfície, a força de interação ponta-superfície leva à redução da amplitude RMS da oscilação. Enquanto a amostra é varrida sob a ponta, a amplitude RMS da oscilação varia de acordo com as características morfológicas da superfície da amostra. Todavia, se a força de interação ponta-superfície aumenta, a amplitude da oscilação diminui e vice-versa. Para cada ponto (x, y), a amplitude RMS de oscilação da sonda é informada ao sistema de realimentação, que encolhe ou dilata o scanner de modo a restituir a amplitude RMS de referência para a oscilação e gerando os tons de cinza mais claros ou mais escuros da imagem. O Modo Contato Intermitente fornece, em geral, imagens mais realistas e de melhor resolução que o Modo Contato pelo fato de forças capilares, eletrostáticas, etc. darem uma contribuição substancialmente menor na interação ponta-superfície durante a varredura da amostra.

Capítulo III

Objetivos

Capítulo III Objetivos

Diante do que foi exposto nos capítulos anteriores o objetivo fundamental deste trabalho é o de preparar fases estacionárias, de caráter mais polar, para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa. Para atingir este objetivo este trabalho é basicamente dividido em quatro etapas, o primeiro correspondendo a modificação do suporte (sílica) pela adição de metal de transição (zircônio) e posterior caracterização. A segunda parte corresponde a introdução de polímeros ou misturas de polímeros, com maior polaridade do que aqueles utilizados até agora poli(metiloctilsiloxano), poli(metiloctadecilsiloxano) (PMODS), sobre a superfície da sílica modificada (suporte cromatográfico), a fim de preparar novas fases estacionárias cromatográficas. A terceira parte consistirá de avaliação destas fases cromatográficas frente a compostos de diversas polaridades, acidez e basicidade. O trabalho foi finalizado com a avaliação da estabilidade química das melhores fases estacionárias produzidas e algumas avaliações com misturas testes mais complexas.

Capítulo IV

Parte Experimental

Capítulo IV Parte Experimental

IV.1 Reagentes

- Acenafteno, Aldrich.
- Acetona (PA) Merck.
- Ácido Nítrico, p.a., Synth e Nuclear.
- Água Deionizada, Sistema Milli-Q Plus.
- Benzeno, p.a., Synth.
- Benzonitrila, p.a., Riedel-de Haën.
- Carbowax 1000 (CW), Pertrach.
- Clorofórmio, p.a., Merck.
- Diclorometano, p.a., Merck, e grau HPLC, EM Science.
- Fenol, 99%, Aldrich.
- Metanol, grau HPLC, Mallinckrodt.
- N, N-Dimetilanilina, 98% Fluka.
- Naftaleno, p.a., Carlo Erba.
- Óxido de zircônio (Alfa Aesar com 99,7% de pureza).
- Peneira molecular de 3Å, Alfa Inorganics Ventron.
- Poli(metil)decil (2-5%)difenilsiloxano (DMFS), Alltech.
- Polidimetilsiloxano aminopropil (MS-NH₂), Alltech.
- Sílica, Kromasil (Akzo Nobel), esférica, tamanho médio de partícula 5 µm, volume específico de poro 0,89 mL g⁻¹ e área superficial específica 330 m² g⁻¹ (dados do fabricante).
- Tetrabutóxido de Zircônio, Aldrich.
- Tolueno, planta piloto, IQ/Unicamp.
- Uracil, 98%, Aldrich.

IV.2 Equipamentos

- Agitador magnético (Corning PC-351)
 - Agitador mecânico (Tecnal TE-039)
-

- Agitador Vórtex (Phoenix AP-56)
- Analisador Termogravimétrico, TA Instruments modelo TGA-2050
- Banho termostaticado, Marconi MA120
- Bomba de enchimento de colunas, com faixa de pressão de 6,9 a 207,0 MPa (1000 – 30000 psi), Haskel modelo no 51769.
- Bomba de enchimento de colunas, com faixa de pressão de 6,9 a 60 MPa (1000 – 10000 psi), modelo Alltech 1666 Slurry Packer.

Cromatógrafo a Líquido, Shimadzu, compostos por: Bomba de alta pressão tipo recíproca de pistão duplo, LC-10 AD; Detector espectrofotométrico UV/Vis de comprimento de onda variável entre 190 e 900 nm, cela de 8 μ L, modelo SPD-AV; Injetor, Rheodyne, 8125, com alça de amostragem 5 μ L; Sistema de aquisição de dados: Microcomputador com software de aquisição e tratamento de dados Crom Perfect e Report Write Plus.

- Cromatógrafo a Líquido, Waters, composto por: Bomba de alta pressão recíproca, do tipo pistão com dupla cabeça, modelo 515; Detector por índice de refração, modelo 410, injetor U6K. Forno para coluna; Sistema de aquisição de dados (microcomputador e software Millenium).
 - Espectrofotômetro Infravermelho, Bomem Hartman & Braun, modelo MB.
 - Espectrofotômetro Infravermelho, Perkin Elmer, modelo FT-IR 1600.
 - Espectrômetro de Absorção de Raios – X duro com Luz Síncrotron (DB-04), faixa de energia 2,5 – 24 keV, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)
 - Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva, fonte de ródio Shimadzu, modelo EDX700.
 - Estufa à vácuo, Yamato ADP-21
 - Purificador de água, Milli-Q (Millipore S.A.)
 - Sistema de ultra-som Thornton, modelos T14 e T50
-

IV.3 Caracterização Física da Sílica e do Suporte

IV.3.1-Espectroscopia na Região do Infravermelho da Sílica e do Suporte

Foram obtidos espectros de absorção no infravermelho em um espectrômetro Bomem MB-Series da sílica pura da sílica zirconizada e dos polímeros polidimetilsiloxano, aminopropilsiloxano (MS-NH₂), Polidecilmetil (2-5%) difenilsiloxano (DMFS) e o Carbowax 1000 (CW) bem como algumas fases estacionárias sorvidas. No caso dos polímeros, os espectros foram obtido a partir de um filme da amostra em cela de NaCl ou KBr. Para os suportes e as fases estacionárias sólidas, os espectros foram obtidos no intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹ após a prensagem da amostra, sob a forma de pastilhas, com brometo de potássio na razão 1:10 amostra/KBr.

IV.3.2 Fluorescência de Raios-X

O teor de zircônio incorporado à superfície da sílica foi determinado através interpolação dos resultados obtidos através da fluorescência de raios-X (XRF), sendo que a curva analítica foi construída a partir de amostras contendo de 0 % a 18% (m/m) de zircônio em sílica. O aparelho utilizado foi o Tracor X-Ray modelo, Spectrace 5000, dotado com uma fonte de raios-X de Rh.

IV.3.2 -Ressonância Magnética Nuclear de Silício

Os espectros de ressonância magnética nuclear (NMR) de ²⁹Si com polarização cruzada e ângulo mágico (CP/MAS) foram obtidos em um espectrômetro Bruker ASX 300, usando um rotor de zircônia, em velocidade de rotação de 3500 Hz, contendo amostras de 200-250 mg. Os espectros foram obtidos com um tempo de contato de polarização cruzada de 5 ms, tendo como tempo de contato e intervalo de pulso de 1.5 s. Foram acumulados 1500 FID (*Free induction decays*) com tempo de aquisição de 30 ms. O alargamento de banda usada foi de 30 Hz e largura espectral para todos os espectros foi de aproximadamente 25 kHz.

IV.3.3 Espectroscopia de Absorção de Raios-X Duros com Luz Síncrotron

Esta análise foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas/SP.

Dentre os procedimentos, utilizou-se um cadinho no qual foi misturado o equivalente a 40% de material sílica-zircônio, junto com o equivalente a 60% de nitreto de boro, pilados e homogeneizados. A seguir, o material foi submetido ao processo de empastilhamento semelhante ao processo de produção de pastilhas de KBr para análise de infravermelho. Dando continuidade aos procedimentos, a pastilha porosa contendo a amostra foi colocada em suporte próprio, Figura 21, e analisada no espectrômetro de absorção de raios – X duros (XAS) com luz síncrotron, estação (DB-04).



Figura 21-Pastilha de sílica zirconizada (A) e a pastilha no suporte usado para a análise de XAS

O equipamento foi previamente calibrado com um filtro de zircônio, utilizando-se o programa gerenciador 3-Win DCM e um monocromador Si(220), o qual é usado para elementos que apresentem valores de borda de absorção acima de 8000 eV. Os espectros obtidos são divididos em duas regiões, XANES e EXAFS, que fornecem informações como geometria e número de coordenação do zircônio e valores de distância da ligação Zr-O. Os dados do EXAFS foram extraídos e tratados com o programa WINXAS, versão 2.33. A Figura 22A, mostra a amostra no equipamento em que a análise de XAS foi realizada e a figura 23B mostra a estação de trabalho para tratamento dos dados.



A



B

Figura 22. Amostra de sílica zirconizada no porta amostra do equipamento para medidas de XAS (A) e estação de trabalho (B).

IV.3.4 Análise de Área Superficial pelos Métodos BET e BJH

Para esta medida empregou-se o método BET, que se baseia na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diferentes pressões na temperatura do nitrogênio líquido. Seu resultado é expresso em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Medida esta que foi realizada para a sílica nua, sílica zirconizada e algumas fases estacionárias. O método BJH foi utilizado para se obter a distribuição de tamanhos de poros do material sílica, sílica zirconizada e algumas fases estacionárias. As análises foram realizadas em um aparelho Micromeritics ASAP 2010.

IV.3.5 Volume e Diâmetro de Poro

O volume de poro total foi avaliado pela conversão do volume de nitrogênio adsorvido para o volume do adsorbato líquido. O diâmetro de poro foi determinado a partir do volume total de poro e da área de superfície BET. Esta medida foi aplicada para a sílica nua e para as melhores fases estacionárias preparadas. As análises foram realizadas em um aparelho Micromeritics ASAP 2010.

IV.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica da sílica, suporte de sílica zirconizada e algumas fases estacionárias foi realizada por meio da avaliação das micrografias dessas partículas. A ampliação da imagem foi de 1.500 a 20.000 vezes. O equipamento utilizado foi o microscópio de varredura JEOL JSM-6360LV a 20 kV, equipado com microsonda de energia dispersiva (EDS) da Noran Instruments, Model Series 2.

IV.3.7 Microscopia por Sonda Mecânica

As medidas de microscopia por sonda mecânica foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, utilizando um equipamento Atomic Force Microscope DI Nanoscope modelo III a.

IV.3.8 Espectroscopia de Fotoelétrons

As medidas espectroscópicas de fotoelétrons (XPS) foram realizadas utilizando-se um anodo de alumínio (Al) na frequência característica do potássio (K) para excitar a amostra em um analisador semi-esférico de raio 100 mm. As medidas foram realizadas mediante a passagem constante de 44 eV de energia, o que resulta em 1,6 eV de FWH para a linha 4f do ouro (Au). Uma pequena quantidade da amostra foi utilizada para se fazer uma pastilha, a qual foi presa no porta amostra do equipamento. Durante as medidas a pressão interna do equipamento foi de 5×10^{-10} mBar e os efeitos de carga foram corrigidos utilizando a linha de absorção para o elétrons 1s do carbono cujo valor é 284,6 eV. Para a coleta dos dados foi utilizado o programa Shirley background do Origin 5 peak fitting module.

IV.3.9 Médiidas UV-Vis de Refletância Difusa

As medidas de UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis-NEAR da Varian modelo CARY 5G, com acessórios de refletância difusa, para evidenciar bandas características referentes às ligações químicas entre o zircônio e a sílica.

IV.4 Caracterização do Material Polimérico

IV.4.1 Análise Termogravimétrica

Os termogramas (TGA) foram obtidos utilizando 10 mg de amostra e velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹ no intervalo de 25 °C a 1000 °C em atmosfera oxidante ou em atmosfera inerte. Os termogramas foram impressos em porcentagens de perda de massa e a curva foi derivada em função da temperatura.

IV.4.2 Cromatografia por Exclusão

O equipamento utilizado para a determinação da massa molar média dos polímeros consiste em um cromatógrafo da Waters equipado com Injetor U6K, bombas do tipo pistão de cabeça dupla, operando a uma velocidade de fluxo de 1 mL/min, forno da Waters operando a 40 °C, e detector de índice de refração, modelo 410, também a 40 °C. Os padrões utilizados para a confecção da curva analítica foram padrões de poliestireno cujas massas molares eram de 400 até 18000. O solvente utilizado foi o tetraidrofurano (THF) filtrado e degaseificado. O software para tratamento dos dados foi o Millennium.

IV.4.3 Análise Elementar

As melhores fases estacionárias confeccionadas para este trabalho foram submetidas à uma análise elementar, i.e, determinação da porcentagem de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), em um equipamento modelo 2400 da Perkin Elmer.

IV.5 Procedimentos

IV.5.1 Preparação das Colunas Cromatográficas

Dentre as muitas variáveis que podem, em princípio, afetar de maneira negativa a qualidade da separação cromatográfica, a rugosidade da superfície interna das colunas cromatográficas é uma das mais importantes. Desta forma, uma superfície interna bem polida é extremamente importante, pois, assim, a resistência ao fluxo da fase móvel é minimizada e a eficiência é maximizada.

Embora alguns pesquisadores desconsiderem a importância de uma superfície interna bem polida [101], os trabalhos de Collins et al.[102] mostra que a eficiência da coluna cromatográfica é drasticamente afetada por uma superfície não polida.

O LabCrom desenvolveu um método para polimento das colunas. Em tal procedimento, a coluna é polida com um aparelho mostrado na Figura 23.

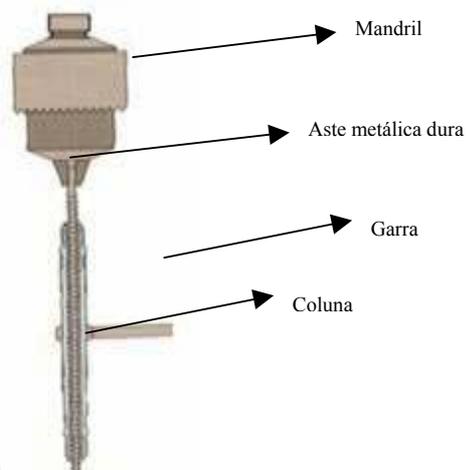


Figura 23. Polimento do tubo para confecção da coluna cromatográfica

A superfície interna da coluna é polida, fazendo-se a haste metálica com palha de aço e pasta abrasiva girarem a uma velocidade constante de 1000 rpm. Durante o polimento, é necessário fazer leves movimentos manuais para cima e para baixo, com a garra presa à coluna, a fim de garantir que a superfície interna fique mais uniforme quanto possível.

Tubos de aço inox 316 L 60 x 3,9 mm sem costura foram polidos internamente, seguindo o procedimento de Collins et al.[102] (Figura 23). Após o polimento, estes tubos foram lavados com ácido nítrico 50%, água, etanol e acetona. O procedimento foi executado até que se obtivesse uma superfície interna altamente polida e livre de imperfeições quando avaliadas a olho nu contra a luz. A partir destes tubos, as colunas cromatográficas de 50 mm de comprimento e 4,0 mm de diâmetro interno e suas peças acessórias foram confeccionadas na oficina mecânica da Unicamp. A mudança no diâmetro foi devido ao polimento e a do comprimento foi devido a um corte no tamanho do tubo. A Figura 24 mostra uma coluna cromatográfica e suas conexões.

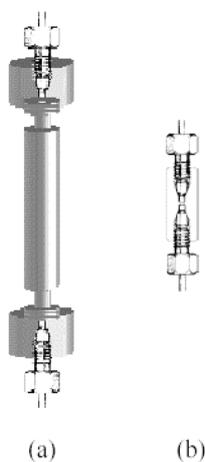


Figura 24 Coluna cromatográfica (a) e conexões (b)

IV.5.2 Síntese da Sílica Zirconizada.

A síntese da sílica zirconizada pode ser dividida em duas etapas [103]. A primeira etapa consistiu na ligação do reagente tetrabutóxido de zirconia à sílica e a segunda numa reação de hidrólise para retirar os grupos butóxidos que não reagiram com a sílica.

Em um tubo de ensaio com rosca de vedação foram colocados 5 g de sílica e 16,8 mmol de uma solução de tetrabutóxido de zircônio em 15 mL de tolueno previamente seco sobre peneira molecular de 3Å. Essa mistura foi agitada em agitador vórtex até a sua homogeneidade e depois foi transferida para um banho ultra-sônico por 10 minutos, com o objetivo de eliminar bolhas de ar. A seguir, o tubo contendo a mistura foi deixado em um banho termostático a uma temperatura de 40 °C por 6 horas. Durante este tempo de reação o tubo foi retirado por três vezes para agitação no vórtex e no banho ultra-sônico por 10 minutos.

Após o período no banho termostático, a sílica já zirconizada, mas não hidrolisada, foi centrifugada e o sobrenadante foi descartado. Adicionaram-se então 15 mL de tolueno, a mistura foi agitada no vórtex até a sua homogeneidade, foi deixada no ultra-som por 3 minutos, e então centrifugada até deposição completa do material. Esta seqüência de etapas foi repetida por quatro vezes, com o objetivo de eliminar todo o reagente tetrabutóxido de zircônio que não reagiu durante as 6 horas de reação.

A segunda etapa da preparação da sílica zirconizada consistiu na hidrólise do material para eliminação dos íons tetrabutóxido da superfície.

O tolueno foi evaporado com auxílio de um fluxo de nitrogênio e, em seguida, foram adicionados 20 mL de ácido nítrico 10^{-3} mol L⁻¹, que logo após estiveram submetidos à agitação no vórtex e ultra-som por 3 min. A mistura com ácido ficou em repouso por 15 minutos. Decorrido esse tempo, a amostra foi centrifugada e o sobrenadante removido.

O próximo passo constitui-se da lavagem do material com água, agitação no vórtex e centrifugação.

A sílica zirconizada foi então deixada em repouso por 12 horas para eliminação do excesso de água por evaporação, e depois seca na estufa por uma hora na temperatura de 110°C, este material será identificado como Si-Zr.

IV.5.3 Preparação da Fase Estacionária

Foram utilizados três tipos de material polimérico, a saber, Carbowax 1000(CW), o polímero polidimetilsiloxano aminopropildimetil (MS-NH₂), e Polidecilmetil (2-5%) difenilsiloxano (DMFS). Nesta secção, estes materiais serão chamados de material polimérico com a finalidade de simplificar o texto.

Para o preparo da fase estacionária, adotou-se o procedimento descrito por Basso em 1989 [104] e aperfeiçoado por Bottoli [105]. Neste método, uma quantidade determinada de material polimérico é dissolvida em um volume conhecido de solvente em que o polímero se dissolva prontamente. A sílica, modificada ou não, previamente ativada por aquecimento a 120 °C por 8 horas, também em quantidade determinada, é adicionada lentamente à solução de material polimérico a qual está sob agitação. Após a adição, este material permanece nesta condição por mais 3 h, permitindo, desta forma, que haja tempo para que todo o suporte cromatográfico entre em contato com o material polimérico dissolvido no solvente. Prosseguindo, o béquer é tampado com papel alumínio perfurado, para permitir a evaporação do solvente, e deixado em repouso durante um período definido.

Faz parte do procedimento de preparo da fase estacionária o uso do ultra-som. Esta etapa é necessária para possibilitar a expulsão de bolhas de gás do solvente e do suporte e

ainda dificultar a aderência do material polimérico nas paredes do béquer o qual está se preparando a fase estacionária.

Foram feitas soluções do material polimérico e uma suspensão de sílica zirconizada, ambas em diclorometano, na proporção de 12 mL de diclorometano para cada 1 g de material suporte [106].

IV.5.4 Determinação da Carga ideal de Material Polimérico

Para esta avaliação, foram preparadas FE com carga de 5, 10, 20, 30, 40 e 50% (m/m). As melhores cargas obtidas foram fixadas tendo como principais parâmetros, rapidez de análise, assimetria de pico e resolução aceitáveis.

IV.5.5 Imobilização das Fases Estacionárias

A imobilização da fase estacionária foi realizada em duas etapas, sendo que a primeira constitui-se em evaporar o solvente utilizado para solubilizar o material polimérico, estando contato com o suporte cromatográfico, em capela com fluxo de ar por 6 dias [105]. A segunda etapa constituiu-se de tratamento térmico em forno tubular a temperaturas variando entre 100 á 120 °C, sob fluxo constante de nitrogênio.

IV.5.6 Preparação da Suspensão e Enchimento da Coluna

Nesta etapa um solvente que impeça a aglomeração, segregação e ainda a sedimentação das partículas é selecionado. No LabCrom, determinou-se que o melhor solvente é o clorofórmio [107]

Depois de transcorrido o tempo necessário para a preparação da fase estacionária, foi preparado suspensões com o solvente clorofórmio. A concentração foi de 10% massa volume (m/v). As suspensões foram mantidas sob agitação por 12 h, até o momento do enchimento das colunas.

IV.5.7 Enchimento das Colunas

Quanto ao enchimento da coluna utilizou-se uma bomba do tipo Haskel (High Pressure Packing Pump), tendo a pressão de enchimento de 38 Mpa e o solvente de propulsão foi o metanol grau HPLC previamente filtrado.

As colunas foram recheadas, segundo o método de suspensão à alta pressão no modo descendente. A suspensão da fase estacionária foi composta de clorofórmio e fase estacionária com concentração de 10% (m/v).

O sistema para o enchimento consistiu de reservatório para suspensão de 32 mL, reservatório de solvente de propulsão, bomba de enchimento pressurizado com e fluxo de nitrogênio.

Antes de iniciar o enchimento, verifica-se há vazamentos no sistema e para isto conecta-se a coluna no sistema (no reservatório de suspensão) sendo que entre a coluna e o reservatório há um filtro e uma luva redutora. A parte inferior da coluna é composta por um filtro e este é preso à coluna por meio de um parafuso também de aço inoxidável.

Para que ocorra o enchimento, acopla-se a coluna ao reservatório de suspensão e a seguir adiciona-se a suspensão de fase estacionária no reservatório. Prosseguindo com o enchimento, abre-se a válvula de nitrogênio para que ocorra a pressurização desejada no sistema. A seguir abre-se a válvula do solvente de propulsão e este passará e levará para dentro da coluna a fase estacionária devido a pressão do nitrogênio. Após a passagem de 80 mL de solvente fecha-se a válvula do solvente de propulsão e a válvula do fluxo de nitrogênio. Desconecta-se a coluna do sistema, colocam-se as conexões na ponta da coluna e agora esta é colocada para o condicionamento para posteriores teste de qualidade.

IV.6.8 Caracterização Cromatográfica das Colunas

As colunas foram avaliadas através das medidas realizadas nos cromatogramas obtidos com as fases estacionárias preparadas. Os parâmetros utilizados nessa avaliação foram pratos por metro (N/m), fator de assimetria (As_{10}), fator de retenção (k) e resolução (R_S). Os cálculos destes parâmetros foram feitos pelo software “Report Write Plus” que produz relatórios dos dados fornecidos pelo sistema de dados cromatográficos “Chrom Perfect”. As colunas foram avaliadas em triplicata.

Para a avaliação das colunas, foram utilizadas duas misturas testes dissolvidas em fase móvel, com as seguintes composições:

- Mistura 1 (M1): acetona, benzonitrila, benzeno, tolueno e naftaleno.
 - Mistura 2(M2): fenol, N,N-dimetilanilina, naftaleno e acenafteno.
-

O composto acetona foi utilizado como composto não retido para a obtenção do valor de t_M , necessário para os cálculos do parâmetro cromatográfico fator de retenção. Quando este composto não era separado, o mesmo era injetado separadamente para a obtenção do t_M .

A mistura 1 foi utilizada a fim de avaliar o comportamento da fase estacionária com compostos neutros de polaridades diferentes: polares (acetona e benzonitrila) e apolares (benzeno, tolueno e naftaleno).

A mistura 2 foi utilizada para avaliar o comportamento da fase com compostos de caráter ácido (fenol), básico (N,N-dimetilanilina), neutros e hidrofóbicos (naftaleno e acenafteno).

As misturas não foram preparadas quantitativamente, e sim de forma que os compostos tivessem uma concentração suficiente para que os seus picos nos cromatogramas possuíssem uma altura razoável e semelhante entre si, mistura essa que foi armazenada sob refrigeração.

Os parâmetros cromatográficos foram calculados para todos os compostos da mistura teste, porém, os resultados são apresentados apenas para alguns deles, ou seja:

- t_R , N/m , AS_{10} e k : calculados para composto mais retido, e para a N,N-Dimetilanilina.
- R_S : calculado para o par acetona-benzonitrila, compostos de resolução cromatográfica mais difícil para este tipo de FE, e para o par naftaleno-N,N-dimetilanilina.

IV.5.9 Testes de Estabilidade da FE

Com objetivo de verificar a estabilidade química da FE sorvida e imobilizada por tratamento térmico (forno sob fluxo de N_2), as colunas recheadas com as FE que apresentaram melhor desempenho cromatográfico foram submetidas ao teste de estabilidade o qual consiste na passagem de FM neutra ou alcalina através da coluna até verificar-se que a eficiência da coluna decaiu a 50% do valor inicial. Neste teste a FM neutra foi MeOH:H₂O 60:40 (v/v), utilizada para as FE sorvida. Para a FM alcalina as condições foram: pH 9 (0,05 mol L⁻¹ de bicarbonato de sódio), e temperatura 40°C. A vazão

da FM variou. Nas primeiras etapas, condicionamento e análise, 0,3 mL/min. Para a lavagem do sistema vazão foi 0,6 mL/min.

O equipamento utilizado foi o cromatógrafo Cromatógrafo a Líquido, Shimadzu, compostos por: Bomba de alta pressão tipo recíproca de pistão duplo, LC-10 AD; Detector espectrofotométrico UV/Vis de comprimento de onda variável entre 190 e 900 nm, cela de 8 μ L, modelo SPD-AV; Injetor, Rheodyne, 8125, com alça de amostragem 5 μ L; Sistema de aquisição de dados: Microcomputador com software de aquisição e tratamento de dados Crom Perfect e Report Write Plus

Capítulo V
Caracterização da sílica e do Suporte

Capítulo V Caracterização da Sílica e Suporte cromatográfico

V.1 Caracterização da Sílica

V.1.1-Micrografia Eletrônica da Sílica Kromasil

Na Figura 25 está apresentada a foto de microscopia eletrônica de varredura da sílica Kromasil 5 μm , esférica. As amostras foram fotografadas com um aumento de até 7000 vezes.

Observando-se a Figura 25, nota-se que a sílica é de forma regular e que a sua distribuição de tamanho é uniforme.

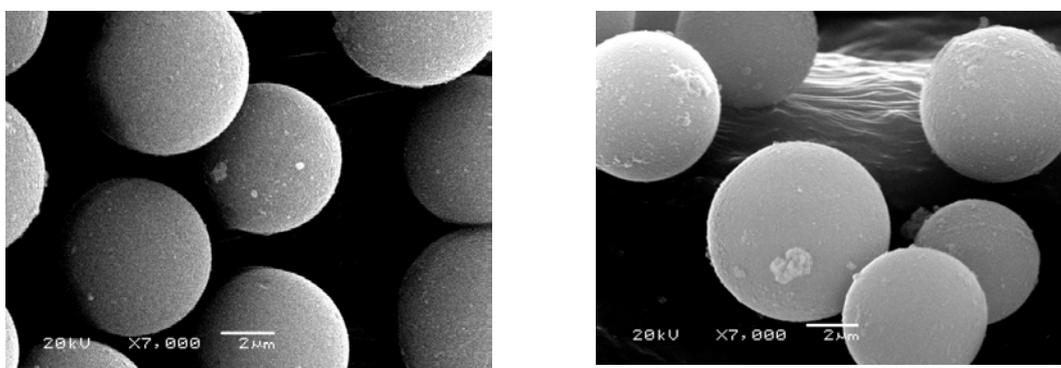


Figura 25. Micrografias por SEM da sílica Kromasil

Segundo Meyer [7], a obtenção de uma boa coluna cromatográfica está relacionada com o recheio, o qual deve ser composto por partículas com uma estreita faixa de distribuição de tamanho. A razão entre o diâmetro da maior partícula e da menor partícula não deve exceder a 2, sendo melhor 1,5. Portanto, segundo este conceito, é de se esperar que as colunas à base sílica Kromasil utilizada neste trabalho apresentem uma eficiência adequada, visto que as partículas de sílica estão dentro dos padrões esperados..

V.1.2 Micrografia de Força Atômica da Sílica Kromasil

Observa-se na Figura 26 que a faixa de tamanho das partículas apresentadas, confere com aquelas das especificações fornecidas pelo fabricante, ou seja, 5 μm . Outra observação é que a sílica é de fato esférica como visualizada na figura 23B. Outra observação que pode ser prontamente verificada é a porosidade ou rugosidade da superfície da sílica.

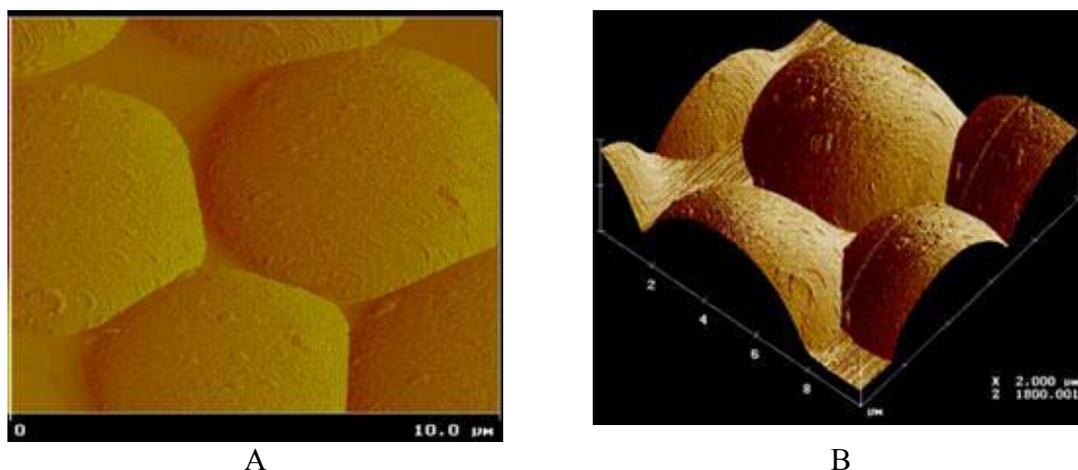


Figura 26. Micrografia por força atômica da sílica Kromasil 5 μm .

V.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho para a sílica Kromasil

O infravermelho é provavelmente a ferramenta mais importante para a investigação da química da superfície da sílica; mesmo considerando uma sobreposição de bandas referentes aos diferentes tipos de silanóis, isto é, isolados, geminais e vivinais, e ainda os grupos hidroxilas provenientes da água fisicamente adsorvida. Os silanóis originam bandas por volta de 3000 a 3800 cm^{-1} . Conseqüentemente, torna-se necessário que a sílica usada para esta determinação esteja anidra, o que é muito difícil de se conseguir, uma vez que a sílica adsorve água do ambiente com muita facilidade. A Figura 27 representa o infravermelho da sílica previamente seca. Se desconsiderarmos a presença de água, o que é pouco provável, a banda larga de forte intensidade em 3464 cm^{-1} é referente ao estiramento do grupo hidroxila presente na superfície da sílica.

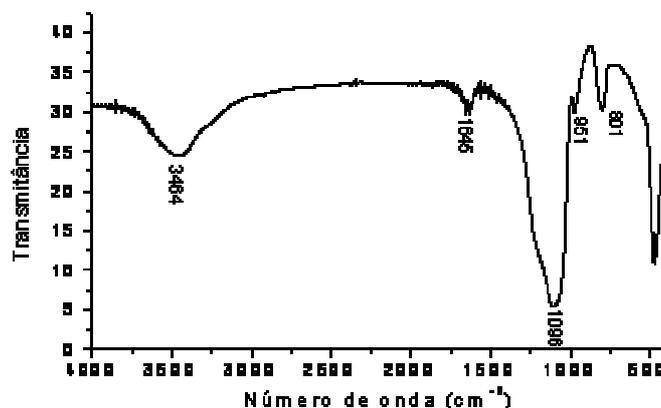


Figura 27-Espectro na região do infravermelho de uma amostra de sílica Kromasil utilizada neste trabalho.

A banda observada por volta de 1050 corresponde ao estiramento das ligações siloxanos (ν - Si-O-Si) que formam o esqueleto da sílica. A banda próxima a 1000, mais precisamente a banda 951, é atribuída como sendo do estiramento silanóis (\equiv Si-OH).

V.1.4 NMR de ^{29}Si da Sílica Kromasil

A Figura 28 retrata o NMR ^{29}Si de uma amostra de sílica Kromasil utilizada neste trabalho

O pico observado em -109 ppm é atribuídos ao átomo de silício, ligado a quatro outros grupos siloxanos (\equiv Si-(O-Si \equiv)₄). O pico em -99 indica a presença de silício ligado ao grupo OH e a outros três grupos siloxanos Si-OH(-O-Si \equiv)₃, atribuídos ao silanol isolado ou ligado. Um pequeno ombro em 92 indica a presença dos silanóis do tipo geminal [108]. A Figura 29 é uma representação dos grupos que são detectáveis pelo NMR de ^{29}Si para a sílica.

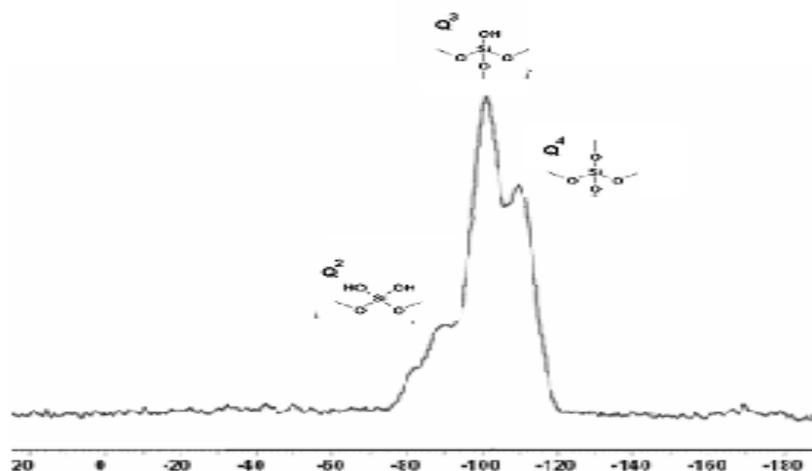
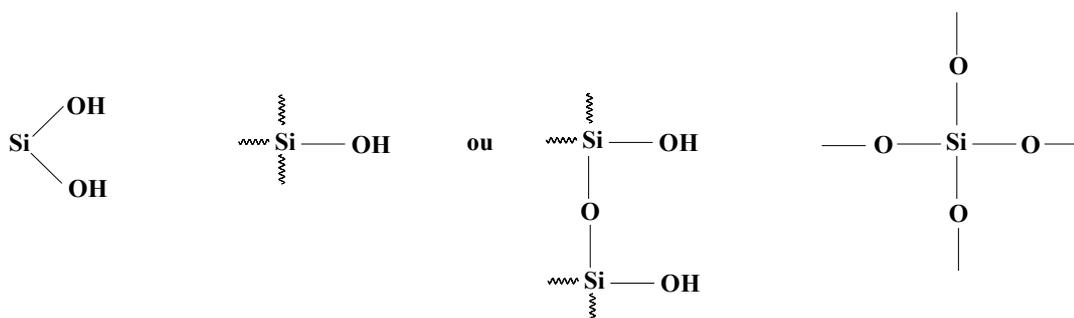


Figura 28. NMR ^{29}Si para a amostra de sílica utilizada neste trabalho



Grupos silanóis geminais
(Q^2)

Grupos silanóis livres ou vicinais
(Q^3)

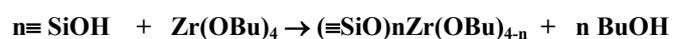
Grupos siloxanos
(Q^4)

Figura 29- Tipos de silanóis detectáveis pelo NMR de ^{29}Si referentes ao suporte cromatográfico.

V.2 Preparação da Sílica Zirconizada

V.2.1 Reação entre a Sílica e o Tetrabutóxido de Zircônio

A preparação do suporte de sílica zirconizada, pode ser representada de maneira simplificada, pelas equações químicas (Equação 17 e Equação 18) [111].



Equação 17



Na Equação 17, observa-se a promoção da ligação do tetrabutóxido de zircônio nos grupos silanóis, por meio de um ataque nucleofílico dos grupos OH sobre o metal que está deficiente em elétrons devido à ação eletronegativa dos átomos de oxigênio ligados diretamente a ele [112]. A seguir, é feita a hidrólise para retirada dos grupos butóxidos da superfície (Equação 18). Trata-se de uma forma idealizada para representar a ligação do óxido de zircônio à sílica. O processo de incorporação (reações) parece ser mais complicado. Conforme relatado na literatura, há a possibilidade que ocorram diversas reações laterais [113]. Entretanto, sabe-se que alcóxidos de titânio, zircônio e alumínio reagem prontamente com os grupos silanóis (Si-OH) dos poros superficiais da sílica, formando ligações $\equiv\text{Si-O-M}$ [114]. Assim há a possibilidade de que haja realmente algum tipo de reação.

Em média dois grupos silanóis reagem por molécula de alcóxido de titânio ou zircônio [112], enquanto aparentemente apenas um silanol reage por molécula de alcóxido de alumínio [115]. A Figura 30 constitui uma representação hipotética da forma como o zircônio se liga à superfície da sílica.

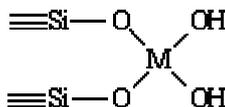


Figura 30 Possível forma de ligação do metal de transição, (M= Zr, Ti), à superfície da sílica.

O procedimento para incorporação do titânio ou zircônio [111], utilizado em trabalhos anteriores do LabCrom, apresentava etapas longas e trabalhosas, como ativação da sílica por 4 horas, adição do tetrabutóxido de titânio sob atmosfera de argônio, refluxo por 12 horas e secagem por 48 horas. Por esse motivo, Collins e colaboradores [103] desenvolveram no LabCrom um novo procedimento para a modificação da sílica com titânia e zircônia, o qual foi aprimorado neste trabalho. Em relação ao procedimento empregado nos trabalhos anteriores, o atual apresenta algumas vantagens: não necessitar de uma etapa de ativação da sílica para eliminação da água fisicamente adsorvida; não requer a

utilização de sistema de refluxo e atmosfera inerte e são utilizadas condições menos drásticas (banho termostatizado a 40 °C) além de se conseguir um maior teor de zircônio sobre o suporte sílica.

Embora não seja o objetivo principal deste trabalho explicar a química organometálica da reação entre sílica e o tetrabutóxido de zircônio, será dada aqui uma breve explicação sobre esta reação.

A natureza da superfície da sílica possibilita que ocorram reações não apenas entre hidroxilas da superfície, mas também com os grupos Si-O-Si que estejam sofrendo algum *stress*. Estes grupos podem ser originados devido ao processo de desidratação. Pode acontecer também que ocorram ligações do tipo M=O com certos metais que estejam em estado de oxidação elevado [116]. No nosso caso, consideramos que a reação ocorra entre os grupos hidroxilas da superfície, o que inclui a superfície interna aos poros, já que os silanóis estão presentes em grande quantidade [116], embora apenas 4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ estejam prontamente disponível para reagir, mesmo após a desidroxilação a altas temperaturas (abaixo de 700°C) [116]. É sabido que os grupos OH da superfície podem sofrer ataque nucleofílico ou eletrofílico de um ou mais ligantes de um complexo organometálico [116,118]. Esta situação é ilustrada na Figura 31.

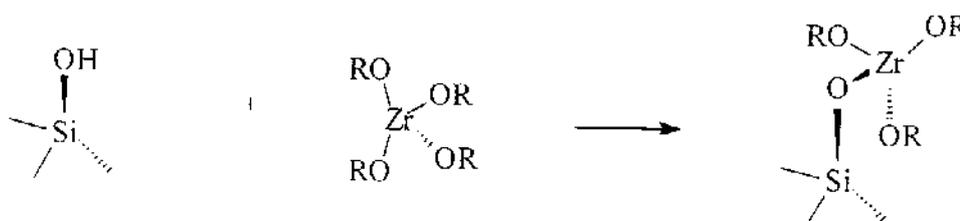


Figura 31. Reação esquemática para a modificação da superfície da sílica. (RO = butóxido)

Depois da reação de incorporação do complexo sobre a sílica, uma reação de hidrólise ácida, deve ser realizada para remover os grupos alcóxidos [117]. Acreditamos que o grupo zircônio esteja ligado à superfície da sílica por ligação do tipo Si-O-Zr, embora alguns pesquisadores aceitem que há ligação do tipo M=Si [119]. Mas não descartamos esta hipótese.

V.2.1 Determinação de Zircônio na Sílica por Fluorescência de Raios-X

Para esta análise, foi preparado um lote de padrões com sílica Kromasil, com 0, 3, 6, 9, 12, 15 e 18% de Zr, misturando-se o óxido de zircônio e sílica. O cálculo para a confecção dos padrões foi feito considerando que cada mol de óxido de zircônio contém 91,42 gramas de zircônio, ou seja, 74% de zircônio. Para o padrão 3% de zircônio em sílica (m/m) sendo a massa final composta por 2,0 g de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, por exemplo, basta pesar uma quantidade de zircônio de 0,081g de óxido de zircônio, que equivalerá a 0,06 g de zircônio.

V.2.2 Descrição do Planejamento fatorial para a preparação do suporte Sílica-Zircônio (Si-Zr)

Foi realizado um planejamento experimental 25^{-2} para otimizar o processo de incorporação de metal sobre a sílica, e desta forma obter a máxima quantidade de metal sobre a sílica, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Planejamento fatorial 2_{III}^{5-2} com as funções I = 1235 e I = 125

Experimento	Ordem de execução	Fatores				
		1	2	3	4	5
1	6	-	-	-	-	+
2	3	+	-	-	+	-
3	2	-	+	-	+	-
4	8	+	+	-	-	+
5	7	-	-	+	+	+
6	4	+	-	+	-	-
7	1	-	+	+	-	-
8	5	+	+	+	+	+

aFatores		(-)	(+)
1	Ativação da sílica	Não	Sim
2	Solvente	Butanol	Tolueno
3	Tempo de reação	4 h	6 h
4	Temperatura de reação	30 °C	50 °C
5	Quantidade de reagente	6.0 g	7.6 g

A montagem dos experimentos, como pode ser visto na, foram realizados sem uma ordem pré-estabelecida, garantindo a aleatoriedade dos experimentos.

O preparo do suporte foi realizado a partir de uma adaptação do método de Fonseca et al. [103] e consiste nas seguintes etapas:

- ✓ Secou-se ou não de 2,5 g sílica á 150 °C em estufa.
- ✓ Adicionou-se de 3,0 g de tetrabutóxido de zircônio dissolvido em tolueno ou butanol anidro.
- ✓ Colocar mistura em banho termostatizado à 30°C ou 50°C por 4 horas ou 6 horas.
- ✓ Centrifugou-se da mistura por 15 min e descartou-se o sobrenadante,
- ✓ Lavou-se do sólido com 15 mL de tolueno ou butanol anidro (4 vezes)
- ✓ Colocou-se o material para hidrolisar com HNO_3 $10^{-3} \text{mol L}^{-1}$
- ✓ Centrifugou-se novamente a mistura
- ✓ Lavou-se o material com 15 mL de água deionizada (4 vezes) e, após, centrifugou-se novamente o material por 10 minutos (4 vezes)

Todos passos acima foram repetidos mais uma vez, com o intuito de se obter uma

segunda camada de metal.

Na Tabela 2 estão mostradas as quantidades de zircônio sobre a superfície da sílica.

Tabela 2 Percentagem de zircônio sobre a sílica.

Experimentos	Fatores					\bar{Y}^a	$S_i^2{}^b$
	1	2	3	4	5		
1	-	-	-	-	+	11,073	0,605
2	+	-	-	+	-	11,113	0,048
3	-	+	-	+	-	14,576	2,549
4	+	+	-	-	+	13,408	1,285
5	-	-	+	+	+	10,518	0,058
6	+	-	+	-	-	8,044	0,123
7	-	+	+	-	-	17,120	1,169
8	+	+	+	+	+	7,412	0,028

^a \bar{Y} : media das respostas (n=2), representando a percentagem de zircônio encontrado

^b S_i^2 : variância individual dos experimentos.

Considerando estes resultados, quatro fatores afetam o resultado (Tabela 3), ou seja, influenciam na quantidade de zircônio incorporado sobre a sílica. Entretanto dois destes fatores são de natureza qualitativa (fatores 1 e o 2). Assim, foi escolhido o nível que influencia as respostas no nível positivo. Desta forma, decidiu-se utilizar sílica não ativada e o solvente tolueno nos experimentos subseqüentes. Além disso, a temperatura não teve influência significativa nos resultados obtidos dentro dos níveis estudados.

Tabela 3- Efeitos principais para cada fator estudado.

Efeitos	L1	-3,323*
	L2	2,938*
	L3	-1,774*
	L4	-1,502
	L5	-2,115*

*Fatores estatisticamente significantes, num intervalo de confiança de 95% pelo teste-T.

Assim os fatores 3 e 5 foram então submetidos a mais uma etapa do planejamento, o fatorial 2² (Tabela 4) com triplicata no ponto central e usando a temperatura ambiente.

Tabela 4. Matriz de planejamento 2² com triplicata no ponto central e suas respectivas respostas.

Experimentos	^a Fatores			% Zr
	3	5		
1 (1) b	-	-		13,450
2 (3)	+	-		16,302
3 (4)	-	+		17,411
4 (7)	+	+		19,498
5 (2)	0	0		20,548
6 (5)	0	0		19,426
7 (6)	0	0		21,677

^a Fatores	Níveis		
	-	0	+
3 Tempo de reação (h)	4	5	6
5 Quantidade de reagente (g)	6,0	6,8	7,6

^b Ordem de execução dos experimentos

Os experimentos, 5, 6 e 7 (Tabela 4) foram realizados como controle, para verificar se havia uma relação linear entre as variáveis e as respostas. Como a média das respostas no ponto central é maior do que as respostas individuais, isto implica que no intervalo de confiança estudado (95% calculado pelo teste F -test, $F_{4,3,95\%}$) a região estudada apresenta um máximo, indicando desta maneira que os parâmetros avaliados estão próximos de uma região ótima. Entretanto, o modelo linear não é válido para explicar as respostas contidas na e precisa ser confirmado pela análise de variância, ANOVA, para modelo linear

Tabela 5- ANOVA para modelo linear

Fonte de Variância	Soma dos quadrados (SS)	Graus de Liberdade	Média dos quadrados (MS)	Teste - F
Regressão	18,50	2	9,25	1,40
Resíduos	26,36	4	6,59	
Falta de fit	24,36	2	12,18	12,18
Erro experimental puro	2,00	2	1,00	
Total	44,86	6		
% Variação explicada	41,24			
% Variação predita	95,54			

Apesar do modelo linear não apresentar falta de ajuste, já que a razão entre a média dos quadrados da falta de ajuste e o erro experimental puro, 12,18, foi menor do que o valor de F , $F_{2,2,95\%} = 19.00$, a regressão não foi significativa. A média da razão entre a regressão e os resíduos, 1,40 foi menor do que 41,24% e o gráfico dos resíduos não apresenta um comportamento aleatório (Figura 32)

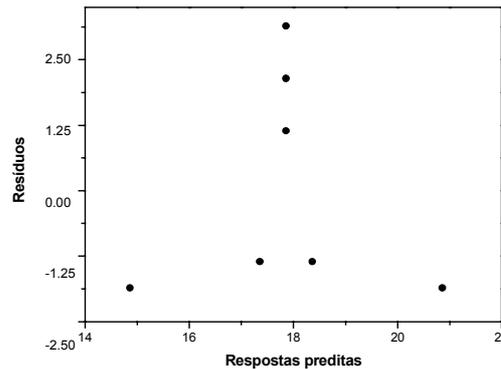


Figura 32 Gráfico dos resíduos versus respostas preditas.

Desta forma, termos quadráticos devem ser introduzidos ao modelo. Isto implica na realização de novos experimentos. Foi realizado então um planejamento estrela (Figura 33).

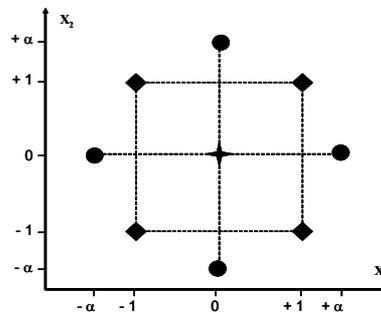


Figura 33. Planejamento estrela

Para o planejamento estrela (Figura 33), foram realizados mais quatro experimentos (

Tabela 6). Os experimentos estão situados axialmente e a uma distância de $\pm \alpha$ do ponto central.

Tabela 6 Matriz do planejamento estrela e percentagem de zircônio em cada experimento.

Experimentos	Fatores		% Zr
	3	5	
14	-1,4 ^a	0	12,792
15	+1,4	0	15,678
16	0	-1,4	13,834
17	0	+1,4	16,788

^aValores correspondentes para α .

Os valores α são considerados como . Estes valores são normalizados e correspondem a 5.7 g ($\alpha = -\sqrt{2}$) e 7.9 g ($\alpha = +\sqrt{2}$) para a quantidade de reagente e 3 h 40 min ($\alpha = -\sqrt{2}$) e 6 h 30 min ($\alpha = +\sqrt{2}$) para o tempo de reação. Os valores para a quantidade de zircônio incorporado estão mostrados na Tabela 6.

A ANOVA mostrado na Tabela 7 indica, pelo teste F em um intervalo de 95 % confiança, a regressão é significativa (o valor da razão da regressão e dos resíduos, 5,57, é superior ao F , $F_{5,5,95\%} = 5,05$). Estes resultados indicam que o modelo não apresenta falta de ajustes. Assim o modelo quadrático é válido. A equação que representa estes resultados é mostrada na Equação 19:

Equação 19

Onde o valor de Y corresponde ao valor do conteúdo de zircônio, X_1 é o tempo normalizado e X_2 a quantidade de reagente, também normalizado. Os valores de mais ou menos correspondem aos erros de cada parâmetro. Para maiores detalhes as referencias [109,110] devem ser consultadas.

Tabela 7 ANOVA para o modelo quadrático.

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SS)	Graus de liberdade	Média dos quadrados (MS)	Teste- F
Regressão	75,75	5	15,15	5,57
Resíduos	13,61	5	2,72	
Sem Fit	11,07	3	3,69	2,91
Erro experimental puro	2,53	2	1,27	

Total	89,36	10
% Variação explicada	84,77	
% Variação predita	97,16	

É importante mencionar que a porcentagem de variação foi de 84,77% para o modelo quadrático, o qual é o dobro daquele apresentado pelo modelo linear, 41,24%. Além disso, o gráfico para dos resíduos no modelo quadrático apresentam pontos totalmente aleatórios, confirmando a validade deste modelo.

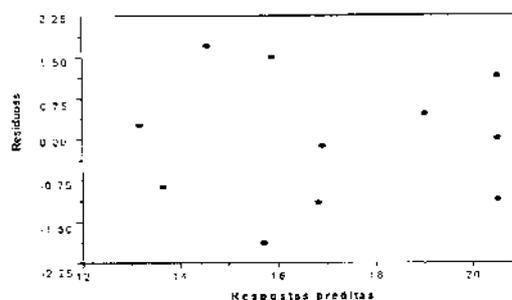


Figura 34- Gráfico dos resíduos do modelo quadrático

Tomando a derivada parcial desta equação ($\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0$ e $\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0$), e igualando a zero, acharemos um ponto de máximo. (Figura 35)

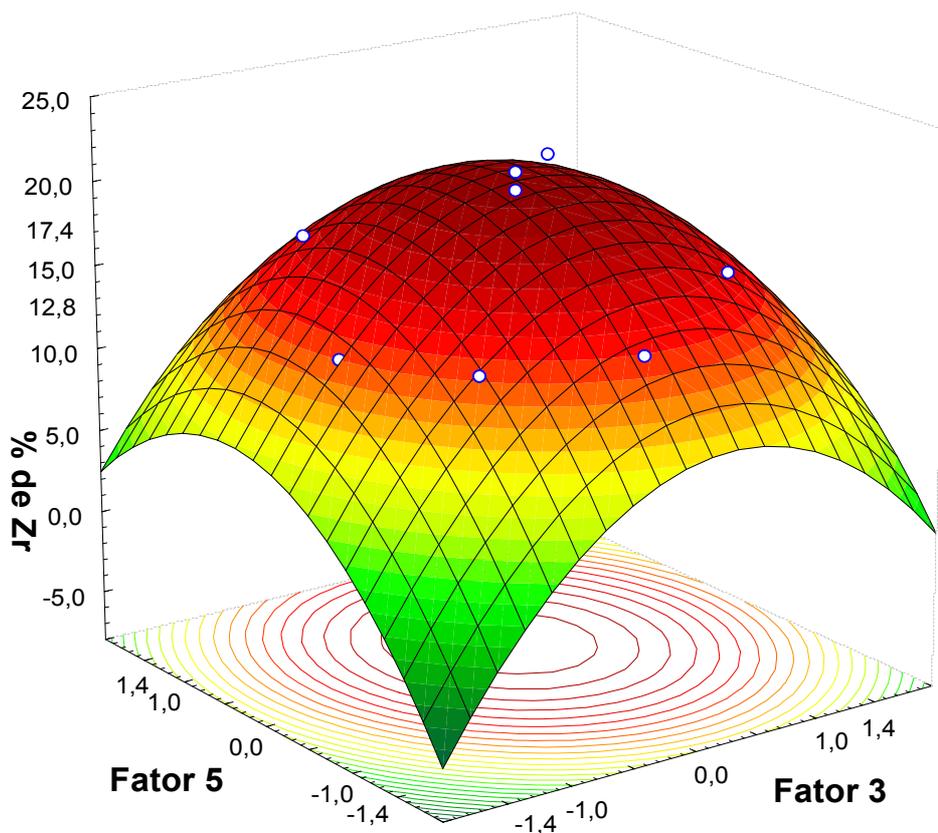


Figura 35- Representação da região de máximo

Assim os valores para que a derivada seja zero são X_1 (Fator 3) igual a 0,27 e X_2 igual a 0,21 respectivamente. Estes valores correspondem a 5 horas e meia (5:30 h para o tempo de reação) e 7,0 g tetrabutóxido de zircônio.

V.3 Avaliação do material (Si-Zr) por NMR ^{29}Si

V.3.1- NMR ^{29}Si para a sílica zirconizada e sílica nua.

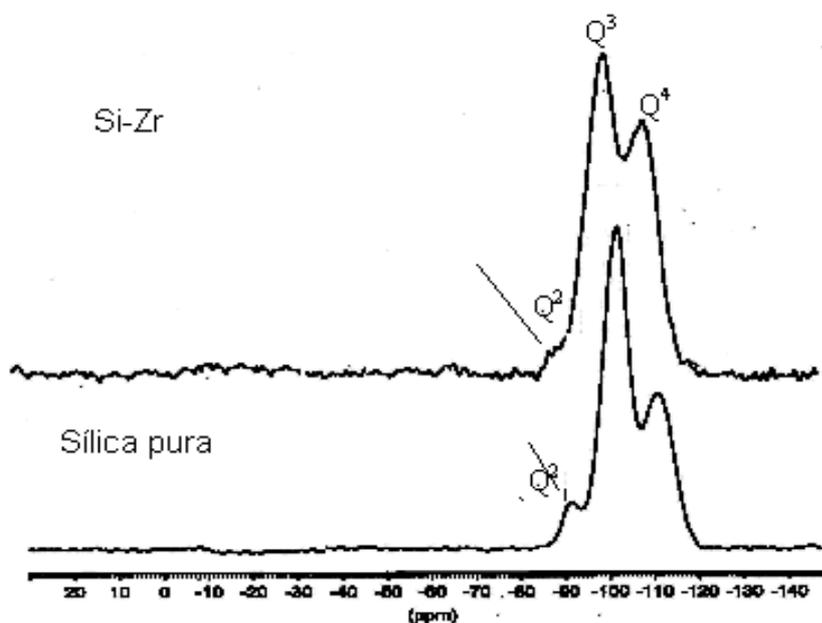


Figura 36- NMR de ^{29}Si para a sílica nua e sílica zirconizada avaliadas sobre as mesmas condições.

O espectro de ^{29}Si da sílica apresenta picos em -91, -101 e -111 ppm relativos às espécies Q_2 , Q_3 e Q_4 . Observa-se que na amostra do suporte Si-Zr o sinal relativo a Q_2 é bem menor, sugerindo desta forma que alguns dos silanóis da sílica nua foram utilizados para criar a ligação Si-Zr.

Um ponto importante a ser mencionado é que o sinal Q^3 se reduz muito. Esta observação pode ser melhor visualizada através da razão Q^3/Q^4 .

V.3.2 Medidas de Infravermelho e Ultravioleta

A Figura 37 mostra os espectros de infravermelho para a sílica e amostras de SI-Zr. É possível observar que a quantidade de zircônio sobre a superfície da sílica é apreciável se considerarmos que apenas $4 \mu\text{mol m}^2$ de silanóis isolados reagem com o tetrabutóxido de zircônio [117]. Contudo é possível que algum zircônio esteja apenas depositado nos poros da sílica.

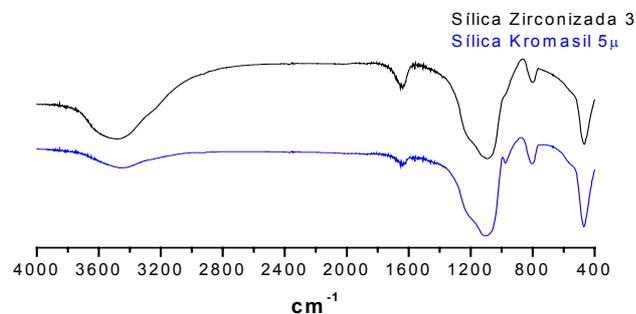


Figura 37- Infravermelho para sílica pura e três diferentes amostras de Si-Zr preparadas

As bandas em 3464 a 3365 e 1635 a 1628 cm^{-1} são devido às vibrações de água nas amostras. A água é facilmente adsorvida nos poros, devido a natureza mesoporosa da amostra. Um grande número de bandas está presente em regiões de baixo comprimento de onda. Isto é atribuída a estrutura da sílica. A grande absorção em 1090-1017 cm^{-1} com um ombro em 1200 cm^{-1} pode ser atribuída as vibrações de estiramento assimétrico das ligações (Si-O-Si) [120,121] enquanto que a banda em 980 cm^{-1} é devido as vibrações Si-OH do grupo silanol. As bandas em 800 e 454-439 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de estruturas de anéis formados pelas ligações Si-O da rede de sílica [120,121]. Pode se observar que, nas amostras que contém zircônio a banda em 1090 e 980 cm^{-1} pode ser utilizada para medir o grau de incorporação deste material [122]. Devido a hidrólise a maior quantidade de grupos Si-OH (980 cm^{-1}) devem estar localizados na superfície enquanto na estrutura interna deve ser composta por ligações do tipo Si-O-Si. Deve ser mencionado que, no trabalho de Cardy et al. [123], as medidas de infravermelho foram feitas com amostras calcinadas, o que irá garantir uma diminuição na banda atribuída aos silanóis isolados devido à desidroxilação. Em nossos experimentos nossas amostras não foram pré-tratadas, em outras palavras, não foi realizada a remoção de água antes das medidas de infravermelho. Quando átomos de zircônio são introduzidos na sílica, isto é, mais ligações do tipo Zr-O-Si são formadas a não homogeneidade da superfície da sílica diminui, o que corresponde a uma diminuição da banda em 980 cm^{-1} .

Deve ser mencionado que, embora o infravermelho não forneça resultados

quantitativos como NMR ^{29}Si e ^{17}O , a modificação da matriz sílica pode ser assegurada ao menos de forma relativa, de acordo com a explanação acima.

As amostras também foram analisadas por infravermelho de refletância difusa (Figura 38). Entre 2500 e 1500 cm^{-1} , em cada caso, bandas fracas aparecem em 1633, 1873 e 1990 cm^{-1} . Ao menos duas delas são atribuídas a combinações dos modos de “overtones” de estrutura interna. Já foi provado que a banda em 1663 cm^{-1} é o resultado da sobreposição do modo de vibração da água adsorvida no interior da sílica e aquela absorvida na superfície da sílica.

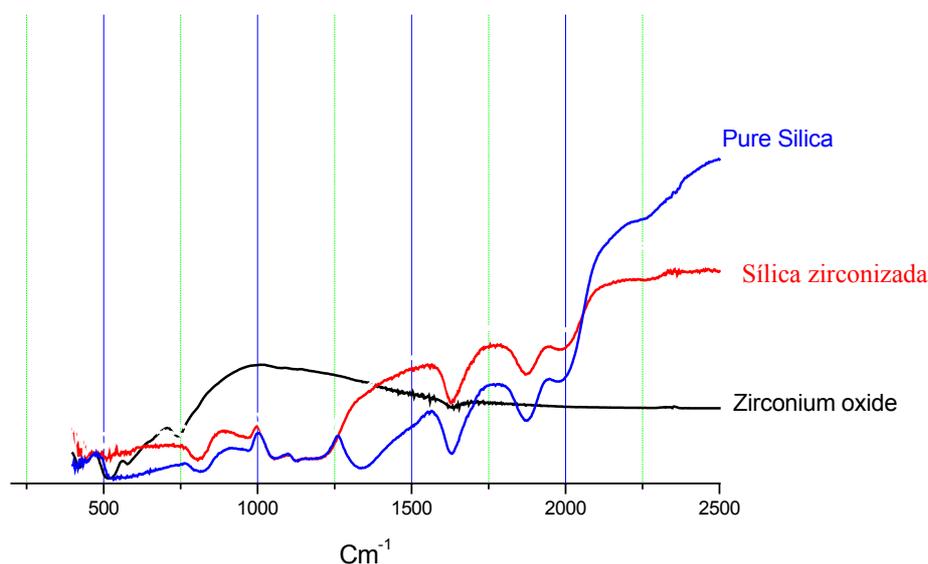


Figura 38- Espectro de infravermelho de refletância difusa para amostras de sílica gel, óxido de zircônio e amostra Si-Zr

O espectro para o óxido de zircônio apresenta a mesma banda por volta de 1663 cm^{-1} , o que deve ser o resultado da sobreposição do modo de vibração da água adsorvida na superfície do óxido. As bandas ao redor de 500 cm^{-1} são atribuídas a zircônio cristalina [124].

Abaixo da faixa de 1500 cm^{-1} o espectro para sílica pura é quase idêntico a todos os outros espectros, uma banda larga ao redor de 1110 cm^{-1} , característica das vibrações assimétricas de Si-O-Si, e uma banda menos intensa em 806 cm^{-1} atribuída as vibrações simétricas da espécie Si-O-Si [125].

O espectro de UV-Vis de refletância difusa (Figura 39) a borda de absorção do óxido de zircônio é devido a banda de transferência de carga do $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ correspondente a excitação dos elétrons da banda de valência, tendo, principalmente caráter 4d do átomo de Zr [126,127]. Para a amostra de ZrO_2 e da mistura mecânica (ZrO_2/SiO_2) há uma clara inflexão em 230 nm. Isto sugere que o zircônio está em um ambiente tetraédrico [127]. Para o espectro da amostra 8 de Si-Zr, estas bandas não estão presentes indicando, desta forma, que o zircônio incorporado não se encontra nesta forma cristalina. É sabido que o zircônio tetragonal e monoclinico apresenta borda de absorção próximo de 220 nm [128,129]. Isto sugere que em nosso caso, o zircônio esteja em uma destas duas formas, embora estas bandas estejam alargadas, que pode ser atribuído ao efeito de diluição da amostra [123].

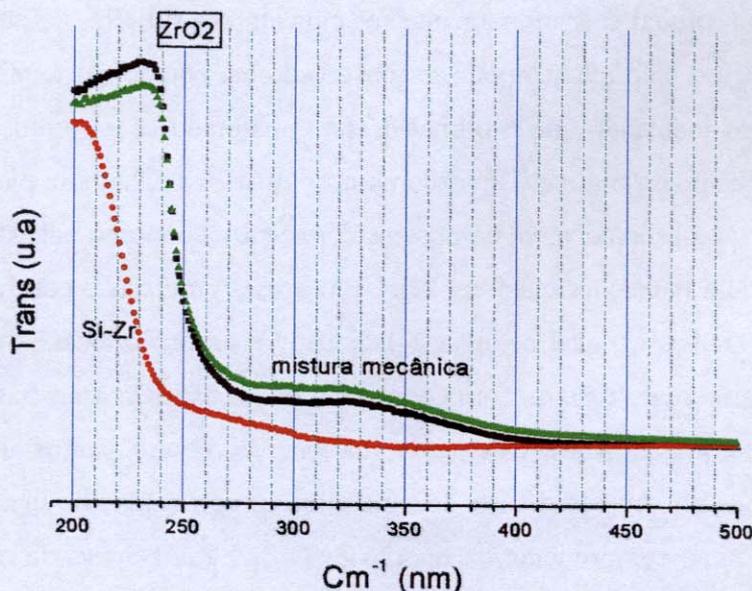


Figura 39-Espectro de UV-Vis de refletância difusa (RD) para amostra de uma mistura mecânica de Si-Zr, Si-Zr do experimento 8 e do ZrO_2 puro.

V.3.3 Medidas de XANES e EXAFS de Si-Zr

Com a finalidade de investigar a estrutura local ao redor do átomo de zircônio, foi realizada análises de XANES na borda-K do Zr, como mostrado na Figura 40.

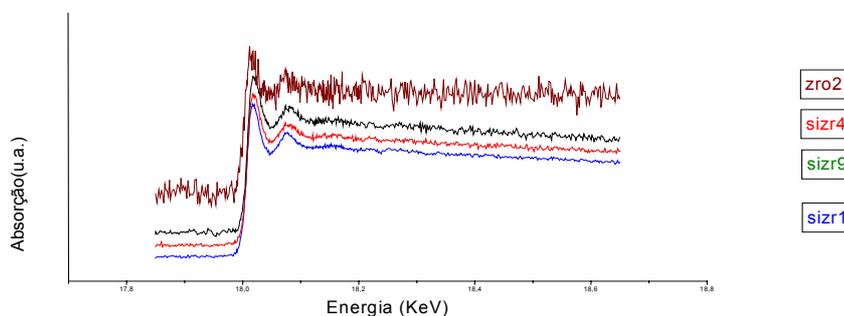


Figura 40- Espectros de XAS para amostra de ZrO_2 puro e amostras de Si-Zr

A região de pré-borda mostra as transições eletrônicas dos elétrons do orbital 1s para o orbital d vazio, o qual está intimamente relacionado a geometria do átomo central (Zr). Frequentemente um pico intenso pode ser observado em compostos tetraédricos com centros não-simétricos indicando que o orbital d está “misturado” com outros orbitais de diferentes números quânticos angular (l) tais como orbitais p ou s. Contudo, picos de baixa intensidade também são observados em compostos com centro simétrico octaédrico, o qual geralmente é atribuído a transições quadrupolares. Em nossas amostras é possível observar um pico intenso em 1800 eV o qual pode ser relacionado a distorção local. A posição dos picos na região de pré-borda o topo da borda é invariante para todas as amostras, indicando que a Valência do zircônio é +4. Recentemente, foi observado que misturas de SiO_2/ZrO_2 [130] apresentava simetria octaédrica com dois distintos comprimentos de ligação de (Zr–O) o qual foi atribuído ao comprimento da ligação Zr-O-Zr e Zr-O-Si, sendo esta segunda com comprimento de $\sim 0,34$ nm . Isto, desta forma, confirma que o átomo de zircônio está estabilizado em um campo octaédrico muito provavelmente distorcido. O resultado de ultravioleta de refletância difusa indica que o átomo de zircônio está num ambiente octaédrico e este fato é corroborado pela diminuição do comprimento da ligação (Zr-O) [130].

A região EXAFS do espectro para as amostras Si-Zr também pode ser vista na Figura 40. O primeiro e o segundo pico apresentam valores de 0,22 nm e são atribuídos ao retro espalhamento dos oxigênios vizinhos, e um terceiro ao redor de 0,29 nm pode ser atribuído a vizinhança do tipo Zr–(Si ou Zr). Dos resultados dos fittings, o número de

coordenação do átomo de zircônio é em torno de 6. Para o terceiro pico o fitting indica que é atribuído ao espalhamento devido a átomos de silício (Si) com número de coordenação em torno de dois. O comprimento de ligação Zr-O está numa faixa compreendida entre 0,212 e 0,236 nm para Zr-O₁ (0,72 nm), e Zr-O₂ (0,140 nm), respectivamente, o qual é quase consistente com a soma dos raios iônicos de Zr⁺ coordenados octaédricamente como sugerido por Shannon [131]. Este valor é o encontrado para nossas amostras. Conseqüentemente a configuração octaédrica para nossas amostras parece ser uma hipótese possível, realçando que a configuração octaédrica distorcida parece ser mais provável. Estes resultados sugerem também que o átomo de zircônio está localizado na superfície, uma vez que se este estivesse imobilizado no interior o número de átomos de silício vizinho deveria ser 6 e não 2, como indicando na referencia [132].

[126,127]. Para a amostra de ZrO₂ e da mistura mecânica (ZrO₂/SiO₂) há uma clara inflexão em 230 nm, isto sugere que o zircônio está em um ambiente octaédrico [127], para o espectro da amostra 8 de Si/Zr, estas bandas não estão presentes indicando, desta forma, que o zircônio incorporado não se encontra nesta forma cristalina. É sabido que o zircônio tetragonal e monoclinico apresenta borda de absorção próximo de 220 nm [128,129]. Isto sugere que em nosso caso, o zircônio esteja em uma destas duas formas. Embora estas bandas estejam alargadas, que pode ser atribuído ao efeito de diluição da amostra [123].

V.3.4 Medidas de XPS

Uma vez que começamos a reação utilizando tetrabutóxido de zircônio e, neste, o átomo de zircônio está com número de coordenação quatro [133] e o óxido de zircônio (ZrO₂) tem número de coordenação 7 quando na fase monoclinica e 8 na tetragonal [134]. os níveis eletrônicos internos do átomo são sensíveis ao XPS. Isto implica que podemos obter informação a respeito do estado de oxidação e energias de ligação dos orbitais moleculares.

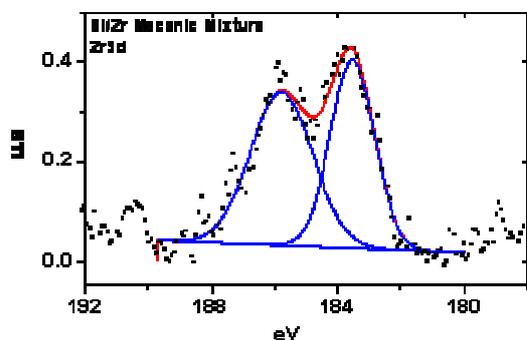
Dois espectros representativos de XPS estão mostrados na Figura 41, que indica a intensidade dos picos relacionados às transições 3d_{3/2} e 3d_{5/2} das amostras de Si-Zr e a mistura mecânica (Figura 41 A e B). Os sinais da Figura 41B são menos intensos, isto é, as bandas referentes ao sinal são menores, mas a energia de ligação é maior e quase igual aquela do óxido de zircônio puro (Zr3d_{5/2}) 182,1 eV [135], sendo igual á 182,6 eV. A

priori isto pode ser atribuída a dispersão do zircônio sobre a sílica [135]. Pode ser observado pela simples verificação dos valores na Tabela 8 de energias de ligação $3d_{5/2}$ que a mistura mecânica e as amostras que contem 13% de zircônio apresentam valores de energia diferente da mistura mecânica. Isto pode ser devido a uma mudança do número de coordenação do átomo de zircônio pela formação de ligação do tipo Si-O-Zr.

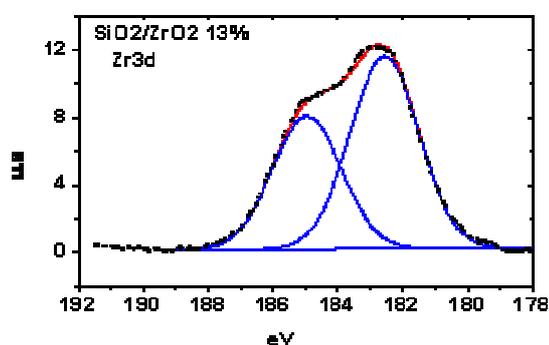
Tabela 8 valores de energias de ligação para mistura mecânica e Si-Zr 13%

Amostras	O1s		Zr 3d _{5/2}	Si2 _p	
	O1	O2			
Mistura mecânica (1)	530,5	532,8	183,1	102,1	103,8
Si-Zr 13%	530,3	532,2	182,6	102,1	103,5

Parece haver uma leve estabilização conferida ao átomo de zircônio pela formação da ligação Si-O-Zr, pois há uma diminuição da energia de ligação de 183,1 eV para 182,6 eV, uma diferença de 0,5 eV [136].



A



B

Figura 41-Espectros de XPS para as linhas 3d da mistura mecânica e Si/Zr13%

Uma tendência similar pode ser observada para o espectro Si 2p (Figura 42). A energia para ligação 2p para a mistura mecânica é 102,1 eV para o oxigênio próximo do átomo de silício, o que é quase igual ao valor encontrado para a linha 2p de sílica pura [137], e 103,8 eV para o oxigênio próximo ao átomo de zircônio. Estas energias não mudaram, permaneceram quase que imutável. Esta observação também foi observada por

Bosman et al. [138] o que sugere que esta linha de energia não é apropriada pra medir diferenças na estrutura do material Si-Zr.

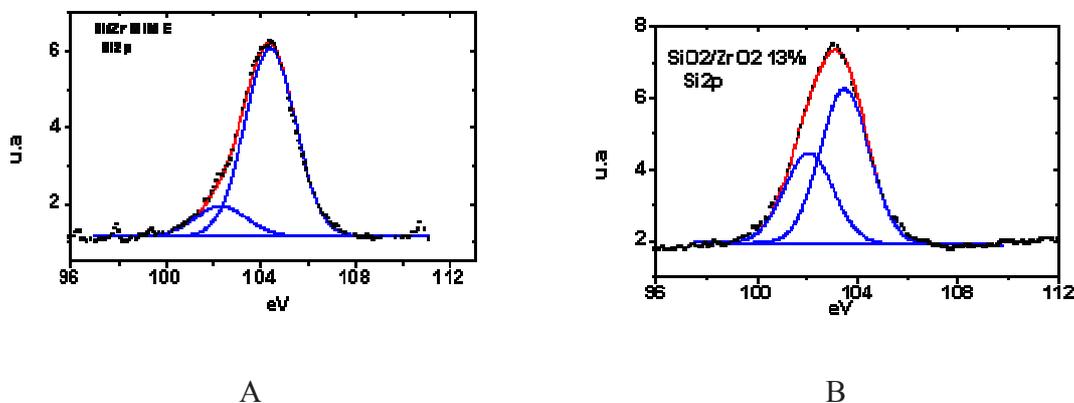


Figura 42- Espectros de XPS para as linhas 2p da mistura mecânica e Si-Zr13%

As energias para a linha 1s do oxigênio em sílica pura é 532,8 eV enquanto que para o oxigênio que pertencente ao oxido de zircônio é 530.5 eV [139]. A Figura 43 mostra também que houve uma tendência similar aquela das linhas 3d. Há um claro aumento no sinal para a amostra Si-Zr 13%. A banda correspondente a linha 1s do oxigênio próximo ao zircônio também se apresenta mais intensa. De maneira geral o que pode se inferir é que ha uma modificação das ligações Si-OH ou Si-O-Si na direção da formação de Si-O-Zr. Este resultado está corroborado pelos experimentos de FTIR, DRUV e XAS.

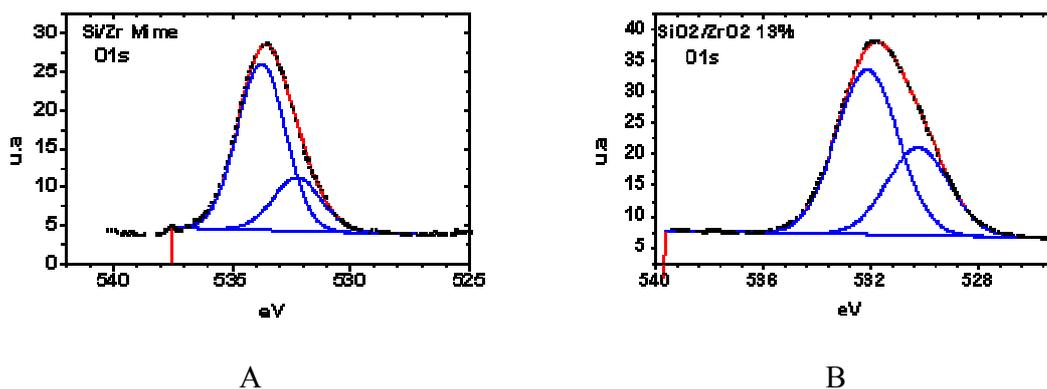


Figura 43- Espectros O 1s para mistura mecânica e Si/Zr 13%

Em todos os espectros que foram deconvoluídos há a presença de dois picos de absorção, sendo que um deles (aquele de menor intensidade) corresponde ao oxigênio

pertencente ao óxido de zircônio. O que mais se destaca nestas figuras 41 a 43 é que, quando a quantidade de oxido sobre a sílica é 13%, esta banda aumenta sugerindo desta forma, que zircônio tem sido introduzido na matriz sílica.

Uma conclusão bastante simples pode ser tirada se compararmos os valores de energias obtidas por ^aNavio. A Tabela 9 sumariza os resultados obtidos por Navio e os obtidos para a amostra reacional. Pode se observar que os valores de energias obtidas para a amostra reacional é muito similar a aquelas obtidas para a amostra de Navio.

Tabela 9-Energias de ligação obtidas por XPS e o tipo de informação obtida

Amostra	O 1s	Si 2p	Zr3d _{5/2}	Tipo de informação
Mistura Mecânica (MIME)	533,0	103,5	183,1	Si-O-Si
Amostra (14% de Zr)*	531,2	102,2	182,7	Si-O-Zr
Amostra reacional (13%)	530,3	102,1	182,7	Si-O-Zr

V.3.5 Propriedades Texturais de Si-Zr

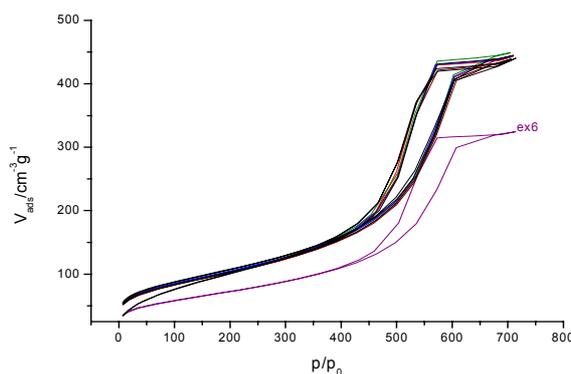
Os principais parâmetros texturais estão aprestados na Tabela 10. Pode-se observar que todas as amostras conservaram as propriedades, se comparadas com aquelas da sílica pura, com exceção da amostra 6. Este comportamento diferente pode ser devido a um erro na medida. As áreas (S_{BET}) estão entre 322 e 344 $m^2 g^{-1}$. As amostras 03 e 07 apresentam maior área embora não tão significativa. O que pode indicar uma boa dispersão do zircônio sobre a matriz sílica. A área S_{BET} 344 $m^2 g^{-1}$, observada aqui, possibilita-nos a dizer que, conforme a quantidade do óxido de zircônio é incorporada na sílica, a área total aumenta, ainda que discretamente, o que é muito desejável em cromatografia.

^a J.A. Navio.; M. Macías.; G. Colón.; P.J. Sánchez-Soto.; V. Augugliaro.; I. Palmisano., *Applied Surface Science*. 81 (1994) 325

Tabela 10- Propriedades texturais do material Si/Zr

Experimento	Area Superficial /m ² g ⁻¹	Volume de Poro/ cm ³ g ⁻¹	Diâmetro de Poro/ nm
03	343	0,676	7,02
04	329	0,686	8,20
05	335	0,686	8,18
06	234	0,502	8,57
07	344	0,679	7,88
08	322	0,687	8,30

Algumas isotermas de adsorção de nitrogênio são mostradas na Figura 44, no quais as amostras apresentam uma distribuição semelhante. As isotermas correspondem aquelas do grupo IV [66], de acordo com a classificação da IUPAC. Essas isotermas são típicas de material mesoporoso, apresentando diâmetro de poro com distribuição entre 2,0 e 50,0 nm. Pode-se notar também uma importante histerese (“loop”) o qual está associado a condensação capilar que ocorre nos mesoporos. Durante a dessorção, a fase líquida se vaporiza e o processo que ocorre é diferente daquele da adsorção, conseqüentemente os pontos registrados pelo aparelho apresentam-se deslocados daquele da adsorção. Estes histereses foram classificadas como aquela do tipo H1, a qual também é característicos de poros cilíndricos [140]. Uma observação também muito importante é que estas isotermas apresentam, no início, uma ramificação quase vertical e quase paralela ao eixo das abscissas no final o que indica a presença de poros no formato “garrafa” ou ainda poros com cavidades que se comunicam entre si [140].

**Figura 44- Isotermas de adsorção e dessorção para as amostras de Si/Zr**

V.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Pela microscopia eletrônica de Varredura (SEM) pode-se observar é que o método de preparar o suporte é não destrutivo, uma vez que, pelas fotos, observa-se que a matriz

mantém suas características originais de tamanho aparente e de formato esférico (Figura 45). Outra observação muito importante é que a distribuição de tamanhos da sílica é continua bastante regular, apresentando uma estreita distribuição de tamanho.

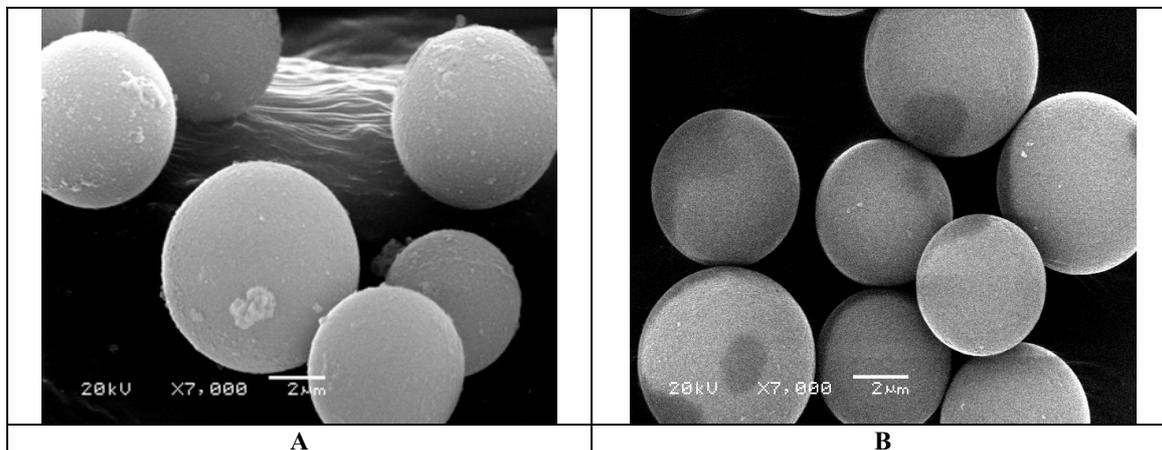


Figura 45-Fotos da sílica Kromasil (A) e Si-Zr 13% e (B)

V.3.7 Microscopia de força atômica Si-Zr

A Figura 46 mostra a imagem da sílica pura obtida por microscopia de força atômica (AFM). Na figura pode se observar que a superfície da sílica apresenta-se extremamente porosa, propriedade esta desejável em cromatografia. Uma outra observação é que, para se obter uma monocamada de metal de transição sobre a sílica é extremamente difícil devido a impedimentos estéricos, visto que a superfície da sílica, e aqui estamos falando da área superficial interna aos poros, é de difícil acesso tanto para o butóxido de zircônio como também para os polímeros na etapa de preparação da FE.

A imagem na Figura 46 B mostra a superfície da sílica com maior zoom. Pode se observar os poros ou espaços livres (regiões mais escuras) na superfície da sílica.

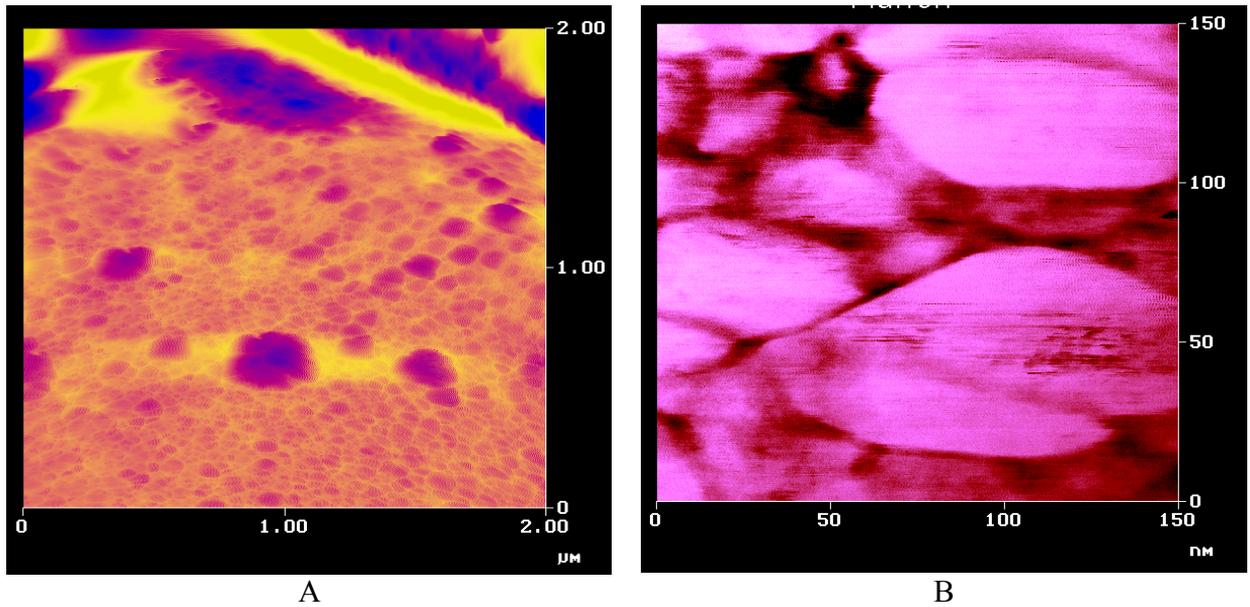


Figura 46- Imagem da superfície da sílica pura $2 \mu\text{m}^2$ (A) e 150nm^2 (B)(imagem bidimensional)

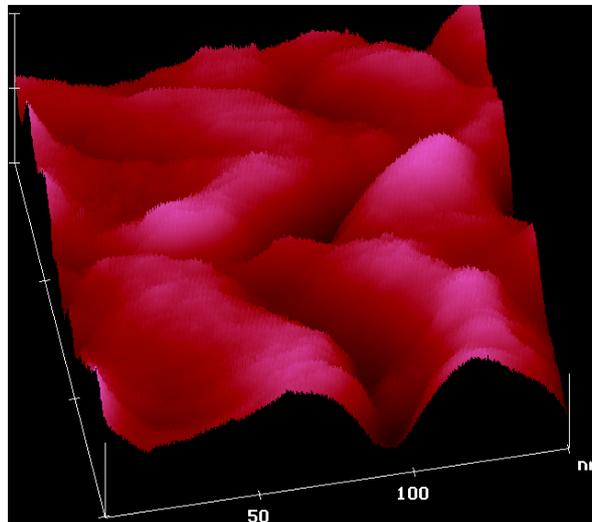


Figura 47- Foto tridimensional da sílica Kromasil

A Figura 47 apresenta a superfície da sílica em espaço três D. Pode-se observar que há inúmeras invaginações e fendas. Esta morfologia dificulta o acesso do material a ser incorporado aos poros menores e mais profundos da sílica.

Capítulo VI
Caracterização dos Polímeros e das Fases
Estacionárias

Capítulo VI Caracterização dos Polímeros e das Fases Estacionárias.

VI.1 Caracterização dos Polímeros

A Figura 48, apresenta as estruturas dos polímeros Carbowax 1000 (CW) (B) polidecilmetil (2-5%) difenilsiloxano (DMFS) e polidimetilsiloxano aminopropil terminado (MS-NH₂).

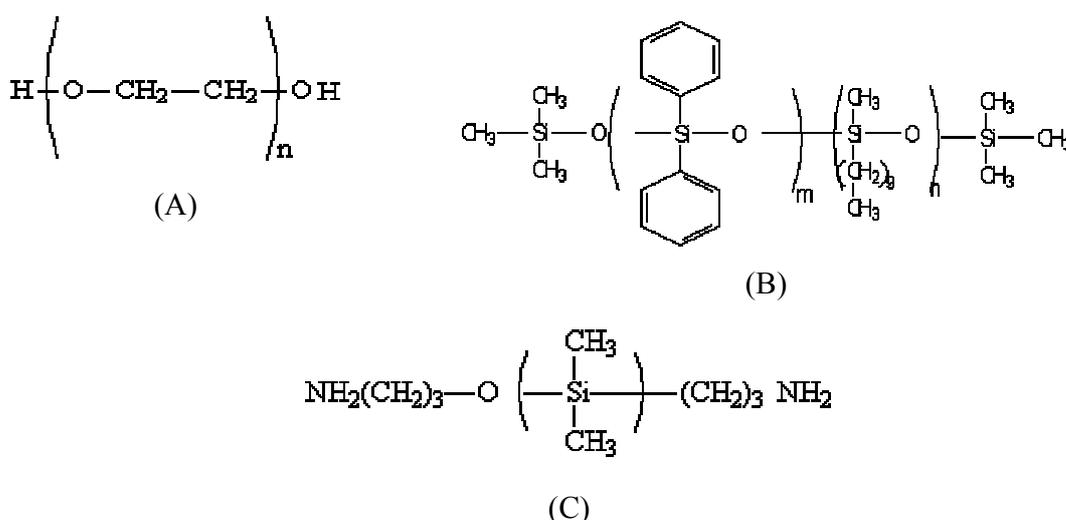


Figura 48. Estrutura do Carbowax (A) Polidecilmetil (2-5%) difenilsiloxano, sendo $m = 98-95\%$ e $n = 2-5\%$ (B), e do Polidimetilsiloxano Aminopropil terminado (C).

No polímero DMFS, a quantidade da unidade fenilada, representa apenas de 2-5% da massa total do polímero. Nos demais, as quantidades de cada parte da macromolécula é como estão representados, ou seja, de 1/1.

VI.1.1 Cromatografia de Exclusão

A determinação da massa molar dos polímeros é de grande importância, uma vez que o tamanho e peso do polímero influenciam de maneira significativa os processos de adsorção do material polimérico sobre a superfície da sílica. Isto se deve ao fato de que a adsorção em superfícies não porosa é restringida somente pela extensão da superfície. Tem-se observado que a adsorção aumenta com o aumento do comprimento da cadeia do material polimérico. Contudo, no caso de materiais porosos, a adsorção diminui com o aumento da massa molar do material polimérico. A explicação para esta ocorrência está no

fato de que o material poroso pode oferecer poros com diversos tamanhos, entretanto somente os compatíveis com os tamanhos das moléculas poliméricas é que serão preenchidos, isto é, somente moléculas com massas molares relativamente menores entraram nos poros de menores diâmetros e volumes.

Os cromatogramas para os polímeros obtidos por cromatografia por exclusão, modalidade cromatográfica por permeação em gel (GPC), utilizando o tetraidrofurano como fase móvel estão mostrados na Figura 49. Nas tabelas 10 e 11 constam os valores da massa molar do polímero CW e para o polímero DMFS.

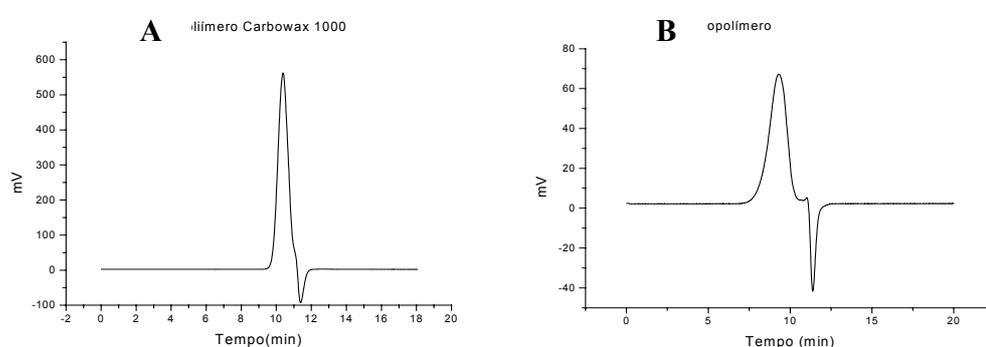


Figura 49 -Cromatogramas da determinação da massa molar do CW (A) e do DMFS (B). A coluna utilizada foi Polymer cuja faixa de trabalho é 400- 18000 daltons. Foram injetados 250 μL de amostra dissolvida em tetraidrofurano, que também foi usado como fase móvel com uma vazão de 1,0 mL min^{-1} , à uma temperatura de 40° C, tanto na coluna quanto no detector de índice de refração

Tabela 11. Massas molares para CW

CW					
Mn daltons	MP	Mw	Mz	Mz+1	Polidispersividade
1088	1432	1365	1712	2107	1,254

Tabela 12-Massas molares para DMFS

DMFS					
Mn daltons	MP	Mw	Mz	Mz+1	Polidispersividade
1581	1697	2324	3306	4332	1,407

Tais valores de massas molares (MW) (1356 e 2324) são obtidos do relatório fornecido pelo software do equipamento do GPC. Pode-se, desta forma, inferir que o material polimérico utilizado possui uma massa molar baixa em relação às massas dos

polissiloxanos já utilizados pelo LabCrom. Desta forma, é de se esperar um comportamento adsorptivo diferenciado dos observados com polissiloxanos.

Quanto ao polímero MS-NH₂ as massas molares foi obtidas da referencia [141] sendo sua massa molar (Mw) igual a ~27000 e densidade igual a 0,98 g mL⁻¹.

VI.1.2 Estudo da Estabilidade Térmica dos Polímeros por TGA.

A Figura 50 mostra o TGA para os polímeros. Observando as figuras,, pode-se notar que estes materiais são bem estáveis. Por exemplo, o Carbowax é estável até aproximadamente 300 °C, temperatura esta muito superior àquelas em que as colunas cromatográficas para CLAE operam. O mesmo é observado para os outros polímeros.

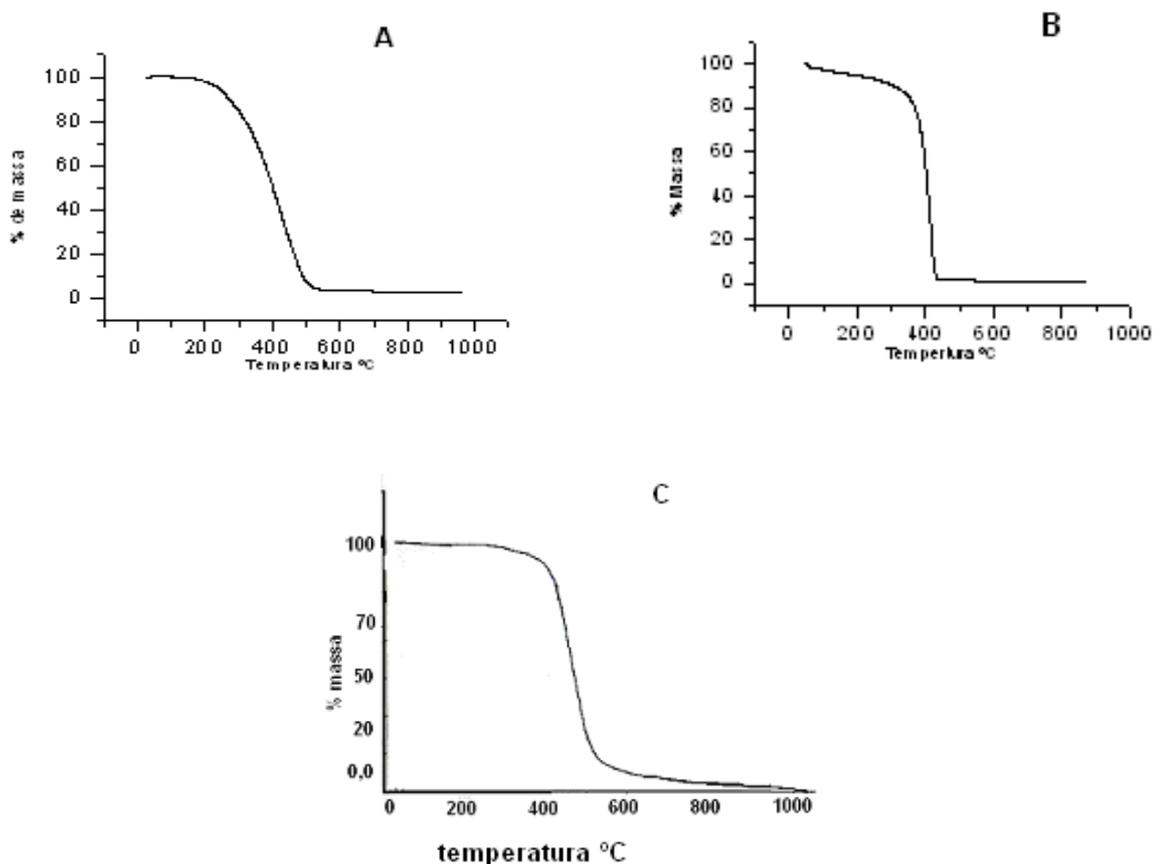


Figura 50-TGA para CW (A), DMFS (B), MS-NH₂ (C)

Vale ressaltar que estas medidas foram realizadas em atmosfera oxidante (O₂) e, com isso, pode-se inferir que estes materiais apresentaram comportamento adequado

quando da sua utilização para produção das fases estacionárias as quais serão submetidas ao tratamento térmico.

VI.1.3 Espectrometria de Infravermelho

Os espectros no infravermelho dos polímeros estão na Figura 51. Pode-se observar na Figura 51(A) que o DMFS não apresenta banda por volta de 3400 cm^{-1} , que é uma banda característica de água ou, melhor, OH. As principais bandas observadas são um triplete por volta de ν - 2900 cm^{-1} (ν - 2957 , 2924 e ν - 2854 cm^{-1}) devido ao estiramento dos grupos metilas, um dublete largo por volta de 2100 cm^{-1} (ν - 1032 e ν - 1086 cm^{-1}) relativo ao estiramento dos grupos siloxanos e, por fim, uma banda em 798 referentes ao estiramento assimétricos dos grupos metilas. Em

Figura 51(B) pode-se observar a banda intensa do OH em ν - 3407 cm^{-1} além da banda característica de estiramento CH_3 em 2874 cm^{-1} para o CW.

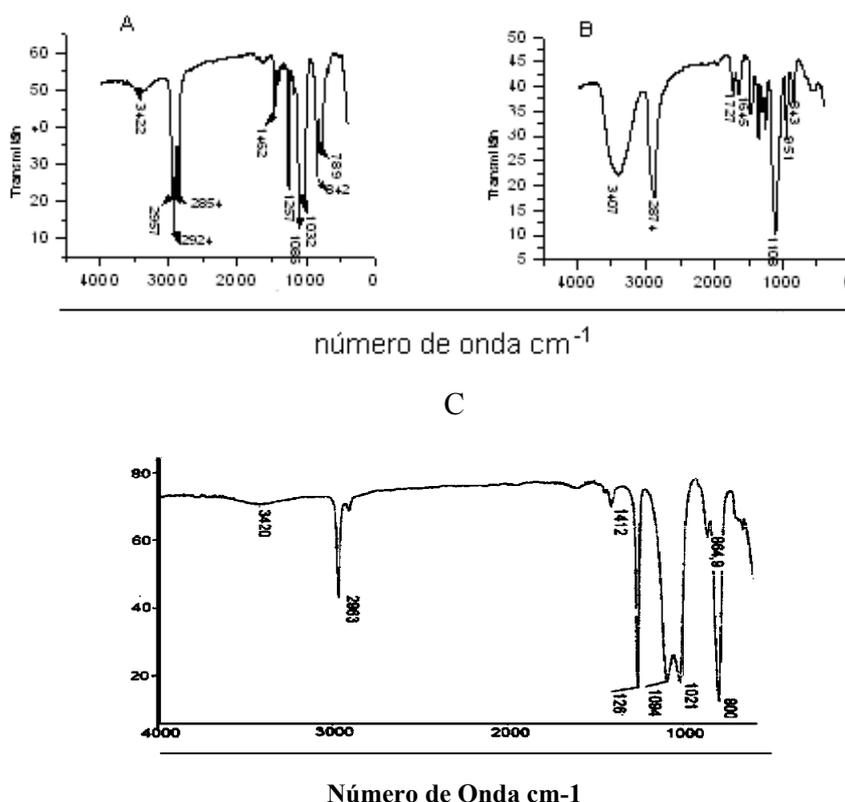


Figura 51 Infravermelho para DMFS (A) Carbowax (CW), (B) e Aminopropil siloxano (MS-NH₂) (C)

Já para o MS-NH₂ (C) as bandas características são as das regiões 2965 cm⁻¹ referentes aos grupos metila, 1260 cm⁻¹ referente a ligação C-N, um dublete em 1090 e 1020 cm⁻¹ referente aos grupos siloxano e em 800 cm⁻¹ referentes às metilas [141].

VI.1.4- NMR de ²⁹Si do DMFS

A Figura 52 mostra um espectro de NMR de ²⁹Si para o polímero, DMDS puro.

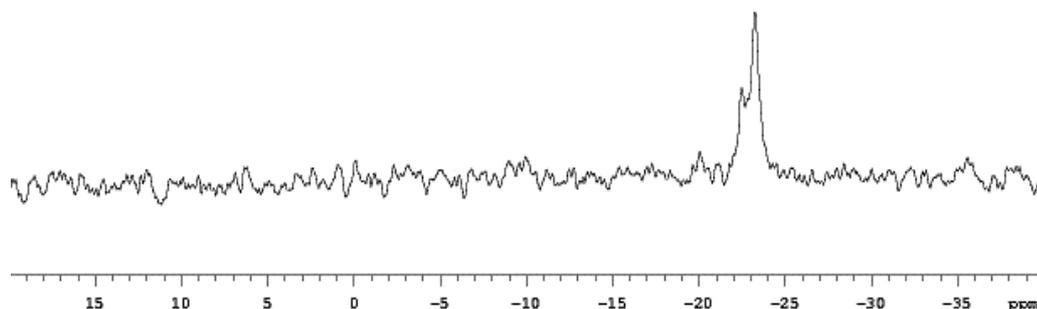


Figura 52- NMR de ²⁹Si DMFS

VI.2. Caracterização Físico-Química das Fases Estacionárias

VI.2.1 Fase Estacionárias de Si-Zr e 30% de DMFS

A Figura 53 mostra a imagem por microscopia de força atômica de um grão de sílica modificada com zircônio e polímero DMFS 12 meses após de preparo. Observa-se que está apresenta-se porosa, ou seja, conservando as características da sílica original.

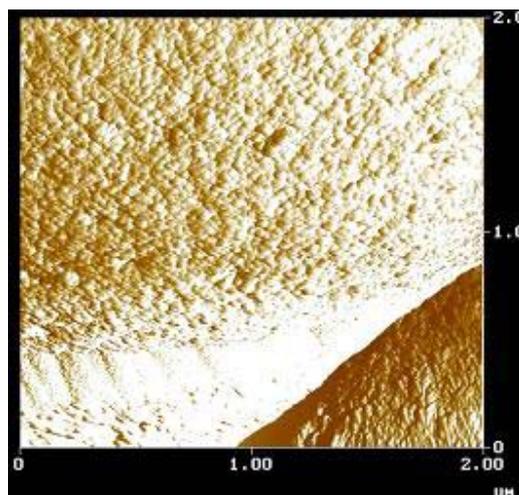


Figura 53- Micrografia por força atômica de um grão de fase estacionária composta por sílica zircônio e DMFS 12 meses após o preparo.

A imagem também possibilita a observação de que o material polimérico sobre a sílica não está segregado, ou seja, formando “ilhas”, sugerindo, desta forma, que o polímero este está depositado sobre a sílica zirconizada de modo a formar uma fina camada adsorvida sobre a sílica. Segundo Madsen [142] a formação de “ilhas” sobre o suporte de sílica se deve à baixa concentração do material polimérico adicionado ou ainda que este apresente cadeias ou blocos de baixa massa molar. Com base neste argumento pode-se afirmar que a quantidade de material polimérico é suficiente para cobrir todo o material, isto é, o suporte cromatográfico se encontra totalmente encoberto pelo material polimérico.

A Figura 55 mostra a NMR de ^{29}Si para a fase estacionária à base de Si-Zr com 30% de DMFS.

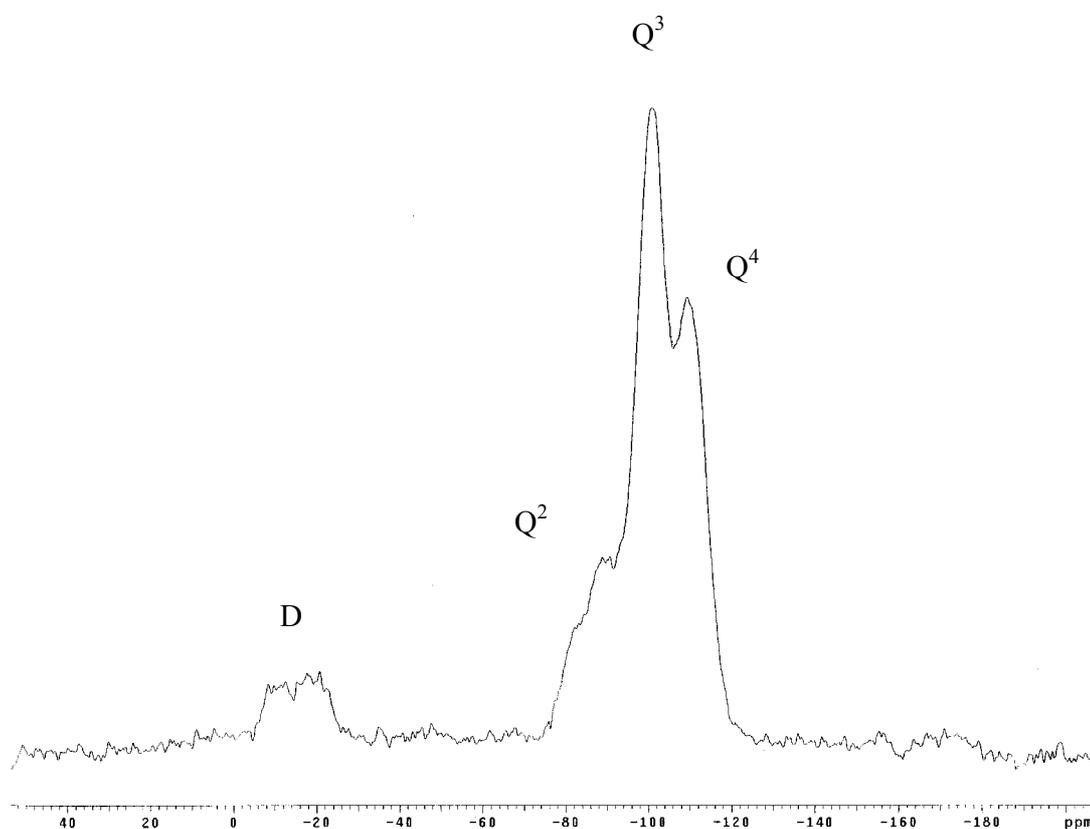


Figura 54 NMR de ^{29}Si da fase estacionária à base de Si-Zr e DMFS

O aparecimento de picos na região de -30 a -5 ppm da espécie D^{29} são considerados novos sinais que podem ser atribuídos a uma combinação de diferentes grupos adsorvidos

(D^{2''}) e ligados quimicamente (D^{2'}). A estrutura destas espécies está representada na Figura 55.

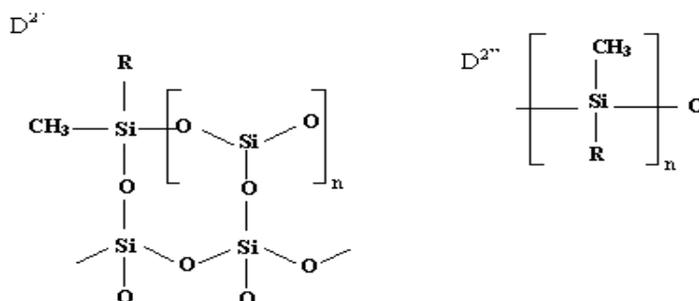


Figura 55 Representação da ligação sílica polímero DMFS

Observa-se que há bandas em torno de -25 a -5 ppm referentes ao sinal do silício do polímero. Entretanto este sinal não está tão nítido na Figura 54, devido , a baixa intensidade do sinal em relação aos sinais dos grupos Q², Q³ e Q⁴.

Observa-se sinais que podem estar relacionados a formação de “loops” das cadeias do polímero. Conforme Bachmann et al. [143] ainda há possibilidade de que alguns destes sinais sejam referentes a estruturas fisicamente e quimicamente ligadas ao suporte cromatográfico.

VI.2.2 Fase Estacionária de Si-Zr com mistura de DMFS e CW

A fase cromatográfica preparada com Si-Zr e os polímeros DMFS e CW (5/1) ou seja cinco partes de DMFS e uma parte de CW. e ainda submetida ao tratamento térmico (100 °C ou 6 horas) foi submetida ao NMR de ²⁹Si. Um espectro está mostrado na Figura 56. Nesta figura observa-se os mesmos sinais mostrados na Figura 54, exceto que nesta há uma melhor divisão dos picos que aparecem por volta de -25 a -5 ppm, o qual deve estar relacionado a formação de ligação entre o polímero e suporte cromatográfico [143].

Pode-se observar também que os picos relacionados aos sinais Q², Q³ e Q⁴, relacionado aos diversos tipos de silanóis, apresentam-se nas mesmas proporções, ou seja, a modificação da sílica pelo tetrabutóxido de zircônio provoca apenas uma leve diminuição dos sinais relacionados ao silanol isolado, como pode ser visto pela deconvolução destes sinais, como já mencionado na Figura 36.

As fases à base de Si-Zr e e misturas de polímeros MS-NH₂/CW e MS-NH₂/DMFS, não foram submetidas ao NMR de ²⁹Si.

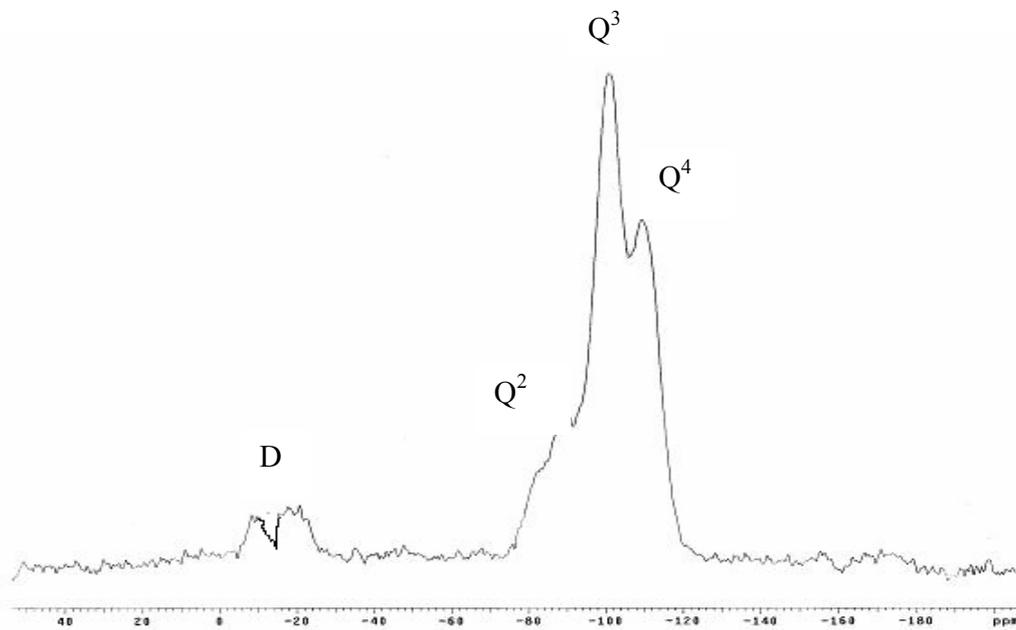


Figura 56- NMR ²⁹Si para a fase cromatográfica à base de sílica modificada e DMFS submetido ao tratamento térmico

Capítulo VII

Resultados Cromatográficos

Capítulo VII Resultados Cromatográficos

VII.1 Determinação da Quantidade de Polímero a ser Adicionado Sobre o Suporte

A decisão de utilizar determinados valores de carga de material polimérico foi a partir da consideração de que se todos os poros da sílica estiverem preenchidos com o material polimérico, então a quantidade de material será dada pela Equação 20:

$$X_g = V_p \times d_p \quad \text{Equação 20}$$

em que: X_g = massa de polímero a ser utilizado por grama de sílica.

V_p = Volume de poro da sílica modificada

D_p = densidade do polímero

Por meio deste cálculo, a quantidade de DMFS necessário para encher completamente os poros da sílica será.

$$X_g = 0,68 \text{ mL/g} \times 0,89 \text{ g/mL}$$

$$X_g = 0,80 \text{ g}$$

Este valor implica que para preencher todos os poros da sílica com esse material polimérico é necessário 0,8 g/mL de material polimérico com densidade de 0,89 g mL⁻¹ por grama de Si-Zr. Entretanto, com base nos trabalhos do grupo [144] em que as fases estacionárias preparadas com os poros da sílica cheios mais um excesso de 10%, submetidas a uma etapa de extração do excesso de polímero que não foi adsorvido sobre o suporte sílica, neste trabalho optou-se por preparar fases com uma carga de polímero menor, tendo como finalidade a preparação de fases com espessuras de camada mais fina e poros da sílica não completamente cheios.

VII.2 Fases estacionárias Sorvidas de Sílica com Carbowax

O procedimento adotado para a preparação da FE com Carbowax 1000 sobre o suporte sílica zirconizada foi o utilizado por Basso [104]. Nesta etapa do trabalho pretendeu-se avaliar a influencia do tipo e composição do material polimérico e da carga de material polimérico sobre os suportes sílica e sílica zirconizada.

Foram preparadas fases estacionárias com carga de 10, 20, 30, 40 e 50 % de CW autoimobilizadas por 6 dias antes de recheiar as colunas. Utilizou-se fase móvel MeOH:H₂O 70:30 (v/v) na vazão de 0,3 mL min⁻¹.

As fases estacionárias preparadas com a sílica e a sílica zirconizada com CW não foram capazes de separar os componentes da mistura teste 1, que contém componentes de diversas polaridades. Um cromatograma representativo está mostrado na Figura 57.

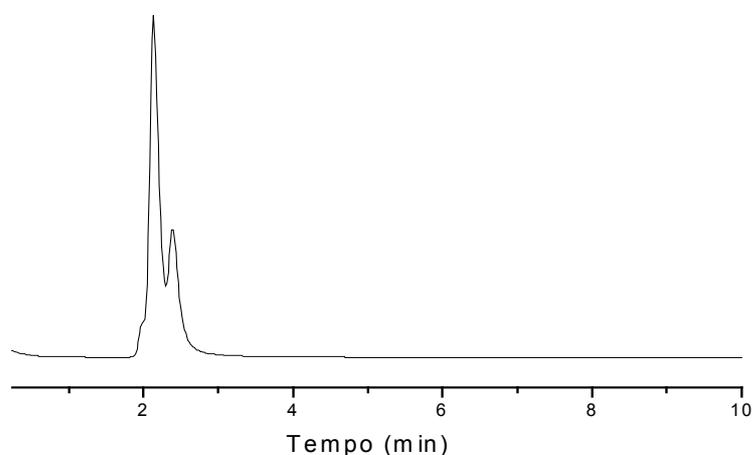


Figura 57 Cromatograma para a coluna recheada com FE sorvida preparada com 20 % CW sobre sílica nua. Mistura teste 1: Acetona; benzonitrila; benzeno, tolueno e naftaleno. Condições cromatográficas: fase móvel MeOH:H₂O (70:30 v/v) vazão: 0,3 mL/min; volume de injeção: 5µL. Coluna 60x40 mm; detecção UV a 254 nm.

Para esta FE não foi realizado nenhum tipo de extração do possível excesso de material polimérico sobre a sílica uma vez que não se observou nenhum resíduo do material polimérico após o enchimento da coluna. Assim, executou-se uma análise de CHN da FE com carga inicial de 20% de carga para a verificação do teor de carbono da FE. A análise elementar mostrou que após o enchimento da coluna ainda restava certa porcentagem de carbono (1,1 %) sobre a sílica. Para transformar este valor em porcentagem de CW devemos fazer a seguinte consideração. A quantidade de carbono no polímero CW representa 23,6% da massa molar total do polímero CW. Foi preparada uma fase estacionária com 20% de, ou seja, 0,2 g de CW para cada 1 g de sílica. A quantidade de carbono será de 0,0472 g em cada 0,2 g de CW, visto que, 23,6% é de carbono. Então 1,1%

de carbono equivale a 0,047 g de polímero. As equações 21 e 22 é um resumo do que foi exposto acima.

$$\bar{m} = \frac{\%C}{X - \%C} \quad \text{Equação 21}$$

Onde: X = % de carbono na cadeia polimérica e \bar{m} = massa específica da FE

A % polímero será:

$$\% \text{ polímero} = \frac{\bar{m}_{\text{polímero}}}{1 + \bar{m}_{\text{polímero}}} \quad \text{Equação 22}$$

Agora temos de considerar que 0,047 g de polímero equivalem a 7,5 g de CW para cada g de sílica, pois o material de partida continha 1,2 g de sílica mais polímero. Lembrando que o polímero representava 0,2 g da massa total.

Sendo assim, pôde-se verificar com os dados da Tabela 12 que ainda havia polímero sobre o suporte cromatográfico após o enchimento e a utilização da coluna, o que indicou que a fase não foi capaz de separar os componentes da mistura teste 1. a quantidade de polímero não foi suficiente ou que as interações dos componentes da mistura 1 com o Carbowax não suficientemente diferentes para ter retenção diferenciada.

Tabela 13- Porcentagem de polímero sobre o suporte antes, depois do enchimento e depois da utilização.

Polímero usado no preparo de FE sorvida	Porcentagem inicial de CW	% de CW da fase após o enchimento da coluna	% de CW da fase após a utilização da coluna
CW	20	7,5	6,2

Em vista da não separação dos componentes da mistura teste 1 pela fase em questão o passo seguinte foi misturar o CW com um outro polímero de caráter menos polar, o DMFS, objetivando conseguir fases que fossem capaz de separar os componentes da mistura teste 1. Entretanto, antes disso avaliou-se se uma FE à base de sílica pura e de sílica zirconizada com somente DMFS fosse capaz de separar os componentes da mistura teste 1.

VII.3 Fases Estacionárias Sorvidas de Sílica e Sílica Zirconizada com DMFS

As fases preparadas á base de sílica nua teve como finalidade estabelecer um ponto de partida, isto é, um valor de carga de material polimérico e verificar se as colunas preparadas com sílica pura seriam, de fato, melhores, piores ou similares do que aquelas preparadas com sílica zirconizada. Na Tabela 14 está apresentada as melhores colunas obtidas para sílica pura. Encontram-se também os parâmetros cromatográficos e porcentagem de polímero depois da análise cromatográfica. Estas porcentagens foram calculadas a partir dos valores de porcentagem de carbono obtidos por análise elementar dessas fases estacionárias. Pode se observar que o polímero não possui uma boa aderência no suporte, uma vez que a quantidade de material polimérico arrastado pelo solvente oriundo do procedimento de enchimento ou pelo arraste provocado pela fase móvel é considerável. Esta observação está evidenciada pela diferença entre a quantidade de material polimérico inicial e final, mostrado pela análise de carbono.

Tabela 14- Parâmetros cromatográficos e porcentagem de DMFS de fases estacionárias auto-imobilizadas preparadas com sílica nua.

	Coluna	t_R^a (min)	k^a	N/m^a (m^{-1})	As^a	R_s^b	(%) DMFS inicial	(%) DMFS final
A	SiO ₂ (DMFS)	2,9	0,0	31800±1000	1,7	1,0	10	2,59
B	SiO ₂ (DMFS)	7.2	3,4	32000±2900	0,9	3,4	20	8,68

^aCalculado para o naftaleno, ^b Calculado para o par acetona-benzonitrila,
OBS: uma linha corresponde à média de três injeções.

Utilizando as melhores porcentagens (10 e 20% de DMFS), FE foram preparadas com a Si-Zr. Os resultados das análises cromatográficas estão sumarizados na Tabela 14. Novamente observa-se que a quantidade de polímero após o enchimento e uso é pequena. Entretanto algumas colunas apresentaram um desempenho adequado, com eficiências de 56400±700 pratos por metro, sugerindo a viabilidade dos experimentos.

A avaliação para a determinação da melhor velocidade de fluxo da fase móvel está mostrada na Figura 58 e os cromatogramas são apresentadas na Figura 59, em que é possível observar que ambas as cargas são suficientes para separar os componentes da mistura 1, sendo que a carga de 20% apresentou tempos de retenção maiores.

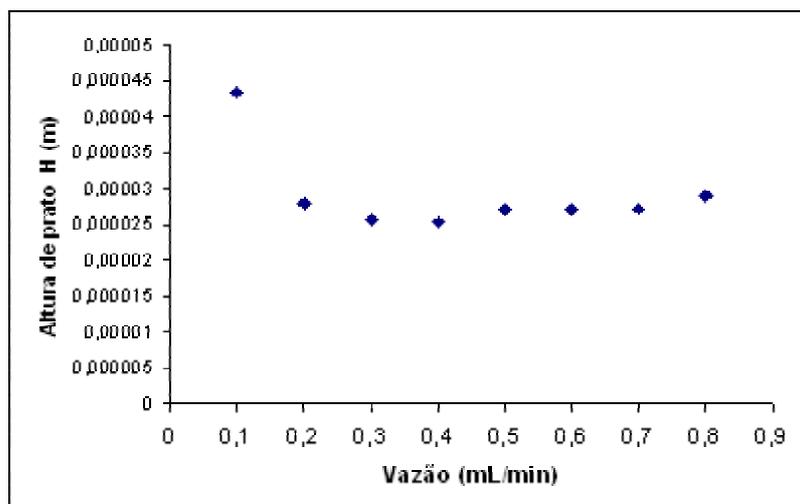


Figura 58 Curva de van Deenter para a fase à base de sílica zirconizada e DMFS

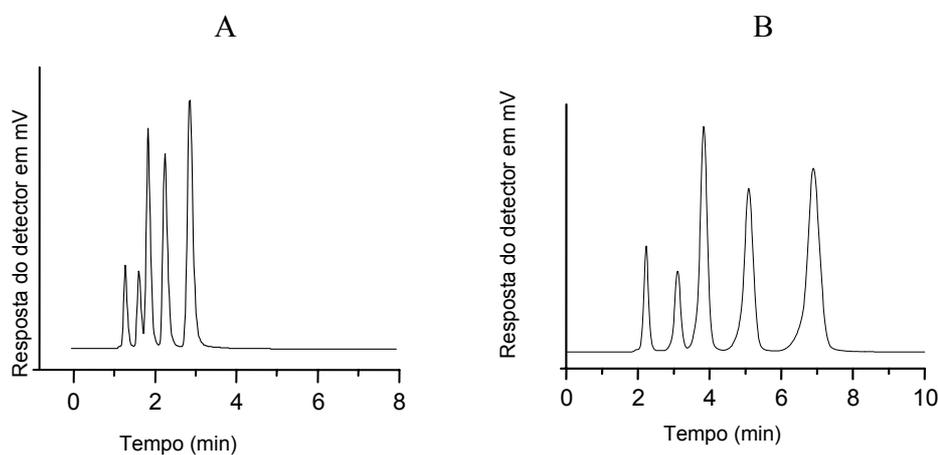


Figura 59-Cromatogramas obtidos na otimização da carga inicial de DMFS sobre Si-Zr: Detecção: UV, 254 nm; Condições cromatográficas: vazão 0,2 mL min⁻¹; FM: MeOH:H₂O (60:40), v/v; volume de injeção 5,0 µL; A = carga de 10%. B = carga inicial de 20%; Mistura teste 1: acetona, benzonitrila, benzeno, tolueno, naftaleno (sendo esta a ordem de eluição)

Tabela 15 Parâmetros cromatográficos e porcentagem de DMFS de fases estacionárias auto-imobilizadas preparadas com sílica zirconizada.

Coluna		t_R^a (min)	k^a	$N/m^a(m^{-1})$	R_s^b	% DMFS Inicial final	%DMFS final
A	Si-Zr (DMFS)	3,3	3,5	32500±800	1,36	10	1,0
B	Si-Zr (DMFS)	7,3	3,4	56400±700	1,01	20	3,4

^aCalculado para o naftaleno, ^bCalculado para o par acetona-benzonitrila,

OBS: cada linha corresponde à média de três injeções.

VII.4. Fases Estacionárias de Si-Zr com CW e DMFS

A Figura 60 corresponde ao gráfico de Van Deemter para a coluna contendo sílica zirconizada com CW/DMFS, sendo uma carga 30% de material polimérico (20 partes de DMFS e 10 partes de CW). Após a determinação da melhor velocidade de fluxo da fase móvel foi a vazão de 0,3 mL/min para as demais colunas cromatográficas preparadas com este material.

O perfil desta curva é semelhante aquele encontrado para as fases preparadas apenas com o DMFS. A curva é típica para colunas construídas a partir de partículas uniformes e de tamanho reduzido. Isto é evidenciado pelo ponto mínimo da curva seguido por uma faixa grande de velocidade de fluxo da fase móvel perto ao horizontal, implicando que a análise cromatográfica com esta coluna pode ser realizada com maiores velocidades de fluxo sem perder eficiência da separação.

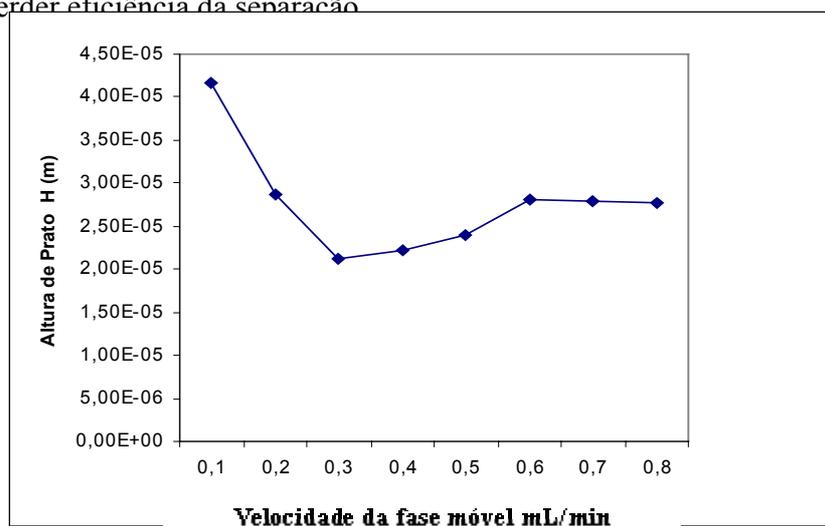


Figura 60. Curva de van Deemter obtidas com coluna recheada com fase estacionária CW/DMFS sorvida sobre a sílica zirconizada para determinação da melhor velocidade de fluxo para a avaliação das colunas cromatográficas.

VII.4.I Fases Estacionárias Sorvidas de Si-Zr com CW e DMFS

As fases sorvidas preparadas com CW e DMFS continham em sua composição 20 partes de DMFS e diferentes partes de CW. Este procedimento foi adotado com o intuito de modular a polaridade da fase estacionária, mais especificamente, aumentar a polaridade da FE comparada com a sílica zirconizada com DMFS, mas com polaridade menor do que CW puro.

A Figura 61 mostra os cromatogramas obtidos com três diferentes cargas de FE sobre Si-Zr sendo que em (A) a quantidade relativa de cada poolímero foi de 20:5 de DMFS+CW em (B) 20:10 de DMFS+CW e em (C) 20:15 de DMFS+CW. A partir destes resultados, novas FE foram preparadas a partir de sílica zirconizada e DMFS/CW sendo que a quantidade de DMFS foi mantida em 20 partes enquanto que a de CW foi 10 (A) ou 5 (B) partes, para cada 100 partes de sílica zirconizada. Os cromatogramas estão na Figura 62.

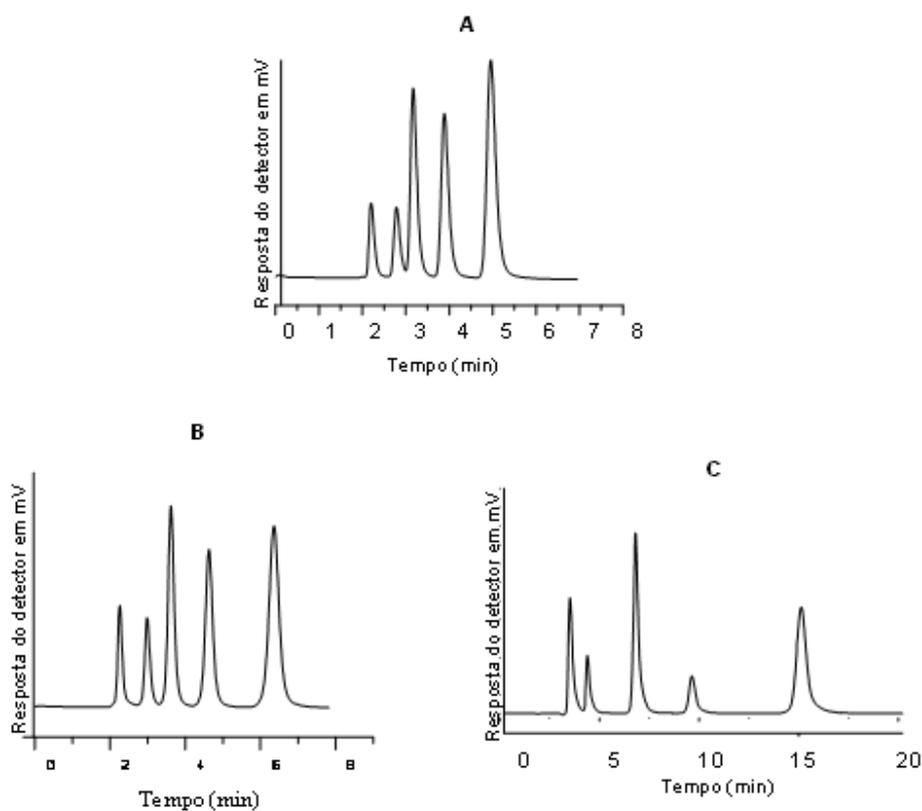


Figura 61 Cromatogramas obtidos na otimização da carga de DMFS e CW em (A) a quantidade relativa de cada poolímero foi de 20:5 de DMFS+CW em (B) 20:10 de DMFS+CW e em (C) 20:15 de DMFS+CW); Mistura teste 1: (1) acetona, (2) benzonitrila, (3) benzeno, (4) tolueno, (5) naftaleno (sendo esta a ordem de eluição para todos os cromatogramas) Condições cromatográficas idem Fig 59

a Tabela 16 mostra os parâmetros cromatográficos e porcentagem de carbono antes e depois da análise e também a espessura da camada de material polimérico sobre o suporte cromatográfico. Estas fases foram preparadas e aautoimobilizadas por seis dias antes do recheio e utilização.

Uma observação importante refere-se ao tempo total de análise cromatográfica tomado pelas fases confeccionadas com polímero e/ou polímeros. Observa-se uma

diminuição significativa, isto deve está relacionada a espessura da camada de material polimérico sobre o suporte. Quanto maior a espessura da camada maior o tempo requerido para análise. O valor da espessura da camada foi calculado assumindo que os poros da sílica zirconizada são cilíndricos com diâmetro (d_p) constante de 11,69 nm e que o polímero depositado nos poros da sílica zirconizada seja caracterizado por uma camada de espessura constante. O calculo da espessura de camada foi realizado partindo-se da porcentagem de carbono (% C), os quais permitem a determinação do conteúdo real de polímero imobilizado em cada fase preparada. A partir destes dados, pode-se calcular a massa específica de material polimérico sobre o suporte $\bar{m}_{polimero}$ segundo equação 22.

$$\bar{m}_{polimero} = \frac{\%C}{0,89 - \%C} \quad \text{equação 22.}$$

Onde 0,89 representa a porcentagem de carbono no DMFS, τ é calculada a partir das porcentagens de carbono, conforme a Equação 23:

$$\tau = \left[\frac{\sqrt{d^2 - Fd^2} - d}{2} \right] \quad \text{Equação 23}$$

onde d é a medida do diâmetro médio de poro da sílica, $d = 7,9$ nm, e F é a fração imobilizada, que pode ser obtida, segundo a Equação 24.

$$F = \frac{\bar{m}_{polimero}}{m_{poroscheias}} \quad \text{Equação 24}$$

Onde \bar{m} é obido como inidica a Equação 22. Os resultados de espessura de Filme também estão na tabela 15. Pode se observar também que, com uma espessura de camada aproximadamente três vezes maior (Tabela 16)o tempo de retenção para o naftaleno praticamente dobra. Isto ocorre porque o tempo gasto para que ocorra a transferência de massa entre a FM e FE aumenta sem, contudo, comprometer a eficiência da coluna.

Os cromatogramas da Figura 62 Amostra que aordem de eluição ainda permaneceu o mesmo indicando que a polaridade destas colunas não mudou.

Tabela 16 Parâmetros cromatográficos e cargas de material polimérico

Coluna	t_R^a (min)	k^a	N/m^a (m^{-1})	As^a	R_s^b	(%)DMFS+ CW inicial	(%) DMFS+CW após uso	Espessura da camada τ (nm)
(A) SiZr(DMFS+CW)	3,1	1,2	35000±600	1.2	2.7	10	2,6	0,06
(B) SiZr(DMFS+CW)	7,3	1,8	61000±1000	1,0	3,6	20	4,0	0.15

^a Calculado para o naftaleno, ^b Calculado para o par acetona-benzonitrila,

OBS:Cada linha corresponde à média de três injeções.

O cromatograma (A) mostra uma análise de apenas 3 minutos. Isto é desejável, pois menor tempo de análise implica em menor consumo de solvente e menor tempo do analista o que resulta em uma análise mais limpa e mais econômica.

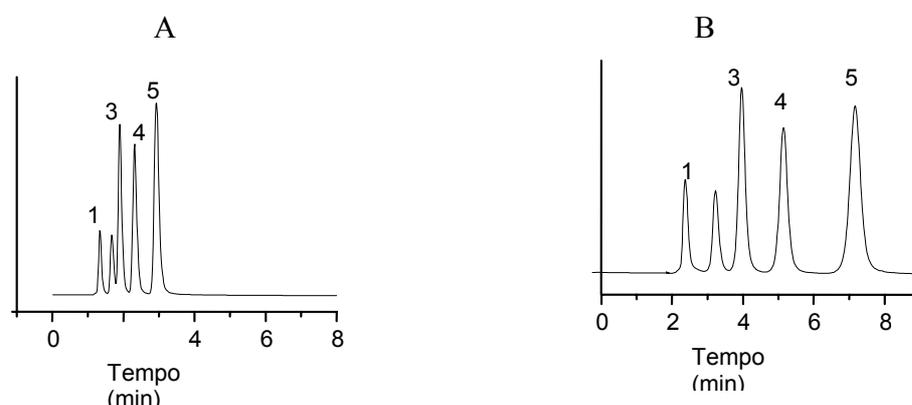


Figura 62 Cromatogramas obtidos na otimização da carga inicial de CW+DMFS: A) 10+10%; B) 20+20. Mistura teste 1: Ordem de eluição (1) acetona, (2) benzonitrila, (3) benzeno, (4) tolueno, (5) naftaleno. Sendo esta a ordem de eluição. Condições cromatográficas idem Fig 59

VII.1.4.2 Fases Estacionárias Submetidas ao Tratamento Térmico

Diversas fases já foram preparadas utilizando o tratamento térmico para imobilizar polímero sobre a superfície da sílica e os resultados obtidos foram promissores [144]. Neste trabalho foi esperado que, com a introdução do óxido de zircônio na superfície da sílica, este proporcione uma melhor adesão do polímero sobre a superfície da sílica, visto que o processo de adsorção se dá por interações eletrostáticas, forças de van der Waals e ainda ligações de hidrogênio [147]. Com a introdução do zircônio haverá um aumento da acidez da sílica concomitante com a diminuição da basicidade da zircônia devido à ligação do zircônio com o átomo de oxigênio do óxido de silício (silanol) [148,149].

Nesta etapa do trabalho as fases preparadas foram submetidas a um tratamento térmico, objetivando distribuir de maneira mais homogênea a camada de polímero sobre a sílica e ainda promover um melhor ancoramento da mistura polimérica (DMFS+CW) sobre toda a superfície da sílica, incluindo a superfície externa aos poros da sílica. Para este estudo foi utilizado um forno com fluxo de N₂. As fases sorvidas foram aquecidas a temperatura de 100 ou 120 °C por 6 ou 12 horas. Os resultados estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17- Avaliação dos parâmetros cromatográficos em função das condições de preparo da fase estacionária Si-Zr DMFS/CW e carga de DMFS permaneceu em 20%.

Teste	Tempo de tratamento térmico (horas)	Temperatura do tratamento térmico °C	Carga de CW % (m/m)	Eficiência para o naftaleno N/m	Assimetria para o naftaleno (As)
01	6	100	5	80500	0,9
02	12	100	5	48500	1,9
03	6	120	5	76100	0,73
04	12	120	5	70000	0,9
05	6	100	10	75600	0,8
06	12	100	10	78300	0,8
07	6	120	10	66800	0,8
08	12	120	10	74000	1,02

Todos os resultados cromatográficos apresentados constituem uma média de três injeções e a coluna foi sempre um dentre três disponíveis. A determinação da melhor vazão da fase móvel foi pela curva de van Deemter. Como indicou no início deste capítulo, as quantidades totais dos polímeros sempre foram menores do que a quantidade necessária para ter poros cheios. O resultado desta atitude foi benéfico, uma vez que foi eliminada a etapa de extração do processo de preparo da fase estacionária e a camada de polímero é fina o suficiente para promover uma rápida transferência de massa entre as fases móveis de estacionárias, como poderá ser comprovado nas subseções seguintes.

A Figura 63 apresenta dois cromatogramas para as fases preparadas com 20% DMFS e 5% de CW, imobilizados sobre a sílica zirconizada através do tratamento térmico à 100 °C por 6 h. A eficiência para esta coluna foi de 85500 pratos por metros e a assimetria calculada a partir do pico do naftaleno foi 1,01. Já para a mistura teste 2, utilizando os mesmos parâmetros, a eficiência foi de 84700 pratos por metro e assimetria 1,02,

calculados a partir do pico do naftaleno. Foi calculado também a eficiência e assimetria para o composto básico N,N-dimetilanilina. A eficiência foi de 30000 pratos por metro e assimetria de pico de 1,8. Quando comparamos os resultados de assimetria e ordem de eluição obtidos para o composto básico podemos inferir que foi reduzido a interação indesejável dos silanóis residuais uma vez que o valor de assimetria não foi alta e que o composto básico este elui antes do naftaleno [150]. Se considerarmos ainda que os silanóis sejam mais ácidos devido à presença do zircônio no suporte [151], podemos inferir que está havendo recobrimento do suporte pela mistura de material polimérico (DMFS+CW).

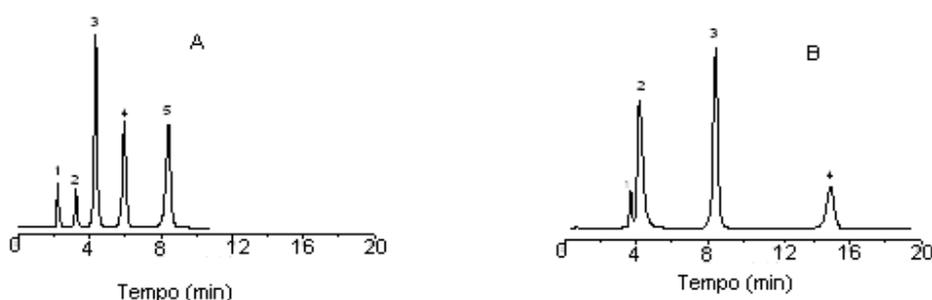


Figura 63 Cromatogramas Si-Zr/DMFS + CW (4:1) imobilizado termicamente a 100 °C por 6 h. A Mistura teste 1 (1 acetona, 2 benzonitrila, 3 benzeno, 4 tolueno, 5 naftaleno); B Mistura teste 2 (1 Fenol, 2 N,N-dimetilanilina, 3 naftaleno e 4 acenafteno) As condições cromatográficas foram:, fase móvel: MeOH:H₂O (60:40), (v/v): vazão, 0,3 mL/min, volume de injeção: 5 µL, detecção: UV a 254 nm

Na tentativa de melhorar ainda mais os parâmetros cromatográficos e verificar o efeito de um maior tempo de tratamento térmico foi preparada outra fase estacionária, aumentando para 12 horas o tempo de tratamento térmico à 100° C. os cromatogramas estão na Figura 64.

O ponto mais marcante desta nova fase é que o tempo de retenção de todos os compostos diminuiu. Análises rápidas são muito desejáveis em cromatografia, visto que se economiza tempo e reagentes. Este é um aspecto positivo. Entretanto as eficiências e assimetrias foram bastante modificadas, visto que para a M1 a eficiência foi de 48,500 e assimetria 0,9 para o naftaleno, sugerindo, desta forma, que a mistura polimérica não cobriu de maneira eficiente o suporte cromatográfico. Mas se fizermos a mesma consideração anterior, a respeito da ordem de eluição, ainda podemos inferir que a fase preparada apresenta-se promissora para análises de compostos básicos sabendo que a ordem de

eluição da mistura 2 apresenta-se a mesma do que na figura 63.

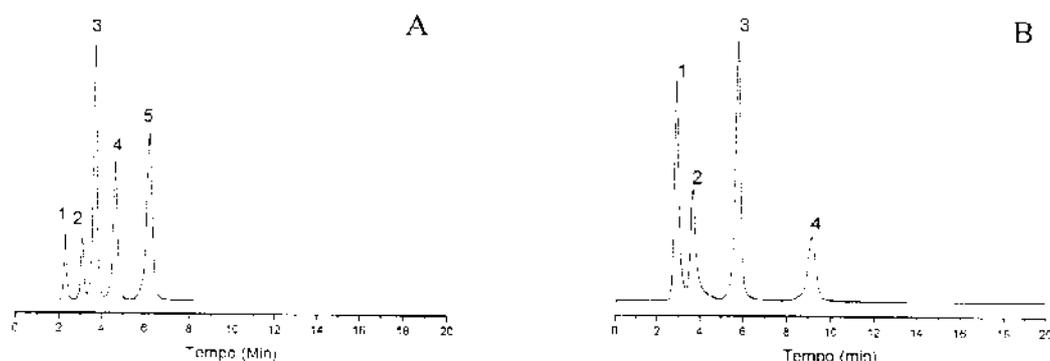


Figura 64- Cromatogramas para Si-Zr/ DMFS + CW (4:1) imobilizado termicamente à 100 °C por 12 h A: Mistura 1 (1 acetona, 2 benzonitrila, 3 benzeno, 4 tolueno, 5 naftaleno); B: Mistura 2 (1 Fenol, 2 NN-dimetilanilina, 3 naftaleno e 4 acenafteno). Condições cromatográficas idem da figura 63.

Foram preparadas ainda, várias outras fases cromatográficas variando a quantidade de CW e tempo de imobilização durante o tratamento térmico. Os parâmetros cromatográficos permaneceram quase os mesmos, oscilando entre valores de eficiências de 67000 e 76000 para o pico do naftaleno (Tabela 17). Já os valores de assimetria para o composto básico N,N-dimetilanilina oscilaram entre 1,8 e 2,4 e os valores de eficiência oscilaram entre 15000 e 30000.

VII.5 Fases Estacionárias Si-Zr com MS-NH₂/CW

A melhor vazão da fase móvel, por meio do gráfico de Van Deemter, para uma fase preparada com MS-NH₂ + CW imobilizado a 100 °C por 6 h é 0,3 mL min⁻¹, como indica a figura 65 novamente a curva de Van Deemter indica que é um faixa de possíveis vazões exista, sugerindo opções em vazão dependendo da análise.

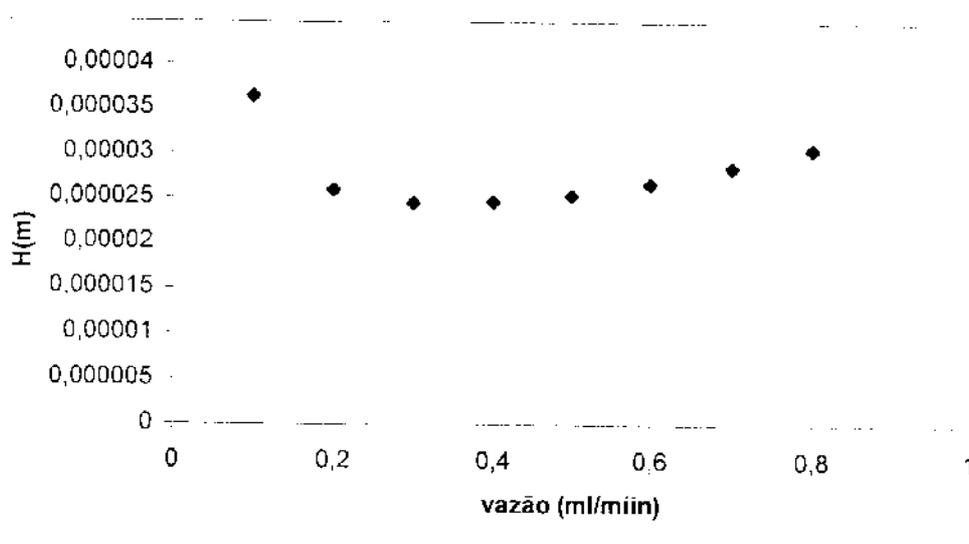


Figura 65 Determinação da melhor velocidade de fase móvel para as colunas MS-NH₂/CW sorvidas.

VII.5.1 Fases Estacionárias Sorvidas.

A Figura 66 apresenta dois cromatogramas representativos para fases preparadas por sorção e sobre a sílica zirconizada após duas bases de condicionamento. A carga de CW e MS-NH₂ foi fixada em 20% (15% de MS-NH₂ e 5% CW) da massa do suporte utilizado. Este valor foi fixado porque foi aquele que apresentou um melhor resultado em experimentos relativos que variam a carga e a porcentagem de CW.

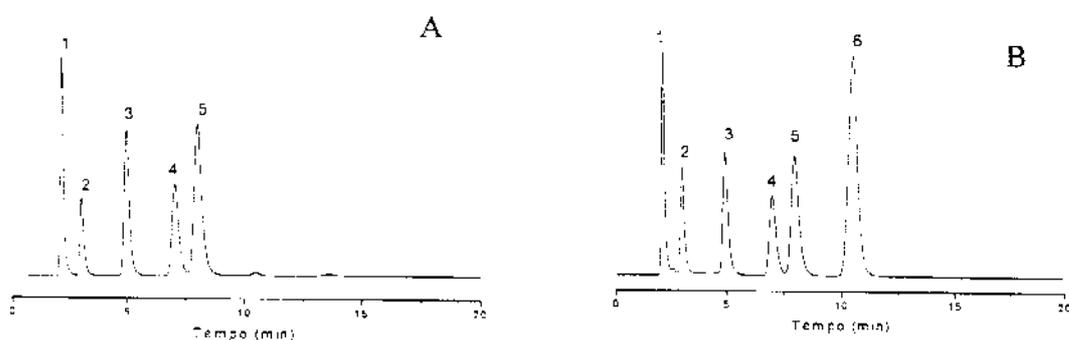


Figura 66- Avaliação Cromatogramas para fases preparadas de Si- Zr com MS-NH₂ e CW. A) Mistura 1 acetona, 2 benzonitrila, 3 benzeno, 4 tolueno, 5 naftaleno; B) Mistura 3 (1 acetona, 2 benzonitrila, 3 benzeno, 4 tolueno, 5 naftaleno, 6 etilbenzeno). Condições cromatográficas idem fig 62

A primeira observação importante a destacar é que a força da fase móvel MeOH/H₂O teve de ser diminuída para 55:45 (v/v). Isto garante que a fase possui um

caráter mais polar [153], quando comparadas com aquelas produzidas com DMFS + CW. Ainda assim o tempo de análise para as misturas testes não é longo, sugerindo que o mecanismo de transferência de massa entre as fases estacionária e móvel está satisfatório. Esta propriedade é extremamente desejável em cromatografia.

A introdução do etilbenzeno na mistura teste 3 possibilitará a obtenção de informação sobre a seletividade metilênica (α_{CH_2}), que é a habilidade de uma fase separar homólogos alquilas calculado por $k'_{ethylbenzene}/k'_{toluene}$, também chamado hidrofobicidade ($\alpha_{E/T}$) da fase estacionária [154]. Valores em torno de 1,5 a 2 são considerados bons [155]. O cromatograma apresentado na Figura 66 mostram que todos os componentes estão bem separados (resolvidos). Os valores de α_{CH_2} e ($\alpha_{E/T}$) foi de 1,35, valor este considerado razoável [155].

Outra fase similar que mostrou-se promissora, contendo 10% de MS-NH₂ foi submetida também a um teste com a mistura 2, ou seja, mistura que contém compostos com diferentes basicidades. Figura 67. As condições de preparo da fase estacionária são as mesmas apresentadas acima. A composição da fase móvel foi MeOH:H₂O 50:50 v/v. Os valores de eficiência e assimetria para o composto básico, DMA foram 27800 N/m e 1,68, respectivamente. Estes resultados são excelentes se fizermos as mesmas considerações dantes efetuadas, valendo ainda ressaltar que houve uma diminuição maior na força cromatográfica sem comprometimento do tempo de análise, o qual permaneceu quase que o mesmo das demais colunas preparadas.

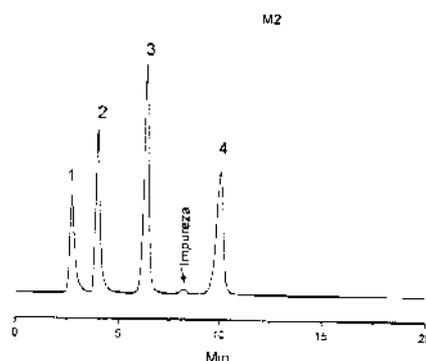


Figura 67- Cromatograma para Si- Zr com carga 10% (inicial) de NS - NH₂ mistura 2 (1 Fenol, 2 N,N-dimetilanilina, 3 naftaleno e 4 acenafteo. Condições cromatográficas idem a Figura 66, diferindo somente na composição da FM: MeOH:H₂O + 50:50 v/v

VII.5.1 Fases Estacionárias de Si-Zr com MS-NH₂ + CW, Submetidas ao Tratamento Térmico.

Colunas preparadas de Si-Zr com MS-NH₂ e CW (5:1) foram submetidas ao tratamento térmico. Como pode ser observado na Figura 68 que mostra um cromatograma obtido após duas horas de condicionamento, a fase MS-NH₂ + CW, submetida ao tratamento térmico, apresentou-se adequada para a separação dos compostos das misturas teste 1 e 2. Isto sugere que houve um bom recobrimento do suporte pelo material polimérico. A Tabela 18 mostra os parâmetros cromatográficos, onde todos os compostos encontram-se separados. Os parâmetros cromatográficos apresentam-se satisfatórios. Análise elementar após o uso ou enchimento indicou que a carga final foi 12%. As condições de preparo da fase estacionária e de análises cromatográfica foram; temperatura para o tratamento térmico da fase, 100 °C, tempo de 6 horas, porcentagem de 5% de CW, fase móvel metanol água 50/50, vazão 0,3 mL/min, tempo de condicionamento da coluna 2 horas, volume de injeção 5 µL.

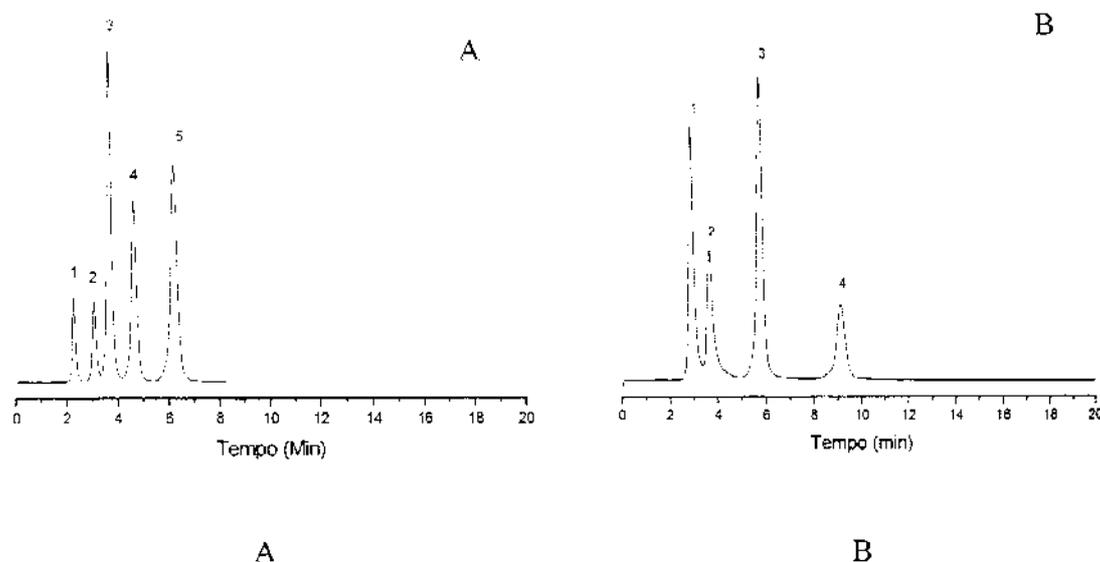


Figura 68- Cromatogramas para a Si-Zr com MS-NH₂ + CW (5:1) submetidas ao tratamento térmico de 100°C por 6 horas. (A) Mistura teste 1: 1 acetona, 2 benzonitrila, 3 benzeno, 4 tolueno, 5 naftaleno; (B) Mistura 2 1 Fenol, 2 NN-dimetilanilina, 3 naftaleno e 4 acenafteno. Condições cromatográficas idem Figura 67.

Tabela 18 Parametros cromatográficos para a fase MS-NH₂/CW sorvida e submetida ao tratamento térmico

Coluna Si-Zr /MS-NH ₂	Eficiência (N/m)	Assimetria (As)	Fator de Retenção (k)	Resolução (Rs)
M1	80000 ^a	0,9 ^a	5,7 ^a	2,5 ^b
M2	71000 ^c	1,1 ^c	7,5 ^c	3,4 ^d

^apico do naftaleno, ^b par tolueno-naftaleno, ^cacenafteno, ^d par N,N-dimetil anilina-naftaleno.

VII.6 Testes de Estabilidade

VII.6.1 Avaliação da Estabilidade das Fases Estacionárias Preparadas com DMFS Autoimobilizados sobre Sílica Nua e Zirconizada.

As colunas foram avaliadas cromatograficamente, utilizando uma mistura teste contendo uracil, benzonitrila, benzeno, tolueno e naftaleno. Foram calculados os valores de eficiência ($N\ m^{-1}$) e fator de assimetria (As).

A estabilidade química das FE foi avaliada em condições agressivas, usando uma fase móvel MeOH:0,05 mol L⁻¹ NaHCO₃ (pH 9,0) (60:40 v/v) a 0,3 mL min⁻¹ e uma temperatura de 40 °C. Os resultados destas duas avaliações estão mostradas na Figura 69.

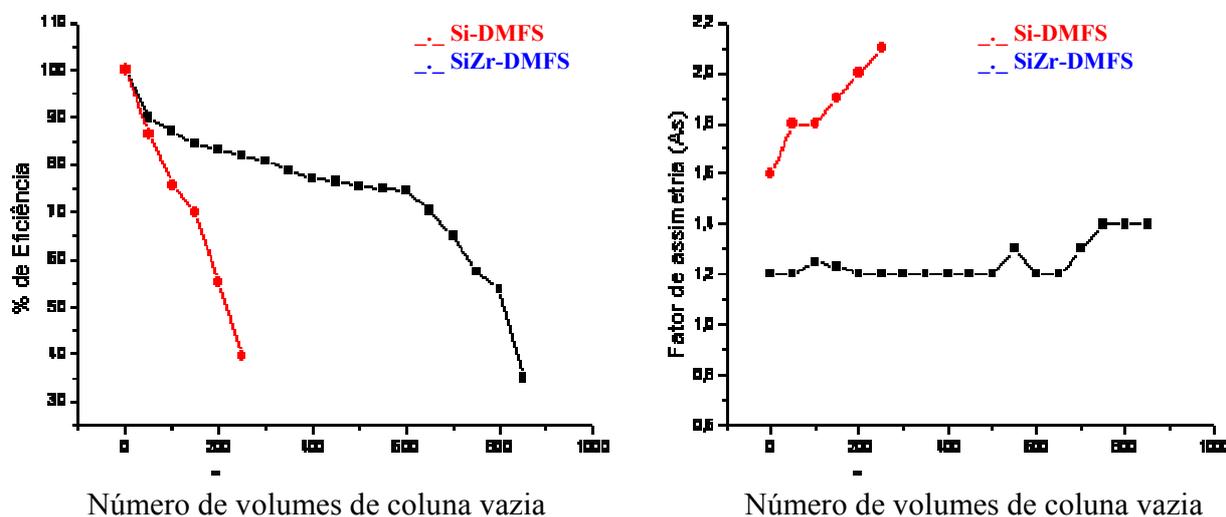


Figura 69. Testes de estabilidade com fase móvel alcalina para uma fase estacionária de DMFS autoimobilizados sobre sílica nua e sílica zirconizada. Fase móvel: MeH: 0,05 mol L⁻¹ NaHCO₃ (pH 9,0) (60:40v/v) a 0,3 mL min⁻¹ e a uma temperatura de 40 °C. Os parâmetros cromatográficos foram calculados para o composto mais retido.

Quando se comparou o volume da FM percorrido nas duas colunas, foi possível verificar que a fase de maior estabilidade foi aquela com a sílica zirconizada, ou seja, com os silanóis da superfície da sílica protegidos pelo zircônio e polímeros. Estes resultados mostraram que modificando a sílica com zircônio confere à fase estacionária uma maior estabilidade em soluções básicas à 40°C, dificultando a sua solubilização e, dessa forma, aumentando seu tempo de vida útil. Este valor de volume de coluna é considerável quando comparado com os resultados conseguidos por Fonseca [144] em que o seu valor de volumes de coluna foi somente 100 com sílica titanizada e o polímero PMOS. Deve se ressaltar aqui que estas condições cromatográficas para a FM são extremamente prejudiciais para fases estacionárias à base de sílica.

VII. 6.2 Avaliação da Estabilidade das Fases Estacionárias Preparadas com DMFS + CW Imobilizados Termicamente Sobre Sílica Zirconizada.

Na Figura 70 observa-se resultados obtidos no teste de estabilidade em condições drásticas idênticas aquelas descritas na Figura 69 para uma coluna recheada com a fase estacionária líquida DMFS/CW (4:1) imobilizada termicamente por 6 h, à 100 °C. Observa-se que, não houve perda considerável de eficiência até 600 volumes de coluna. A coluna recheada com a fase imobilizada houve uma perda somente de 10 % de eficiência. Após a passagem de 600 volumes de coluna. Não houve, em nenhum dos testes, diminuição significativa do fator de retenção, o que poderia indicar perda do polímero. No caso do fator de assimetria, nota-se que na coluna recheada com a fase estacionária autoimobilizada houve um aumento de 1,1 até valores muito próximos a 1,3; que ainda estariam dentro dos parâmetros cromatográficos aceitáveis. Já na coluna recheada com a fase imobilizada termicamente, o fator de assimetria variou de 0,9 a 1,0, estando assim dentro dos parâmetros aceitáveis até o colapso do leito da coluna.

O colapso do leito cromatográfico ocorreu acima de 600 volumes de coluna. Como observado em outros testes no laboratório, há uma queda brusca da eficiência e um grande aumento do fator de assimetria, seguido de uma ligeira recuperação. O fator de retenção diminui progressivamente, sugerindo uma possível perda lenta de fase estacionária.

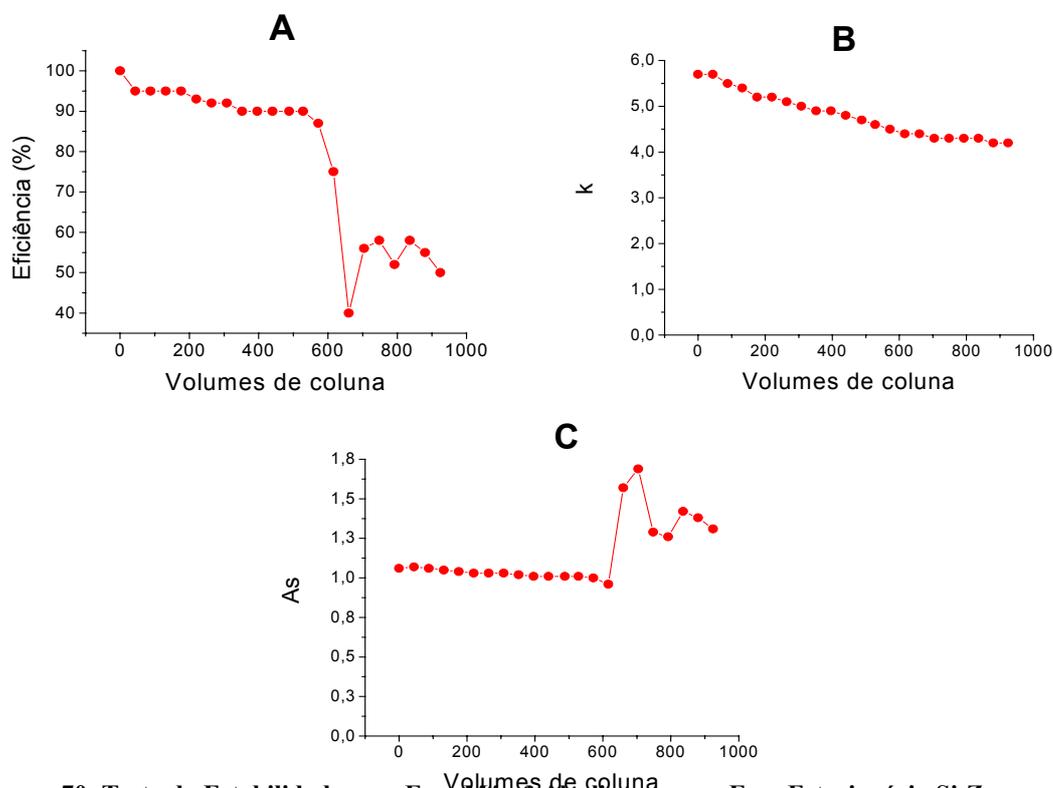


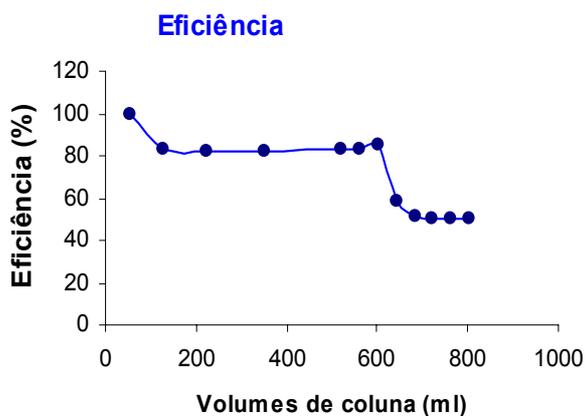
Figura 70. Teste de Estabilidade com Fase Móvel Alcalina, para a Fase Estacionária Si-Zr com DMFS + CW, Imobilizada Termicamente. Fase móvel MeOH: 0,05 mol L⁻¹ NaHCO₃ (pH 9,0) (60:40v/v) a 0,3 mL min⁻¹ e a uma temperatura de 40 °C. Os parâmetros cromatográfico foram calculados para o composto mais retido.

VII.6.3 Avaliação da Estabilidade das Fases Estacionárias preparadas com DMFS+MS-NH₂, Imobilizada por Tratamento Térmico sobre Sílica Zirconizada

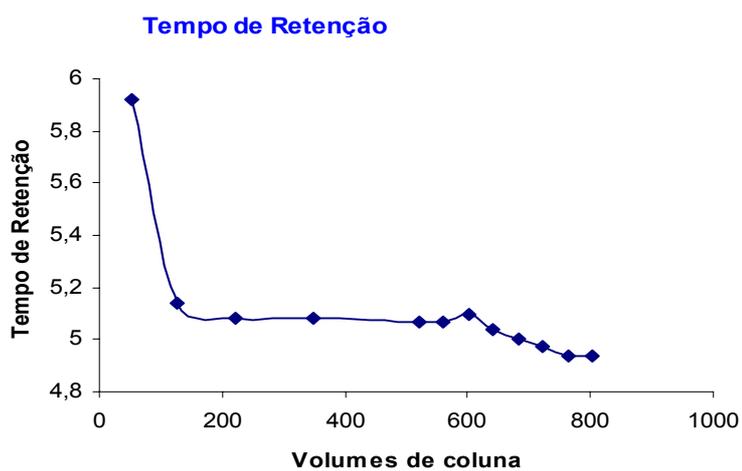
Uma fase estacionária preparada com Si-Zr e a mistura de polímeros DMFS + MS-NH₂ (5.1) imobilizada por tratamento a 100 °C por 6 horas em atmosfera de N₂, foi testada com a FM alcalina (MeOH/0,05 mol- L⁻¹ de NaHCO₃ (pH 9,0), 60:40 v/v) com uma temperatura de 40 °C. Como mostrado na Figura 71, esta fase estacionária suporta até 800 volumes de coluna até que os parâmetros cromatográficos reduzissem à 50% do valor inicial. Um parâmetro que merece destaque aqui é assimetria para o composto N,N-dimetilanilina nesta avaliação observa-se que ficou muito próxima dos valores aceitos para assimetria de compostos básicos, 0,9, à 1,5 (silanofilicidade) até acima de 600 volumes de coluna [157]. Isto indica que a metodologia utilizada conseguiu recobrir a superfície de sílica com os polímeros de maneira satisfatória, ou seja, o acesso do composto básico para

interagir com os silanóis livre do suporte é restrito. Além disto a seletividade hidrofóbica, observada pelo fator de separação entre os compostos neutros das FE preparadas, mostra que a metodologia proposta apresenta uniformidade quanto ao recobrimento do suporte, independentemente das características da sílica. O composto fenol apresenta também valores de simetria adequados em parte porque o par acetona/fenol apresenta uma boa resolução.

A



B



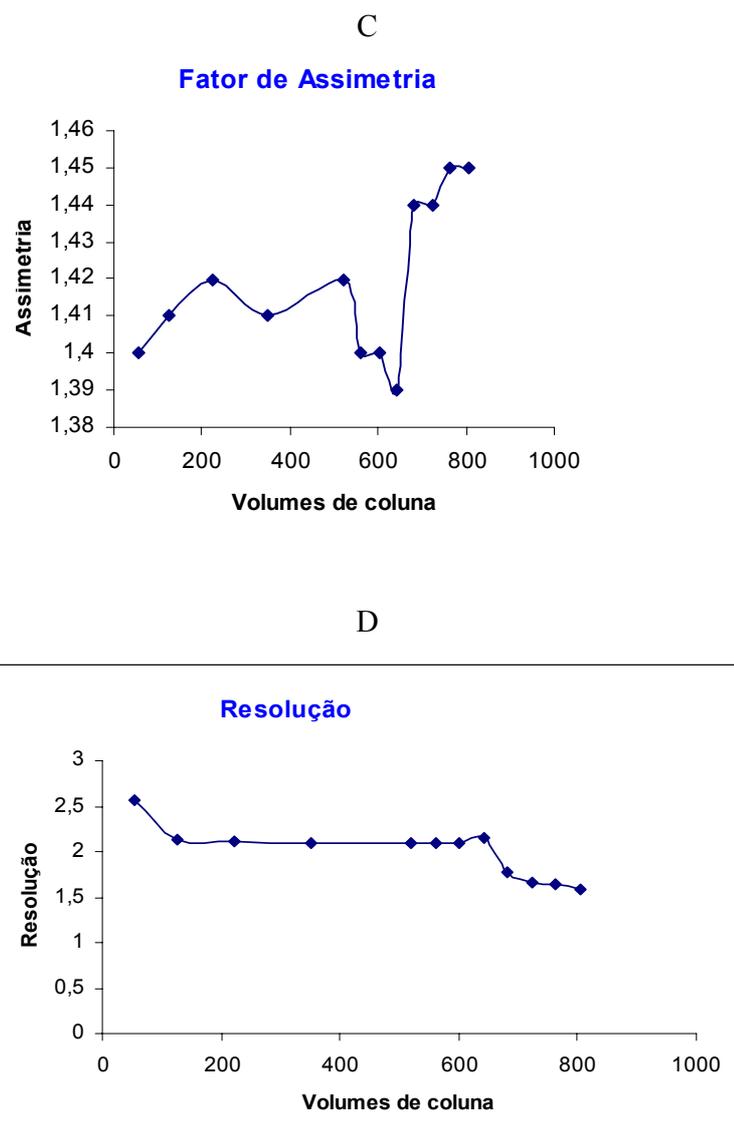


Figura 71 Teste de Estabilidade com Fase Móvel Alcalina para a Fase Estacionária Si-Zr com DMFS + MS-NH₂ Imobilizado Termicamente. Fase móvel MeOH: 0,05 mol L⁻¹ de NaHCO₃ (pH 9,0) (60:40) a 0,3 mL min⁻¹ e a uma temperatura de 40 °C. Os parâmetros cromatográfico foram calculados para o composto mais retido.

VII.7 Mistura mais Complexa.

A coluna cromatográfica preparada com sílica zirconizada e DMFS (40%) autoimobilizada foi avaliada para a separação de hidrocarbonetos aromáticos.

Antes a coluna foi avaliada com a mistura teste 1 para averiguar os seus parâmetros cromatográficos. Os resultados estão mostrados na figura 72 e Tabela 19. Pode-se verificar pela figura 72 que a separação entre qualquer um par de compostos é adequada, ou seja, boa resolução dos picos cromatográficos. Outra observação é quanto ao curto tempo de análise. Os valores de tempo de retenção, e demais parâmetros estão mostrados na Tabela 19. As colunas para esta análise foram recheadas e analisadas por quatro vezes, para se eliminar qualquer possibilidade de erro devido ao processo de enchimento.

Os cromatogramas da Figura 73 corresponde à separação de hidrocarbonetos aromáticos. Esta separação cromatográfica apresenta-se satisfatória. A ordem de eluição dos compostos mostra que as interações π - π que ocorre em colunas com fases estacionárias contendo grupos fenilas e solutos aromáticos foram aqueles muito bem sumarizados em [158]. Neste trabalho as comparações da retenção de diferentes solutos em colunas fenilas versus colunas com grupos C_8 mostrou-se que a retenção de compostos alifáticos, benzenos substituídos, hidrocarbonetos aromáticos e composto aromático nitro-substituído em colunas fenilas aumentam conforme as interações π possíveis entre a FE fenilada e estes solutos. Entretanto, é de se esperar que a parte hidrofóbica (parte alquila) do soluto também exerça um papel fundamental no processo de separação. E na coluna em questão, a seletividade da fase estacionária apresentou-se adequada para a separação dos hidrocarbonetos aromáticos, bem com outros compostos apolares e de moderada polaridade, já mostradas com as misturas 1 e 2.

A avaliação cromatográfica foi realizada por meio da mistura teste 1, constituída de uracil, acetona, benzeno, benzonitrila, tolueno e naftaleno. A vazão ótima foi de 0.3 mL min^{-1} , calculado pela curva de van Deemter, sendo utilizado o parâmetro de altura de prato, H, para o naftaleno, fase móvel metanol:água (50:50, v/v). A Figura 72 mostra o cromatograma obtido. Pode se observar que a coluna separa todos os componentes da mistura teste.

Tabela 19 Parâmetros cromatográficos obtidos para a coluna preparada com 40% DMFS e sílica zirconizada

Coluna	Eficiência ^a N/m	Tempo de retenção ^a (min)	Fator de retenção ^a	Tf ^a	Rs ^d
DMFS	80000	5,85	1,81	1,6	4

^aCalculado para o naftaleno, ^b Calculado para o par acetona-benzonitrila,
OBS: Os valores apresentados correspondem a média de três injeções.

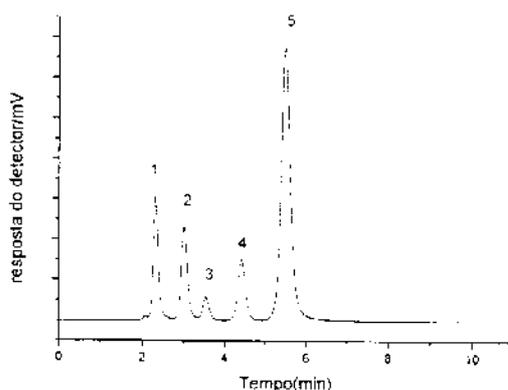


Figura 72 Cromatograma da mistura teste 1 com a FE de Si-Zr com DMFS. Compostos (1) uracil, (2) benzonitrila, (3) benzeno, (4) tolueno e (5) naftaleno. Fase móvel metanol: MeOH:H₂O (50:55) Vazão 0,3 mL/min. Volume de injeção 5 µL. Detecção UV-vis a 254 nm.

Uma vez que a coluna foi capaz de separar completamente todos os componentes da mistura teste 1 procedeu-se a análise de uma mistura mais complexa. O cromatograma está mostrado na Figura 73. Pode-se verificar que todos os componentes estão bem separados. Isto é evidenciado pelas distâncias entre os picos. Esta separação sugere que a coluna preparada pode ser utilizada para a separação de hidrocarbonetos aromáticos.

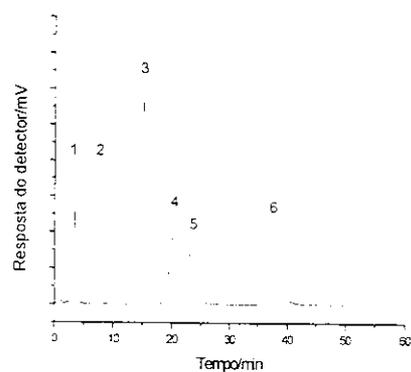


Figura 73 Cromatograma de uma mistura de compostas condições cromatográficas: 5.0×4,0 mm di. Fase móvel metanol:água (45:55, v/v); vazão: 0.3 mL min⁻¹ detecção: UV 254 nm volume de injeção: 5 µl. Mistura teste composta por uracil (1), etilbenzeno (2) butilbenzeno (3), pentilbenzeno (4), *o*-terphenil (5) atrifenileno (6)

Capítulo VIII

Conclusões

Capítulo VIII Conclusões

O processo de preparo do suporte foi otimizado avaliando fatores tais como tempo de reação, temperatura e concentração do reagente tetrabutoxido de zircônio.

A caracterização físico-químico do suporte cromatográfico e da fase estacionária foi realizada sendo que os resultados são suficientes para o entendimento sobre o material utilizado sendo que os resultados obtidos com as medidas de absorção raios-X (XAS) e fluorescência de raios-X realmente comprovam a existência de átomos de zircônio sobre a sílica. O NMR de ^{29}Si para a sílica zirconizada mostra uma diminuição significativa do sinal (Q^2) referente aos silanóis isolados e vicinais. As fases estacionárias preparadas com o polímero polimedecil (2-5%) difenilsiloxano (DMFS) e com misturas de DMFS com Carbowax 1000 (CW) e de polidimetilsiloxano aminopropil (MS-NH₂) com CW, submetidas a imobilização por tratamento térmico, mostrou-se promissoras frente a análises das misturas teste 1 e 2.

Os testes de estabilidade realizados mostram que as fases estacionárias apresentam-se estáveis até a passagem de aproximadamente FM de 800 volumes de coluna da fase móvel alcalina (pH9) a 40°C o que sugere que o esqueleto da sílica se encontra bem protegido, seja por um recobrimento satisfatório do suporte pelos polímeros ou ainda por uma proteção extra dado pelo átomo de zircônio.

A fase à base de Si-Zr de DMFS mostrou-se promissora para a separação de uma mistura de vários hidrocarbonetos aromáticos.

Dentre as fases cromatográficas preparadas, as fases preparadas com a mistura dos polímeros DMFS e MS-NH₂ apresentaram melhores resultados.

Pode-se ainda concluir que este trabalho apresenta uma descrição bastante clara do preparo do suporte cromatográfico e a sua caracterização estando nestes tópicos os maiores méritos, mas, está longe de ser finalizado, uma vez que as possibilidades de se misturar diversos tipos de polímeros é muito grande mas pode se concluir que esta direção é viável, visto que os resultados apresentados são promissores.

Capítulo IX
Referências Bibliográficas

Capítulo IX Referências Bibliográficas

- [a] Ettre, L.S., "Nomenclature for chromatography". **Pure Appl. Chem.**, 65 (1993) 819.
- [2] Neue, U.D., "**HPLC Columns, Theory, Technology and Practice**". Wiley-VCH, New York, 1997.
- [3] Bernard, A., "Hydrophilic Interaction Chromatography Using Amino and Sílica Columns for the Determination of Polar Pharmaceuticals and Impurities". **J. Chromatogr. A**, 913 (2001) 113
- [4] Stella, C; Rudaz, S; Veutlhey, J.L; Tchaplá, A., "Sílica and Other Materials as Supports in Liquid Chromatography: Chromatographic Tests and Their Importance for Evaluating these Supports, part I". **Chromatographia**, 53 (2001) S-113
- [5] Stella, C; Rudaz, S; Veutlhey, J.L; Tchaplá, A., "Sílica and Other Materials as Supports in Liquid Chromatography: Chromatographic Tests and Their Importance for Evaluating these Supports Part II". **Chromatographia**. 53 (2001) S-132
- [6] Petro, M; Berck, D., "Polymers Immobilized on Sílica Gels as Stationary Phases for liquid chromatography". **Chromatographia**, 37 (1993) 549
- [7] Meyer, V.R., "**Practical high-Performance liquid Chromatography**". 3ed. Wiley, New York, 1999
- [8] Berthod, A., "Sílica: Backbone Material of Liquid Chromatographic Column Packings". **J. Chromatogr. A.**, 549 (1991) 1
- [9] Leite, C.A.P; Souza, E.F; Galembeck, F., "Core-and-Shell Nature of Stöber Sílica Particles". **J. Braz. Chem. Soc**, 12 (2001) 519
- [a0] Nawrocki, J., "Sílica Surface Controversies Strong Adsorption Sites, Their Blockage and Removal. Part I". **Chromatographia**, 31 (1991) 117
-

-
- [a1] Nawrocki, J. “Silica Surface Controversies Strong Adsorption Sites, Their Blockage and Removal. Part II”, **Chromatographia**, 31 (1991) 193”. **Journal of Chromatography Library**, 16. Elsevier, New York, 1979
- [a3] Zhuravlev, L.T., “The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev model”. **Colloids Surf.**, 173 (2000) 1
- [a4] Alexandre, G. S. P; Elaine A. F; Pedro M. P., **Quím. Nova.** 3 (2005) 28
- [a5] Nachum, A. E; Horváth, C., “Surface Silanóis in Sílica Bonded Hydrocarbonaceous Stationary Phases I – Dual Retention Mechanism in Reversed-Phase Chromatography”. **J. Chromatogr. A.**, 203 (1981) 53
- [a6] Melander, W; Stoveken, J. E; Horváth, C., “Stationary Phase Effects in Reversed Phase Chromatography I- Comparison of Energetic of Retention on Alkyl-Sílica Bonded Phases”. **J. Chromatogr. A.**, 199 (1980) 35
- [a7] By, K. E; Horváth, C; Melander, W. R; Nahum, A., “Surface Silanois in Sílica Bonded Hydrocarbonaceous Stationary Phases II - Irregular Retention Behavior and Effects of Silanol Masking”. **J. Chromatogr.**, 203 (1981) 65
- [18] Nawrocki, J., “The Silanol Group and its Hole in Liquid Chromatography”. **J. Chromatogr.**, 779 (1997) 27-71
- [19] Rigney, M. P; Funkenbusch, E. F; Carr, P.W., “Physical and Chemical Characterization of Microporous Zirconia”. **J. Chromatogr. A.**, 499 (1990) 291
- [20] Poole, C; Poole, F. S. K., “**Chromatography Today**”, Elsevier, Amsterdam, 1991
- [21} Yu, J; El Rassi, Z., “Reversed-Phase Liquid Chromatography with Micro Spherical Octadecyl-Zirconia Bonded Statonary Phases”. **J. Chromatogr. A.**, 499 (1990) 291
-

-
- [22] Trüdinger, U; Müller, G. e Unger, K. K., “Porous Zirconia and Titania as Packing Materials for High-Performance Liquid Chromatography”, **J. Chromatogr. A.**, 535 (1990) 111
- [23] Rigney, M. P; Weber, T. P; Carr, P. W., “Preparation and Evaluation of a Polymer-Coated Zirconia Reversed-Phase Chromatographic Support”. **J. Chromatogr. A.**, 484 (1989) 273
- [24] Weber, T. P; Carr, P. W; Funkenbusch, E. F., “Evaluation of Zirconia-Based Carbon-Polymer Composite Reversed-Phase Chromatographic Support”. **J. Chromatogr. A.**, 519 (1990) 31
- [25] Kawahara, M; Nakamura, H; Nakajima, T., “Titânia and Zirconia: Possibile New Ceramic Microparticulates for High-Performance-Chromatography”. **J. Chromatogr. A.**, 515 (1990) 149
- [26] Elestad, O. H; Blindheim, V., “Reaction of Titanium Tetrachloride with Sílica Gel Surfaces”. **J. Mol. Catal.**, 33 (1985) 275
- [27] Verzele., “Trace Metals in Sílica Gel Based HPLC Packing Materials”, **LC-GC**, 1 (1991) 217
- [28] Hetem, M. J. J., “**A Fundamental Study of Chemical Modified Sílica Surfaces in Chromatography**”. Tese de Doutorado. University of Tecnology, Eindhoven, 1990
- [29] Wang, X. X; Lefebvre, F; Patarin, J; Basset, J. M., “Synthesis and Characterization of Zirconium Containing Mesoporous Sílicas – I Hydrothermal Synthesis of Zr-MCM-41-Type Materials”. **Microp. Mesop. Mater.**, 42 (2001) 269
-

-
- [30] Gushikem, Y; Castro de, S. C; Prado, L.L.L; Nascente, P .A. P., “Aluminum Oxide Grafted on Sílica Gel Surface: Study of the Thermal Stability, Structure and Surface Acidity”. **J. Mater. Sci.**, 35 (2000) 449
- [31] Gushikem, Y; Kubota, L. T., “Adsorption of Chromium (VI) by Titanium (IV) Oxide Coated on a Sílica Gel Surface”. **Analyst**, 116(1991) 281
- [32] Gushikem, Y; Baccan, N; Peixoto, C. R. M., “Selective Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Chromium (VI) Using a Flow Injection System With a Micro-column of Zirconium (IV) Oxide Modified Sílica Gel”. **Analyst**, 117 (1992) 1029
- [33] Melo, L. F. C., “**Desenvolvimento de Fases Estacionárias C-8 Sorvidas e Imobilizadas para CLAE a partir de Sílica Zirconizada**”. Dissertação de Mestrado; IQ-Unicamp, Campinas, SP, junho de 1998
- [34] Silva R. B., “**Preparação de Fases Estacionárias para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência a partir do poli (metiloctilsiloxano) sobre a sílica titanizada**”. Tese de doutorado, IQ-Unicamp Campinas, SP, julho de 2001
- [35] de Moraes, L. S. R., “**Preparação de Fases Estacionárias a Partir de Sílica Modificada e Polibutadieno**”. Dissertação de Mestrado; IQ-Unicamp, Campinas, SP, Julho de 2003
- [36] Nobuhara, K; Nakamura, H; Takahashi, K; Yoshida. A., “**Preparation and evaluation of magnesia-coated silica as column packing material for high-performance liquid chromatography**” **J. Chromatog.** 704 (1995) 45
- [37] Melo, L. F. C; Jardim, I. C. S. F. “Development of C8 Stationary Phases Immobilized by γ Radiation on Zirconized Sílica for High-Performance Liquid Chromatographic Applications”. **J. Chromatogr. A.**, 845 (1999) 423
-

-
- [38] Melo, L. F. C; Collins, C. H; Collins, K. E; Jardim, I. C. S. F., “Stability of High-Performance Liquid Chromatography Columns Packed with Poly(methyloctylsiloxane) Sorbed and Radiation-Immobilized onto Porous Sílica and Zirconized Sílica”. **J. Chromatogr. A.**, 869 (2000) 129
- [39] Silva, R.B; Collins, C H. “Chromatographic Evaluation of Radiation-Immobilized Poly(methyloctylsiloxane) on Titanium-Grafted Sílica”. **J. Chromatogr. A.**, 845 (1999) 417
- [40] Silva, R. B; Collins, K. E.; Collins, C. H., “Effects in High-Performance Liquid Chromatography of a High pH in the Mobile Phase on Poly(methyloctylsiloxane) Immobilized by γ -Radiation on Titanium-Grafted Sílica”. **J. Chromatogr. A.**, 869 (2000) 137
- [41] Silva, R. B; Gushikem, Y; Collins, C. H., “Synthesis, Characterization, and Chromatographic Evaluation of Titanium Tetrabutoxide-Modified Sílica as a Support for HPLC-RP Separations in Alkaline Mobile Phases”. **J. Sep. Sci.**, 24 (2001) 49
- [42] Nawrocki, J; Rigney, M. P; McCormick, A; Carr, P. W., “Chemistry of Zirconia and its Use in Chromatography”. **J. Chromatogr.**, 657 (1993) 229-282
- [43] Peixoto, C. R. M. “**Síntese, Caracterização e Aplicações Analíticas de Óxido de Zircônio (IV) Altamente Disperso sobre a Superfície da Sílica Gel**”. Dissertação de Mestrado, IQ-Unicamp, Campinas, SP, 1992
- [44] Ohta, K. “Appliaction of Zirconium-modified Sílica Gel as a Stationary Phase in the Ion-Exclusion Chromatography of Carboxylic Acids: I. Separation of Benzenocarboxylic Acids with Tartaric Acid as Eluent and with UV-Photometric Detection” **J. Chromatog. A.**, 920 (2001) 66
-

-
- [45] Chicz, R. M; Shi, Z; Regnier, F. E., Preparation and Evaluation of Inorganic Anion-Exchange Sorbents not Based on Silica, **J. Chromatog. A** 359 (1986) 121
- [46] Meyers, D., “**Surfaces, Interfaces and Colloids. Principles and Applications.** Wiley, New York, 1999
- [47] Dabrowski, A., “Adsorption- from Theory to Practice”. **Adv. Colloid. Interface Sci.**, 93 (2001) 135
- [48] Jönson, B; Homberg, K; Kronber, B; Lindman, B., “**Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**”. Wiley, New York, 1998
- [49] Bentrop, D; Engelhardt, H; Kohr, J., “Poly(methylglutamate)-Coated Surfaces in HPLC and CE”. **Chromatographia**. 32 (1991) 34
- [50] Roebenbosch, M. V; Sandra, P., “Mixed Phase of Superox and OV-1 Fused Sílica and Glass Capillary Gas Chromatography”. **Chromatographia**. 14 (1981) 6
- [51] Oyler, A .R; Barbara, L; Armstrong; Jessica, Y; Zow, M. X. C; Yang, Q; Robison, R. I.; Burinsky, D. J., “Hydrophilic Interaction Chromatography on Amino-Sílica Phases Complements Reversed-Phase HPLC and Capillary Electrophoresis for Peptide Analysis”. **J. Chromatogr. A.**, 724 (1996) 378
- [52] Olsea, B. A., “Hydrophilic Interaction Chromatography Using Amino and Sílica Columns for Determination of Polar Pharmaceuticals and Impurities”. **J. Chromatogr. A.**, 913 (2001) 113
- [53] John, E. O; Walters, T. H; Petersen, J. S; Niederlander, C. L; Neue, U. D., “Simple Preparation of C8 HPLC with an Internal Polar Functional Group”. **Anal Chem.** 67 (1995) 3809
-

-
- [54] Buszewski, B; Welerowicz, T., “Stationary Phases with Special Structural Properties for High-Throughput Separation Techniques: Preparation, Characterization and Applications”. **Comb. Chem. High Throu. Screen.**, 7 (2004) 291
- [55] Layane, J., “Characterization and Comparison of the Chromatographic Performance of Conventional, Polar-Embedded, and Polar-Endcapped Reversed-Phase Liquid Chromatography Stationary Phases”. **J. Chromatogr. A.**, 957 (2002) 149
- [56] Collins, C. H; de Aquino Neto, F. R; da Silva, J. R. P., “Terminologia em Cromatografia. Parte II. Símbolos para Cromatografia”. **Quim. Nova.** 12 (1989) 92
- [57] Braithwaite, A; Smith, F. J., “**Chromatographic Methods**”. 4 Ed., Chapman and Hall, London, 1985
- [58] Collins, C. H; Braga, G. L; Bonato, P. S; Coordenadores. “**Introdução a Métodos Cromatográficos**”, 4^a ed., Editora da UNICAMP, Campinas, 1990
- [59] Dolan, J. W; Snyder, L. R., “**Troubleshooting LC Systems**”. The Humana Press Inc., Clifton, New Jersey, 1989
- [60] Snyder, L. R; Kirkland, J. J. “**Introduction to Modern Liquid Chromatography**”. Wiley, New York, 1979
- [61] Snyder, L. R; Kirkland, J. J; Glajch, J. L., “**Practical HPLC Method Development**”. 2 ed., Wiley, New York, 1997
- [62] Brown, P. R; Weston, A., “**HPLC and CE Principles and Practice**”. Academic, London, 1997
- [63] Hengelhardt, H; Aranglo, M; Lobert, T. “**A Chromatographic Test Procedure for Reversed-Phase HPLC Column Evaluation**” Institute of Instrumental and Environmental Analysis, University of the Saarland, D-66123, Germany.
-

[64] Neue, U. D; Serowik, E; Iraneta, P; Alden, B. A; Thomas, H; W., “Universal Procedure for the Assessment of the Reproducibility and Classification of Sílica-Based Reversed-Phase Packings-I Assessment of the Reproducibility of Reversed-Phase Packings”, **J. Chromatogr. A.**, 849 (1999) 87

[65] <http://www.shulalevin.tripod.com>. Acessado em 05/09/2003

[66] Webb, P. A; Orr. C., “**Analytical Methods in Fine Particle Technology**”, Micrometrics Instruments Corporation, Norcross, GA. 1997

[67] Szabo, Z; Ohmacht, R; Huck, C. W; Stogg, W. M; Bonn, G. K., ‘ Influence of the Pore Structure on the Properties of Sílica Based Reversed Phase Packing for LC., **J. Sep. Sci.**, 28 (2005) 313

[68] <http://www.iupac.org/publications/pac/1989/pdf/6111x1845.pdf>., acessado em 01/09/2004

[69] <http://publicaciones.ua.es/LibrosPDF/84-86809-33-9/04.pdf>., acessado em 01/09/2004

[70] Langmuir, I., “The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum”, **J. Am. Chem. Soc.**, 40 (1918) 136

[71] Brunauer, S; Emmett, P. H; Teller, E., “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, **J. Am. Chem. Soc.**, 60, (1938) 309

[72] Brunauer, S; Emmett, P. H; Teller, E; Deming., “On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases”, **J. Am. Chem. Soc.**, 62, (1940) 1723

[73] Laruelle, G.; Parvole, J.; François, J.; Billon, L., “ Block Copolymer Grafted-Silica Particles: a Core Double Shell Hybrid Inorganic/Organic Material”. **Polymer**, 45, (2004) 5013

- [74] Magg, N; Immaraporn, B; Giorgi, J. B; Schroeder, T; Baumer, M; Dobler, J; Wu, Z. L; Kondratenko, E; Cherian, M; Baerns, M; Stair, P. C; Sauer, J; Freund, H. J., "Vibrational Spectra of Alumina and Silica-Supported Vanadium Revised: An Experimental and Theoretical Model Catalyst Study"., **J. Catal.**, 226, (2004) 88
- [75] Jung, K. Y; Park, S.B; Ihm, S.K., "Local Structure and Photocatalytic Activity of B₂O₃-SiO₂/TiO₂ Ternary Mixed Oxides Prepared by Sol-Gel Method"., **Appl. Catal. B-Environ.**, 51, (2004) 239
- [76] Lin, H. M.; Kao, S. T.; Lin, K. M., "Grafting on MCM-41 as TiO₂ Support for Vanadia for Catalytic Oxidation of Ethanol- EXAFS and Xanes Analyses of Vanadium"., **J. Catal.**, 224, (2004) 156
- [77] Teo, B. K; Lee, P. A; Simons, A. L.; Eisenberger, P; Kincaid, B. M., "EXAFS: A new Parametrization of Phases Shifts". **J. Am. Chem. Soc.**, 99 (1977) 3856
- [78] Rehr, J. J; Schattke, W; Garcia de Abajo, F.J.; Diez Muino, R.; Van Hove M.A., "Development of the Scattering Theory of X-rays Absorption and Core Level Photoemission"., **J. Elect. Spectros. Rel. Phenom.**, 126, (2002) 67
- [79] Rehr, J.J; Ankudinov, A.L., "New Developments in the Theory of X-ray Absorption and Core Photoemission"., **J. Elect. Spectros. Rel. Phenom.**, 114, (2001) 1115
- [80] Wang, C; Hafner, W.H; Krausch, G"., Study of Surfaces Changes on Industrial Glasses with AFM, FE-SEM, EDX, SNMS and LM- Part 1. Gass Skin Corrosion"., **Glass Sci. Technol.**, 77, (2004) 103
- [81] http://www.chemkeys.com/bra/md/ede_5/edrxex_1/edrxex_1.htm acessado em 01/09/2004
- [82] Rehr, J. J; Albers, R. C., "Progress in the Theory and Interpretation Fine Structure"., **Rev. Mod. Phys.**, 72, (2000) 621
-

-
- [83] Rehr, J. J; Ankudinov, A.L., “Progress in the Theory and Interpretation of XANES”., **Coord. Chem. Rev.**, 249 (2005) 621
- [84] Lamberti, C., “The Use of Synchrotron Radiation Techniques in the Characterization of Strained Semiconductor Heterostructures and thin Films”., **Surf. Sci. Rep.**, 53 (2004) 1
- [85] Meitzner, G., “Experimental aspects of X-ray Absorption Spectroscopy”., **Catal. Today**, 39 (1998) 281
- [86] <http://www.lnls.br/principal.asp?idioma=1&conteudo=330&opcoesq=129>, acessado em 10/09/2004
- [87] Tolentino, H.; Cezar, J. C; Cruz, D. Z; Compagnon-Cailhol, V; Tamura, E.; Alves, M. C. M; “Commissioning and First Results of the LNLS XAFS Beam line” **J. Synchrotron Radiat.** 5, (1998) 521
- [88] Powell, C. J., “Information Depth and the Escape Depth in Auger Electron Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy”., **J. Vac. Sci. Technol. A.**, 21, (2003) S42
- [89] Powell, C. J; Jablonskib, A; Tilinin, I. S; Tanumad, S; Penne. D. R., “ Surface Sensitivity of Auger-Electron Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy”., **J. Elect. Spectrosc. Rel. Phenom.**, 98-99, (1999) 1
- [90] Verdozzi, C; Cini, M; A. Marini., “Auger Spectroscopy of Strongly Correlated Systems: Present Status and Future Trends”., **J. Elect. Spectros. Rel. Phenom.**, 117 (2001) 41
- [91] Venezia, A. M., “X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) for Catalyst Characterization” **Catal. Today.** 77, (2003) 359
-

-
- [92] Klier, K., “Absorption and Scattering in Plane Parallel Turbid Media”, **J. Opt. Soc. Am.**, 62, (1972) 882&
- [93] Perkampus, H. H., **UV-Vis Spectroscopy and its applications**. Springer- Verlag, Berlin, 1992
- [94] Atkins, P.: Paula, J., **Physical Chemistry.**, Oxford, New York, 2002
- [95] Wiesendanger, R., **Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications**, Cambridge, University Press, Cambridge 1994
- [96] <http://spm.phy.bris.ac.uk/techniques/AFM/> acessado em 09/09/2004
- [97] Prater, C. B., Maivald, P. G., Kjoller K. J., Heaton M. G., **Tapping ModeTM Imaging – Applications and Technology. Digital Instruments**, www.di.com acessado em, 09/09/2004
- [98] Binning, G; Rohrer, H; Gerber, Ch; Weibel E., “Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy”, **Phys. Rev. Lett.**, 49 (1982) 57
- [99] Ruska, I. “The Development of the Electron Microscope and of Electron Microscopy **Rev. Mod. Phys.**, 59, (1987) 627
- [100] Wickramasinghe, H. K., “Progress in Scanning Probe Microscopy”, **Acta Mater.**, 48, (2000) 347
- [101] Anderson, J. M., “The Effect of the Tube-Wall finish on HPLC Column Performance”, **J. Chromatogr. Sci.**, 22 (1984) 332
-

-
- [102] Collins, K. E; Francon, A. C; Jardim, I. C. S. F; Radovanovick, E; Gonçalves, M. C. “The Effects of Inner Surface Roughness of Microbore Column Blanks on Column Performance”. **LC-GC.**, 2 (18) 2000
- [103] Murtele, R.B; Collins, K. E. Fonseca, D.A; Collins, C.H. “**Preparação e Caracterização de Sílica Titanizada para Aplicações Cromatográficas**”, 25^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 2002, QA-104
- [104] Basso, M A., **Avaliação da Radiação Gama como Agente de Imobilização de Algumas Fases Estacionárias sobre o Suporte Sílica para Uso em Cromatografia Gasosa**”, Tese de Doutorado, Instituto de Química da UNICAMP. Campinas, SP, 1989
- [105] Bottoli, C. B. G., **Sorção, Imobilização e Extração de Polissiloxanos em Sílicas Porosas para Uso em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.**, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas. SP, 2002
- [106] Lopes, N.P; Collins, KE; Jardim, I.C.S.F. “Preparation of a Polybutadiene Stationary Phase Immobilized by γ Radiation for Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography”. **J. Chromatogr.A.**, 987 (2003) 77
- [107] Tonhi, E; Collins, K. E; Collins, C.H., “High-Performance Liquid Chromatographic Stationary Phases Based on Poly(methyloctylsiloxane) Immobilized on Silica I. Physical and Chemical Characterization” **J. Chromatogr. A.**, 948, (2002) 109
- [108] Silva, C. R. “**Aplicação de Sílica Contendo o Grupo Etilenodiamnico Ancorado como Fase Estacionária para CLAE**”. Dissertação de Mestrado, IQ-Unicamp, Campinas 1998
- [109] Neto, B. B; Scarminio, L. S; Bruns, R. E., **Como Fazer Experimentos**, Editora da Unicamp, Campinas, 2002
-

-
- [110] Box, E. P; Hunter, J. S., **Statistic for Experimentars: an Introduction to Design, Data Analysis and Model Bulding**. Wiley, New York, 1978
- [111] Kubota, L. T; Gushiken, Y; Castro, S; Moreira, J. C. "Preparation and Characterization of Ti(IV) Oxide Grafted onto Sílica on a Sílica Gel Surface". **Colloids Surf.**, 57 (1991) 11
- [112] Babonneau, F. "¹⁷O Solution NMR Characterization of the Preparation of Sol-Gel derived SiO₂/TiO₂ and SiO₂/ZrO₂ Glasses". **Chem. Mater.**, 9 (11) (1997) 2385
- [113] Fernandez, A; Leyrer, J; González-Elipe, A. R; Munuera, G; Knözinger, H. "Spectroscopic Characterization of TiO₂/SiO₂ Catalysts", **J. Catal.**, 112 (1988) 489
- [114] Gushikem, Y; Rossato, S. S., "Metal Oxide Thin Films Grafted on Silica Gel Surfaces: Recent Advances on the Analytical Application of these Materials"., **J. Braz. Chem. Soc.**, 12 (2001) 685
- [115] Chiaradia, M. C "Desenvolvimento de Procedimentos para a Incorporação de Alumina em Partículas Porosas de Sílica para sua utilização como Suporte em CLAE"; relatório ao SAE de projeto de iniciação científica; julho de 2001
- [116] Basset, J. M.; Lefebvre, F; Santini., "Surface Organometallic Chemistry: Some Fundamental Features Including the Coordination Effects of the Support" **Coord. Chem. Rev.** 178, (1998) 1103
- [117] Nawrocki, J; Dabrowska, A., "Non Polar Stationary Phases for HPLC- Recent achievements"., **Chemia Anal.**, 46, (2001) 781
- [118] Dhanadekaran, T; Natarajan, P., "New Approach to the Study of the Oxygenation Complexes in the Oxygenation Reaction of Cobalt (II) Amines"., **J. Am. Chem. Soc.**, 114 (1992) 9242
-

-
- [119] Kominami, H; Kohno, M; Matsunaga, Y., Kera, Y., “Thermal Decomposition of the Titanium Alkoxide and Silicate Ester in Organic Solvent: A New method for Synthesizing Large-Surface-Area, Silica-Modified Titanium (IV) Oxide of High Thermal Stability”., **J. Am. Chem. Soc.**., 84 (2001) 1178
- [120] Peri, J. B., “Infrared Study of OH and NH₂ Group on the Surface of Dry Silica Aerogel”., **J. Phys. Chem.**, 70, (1966) 2937&
- [121] Kamitsos, E. I; Patsis, A. P; Kordas, G. “Infrared Reflectance Spectra of the Heat-Treated, Sol-Gel-Derived Silica”., **Phys. Rev. B.**, 48, (1993) 12499
- [122] Zhan, Z; Zeng, H.C. “A Catalyst-free Approach for Sol-Gel Synthesis of Highly Mixed ZrO₂-SiO₂ Oxides”., **J. Non-Cryst. Sol.**, 243, (1999) 26
- [123] Cardy, E. P; Cairon, O; Lacombe, S; Simon, M. “Quantitative Assesment of Organic Compounds Adsorbed on Silica Gel by FTIR and UV-VIS Spectroscopies: The Contribution of Diffuse Reflectance Spectroscopy”., **Vibrat. Spect.**, 25 (2001) 163
- [124] Coudurier, B; Vedine, A., “Acidic Properties of Sulfated Zirconia: an Infrared Spectroscopy Study” **J. Catal.**, 152, (1995) 341
- [125] Galeener, A. E., “Vibrational Dynamics in ³⁰Si Substituted Vitreous SiO₂”., **Phys. Rev. B.**, 27 (1983) 6199
- [126] Bharat, L; Newalkar; Olanrewaju, J; Komarneni, S. “Control Over Microporosoty of Ordered Microporous-Mesoporous Silica SBA-15 Framework Under Microove-Hydrothermal Conditions: Effects of Salt Addition”., **Chem. Mater.**, 13, (2001) 4573
- [127] Alejandre, A. G; Ramirez, J; Busca, B. “ The Electronic Structere of Oxide-Supported Tugsten Oxide Catalyst as Studied by UV Spectroscopy”., **Catal. Lett.**, 56, (1998) 29
-

-
- [128] López, E. F; Escribano, V. S.; Marta, M. P. “Vibrational and Electronic Spectroscopy Properties of Zirconia Powders”, **J. Mater. Chem.**, 11, (2001) 1891
- [129] Castellon, E, R.; López, A. J; Torres, P. M.; Jones, D, J; Roziere, J; Trombetta, M.; Lenarda, M.; Storaro, L., “Textural and Structural Properties and Surface Acidity Characterization of Mesoporous Silica-Zirconia Molecular Sieves”, **J. Solid State Chem.**, 175 (2003) 159
- [130] Choy, J. H; Yoonand, J. B; Park, J. H. “In Situ XAFS Study at the Zr-K-Edge for SiO₂-ZrO₂ nano Sol”, **J. Synchrotron Radiat.**, 8, (2001) 782
- [131] Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in The Halides and Chalcogenides”, **Acta Crystallogr. Sect. A**, 32, (1976) 751
- [132] Choy, J. H; Yoon, J. B; Park, H. J., “Structural Evolution of SiO₂-ZrO₂ nano-Sol Intercalated Clays upon Pillaring Reaction **J. Mater. Chem.**, 13, (2003) 557
- [133] Urlacher, C.; Dumas, J.; Serughetti, J.; Mugnier, J.; Munoz, M. “Planar ZrO₂ Structural Evolution of SiO₂- Waveguides Prepared by Sol-Gel Process: Structural and Optical Properties”, **J. Sol-gel Sci. Tech.**, 8, (1997) 999
- [134] Brenier, R; Mungier, J; Mirica, E. “XPS Study of Amorphous Zirconium Oxide Films Prepared by Sol-Gel”, **Appl. Surf. Sci.**, 143, (1999) 85
- [135] Damyanova, S; Grange, P.; Delmont. “Surface Characterization of Zirconia-Coated Alumina and Silica Carries”, **J. Catal.**, 168, (1997) 421
- [136] Teo, S. H; Zeng, H. C., “Surface and Textural Properties of Network-Modified Silica as a Function of Transition Metal Dopant Zirconium”, **J. Phys. Chem. B.**, 105, (2001) 9093
-

-
- [137] Kovtyukhova, N. I; Buzaneva, E. V; Waraksa, C. C; Martin, B. R; Mallouk, T. E. “Surfaces Sol-Gel Synthesis of Ultrathin Semiconductor Films” **Chem. Mater.**, 12, (2000) 383
- [138] Bosman, H. J. M.; Pijpers, A. P; Jaspers, W. M. A., “An X-Ray photoelectron Spectroscopy Study of the Acidity of SiO₂-ZrO₂ Mixed Oxides”., **J. Catal.**,161, (1996) 551
- [139] Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**; Chastain, J., Ed.; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, MN, 1992.
- [140] Wu, Z. G.; Zhao, Y. X.; Liu, D. S. “The Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica-Zirconia Aerogels”., **Microp. Mesop. Mater.** 68, (2004) 127
- [141] Melo, L. F. C., “**Desenvolvimento de Metodologias e de Novos Materiais para Determinação Multirresíduo de Pesticidas em Uva e Tomates por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência**”., Tese de Doutorado, IQ-Unicamp, Campinas 2003
- [142] Madsen, N. B., “**Modification and Characterization of the Interface in polymer/Inorganic Composites**” Tese de Doutorado, University of Denmark Copenhagen, 1998. Disponível em <Http://www.risoe.dk/rispubl/FYS/fyspdf/ris-r-1113.pdf>.
- [143] Bachmann, S; Melo, L. F. C; Silva, R. B; Anazawa, T. A; Jardim, I. C. S. F; Collins, K. E; Collins, C. H; Albert, K., “Synthesis and Solid-State NMR Investigations of Radiation-Immobilized Polysiloxane on Bare, Titanium-Grafted, and Zirconiums-Grafted Silica”., **Chem. Mater.**, 13 (2001) 1874
- [144] Fonseca, D. A., “**Fases Estacionárias Baseadas em Silica Titanizada, com Poli(metiloctilsiloxano) imobilizado por Diferentes Tratamentos**”., Tese de Doutorado, IQ-Unicamp, Campinas, 2003
-

-
- [145] Marchand, D. H., Croes, K; Dolan, J. W; Synder, L. R., “Column Selectivity in Reversed-Phase Liquid Chromatography VII. Cyanopropyl Columns”., **J. Chromatogr. A.**, 1062 (2005) 57
- [146] Shou, C.Q; , Zhou, C. L; Zhaob, C. B; Zhang, Z. L; Li, G. B; Chena, L. R., “Preparation and Evaluation of Non-Bonded Hyperbranched Polymer-Coated Columns for Capillary Electroforesis” **Talanta**, 63, (2004) 887
- [147] Morais. L S. R; Isabel C. S. F. Jardim., “Characterization of a New Stationary Phases Based on Microwave Immobilized Polybutadiene on Titanium Oxide-Modified silica”., **J. Chromatogr. A.**, 1073 (2005) 127
- [148] Zhang, Q; Feng, Y; da, S., “Preparation and Characterization of Zirconia-Silica and Zirconia-Magnesia Supports for Normal Phase Liquid Chromatography”., **Anal. Sci.**, 15 (1999) 767
- [149] Stanley B .J., “Determination of the Thermodynamic Contribution to Peak Asymmetry of Basic Solutes in Reversed-phase Liquid Chromatography”., **J. Chromatogr. A.**, 865, (1999) 97
- [150] Engelhardt, H; Grüner R; Scherer M., “The Polar Selectivity of Non-Polar Reversed Phases”., **Chromatographia**. 5, (2001) S154
- [151] Lopes, N. P., **Fases Estacionárias de Sílicas e Polibutadieno para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência**” Tese de Doutorado, IQ-Unicamp, Campinas, 2004
- [152] Ali Z; Poole C.F., “Insight into the Reaction Mechanism of Neutral Organic Compound on Polar Chemically Bonded Phases in Reversed-Phase Liquid Chromatography”., **J. Chromatogr. A.**, 1052 (2004) 199
-

-
- [153] Silva, C. R; Airoidi, C; Collins, K. E; Collins, C. H., "Preparation and Characterization of a New C18 Urea Phase based on Titanized Silica, **J. Chromatogr. A.**, 1087 (2005) 29
- [154] Rimmer, C. A; Sander, L. S; Wise, S. A; Dorsey, J. G., Synthesis and Characterization of C13 to C18 Stationary Phases by Monomeric, Solution polymerized and Surface Approaches", **J. Chromatogr. A.**, 1007 (2003) 11
- [155] Claessens, J. j; van Straten, M. A; Kirkland, J. J., " Effects of Buffers on Silica-Based Column Stability in Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography", **J. Chromatogr. A.**, 728 (1995) 259
- [156] Fonseca, D. A; Gutiérrez, H. R; Collins, K. E; Collins, C. H., "Rapid Method for Evaluating reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography Column Stability", **J. Chromatogr. A.**, 1030 92004) 149
- [157] <http://www.lcgemag.com/lcgc/data/articlestandard/lcgc/472005/197998/article.pdf>
-