



Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

200413417

**“Caracterizações Físicas, Químicas e
Cromatográficas de Sílicas Modificadas
por Camadas de Óxidos Metálicos”**

Aluna: Karen Goraieb

Orientador: Prof. Dr. Kenneth E. Collins

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Izabel Maretti Silveira Bueno

Março 2004

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	<i>Q</i>
Nº CHAMADA	<i>71/UNICAMP</i>
	<i>G65c</i>
V	EX
TOMBO BC/	<i>59445</i>
PROC.	<i>16.177.04</i>
C <input type="checkbox"/>	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	<i>11,002</i>
DATA	<i>13.9.04</i>
Nº CPD	

Bib Id 321082

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

G65c Goraieb, Karen.
 Caracterizações físicas, químicas e
 cromatográficas de sílicas modificadas por camadas
 de óxidos metálicos / Karen Goraieb. -- Campinas,
 SP: [s.n], 2004.

Orientador: Kenneth E. Collins.
 Co-orientadora: Maria Izabel M. Silveira Bueno.

Dissertação (Mestrado) – Universidade
 Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Sílica metalizada. 2. CLAE. 3. FRX.
 4. XAS. I. Collins, Kenneth E. II. Bueno, Maria
 Izabel Maretti Silveira. III. Universidade Estadual de
 Campinas. IV. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Kenneth E. Collins, pela orientação e pelo exemplo de amor à pesquisa e, principalmente, a vida.

A Prof.^a Maria Izabel M. S. Bueno pela co-orientação e pela amizade e por sempre ter dado uma palavra amiga nas horas mais difíceis.

A Prof^a Carol Collins pela ajuda que nunca foi negada.

A Prof^a. Isabel Jardim pela agradável convivência.

Ao Prof. Yoshitaka Gushikem pelos artigos fornecidos e por ter cedido de bom grado o uso de seu laboratório para as reações de aluminização e a Neusa.

Ao Prof. Barone pelas análises das sílicas aluminizadas.

A Helena do FRX pelas primeiras análises e também pelas boas risadas.

Aos meus amigos Fernanda, Cláudia, Rafael “Cherado”, Maíra, Cibele e Carla Osawa pelos bons momentos e por terem sempre sido meus amigos desde o começo.

Ao pessoal do laboratório: Dania, Laís, Josimara, Josiane, Allan, Carla, Mariza, Dione, Camila, Lika, Marcelo, Neto, Nilva, César, Fabiano, Zahra, Ralf, Louise, Daniel, Anízio, Roberto Murtele, Priscila, Leonardo, Vanessa, Alessandra, Elias e Lúcia pela convivência.

Ao prof.^s José Augusto e Moran (IQ-UNICAMP) pelo fornecimento do benzaldeído.

A minha família pelo apoio.

A Deus por sempre estar do meu lado.

A FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas análises realizadas.

A empresa IBRAS (Jarinú – SP) pela irradiação das amostras com PMOS.

CURRICULUM VITAE

Karen Goraieb

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA

- Bacharelado em Química pela Universidade Estadual de Campinas de Março de 1997 a Agosto de 2001.
- Licenciatura em Química na Universidade Estadual de Campinas de Agosto de 2001 a Janeiro de 2004.
- Mestrado em Química pela Universidade Estadual de Campinas de Agosto de 2001 a Março de 2004.

2. CURSOS

- “Iniciação ao Tratamento de Dados de EXAFS”, realizado pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) no dia 16 de Maio de 2002, ministrado pela Dr^a Noêmia Watanabe.
- “Fundamentos e Aplicações de Espectroscopia de Absorção de Raios X” realizado pelo LNLS nos dias 29 e 30 de Julho de 2002.
- “Eletroforese Capilar”, realizado no dia 6 de Novembro de 2002 pela Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, ministrado pela prof^a Marina Franco Maggi Tavares.
- “Curso Avançado de Cromatografia Líquida”, realizado no período de 18 a 21 de Novembro de 2002 pela Waters do Brasil, ministrado por Carl Bergquist.

3. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

- **K.Goraieb**, G. Bortoletto, P. Marcatto; “A Química que Consumimos nos Medicamentos” no III Encontro de Estudantes de Graduação do Cursos de Formação de Professores da UNICAMP, realizado do dia 30 de Novembro de 2002 na Faculdade de Educação da UNICAMP, Campinas (SP).
- **K. Goraieb**, C.H. Collins, M.I.M.S. Bueno e K.E. Collins; “Caracterização por Fluorescência e Absorção de Raios X de Sílicas Modificadas com Óxidos Metálicos” na 13^a Reunião Anual de Usuários (RAU), realizado nos dias 17 e 18 de Fevereiro de 2003 no LNLS em Campinas (SP).

RESUMO

Título: Caracterizações Físicas, Químicas e Cromatográficas de Sílicas Modificadas por Camadas de Óxidos Metálicos.

Autora: Karen Goraieb

Orientador: Prof. Dr Kenneth E. Collins

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Izabel Marette Silveira Bueno

Palavras Chaves: Sílica Metalizada, CLAE, FRX e XAS com radiação Síncrotron

O objetivo deste trabalho foi caracterizar física, química e cromatograficamente Fases Estacionárias (FE) para CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) preparadas com sílica modificada com óxidos de zircônio, titânio e alumínio e tendo o polimetiloctilsiloxano, PMOS, imobilizado sobre as superfícies.

Os testes físicos utilizados foram Fluorescência de Raios X (FRX), Absorção de Raios X (XAS), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho (IV) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Estes foram importantes para se determinar a porcentagem do metal ligado à sílica pelo processo de metalização, sugerir uma estrutura para a camada de óxido metálico, verificar se esta camada de óxido está ligada ou apenas depositada sobre a da sílica, observar mudanças na estrutura da sílica e observar a ocorrência de cristalinidade. Os testes físicos mostraram que a zirconização forneceu a maior concentração de metal sobre a sílica e permitiu sugerir uma estrutura para as sílicas titanizada e zirconizada, embora isto não tenha sido possível para a sílica aluminizada.

Os testes químicos foram análise elementar (C,H,N) e testes de resistência em meios ácido e básico para sílica metalizada. O primeiro mediu a porcentagem de carbono após (i) metalização, (ii) imobilização de PMOS, (iii) extração do excesso de polímero com um solvente apropriado e (iv) após seu uso como Fase Estacionária em CLAE. O teste de resistência mostrou que o titânio protege a sílica mais adequadamente que o zircônio.

Os testes cromatográficos foram realizados tanto em condições de fase normal como reversa, sendo o primeiro usando diretamente as sílicas modificadas e o último, após a deposição de PMOS. Os parâmetros cromatográficos de eficiência (N), assimetria (As) e fator de retenção (k) foram avaliados para se determinar qual FE obteve o melhor desempenho. A sílica titanizada apresentou melhores resultados, tanto em fase normal (~40100 pratos/m) como em reversa (~69600 pratos/m). As sílicas zirconizada e aluminizada mostraram as piores eficiências e tempos de retenção.

ABSTRACT

Title: Physical, Chemical and Chromatographic Characterization of Silica Modified with Metallic Oxide Layers

Author: Karen Goraieb

Supervisor: Prof. Dr Kenneth Elmer Collins

Co-supervisor: Prof^a. Dr^a. Maria Izabel Marette Silveira Bueno

Key Words: Metallized silica, HPLC, XRF and XAS with Synchrotron radiation.

The aim of this work was to characterize physically, chemically and chromatographically HPLC stationary phases prepared with silica modified with zirconium, titanium and aluminum oxides and having polymethyloctylsilane, PMOS, immobilized onto the surfaces.

The physical tests used were X Ray Fluorescence (XRF), X Ray Absorption (XAS), X Ray Diffraction (XRD), Infrared (IR) Spectroscopies and Scanning Electronic Microscopy (SEM). These tests are important to determine the content of metal linked to the silica by the metallization process, to suggest a structure for the metallic oxide layers, to verify if this layer is bonded or only deposited onto the silica, to verify changes in the structure of the silica and to see if the occurrence of crystallinity. The physical tests showed that zirconization process gave the highest metal concentration on silica and allowed the suggestion of a structure for the zirconized and titanized silicas. This was not possible for the aluminized silica.

The used chemical tests were elemental analysis (C,H,N) and tests of metallized silica resistences in acidic and basic media. The former measured the percent carbon after metallization, after PMOS immobilization, after extraction of the polymer excess with an appropriate solvent and after use as HPLC (High Performance Liquid Chromatography) stationary phases. The resistance tests showed that titanium protects silica better than zirconium.

The chromatographic tests were carried out in both normal phase and reverse phase conditions, the former using the modified silicas directly and the latter after deposition of PMOS. These tests evaluated the chromatographic parameters of efficiency (N), asymmetry (As) and retention factor (k) to determine which stationary phases gave the best performance. It was verified that titanized silica had the best chromatographic performance in both normal phase (~40100 plates/m) and reversed phase (~69600 plates/m). The zirconized and aluminized silica had poorer efficiencies and longer retention times.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE TABELAS	xix
ÍNDICE DE FIGURAS	xxiii
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	xxix

Capítulo I – Cromatografia 1

I - 1) Introdução à cromatografia	1
I - 2) Tipos de cromatografia	1
I - 3) CLAE	2
I - 4) A sílica, sua estrutura e seu uso como fase estacionária	4
I - 4.1) Metalização da sílica	7

Capítulo II – Raios X 9

II - 1) Introdução aos Raios X	9
II - 2) Fluorescência de Raios X	10
II - 3) Absorção de Raios X e Luz Síncrotron	11
II - 3.1) Luz Síncrotron	11
II - 3.2) Absorção de Raios X	13
II - 3.2.1) XANES	15
II - 3.2.2) EXAFS	16

<u>Capítulo III – Objetivos</u>	18
<u>Capítulo IV – Parte experimental</u>	19
IV - 1) Reagentes e equipamentos utilizados	19
IV - 1.1) Reagentes	19
IV - 1.2) Equipamentos e materiais de consumo	20
IV - 2) Preparação de fases estacionárias	21
IV - 2.1) Metalização das sílicas (Zircônio e Titânio)	21
IV - 2.2) Aluminização da sílica	24
IV - 3) Preparação de padrões	25
IV - 3.1) Fluorescência de Raios X	25
IV - 3.1.1) Zircônio	25
IV - 3.1.2) Titânio	27
IV - 3.1.3) Alumínio	27
IV - 3.1.3.1) Preparação 1	28
IV - 3.1.3.2) Preparação 2	28
IV - 3.1.3.3) Preparação 3	28
IV - 3.1.3.4) Preparação 4	29
IV - 3.1.3.5) Preparação 5	29
IV - 3.2) Absorção de Raios X	30

IV - 4) Adição e imobilização de PMOS	31
IV - 4.1) Adição do PMOS	31
IV - 4.2) Imobilização de PMOS	32
IV - 4.2.1) Sílicas zirconizada e titanizada	32
IV - 4.2.2) Sílica aluminizada	32
IV - 5) Caracterização física	33
IV - 5.1) Análises utilizando-se Raios X	33
IV - 5.1.1) Fluorescência de Raios X (FRX)	33
IV - 5.1.2) Absorção de Raios X (XAS)	33
IV - 5.1.2.1) Análise de sílica zirconizada	34
IV - 5.1.2.2) Análise de sílica titanizada	36
IV - 5.1.2.3) Análise de sílica aluminizada	37
IV - 5.1.3) Difração de Raios X (DRX)	39
IV - 5.2) Análise na região do Infravermelho (IV)	39
IV - 5.3) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
IV - 6) Caracterização química	41
IV - 6.1) Análise elementar CHN	41
IV - 6.2) Teste de estabilidade em meios ácidos e básicos (zircônio e titânio)	41
IV - 7) Testes Cromatográficos	42

IV - 7.1) Polimento das Colunas	42
IV - 7.2) Enchimento das Colunas	43
IV - 7.3) Etapa de extração para colunas de CLAE-FR	43
IV - 7.4) Preparação de mistura conhecida para análise por CLAE	43
IV - 7.5) Determinação da vazão ótima	44
IV - 7.6) Determinação do teor de PMOS nas FE de CLAE-FR ..	44
<u>Capítulo V – Resultados e Discussão</u>	46
V - 1) Caracterização física para as sílicas metalizadas (com e/ou sem PMOS)	46
V - 1.1) Análises utilizando-se Raios X	46
V - 1.1.1) Fluorescência de Raios X	46
V - 1.1.1.1) Zircônio	46
V - 1.1.1.2) Titânio	48
V - 1.1.1.3) Alumínio	50
V - 1.1.2) Absorção de Raios X	55
V - 1.1.2.1) XANES e EXAFS	56
V - 1.1.2.1.1) Zircônio	56
V - 1.1.2.1.2) Titânio	59

V - 1.1.2.1.3) Alumínio	65
V - 1.1.3) Difração de Raios X	65
V - 1.1.3.1) Zircônio	65
V - 1.1.3.2) Titânio	66
V - 1.2) Análises na região do Infravermelho	67
V - 1.2.1) Sílica e sílica metalizada puras	67
V - 1.2.1.1) Sílica pura	67
V - 1.2.1.2) Sílica zirconizada	68
V - 1.2.1.3) Sílica titanizada	70
V - 1.2.1.4) Sílica aluminizada	71
V - 1.2.2) PMOS e sílicas metalizadas com PMOS antes e após CLAE	73
V - 1.2.2.1) Sílica zirconizada	74
V - 1.2.2.2) Sílica titanizada	77
V - 1.2.2.3) Sílica aluminizada	80
V - 1.3) Microscopia Eletrônica de Varredura	83
V - 2) Teste de estabilidade	84
V - 2.1) Zircônio	84
V - 2.2) Titânio	87
V - 3) Testes com CLAE	88

V - 3.1) CLAE-FR para as colunas de sílica metalizada	88
V - 3.1.1) Sílica zirconizada com camada de PMOS imobilizado	88
V - 3.1.2) Sílica titanizada com camada de PMOS imobilizado	92
V - 3.1.3) Sílica aluminizada com camada de PMOS imobilizado	94
V - 3.2) CLAE-FN para as colunas de sílica metalizada	97
V - 3.2.1) Sílica zirconizada	97
V - 3.2.2) Sílica titanizada	99
V - 3.2.3) Sílica aluminizada	100
V - 4) Análise elementar CHN	102
V - 4.1) Sílicas metalizadas puras	102
V - 4.1.1) Sílica zirconizada	102
V - 4.1.2) Sílica titanizada	103
V - 4.1.3) Sílica aluminizada	103
V - 4.2) Sílicas metalizadas com PMOS	104
 <u>Capítulo VI – Conclusões</u>	105
 <u>Capítulo VII – Bibliografia</u>	107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	– Amostras de sílicas zirconizadas submetidas à análise por XAS	23
Tabela 2	– Amostras de sílicas titanizadas submetidas à análise por XAS	23
Tabela 3	– Concentrações teóricas e reais e massas teórica (calculada) e real (massa realmente pesada) dos padrões de zircônio em sílica	26
Tabela 4	– Concentrações teóricas e reais e massas teórica (calculada) e real (massa realmente pesada) dos padrões de titânio em sílica	27
Tabela 5	– Porcentagem de zircônio sobre a sílica determinado por FRX	46
Tabela 6	– Concentração de Zr em unidades de μmol por grama de SiO_2 e por m^2 , e a relação Si-OH/Zr para cada zirconização .	47
Tabela 7	– Porcentagem de titânio sobre a sílica determinada por FRX	48
Tabela 8	– Concentração de Ti nas várias amostras titanizadas e relações Si-OH/Ti	49
Tabela 9	– Elementos determinados por FRX em ácido bórico e em amido de milho	53
Tabela 10	– Concentração de alumínio sobre as sílicas modificadas, determinadas por EAA	55

Tabela 11	– Concentrações de alumínio em $\mu\text{mol/g}$ de sílica e $\mu\text{mol/m}^2$, e relações Si-OH/Al	55
Tabela 12	– Amostras analisadas e seus respectivos valores de número de coordenação (NC) e distância Zr-O	58
Tabela 13	– Resultados obtidos através de EXAFS das amostras de sílica titanizada	63
Tabela 14	– Bandas de IV das sílicas zirconizadas e suas atribuições ...	69
Tabela 15	– Bandas de IV das sílicas titanizadas e suas atribuições	71
Tabela 16	– Bandas de IV das sílicas aluminizadas e suas atribuições ..	72
Tabela 17	– Bandas de IV para o PMOS puro	74
Tabela 18	– Bandas de IV para a sílica Polygosil zirconizada com PMOS (coluna “A”) após imobilização do polímero e (coluna “B”) após o enchimento de coluna com PMOS imobilizado	75
Tabela 19	– Bandas de IV para a sílica (a) Kromasil e (b) Polygosil titanizadas, ambas após a imobilização do polímero PMOS .	78
Tabela 20	– Bandas de IV para a sílica Polygosil titanizada com PMOS imobilizado após o seu uso em CLAE	79
Tabela 21	– Bandas de IV para as sílicas Polygosil e Kromasil aluminizadas após a imobilização do PMOS	81
Tabela 22	– Bandas de IV para as sílicas Polygosil e Kromasil aluminizadas após CLAE	82

Tabela 23	– Porcentagem de Zr final encontrada na sílica Polygosil zirconizada após tratamento com soluções de pH extremos .	85
Tabela 24	– Porcentagem de Zr obtida após tratamento de SiO ₂ zirconizada em pH 11,0, com tempo de contato de 1h	86
Tabela 25	– Porcentagem de Ti final encontrada na sílica Polygosil titanizada após tratamento com soluções de pH extremos	87
Tabela 26	– Parâmetros cromatográficos para o naftaleno obtidos através das FE Polygosil e Kromasil zirconizadas	89
Tabela 27	– Parâmetros cromatográficos para o naftaleno da coluna SiPZr 2 com FM 70:30 MeOH:H ₂ O.....	91
Tabela 28	– Análise elementar CHN para as colunas com sílica zirconizada	92
Tabela 29	– Parâmetros cromatográficos para o naftaleno, obtidos através das FE Polygosil e Kromasil titanizadas	93
Tabela 30	– Análise elementar para as colunas com sílica titanizada ...	94
Tabela 31	– Colunas com SiO ₂ aluminizadas revestidas com PMOS ...	94
Tabela 32	– Parâmetros cromatográficos para o naftaleno, obtidos através das FE Polygosil e Kromasil aluminizadas	95
Tabela 33	– Análise elementar para as colunas com sílica aluminizada	97
Tabela 34	– Parâmetros cromatográficos das colunas zirconizadas obtidos para o fenol através das análises com CLAE-FN	98

Tabela 35 – Parâmetros cromatográficos das colunas titanizadas obtidos para o álcool benzílico através das análises com CLAE-FN	100
Tabela 36 – Parâmetros cromatográficos das coluna SiKAl 1 obtidos para o álcool benzílico através das análises com CLAE-FN	101
Tabela 37 – Resultados obtidos por CHN para as sílicas modificadas com titânio	103
Tabela 38 – Resultados obtidos por CHN para as sílicas modificadas com alumínio	104

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	– Esquema de um cromatógrafo para CLAE	4
Figura 2	– Química da superfície da SiO_2 . (a) desidroxilada a alta temperatura; (b) completamente hidroxilada; (c)(d)(e) tipos diferentes de silanóis	6
Figura 3	– Representação esquemática da água ligada fisicamente a um grupo silanol	6
Figura 4	– Provável estrutura para a sílica modificada com zircônio e titânio	8
Figura 5	– Esquema das transições eletrônicas pela absorção de um fóton de raios X em um elemento de transição d^5 (átomo de Vanádio ou íon Cromo)	14
Figura 6	– Exemplo de um espectro típico de XAS mostrando as regiões de XANES e EXAFS	15
Figura 7	– (a) Sistema reacional utilizado para a aluminização e (b) Funil de Schlenk	25
Figura 8	– Partes que compõem uma cela de FRX (a) convencional, (b) usada para a análise de Al e (c) uma cela pronta	30
Figura 9	– Cela com a amostra de uma mistura de sílica com alumínio pronta para análise por FRX	30
Figura 10	– Estrutura do Polimetiloctilsiloxano	32
Figura 11	– Espectrômetro de Absorção de Raios X duros	34

Figura 12	– Espectrômetro de Absorção de Raios X moles	34
Figura 13	– Confecção das pastilhas de zircônio para análise por XAS	35
Figura 14	– Amostra de sílica zirconizada pastilhada sobre o suporte usado para XAS no LNLS	35
Figura 15	– Amostra de sílica zirconizada no porta-amostra do equipamento de XAS do LNLS	36
Figura 16	– Preparação das amostras de sílica titanizada para análise por Absorção de Raios X (XAS)	37
Figura 17	– Câmara em que se colocam as amostras no equipamento de SXS do LNLS	38
Figura 18	– Preparação da amostra de sílica metalizada para análise por MEV	41
Figura 19	– Espectro de FRX para o 2º método de confecção de padrões de alumínio (tempo de irradiação = 200s)	51
Figura 20	– Espectro de FRX para o 3º método de confecção de padrões de alumínio (tempo de irradiação = 200s)	51
Figura 21	– Espectro de FRX para o 4º método de confecção de padrões de alumínio utilizando-se (a) ácido bórico e (b) amido de milho (tempo de irradiação = 200s)	52
Figura 22	– Efeito da heterogeneidade da amostra e heterogeneidade da partícula sobre a intensidade relativa de raio X	53

Figura 23	– Espectro de FRX para o 5º método tentado com tempo de irradiação de (a) 200s e (b) 500s	54
Figura 24	– Espectro de XAS para o padrão de óxido de zircônio puro	56
Figura 25	– (a) e (b) Espectros de XAS das amostras de sílicas zirconizadas puras, analisadas no LNLS	57
Figura 26	– Comparação entre as duas amostras do mesmo lote de SiO ₂ zirconizada, um após a metalização e outra após CLAE-FR ..	59
Figura 27	– Espectro de XAS do padrão de (a) rutilo e (b) anatásio pura	60
Figura 28	– (a), (b), (c) e (d) Espectros de XAS das amostras de sílica titanizadas analisadas no LNLS	60
Figura 29	– Comparação das duas amostras com menores % Ti com a amostra de sílica pura	62
Figura 30	– Comparação entre duas amostras do mesmo lote, uma após a metalização e outra após CLAE-FR	64
Figura 31	– Difratoograma de raios X para o ZrO ₂ puro	65
Figura 32	– Difratoogramas de raios X para as sílicas (a) e (b) Kromasil, (c) e (d) Polygosil zirconizadas	66
Figura 33	– Difratoogramas de raios X para sílica Polygosil titanizada a (a) 25°C e (b) 96 °C e para a Kromasil titanizada a (c) 25°C e (d) 96°C e (e) de TiO ₂ anatásia pura	67

Figura 34	– Espectros de IV para as sílicas (a) Polygosil e (b) Kromasil puras	68
Figura 35	– Espectros de IV para as sílicas (a) Polygosil e (b) Kromasil zirconizadas	69
Figura 36	– Espectros de IV para as sílicas (a) Polygosil e (b) Kromasil titanizadas	71
Figura 37	– Espectros de IV para as sílicas (a) Polygosil e (b) Kromasil aluminizadas	72
Figura 38	– Espectro de IV para o PMOS puro	73
Figura 39	– Espectros IV para a sílica Polygosil zirconizada: (a) após imobilização de PMOS e (b) após o enchimento de coluna, com PMOS imobilizado	74
Figura 40	– Espectro de IV para a sílica Kromasil zirconizada com PMOS imobilizado, após enchimento da coluna	77
Figura 41	– Espectros de IV para a sílica (a) Kromasil e (b) Polygosil titanizada, ambas após a imobilização de PMOS	77
Figura 42	– Espectro do IV da sílica Polygosil titanizada com PMOS, após seu uso em CLAE	79
Figura 43	– Espectros de IV para as sílicas (a) Polygosil e (b) Kromasil aluminizadas, ambas após a imobilização de PMOS	80

Figura 44	– Espectros IV para as sílicas (a) Polygosil e (b) Kromasil aluminizadas com PMOS imobilizado, ambas após CLAE ...	82
Figura 45	– Imagem de MEV para a sílica Polygosil titanizada com aumento de (a) 2500x e (b) 5500x	83
Figura 46	– Imagem de MEV para a sílica Kromasil titanizada com aumento de (a) 1000x e (b) 50000x	84
Figura 47	– Imagem de MEV para a sílica Kromasil zirconizada com ampliação de (a) 11000x e (b) 40000x	84
Figura 48	– Nomenclatura usada para as amostras submetidas aos testes	85
Figura 49	– Cromatogramas obtidos para a mistura teste Uracil (1), acetona (2), benzonitrila (3), benzeno (4), tolueno (5) e naftaleno (6), para as colunas (a) SiPZr 1 e (b) SiKZr 1 a 0,1 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e (b) SiKZr 1 a 0,7 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, ambas com FM 60:40 MeOH:H ₂ O	90
Figura 50	– Cromatograma obtido para a mistura teste Uracil (1), acetona (2), benzonitrila (3), benzeno (4), tolueno (5) e naftaleno (6), para as colunas de SiO ₂ titanizadas (a) TiPoly1 e (b) Tikrom 1, ambas a 0,3 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ com FM 70:30 MeOH:H ₂ O	93

Figura 51	– Cromatogramas obtidos para a mistura teste Uracil (1), acetona (2), benzonitrila (3), benzeno (4), tolueno (5) e naftaleno (6), para as colunas (a) Alum 1 a 0,3 cm ³ /min , (b) Alum 2 a 0,2 cm ³ /min, (c) Alum 3 a 0,3 cm ³ /min e (d) Alum 4 a 0,7 cm ³ /min. Usou-se FM 60:40 MeOH:H ₂ O para todas as colunas	96
Figura 52	– Cromatogramas das colunas (a) SiKZr a 0,8 cm ³ /min e (b) SiPZr a cm ³ /min, para a mistura-teste: (1) benzeno, (2) benzaldeído, (3) fenol e (4) álcool benzílico. A FM utilizada foi de 95:5 n-Hexano:EtOH	99
Figura 53	– Cromatograma das colunas (a) SiKTi a 0,5 cm ³ /min e (b) SiPTi a 0,4 cm ³ /min, para a mistura-teste: (1) benzeno, (2) benzaldeído, (3) fenol e (4) álcool benzílico. A FM usada foi de 95:5 n-hexano:EtOH	100
Figura 54	– Cromatograma da coluna SiKAl para a mistura-teste: (1) benzeno, (2) benzaldeído, (3) fenol e (4) álcool benzílico a uma vazão de 0,5 cm ³ /min e FM 95:5 n-hexano:EtOH	101
Figura 55	– Cromatograma obtido com a coluna SiPAl 2 para a mistura-teste: (1) benzeno, (2) benzaldeído, (3) fenol e (4) álcool benzílico a uma vazão de 0,3 cm ³ /min e FM 95:5 n-hexano:EtOH	102

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

Al – Alumínio.

Al₂O₃ – Óxido de alumínio ou alumina.

As – Assimetria.

A_{sup} – Área superficial.

CL – Cromatografia Líquida.

CLC – Cromatografia Líquida Clássica.

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

CLAE-FN – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de Fase Normal.

CLAE-FR – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de Fase Reversa.

d_p – Diâmetro de poro.

d_{part} – Diâmetro de partícula.

DRX – Difração de Raios X.

EtOH – Etanol.

EXAFS – Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção (em inglês: *Extended X-ray Absorption Fine Structure*).

FE – Fase Estacionária.

FM – Fase Móvel.

FRX – Fluorescência de Raios X.

IV – Infravermelho.

k – Fator de retenção.

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

M – Metal.

MeOH – Metanol.

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

N – Número de pratos.

N_5 – Número de pratos para colunas com partículas de 5 μm de diâmetro.

N_7 – Número de pratos para colunas com partículas de 7 μm de diâmetro.

PMOS – Polimetiloctilssiloxano.

SiO_2 – Sílica.

Si-OH ou SiOH – Silanol.

Si-O-Si – Siloxano.

Ti – Titânio.

TiO_2 – Óxido de titânio ou titânia.

t_R – Tempo de retenção.

XANES – Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção (em inglês: X-ray Absorption Near Edge Structure).

XAS – Absorção de Raios X (em inglês: X-ray Absorption Spectroscopy).

Zr – Zircônio.

ZrO_2 – Óxido de zircônio ou zircônia.

Capítulo I – Cromatografia

I - 1) Introdução à cromatografia

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição dos mesmos entre duas fases que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária, enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel (FM) através da a fase estacionária (FE), os componentes da mistura se distribuem entre elas de tal forma que cada um é seletivamente retido pela FE, resultando em migrações diferenciais. ^[1]

I - 2) Tipos de cromatografia

A cromatografia pode ser classificada através de diferentes critérios, sendo que os mais comuns estão relacionados com a forma física do sistema (cromatografia planar x cromatografia em coluna), ao mecanismo de separação, aos diferentes tipos de fases utilizadas, ao estado físico da FM (cromatografias gasosa, líquida e de fluído super-crítico) e pela polaridade relativa das fases (Cromatografia de Fase Normal quando a FE é mais polar que a FM, e a Reversa quando se tem o inverso) ^[1].

A Cromatografia Líquida (CL) se divide em Cromatografia Clássica (CLC), onde a vazão da FM pela coluna é feita pela ação da gravidade ^[1], e de Alta Eficiência (CLAE), sendo esta última empregada neste trabalho.

I - 3) CLAE

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) é um método capaz de realizar separações e análises quantitativas de uma grande quantidade de compostos presentes em vários tipos de amostras, normalmente em escala de tempo de poucos minutos, com alta resolução, eficiência e sensibilidade. Seu desenvolvimento se deu na década de 70 ^[1], embora já tivesse sido prevista por A.J.P. Martin e R.M. Synge em um artigo de 1941 ^[2]. Em CLAE, empregam-se colunas fechadas, geralmente metálicas e reaproveitáveis, e por este motivo, centenas de separações individuais podem ser realizadas utilizando-se a mesma coluna. Desde que o custo da coluna individual pode ser distribuído para um grande número de amostras. Estas colunas são muito eficazes, mas oferecem resistência à vazão da FM (que é um líquido) e, por isso, se utiliza bomba de alta pressão que faz com que a FM migre através da coluna a uma velocidade razoável. A vazão da FM é controlada facilmente, resultando em operações mais reprodutíveis. Vários tipos de detectores (que podem ser colocados no final da coluna) proporcionam um registro mais contínuo da composição do eluente, o que permite obter um cromatograma similar aos obtidos em Cromatografia Gasosa. Como toda técnica, a CLAE possui vantagens e limitações, as quais são citadas abaixo: ^[1]

- Vantagens

- a) Menor tempo de análise – É possível conseguir separações em poucos min por causa da alta eficiência da coluna e da alta vazão da FM.
- b) Alta resolução – É possível a análise de misturas complexas como, por exemplo, amostras biológicas.

- c) Boa sensibilidade – Medidas de 10^{-9} g de amostra são possíveis e análises de 10^{-12} g já foram alcançadas.
- d) Versatilidade – Pode ser aplicada tanto para compostos orgânicos, quanto inorgânicos, amostras sólidas e líquidas, iônicas e covalentes.

• Limitações

- a) Custo da instrumentação – os preços dos sistemas mais simples estão na faixa de US\$ 7000 a US\$ 20000 e sistemas sofisticados atingem mais que US\$ 50000.
- b) Custo de operação – alto custo na compra e , muitas vezes, no descarte de FM de alta pureza, FE ou colunas prontas de reposição periódica.
- c) Análise qualitativa é complexa.
- d) Falta de um detector universal sensível.

A CLAE utiliza instrumentos que podem ser totalmente mecanizados. Também tem a capacidade de realizar separações e análises quantitativas de uma grande variedade de compostos presentes em vários tipos de amostras numa escala de tempo curto (poucos min) com resolução, eficiência e sensibilidade altas. Hoje em dia, é mais comum a execução da CLAE com fase reversa ^[1].

É importante que as partículas da FE apresentem uma grande área de superfície; isto é, um grande número de sítios ativos. A atividade da superfície de muitos sólidos (incluindo a sílica e a alumina) se encontra com frequência afetada pela retenção de certas moléculas de alta polaridade (álcoois, fenóis, água etc) e, devido a isso, em certas ocasiões, é difícil reproduzir os resultados obtidos nas análises, porque as propriedades da superfície sofrem alterações. Em consequência, a superfície da sílica empregada na CLAE é habitualmente

submetida a determinados processos de desativação, com o propósito de diminuir a retenção de moléculas muito polares e, assim, manter a superfície em condições uniformes, o que contribuirá para melhorar a reprodutibilidade das análises.

Celulose e zeólita, que são materiais utilizados em Cromatografia Líquida em Coluna, são muito pouco usados em CLAE, porque suas partículas têm forma irregular, são muito grandes e dificilmente se consegue reproduzir os resultados da análise, devido à facilidade que estes materiais alteram suas propriedades. Os materiais ideais são aqueles que apresentam a máxima capacidade de amostra, dão melhores resultados na separação da mistura, são de fácil introdução na coluna e de baixo custo ^[1].

O equipamento utilizado em CLAE consiste das seguintes partes: reservatório de Fase Móvel, sistema de bombeamento, medidor de pressão, válvula para amostragem, coluna, detector e registrador, cujo esquema é representado na Figura 1:

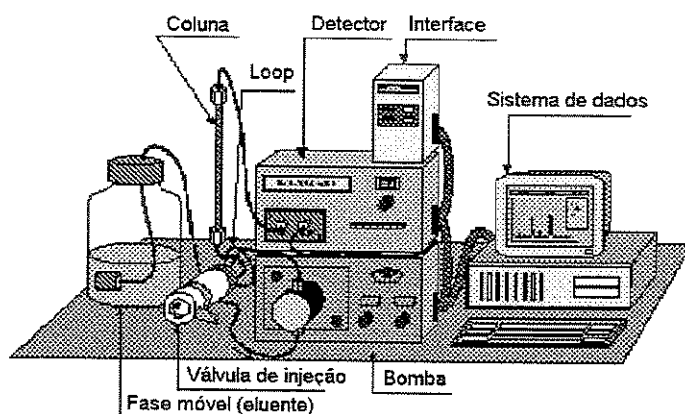


Figura 1: Esquema de um cromatógrafo para CLAE. ^[3]

I - 4) A sílica, sua estrutura e seu uso como fase estacionária

A sílica (SiO_2) é um dos adsorventes mais utilizados em Cromatografia e também é o material base para preparar suportes de fases ligadas. É uma material que se encontra disponível tanto nas formas regular (esférica) quanto irregular. Apresenta caráter fracamente ácido, que pode ser aumentado pela presença de impurezas ácidas, podendo ocorrer como consequência, fenômenos de quimio-sorção de bases ou reações catalisadas por ácidos na amostras. Em geral, é empregada na separação de compostos lipofílicos (aldeídos, cetonas, fenóis, ácidos graxos, aminoácidos, etc), quando ocorre o mecanismo de adsorção. ^[1, 4]

Um entendimento da química da superfície da sílica é importante para a interpretação de suas propriedades cromatográficas. Sua superfície consiste de uma rede de grupos silanóis (Si-OH) no seu exterior e grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior.

A composição da superfície da sílica depende do método de preparação e tratamento térmico. A superfície da sílica aquecida a mais de 800°C é totalmente desprovida de grupos silanóis (Figura 2a); tal material tem pouco valor para a CLAE. Como é mostrado na Figura 2b, a superfície da sílica pode estar totalmente hidroxilada (concentração máxima de silanol de $8,0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$)^[4]. Há três tipos de silanóis, conforme sugerido na Figuras 2 c, d, e. Os grupos silanóis sobre uma sílica totalmente hidrogenada ocorrem principalmente nas formas geminais (ou vicinais) ou ligadas por ligação de hidrogênio. Silanóis livre ocorrem em baixa concentração, mas devido à sua natureza bastante ácida, estes se ligam fortemente a solutos básicos e, por este motivo, são indesejados para a separação de amostras básicas ^[4].

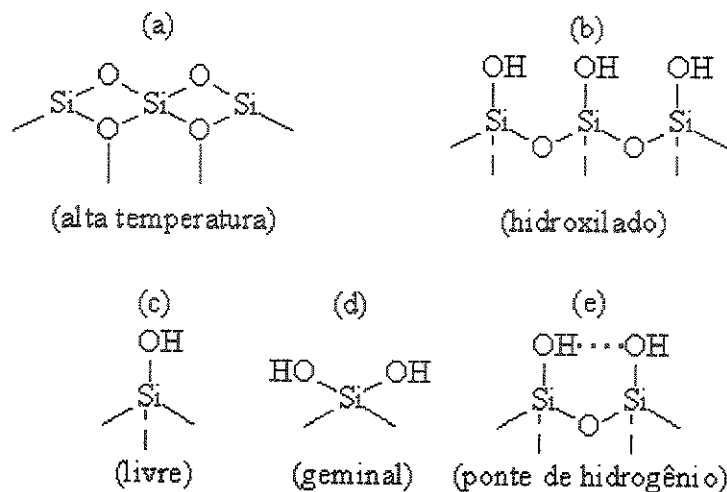


Figura 2: Química da superfície da SiO_2 . (a) desidroxilada a alta temperatura; (b) completamente hidroxilada; (c)(d)(e) tipos diferentes de silanóis. ^[4]

Os grupos silanóis superficiais adsorvem água e um dos mecanismos possíveis para explicar como se dá este fenômeno é mostrado abaixo.

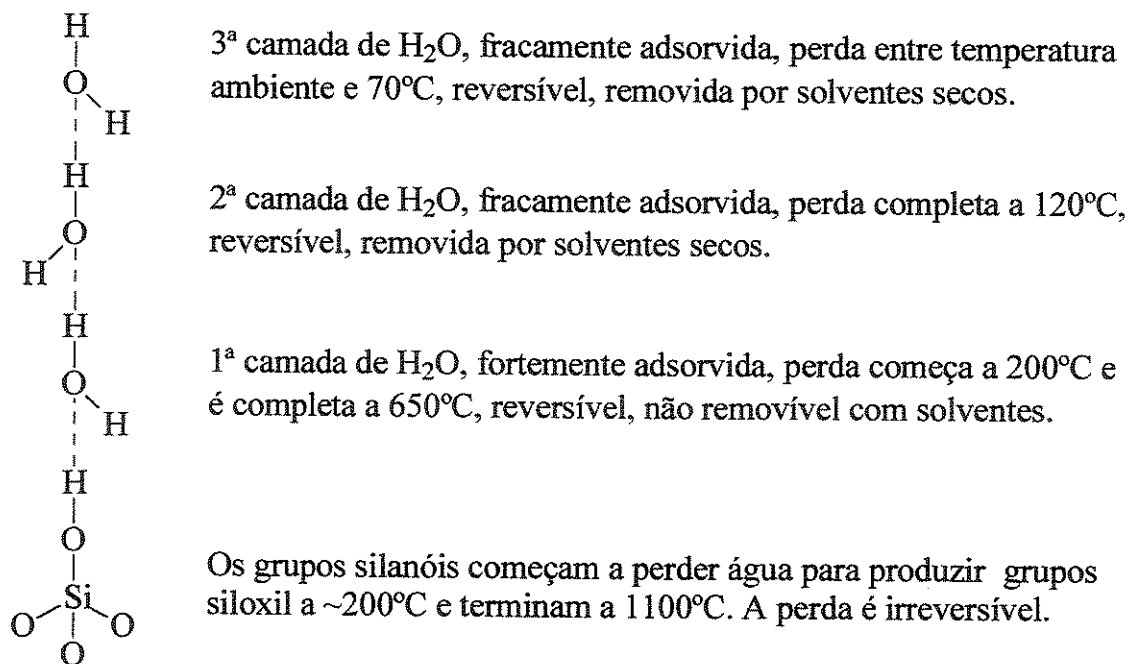


Figura 3: Representação esquemática da água ligada a um grupo silanol. ^[4]

Outra vantagem do uso da sílica em CLAE é que este material oferece alta resistência mecânica, e, portanto, é resistente a altas pressões e é levemente solúvel em água, em pH neutro. Uma grande desvantagem em seu uso é a sua limitação a valores de pH entre 2 e 8. Em pH menores que 2 e acima de 8, ocorrerá a solubilização da sílica, provocando o desgaste da coluna cromatográfica e a diminuição da eficiência da mesma ^[1,4,5].

I - 4.1) Metalização da sílica

Para superar as limitações da sílica quando usada em pH extremos, diversos grupos de pesquisa estão trabalhando no desenvolvimento de novos suportes e de novas fases para CLAE, a fim de aumentar a resistência da fase estacionária, sem alterar seu desempenho (ou até mesmo melhorá-lo). O desenvolvimento de novos materiais para suporte está baseado em modificações na superfície da sílica comercial. Uma das estratégias é montar uma monocamada de óxido metálico mais estável sobre a superfície da sílica. Recobrimentos com óxidos de titânio, zircônio e alumínio já foram desenvolvidos no IQ-Unicamp por Y. Gushikem et al ^[6,7,8]. As utilidades cromatográficas destas sílicas modificadas com titânio e zircônio foram demonstradas recentemente ^[9,10]. Experimentos preliminares estão explorando um novo procedimento para a preparação de sílica modificada com alumínio ^[11].

Alcóxidos de titânio, zircônio e alumínio reagem prontamente com os grupos silanóis $(\text{Si}-\text{OH})^{[6-8]}$ dos poros superficiais da sílica, formando ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$. A estequiometria destas reações (e as monocamadas resultantes de óxido metálico) são diferentes, dependendo do metal em

questão. Portanto, uma comparação cuidadosa das estruturas das camadas obtidas com Al, Ti e Zr serão importantes nas interpretações dos mecanismos cromatográficos destes materiais. Em média, dois grupos silanóis reagem por molécula de alcóxido de titânio e zircônio (Figura 4) ^[6,7], enquanto que, aparentemente, apenas um silanol reage por molécula de alcóxido de alumínio ^[11].

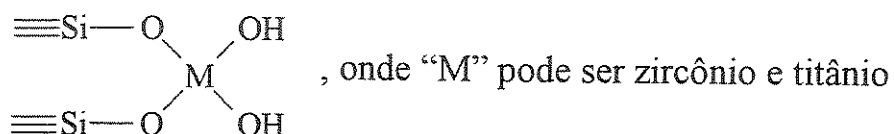


Figura 4: Provável estrutura para a sílica modificada com zircônio e titânio. ^[6,7]

No caso da monocamada de óxido de alumínio, a ligação pode ser simplesmente $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_2$, apesar de tanto a estrutura tetraédrica como a octaédrica já terem sido indicadas por estudos feitos usando Espectroscopia de Fluorescência de raios X. ^[6,12]

Capítulo II – Raios X

II - 1) Introdução aos Raios X

Raios X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda (λ) entre 0,1 a 100Å ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$), produzidas pela desaceleração de elétrons de alta energia e/ou transições de elétrons nas órbitas mais internas dos átomos, e apresentam as seguintes propriedades: ^[13]

- a) propagam-se com a velocidade da luz.
- b) propagam-se sem transferência de massa.
- c) propagam-se em linha reta.
- d) não são afetados por campos elétricos ou magnéticos.
- e) podem causar mudanças genéticas, matar e/ou danificar tecidos biológicos, dependendo da dose de radiação.
- f) sofrem absorção diferencial pela matéria (base de muitos métodos de análise de absorção de raios X).
- g) produzem espectros com linhas características de raios X quando interagem com a matéria (base da espectrometria de fluorescência de raios X).
- h) têm propriedades tanto de onda (reflexão, refração, difração, polarização etc) quanto de partícula (absorção fotoelétrica, espalhamento incoerente, ionização de gás etc).

A intensidade de um feixe de raios X é definida fisicamente em termos de energia por unidade de tempo ($\text{eV}/\text{cm}^2/\text{s}$), sendo $1\text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19}\text{J}$. ^[13]

II - 2) Fluorescência de Raios X

A Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) é um método analítico qualitativo e quantitativo de emissão, nos quais átomos são excitados pela interação com: ^[14]

- a) elétrons na faixa de 5-100 keV;
- b) fótons de raios X numa faixa de energia similar, ou
- c) partículas carregadas, como prótons ou partículas alfa, na faixa de 2-8 MeV.

As espécies excitadas relaxam ao estado fundamental, emitindo seu excesso de energia na forma de fóton, com energia característica do(s) elemento(s) presente(s) na amostra ^[14]. A intensidade de radiação (número de fótons contados para um elemento específico ou o número total de fótons de todas as energias que são processados pelo detector) pode ser expressa como contagens por unidade de tempo, normalizada ou não pela corrente do feixe (exemplo: contagens por segundo, por nanoAmpere). Também pode ser expressa como o número total de contagens durante a análise. ^[15]

A FRX é destinada à análise da composição química multielementar (geralmente $Z > 11$), em materiais provenientes das áreas do meio ambiente, ciência dos materiais, biológicas, geológicas etc. A sensibilidade da técnica é maior para elementos de número atômico médio ou alto. Quando o número atômico é baixo, pode-se ter dificuldades, já que tanto o coeficiente de absorção de raios X como o rendimento de fluorescência são baixos. Além disso, dependendo da resolução espectral oferecida pelo detector usado, podem ocorrer sobreposições espectrais, como é o caso do alumínio (átomo

número 13), na presença de silício (átomo número 14), um tanto difícil de resolver (principalmente se a concentração de alumínio for muito menor que a de silício, como é nosso caso). A técnica oferece aplicações em análises químicas elementares em várias áreas, como também mede o perfil de profundidade de filmes finos e é capaz de realizar mapeamento químico com resolução espacial moderada. ^[13,14]

II - 3) Absorção de Raios X e Luz Síncrotron

II - 3.1) Luz síncrotron

Várias máquinas foram desenvolvidas para acelerar elétrons. A mais elementar é o chamado *canhão de elétrons*, no qual elétrons são acelerados retilinearmente por um campo elétrico até energias da ordem de dezenas ou centenas de milhares de elétron-volts, mediante a aplicação de uma "voltagem" de dezenas (ou centenas) de milhares de volts. Para acelerar elétrons a energias da ordem de 1,0 MeV (1 milhão de elétron-volts), usam-se em geral os aceleradores lineares (do inglês, *linear accelerators*, LINACs), nos quais a energia é fornecida por uma fonte de radiofrequência. São também usados os aceleradores circulares, que são chamados de cíclotrons. Atualmente, o uso maior de aceleradores circulares está em incidir sobre a amostra a radiação síncrotron (em inglês: *synchrotron radiation*) ^[16], que surge quando partículas energéticas (elétrons/pósitrons) são aceleradas, e suas direções são modificadas devido a inclinação dos ímãs ou quando elas passam por uma estrutura especial magnética (wiggler/ onduladores) ^[16,17]. O nome síncrotron deriva da expressão inglesa *synchronous electron accelerator*. Os

síncrotrons são compostos por uma câmara de vácuo, por imãs dipolares que mantêm os elétrons em órbita circular e por cavidades de radiofrequência que aceleram progressivamente os elétrons, até que atinjam uma certa energia requerida. O objetivo dos primeiros anéis de armazenamento de elétrons (ciclotrons) era o de armazenar uma corrente alta de elétrons (ou outras partículas) a energias elevadas, para utilização em experiências de física de partículas elementares (colisões elétron-pósitron, por exemplo). Posteriormente, a partir do final da década de 60, os anéis de armazenamento começaram a ser usados também, de forma partilhada, como fontes de luz síncrotron. A partir dos anos 80, começou-se a construir anéis de armazenamento de elétrons dedicados exclusivamente à produção de luz (sem nenhuma utilização em experiências de colisões). O anel de armazenamento de elétrons, além dos imãs dipolares (ou dipolos), tem imãs quadrupolares e sextupolares para focalizar e reduzir aberrações do feixe eletrônico ^[15]. Devido aos princípios similares de funcionamento, o acelerador principal construído no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas (São Paulo/Brasil), é denominado de anel de armazenamento de elétrons ou síncrotron.

As características mais importantes da luz síncrotron são ^[17,18]:

- a) Espectro contínuo desde a região do infravermelho até a dos raios X duros, que possibilita o mapeamento em energia e o estudo em níveis de distâncias interatômicas.
- b) Alta intensidade, que permite o estudo de fenômenos dependentes do tempo e de sistemas diluídos.
- c) Alto brilho, que representa alta intensidade combinada com dimensões muito pequenas da fonte, essencial em estudos com alta resolução espacial.

- d) Sensibilidade a anisotropia. A polarização da fonte é reconhecida como uma qualidade essencial, que abre novas rotas em ciências, por exemplo, em estudos de autorganização em materiais complexos.
- e) Engloba um grande intervalo espectral, com um fluxo uniforme, o que é necessário pelo fato dos espectros cobrirem cerca de 1 MeV. Monocromadores ajustados com espaçamentos “d” apropriados podem ser usados para varrer através de um intervalo de energia grande.
- f) Alta estabilidade do fluxo, da energia e da posição do feixe (essencial em XAS).

II - 3.2) Absorção de Raios X

A Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS – do inglês, *X-ray Absorption*) é uma técnica evasiva de análise, que consiste em submeter um material qualquer a um feixe de raios X, onde uma porção do feixe será absorvido ^[19]. Mede-se então a absorbância, através da relação entre as intensidades incidente e transmitida, como em qualquer método espectroscópico de absorção de radiação.

Medindo-se a quantidade de absorção com o aumento dos níveis de energia dos raios X, revela-se a chamada “borda de absorção”, característica de cada elemento, onde a intensidade de absorção aumenta repentinamente. Isto ocorre quando os raios X têm energia suficiente para liberar ou excitar um elétron dentro do material ^[19]. O processo básico da absorção de raios X é a excitação de elétrons muito próximos do núcleo de um certo átomo pela

absorção de um fóton (Figura 5). Um espectro típico de XAS é tipicamente dividido em duas regiões de energia (Figura 6): Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção (XANES – do inglês, *X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção (EXAFS - do inglês, *Extended X-ray Absorption Fine Structure*), as quais serão melhor detalhadas nos itens 3.2.1 e 3.2.2, respectivamente. XAS oferece possibilidades de aplicação em: (1) estudos estruturais de materiais ordenados e desordenados (amorfos, soluções), (2) física e química do estado sólido, (3) estudos de catalisadores e de suas variações estruturais, (4) eletroquímica de superfícies e materiais magnéticos e, finalmente, (5) dicroísmo circular de raios X ^[17-21], etc.

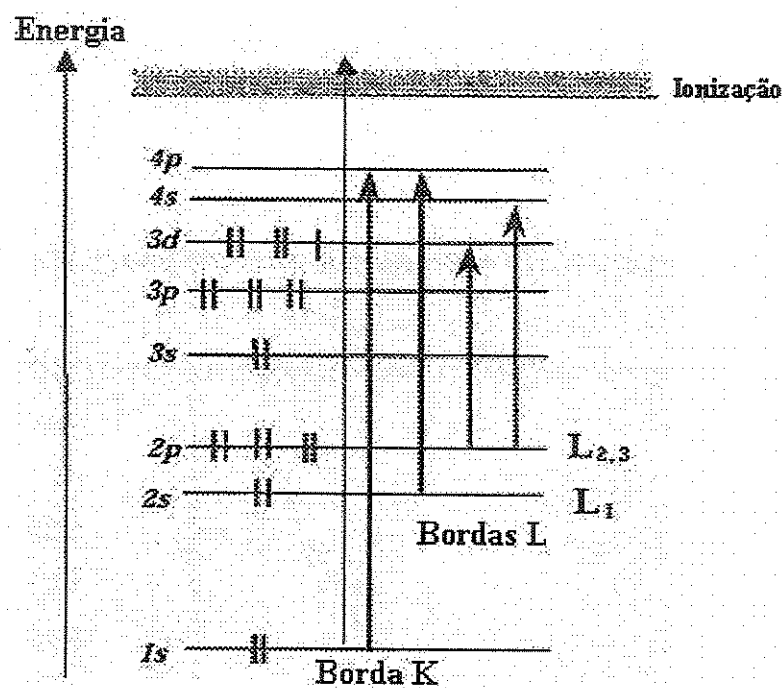


Figura 5: Esquema das transições eletrônicas pela absorção de um fóton de raios X em um elemento de transição d^5 (átomo de Vanádio ou íon Cromo).

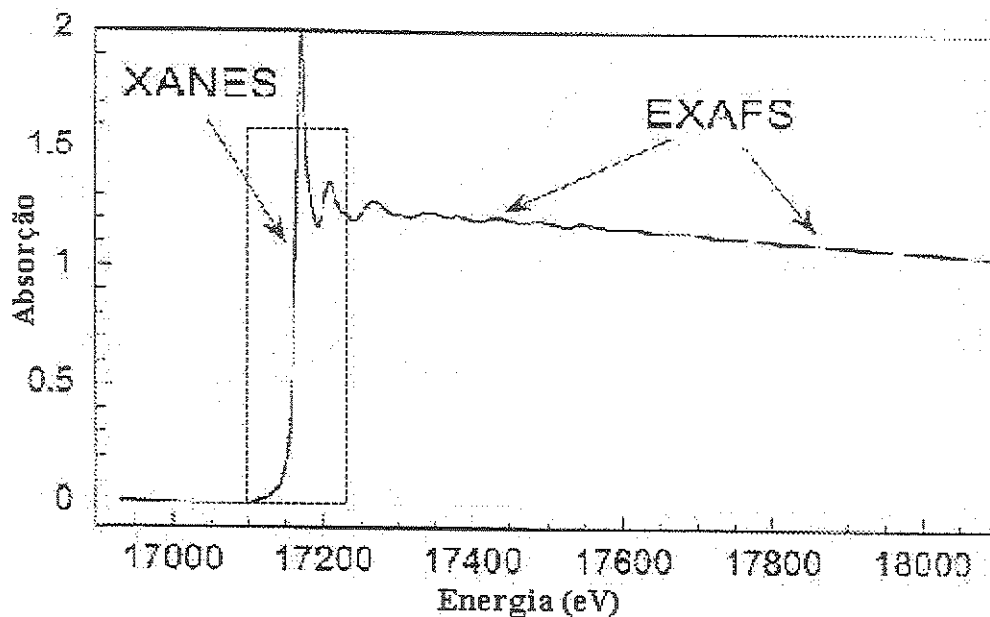


Figura 6: Exemplo de um espectro típico de XAS mostrando as regiões de XANES e EXAFS. ^[18]

XAS é usada com luz síncrotron desde o início da década de 70, provando ser uma versátil sonda estrutural para o estudo dos cátions locais (mais especificamente o cátion metálico) em uma grande variedade de materiais, tendo a vantagem de proporcionar a obtenção de dados com uma relação sinal-ruído adequada em um tempo de análise razoável (cerca de 30-40 min por espectro). Este é um requerimento particularmente crítico se o elemento de interesse estiver em baixa concentração na amostra. ^[20]

II - 3.2.1) XANES

É a região do espectro XAS que vai de poucos eV abaixo da borda de absorção do elemento até cerca de 50 eV ($\sim 8,0 \cdot 10^{-18}$ J) acima da borda ^[20].

É possível obter, através da parte XANES do espectro de absorção, informações qualitativas, quantitativas, eletrônicas e estruturais de uma amostra. As informações fornecidas por XANES são ^[18-21]:

- a) Energia de Fermi (a qual está relacionada aos orbitais vazios do átomo absorvedor).
- b) Configuração eletrônica (valência) e dos sítios de simetria do átomo absorvedor.
- c) Cálculos de dispersão múltipla, por comparação com espectros de padrões, para se determinar o arranjo geométrico dos átomos vizinhos ao átomo absorvedor.
- d) Informações sobre as transições eletrônicas de estado das camadas mais externas e ressonância de espalhamentos múltiplos associados com uma dada borda de absorção.
- e) Densidade dos estados do absorvedor.
- f) Geometria de coordenação local e de transferência de carga (simetria local ao redor do átomo absorvedor).

II - 3.2.2) EXAFS

Esta técnica engloba o intervalo que vai de cerca de 50 eV a 1000 eV ($8,0 \cdot 10^{-18}$ a $1,6 \cdot 10^{-16}$ J) acima da borda de absorção, onde o elétron da amostra é ejetado do material com uma energia cinética quase igual à energia do fóton ionizador. ^[18]

O espectro de EXAFS é produzido pelo espalhamento de elétrons na vizinhança do átomo absorvedor. As informações obtidas a partir da região EXAFS do espectro de XAS são detalhes acerca do local da estrutura atômica,

com (i) comprimento de ligação (com $\pm 0,02 \cdot 10^{-10}$ m) entre os átomos vizinhos que estão aproximadamente a 6 Å do elemento de interesse e que são geralmente características de certos tipos de ligação (podem ser freqüentemente usadas para identificar os átomos vizinhos e fornecer a estrutura que está ao redor do elemento de interesse), (ii) número de coordenação (número de átomos ligados ao átomo de interesse), (iii) distribuições parciais dos átomos ligados ^[20] e (iv) o desempenho cromatográfico como FE da SiO₂ metalizada.

Capítulo III – Objetivos

Os objetivos deste projeto foram: (i) Determinar as contribuições relativas dos caracteres tetraédrico e octaédrico nas ligações das camadas de óxidos de alumínio, zircônio e titânio na superfície da sílica amorfa (tipo CLAE); (ii) as implicações destes resultados em relação à estrutura geométrica das ligações nestas camadas e (iii) as alterações verificadas nos sistemas de ligação destas camadas, depois de períodos extensos de utilização cromatográfica como fases estacionárias de CLAE, quanto à estabilidade.

Para se alcançar os objetivo propostos, foi feito uso da própria CLAE, Fluorescência de Raios X e Absorção de Raios X, além de outras técnicas de caracterização. No caso da Espectroscopia de Absorção de Raios X foi usada a fonte de excitação com radiação síncrotron.

Capítulo IV – Parte experimental

IV - 1) Reagentes e equipamentos utilizados

IV - 1.1) Reagentes

- Tetrabutóxido de titânio, $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ (Aldrich)
- Tetrabutóxido de zircônio, $\text{Zr}(\text{BuO})_4$ (Aldrich)
- Isopropóxido de alumínio, $\text{Al}(\text{iPrO})_3$ (Aldrich)
- Sílica Kromasil (Akzo Nobel) de partículas regulares com d_{part} de 5 μm , d_p de $100 \cdot 10^{-10}$ m e A_{sup} de 309 m^2 para cada grama de SiO_2
- Sílica Polygosil (Macherey-Nagel) de partículas irregulares com d_{part} de 7 μm , d_p de $100 \cdot 10^{-10}$ m e A_{sup} de 303 m^2 para cada grama de SiO_2
- Tolueno p.a. (Merck)
- Óxido de titânio (Riedel-de Haën com 99,5% de pureza)
- Óxido de zircônio (Alfa Aesar com 99,7% de pureza)
- Óxido de alumínio (Carlo Erba)
- CHCl_3 p.a. (Merck)
- Água Milli-Q
- HCl (Merck)
- HNO_3 16 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Merck)
- Etanol p.a. (Synth)
- Metanol p.a. (Merck) e grau HPLC (Tedia)
- Polimetiloctilsiloxano, PMOS (UCT – United Chemical Technologies)
- Diclorometano p.a. (merck)

- Isobutanol p.a. (Merck)
- Filtros de papel quantitativo (Whatman)
- Ácido bórico (QEEL Indústrias Químicas S.A.)
- Amido de milho (Maizena)
- Hidróxido de Sódio (Synth)
- Benzaldeído p.a. (Merck)
- Benzeno p.a. (Synth)
- Álcool benzílico p.a. (Carlo Erba do Brasil)
- Fenol (“ECIBRA”, Equipamentos Científicos do Brasil)
- Soluções-padrão de Uracila para a confecção da mistura-teste para CLAE em fase reversa:
- Acetona p.a. (Merck)
- Tolueno p.a. (Synth)
- Naftaleno (Vetec Química Fina LTDA)
- Benzonitrila p.a. (Riedel-de Haën)

IV - 1.2) Equipamentos e materiais de consumo

- Agitador Vórtex (Phoenix AP-56)
- Ultra-som (Thornton T14)
- Banho termostático (Marconi MA120)
- Estufa (Yamato)
- Agitador mecânico (Technal TE-039)
- Agitador magnético (Corning)
- Purificador de água milli-Q (Millipore S.A.)
- Programa 3-Win DCM

- Programa WinXAS 2.3 (©Thorsten Ressler – <http://www.winxas.de>)
- Programa Origin 5.0 (Microcal Software Inc – <http://www.microcal.com>)
- Filme Mylar (Chemplex Industries Inc) de 2,5 μm de espessura.
- Espectrômetro de Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva (Shimadzu, modelo EDX700)
- Microscópio Eletrônico de Varredura (JEOL)
- Aparelho de XAS desenvolvido no próprio LNLS
- Espectrômetro de Infravermelho (FTIR Bomem e Nicolet)
- Difratorômetro de Raios X (Shimadzu XRD 6000)
- Cromatógrafo Líquido composto por uma Bomba (Waters modelo 510) e um detector de UV-visível (Shimadzu modelo SPD – 10A)

IV - 2) Preparação de fases estacionárias

IV - 2.1) Metalização das sílicas (Zircônio e Titânio)

O método empregado para a zirconização e titanização da superfície da sílica consiste dos empregados por Pedrosa ^[22], Mutterle ^[23] e Araújo ^[24] com algumas pequenas modificações. Primeiro, 5g de sílica ^a são colocados em um frasco com diâmetro grande e paredes altas (béquer de 200 cm^3 , por exemplo), previamente lavado e seco^b, o qual é tampado com uma folha de alumínio furada para evitar a contaminação da sílica. O frasco é transferido para a

^a As sílicas utilizadas foram Polygosil (2 lotes) e Kromasil (2 lotes)

^b Este procedimento é usado para evitar que a SiO_2 com particular de tamanho pequeno eleve-se pelas paredes do frasco, evitando-se assim a perda do material na estufa a vácuo durante a secagem.

estufa a vácuo a 120°C por 24 h. Depois, a sílica é transferida para um tubo de ensaio (previamente lavado e seco) com tampa de rosca e com vedação de Teflon.

Um volume de 12,5 cm³ de Zr(OBu)₄ ou de Ti(OBu)₄ é adicionado, e esta mistura passa por agitação em agitador Vórtex até a homogeneidade. Depois, é transferida para banho de ultra-som por 10 min ou mais, até que não haja mais o aparecimento de bolhas de ar. Posteriormente, esta mistura é colocada num banho termostatizado (25°C para zirconização e 25°C ou 96°C para a titanização), durante um período de reação de 6 h com pelo menos uma passagem pelo agitador Vórtex e banho de ultra-som. Depois da reação, centrifuga-se a mistura por pelo menos 7 min e observa-se se a sílica fica sedimentada (se isto não tiver ocorrido, processa-se mais uma centrifugação da sílica). O sobrenadante é descartado e, posteriormente, adiciona-se 15 cm³ de tolueno. A solução resultante é homogeneizada no agitador Vórtex e posteriormente transferida para o ultra-som por 3 min. A mistura é centrifugada novamente por 10 min. A lavagem com tolueno é repetida mais seis vezes (desde o uso do Vórtex até a centrifugação da mistura) e, depois, o excesso de tolueno é removido com o uso de estufa a 110°C. Adiciona-se à sílica metalizada seca, 15 cm³ de uma solução de 1,0. 10⁻³ mol · dm⁻¹ de HNO₃ e a mistura final é agitada, primeiramente no Vórtex para a sua homogeneização, e depois no ultra-som, durante aproximadamente 3 min. É então centrifugada por 10 min para a remoção do sobrenadante. Transfere-se a sílica modificada para um frasco de grande dimensão e depois é feita a sua secagem a 110°C em estufa por 2-4 h para remover o resíduo volátil da hidrólise. A sílica metalizada e hidrolisada é finalmente estocada em frasco devidamente rotulado. Estas amostras foram submetidas a FRX e XAS.

Outras amostras de sílicas zirconizadas e titanizadas submetidas a análises por XAS no LNLS foram obtidas de outros pesquisadores como indicam as Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1: Amostras de sílicas zirconizadas submetidas à análise por XAS.

Amostra	% Zr por FRX	Amostra	% Zr por FRX	Amostra	% Zr por FRX
SiZr I ^[10]	15,20	PolyZr I *	9,21	SiZr 4 ^[25]	4,38
SiZr II ^[10]	14,00	SiPZr ₃ **	9,21	SiZr 1 ^[25]	1,64
SiZr III ^[10]	16,40	KromZr II *	7,34	SiZr 9 ^[25]	desconhecida

* Lotes de SiO₂ zirconizada pelo método deste projeto

** parte do lote PolyZr I com camada de PMOS após CLAE

Tabela 2: Amostras de sílicas titanizadas submetidas à análise por XAS.

Amostra	%Ti por FRX	Amostra	%Ti por FRX	Amostra	%Ti por FRX
Ti90°C ^[23]	1,84	Polyti96	3,17	ST1 ^[24]	5,00
RT4 ^[24]	1,84	Ti4h ^[23]	3,24	SiTiCl1 ^[9]	5,10
RT4d ^[24]	1,93	R ₁ ^[26]	3,37	A ₂ ^[26]	5,49
Ti60°C ^[23]	2,64	Ti10h ^[23]	3,40	PolyTi 25 I *	6,25
KT10 ^[24]	2,90	KromTi96 *	3,58	SiTiP ₃ **	6,25
Ti1h ^[23]	2,92	KromTi 96 *	3,58	C2a ^[27]	6,41
RT1b ^[24]	3,07	SiTiB ₄ ^[9]	4,00	C1a ^[27]	8,35

Continuação Tabela 2

Amostra	%Ti por FRX	Amostra	%Ti por FRX	Amostra	%Ti por FRX
RT1a ^[24]	3,12	KromTi 25 II *	4,17	LiTi1 ^[28]	8,85
KT3 ^[24]	3,13	A ₁ ^[26]	4,89	Tit3 ^[28]	8,90

*Lotes de SiO₂ titanizada pelo método deste projeto

**Lote PolyTi25 I com camada de polimetiloctilsiloxano após CLAE

IV - 2.2) Aluminização da sílica

Para a aluminização da sílica (sistema reacional mostrado na Figura 7a) foi utilizado o método de aluminização descrito por Gushikem ^[29], com algumas pequenas modificações, a fim de comparar este método com o desenvolvido por Chiaradia^[11], tanto em relação ao rendimento da aluminização, quanto ao desempenho de separações cromatográficas. A aluminização foi feita através da imersão de 20 g de sílica^c, previamente seca a vácuo a 150°C, em 71,5 cm³ de uma solução 0,14 mol · dm³ de isopropóxido de alumínio em tolueno seco. A mistura foi aquecida até o refluxo sob atmosfera de N₂, durante 24 h. O sólido resultante foi filtrado, ainda sob atmosfera de N₂, em um filtro de Schlenck (Figura 7b) e lavado com tolueno e etanol. O solvente remanescente foi retirado através do uso de vácuo. A fim de se promover a hidrólise da ligação Al–O–R remanescente, a sílica modificada foi imersa em água bidestilada em meio neutro e deixada em repouso por 4-6 h. A mistura foi filtrada, lavada com água e finalmente seca a 125°C.

c As sílicas utilizadas foram Kromasil (primeira aluminização) e Polygosil (segunda aluminização).

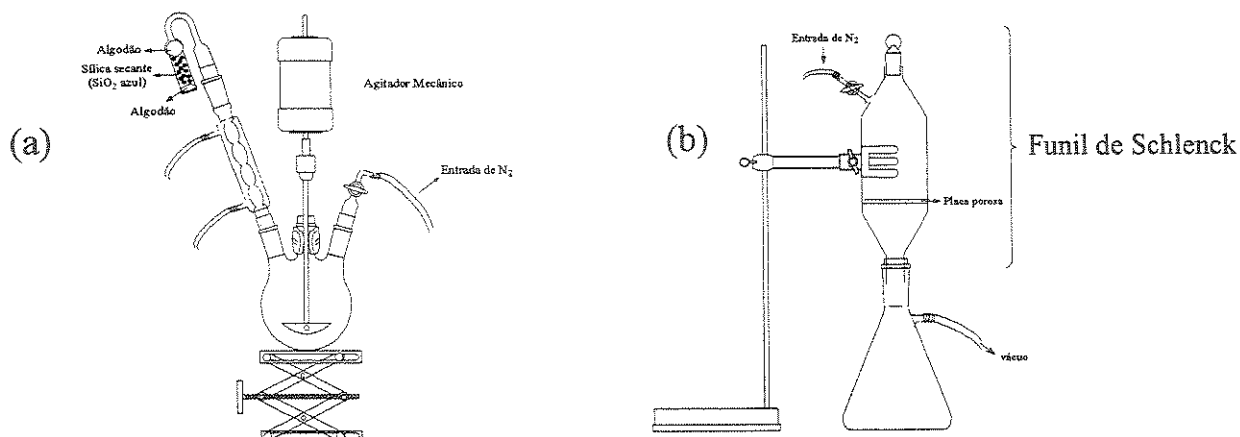


Figura 7: (a) Sistema reacional utilizado para a aluminização e (b) Funil de Schlenk

IV - 3) Preparação de padrões

IV - 3.1) Fluorescência de Raios X

IV - 3.1.1) Zircônio

Para zircônio, foram confeccionados dois lotes de padrões, um com sílica Polygosil e outro com Kromasil, ambos com 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 e 18 % de Zr, misturando-se o óxido de zircônio e a sílica. Na Tabela 3, são mostradas a concentração real e as massas teórica e real de ZrO_2 para cada concentração, e a massa real do padrão.

Tabela 3: Concentrações teóricas e reais e massas teórica (calculada) e real (massa realmente pesada) dos padrões de zircônio em sílica. Os números 1 e 2 correspondem respectivamente aos padrões de sílica Polygosil e Kromasil.

%Zr teórica	m _{ZrO₂} teórica (g)	m _{ZrO₂} real (g)		%Zr _{real}		m _{real} dos padrões (g)	
		1	2	1	2	1	2
2,0	0,0270	0,0279	0,0282	2,05	2,07	1,0075	1,0080
4,0	0,0540	0,0547	0,0550	4,03	4,06	1,0059	1,0033
6,0	0,0810	0,0827	0,0819	6,10	6,05	1,0048	1,0029
8,0	0,1080	0,1097	0,1083	8,02	7,99	1,0133	1,0042
10,0	0,1350	0,1350	0,1359	9,99	10,05	1,0009	1,0015
12,0	0,1620	0,1627	0,1630	12,01	12,04	1,0033	1,0026
14,0	0,1890	0,1903	0,1894	13,90	13,95	1,0138	1,0057
16,0	0,2160	0,2162	0,2168	15,86	15,99	1,0095	1,0045
18,0	0,2430	0,2452	0,2435	17,90	18,00	1,0148	1,0021

Os cálculos das quantidades necessárias de ZrO₂ para a confecção dos padrões foram os seguintes:

M_{óxido} ----- M_{metal} , onde M é a massa molar

123,42 g/mol ----- 91,42 g/mol

$$M_{ZrO_2} = 1,350 M_{Zr}$$

Por exemplo, para uma concentração de 2% de zircônio, deve ser colocado 2,70% de ZrO₂. Para se calcular a concentração real do padrão, foi utilizado o seguinte cálculo:

$$X = m_{ZrO_2 \text{ real}} \cdot 100 / m_{\text{real do padrão}}, \text{ onde } X \text{ é a porcentagem de óxido na amostra}$$

$$\%Zr \text{ real} = X / 1,35$$

IV - 3.1.2) Titânio

Para o titânio foram confeccionados padrões com 2, 4, 6, 8 e 10 %Ti m/m, misturando-se o TiO_2 e a sílica (Polygosil ou Kromasil – Tabela 4).

Tabela 4: Concentrações teóricas e reais e massas teórica (calculada) e real (massa realmente pesada) dos padrões de titânio em sílica. Os números 1 e 2 correspondem respectivamente às sílicas Polygosil e Kromasil.

%Ti teórica	m_{TiO_2} teórica (g)	m_{TiO_2} real (g)		% Ti real		m_{real} dos padrões (g)	
		1	2	1	2	1	2
2,0	0,0334	0,0346	0,0366	2,08	2,17	0,9954	1,0112
4,0	0,0668	0,0675	0,0676	4,04	4,04	1,0013	1,0030
6,0	0,1002	0,1011	0,1016	6,05	6,06	1,0004	1,0030
8,0	0,1336	0,1343	0,1390	7,99	8,18	1,0055	1,0168
10,0	0,1670	0,1675	0,1690	10,01	10,10	1,0024	1,0014

O cálculo da quantidade necessária de TiO_2 para confecção do padrão foi análogo ao do item anterior, sendo neste caso $M_{\text{TiO}_2} = 1,668 M_{\text{Ti}}$.

IV - 3.1.3) Alumínio

No intuito de manipular pouco a amostra, vários métodos de preparação de padrões de sílica modificada com alumina foram tentados mudando-se o modo de preparação para se conseguir uma resolução espectral adequada em FRX entre silício (diluyente nas amostras) e alumínio (baixa concentração nas amostras).

IV - 3.1.3.1) Preparação 1

Preparou-se 1,0 g de amostras-padrões com concentrações de alumínio de 1, 2, 3, 5 e 10% em SiO_2 com precisão de $\pm 0,1$ mg.

Primeiro peneirou-se a sílica e a alumina em uma peneira de 200 mesh, usando-se as partículas que passaram pelos orifícios da peneira a fim de que as partículas tivessem a mesma granulometria. Secou-se a sílica e a alumina em estufa, a 120°C , por 4 h, sob vácuo. Pesou-se rapidamente. Deixou-se então os frascos com os padrões abertos ao ambiente e pesou-se cada um deles a cada hora. Quando houve estabilização das massas, recalculou-se tudo, considerando as novas massas dos padrões com a água adsorvida. Para realizar as irradiações por FRX, pesou-se 0,2000 g dentro da cela de FRX.

IV - 3.1.3.2) Preparação 2

Prepararam-se amostras-padrões nas mesmas concentrações do item 3.1.3.1., adicionando-se 5 cm^3 de $\text{HCl } 1\text{ mol} \cdot \text{dm}^3$ (preparado com água milli-Q) em cada um. A solução foi filtrada através de filtro de papel quantitativo e recolheu-se as soluções filtradas. Irradiou-se, sem vácuo, 2 cm^3 de cada solução dentro das celas, usando o equipamento de FRX (tempo de irradiação = 200s). O restante de cada solução foi mantido para testes posteriores.

IV - 3.1.3.3) Preparação 3

Com os padrões de mesma concentração dos itens anteriores, adicionou-se 6 cm^3 de uma solução diluída de água régia (3 partes de $\text{HCl } 1\text{ mol} \cdot \text{dm}^3$ e

1 parte de HNO_3 1 mol \cdot dm³, ambos preparados com água milli-Q) a cada um deles. A mistura foi digerida a quente por 30 min. Filtrou-se através de filtro de papel quantitativo e recolheu-se a solução filtrada. Prepararam-se várias soluções diluídas^d, em diversas concentrações para determinações por FRX. Um volume de 2 cm³ de cada solução foi colocado dentro das celas e irradiados sem vácuo (tempo de irradiação = 200s).

3.1.3.4) Preparação 4

Preparou-se uma amostra-padrão com 3% de Al em SiO₂, com precisão de $\pm 0,1$ mg. Pesou-se, em uma balança analítica, 100 mg do padrão com um aglutinante (amido de milho ou ácido bórico nas proporções de 5 e 10% em massa), homogeneizado previamente e prensou-se (~9 bar) com uma prensa. As pastilhas formadas, similares às usadas em Espectroscopia no IV, foram submetidas à análise por Fluorescência por Raios X. Também foram analisadas qualitativamente amostras puras destes dois aglutinantes. Todas as amostras usaram um tempo de irradiação de 200s.

3.1.3.5) Preparação 5

Prepararam-se amostras-padrão nas mesmas concentrações de Al em sílica usadas no item 3.1.3.1, com precisão de $\pm 0,1$ mg. Estes foram colocados dentro de uma cela de FRX diferente das convencionais (figura 8a), as quais continham um cilindro de Teflon com um orifício pequeno e um

^d Diluições de 10, 20, 30, 40, 50, 80 e 100 vezes da solução filtrada original.

êmbolo (Figura 8). A Figura 9 mostra uma cela com a amostra pronta para a análise (tempo de irradiação = 200s e 500s).

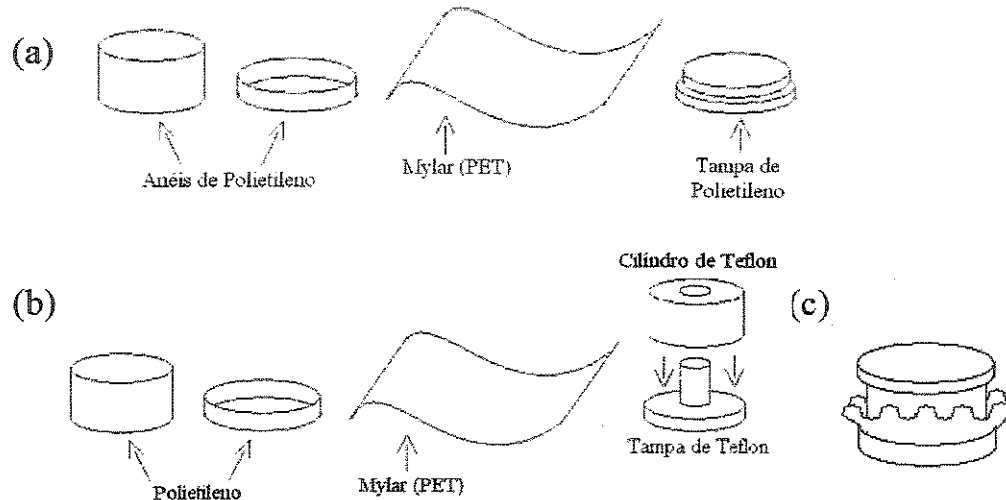


Figura 8: Partes que compõem uma cela de FRX (a) convencional, (b) usada para a análise de Al e (c) uma cela pronta.

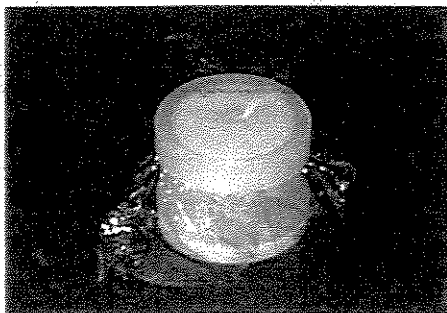


Figura 9: Cela com a amostra de uma mistura de sílica com alumínio pronta para análise por FRX.

IV - 3.2) Absorção de Raios X

Para a análise por absorção de Raios X, os seguintes padrões foram analisados:

- Sílicas Polygosil e Kromasil puras
- Al_2O_3 , TiO_2 (nas formas de anatásia e rutila) e ZrO_2 puros
- Duas misturas de 5% de M (M = Al, Zr e Ti) em sílica, uma em Polygosil e outra em Kromasil.

IV-4) Adição e imobilização de PMOS

IV - 4.1) Adição de PMOS

O método utilizado para a adsorção de PMOS (Massa Molar = 6000 - 15000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ – ver estrutura^[30] na Figura 10) foi desenvolvido por Anazawa^[31], o qual consiste em uma etapa anterior de ativação da sílica metalizada, isto é, a secagem de sílica em estufa a 110°C, a fim de se remover a água da superfície da sílica, deixando-se os grupos silanóis da superfície da sílica livres para reagir com o polímero. Depois, pesou-se o PMOS em um béquer em balança analítica, o qual foi posteriormente dissolvido em diclorometano, que é um solvente orgânico com alto poder de solubilização do PMOS^[31,32]. Quando a solução de PMOS em CH_2Cl_2 já estava pronta, foi feita a adição da sílica ativada, deixando a mistura final com 50% de carregamento de PMOS na sílica. A mistura foi agitada lentamente durante um período de 3 h e depois foi deixada em repouso, com um papel alumínio furado sobre a boca do béquer a fim de que não houvesse contaminação da sílica polimerizada, durante a evaporação do solvente. As imobilizações do PMOS nas sílicas metalizadas foram feitas de maneira distintas para cada tipo de metal.

Após a imobilização do polímero, com radiação gama ou térmicamente (descritos nos itens IV - 4.2.1 e IV - 4.2.2), o excesso de PMOS na sílica foi

retirado através de uma etapa de extração com n-hexano, numa vazão de $1,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ durante 3 h. [33]

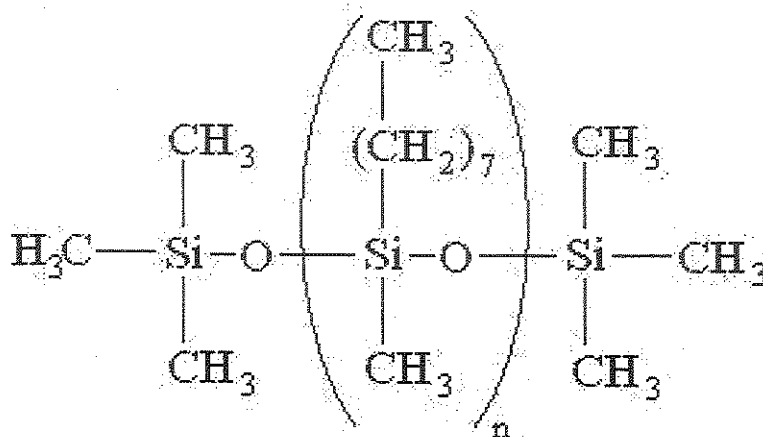


Figura 10: Estrutura do Polimetiloctilsiloxano. [30]

IV - 4.2) Imobilização de PMOS

IV - 4.2.1) Sílicas zirconizada e titanizada

A imobilização do PMOS foi feita utilizando-se raios- γ para ambas as sílicas zirconizada e titanizada, usando doses de radiação de 80 kGy [10] e 120 kGy [9], respectivamente.

IV - 4.2.2) Sílica Aluminizada

A imobilização térmica do PMOS para a sílica aluminizada foi feita de acordo com o método empregado por Bottoli [30] para a sílica pura pelo fato de ter uma concentração baixa de alumínio. Neste método, a sílica aluminizada com PMOS foi retirada do béquer e colocada dentro de um reservatório de aço inox, o qual foi submetido à uma temperatura de 120°C por 16 h. [32]

IV - 5) Caracterização física

IV - 5.1) Análises utilizando-se Raios X

IV - 5.1.1) Fluorescência de Raios X (FRX)

A Fluorescência de Raios X foi utilizada para se determinar a concentração de metal sobre a sílica modificada para a obtenção da relação estequiométrica entre silanol e o metal (SiOH/M , onde M pode ser Zr, Ti ou Al). No caso das sílicas metalizadas com titânio e zircônio, o primeiro passo foi montar uma curva de calibração com os padrões de sílica. Posteriormente, foi colocado uma pequena quantidade da amostra de sílica metalizada dentro de uma cela de raios X, de modo que o Mylar® ficasse coberto totalmente com a amostra. As análises e a montagem das curvas de calibração foram feitas em atmosfera de ar. Para o alumínio, vários métodos tentativos (descritos nos itens IV - 3.1.3.1, 3.1.3.2, 3.1.3.3, 3.1.3.4 e 3.1.3.5) para a montagem de padrões foram usados e para este metal só foram realizadas análises qualitativas com o uso de vácuo.

IV - 5.1.2) Absorção de Raios X (XAS)

As medidas usando Espectroscopia de Absorção de Raios X Duros para titânio e zircônio por estes serem átomos de peso médio (Figura 11) (projetos XAS 997/01 e XAS 1842/03, respectivamente) e Espectroscopia de Absorção de Raios X Moles para alumínio por este ser um átomo leve, (Figura 12)

(projeto SXS 996/01) foram realizadas no LNLS, a fim de se determinar a ordem local do átomo do metal na superfície da sílica. ^[34]

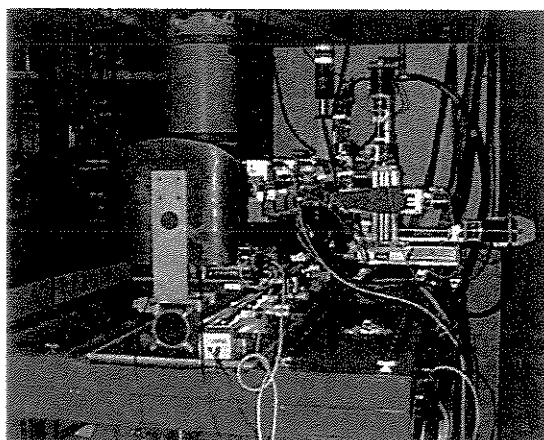


Figura 11: Espectrômetro de Absorção de Raios X duros

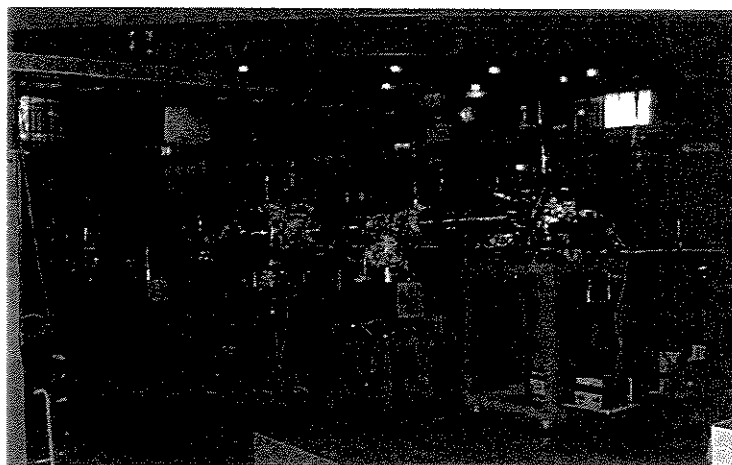


Figura 12: Espectrômetro de Absorção de Raios X moles

IV - 5.1.2.1) Análise de sílica zirconizada

Para os padrões e amostras de sílica zirconizada (9 amostras – Tabela 1), foram feitas pastilhas de 100 mg (devido ao fato da alta concentração deste metal na maioria das amostras) de modo análogo às preparadas para

espectroscopia na região do Infravermelho (Figura 13). Primeiro, pesou-se aproximadamente 40 mg da amostra e 60 mg de nitreto de boro, que foi usado por não absorver radiação, a fim de que a pastilha não ficasse quebradiça. A homogeneização da amostra em um almofariz de porcelana foi feita logo em seguida. Depois da homogeneização, foi feita a prensagem para a formação das pastilhas, que foram montadas em suportes próprios usados no LNLS, as quais foram posteriormente submetidas à análise por Espectroscopia de Absorção de Raios X Duros (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 têm borda de absorção com valores acima de 8000 eV. A análise dos espectros obtidos para cada amostra é feita através do uso dos programas Origin 5.0 (XANES) e WinXAS 2.3 (EXAFS).



Figura 13: Confecção das pastilhas de zircônio para análise por XAS.

As Figuras 14 e 15 mostram, respectivamente, como foi montada cada amostra sobre o suporte e esta, no porta-amostra do equipamento.

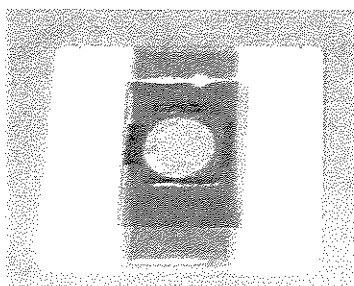


Figura 14: Amostra de sílica zirconizada pastilhada sobre o suporte usado para XAS no LNLS.

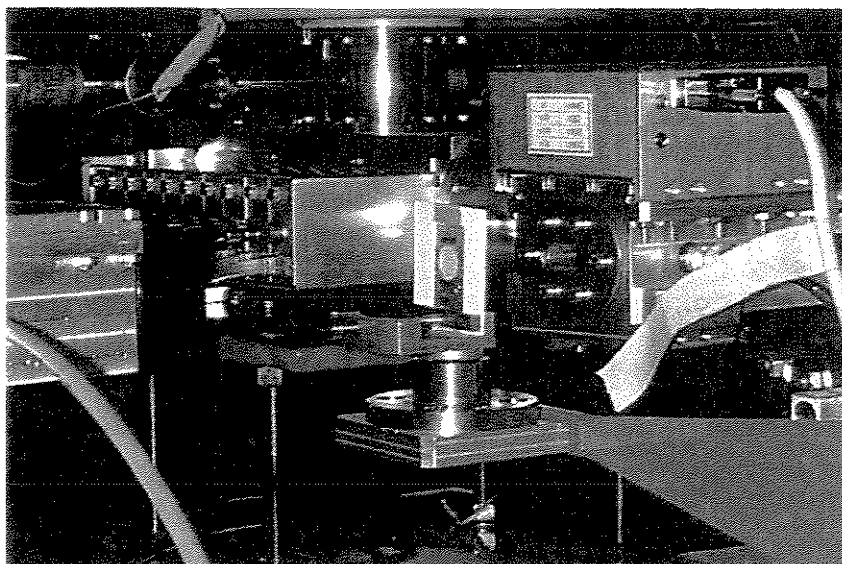


Figura 15: Amostra de sílica zirconizada no porta-amostra do equipamento de XAS do LNLS.

IV - 5.1.2.2) Análise de sílica titanizada

No caso da sílica titanizada (27 amostras – Tabela 2) e de seus padrões, o procedimento realizado (Figura 16) é descrito a seguir. Pesou-se 20 mg da amostra de sílica titanizada em um béquer de 10 cm³, onde posteriormente foi adicionado 5 cm³ de álcool isopropílico. A mistura foi agitada em ultra-som até ficar homogênea e colocada em um sistema de filtração a vácuo que consistia de um kitassato (250 cm³), um tubo “cilíndrico” de vidro, um suporte para filtro (preso ao kitassato) e uma membrana de acetato de celulose porosa Millipore (que ficava sobre o suporte, entre o kitassato e o tubo de vidro). No momento em que a amostra foi colocada para filtrar a vácuo, foram adicionados 15 cm³ de álcool isopropílico dentro do tubo de vidro (a fim de que houvesse uma melhor distribuição da amostra em solução, o que

proporciona uma membrana de espessura mais homogênea). Após a filtração, a membrana foi colocada em suporte próprio do LNLS.

Com as amostras prontas, elas foram levadas para análise por Espectroscopia de Absorção de Raios X Duros com monocromador do tipo Si(111), que é usado para elementos com borda de absorção em energias mais baixas (inferiores a 8000 eV) e já calibrado através do uso de um padrão de titânio metálico.

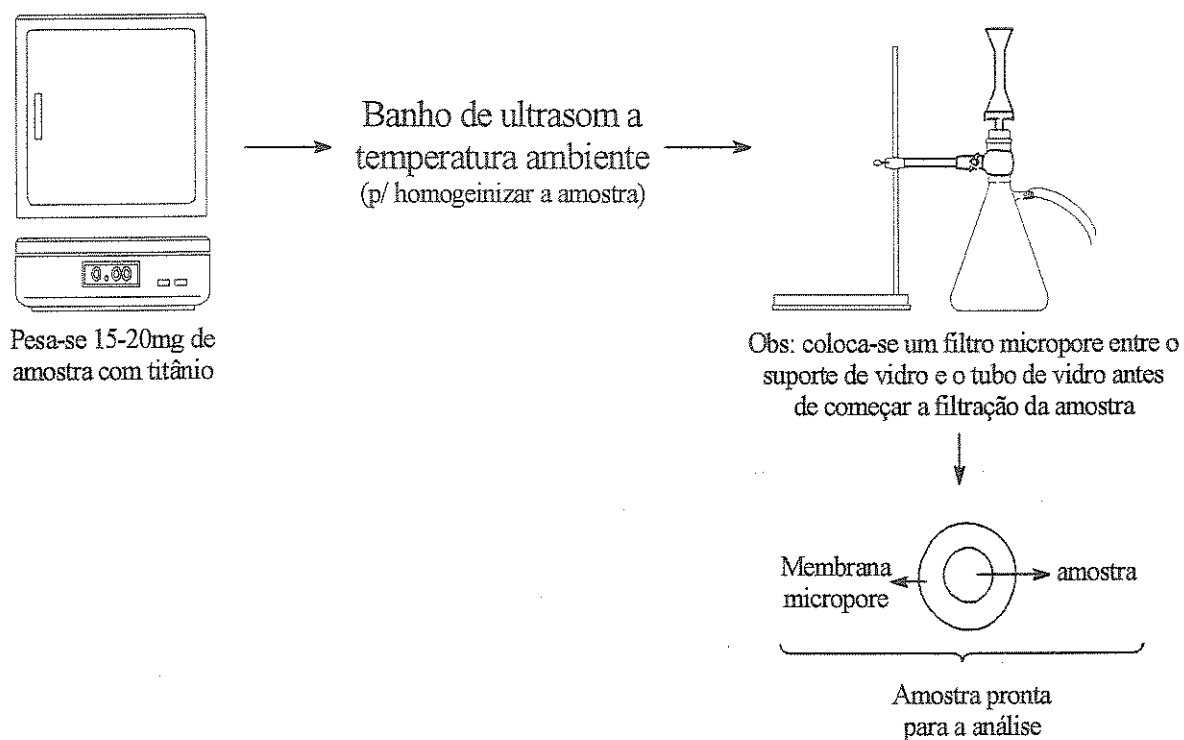


Figura 16: Preparação das amostras de sílica titanizada para análise por Absorção de Raios X (XAS).

IV - 5.1.2.3) Análise de sílica aluminizada

Para se preparar amostras de sílica aluminizada, em uma fita de carbono dupla face de 2,0 cm x 0,7 cm (que já estava presa ao suporte de amostras^o), pulverizou-se uma pequena porção desta sílica aluminizada. O mesmo procedimento foi feito com os padrões – Al_2O_3 puro e a 5% em sílica Kromasil e sílica Kromasil pura. Depois que as fitas com as amostras estavam prontas sobre o suporte, foi medida a distância entre a parte mais próxima da placa e o meio da amostra e depois, colocou-se o porta-amostra em uma câmara metálica da linha de Espectroscopia de Absorção de Raios X Moles, SXS (Figura 17), do LNLS. Submeteram-se as amostras a vácuo durante um período de 6 h (para a total retirada da água adsorvida sobre a superfície da sílica). Após este período, localizou-se o feixe na placa de porcelana e, então, foi-se alterando a posição do porta-amostra, a fim de se fazer as análises dos padrões e amostras. O uso do programa 3-Win DCM foi necessário para se obter os espectros, os quais foram posteriormente analisados com o auxílio dos programas Origin (XANES) e WinXAS 2.3 (EXAFS).

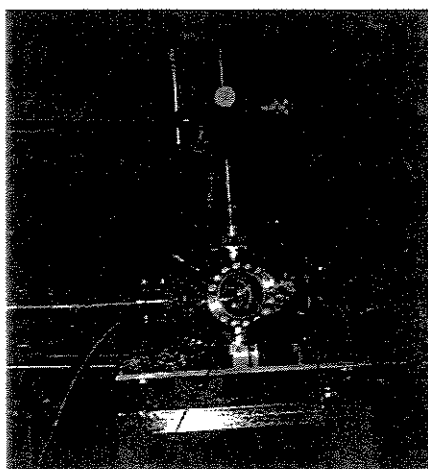


Figura 17: Câmara em que se colocam as amostras no equipamento de SXS do LNLS.

^o O suporte de amostras contém duas placas de cerâmica fluorescente presas, uma de cada lado (em um lado a placa está na parte superior e no outro na inferior), a fim de se localizar o feixe de radiação.

IV - 5.1.3) Difração de Raios X (DRX)

Uma pequena porção (~200mg) de sílica metalizada com titânio e com zircônio e seus óxidos puros foram submetidas à difração de raios X, a fim de se saber se a camada de óxido metálico tinha alguma cristalinidade.

IV - 5.2) Análise na região do Infravermelho (IV)

A radiação infravermelha (IV) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e de microondas e é dividida em três partes: Infravermelho próximo (14290 a 4000 cm^{-1}), Infravermelho médio (4000 a 700 cm^{-1}) e Infravermelho distante (700 a 200 cm^{-1}). Moléculas simples polares podem produzir espectros extremamente complicados. Um espectro de uma amostra desconhecida pode ser comparado com o de um composto conhecido. A correlação pico a pico constitui uma boa prova de identidade, visto ser muito pouco provável que dois compostos diferentes tenha espectros iguais no IV, à exceção de pares de enantiômeros.^[35]

Embora o espectro de IV seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas características que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula e é justamente a presença destas bandas características de grupos que permitem ao químico a obtenção de informações estruturais úteis através de um simples exame do espectro.^[35]

Foram analisadas amostras de sílica pura (Polygosil e Kromasil), sílicas metalizadas com zircônio, com titânio e com alumínio e, finalmente, sílicas

metalizadas com estes três elementos e com um carregamento de 50% de PMOS. As amostras de sílica metalizadas com ou sem PMOS foram pastilhas usando KBr como aglutinante e a análise de IV para PMOS puro foi feita com o uso de um filme de nujol.

IV - 5.3) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Este teste foi realizado a fim de se verificar se houve ou não mudança na estrutura superficial da partícula de sílica após a metalização. A preparação da amostra para MEV (Figura 18) foi feita da seguinte maneira: Primeiro, limpou-se o porta-amostra, que é um cilíndrico metálico composto por uma liga de 3 metais (Zn, Al e Cu). Esta limpeza é feita primeiramente passando-se Kaol no cilindro e esfregando-se bem para retirar os óxidos depositados no porta-amostra. Depois, o cilindro é mergulhado em álcool por 1 minuto e, posteriormente, em acetona, por 5 min, com passagem no banho ultrassônico. O porta-amostra é deixado para secar e assim está limpo de modo apropriado para uma nova análise. Não deve ser manipulado diretamente com as mãos, só com o uso de pinças. Com o porta-amostra limpo, coloca-se uma fita de carbono dupla-face com dimensões de 3 mm x 4 mm. Um cotonete é colocado dentro do frasco da amostra de sílica metalizada, no qual partículas da amostra ficam presas às fibras de algodão. Bate-se levemente, com o auxílio do dedo indicador, na haste do cotonete sobre o outro lado da fita dupla-face, e, desse modo, a amostra fica depositada sobre o mesmo. Quando o porta-amostras já estava com a sílica metalizada, este é levado para metalização, que nada mais é que o depósito de uma camada metálica, neste caso, uma camada de ouro

(montada a partir do uso de um cilindro de ouro metálico) sobre as partículas da amostra.

Para este teste, foram submetidas uma amostra de sílica zirconizada (1 de sílica Kromasil do 2º lote) e duas de sílica titanizadas (1 de sílica Kromasil e 1 de sílica Polygosil, ambas do 1º lote), a fim de se verificar possíveis alterações na superfície da sílica.

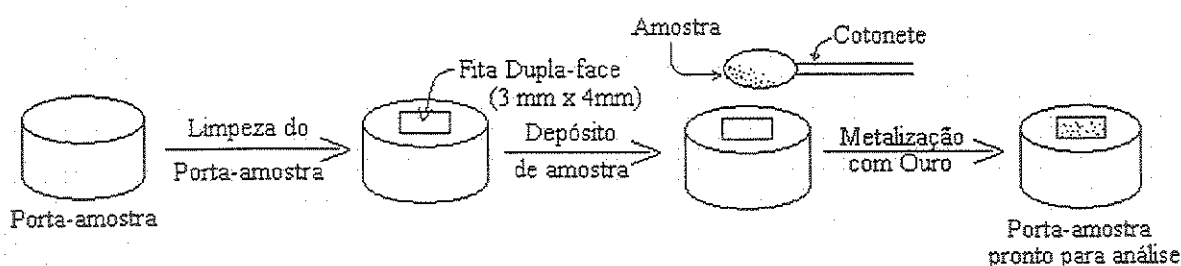


Figura 18: Preparação da amostra de sílica metalizada para análise por MEV

IV - 6) Caracterização Química

IV - 6.1) Análise elementar CHN

A análise por CHN foi realizada para as sílicas metalizadas logo após o seu preparo, a fim de se verificar se esta estava livre do reagente de metalização e se as lavagens foram suficientes. Também foi processada com a sílica metalizada com PMOS (após a imobilização e extração do polímero) e após seu uso como FE em CLAE.

IV - 6.2) Teste de estabilidade em meios ácidos e meios básicos (zircônio e titânio)

Foram preparadas soluções ácidas com pH 1,0 e 2,0, a partir da mistura de HCl e água Milli-Q e soluções básicas com pH 10,0 , 11,0 e 12,0, a partir da dissolução de pastilhas de NaOH em água Milli-Q. Depois, pesou-se, em frascos previamente lavados e secos (total de 4 frascos), aproximadamente 150 mg de sílica metalizada e adicionou-se aos mesmos 1,5 cm³ de solução de pH 1,0. Agitou-os levemente e deixou-os em repouso por um tempo previamente determinado (1h, 2h, 3h e 4h) a temperatura ambiente (em torno de 24°C). Após o repouso, o sobrenadante foi retirado com o auxílio de uma pipeta Pasteur e descartado, deixando-se então a sílica secar em uma capela. Estes foram submetidos a análises por FRX (triplicatas), a fim de se determinar se havia ocorrido alguma mudança na porcentagem do metal na sílica metalizada.

O mesmo procedimento foi utilizado para as outras soluções (pH 2, 10, 11 e 12).

IV - 7) Testes Cromatográficos

O Cromatógrafo Líquido usado consistia de uma bomba de pressão (Waters), um detector (Shimadzu), um injetor com um “loop” de amostra de 5 µm, uma coluna de aço inox cujo recheio era com a fase metalizada com o procedimento deste processo e um computador com o programa ChemWin para a aquisição dos dados cromatográficos.

IV - 7.1) Polimento das Colunas

O polimento das colunas é muito importante para que a superfície do interior da coluna esteja bastante lisa e livre de ranhuras, a fim de que a fase móvel passe com uma velocidade uniforme por toda a FE e para que não haja problemas de empacotamento na coluna e uma vazão de FM mais uniforme.

IV - 7.2) Enchimento das Colunas

O enchimento das colunas foi realizado com uma bomba Haskel e é uma etapa importante pois influencia a retenção, a assimetria e a resolução dos picos dos compostos a serem separados.

IV - 7.3) Etapa de extração para colunas de CLAE-FR

Na etapa de extração com as colunas preparadas, foi utilizado n-hexano com uma vazão de $1,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, a fim de se retirar o excesso de PMOS na sílica metalizada. [32,33]

IV - 7.4) Preparação da mistura conhecida para análise por CLAE

Uma mistura-teste é uma mistura de compostos de natureza e concentrações conhecidas, a qual deve ser confeccionada a fim de que seu uso seja para uma certa análise específica. Também, deve ter as seguintes características [36]:

- a) Boa qualidade.

- b) Estável.
- c) Não ser tóxica ou muito pouco tóxica.
- d) Boa detectabilidade.

Uma detectabilidade adequada no caso da CLAE com detecção por UV prevê que a mistura-teste deve ter uma boa absorção na região do UV a 254 nm.

Foram usadas duas misturas-teste diferentes: um para CLAE em fase reversa e outra para CLAE em fase normal, com as seguintes composições:

- Fase Reversa – Uracil (10 cm^3), acetona (5 cm^3), benzonitrila ($7,5 \text{ cm}^3$), benzeno ($0,8 \text{ cm}^3$), tolueno (5 cm^3), naftaleno ($1,5 \text{ cm}^3$) dissolvidos em 100 cm^3 de metanol.
- Fase Normal – Benzeno (5 cm^3), benzaldeído (3 cm^3), fenol (8 cm^3), álcool benzílico (1 cm^3) dissolvidos em 200 cm^3 de n-hexano.

IV - 7.5) Determinação da vazão ótima

A vazão ótima para análises cromatográficas (tanto em fase reversa como normal), foi determinada obtendo-se cromatogramas de uma mistura conhecida, em que se variou a vazão de $0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ até $1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

IV - 7.6) Determinação do teor de PMOS nas FE de CLAE-FR

O teor do polímero foi medido através do teste de CHN das amostras de sílica metalizadas, após a imobilização, extração do excesso de polímero e utilização como FE, a fim de se verificar qual foi a perda do PMOS após a CLAE-FR.

Capítulo V – Resultados e Discussão

V - 1) Caracterização física para as sílicas metalizadas (com e/ou sem PMOS)

V - 1.1) Análises utilizando-se Raios X

V - 1.1.1) Fluorescência de Raios X

V - 1.1.1.1) Zircônio

Através da Fluorescência de Raios X, foram analisados os quatro lotes de sílica zirconizada preparados (dois com Kromasil e dois com Polygosil), a fim de se determinar a porcentagem de zircônio ligado à sílica (Tabela 5).

Tabela 5: Porcentagem de zircônio sobre a sílica determinado por FRX (média de triplicatas).

Zirconização	Sílica utilizada	Nome do lote	%Zr
1	Polygosil	PolyZr I	$9,21 \pm 0,02$
2	Kromasil	KromZr I	$12,18 \pm 0,05$
3	Polygosil	PolyZr II	$6,91 \pm 0,18$
4	Kromasil	KromZr II	$7,34 \pm 0,03$

Verificou-se que os primeiros lotes de sílica zirconizada Polygosil e Kromasil, respectivamente, PolyZr I e KromZr I, foram metalizadas de modo mais eficiente, pois apresentaram uma %Zr mais alta. Através das %Zr nas sílicas modificadas, calculou-se a concentração deste metal, em μmol por grama de SiO_2 , e também por metro quadrado, a fim de se estabelecer a relação entre Si-OH/Zr (Tabela 6).

Tabela 6: Concentração de Zr em unidades de μmol por grama de SiO_2 e por m^2 , e a relação Si-OH/Zr para cada zirconização. $A_{\text{sup}} = 303 \text{ m}^2$ para Polygosil e $A_{\text{sup}} = 309 \text{ m}^2$.

Lote	$\mu\text{mol Zr/g SiO}_2$	$\mu\text{mol Zr/m}^2$	Relação Si-OH/Zr
PolyZr I	1151	3,80	2,00
KromZr I	1353	4,38	1,74
PolyZr II	835	2,75	2,76
KromZr II	891	2,88	2,63

Observa-se através da Tabela 6 que, para o lote de sílica zirconizada PolyZr I, tem-se um resultado para a relação Si-OH/Zr concordante com a literatura ^[8], indicando a presença de um mol de zircônio para cada dois mols de silanol e implicando numa possível formação da monocamada de ZrO_2 sobre o suporte e de uma estrutura tetraédrica para o Zr. Já no caso da KromZr I, este resultado foi um pouco menor, sugerindo uma estrutura diferente para a camada de ZrO_2 , de uma outra camada de ZrO_2 sobre a monocamada de mesmo óxido. Nos lotes PolyZr II e KromZr II, verificou-se um alto valor para a relação Si-OH/Zr (próximo a 3,0), indicando que muitos grupos silanóis deixaram de reagir com o reagente $\text{Zr}(\text{BuO})_4$.

V - 1.1.1.2) Titânio

O uso de FRX para as sílicas titanizadas, preparadas tanto com banho a 25°C como a 96°C, teve a mesma finalidade que o usado para a sílica zirconizada. As %Ti (para cada temperatura de banho) encontram se listadas na Tabela 7.

Tabela 7: Porcentagem de titânio sobre a sílica determinada por FRX (média de triplicatas).

Nome do Lote	Temperatura do banho (°C)	% Ti
PolyTi 25 I	25	6,25 ± 0,03
KromTi25 I	25	4,90 ± 0,04
PolyTi 25 II	25	4,01 ± 0,19
KromTi25 II	25	4,17 ± 0,16
PolyTi 96	96	3,17 ± 0,04
KromTi96	96	3,58 ± 0,26

Observa-se que, com o aumento da temperatura, a porcentagem de titânio na sílica diminui, o que já fora observado anteriormente por Mutterle^[23]. Também foi visto que, para a sílica Polygosil titanizada a 25°C, a %Ti diminui 36% no 2º lote (PolyTi 25 II), quando este é comparado com o 1º lote (PolyTi 25 I). Já no caso da sílica Kromasil titanizada a 25°C, não houve variação apreciável no valor da %Ti nas duas titanizações.

A partir do valor da % Ti, foi obtida a quantidade deste metal em $\mu\text{mol/g}$ de SiO_2 , $\mu\text{mol/m}^2$ e a relação entre Si-OH/Ti (Tabela 8).

Tabela 8: Concentração de Ti nas várias amostras titanizadas e relações Si-OH/Ti.

Lote	$\mu\text{mol Ti/g SiO}_2$	$\mu\text{mol Ti/m}^2$	Relação Si-OH/ Ti
PolyTi 25 I	1464	4,83	1,57
KromTi25 I	1114	3,61	2,11
PolyTi 25 II	898	2,96	2,56
KromTi25 II	937	3,03	2,51
PolyTi 96 I	700	2,31	3,29
KromTi96 I	800	2,59	2,93

Para os lotes titanizados a 25°C, observou-se que KromTi25 I teve um valor para a relação Si-OH/Ti próxima à sugerida na literatura ^[7] e que está mais próxima de uma monocamada de óxido metálico. Para o lote PolyTi25 I, esta relação mostrou uma provável formação de uma bicamada de TiO₂ e, por isso, uma geometria diferente para a mesma. Já, para os lotes KromTi25 II e PolyTi25 II, verificou-se uma relação Si-OH/Ti mais alta e muito próximas (2,51 e 2,56 respectivamente), sugerindo que poucos grupos SiOH da SiO₂ reagiram com reagente metalizador Ti(BuO)₄. Houve, portanto, metalização menos eficiente que as dos dois primeiros lotes titanizados, não formando a monocamada metálica.

No caso da sílica titanizada a alta temperatura (96°C), observa-se uma relação Si-OH/Ti também alta, o que indica um menor número de silanóis reagindo com o Ti(BuO)₄ e, conseqüentemente, uma menor quantidade de titânio sobre a superfície da sílica.

V - 1.1.1.3) Alumínio

Com relação à sílica aluminizada, não foi possível quantificá-la por FRX, devido ao fato do Al ter uma energia de borda $K\alpha$ muito próxima à do silício ($K\alpha$ [Si] = 1,84 keV e $K\alpha$ [Al] = 1,56 keV). Como consequência, somente concentrações acima de 3% de Al podem ser alcançadas se a matriz for sílica. No primeiro método (item IV - 3.1.3.1), não foi possível verificar nem mesmo a presença de alumínio. No segundo método (item IV - 3.1.3.2), observou-se um grande espalhamento da radiação incidente devido ao meio ser aquoso e verificou-se a presença de bordas de absorção $K\alpha$ e $K\beta$ do átomo de cloro (devido ao uso do HCl) e $K\alpha$ e $K\beta$ do ródio, devido à fonte de radiação (Figura 19). No terceiro método (item IV 3.1.3.3), não observou-se o espalhamento da radiação, mas somente observou-se as bordas $K\alpha$ e $K\beta$ do ródio (Figura 20). Somente foi possível observar qualitativamente o Al com os dois últimos métodos tentados para a preparação de padrões de alumínio (mesmo a quantificação e a montagem de uma curva de calibração com os padrões não foi possível). No 4º método (item IV - 3.1.3.4 – Figura 21 a e b) para a montagem de padrões, o melhor aglutinante foi amido de milho com 10% m/m, pois a pastilha fica menos quebradiça e o pico do Al fica mais visível. Também, o pastilhamento faz com que a superfície da amostra fique mais regular (homogênea), e por esta razão é possível aumentar a intensidade da linha de fluorescência deste elemento (Figura 22).^[37]

Como já foi dito antes (item IV - 3.1.3.4), foi realizada a FRX destes dois aglutinantes puros, cujos resultados podem ser vistos na Tabela 9.

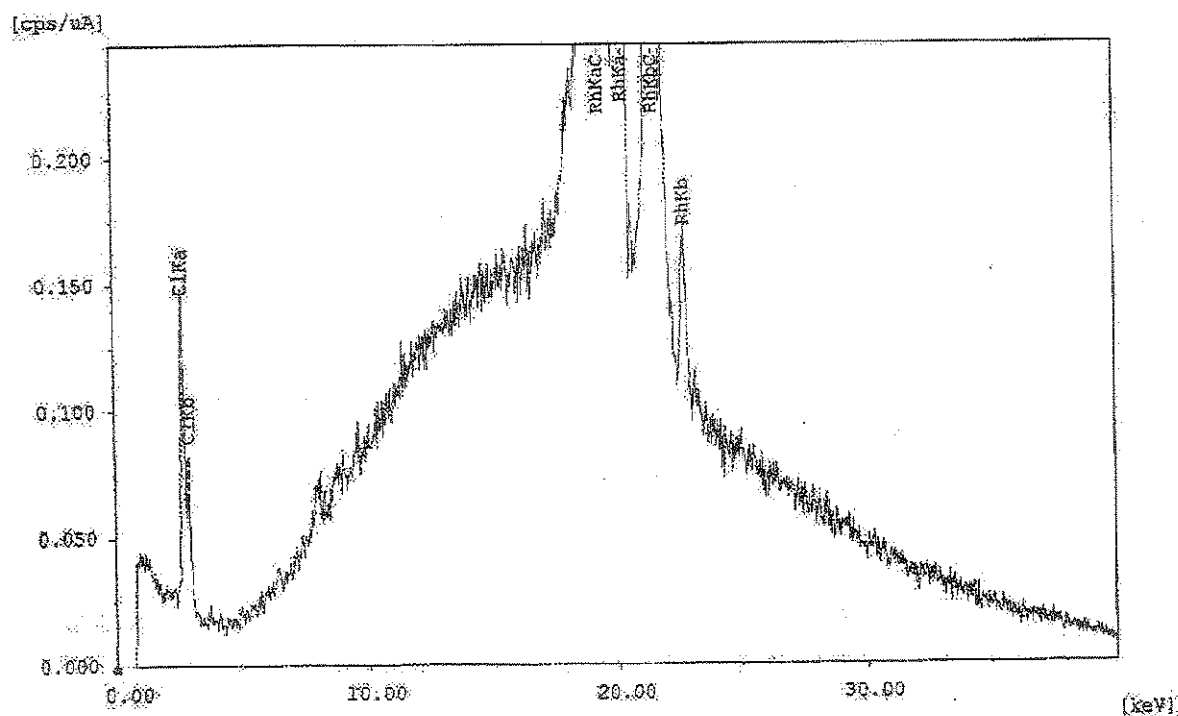


Figura 19: Espectro de FRX para o 2º método de confecção de padrões de alumínio (tempo de irradiação = 200s).

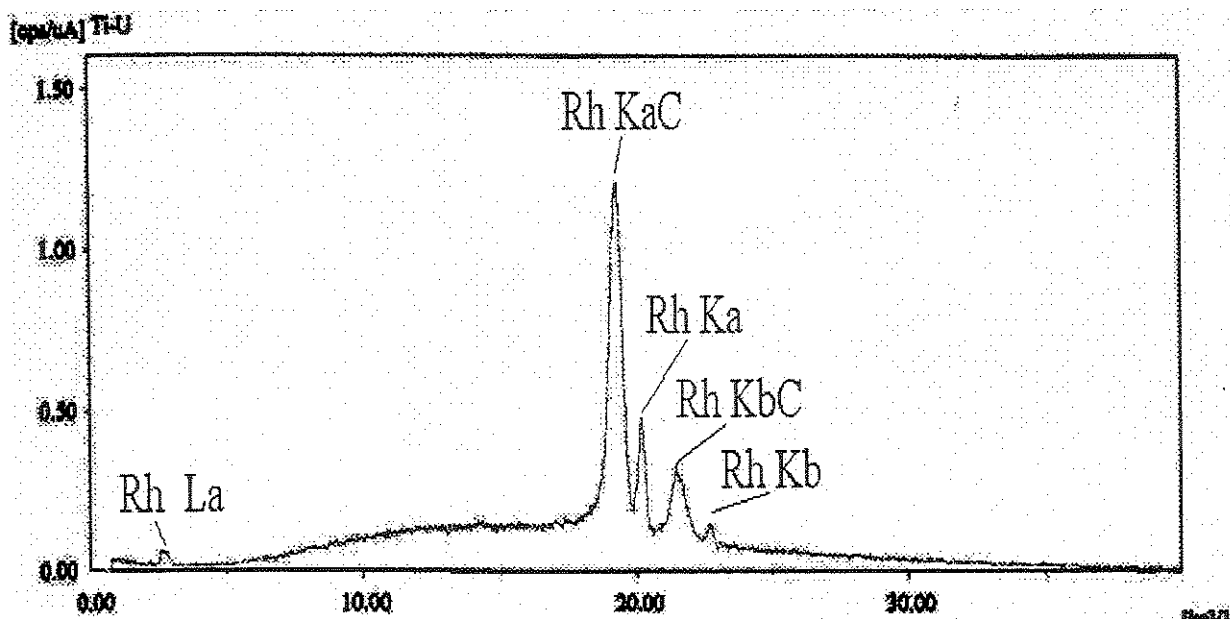


Figura 20: Espectro de FRX para o 3º método de confecção de padrões de alumínio (tempo de irradiação = 200s).

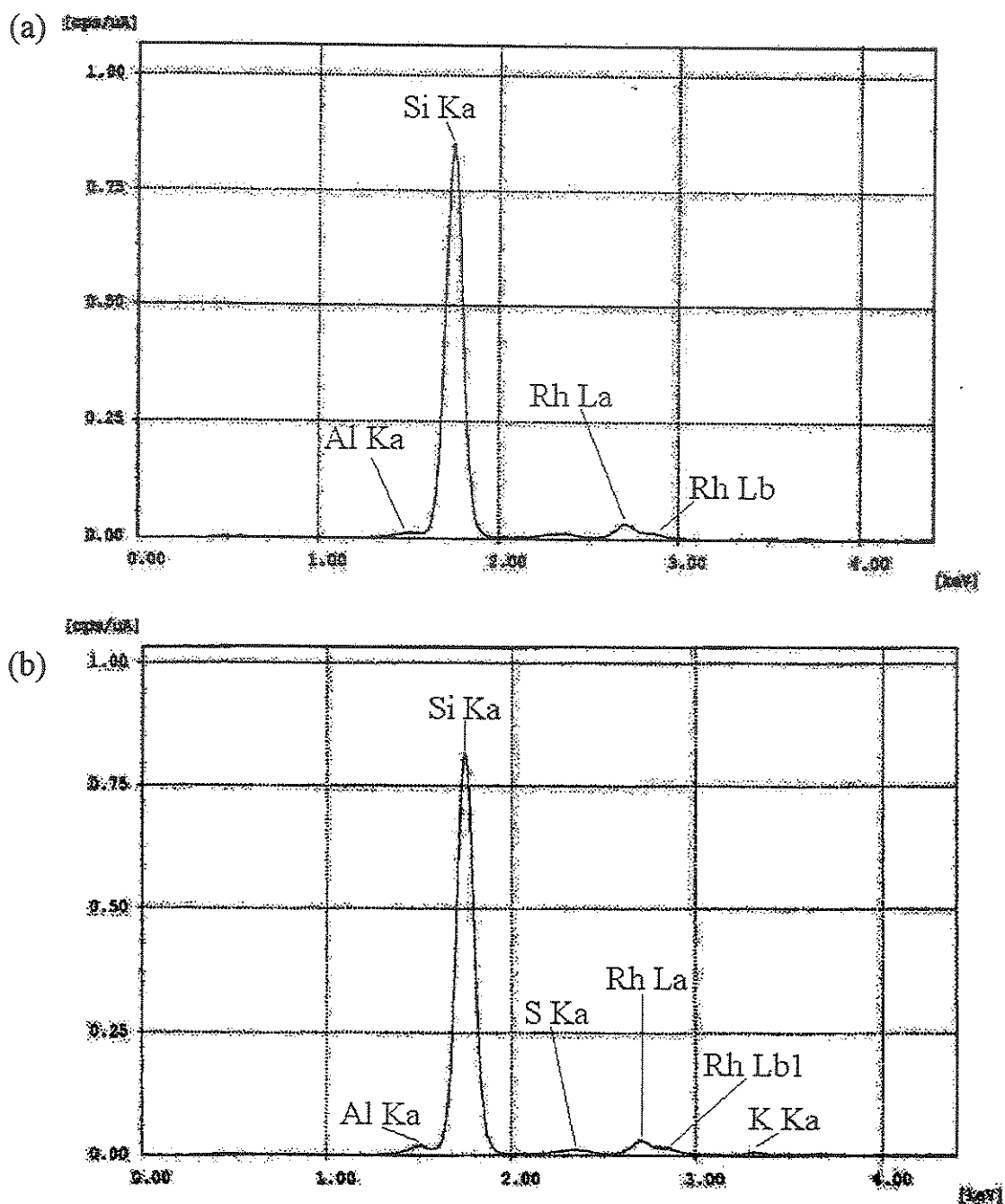


Figura 21: Espectro de FRX para o 4º método de confecção de padrões de alumínio utilizando-se (a) ácido bórico e (b) amido de milho (tempo de irradiação = 200s).

Tabela 9: Elementos determinados por FRX em ácido bórico e em amido de milho.

Aglutinante	Elementos encontrados
Ácido bórico	V, S, Ru, Ca e Sc
Amido de milho	S, P, Na e Ca

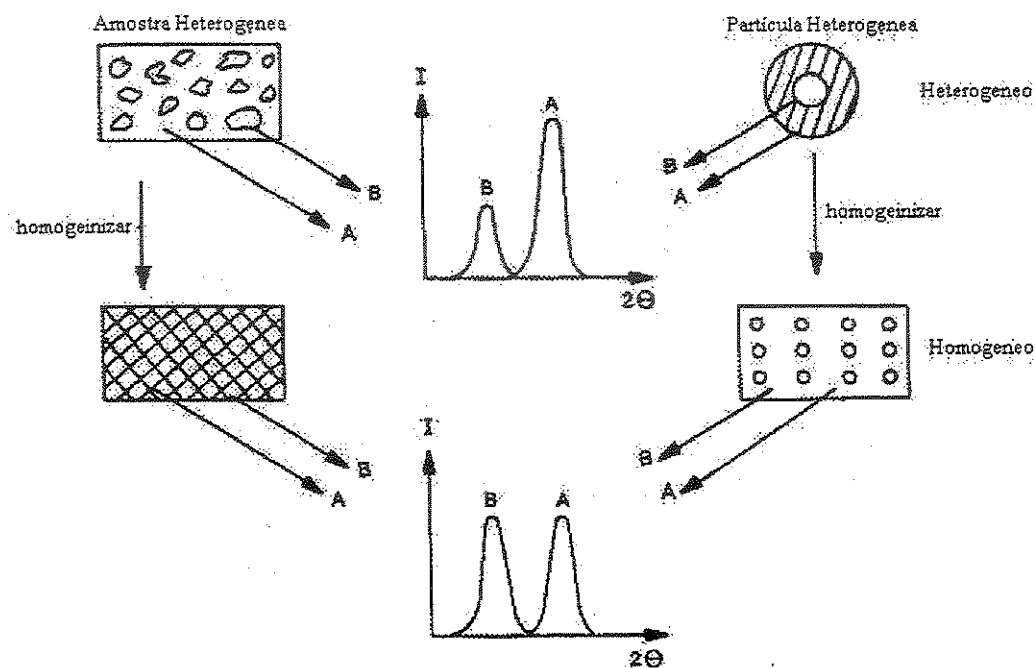


Figura 22: Efeito da heterogeneidade da amostra e heterogeneidade da partícula sobre a intensidade relativa de raio X.^[35]

No último método, foram utilizados dois tempos de irradiação, 200 e 500s, sendo que, com o primeiro, só não foi possível observar a amostra com 2% de Al. Quando o tempo de irradiação foi aumentado, foi possível observar este metal em todas as amostras analisadas. A Figura 23 (“a” e “b”) mostra os espectros de FRX para a amostra de 1% m/m de Al para os dois tempos de contagem.

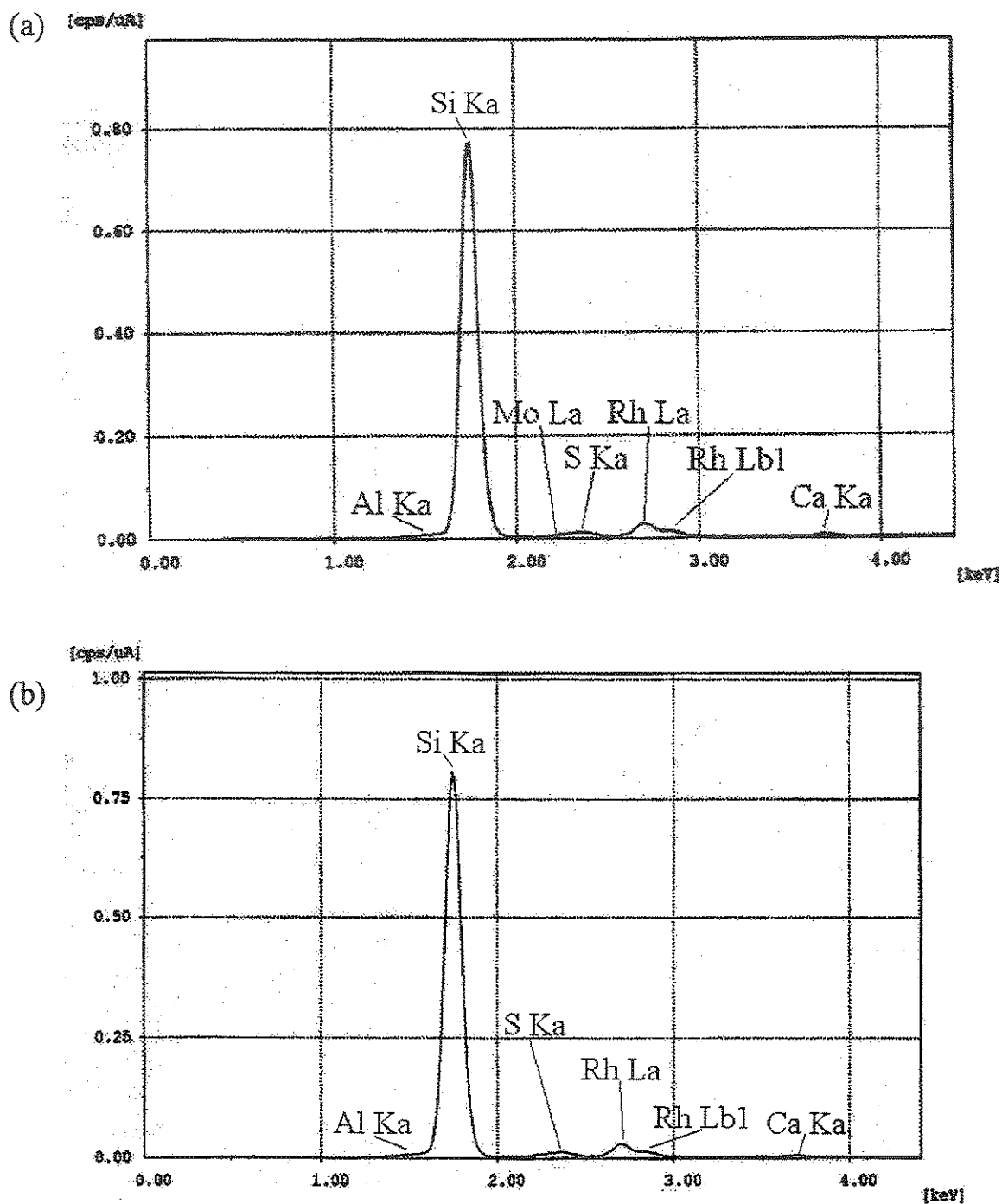


Figura 23: Espectro de FRX para o 5º método tentado com tempo de irradiação de (a) 200s e (b) 500s.

Como o método usando FRX tornou-se muito impreciso com esta matriz, o alumínio foi quantificado (em %) através do método de

Espectrometria de Absorção Atômica (EAA), o qual foi anteriormente usado por Chiaradia ^[11] (Tabela 10). Estas determinações foram feitas pelo professor J. S. Barone.

Tabela 10: Concentração de alumínio sobre as sílicas modificadas, determinadas por EAA.

Aluminização	Sílicas	%Al
1	Polygosil	1,47
2	Kromasil	1,19

Através da Tabela 10, observa-se a baixa concentração de Al nas duas amostras de sílica aluminizadas. Conseqüentemente, os resultados das concentrações de Al (em $\mu\text{mol/g}$ de sílica e $\mu\text{mol/m}^2$) foram baixos e a relação Si-OH/Al foi alta (Tabela 11), indicando que poucos grupos SiOH da SiO_2 reagiram com o $\text{Al}(\text{}^i\text{PrO})_3$.

Tabela 11: Concentrações de alumínio em $\mu\text{mol/g}$ de sílica e $\mu\text{mol/m}^2$, e relações Si-OH/Al.

Aluminização	Sílica utilizada	$\mu\text{mol Al/g SiO}_2$	$\mu\text{mol Al/ m}^2$	Relação Si-OH/Al
1	Polygosil	139,38	0,46	4,13
2	Kromasil	114,33	0,37	5,21

V- 1.1.2) Absorção de Raios X

Como já foi mencionado anteriormente no item IV - 5.1.2, foi utilizada a linha XAS do LNLS para as sílicas titanizadas e zirconizadas e a linha SXS para a aluminizada.. Todos os espectros foram obtidos em triplicatas.

V - 1.1.2.1) XANES e EXAFS

Para tratar os dados da análise por XANES, foi utilizado inicialmente o programa Origin 5.0, a fim de importar (por ASCII) os resultados obtidos no LNLS e, depois, o programa WinXAS 2.3, para os cálculos. A análise da região XANES dos espectros de XAS foi feita através da comparação entre os espectros dos padrões e das sílicas metalizadas. Já no caso da região EXAFS, as análises foram realizadas através do programa WinXAS 2.3.

V - 1.1.2.1.1) Zircônio

O espectro de XAS para o padrão de ZrO_2 puro, obtida com o programa Origin 5.0, é mostrado na Figura 24.

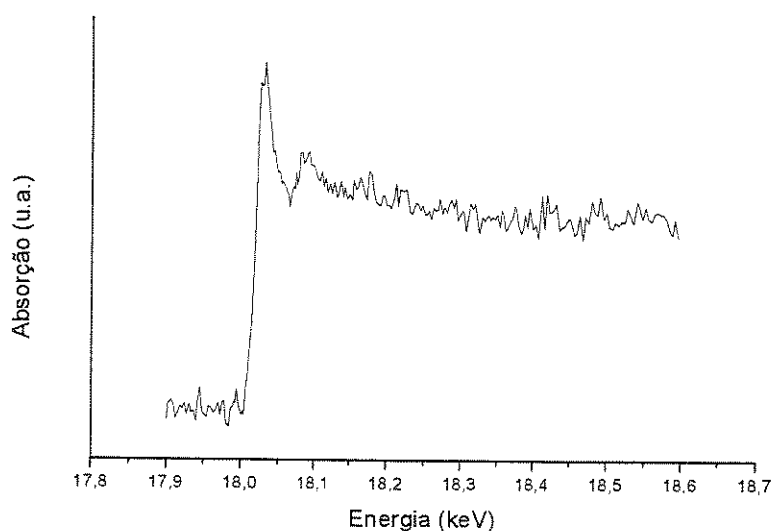


Figura 24: Espectro de XAS para o padrão de óxido de zircônio puro

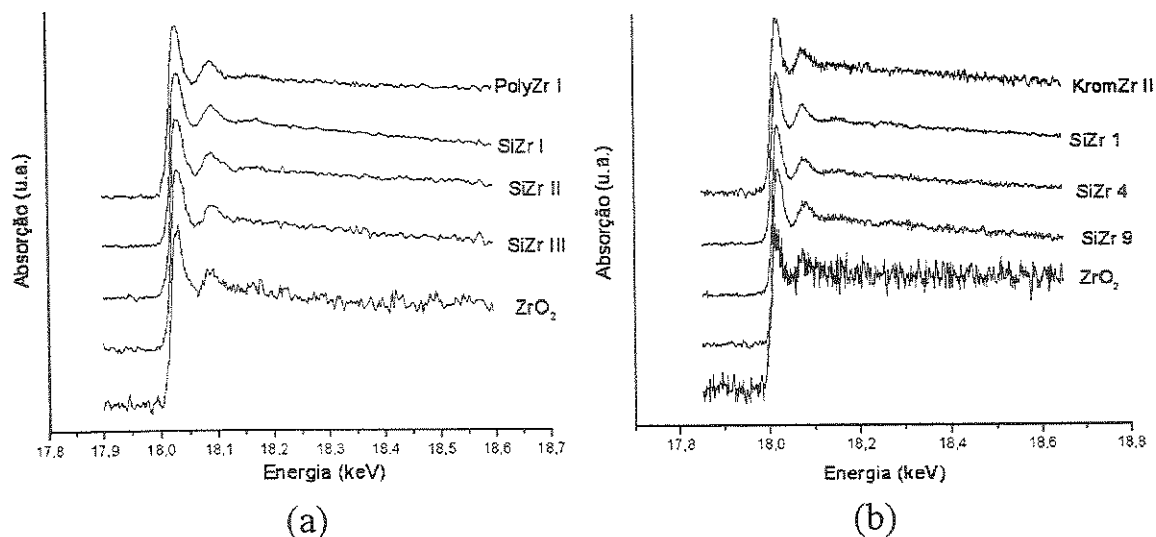


Figura 25: (a) e (b) Espectros de XAS das amostras de sílicas zirconizadas puras, analisadas no LNLS.

Comparando-se a região XANES do padrão e das amostras analisadas, observou-se a presença do Zr sobre a sílica (Figura 25). No caso da região EXAFS, esta foi importante a fim de se obter a distância Zr-O (em “metro”) da camada do ZrO₂, calcular o número de coordenação médio (NC) do átomo metálico e, conseqüentemente, propor uma geometria para o mesmo e verificar se há ou não a presença de Zr ligado à sílica. Na Tabela 12, pode ser visto através dos dados obtidos da região EXAFS, que a distância Zr-O está numa faixa compreendida entre $2,12 \cdot 10^{-10}$ m a $2,36 \cdot 10^{-10}$ m. A amostra SiZr I teve a sua superfície pouco modificada pelo reagente metalizador Zr(BuO)₄, o que justifica o NC obtido (NC = 6,41) existindo maior quantidade deste óxido apenas depositado que ligado na superfície da sílica, pois, através de dados da literatura, sabe-se que o ZrO₂ tem NC = 7^[38]. As amostras que têm NC muito próximo de 6 (SiZr II e KromZr II, de NC 6,00 e 6,01 respectivamente) tiveram uma maior modificação provocada pelo Zr(BuO)₄ sobre a sílica. Por isso, há um número maior de moléculas de óxido metálico

ligado sobre a superfície e para estas amostras pode se sugerir, portanto, a geometria octaédrica para o ZrO_2 . As amostras com NC inferior a 6 também sofreram modificações provocadas pelo $\text{Zr}(\text{BuO})_4$ mas, nestes casos, pode-se sugerir que há uma mistura de estruturas com NC=6 (octaédrica) e NC=4 (tetraédrica) para o óxido metálico e quanto mais próximo de 4 for o valor de NC, maior é a quantidade de ZrO_2 com esta última estrutura .

Tabela 12: Amostras analisadas e seus respectivos valores de número de coordenação (NC) e distância Zr-O.

Amostra	NC	Distância Zr-O (10^{-10} m)
SiZr I ^[10]	$6,41 \pm 0,45$	$2,22 \pm 0,01$
SiZr II ^[10]	$6,00 \pm 0,75$	$2,26 \pm 0,05$
SiZr III ^[10]	$5,86 \pm 0,55$	$2,25 \pm 0,04$
PolyZr I	$5,85 \pm 0,28$	$2,25 \pm 0,06$
SiPZr ₃ ^a	$5,69 \pm 0,31$	$2,26 \pm 0,04$
KromZr II	$6,01 \pm 0,91$	$2,12 \pm 0,06$
SiZr 1 ^[25]	$5,59 \pm 0,70$	$2,36 \pm 0,00$
SiZr 4 ^[25]	$5,77 \pm 0,11$	$2,27 \pm 0,03$
SiZr 9 ^[25]	$5,56 \pm 0,20$	$2,31 \pm 0,09$

^a Lote PolyZr I após seu uso como FE em CLAE de Fase Reversa

Quando se comparou as duas amostras provenientes de um mesmo lote, uma após a metalização e outra após o uso em CLAE com FE reversa (CLAE-FR), PolyZr I e SiPZr₃ respectivamente, não foi vista uma modificação significativa de NC e comprimento da ligação Zr-O entre elas, sugerindo que quase não há modificações na superfície da sílica zirconizada antes e após o

seu uso em cromatografia. A Figura 26 mostra que praticamente não há diferenças entre os espectros destas duas amostras (SiZrP_3 e PolyZr I).

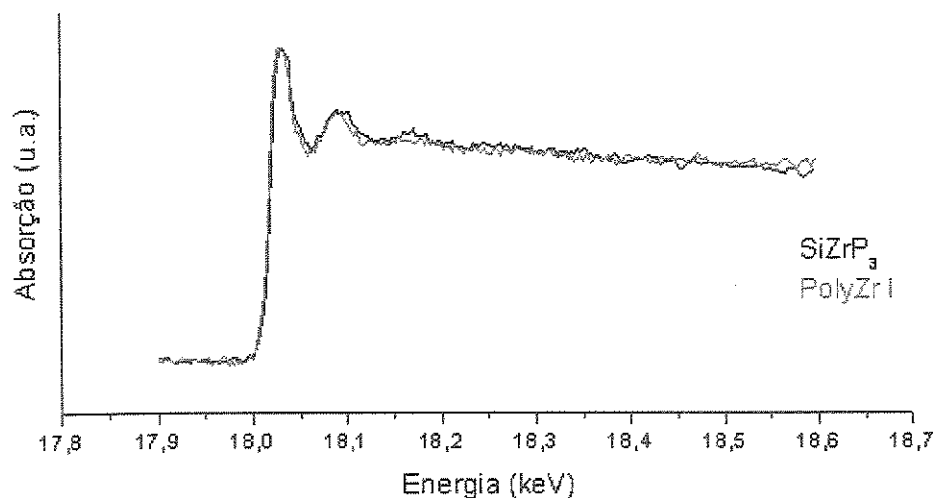


Figura 26: Comparação entre as duas amostras do mesmo lote de SiO_2 zirconizada, um após a metalização e outra após CLAE-FR.

O NC médio das amostras zirconizadas foi de 5,86 (com desvio “s” de 0,26), indicando que a estrutura do ZrO_2 ligado sobre a SiO_2 é predominantemente octaédrica.

V- 1.1.2.1.2) Titânio

Para os padrões de rutilo puro e anatásio puro, foram também obtidos os espectros de XAS (triplicatas). A Figura 27 mostra as médias destes espectros, nos quais é possível observar as diferenças destas duas formas de TiO_2 , através da região XANES.

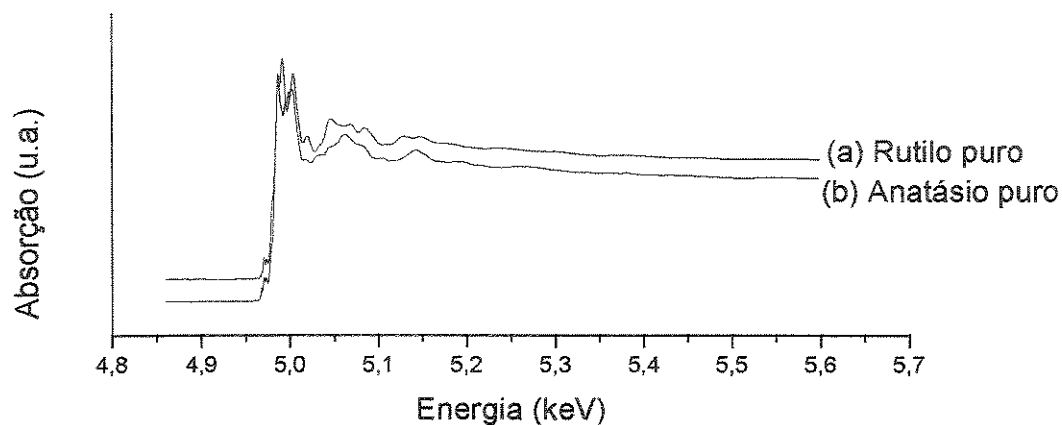


Figura 27: Espectro de XAS do padrão de (a) rutilo e (b) anatásio pura.

Através da comparação das amostras de sílica titanizada e dos padrões, observa-se através de XANES que a camada de óxido metálico sobre a sílica aparentemente está na forma de anatásio (Figuras 28 a,b,c e d), o que já era esperado, pois esta é a forma mais estável do TiO_2 em temperatura ambiente [39]. Também se verifica que, quanto maior a concentração de titânio, maior é o sinal nesta região.

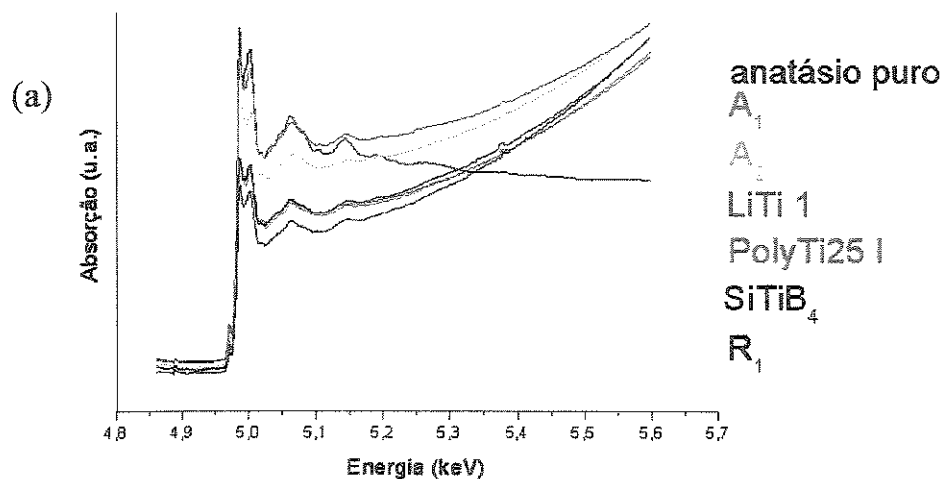


Figura 28 a: Espectros de XAS das amostras de sílica titanizadas analisadas no LNLS.

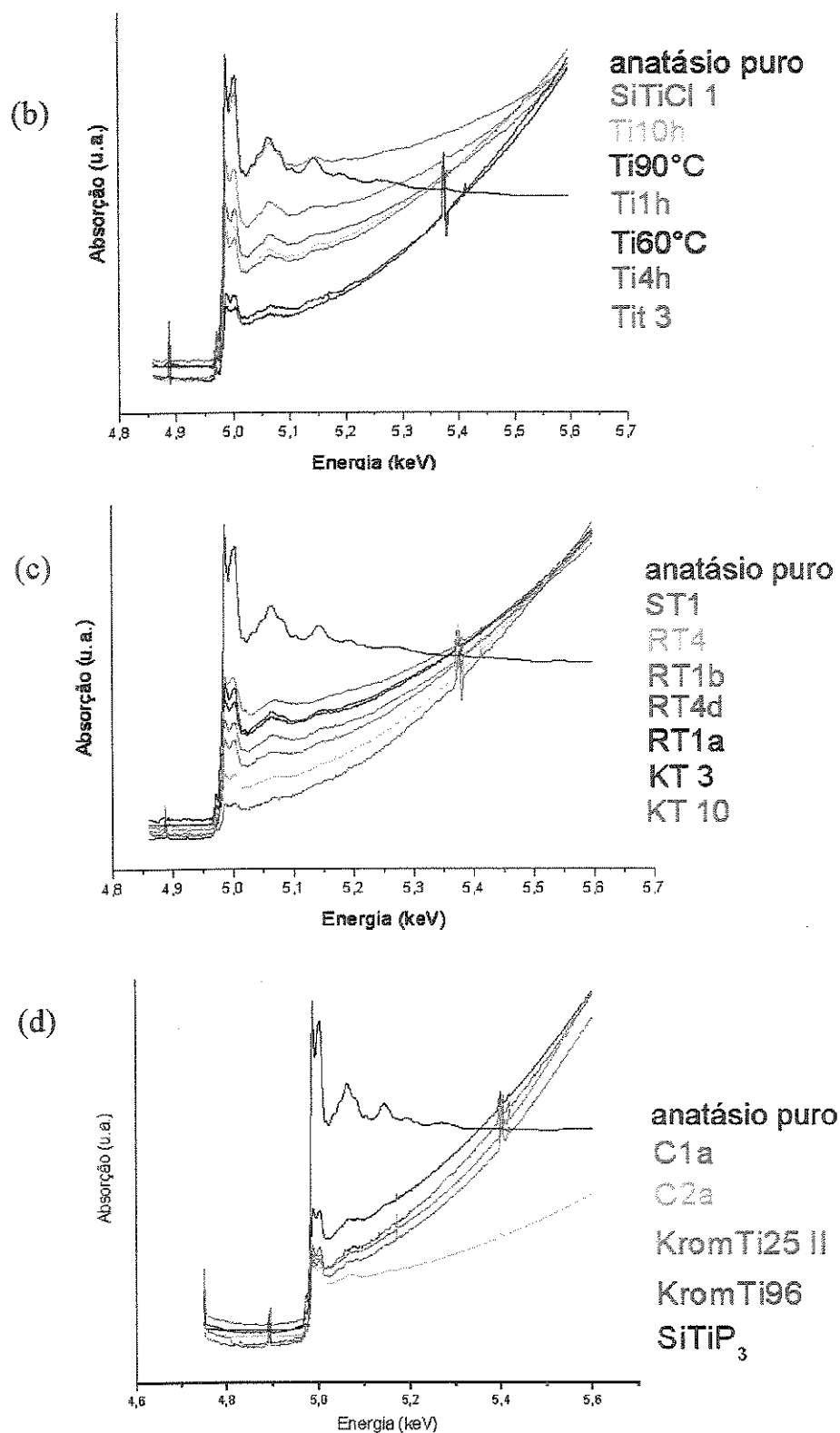


Figura 28: (b), (c) e (d) Espectros de XAS das amostras de sílica titanizadas analisadas no LNLS.

Para as análises na região EXAFS, verificou-se a presença das estruturas tetraédrica (NC=4) e octaédrica (NC=6) e que a faixa do comprimento da ligação Ti-O vai de $1,91 \cdot 10^{-10}$ a $1,98 \cdot 10^{-10}$ m (Tabela 13). Se a estrutura for tetraédrica, pode-se supor que há ligação entre o metal e a sílica e que a estrutura provável para o metal é aquela mostrada na Figura 2 (item I - 4.1). Quando há estrutura octaédrica, pode-se dizer que o TiO_2 não está efetivamente ligado na sílica, mas depositado sobre ela. Já outras amostras forneceram NC próximo a 5, o que significa que há uma mistura de óxido ligado a sílica e óxido simplesmente depositado sobre a mesma. As amostras RT4 e RT4d apresentaram espectros com baixo sinal da borda de absorção do Ti na região XANES (Figura 29), provavelmente devido à baixa concentração de Ti, não possibilitando a determinação de seus NC e comprimento de ligação.

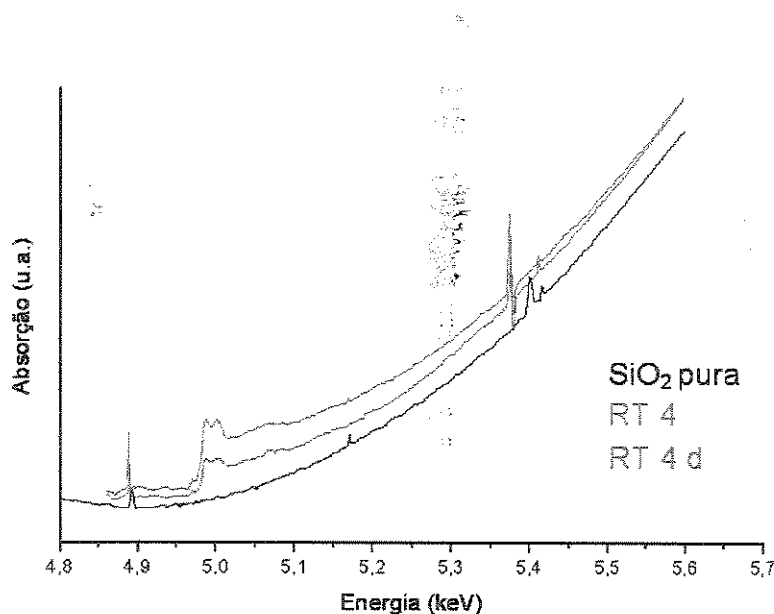


Figura 29: Comparação das duas amostras com menores % Ti com a amostra de sílica pura.

Tabela 13: Resultados obtidos através de EXAFS das amostras de sílica titanizada.

Amostra	%Ti	NC	Distância Ti-O ($\cdot 10^{-10}$ m)
Ti90°C ^[23]	1,84	5,74 \pm 0,30	1,98 \pm 0,02
RT4 ^[24]	1,84	-	-
RT4d ^[24]	1,93	-	-
Ti60°C ^[23]	2,64	4,62 \pm 1,03	1,96 \pm 0,01
KT10 ^[24]	2,90	3,65 \pm 0,33	1,96 \pm 0,02
Ti1h ^[24]	2,92	5,00 \pm 0,21	1,95 \pm 0,02
RT1b ^[24]	3,07	4,08 \pm 0,18	1,96 \pm 0,01
RT1a ^[24]	3,12	4,52 \pm 0,36	1,95 \pm 0,01
KT3 ^[24]	3,13	6,20 \pm 0,56	1,95 \pm 0,01
Ti4h ^[23]	3,24	4,72 \pm 0,14	1,95 \pm 0,01
R ₁ ^[26]	3,37	4,92 \pm 0,80	1,96 \pm 0,01
Ti10h ^[23]	3,40	4,89 \pm 0,18	1,95 \pm 0,03
SiTiB ₄ ^[9]	4,00	5,49 \pm 0,08	1,95 \pm 0,01
KromTi 96	3,58	5,43 \pm 0,48	1,91 \pm 0,02
A ₁ ^[26]	4,89	4,14 \pm 0,28	1,96 \pm 0,01
KromTi 25 II	4,01	5,39 \pm 0,13	1,92 \pm 0,02
ST1 ^[24]	5,00	6,18 \pm 0,05	1,94 \pm 0,02
SiTiCl 1	5,10	4,94 \pm 0,34	1,96 \pm 0,01
A ₂ ^[26]	5,49	3,80 \pm 0,19	1,96 \pm 0,01
PolyTi 25 I	6,25	4,47 \pm 0,78	1,96 \pm 0,01
SiTiP ₃ ^a	6,25	5,29 \pm 0,16	1,94 \pm 0,01
C2a ^[27]	6,41	5,21 \pm 0,13	1,93 \pm 0,01

Continuação da Tabela 13

Amostra	%Ti	NC	Distância Ti-O ($\cdot 10^{-10}$ m)
C1a ^[27]	8,35	$4,98 \pm 0,06$	$1,94 \pm 0,01$
LiTi1 ^[28]	8,85	$5,50 \pm 0,46$	$1,95 \pm 0,01$
Tit3 ^[28]	8,90	$4,72 \pm 0,71$	$1,95 \pm 0,01$

^a Lote PolyTi 25 I após seu uso como FE em CLAE de Fase Reversa

Quando comparam-se duas amostras provenientes do mesmo lote, uma após a metalização (PolyTi 25 I) e outra após CLAE-FR (SiTiP_3), verifica-se um aumento de 15,6% em seu NC, indicando uma possível modificação na estrutura da camada de TiO_2 , tendo um aumento no número de moléculas deste óxido com estrutura octaédrica. Praticamente, não há mudança significativa entre os espectros de XAS destas amostras (Figura 30).

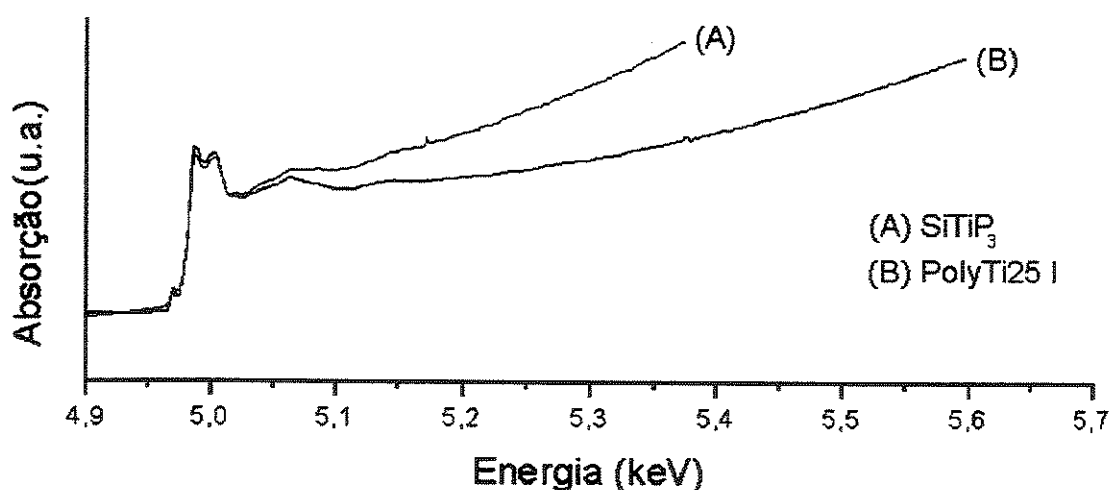


Figura 30: Comparação entre duas amostras do mesmo lote, uma após a metalização e outra após CLAE-FR.

O NC médio para as amostras titanizadas é de 4,95 (com desvio de 0,67) indicando que há uma mistura das estruturas tetra e octaédricas entre as moléculas de TiO_2 .

V- 1.1.2.1.3) Alumínio

A análise dos espectros por XANES também foi feita com o programa Origin 5.0, de modo similar aos outros dois metais. Um inconveniente no caso do alumínio é que a linha não detectou o óxido de alumínio puro e por isso os espectros foram obtidos usando-se a borda de absorção do silício. Não foi possível a análise do alumínio por SXS, devidos aos fatos da concentração média de Al ser muito baixa ($\sim 3,0\%$) nas amostras, de ter baixo coeficiente de absorção para os raios X e também pelo fato da sua borda de absorção $K\alpha$ ser muito próxima à do silício ($K\alpha$ (Si) = 1,84 keV e $K\alpha$ (Al) = 1,56 keV).

V - 1.1.3) Difração de Raios X

V - 1.1.3.1) Zircônio

Através do difratograma (Figura 31), verifica-se que o óxido de zircônio é um composto cristalino (espectro com picos fino e bem definidos). Já, para a sílica metalizada com zircônio, verifica-se uma estrutura amorfa, o que pode ser visto pelas Figuras 32 a,b,c e d.

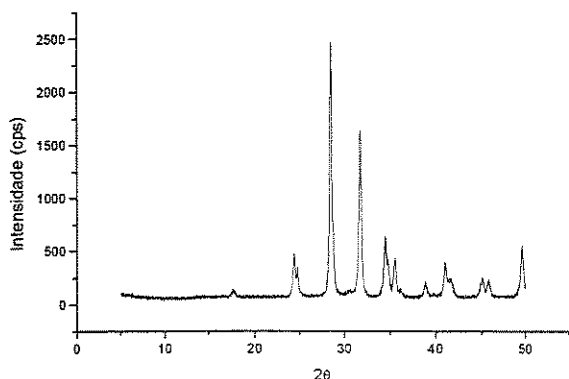


Figura 31: Difratograma de raios X para o ZrO_2 puro.

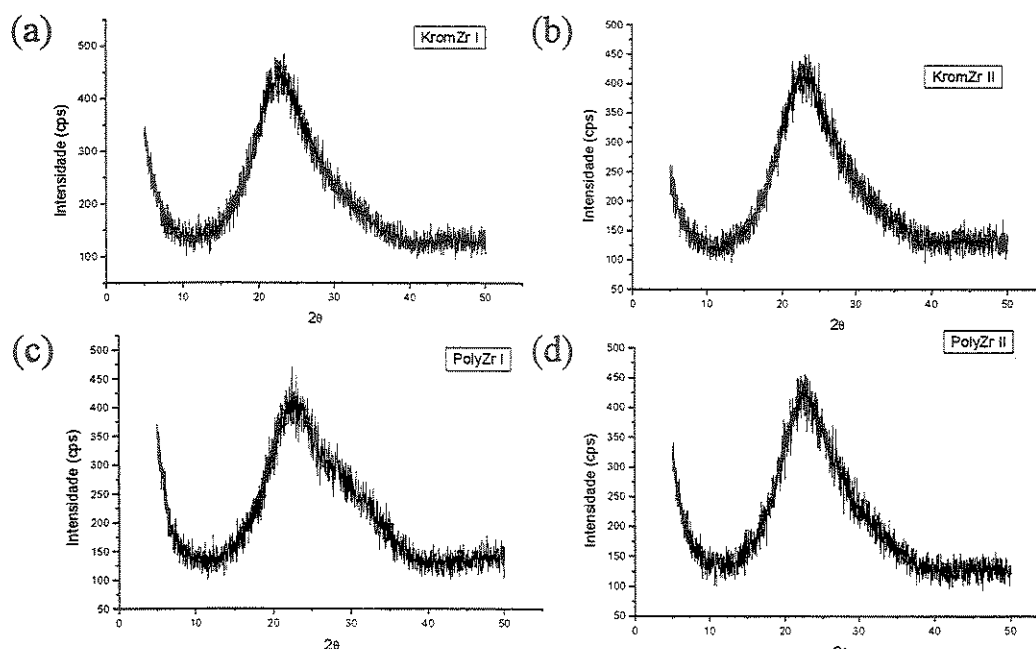


Figura 32: Difratomogramas de raios X para as sílicas (a) e (b) Kromasil, (c) e (d) Polygosil zirconizadas.

A figura 32c possui um “ombro” na região entre 25 e 35 graus, o que pode indicar uma diferença entre a estrutura da sílica Polygosil (partículas irregulares) e Kromasil (partículas regulares, esféricas).

V- 1.1.3.2) Titânio

O difratograma da figura 33c possui um “ombro” na região de 24 a 26 graus, o que indica uma diferença de estrutura entre as partículas de sílicas Polygosil (irregular) e Kromasil (regulares).

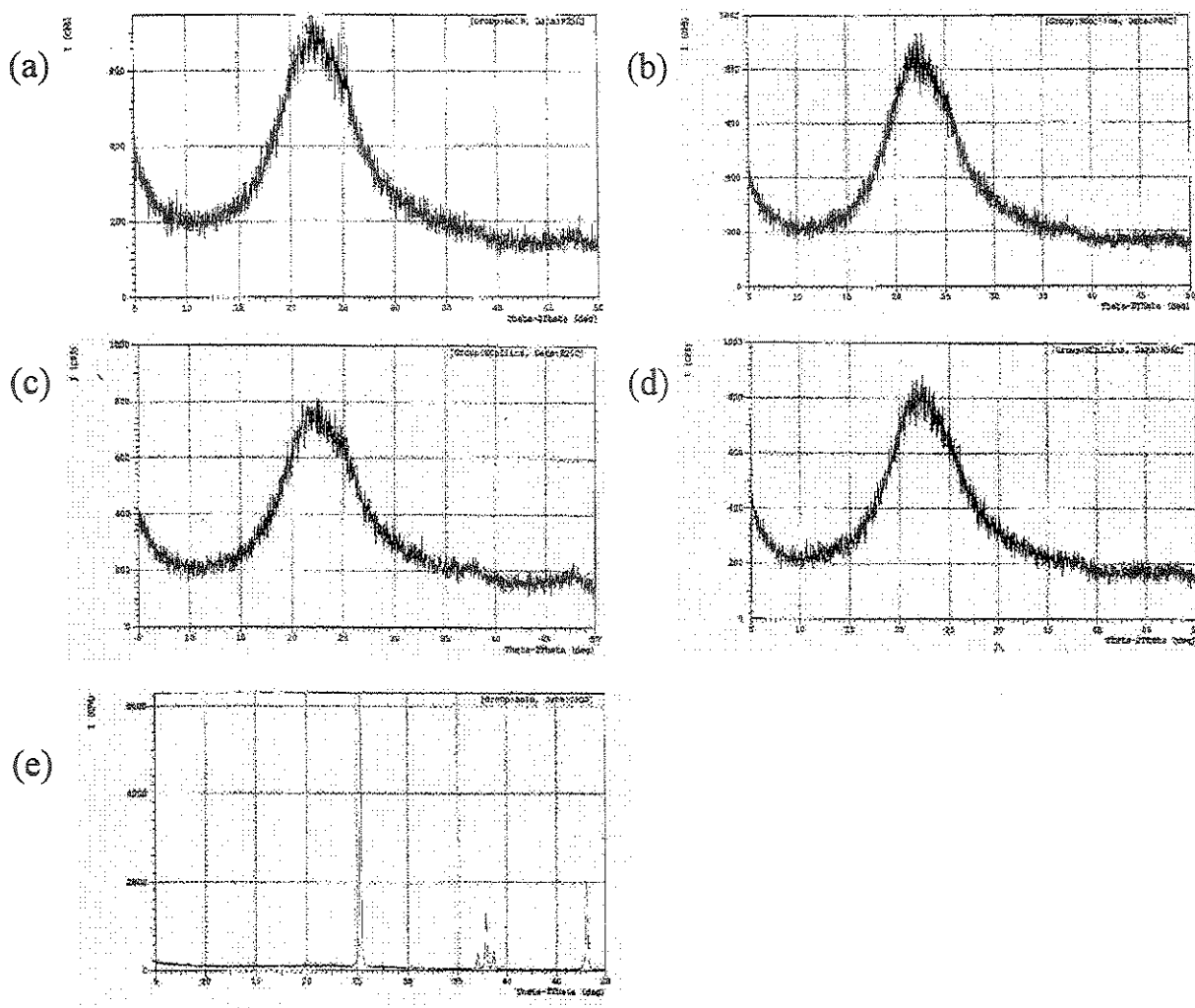


Figura 33: Difractogramas de raios X para sílica Polygosil titanizada a (a) 25°C e (b) 96 °C e para a Kromasil titanizada a (c) 25°C e (d) 96°C e (e) de TiO₂ anatásia pura.

V - 1.2) Análises na região do Infravermelho

V - 1.2.1) Sílica e sílica metalizada puras

V- 1.2.1.1) *Sílica pura*

Nos espectros na região do IV de sílica pura Polygosil e Kromasil (Figuras 34 a e b, respectivamente), observa-se a presença de H₂O adsorvida (H₂O fisicamente ligada), através da banda de deformação OH em 1640 cm⁻¹ e bandas características de quartzo fundido (em 1100 cm⁻¹, 797 cm⁻¹ e 469 cm⁻¹, para a sílica Polygosil e 1100 cm⁻¹, 801 cm⁻¹ e 468 cm⁻¹, para a sílica Kromasil) [39,40]. A banda em 1100 cm⁻¹ corresponde ao modo óptico transversal (TO, de “Transversal Optic”) do estiramento assimétrico, ν_{as} , da ligação Si-O-Si. A banda em 800 cm⁻¹ está relacionada ao estiramento simétrico, ν_s , da mesma ligação enquanto que aquela em 469 cm⁻¹ está relacionada à vibração de deformação, δ , da ligação Si-O-Si [40,41].

Para a sílica Polygosil pura, verifica-se o pico de estiramento do silanol (SiOH) residual, situado a 978 cm⁻¹, o qual, no espectro de sílica Kromasil pura, aparece com menor intensidade (980 cm⁻¹). A banda em 3440 cm⁻¹ nos dois espectros é atribuída ao grupo OH, que pode ser oriunda tanto da H₂O adsorvida [39] como do grupo silanol [42].

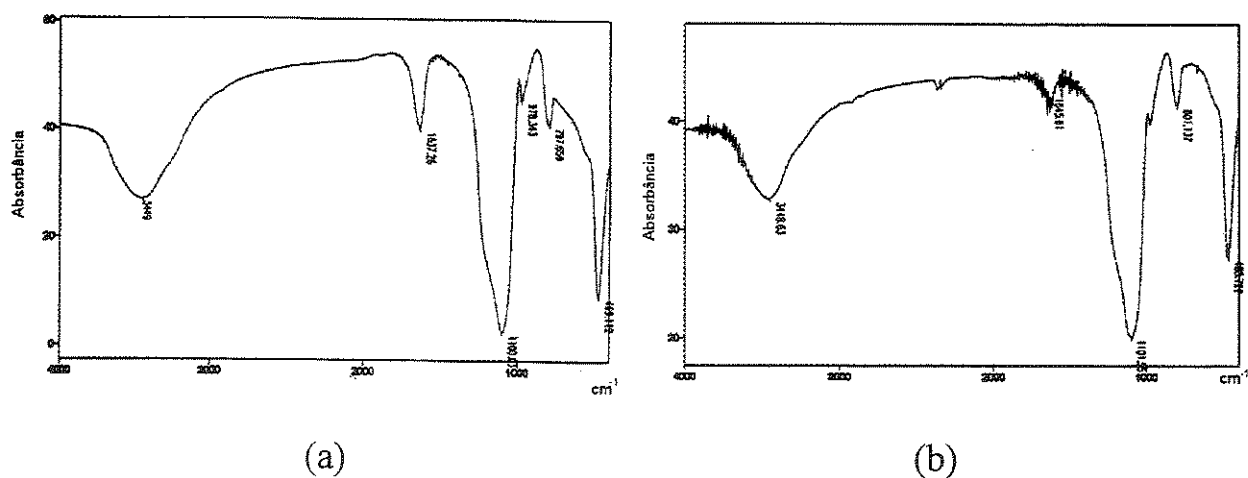


Figura 34: Espectros de IV para as sílicas (a) Polygosil e (b) Kromasil puras.

V - 1.2.1.2) Sílica zirconizada

No caso do espectro da sílica Polygosil zirconizada do lote PolyZr I (Figura 35 a), observa-se que a intensidade do pico do SiOH residual diminui, pois aparece como um ombro da região de $\cong 980\text{ cm}^{-1}$, o que sugere reação entre o SiOH residual da sílica com o agente metalizador $\text{Zr}(\text{BuO})_4$. Já, para o espectro da sílica Kromasil zirconizada (Figura 35b) do lote KromZr I, verifica-se o quase desaparecimento desta banda, também sugerindo que os grupos SiOH reagiram.

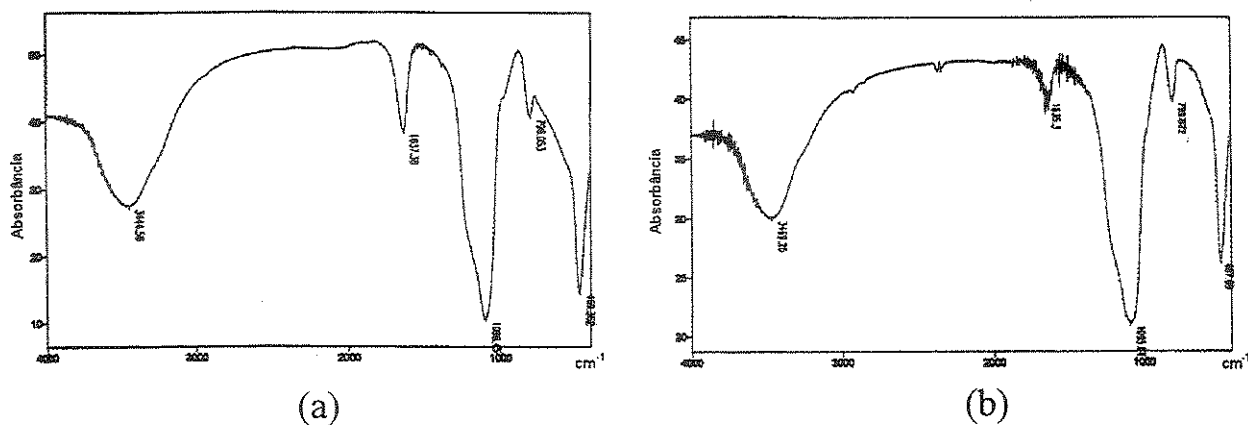


Figura 35: Espectros de IV para as sílicas (a) Polygosil e (b) Kromasil zirconizadas.

Também nos espectros das duas sílicas zirconizadas, verificam-se as mesmas bandas de quartzo fundido e OH observadas anteriormente nos espectros de sílicas Polygosil e Kromasil puras (Tabela 14).

Tabela 14: Bandas de IV das sílicas zirconizadas e suas atribuições. ^[41,42]

Sílica Polygosil	Sílica Kromasil	Atribuição
Banda (cm^{-1})	Banda (cm^{-1})	
3444	3469	v OH que pode ser do SiOH ou da H_2O adsorvida

Continuação da Tabela 14.

Sílica Polygosil	Sílica Kromasil	Atribuição
Banda (cm^{-1})	Banda (cm^{-1})	
1640	1635	δ OH (da H_2O)
1098	1096	ν_{as} Si-O-Si
796	800	ν_{s} Si-O-Si
470	470	δ Si-O-Si

V - 1.2.1.3) Sílica titanizada

No caso da sílica Polygosil titanizada (lote PolyTi 25 I), verifica-se (Figura 36a) a presença de SiOH residuais através do seu pico em 962 cm^{-1} e que sua intensidade diminui quando comparada com a da sílica Polygosil pura, o que pode indicar que os SiOH residuais reagiram com o agente metalizador, $\text{Ti}(\text{BuO})_4$. Ainda, com relação a este espectro, observa-se um pico em 2968 cm^{-1} , o qual é atribuído à ligação C-H que provavelmente pertence ao butóxido do $\text{Ti}(\text{BuO})_4$. Neste caso, a lavagem para a remoção do excesso de $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ da sílica titanizada já hidrolizada não foi eficiente. Para a sílica titanizada Kromasil (Figura 36b), o pico de SiOH residual teve uma intensidade mais baixa que aquela observada para a sílica titanizada Polygosil.

Também em ambas as sílicas titanizadas, encontram-se os mesmos picos encontrados em sílica pura, os quais são listados na Tabela 15.

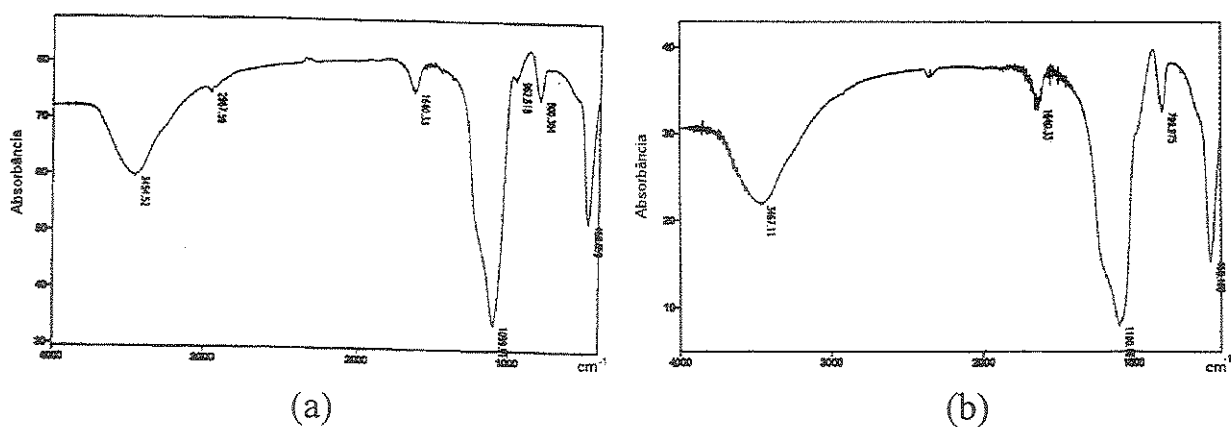


Figura 36: Espectros de IV para as sílicas (a) Polygosil e (b) Kromasil titanizadas.

Tabela 15: Bandas de IV das sílicas titanizadas e suas atribuições. ^[41,42]

Sílica Polygosil	Sílica Kromasil	Atribuição
Banda (cm ⁻¹)	Banda (cm ⁻¹)	
3455	3467	ν OH que pode ser do SiOH ou da H ₂ O adsorvida
2968	-	ν C-H do grupo CH ₃
1640	1640	δ OH (da H ₂ O)
1099	1100	ν_{as} Si-O-Si
962	Ombro em ≈ 980 cm ⁻¹	ν SiOH residual
800	799	ν_s Si-O-Si
469	468	δ Si-O-Si

V - 1.2.1.4) Sílica aluminizada

Na sílica aluminizada Polygosil (Figura 37a), a intensidade do pico do SiOH residual é menor que o da sílica Polygosil pura, mostrando que este

grupo pode ter reagido durante a aluminização. Para a sílica aluminizada Kromasil (Figura 37b), o pico de SiOH residual aparece com intensidade bastante diminuída, quando comparado com a sílica Kromasil pura e ainda é um pouco menor que o da sílica aluminizada Polygosil, aparecendo como um “ombro” e, também, sugerindo, que estes grupos reagiram. Ambas as sílicas aluminizadas também apresentam os mesmos picos encontrados em sílica pura, os quais são listados na Tabela 16.

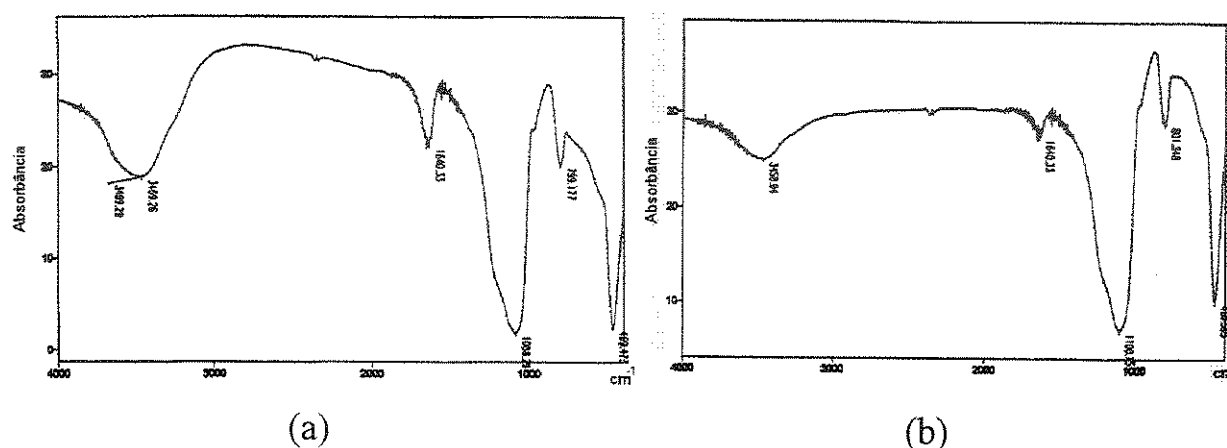


Figura 37: Espectros de IV para as sílicas (a) Polygosil e (b) Kromasil aluminizadas

Tabela 16: Bandas de IV das sílicas aluminizadas e suas atribuições. ^[41,42]

Sílica Polygosil	Sílica Kromasil	Atribuição
Banda (cm ⁻¹)	Banda (cm ⁻¹)	
3489 e 3469	3459	ν OH que pode ser do SiOH ou da H ₂ O adsorvida
1640	1640	δ OH (da H ₂ O)
1088	1100	ν_{as} Si-O-Si

Continuação da Tabela 16.

Sílica Polygosil	Sílica Kromasil	Atribuição
Banda (cm^{-1})	Banda (cm^{-1})	
799	801	ν_s Si-O-Si
469	470	δ Si-O-Si

V - 1.2.2) PMOS e sílicas metalizadas com PMOS, antes e após CLAE

Através do espectro de IV do PMOS puro (Figura 38) montou-se a Tabela 17, na qual mostram-se as principais bandas observadas e as suas atribuições.

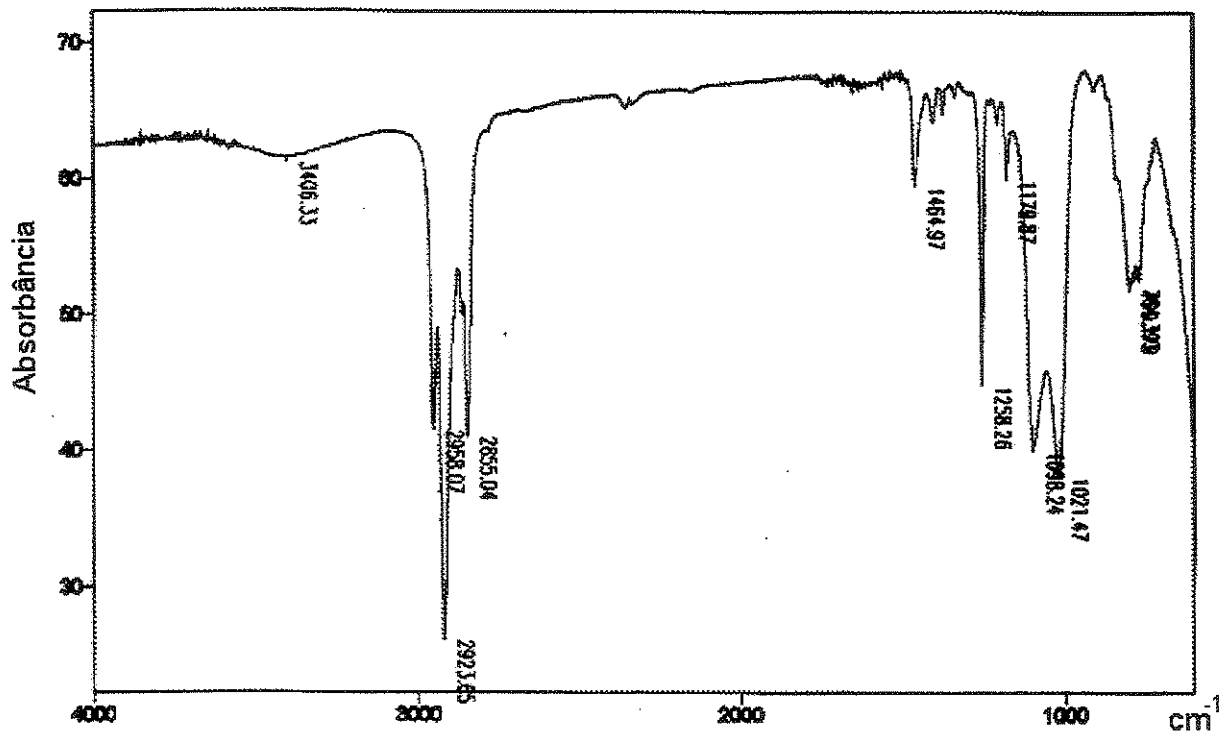


Figura 38: Espectro de IV para o PMOS puro

Tabela 17: Bandas de IV para o PMOS puro. [35]

Banda (cm^{-1})	Atribuição
3406	OH proveniente da H_2O
2958	ν_{as} da ligação C-H do grupo CH_3
2924	ν_{as} da ligação C-H do grupo CH_2
2855	ν_{s} da ligação C-H do grupo CH_2
1465	δ_{s} do grupo CH_2
1258	δ_{as} do grupo Si- CH_3 ou δ_{s} do grupo CH_3
1098	ν Si-O-R (R = cadeia de carbonos alifática)
1021	ν Si-O-R (R = cadeia de carbonos alifática)
794 e 750	δ_{as} do grupo CH_2

V - 1.2.2.1) Sílica zirconizada

Para a sílica zirconizada Polygosil com PMOS, foram obtidos dois espectros IV, um após a imobilização do polímero (Figura 39a) e outro após o enchimento da coluna com a mesma sílica (Figura 39b). As atribuições das respectivas bandas são mostradas na Tabela 18.

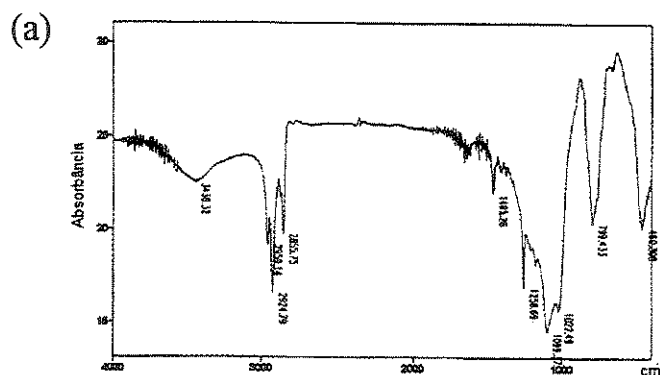


Figura 39a: Espectros IV para a sílica Polygosil zirconizada após imobilização de PMOS

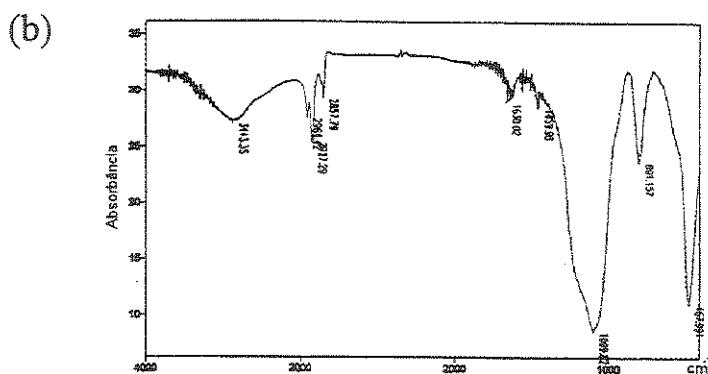


Figura 39b: Espectros IV para a sílica Polygosil zirconizada após o enchimento de coluna, com PMOS imobilizado.

Comparando-se os espectros IV das Figuras 39a com os de sílica Polygosil pura e PMOS puro, verifica-se que a região entre 1100 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} está mais parecida com a do PMOS puro^[35]. Já, no caso da Figura 39b, verifica-se que a mesma região está mais similar à do espectro de sílica Polygosil pura^[41,42]. Agora, comparando-se as Figuras 39a e b, observa-se a diminuição da intensidade dos picos relacionados a ligação C-H (grupos CH_2 e CH_3) após o enchimento da coluna, o que indica a retirada do excesso de polímero que estava no suporte.

Tabela 18: Bandas de IV^[35,42] para a sílica Polygosil zirconizada com PMOS (coluna “A”) após imobilização do polímero e (coluna “B”) logo após o enchimento de coluna.

Sílica Polygosil zirconizada com PMOS		Atribuição
Coluna “A”	Coluna “B”	
Banda (cm^{-1})	Banda (cm^{-1})	
3438	3443	

ν OH que pode ser do SiOH ou da H_2O

Continuação da Tabela 18.

Sílica Polygosil zirconizada com PMOS		Atribuição
Coluna "A"	Coluna "B"	
Banda (cm^{-1})	Banda (cm^{-1})	
2959	2964	ν_{as} da ligação C-H do grupo CH_3
2925	2927	ν_{s} da ligação C-H do grupo CH_2
2856	2858	ν_{as} da ligação C-H do grupo CH_2
1635	1630	δ OH (da H_2O)
1465	1460	δ_{s} do grupo CH_2
1259	-	δ_{as} do grupo Si- CH_3 ou δ_{s} do grupo CH_3
1022 e 1100	1100	ν Si-O-Si ou ν Si-O-R (R = cadeia de carbonos alifática)
799	801	ν_{s} Si-O-Si
460	468	δ Si-O-Si

Para a sílica Kromasil zirconizada com PMOS imobilizado, também foi obtido espectro de IV (Figura 40), mas somente após o enchimento da coluna. Observou-se em todos os espectros de sílica zirconizada com PMOS o não aparecimento do pico de SiOH residual (região de $960 - 980 \text{ cm}^{-1}$)^[42], podendo-se supor que o polímero o encobriu.

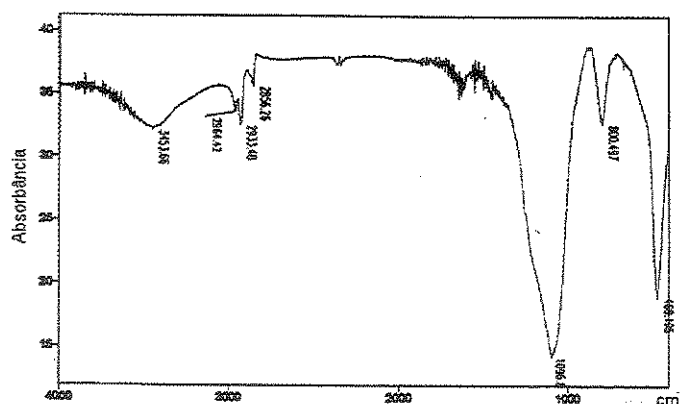


Figura 40: Espectro de IV para a sílica Kromasil zirconizada com PMOS imobilizado, após enchimento da coluna.

V - 1.2.2.2) Sílica titanizada

Os espectros IV das sílicas Kromasil e Polygosil titanizadas logo após a imobilização do polímero são bastante parecidos (Figuras 41a e b respectivamente), verificando-se que possuem todos os picos em comum (Tabela 19).

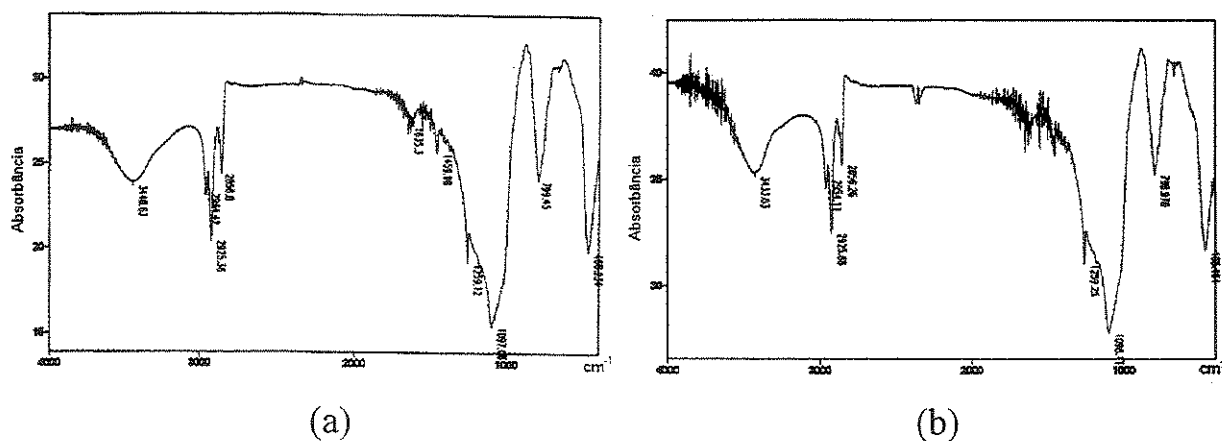


Figura 41: Espectros de IV para a sílica (a) Kromasil e (b) Polygosil titanizada, ambas após a imobilização de PMOS.

Tabela 19: Bandas ^[35,42] de IV para a sílica (a) Kromasil e (b) Polygosil titanizadas, ambas após a imobilização do polímero PMOS.

Sílica titanizada com PMOS		Atribuição
Kromasil	Polygosil	
Banda (cm ⁻¹)	Banda (cm ⁻¹)	
3449	3433	ν OH que pode ser do SiOH ou da H ₂ O
2964	2954	ν_{as} da ligação C-H do grupo CH ₃
2925	2926	ν_s da ligação C-H do grupo CH ₂
2857	2856	ν_{as} da ligação C-H do grupo CH ₂
1635	1635	δ OH (da H ₂ O)
1460	1465	δ_s do grupo CH ₂
1259	1259	δ_{as} do grupo Si-CH ₃ ou δ_s do grupo CH ₃
1097	1098	ν Si-O-Si ou ν Si-O-R (R = cadeia de carbonos alifática)
799	799	ν_s Si-O-Si
468	465	δ Si-O-Si

Foi feito um espectro de sílica Polygosil titanizada com PMOS imobilizado após o uso da mesma fase em CLAE (Figura 42 – Tabela 20), no qual observa-se o desaparecimento dos picos em 1259 cm⁻¹ e \cong 1465 cm⁻¹ (ambos relacionados ao grupo CH₂) e a diminuição da intensidade dos três picos que ficam na região de 2965 a 2850 cm⁻¹ (também relacionados à ligação C-H) ^[35]. Estes fatos sugerem uma perda do polímero após o uso cromatográfico deste suporte. Todas as bandas com suas atribuições são mostradas na Tabela 20.

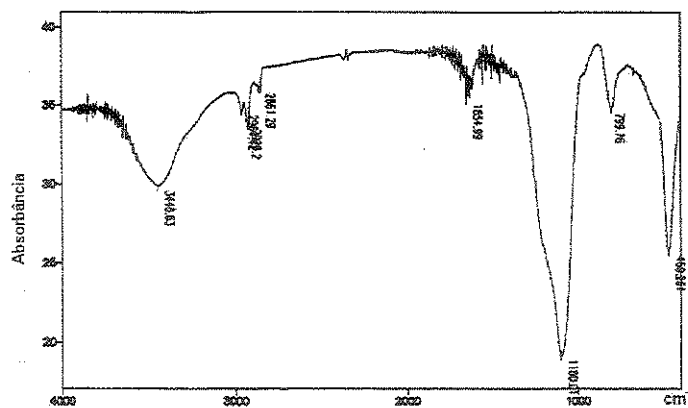


Figura 42: Espectro do IV da sílica Polygosil titanizada com PMOS, após seu uso em CLAE.

Tabela 20: Bandas ^[35,42] de IV para a sílica Polygosil titanizada com PMOS imobilizado após o seu uso em CLAE.

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição
3448	OH proveniente da H ₂ O
2964	ν_{as} da ligação C-H do grupo CH ₃
2928	ν_{as} da ligação C-H do grupo CH ₂
2861	ν_s da ligação C-H do grupo CH ₂
1655	δ OH (da H ₂ O)
1100	ν Si-O-Si ou ν Si-O-R (R = cadeia de carbonos alifática)
800	ν_s Si-O-Si
469	δ Si-O-Si

Também, em nenhum dos espectros da Figura 41 o pico de SiOH residual mas, na Figura 42 observa-se um pequeno ombro na região do SiOH residual .

V - 1.2.2.3) *Sílica aluminizada*

Os espectros de IV das sílicas Polygosil e Kromasil aluminizadas logo após a imobilização do PMOS são bastante similares (Figuras 43 a e b), também possuindo todos os picos em comum. Em ambos, observa-se um pico bastante reduzido, mais como um ombro, em 1260 cm^{-1} , o qual pode ser atribuído ao grupo CH_2 ou ao grupo Si-CH_3 do PMOS ^[35]. Com relação a estes espectros (Figuras 43 a e b), verifica-se que as bandas na região de 2965 a 2850 cm^{-1} estão muito fracas, podendo-se supor que a imobilização do PMOS não foi adequada. As bandas com suas atribuições ^[35,42] são mostradas na Tabela 21.

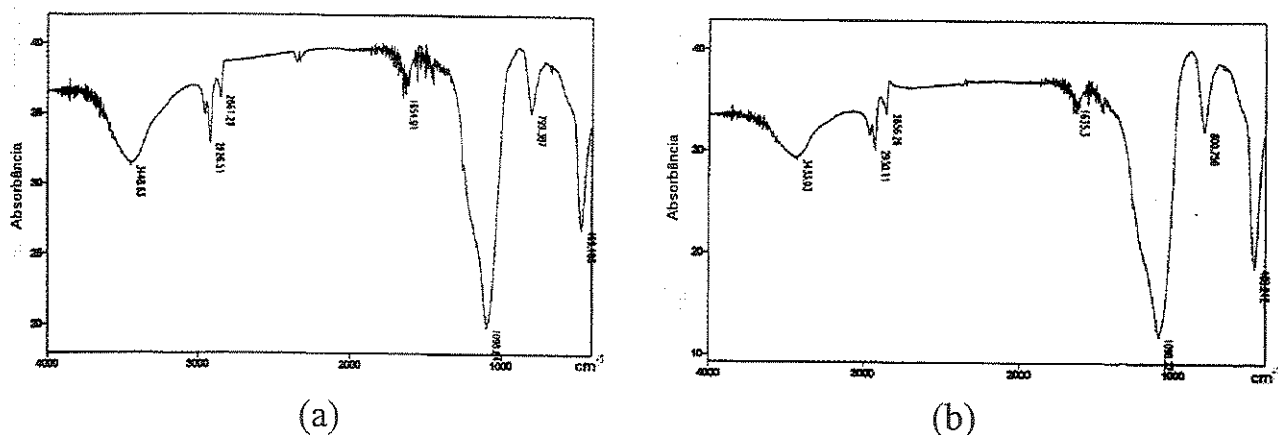


Figura 43: Espectros de IV para as sílicas (a) Polygosil e (b) Kromasil aluminizadas, ambas após a imobilização de PMOS.

Tabela 21: Bandas ^[35,42] de IV para as sílicas Polygosil e Kromasil aluminizadas após a imobilização do PMOS.

Sílica Aluminizada com PMOS		Atribuição
Polygosil	Kromasil	
Banda (cm ⁻¹)	Banda (cm ⁻¹)	
3449	3443	ν OH que pode ser do SiOH ou da H ₂ O
2960		ν_{as} da ligação C-H do grupo CH ₃
2927	2930	ν_s da ligação C-H do grupo CH ₂
2861	2856	ν_{as} da ligação C-H do grupo CH ₂
1655	1635	δ OH (da H ₂ O)
1099	1098	ν Si-O-Si ou ν Si-O-R (R = cadeia de carbonos alifática)
799	801	ν_s Si-O-Si
469	468	δ Si-O-Si

Após o uso destas duas fases aluminizadas em CLAE, novamente obteve-se o espectro IV (Figuras 44a e b), nos quais observa-se a diminuição da intensidade dos picos que ficam na região de 2970 a 2850 cm⁻¹, indicando que também houve a retirada do PMOS no suporte aluminizado e o “ombro” em 1260 cm⁻¹ não é mais observado ^[35]. A Tabela 22 mostra as bandas dos espectros de sílica aluminizada após CLAE, com suas respectivas atribuições.

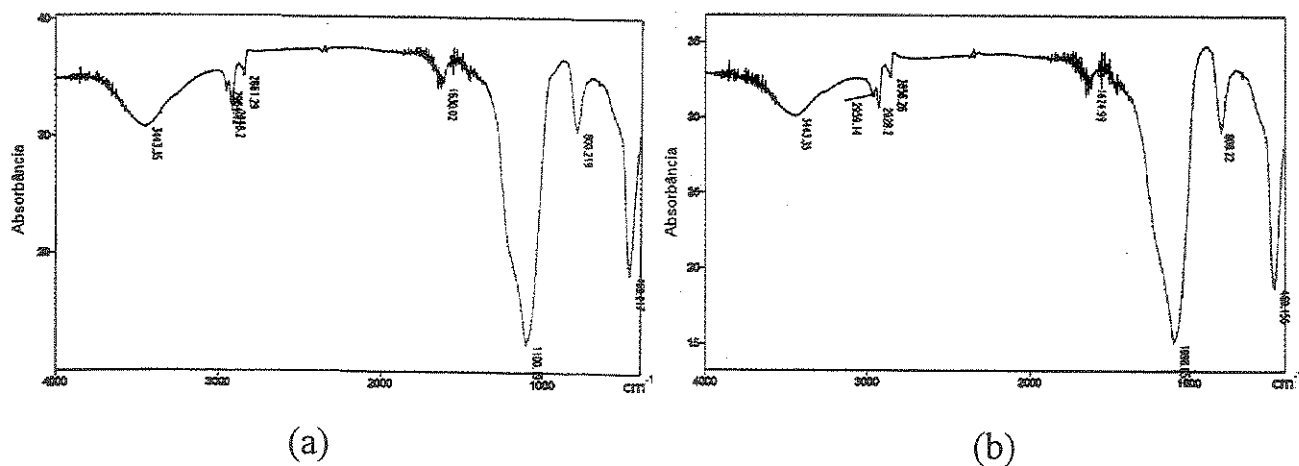


Figura 44: Espectros IV para as sílicas (a) Polygosil e (b) Kromasil aluminizadas com PMOS imobilizado, ambas após CLAE.

Tabela 22: Bandas^[35,42] de IV para as sílicas Polygosil e Kromasil aluminizadas após CLAE.

Sílica Aluminizada com PMOS		Atribuição
Polygosil	Kromasil	
Banda (cm ⁻¹)	Banda (cm ⁻¹)	
3443,35	3443,35	ν OH que pode ser do SiOH ou da H ₂ O
2964,42	2959,14	ν_{as} da ligação C-H do grupo CH ₃
2928,20	2928,20	ν_s da ligação C-H do grupo CH ₂
2861,29	2856,26	ν_{as} da ligação C-H do grupo CH ₂
1630,02	1624,99	δ OH (da H ₂ O)
1100,19	1098,85	ν Si-O-Si ou ν Si-O-R (R = cadeia de carbonos alifática)
800,22	800,22	ν_s Si-O-Si
469,22	469,16	δ Si-O-Si

Com relação aos suportes aluminizados com PMOS imobilizado, antes e após seu uso em CLAE, não foi observado o pico do SiOH residual.

V - 1.3) Microscopia Eletrônica de Varredura

Verificou-se que, tanto para as duas amostras de sílicas Polygosil e Kromasil titanizadas (Figura 45 e 46, respectivamente) quanto para a sílica zirconizada (Figura 47), não houve mudança aparente na superfície da partícula (a sílica Kromasil tem partículas esféricas e a Polygosil, irregulares).

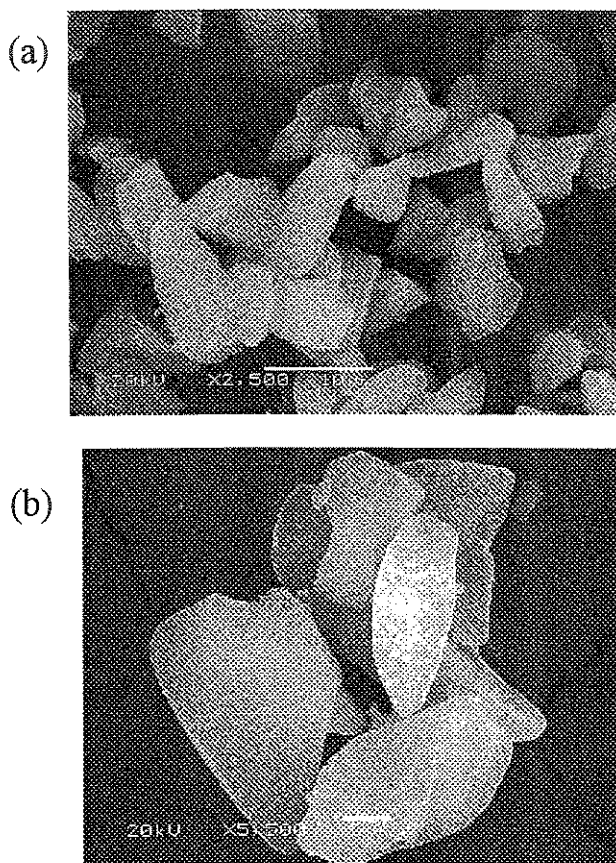
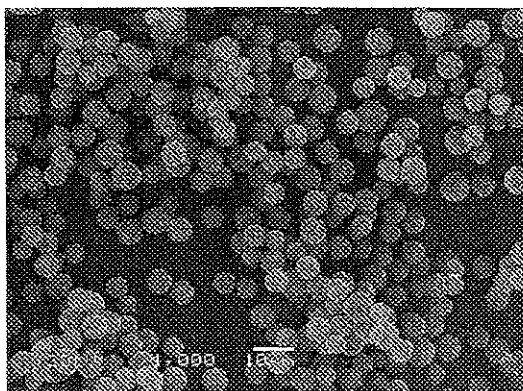
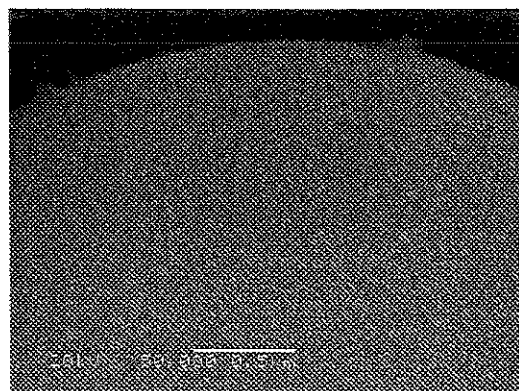


Figura 45: Imagem de MEV para a sílica Polygosil titanizada com aumento de (a) 2500x e (b) 5500x

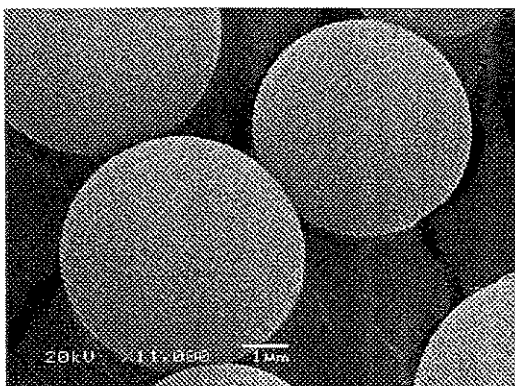


(a)

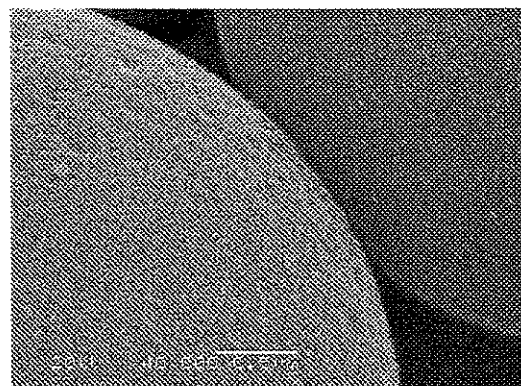


(b)

Figura 46: Imagem de MEV para a sílica Kromasil titanizada com aumento de (a) 1000x e (b) 50000x.



(a)



(b)

Figura 47: Imagem de MEV para a sílica Kromasil zirconizada com ampliação de (a) 11000x e (b) 40000x.

V - 2) Testes de estabilidade

Os testes de estabilidade a pH extremos foram realizados para as sílicas metalizadas com Zr e Ti e não com Al devido ao fato deste metal não ser detectável quantitativamente por FRX.

V - 2.1) Zircônio

Para este teste, foi utilizada a sílica Polygosil zirconizada do lote PolyZr I, que tem %Zr inicial igual a 9,21%. Na Figura 48, é mostrado um exemplo da forma utilizada para a nomenclatura das amostras:



Figura 48: Nomenclatura usada para as amostras submetidas aos testes.

A porcentagem em massa de Zr variou entre 8,38 a 14,07% (Tabela 23), mas, na grande maioria das amostras submetidas ao tratamento, verifica-se um aumento na porcentagem de Zr, o que indica que a SiO₂ Polygosil está sendo solubilizada.

Tabela 23: Porcentagem de Zr final encontrada na sílica Polygosil zirconizada após tratamento com soluções de pH extremos

Amostra	Tempo de contato (h)	pH	% Zr final	Amostra	Tempo de contato (h)	pH	% Zr final
P ₁ Zr1h	1	1,0	14,07	P ₁₀ Zr3h	3	10,0	8,49
P ₁ Zr2h	2	1,0	12,61	P ₁₀ Zr4h	4	10,0	10,77
P ₁ Zr3h	3	1,0	11,23	P ₁₁ Zr1h	1	11,0	11,49
P ₁ Zr4h	4	1,0	12,44	P ₁₁ Zr2h	2	11,0	12,19
P ₂ Zr1h	1	2,0	11,43	P ₁₁ Zr3h	3	11,0	11,30
P ₂ Zr2h	2	2,0	13,10	P ₁₁ Zr4h	4	11,0	12,21

Continuação da Tabela 23

Amostra	Tempo de contato (h)	pH	% Zr final	Amostra	Tempo de contato (h)	pH	% Zr final
P ₂ Zr3h	3	2,0	12,41	P ₁₂ Zr1h	1	12,0	11,67
P ₂ Zr4h	4	2,0	10,97	P ₁₂ Zr2h	2	12,0	11,70
P ₁₀ Zr1h	1	10,0	10,85	P ₁₂ Zr3h	3	12,0	10,41
P ₁₀ Zr2h	2	10,0	8,38	P ₁₂ Zr4h	4	12,0	10,31

A porcentagem de Zr média final para este teste foi de $11,40 \pm 1,37$ %, e este aumento na concentração final de Zr é provavelmente devido à solubilização da sílica pelo meio ácido ou básico. A pH 11,0, observa-se resultado similar para todos os tempos de contato.

Para realizar os testes em temperaturas diferentes, escolheu-se pH 11,0 e tempo de contato de 1h, pois, neste pH, a porcentagem de Zr final não varia muito em relação aos outros tempos de contato. Verifica-se que, com a mudança de temperatura, a 35°C, ocorre uma perda de Zr, e conforme se aumenta a temperatura, começa a ocorrer a perda da SiO₂, pois verifica-se aumento da concentração de Zr (Tabela 24).

Tabela 24: Porcentagem de Zr obtida após tratamento de SiO₂ Polygosil zirconizada em pH 11,0, com tempo de contato de 1h (%Zr inicial = 9,21%).

Amostra	Temperatura de análise (°C)	%Zr (1ª análise)	%Zr (2ª análise)
P35	35	8,66	8,91
P40	40	9,34	9,43
P45	45	10,38	10,33
P50	50	10,40	11,20

V- 2.2) Titânio

Foi realizado o mesmo teste descrito no V - 2.1 (com os mesmos tempos de contato e pH 1, 2, 10 e 11) para o lote PolyTi25 I (Polygosil titanizada a 25°C), a qual tem uma concentração inicial de Ti igual a 6,25% em massa. A nomenclatura das amostras de sílica Polygosil titanizada é análoga àquela usada para a sílica Polygosil zirconizada.

Tabela 25: Porcentagem de Ti final encontrada na sílica Polygosil titanizada após tratamento com soluções de pH extremos

Amostra	Tempo de contato (h)	pH	% Ti final	Amostra	Tempo de contato (h)	pH	% Ti final
P ₁ Ti1h	1	1,0	5,32	P ₁₀ Ti3h	1	10,0	6,12
P ₁ Ti2h	2	1,0	5,22	P ₁₀ Ti4h	2	10,0	5,86
P ₁ Ti3h	3	1,0	5,61	P ₁₀ Ti1h	3	10,0	6,26
P ₁ Ti4h	4	1,0	5,81	P ₁₀ Ti2h	4	10,0	6,14
P ₂ Ti1h	1	2,0	5,58	P ₁₁ Ti3h	1	11,0	5,83
P ₂ Ti2h	2	2,0	5,92	P ₁₁ Ti4h	2	11,0	6,07
P ₂ Ti3h	3	2,0	5,84	P ₁₁ Ti1h	3	11,0	5,84
P ₂ Ti4h	4	2,0	5,83	P ₁₁ Ti2h	4	11,0	6,21

Verifica-se pela Tabela 25 que a porcentagem média de Ti nos pH e tempos de contato estudados foi de $5,84 \pm 0,30$ %, indicando que houve pouca perda de Ti, podendo-se dizer que a SiO₂ foi menos afetada pelo meio com revestimento de Ti que com o de Zr, provavelmente devido ao fato de ter mais

moléculas de TiO_2 que ZrO_2 com estrutura tetraédrica que octaédrica (itens 1.1.2.1.1 e 1.1.2.1.2 deste capítulo).

V - 3) Testes com CLAE

V - 3.1) CLAE-FR para as colunas de sílica metalizada

V - 3.1.1) Sílica zirconizada com camada de PMOS imobilizado

Testes cromatográficos foram realizados com as fases estacionárias metalizadas e imobilizadas com PMOS. Foi verificada a eficiência das colunas com Polygosil e Kromasil dos lotes PolyZr I e KromZr I (9,21% e 12,18% Zr, respectivamente). As colunas analisadas são denominadas da seguinte maneira:

- a) SiKZr 1: Sílica Kromasil zirconizada com camada de PMOS (tamanho de partícula = 5 μm)
- b) SiPZr 1: Sílica Polygosil zirconizada com camada de PMOS (tamanho de partícula = 7 μm)

As análises com as colunas já citadas foram realizadas com FM 60:40 MeOH:H₂O, com a mistura citada no item IV-7.4 para fase reversa e os seus resultados em termos de eficiência N, tempo de retenção (t_R), assimetria (As) e fator de retenção (k) das colunas para o composto naftaleno, que é o composto mais retido, são mostrados na Tabela 26.

Tabela 26: Parâmetros cromatográficos para o naftaleno, obtidos através das FE Polygosil e Kromasil zirconizadas.

Coluna	t_R (min)	N (pratos/m)	As	k
SiKZr 1	17,6	$3,72 \cdot 10^4$	0,7	16,1
SiPZr 1	94,6	$2,61 \cdot 10^4$	1,1	16,2

As vazões ótimas para análise usando as colunas SiPZr 1 e SiKZr1 foram, respectivamente, $0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e $0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, que é uma diferença muito grande. Verifica-se que a coluna SiPZr 1 apresenta picos mais simétricos (Figura 49 a) e, quase não é possível verificar o pico do uracil, o qual marca o tempo em que um composto não-retido demora para passar por todo o sistema cromatográfico. Para visualizá-lo, foi feito uma ampliação no eixo tempo do cromatograma, o qual é mostrado pelo detalhe. O fator de retenção k desta coluna é praticamente igual ao da coluna SiKZr 1, havendo repetibilidade entre elas. O valor de N depende do tamanho das partículas da sílica e para se comparar este parâmetro cromatográfico entre colunas com partículas de diâmetros diferentes e de sílicas diferentes e para verificar se há uma repetibilidade deste parâmetro, as partículas das duas sílicas devem ter o mesmo tamanho. Por isso, através da equação 1, calculou-se a eficiência para a SiO_2 Polygosil considerando que esta tivesse partículas de $5\mu\text{m}$ (Parâmetro N_5), obtendo-se um valor de $3,64 \cdot 10^4$ pratos/m, a qual é bastante próxima da coluna SiKZr 1 ($N \sim 3,72 \cdot 10^4$ pratos/m) indicando uma repetibilidade deste parâmetro entre elas.

$$N_5 = N_7 \cdot 7/5$$

Onde,

N_5 → Eficiência da coluna com partículas de 5 μ m de diâmetro

N_7 → Eficiência da coluna com partículas de 7 μ m de diâmetro

Equação 01: Relação utilizada para calcular a eficiência das colunas com SiO₂ Polygosil, considerando tamanho de partícula de 5 μ m.

A Figura 49 b mostra que a coluna SiKZr1 teve um desempenho inadequado, onde os picos dos compostos 4, 5 e 6 possuem ombros desconhecidos e caudas frontais, sendo esta última indício de problemas na etapa de enchimento da coluna.

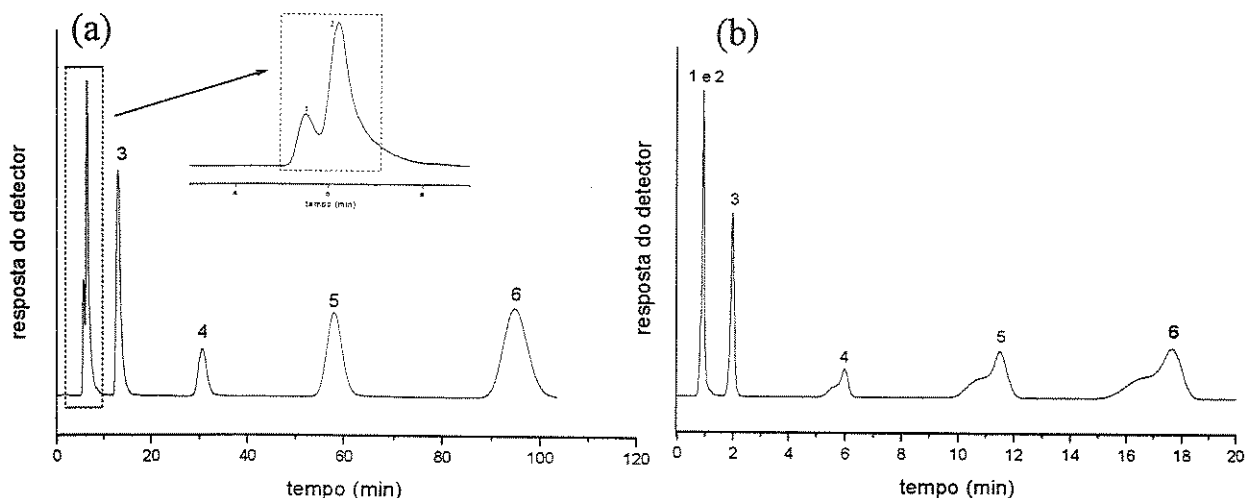


Figura 49: Cromatogramas obtidos para a mistura teste Uracil (1), acetona (2), benzonitrila (3), benzeno (4), tolueno (5) e naftaleno (6), para as colunas (a) SiPZr 1 a 0,1 cm³·min⁻¹ e (b) SiKZr 1 a 0,7 cm³·min⁻¹, ambas com FM 60:40 MeOH:H₂O.

Também foi testada uma outra coluna com Sílica Polygosil zirconizada com camada de PMOS (SiPZr 2), mas mudando-se a proporção MeOH:H₂O, que neste caso foi de 70:30. Foram constatadas duas vazões ótimas, 0,1 e 0,2 cm³·min⁻¹, com eficiência (N), assimetria (As) e fator de retenção (k), mostrados na Tabela 27, para o naftaleno.

Tabela 27: Parâmetros cromatográficos para o naftaleno da coluna SiPZr 2 com FM 70:30 MeOH:H₂O.

Coluna	Vazão (cm ³ ·min ⁻¹)	t _R (min)	N (pratos/m)	As	k
SiPZr 2	0,1	75,5	2,80 · 10 ⁴	1,1	13,9
	0,2	36,1	2,77 · 10 ⁴	1,1	12,8

Calculando-se o N_s desta desta coluna de forma análoga à descrita na página 89, temos um valor de 3,88 · 10⁴ pratos/m, também muito próxima da eficiência das duas colunas zirconizadas com camada de PMOS analisadas com FM 60:40 MeOH:H₂O, indicando uma boa repetibilidade entre elas. Ainda, as colunas SiPZr 1 e 2 têm valores repetíveis de assimetria, As = 1,1. As análises realizadas com a coluna SiPZr 2 foram mais rápidas (até mesmo com uma vazão de 0,1 cm³·min⁻¹), indicando que a FM 70:30 MeOH:H₂O é melhor que a FM 60:40.

Também foi realizado Análise Elementar CHN para as colunas SiPZr 1 e SiKZr 1 a fim de se observar a estabilidade do PMOS sobre o suporte zirconizado e, por este motivo só se analisou a %C (Tabela 28).

Tabela 28: Análise elementar CHN para as colunas com sílica zirconizada.

Coluna	%C					
	Logo após imobilização		Após extração com hexano		Após CLAE	
SiPZr 1	36,17	36,38	16,75	16,44	14,60	14,14
SiKZr 1	35,46	35,48	14,87	14,99	14,94	14,59

Verificou-se que, para as duas sílicas zirconizadas após imobilização com raios- γ , a %C ficou em torno de 35%. Após a extração das colunas com hexano, o excesso de PMOS foi removido, o que pode ser observado pela diminuição no valor da %C. Após as análises cromatográficas, para a coluna SiPZr 1, verificou-se uma queda da %C, enquanto que, para a coluna SiKZr 1, esta permaneceu praticamente constante, indicando uma maior estabilidade do PMOS imobilizado frente a FE usada..

V - 3.1.2) Sílica titanizada com camada de PMOS imobilizado

Foram testadas cromatograficamente as sílicas Polygosil e Kromasil titanizadas dos lotes PolyTi 25 I (coluna Tipoly 1) e KromTi 25 I (coluna Tikrom 1) com camada de PMOS imobilizado por radiação γ . Os parâmetros estudados foram os mesmos descritos no item 3.1.1 deste capítulo, usando novamente o naftaleno como referência.

Para ambas as colunas, verificou-se a mesma vazão ótima, de $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabela 29: Parâmetros cromatográficos para o naftaleno, obtidos através das FE Polygosil e Kromasil titanizadas.

Coluna	t_R (min)	N (pratos/m)	As	k
Tipoly 1	6,2	$6,96 \cdot 10^4$	1,1	2,0
Tikrom 1	7,0	$8,39 \cdot 10^4$	0,7	2,8

As colunas proporcionaram a separação de todos os compostos da mistura-teste, mas para a TiKrom 1 observa-se ainda um pico desconhecido entre os picos 3 e 4, além de apresentar cauda frontal nos últimos três picos. Os parâmetros cromatográficos destas colunas são mostrados na Tabela 29.

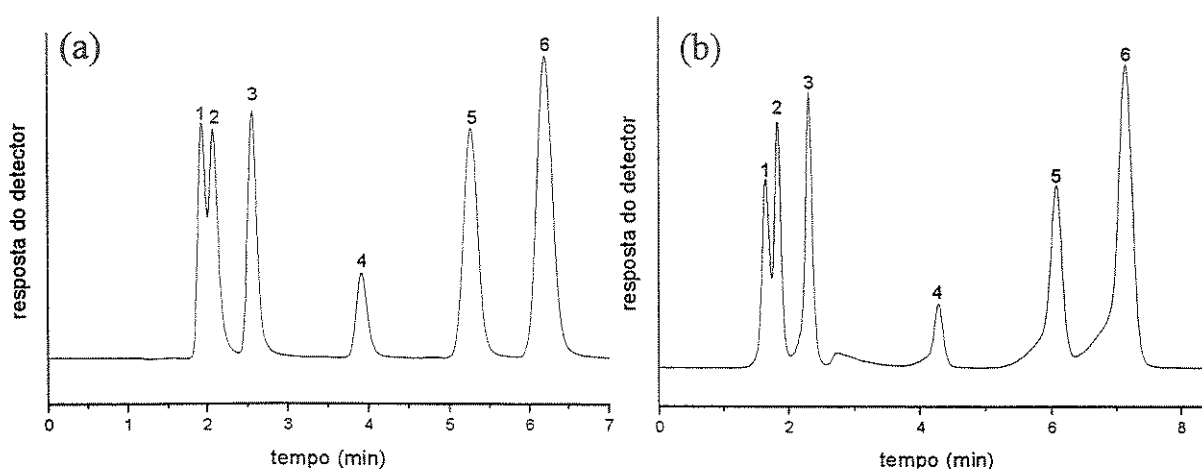


Figura 50: Cromatogramas obtido para a mistura teste Uracil (1), acetona (2), benzonitrila (3), benzeno (4), tolueno (5) e naftaleno (6), para as colunas de SiO_2 titanizadas (a) TiPoly1 e (b) Tikrom 1, ambas a $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ com FM 70:30 MeOH:H₂O.

Cancelando-se o N_5 para a coluna Tipoly 1, tem-se um valor de $9,74 \cdot 10^4$ pratos/m, indicando que a sílica Polygosil titanizada é mais eficiente que a sílica Kromasil com camada de PMOS imobilizado. Ainda, com relação ao

empacotamento de colunas, a Tipoly 1 mostrou melhor empacotamento, o que pode ser observado através da simetria de seus picos.

A análise elementar de CHN (resultados para o carbono – Tabela 30) mostra que a coluna Tipoly 1 tem uma %C inicial de aproximadamente 33% e a Tikrom 1 ao redor de 31%. Após a remoção do excesso de polímero com hexano, observa-se uma queda na %C após o uso das fases em cromatografia, em ambas as sílicas titanizadas.

Tabela 30: Análise elementar para as colunas com sílica titanizada

Coluna	%C					
	Logo após a imobilização		Após extração com hexano		Após CLAE	
Tipoly 1	33,20	32,95	14,22	13,88	13,50	13,57
Tikrom 1	31,30	31,77	16,74	16,61	14,10	13,98

V - 3.1.3) Sílica aluminizada com camada de PMOS imobilizado

Foram analisadas quatro colunas, três para a SiO₂ Polygosil aluminizada com PMOS imobilizado e uma com Kromasil aluminizada, as quais receberam denominações mostradas na Tabela 31.

Tabela 31: Colunas com SiO₂ aluminizadas revestidas com PMOS.

Coluna	Sílica utilizada	FM empregada
Alum 1	Polygosil	60:40 MeOH:H ₂ O
Alum 2	Polygosil	60:40

Continuação da Tabela 31

Coluna	Sílica utilizada	FM empregada
Alum 3	Polygosil	60:40
Alum 4	Kromasil	60:40

Foram então analisados os mesmos parâmetros cromatográficos dos itens V - 3.1.1 e 3.1.2 para o naftaleno (Tabela 32). As vazões ótimas obtidas foram de $0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ para Alum2, $0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ para Alum4 e de $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ para a coluna Alum 3 (Figura 51).

Tabela 32: Parâmetros cromatográficos para o naftaleno, obtidos através das FE Polygosil e Kromasil aluminizadas.

Coluna	t_R	N (pratos/m)	As	k
Alum 1	Não passou por etapa de extração, muitos picos desconhecidos.			
Alum 2	16,5	$4,17 \cdot 10^4$	1,0	5,4
Alum 3	11,1	$4,16 \cdot 10^4$	1,0	5,1
Alum 4	7,8	$6,81 \cdot 10^4$	0,8	11,5

O N_s calculado para as colunas Alum2 e Alum 3 são iguais a $5,84 \cdot 10^4$ e $5,82 \cdot 10^4$ pratos/m, respectivamente (o que mostra uma repetibilidade deste parâmetro entre elas) e são aproximadamente 16% menores que a da coluna Alum 4. Apesar disso, pode-se dizer que o desempenho das colunas de sílica Polygosil aluminizadas foram melhores que a de Kromasil aluminizada, pelo fato desta última apresentar caudas frontais em seus picos (ver Figuras 51 b,c e d).

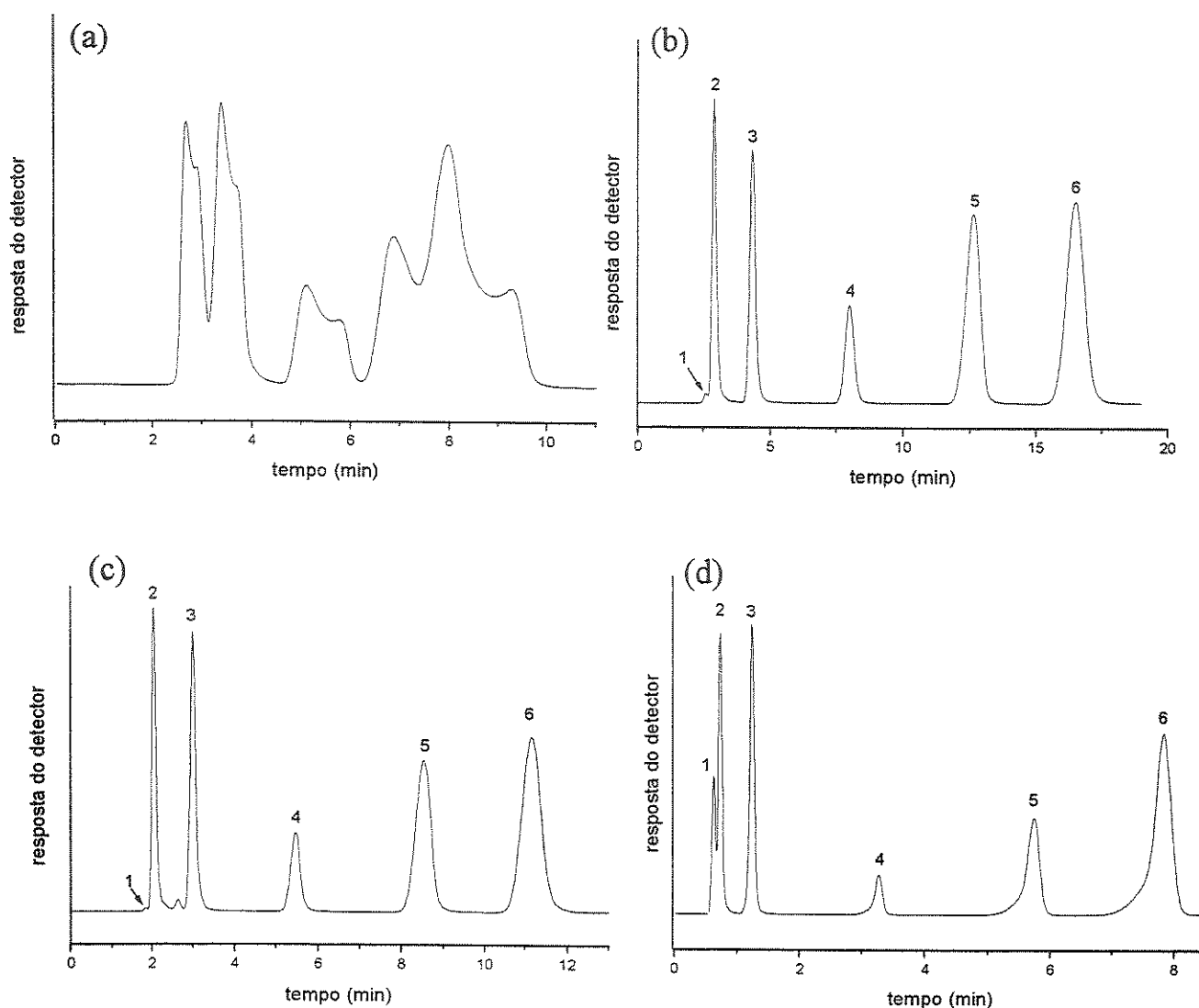


Figura 51: Cromatogramas obtidos para a mistura teste Uracil (1), acetona (2), benzonitrila (3), benzeno (4), tolueno (5) e naftaleno (6), para as colunas (a) Alum 1 a $0,3 \text{ cm}^3/\text{min}$, (b) Alum 2 a $0,2 \text{ cm}^3/\text{min}$, (c) Alum 3 a $0,3 \text{ cm}^3/\text{min}$ e (d) Alum 4 a $0,7 \text{ cm}^3/\text{min}$. Usou-se FM 60:40 MeOH:H₂O para todas as colunas.

A coluna Alum 1 (Figura 51 a) teve um péssimo desempenho cromatográfico, pois não se conseguiu separar os compostos da mistura de modo eficiente, apresentando picos encavalados e largos. Provavelmente,

houve perda do polímero durante a passagem de FM (MeOH:H₂O), pois esta coluna não passou por uma etapa de extração.

Com relação à análise elementar CHN das fases aluminizadas (resultados para o carbono – Tabela 33), verifica-se um carregamento em torno de 30% de PMOS. Após a extração do excesso de polímero com hexano, houve diminuição da quantidade de PMOS na FE. A %C após a análise cromatográfica teve uma queda devido a perda de PMOS.

Tabela 33: Análise elementar para as colunas com sílica aluminizada.

Coluna	%C					
	Logo após imobilização		Após extração com hexano		Após CLAE	
Alum 1*	32,85	30,40	-	-	13,23	14,40
Alum 2	33,21	32,96	17,56	17,41	13,06	13,15
Alum 3	30,47	29,83	18,02	18,16	13,69	13,47
Alum 4	31,99	31,51	18,23	17,94	13,30	13,18

* Esta coluna não passou por etapa de extração

V - 3.2) CLAE-FN para as colunas de sílica metalizada

Para as análises cromatográficas com fase normal, foi utilizada uma mistura-teste de benzeno, benzaldeído, fenol e álcool benzílico (IV - 7.4), nesta ordem de eluição. A FM utilizada para todas as sílicas metalizadas foi de 95:5 n-Hexano:Etanol (EtOH), que é bastante apolar.

V - 3.2.1) Sílica zirconizada

O suporte zirconizado apresentou um comportamento distinto dos outros dois suportes metalizados. Neste caso, ao invés do álcool benzílico (composto 4) ser o composto mais retido, verifica-se uma troca na ordem de eluição com o fenol (composto 3), o que pode ser observado nos cromatogramas usando as colunas de sílica zirconizada (uma de Kromasil, SiKZr, e uma de Polygosil, SiPZr). Este comportamento se deve a um efeito mais básico do fenol com relação ao suporte zirconizado. Devido a este efeito interativo fenol-suporte, as duas colunas zirconizadas apresentaram uma baixa eficiência para o fenol. Verificou-se ainda uma repetibilidade do valor de As para as duas colunas (As = 1,5 para a SiKZr e 1,6 para a SiPZr), embora seja um valor inadequado para este parâmetro. Para a coluna SiKZr, a vazão ótima foi de $0,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e por isso suas análises cromatográficas são mais rápidas (a vazão ótima obtida para a coluna SiPZr foi de $0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Os parâmetros e os cromatogramas são mostrados na Tabela 34 e na Figuras 52a e b respectivamente.

Tabela 34: Parâmetros cromatográficos das colunas zirconizadas obtidos para o fenol através das análises com CLAE-FN.

Colunas	t_R	N (pratos/m)	As	k
SiKZr	2,9	$4,56 \cdot 10^3$	1,5	2,6
SiPZr	10,8	$3,93 \cdot 10^3$	1,6	2,3

Calculando-se o N_5 para a coluna SiPZr tem-se um valor de $5,50 \cdot 10^3$ pratos/m para a colunas SiPZr que é um pouco mais alta que a da coluna SiKZr ($4,56 \cdot 10^3$ pratos/m).

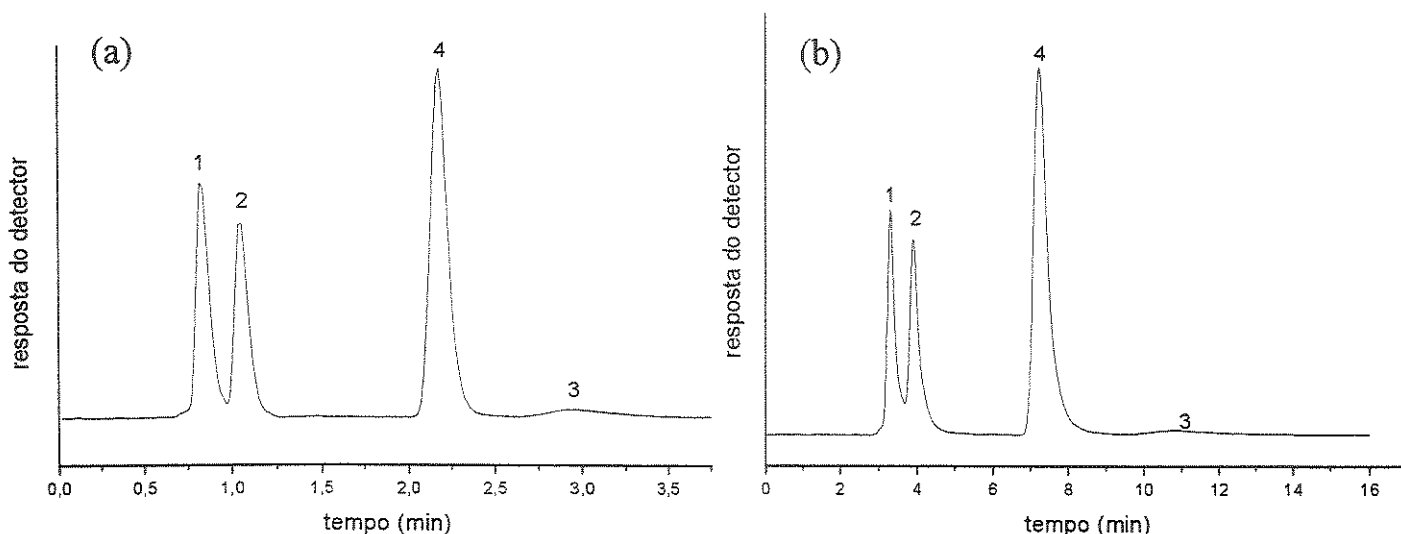


Figura 52: Cromatogramas das colunas (a) SiKZr a $0,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e (b) SiPZr a $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, para a mistura-teste: (1) benzeno, (2) benzaldeído, (3) fenol e (4) álcool benzílico. A FM utilizada foi de 95:5 n-Hexano:EtOH.

V - 3.2.2) Sílica titanizada

Neste caso, foram avaliadas duas colunas com sílica titanizada, SiKTi (Kromasil) e SiPTi (Polygosil). Primeiro, determinou-se a vazão ótima para a coluna SiKTi, cujo valor foi de $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e, ainda, observou-se separação dos compostos fenol e álcool benzílico (Figura 53 a). No entanto, a separação não foi satisfatória devido à grande proximidade entre seus os picos e a assimetria do último pico não foi adequada ($A_s = 1,6$). A eficiência desta coluna para o álcool benzílico foi boa e o tempo de corrida foi curto (Tabela 35). Para a SiPTi, obteve-se uma vazão ótima um pouco menor, $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, e seu cromatograma (Figura 53 b) mostra picos mais simétricos (melhor valor de A_s), embora os dois últimos picos não estejam bem resolvidos.

Tabela 35: Parâmetros cromatográficos das colunas titanizadas obtidos para o álcool benzílico através das análises com CLAE-FN.

Coluna	t_R (min)	N (pratos/m)	As	k
SiKTi	3,0	$5,07 \cdot 10^4$	1,6	1,6
SiPTi	3,2	$4,01 \cdot 10^4$	1,2	0,9

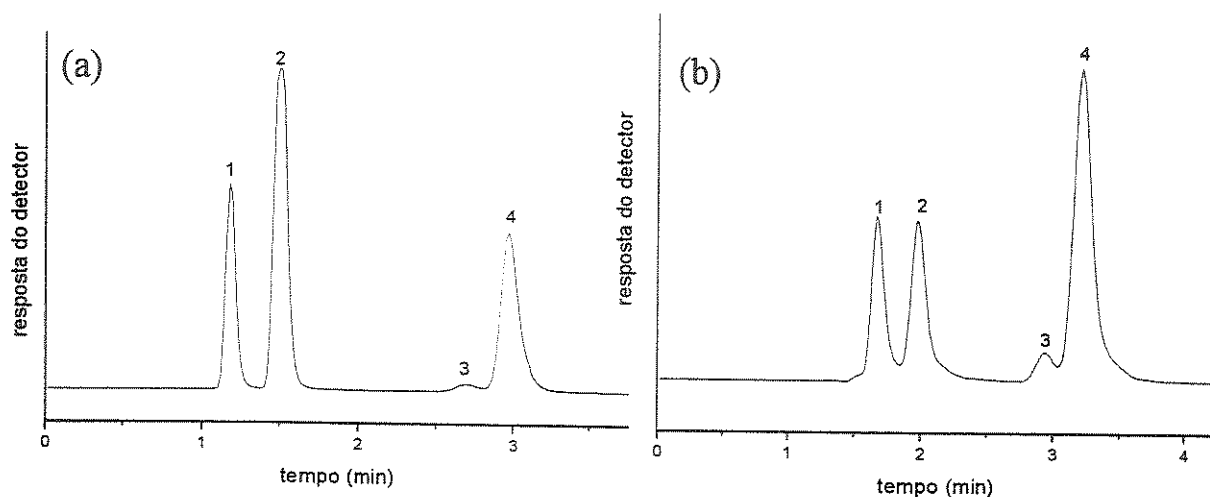


Figura 53: Cromatograma das colunas (a) SiKTi a $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e (b) SiPTi a $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, para a mistura-teste: (1) benzeno, (2) benzaldeído, (3) fenol e (4) álcool benzílico. A FM usada foi de 95:5 n-hexano:EtOH.

Calculando-se o N_5 para a coluna de sílica Polygosil, tem-se uma eficiência de $5,61 \cdot 10^4$ pratos/m, indicando valor repetível entre as duas colunas titanizadas.

V - 3.2.3) Sílica aluminizada

Foram preparadas três colunas com sílica aluminizada, duas de Polygosil (SiPAI 1 e 2) e uma de Kromasil (SiKAI). Para a coluna SiKAI, cuja vazão ótima foi de $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, observou-se uma corrida bastante rápida (em

~ 3,0 min). Para o álcool benzílico (composto mais retido pela coluna), verificou-se uma eficiência razoável ($3,60 \cdot 10^4$ pratos/m) mas uma assimetria ruim, de 1,7 (Tabela 36). Também, houve separação satisfatória entre o fenol e o álcool benzílico (picos 3 e 4 respectivamente – Figura 54). Seria necessário utilizar uma fase móvel mais apolar, isto é, com uma porcentagem maior de hexano, para promover a separação destes dois últimos compostos.

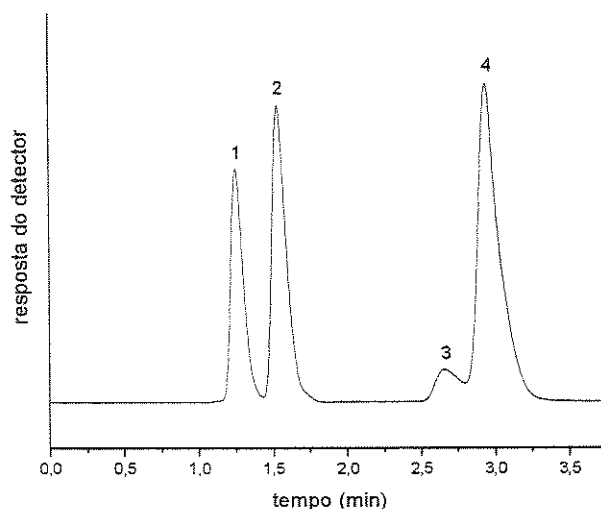


Figura 54: Cromatograma da coluna SiKAl para a mistura-teste: (1) benzeno, (2) benzaldeído, (3) fenol e (4) álcool benzílico a uma vazão de $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e FM 95:5 n-hexano:EtOH.

Tabela 36: Parâmetros cromatográficos das coluna SiKAl 1 obtidos para o álcool benzílico através das análises com CLAE-FN.

Coluna	t_R	N (pratos/m)	As	k
SiKAl 1	2,9	$3,60 \cdot 10^4$	1,7	1,4

No caso das colunas SiPAI 1 e 2 (a Figura 55 representa o desempenho da coluna SiPAI 2), verifica-se que ambas não separam os dois últimos

compostos. Por isso, não foi feita a determinação de sua vazão ótima e nem de seus parâmetros cromatográficos.

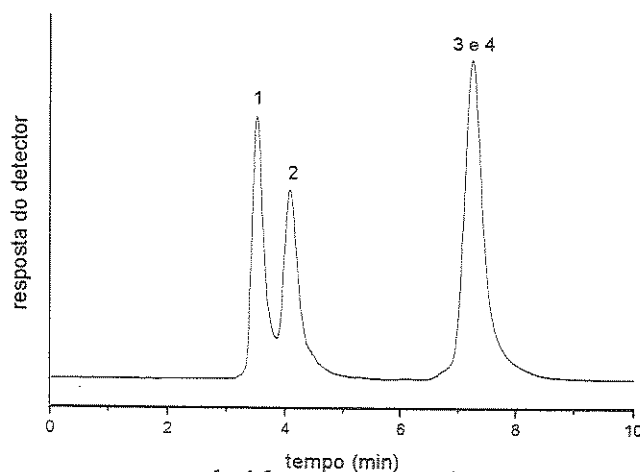


Figura 55: Cromatograma obtido com a coluna SiPAI 2 para a mistura-teste: (1) benzeno, (2) benzaldeído, (3) fenol e (4) álcool benzílico a uma vazão de $0,3 \text{ cm}^3/\text{min}$ e FM 95:5 n-hexano:EtOH.

V - 4) Análise elementar CHN

V - 4.1) Sílicas metalizadas puras

V - 4.1.1) Sílica zirconizada

Verifica-se que as lavagens realizadas para se retirar o excesso do reagente metalizador, $\text{Zr}(\text{BuO})_4$, foram eficientes para todos os lotes zirconizados (PolyZr I e II, KromZr I e II) pois se observou que os resultados de %C, %H e %N são menores que 1,0%, isto é, menores que o limite de detecção do método.

V - 4.1.2) Sílica titanizada

Através da Tabela 37, observa-se que, para o lote PolyTi 25 I, as lavagens com tolueno após a metalização não removeram adequadamente o reagente metalizador ($\text{Ti}(\text{BuO}_4)$), pois observa-se uma %C próxima a 4,0%, indicando que há alcóxidos ligados diretamente na sílica (sílica não titanizada) e/ou alcóxido ligado ao titânio. Ainda na primeira titanização, tem-se que a %N está no limite de detecção do aparelho (que é de aproximadamente 1,0%) e não é possível saber se realmente há nitrogênio (ou algum resíduo que tenha sobrado do HNO_3 da etapa de hidrólise). Já nas outras titanizações, as lavagens foram eficientes, pois todas elas apresentaram %C, %H e %N abaixo ao limite de detecção do método.

Tabela 37: Resultados obtidos por CHN modificadas com titânio (duplicatas).

Titanização	Lote	%C	%H	%N
1	PolyTi 25 I	$3,77 \pm 0,15$	$1,03 \pm 0,23$	$0,98 \pm 0,03$
2	KromTi 25 I	$0,78 \pm 0,24$	$0,47 \pm 0,03$	$0,02 \pm 0,07$
3	PolyTi 25 II	$0,53 \pm 0,03$	$0,50 \pm 0,05$	$0,04 \pm 0,02$
4	KromTi 25 II	$0,84 \pm 0,05$	$0,54 \pm 0,08$	$0,08 \pm 0,04$

V - 4.1.3) Sílica aluminizada

As lavagens para retirar o agente metalizador, $\text{Al}(\text{tPrO})_3$, nas aluminizações realizadas também foram bem sucedidas, conforme pode ser observado na Tabela 38. Observa-se para o lote PolyAl um desvio muito alto para a %N.

Tabela 38: Resultados da análise de CHN para as sílicas modificadas com alumínio (duplicatas).

Lote	SiO ₂ utilizada	%C	%H	%N
PolyAl	Polygosil	0,27 ± 0,03	0,44 ± 0,15	0,34 ± 0,22
KromAl	Kromasil	0,33 ± 0,01	0,73 ± 0,05	0,27 ± 0,01

V - 4.2) Sílicas metalizadas com PMOS

No caso das sílicas com PMOS imobilizado e metalizadas com zircônio, titânio e com alumínio, os resultados encontram-se nos itens V - 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3, respectivamente.

Capítulo VI – Conclusões

Para a sílica Polygosil zirconizada, os resultados de FRX mostraram uma relação SiOH/Zr igual a 2,00, que é a mesma indicada na literatura^[7] para a monocamada de óxido. No caso da Kromasil, esta relação foi um pouco menor (1,74), sugerindo a formação de uma bicamada de ZrO₂ e/ou de uma estrutura diferente para a mesma. Já para o titânio, observou-se que, com o aumento de temperatura do banho de 25°C a 96°C, cai a porcentagem de Ti, que fica “preso” à amostra, como já observado no LABCROM^[23] e também descrito na literatura^[8]. No caso do alumínio, não foi possível estabelecer sua análise por esta técnica dada a sua borda de absorção muito próxima à do silício (matriz).

No caso do XAS, foi possível calcular o comprimento da ligação M-O para o zircônio e para o titânio, o número de coordenação das camadas de óxido metálico e sugerir uma geometria para as mesmas, verificando ambas estruturas tetraédrica e octédricas. Já para o Al, o mesmo não foi possível pelo mesmo motivo citado anteriormente.

Através do teste de estabilidade em meios ácidos e básicos das sílicas Polygosil titanizada e zirconizada, verificou-se que a primeira é mais estável em meios mais agressivos, protegendo melhor o suporte de sílica. Isso provavelmente deve-se ao fato de existir um maior número de moléculas de TiO₂ que ZrO₂ na forma tetraédrica.

No caso de CLAE, tanto de fase reversa (CLAE-FR) como de fase normal (CLAE-FN), observou-se que a sílica Polygosil titanizada foi a que apresentou o melhor desempenho cromatográfico, pois apresentou eficiência (~69600 pratos/m para CLAE-FR e ~40100 pratos/m para CLAE-FN) e

assimetrias adequadas ($As \sim 1,1$ para ambas as CLAE-FR e CLAE-FN). Ainda, o N_5 da Polygosil titanizada não varia muito quando comparada com o N_5 da sílica Kromasil titanizada, indicando repetibilidade deste parâmetro entre elas. A sílica zirconizada foi a de pior desempenho cromatográfico, tanto em CLAE-FR como em CLAE-FN. No caso da CLAE-FR para este metal, observou-se que a FM 70:30 MeOH:H₂O foi melhor que a 60:40:MeOH:H₂O. No caso da CLAE-FN, verificou-se que as sílicas Polygosil e Kromasil zirconizadas apresentaram uma inversão de eluição entre o álcool benzílico e o fenol e uma baixa eficiência devido à alta afinidade entre a FE e o fenol.

Com relação ao Al, seriam necessários mais estudos com outras técnicas de caracterização física (RMN, UV por exemplo). Com relação a CLAE, verificou-se valores de As e N adequados, tanto em CLAE-FR quanto em CLAE-FN para amostras de uma mistura de caráter neutro. Seria necessário, ainda verificar o desempenho da sílica aluminizada na separação de compostos ácidos e básicos e a estabilidade deste suporte quando usado por longos períodos de análise nestes dois tipos de CLAE e verificar seu desempenho com outros polímeros (tipo C18, PBD entre outros) em CLAE-FR. Também seria necessário um estudo de qual método de imobilização de polímeros (exemplos de imobilização: térmica, por microondas, raios- γ) em sílica aluminizada seria mais adequado.

Com relação ao Ti e Zr um estudo com outros polímeros para CLAE-FR poderia ser realizado para verificar a estabilidade destes suportes em CLAE-FR e CLAE-FN e avaliar a separação de compostos ácidos e básicos.

Capítulo VII – Bibliografia

- [1]. C.H. Collins, G.L. Braga e P.S. Bonato; *“Introdução a Métodos Cromatográficos”*; Editora da Unicamp, 6ª edição, 1995.
- [2]. A.J.P. Martin e R.M. Synge; *Biochem. J.*: **35**(1941)1358.
- [3]. http://hplc.chem.shu.edu/NEW/HPLC_Book/index.htm3, acessado em 12/02/2004.
- [4] C.H. Poole e S.A. Schuette; *“Contemporary Practice of Chromatography”*; Elsevier; 1ª edição, 1984, p.219-222.
- [5] L.R. Snyder, J.L.Glajch e J.J. Kirkland; *“Practical HPLC Method Development”*; John Wiley & Sons, 5ª edição, 1988.
- [6]. Y. Gushikem, S.C. de Castro, L.L.L. Prado, P.A.P. Nascente; *“Aluminum oxide grafted on silica gel surface: Study of the thermal stability, structure and surface acidity”*; *J. Mater. Science*; **35** (2000) 449-453.
- [7]. Y. Gushikem, L.T.Kubota; *“Adsorption of Chromium (VI) by Titanium (IV) Oxide Coated on a Silica Gel Surface”*; *Analyst*, **116**(1991) 281-283.
- [8]. Y. Gushikem, N. Baccan, C.R.M.Peixoto; *“Selective Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Chromium (VI) Using a Flow Injection System with a Microcolumn of Zirconium (IV) Oxide Modified Silica Gel”*; *Analyst*, **117**(1992) 1029-1032.
- [9]. R.B. Silva; *“Preparação de Fases Estacionárias para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência a partir do poli(metiloctilsiloxano) sobre a sílica titanizada”*; tese de doutorado; julho/2001.
- [10]. L.F.C. Melo e Jardim, I.C.S.F; *“Development of C₈ Stationary Phases Immobilized by γ Radiation on Zirconized Silica for High-Performance Liquid Chromatographic Applications”*; *J. of Chromatography A*, **845**(1999)423-431.

- [11]. M.C. Chiaradia; “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.
- [12]. M. Liefländer, W. Stüber; Topochemisch Reaktionen; “*Z. Naturforschg*”; **15b** (1960) 411-413.
- [13] V.L.R. Salvador; “*Introdução a técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X*”; Shimadzu.
- [14]. D.A. Skoog, D.M. West e F.J. Holler; “*Fundamentals of Analytical Chemistry*”; 7ª edição, Saunders College Publishing, 2001.
- [15]. <http://www2.arnes.si/~sgszmera1/>, acessado no dia 13/02/2004.
- [16]. <http://www.lnls.br>, acessado em 06/02/2004.
- [17]. <http://www.embl-hamburg.de/~Gnida/xas.htcm3>, acessado em Março de 2003 e não está mais disponível em rede (última tentativa dia 12/02/2004).
- [18] <http://web.ccr.jussieu.fr/cim2/activites/sax/Yesa.pdf>, acessado em 12/02/2004.
- [19]. <http://srs.dl.ac.uk/SXR/technique/NEXAFS>, acessado em 12/02/2004.
- [20]. http://www-ssrl.slac.stanford.edu/mes/XAFS/XAS_INTRO.htcm3, acessado em 12/02/2004
- [21]. <http://feff.phys.washington.edu/~ravel/>, acessado em 12/02/2004.
- [22]. A.S. Pedrosa; “*Otimização do processo de produção de colunas C-18 a partir de suporte de sílica zirconizada*”; relatório ao SAE de projeto de iniciação científica; julho/2001.
- [23]. R.B. Mutterle; “Propriedades e Aplicações Cromatográficas de Suportes de Sílica Titanizada”; relatório à FAPESP de projeto iniciação científica; julho /2001.
- [24]. R.T. Araújo; “Preparação, Caracterização e Avaliação Cromatográfica de Sílica Derivada com Zirconia – Um Suporte Alternativo para Separações em CLAE”; Tese de Doutorado em Andamento no LABCROM-IQ.

- [25]. D.R. Magalhães; “Desenvolvimento de Fases Estacionárias de Polaridade Intermediária para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência em Fase Reversa”; Tese de Doutorado em Andamento no LABCROM-IQ.
- [26]. D.A. Fonseca; “Estudo da Estabilidade de Fases Estacionárias Preparadas a Partir de Sílicas Titanizadas para uso em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência”; Tese de Doutorado, Outubro/2003, IQ/Unicamp.
- [27] C.R. Silva; “Preparação de Novas Fases Estacionárias Reversas Contendo Grupos Polares, utilizando Sílicas modificadas com Titânio e/ou Zircônio”; Projeto de Pós-doutorado em Andamento no LABCROM-IQ.
- [28]. L.S.R. Moraes, “Preparação de Fases Estacionárias a Partir de Sílica Modificada e Polibutadieno”; Dissertação de mestrado, Julho/2003, IQ/Unicamp.
- [29]. Y. Gushikem; “*Adsorption of FeCl₃, CuCl₂ e ZnCl₂ sobre silesquioxane 3-*n*-propylpyridiniumchloride polymer film adsorbed on Al₂O₃ coated sílica gel*”; Colloids and Surf A; **178** (2001) 135-141.
- [30] C.F. Zuin; “Preparação e Avaliação de Fase Estacionária C8 a partir de Sílica Modificada”; Dissertação de Mestrado, Março de 1998, IQ/Unicamp.
- [31]. TA. Anazawa; “Imobilização por Radiação gama de Fase estacionária líquida sobre suporte de SiO₂ para uso em CLAE”, Dissertação de mestrado, 1992, IQ/Unicamp.
- [32]. C.B.G. Bottoli; “ Sorção, Imobilização e Extração de Polissiloxanos em Sílicas Porosas para uso em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência”; Tese de Doutorado, Fevereiro de 2002, IQ/Unicamp.
- [33]. A.M. Xavier; “Determinação das Condições de Extração de Fases Estacionárias Reversas, Tipo C₈, C₁₈ e PBD, para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)”; Iniciação Científica em andamento.
- [34]. J.E. Gonçalves, S.C.C. Castro, A.Y Ramos, M.C.M. Alves, Y. Gushikem; “*X-ray absorption and XPS study of titanium mixed oxides synthesized by the sol-gel method*”; J. Electr. Spectros Relat. Phenom., **114-116** (2001) 307-311.

- [35]. R.M. Silverstein, G.C. Bassler e T.C. Morrill; “Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos”, 3ª edição traduzida do livro “Spectrometric Identification of Organic Compounds” – tradução de Ricardo Bicca de Alencastro, editora Guanabara Dois, 1978, p. 65.
- [36]. V.R. Meyer; “Practical High-Performance Liquid Chromatography”, 1994, 2ª edição, John Wiley & Sons.
- [37]. R. Jenkins; “X-Ray Fluorescence Spectrometry”, 2ª edição, John Wiley & Sons.
- [38]. A.F. Wells; “Structural Inorganic Chemistry”; 5ª edição, Clarendon Press, Oxford, 1984, p. 542.
- [39]. M.F. Ruiz-López e A. Muñoz-Páez; “A Theoretical Study of the XANES Spectra of Rutile and Anatase”, J. Phys.: Condens. Matter, **3** (1991) 8981-8990.
- [40] M.S.P. Francisco e Y. Gushikem; “Synthesis and Characterization of SiO₂-Nb₂O₅ systems prepared by the sol-gel method: structural stability studies”, J. of Material Chemistry, **12** (2002) 2552-2558.
- [41]. S.W. Wang et al; “Synthesis and Characterization of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline powder coated with silica layers”, Materials Letters **28** (1996) 43-46.
- [42]. J. Nawrocki; “The Silanol Group and its role in Liquid Chromatography”; Journal of Chromatography A; **779** (1997) 29-71.