

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL COM GRUPOS  
AROMÁTICOS PARA APLICAÇÃO NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE  
COMPOSTOS FENÓLICOS EM MEIO AQUOSO**

**JOSÉ LUIZ FOSCHIERA**  
**Químico Industrial**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de Mestre em Química

Abril de 1999

O presente trabalho foi realizado entre janeiro de 1997 e março de 1999, no Instituto de Química da UFRGS, sob a orientação do Professor Doutor Edilson Valmir Benvenuti e co-orientação da Professora Doutora Tânia Mara Pizzolato, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.



José Luiz Foschiera

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM QUÍMICA**, e aprovada em sua forma final, pelo orientador, pela co-orientadora, e pela Comissão Examinadora, no Programa de Pós-Graduação em Química da UFRGS

Orientador: Dr. Edilson Valmir Benvenuti

Co-orientadora: Dra. Tânia Mara Pizzolato

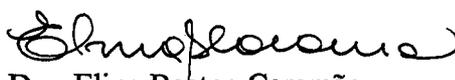
Comissão Examinadora:



Dra. Elza Isabel Suely Andreotti  
Universidade Estadual de Maringá - UEM



Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba  
Departamento de Química Inorgânica - IQ - UFRGS



Dra. Elina Bastos Caramão  
Departamento de Química Inorgânica - IQ - UFRGS

Coordenador do Curso:

Prof. Dr. Valentim Emílio Uberti Costa

Aos meus Pais *Gregório e Amélia*

Pelo apoio incessante, em todos os momentos.

À *Sonia*

Pelos bons momentos, pela paciência e  
principalmente pelo amor dedicado desde  
o início.

Aos meus *Familiares*

Pelo incentivo e força em todos os momentos.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus irmãos Irineu, Maria Irene e Leonilda, pelo apoio financeiro nos momentos em que a escassez foi total.

Aos meus amigos Alex Maiorka, Elizabete Santin, Fabiano Dahlke e Iara Suzana Dahlke, pessoas com quem convivi durante este trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica, Daniel Lazzaroto, Ana Rita Breier e Fabiana Flores Guedes, que realizaram um trabalho sério e responsável. Cabe lembrar da Lisiane pela ajuda no período de férias da UPF.

Aos colegas de laboratório, Antônio Prates, Eduardo, Flávio, Fernanda e Fabiana Gomes.

Aos colegas da sala de estudos, Irajá, Maria Regina, Rogério, Jucelânia, Patrícia, Tales e Maria Tereza. E sem esquecer dos colegas do laboratório de Química Ambiental

Em especial, agradeço à colega Eniz Conceição de Oliveira, pela convivência, apoio, troca de experiência, em fim, pela amizade dedicada desde o começo.

Agradeço ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem - UNICAMP, por ter participado da qualificação, e por realizar as análises de CHN.

Aos Professores Celso Camilo Moro, Maria do Carmo Ruaro Peralba e Elina Bastos Caramão, pelas várias contribuições ao trabalho.

Aos colegas, professores e funcionários desta Universidade, em especial aos ligados ao Programa de Pós-Graduação.

À professora Elza Andreotti, participante da Banca Examinadora.

Em especial quero agradecer aos meus orientadores, Edilson e Tânia, por todos os ensinamentos dispensados, pela amizade, pela orientação e pelas palavras de estímulo nas horas em que tudo parecia tão difícil e quase impossível.

Aos cidadãos brasileiros, que com seus impostos ajudaram a financiar este trabalho (CAPES).

## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	ix
LISTA DE REAÇÕES .....	x
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xi
RESUMO .....	xii
ABSTRACT .....	xiv
1 OBJETIVOS .....	1
<b>PARTE A – MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL COM GRUPOS AROMÁTICOS.</b>	
2 INTRODUÇÃO.....	3
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	9
3.1 Síntese da Fase Sólida.....	9
3.1.1 Reagentes e Solventes .....	9
3.1.2 Lavagem da Sílica Gel.....	9
3.1.3 Ativação da Sílica Gel.....	9
3.1.4 Adição de 3-Cloropropiltrimetoxissilano ou 3-Aminopropiltrimetoxissilano à Superfície da sílica Gel.....	10
3.1.5 Reação de Enxerto do Grupo Aromático à Superfície da Sílica Gel Modificada.....	10
3.2 Análise no Infravermelho das Fases Sólidas Sintetizadas.....	12
3.3 Análise Termogravimétrica das Fases Sólidas.....	13
3.4 Análise Elementar das Fases Sólidas Sintetizadas.....	13
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	14
4.1 Ativação da Sílica Gel.....	14
4.2 Adição dos Grupos 3-Cloropropiltrimetoxissilano ou 3-Aminopropiltrimetoxissilano.....	15
4.3 Enxerto dos Grupos Aromáticos na Superfície da Sílica Gel Modificada com 3-Cloropropiltrimetoxissilano e com 3-Aminopropiltrimetoxissilano.....	16
4.4 Análise Elementar.....	18

4.5 Análise Termogravimétrica.....	20
4.6 Análise por Espectroscopia no Infravermelho.....	25
<b>PARTE B – ESTUDO DA RETENÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM MEIO AQUOSO, PELAS FASES SÓLIDAS SINTETIZADAS.....</b>	<b>36</b>
5 INTRODUÇÃO.....	37
6 PARTE EXPERIMENTAL.....	46
6.1 Solventes, Reagentes e Padrões.....	46
6.2 Limpeza da Vidraria.....	47
6.3 Preparação da Solução Sintética de Fenóis.....	47
6.4 Derivatização dos Compostos Fenólicos.....	47
6.5 Extração Líquido-Líquido.....	48
6.6 Avaliação da Capacidade de Adsorção das Sílicas Gel Modificadas.....	49
6.6.1 Experimentos de Retenção dos Analitos.....	49
6.6.2 Análise Cromatográfica.....	51
6.6.3 Análise Quantitativa.....	52
6.6.3.1 Curva Analítica.....	52
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
7.1 Investigação da Quantidade de Solvente Necessário para a Eluição dos Analitos.....	53
7.2 Derivatização dos Analitos.....	54
7.3 Extração Líquido-Líquido.....	54
7.4 Análise Cromatográfica dos Compostos Fenólicos.....	55
7.4.1 Caracterização e Quantificação por GC/MS e GC-FID.....	55
7.4.2 Curvas Analíticas.....	58
7.4.3 Avaliação da Capacidade de Adsorção das Fases Sólidas Desenvolvidas	60
8 CONCLUSÕES.....	68
9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	69
10 PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA PELO TRABALHO.....	70
11 BIBLIOGRAFIA.....	71

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Estrutura da superfície da sílica gel.....	3
FIGURA 2 – Tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel.....	4
FIGURA 3 - Esquema do reator utilizado em laboratório para a síntese das fases sólidas.....	11
FIGURA 4 – Esquema do sistema utilizado em laboratório para a lavagem das fases estacionárias.....	12
FIGURA 5 – Esquema da Cella de alto vácuo utilizada para análise dos materiais no infravermelho.....	13
FIGURA 6 – Curva termogravimétrica (TGA) da sílica gel pura.....	21
FIGURA 7 - Curva termogravimétrica (TGA) da sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxissilano.....	21
FIGURA 8 - Curva termogravimétrica (TGA) da sílica gel modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano.....	22
FIGURA 9 - Curva termogravimétrica (TGA) da sílica gel modificada com p-anisidina.....	22
FIGURA 10 - Curva termogravimétrica (TGA) da sílica gel modificada com anilina.....	23
FIGURA 11 - Curva termogravimétrica (TGA) da sílica gel modificada com benzilamina.....	23
FIGURA 12 - Curva termogravimétrica (TGA) da sílica gel modificada com 3-fenilcloropropil.....	24
FIGURA 13 – Curvas de decomposição das fases estacionárias, em função do aumento da temperatura.....	28
FIGURA 14 – Espectros no infravermelho da sílica gel pura, modificada com 3-cloropropiltrimetoxissilano 3-aminopropiltrimetoxissilano.....	30
FIGURA 15 – Espectros no infravermelho (FTIR) de p-anisidina/ SiO <sub>2</sub> .....	31
FIGURA 16 – Espectros no infravermelho (FTIR) de anilina/ SiO <sub>2</sub> .....	32
FIGURA 17 – Espectros no infravermelho (FTIR) de benzilamina/ SiO <sub>2</sub> .....	33
FIGURA 18 – Espectros no infravermelho (FTIR) de 3-fenilcloropropil/ SiO <sub>2</sub> ..	34
FIGURA 19 – Espectros no infravermelho (FTIR) de sílica gel pura.....	35

FIGURA 20 – Esquema do sistema de colunas em série, utilizado nos experimentos de laboratório para os estudos de retenção das 4 sílicas gel modificadas.....	50
FIGURA 21 – Esquema do procedimento de extração em fase sólida com derivatização antes de passar pela coluna contendo o adsorvente.....	51
FIGURA 22 – Cromatograma da solução sintética de fenóis.....	57
FIGURA 23 – Curvas analíticas dos 7 compostos fenólicos presentes na solução sintética.....	59
FIGURA 24 – Prováveis estruturas das sílicas com as superfícies modificadas.	61
FIGURA 25 – Comportamento da retenção de compostos fenólicos pelas sílicas modificadas, utilizando a solução sintética de concentração 1 mg L <sup>-1</sup> .....	63
FIGURA 26 – Comportamento da retenção de compostos fenólicos pelas sílicas modificadas, utilizando a solução sintética de concentração 2 mg L <sup>-1</sup> .....	64
FIGURA 27 – Comportamento da retenção de compostos fenólicos pelas sílicas modificadas, utilizando a solução sintética de concentração 5 mg L <sup>-1</sup> .....	65

## LISTA DE TABELAS

TABELA I – Propriedades físicas da sílica gel utilizada na síntese das fases estacionárias.....	10
TABELA II – Concentração dos grupos orgânicos ancorados na superfície da sílica gel.....	19
TABELA III – Estabilidade térmica da sílica gel com superfície modificada....	24
TABELA IV – Principais bandas do espectro no infravermelho (FTIR) dos grupos ligados à superfície da sílica gel.....	26
TABELA V – Áreas sob as bandas dos espectros no infravermelho, características de grupos orgânicos aromáticos. ....	27
TABELA VI – Quantidade de solvente necessária para extrair os analitos da amostra, <i>via</i> extração líquido-líquido.....	53
TABELA VII – Quantidade de solvente necessária para extrair os analitos retidos na fase sólida.....	53
TABELA VIII – Condições cromatográficas para a análise dos compostos fenólicos derivatizados.....	55
TABELA IX – Fragmentos <i>m/z</i> e suas respectivas intensidades relativas, para os compostos fenólicos acetilados, da solução sintética.....	56
TABELA X – Valores de a, b e o fator de correlação da equação da reta, utilizados para quantificar os compostos fenólicos.....	58
TABELA XI – Concentração dos compostos fenólicos retidos nas fases sólidas, e percolados através das mesmas, a partir da solução 1 mg L <sup>-1</sup> .....	66
TABELA XII – Concentração dos compostos fenólicos retidos nas fases sólidas, e percolados através das mesmas, a partir da solução 2 mg L <sup>-1</sup> .....	66
TABELA XIII – Concentração dos compostos fenólicos retidos nas fases sólidas, e percolados através das mesmas, a partir da solução 5 mg L <sup>-1</sup> .....	66

## LISTA DE REAÇÕES

REAÇÃO 1 – Formação da ligação Si-O-C.....	5
REAÇÃO 2 – Formação da ligação Si-N.....	6
REAÇÃO 3 – Formação da ligação Si-C, através da cloração e posterior reação com reagente de Grignard.....	6
REAÇÃO 4 – Formação da ligação Si-C, através da reação com siloxanos .....	7
REAÇÃO 5 – Conversão dos grupos siloxanos a silanóis.....	14
REAÇÃO 6 – Reação entre os grupos silanóis e os agentes silanizantes.....	15
REAÇÃO 7 – Enxerto dos grupos aromáticos à superfície da sílica gel modificada com grupos organoalcóxissilanos.....	16
REAÇÃO 8 – Formação do produto secundário da reação de enxerto.....	17
REAÇÃO 9 – Condensação dos grupos silanóis a siloxanos.....	20
REAÇÃO 10 – Derivatização dos compostos fenólicos.....	48

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CHN	Análise elementar - Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio.
US-EPA	Environmental Protection Agency, (Agência de Proteção Ambiental Americana).
EC	European Community, (Comunidade Européia).
GC/MS	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas.
GC-FID	Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama.
SPE	Extração em Fase Sólida.
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.
TGA	Análise Termogravimétrica.
S <sub>N</sub> 2	Substituição Nucleofílica de Segunda Ordem.
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance.
LLE	Extração Líquido-Líquido.
SPME	Micro Extração em Fase Sólida.
SFC	Extração com Fluido Supercrítico.
FO	Fase orgânica.
UP	Ultra Puro.
C <sub>18</sub>	Sílica Gel modificada com cadeia linear de 18 carbonos.

## RESUMO

O trabalho aqui proposto conjuga estudos de química fina, com aplicação na área de química analítica ambiental. A proposta envolve a avaliação da possibilidade de utilização destes materiais como fase sólida para o desenvolvimento futuro de metodologia analítica para pré-concentração de analitos em nível de traços.

Neste trabalho, a sílica gel com propriedades físicas bem definidas, foi primeiramente modificada com grupos 3-aminopropiltrimetoxisilanos e 3-cloropropiltrimetoxisilanos. Posteriormente, os grupos cloro e aminopropil ligados à superfície da sílica gel, foram reagidos através de reações de substituição com os seguintes grupos aromáticos: p-anisidina, anilina e benzilamina foram enxertados na sílica gel contendo grupos cloropropil na superfície; 3-fenilcloropropil foi enxertado na sílica gel contendo grupos aminopropil na superfície.

A caracterização dos sorventes sintetizados foi realizada por análise no infravermelho, que confirmou a presença dos grupos aromáticos ligados à superfície da sílica gel. A estabilidade térmica foi determinada por análise termogravimétrica e no infravermelho, observando-se que todas as fases sólidas sintetizadas são termicamente estáveis até pelo menos 260 °C. A determinação da quantidade de grupos aromáticos enxertados na superfície da sílica gel foi realizada através de análise elementar (CHN), obtendo-se concentrações de pelo menos 0,30 mmol de grupos aromáticos ligados a superfície, para cada grama de sílica gel utilizada.

Foi avaliada a capacidade de retenção dos adsorventes frente a compostos fenólicos em meio aquoso. Os compostos fenólicos utilizados como analitos para o presente estudo foram: fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2-etilfenol, 3-etilfenol e 4-etilfenol. Sendo que destes, alguns estão incluídos na lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental Americana, US-EPA e da Comunidade Européia, EC.

A identificação e caracterização dos compostos fenólicos presentes como analitos no estudo realizado, foi conduzida *via* espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa, GC-MS. A determinação quantitativa da eficiência dos adsorventes, na pré-concentração dos compostos fenólicos, foi realizada através de análise por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, GC-FID.

Os valores de retenção dos compostos fenólicos acima citados, através do método de pré-concentração por extração em fase sólida utilizando as fases sintetizadas

neste trabalho, foram bem superiores aos valores obtidos quando da utilização da sílica gel pura como fase estacionária.

Nos estudos aqui realizados, pôde-se verificar que o aumento na densidade eletrônica do anel aromático produz um aumento na capacidade de adsorção dos analitos pela superfície.

INSTITUTO DE QUÍMICA

## ABSTRACT

This work deals with advanced surfaces and its application on environmental chemistry. The purpose is the development of analytical methods for pre-concentration of analytes at trace levels

Silica gel modified with 3-chloropropyltrimethoxysilane was grafted with the aromatic groups aniline, p-anisidine and benzylamine and silica gel modified with 3-aminopropyltrimetoxysilane was grafted with 3-phenylchloropropyl.

The characterization of the synthesised adsorbents was carried out using infrared spectroscopy which confirmed the presence of aromatic groups on the surface. Thermal stability of surfaces was observed by thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. The surfaces are very stable up to 260 °C. The quantitative analysis was carried out using CHN elemental analysis and aromatics groups on the surface showed a concentration greater than 0.30 mmol . g<sup>-1</sup>.

Evaluation of the retention capacity of phenolic compounds was carried out in aqueous medium. The compounds phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2-ethylphenol, 3-ethylphenol, and 4-ethylphenol were studied by being main pollutants according to The United States Environmental Protection agency (US-EPA) and The European Community (EC).

Gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) was used for the identification and characterization of phenolic compounds. Quantitative analysis of phenolic compounds and the adsorbents performance in pre-concentration was determined by gas chromatography with flame ionisation detector (GC-FID).

The sorption capacities of the modified silica are better than those of pure silica gel. The increase in electronic density of aromatics rings grafted on the silica gel surface causes na increase in the sorption capacity.

## **1 OBJETIVOS**

- 1** - Sintetizar e caracterizar fases sólidas a base de sílica gel, quimicamente modificadas com diferentes grupos aromáticos.
- 2** - Estudar a capacidade de retenção das fases sólidas obtidas, na retenção de compostos fenólicos em solução aquosa.
- 3** - Estudar os efeitos dos grupos aromáticos enxertados na superfície da sílica gel, na adsorção de compostos fenólicos.
- 4** - Comparar os diferentes substituintes utilizados, frente a uma fase sólida constituída de sílica gel pura, com as mesmas propriedades físicas.

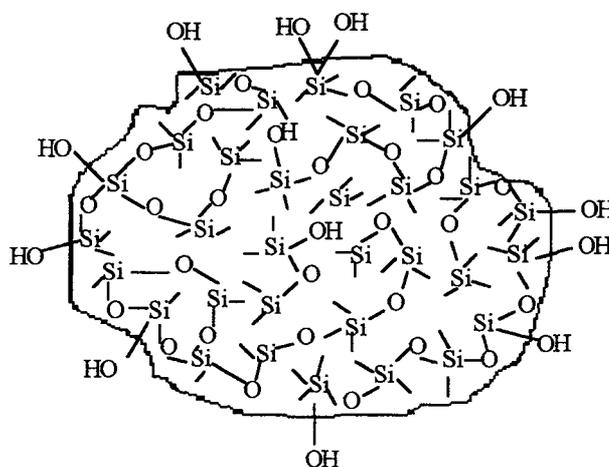
PARTE A

MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE  
DA SÍLICA GEL COM GRUPOS  
AROMÁTICOS

## 2. INTRODUÇÃO

Matrizes inorgânicas sólidas são utilizadas há muito tempo em processos heterogêneos tais como, adsorção de complexos metálicos,<sup>1</sup> catálise,<sup>2</sup> troca-iônica<sup>3</sup> e mais recentemente em processos de adsorção de moléculas orgânicas, como fase estacionária para cromatografia líquida, cromatografia gasosa e na pré-concentração por extração em fase sólida (SPE).<sup>4-7</sup>

Dentre as matrizes inorgânicas, a sílica gel tem se destacado como suporte de fases estacionárias devido à sua grande área superficial, propriedades físicas bem definidas, habilidade para adsorver uma enorme quantidade de compostos orgânicos e a possibilidade de sua superfície ser facilmente modificada com inúmeros grupos químicos.<sup>4,8</sup> Estas características são uma consequência das propriedades químicas da sua superfície que é coberta com grupos Si-OH e Si-O-Si, os quais podem interagir com grupos orgânicos.<sup>9</sup> A Figura 1 propõe a estrutura da superfície da sílica gel.

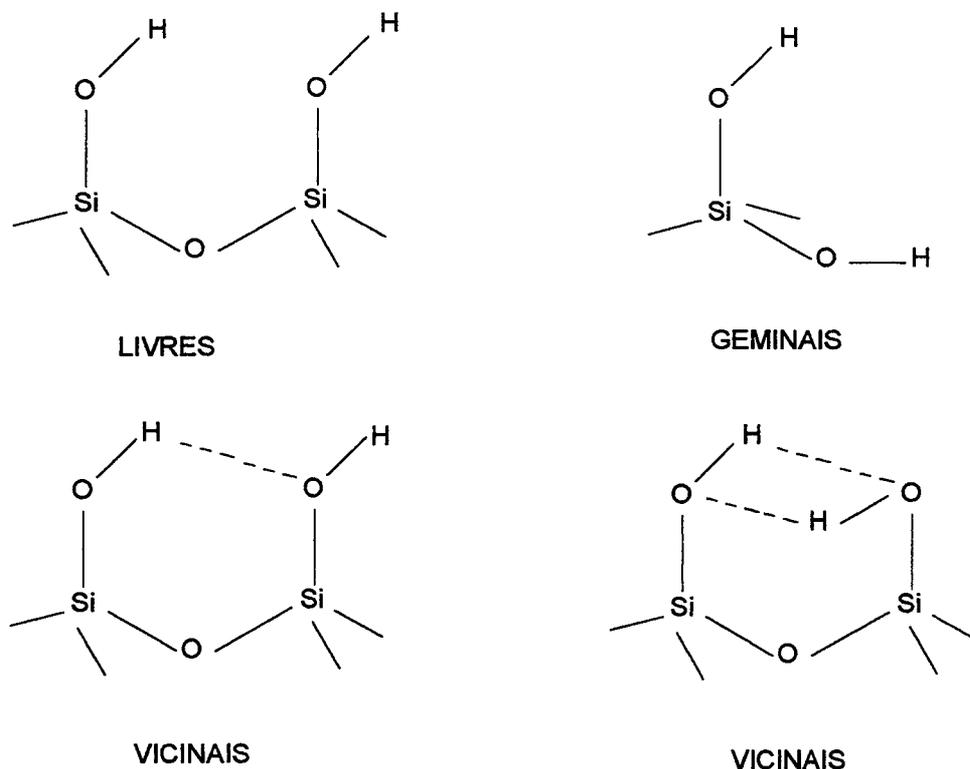


**FIGURA 1** – Estrutura da superfície da sílica gel.

Os grupos silanóis, Si-OH, são os mais importantes porque além da adsorção física de inúmeras substâncias, podem reagir quimicamente com alguns grupos químicos, modificando inteiramente as suas propriedades originais.<sup>8,10</sup>

As interações de adsorção da superfície da sílica gel com grupos organofuncionais dependem da quantidade e da distribuição dos grupos silanóis presentes na sua superfície. Na Figura 2 são apresentados os tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel.<sup>11</sup>

A superfície da sílica gel, totalmente hidrolisada contém uma concentração de aproximadamente  $8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  de grupos silanóis, porém devido às condições estéricas, no máximo  $4,5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  destes grupos silanóis podem reagir.<sup>4</sup>



**FIGURA 2** – Tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel.

A presença de água na superfície da sílica gel dificulta a adsorção de reagentes químicos e conseqüentemente a imobilização dos mesmos na sua superfície. Além das moléculas de água ligadas aos grupos silanóis por ligações de hidrogênio, existem moléculas de água ligadas por ligações coordenadas entre o par de elétrons livres do oxigênio e os orbitais “d” vazios do silício, sendo assim, mais fortemente ligadas à superfície.<sup>11</sup> As moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio à superfície, podem ser removidas por ativação térmica entre 100 e 150 °C, sob vácuo, desta forma os grupos silanóis tornam-se disponíveis para reagir.<sup>12,13</sup> Além disto, a água deve ser eliminada da superfície para prevenir a hidrólise e polimerização do agente silanizante.<sup>14</sup> A reação de silanização em presença de água aumenta a concentração de material ligado à superfície, porém ocorre a formação de cadeias poliméricas na

superfície, perdendo a característica de uma superfície coberta com uma monocamada de grupos orgânicos.

A ativação em temperaturas superiores a 200 °C pode levar à condensação de grupos silanóis geminais e vicinais, diminuindo assim, o número de grupos silanóis que podem reagir.<sup>4,11,12</sup>

Outro procedimento que pode ser utilizado para aumentar a concentração de grupos silanóis na superfície da sílica gel é a ativação ácida, que converte grupos siloxanos em silanóis.<sup>15,16,17</sup>

Os principais tipos de ligações que podem ser formados na superfície da sílica gel são:

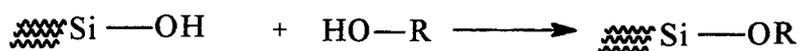
- a) Si - O - C
- b) Si - N
- c) Si - C

Estas ligações são obtidas reagindo-se a substância que se deseja imobilizar diretamente com a superfície da sílica gel *via* processo chamado de enxerto.

#### a) Ligações do Tipo Si-O-C

A reação é preparada pela esterificação direta dos grupos silanóis,<sup>10,18</sup> de caráter fracamente ácido, da superfície da sílica gel com álcoois. Esta reação está associada ao primeiro registro de fases estacionárias a base de sílica gel modificada com grupos orgânicos, utilizada em cromatografia líquida.<sup>19</sup> As sílicas com superfície modificada obtidas por este tipo de reação não são hidrolítica e termicamente estáveis.

#### REAÇÃO 1 – Formação da ligação Si-O-C.

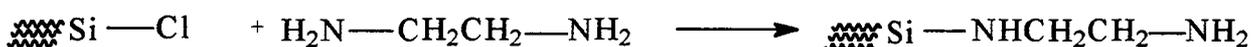


#### b) Ligações do Tipo Si-N

A reação é conduzida pela cloração dos grupos silanóis da superfície da sílica gel, com cloreto de tionila. Posteriormente, a sílica clorada reage com aminas primárias ou secundárias para formar ligações do tipo Si-N.<sup>19,20</sup> Modificações adicionais podem ser feitas na extremidade externa do grupo orgânico ligado à superfície da sílica gel. A

estabilidade hidrolítica e térmica das sílicas obtidas por este processo é marcadamente superior aos ésteres silicatos, porém são restritas à utilização em limite de pH entre 4-8, quando utilizadas com solventes aquosos.

### REAÇÃO 2 – Formação da ligação Si-N



### c) Ligações do Tipo Si-C

Este é o tipo de ligação mais utilizado para a obtenção de sílicas modificadas com grupamentos orgânicos, porque é hidrolítica e termicamente mais estável do que os outros tipos de ligação.<sup>21,22</sup>

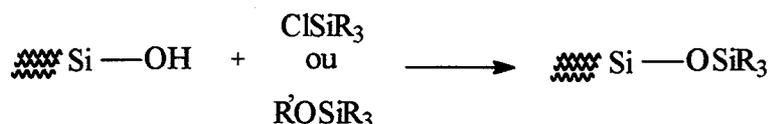
A ligação do tipo Si-C pode ser obtida através da cloração da superfície da sílica gel com cloreto de tionila, e posterior reação com um reagente de Grignard.<sup>21,22</sup>

REAÇÃO 3 – Formação da ligação Si-C, através de cloração e posterior reação com reagente de Grignard.



O método preferido para a modificação da superfície da sílica gel é o que utiliza grupos silanos. Geralmente os grupos silanóis da superfície da sílica gel reagem com organoclorosilanos ou organoalcoxissilanos.<sup>10,18</sup> Estes grupos silanos contém um grupo orgânico desejado que também pode sofrer reações adicionais. Sílicas modificadas através deste tipo de ligação são estáveis hidroliticamente na faixa de pH 2,0-8,5.

#### REAÇÃO 4 – Formação da ligação Si-C, através da reação com silanos.



Para este tipo de reação podem ser utilizados silanos com 1, 2, ou 3 grupos cloro ou metóxi, que poderão ser substituídos na ligação com os grupos silanóis da superfície da sílica gel.

Dependendo da estrutura do grupo R do cloro ou alcóxissilano, reações posteriores na superfície da sílica gel podem ser efetuadas. Quando a sílica gel for modificada com organosilanos que possuem grupos NH<sub>2</sub> ou Cl na extremidade externa do grupo R, estes podem sofrer reações de substituição.<sup>5</sup> Um exemplo é o trabalho realizado por Yamamoto, M. e colaboradores,<sup>23</sup> que imobilizaram piridina através deste processo, reagindo-a com o grupo Cl-propil ligado à superfície. Outro exemplo interessante que utilizou este processo foi a imobilização de colesterol cloroformato na superfície da sílica gel. Delaurent, C.<sup>5</sup> reagiu o grupo colesterol cloroformato com a superfície já funcionalizada com aminopropil. A determinação dos grupos colesterol ligados à superfície foi determinada por análise elementar, obtendo 2,1 μmol m<sup>-2</sup> de grupos colesterol na superfície.

Outros exemplos de imobilização de grupos orgânicos usando alcóxissilanos foram observados. No caso de sílicas modificadas com alcóxissilanos em que o grupo R é um hidrogênio, pode-se reagir com uma olefina (H<sub>2</sub>C=CH- R), na presença de catalisadores.<sup>24</sup>

Kiyokatsu, J. e colaboradores,<sup>25</sup> sintetizaram uma fase estacionária a base de sílica gel, imobilizando fulereno C<sub>60</sub> na superfície, reagido o grupo fulereno silanizado com a superfície da sílica gel. A quantidade de grupos orgânicos ligados à superfície, foi determinada por análise elementar, obtendo-se concentrações de 0,411 μmol m<sup>-2</sup>.

Na reação da sílica gel com os grupos orgânicos que se deseja imobilizar, somente uma parte dos grupos silanóis reagem, sobrando uma grande quantidade desses grupos silanóis residuais, que geralmente possuem propriedades diferentes do grupo imobilizado, alterando desta forma as propriedades da fase sintetizada. Estes grupos silanóis podem ser desativados pelo processo de end-capping, através da reação destes grupos residuais com pequenos grupos, tais como: Cl - Si (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.<sup>26</sup>

A síntese *via* enxerto proporciona algumas características interessantes a fase estacionária, tais como:

- i) a substância imobilizada está fortemente ligada à superfície;
- ii) obtenção de uma monocamada, ou seja, a substância é imobilizada na forma altamente dispersa e homogeneamente na superfície.<sup>4</sup>

Neste trabalho, a sílica gel foi modificada com grupos aromáticos, através do processo de enxerto, em duas etapas:<sup>23,27</sup>

- i) reação com grupos organoalcoxisiloxanos: 3-cloropropiltrimetoxisilano ou 3-aminopropiltrimetoxisilano.
- ii) posterior reação com diferentes grupos aromáticos: p-anisidina, anilina, benzilamina e 3-fenilcloropropil.

As superfícies modificadas foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho (*FTIR*) e quantificadas através de análise elementar (CHN). A estabilidade térmica das superfícies foi verificada utilizando-se a análise termogravimétrica (*TGA*) e infravermelho.

### **3 PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 SÍNTESE DA FASE SÓLIDA**

##### **3.1.1 REAGENTES E SOLVENTES**

- Sílica gel 100 (Merck) – utilizada após ativação.
- 3-Cloropropiltrimetoxissilano (Aldrich).
- 3-Aminopropiltrimetoxissilano (Merck).
- p-Anisidina (Merck).
- Anilina (Merck).
- Benzilamina (Merck).
- 3-Fenilcloropropil (Merck).
- Tolueno ACS (Merck).
- Etanol absoluto (Merck).
- Éter etílico anidro (Nuclear).
- Hexano (Merck).

##### **3.1.2 LAVAGEM DA SÍLICA GEL**

A sílica gel usada na síntese das fases sólidas foi previamente lavada com hexano. Esta lavagem é necessária para extrair possíveis impurezas da superfície do sólido, que possam interferir posteriormente nas análises cromatográficas.

A extração do hexano da superfície da sílica gel foi feita lavando-a com os solventes na seguinte ordem: éter etílico, etanol absoluto, água, etanol absoluto e éter etílico, seguindo a degaseificação da sílica gel sob vácuo à temperatura de 100°C.

##### **3.1.3 ATIVAÇÃO DA SÍLICA GEL**

A sílica gel (50 g) foi transferida para o balão de ativação, adaptado a uma linha de vácuo e um sistema de aquecimento. A ativação foi conduzida mantendo-a a 150°C sob vácuo de  $10^{-2}$  torr por 10 horas. Encerrado o período de ativação, a sílica foi transferida diretamente para o sistema reacional, sob atmosfera inerte.

**Tabela I** – Propriedades físicas da sílica gel utilizada na síntese das fases estacionárias.

<b>Propriedade</b>	<b>Medida</b>
Área superficial	270 - 300 m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup>
Granulometria	35 – 70 mesh
Diâmetro médio de poro	100 Å

### **3.1.4 ADIÇÃO DE 3-CLOROPROPILTRIMETOXISILANO OU 3-AMINOPROPILTRIMETOXISILANO À SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL**

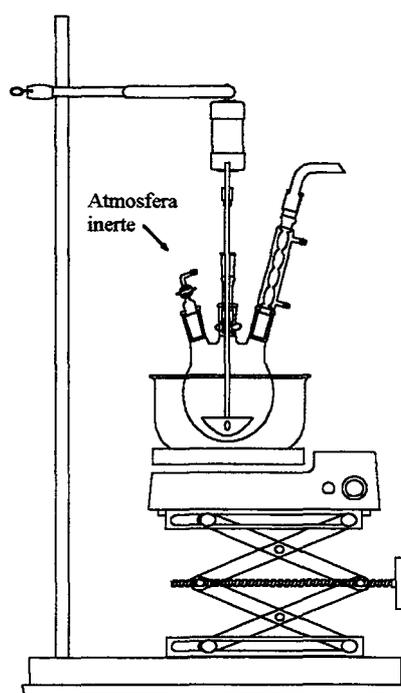
A sílica gel ativada foi transferida quantitativamente para balão de 3 bocas de 500 mL, adaptado com coluna de refluxo, agitação mecânica e entrada para gás inerte (**Figura 3**). Adicionou-se tolueno (qsp) como solvente e 0,93 mmol de 3-cloropropiltrimetoxisilano ou 3-aminopropiltrimetoxisilano por grama de sílica gel. A reação foi conduzida por 24 horas em refluxo (90°C), sob atmosfera de argônio e agitação mecânica. Após a sílica gel foi transferida para vidraria schlenck (**Figura 4**) sob atmosfera inerte, onde foi lavada exaustivamente com cada um dos seguintes solventes nesta ordem: tolueno, etanol absoluto, éter etílico e finalmente degaseificada por 2,5 horas a 100°C sob vácuo de 10<sup>-2</sup> torr. Posteriormente, a sílica funcionalizada foi transferida para o sistema reacional, para dar início a segunda etapa da síntese da fase estacionária.

### **3.1.5 REAÇÃO DE ENXERTO DO GRUPO AROMÁTICO À SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL MODIFICADA**

A sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxisilano foi enxertada com p-anisidina, anilina e benzilamina. A sílica gel modificada com 3-aminopropiltrimetoxisilano foi enxertada com 3-fenilcloropropil.

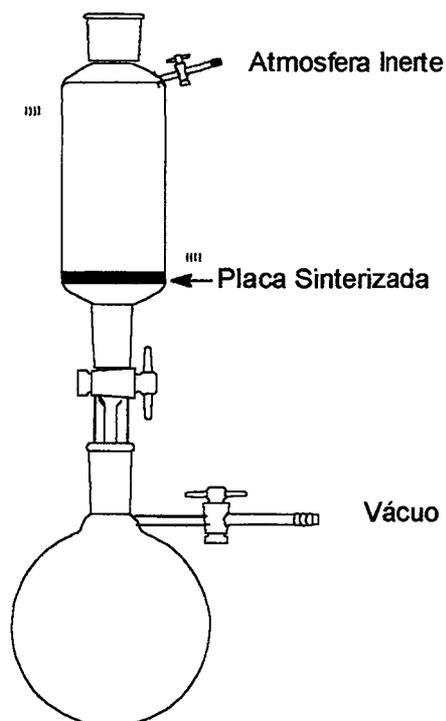
A sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxisilano ou 3-aminopropiltrimetoxisilano foi transferida para balão de 3 bocas (**Figura 3**) juntamente com tolueno (qsp) e 0,93 mmol do grupo aromático desejado, por grama desta sílica gel modificada. A reação foi conduzida em refluxo (90°C), atmosfera de

argônio e agitação mecânica. Após completar 100 horas de reação, foi efetuada a renovação do solvente. Esse processo foi realizado retirando-se o máximo possível de tolueno, juntamente com o subproduto da reação (cloreto do grupo aromático), para os casos em que o nucleófilo está presente no anel aromático. Adicionou-se mais tolueno (qsp) e 0,93 mmol de grupo modificador por grama de sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxissilano ou 3-aminopropiltrimetoxissilano, conduzindo a reação por mais 100 horas nas mesmas condições. O progresso da reação foi acompanhado pelo aumento na intensidade da coloração da sílica gel e pelo teste de cloretos, realizado com alíquotas de solvente retirado do sistema reacional, e extraído com água deionizada.



**FIGURA 3** – Esquema do reator utilizado em laboratório para a síntese das fases sólidas

Posteriormente, a fase estacionária foi transferida quantitativamente para vidraria schlenck (**Figura 4**) onde foi lavada várias vezes com tolueno, etanol absoluto, solução de NaOH  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ , água deionizada, novamente com etanol absoluto, éter etílico, hexano (agitação mecânica por 20 minutos) e éter etílico, nesta ordem. Finalmente a fase estacionária foi degaseificada sob vácuo e aquecimento à temperatura de  $70^{\circ}\text{C}$ .

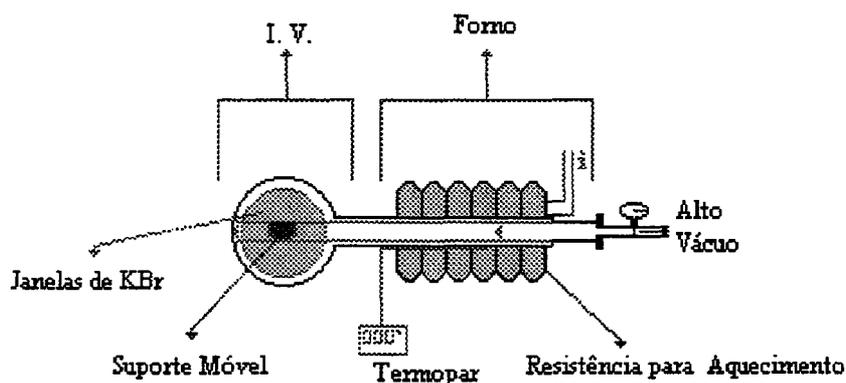


**FIGURA 4** – Esquema do sistema utilizado em laboratório para a lavagem das fases estacionárias.

### **3.2 ANÁLISE NO INFRAVERMELHO DAS FASES SÓLIDAS SINTETIZADAS**

Na análise por espectroscopia no infravermelho foi utilizado uma cela em pirex, construída em nosso laboratório (**Figura 5**), onde a amostra pode ser aquecida a diferentes temperaturas sob alto vácuo ( $10^{-5}$  torr) e *in situ* analisada no infravermelho.

Para a análise no infravermelho foram feitos discos de  $5 \text{ cm}^2$  de área, prensando-se os materiais com  $4 \text{ ton/cm}^2$  de pressão. Posteriormente, os discos foram submetidos a vácuo de  $10^{-5}$  torr, aquecidos a temperaturas de  $100^\circ\text{C}$ ;  $200^\circ\text{C}$ ;  $300^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ , durante 1 hora, e analisados *in situ* por espectroscopia no infravermelho em aparelho Bomem modelo MB-102. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, após todas as temperaturas de tratamento, com no máximo 256 scans.



**FIGURA 5.-** Esquema da cela de alto vácuo utilizada para análises dos materiais no infravermelho.

### **3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS FASES SÓLIDAS SINTETIZADAS**

As fases estacionárias sintetizadas foram submetidas à análise termogravimétrica em aparelho Perkin-Elmer modelo TGS-2, utilizando entre 3-6 mg de amostra, e taxa de aquecimento de 20 °C por minuto.

### **3.4 ANÁLISE ELEMENTAR DAS FASES SÓLIDAS SINTETIZADAS**

As fases estacionárias sintetizadas foram previamente trituradas em almofariz, e analisadas em triplicata em um aparelho Perkin-Elmer Séries M CHNS/O Analyser, 2400.

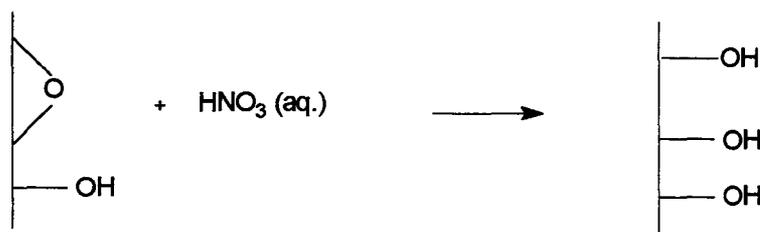
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ATIVAÇÃO DA SÍLICA GEL

A ativação da sílica gel a 150°C sob vácuo de  $10^{-2}$  torr, por um período de 10 horas elimina as moléculas de água adsorvidas na sua superfície, aumentando o número de grupos silanóis, disponíveis para reagirem,<sup>4,11,12</sup> possibilitando que uma quantidade maior desses silanóis reajam com o alcoxisilano.

Embora hajam relatos que o tratamento da sílica gel com HCl ou HNO<sub>3</sub>, antes da ativação térmica, aumenta a concentração de grupos silanóis devido à conversão dos grupos siloxanos em silanóis<sup>15-17</sup> (Reação 5), neste trabalho não foi observado aumento na concentração do grupo orgânico, quando a ativação ácida foi utilizada. Isto pode ser explicado pelo fato de que a concentração de silanóis existentes na sílica gel antes da ativação ácida seja suficientemente grande. Portanto o fator determinante do grau de ancoramento não deve ser a concentração de silanóis, mas possivelmente o impedimento estérico do grupo cloro ou aminopropil.

#### REAÇÃO 5



O tratamento térmico em vácuo possibilita que se tenha aproximadamente 3 mmol g<sup>-1</sup> de grupos silanóis disponíveis,<sup>14</sup> considerado suficiente para a reação de silanização.

Já foi relatado<sup>14</sup> que a presença de água na superfície da sílica gel, no momento da reação com grupos alcoxisilanos, proporciona uma maior concentração destes grupos na superfície, porém, muitos destes grupos não ficam ligados à superfície por ligações covalentes, mas sim formando uma cadeia polimérica com outros grupos alcóxidos, não ocorrendo desta forma a produção de uma monocamada na superfície. Os organosilanos polimerizados por sua vez, devem lixiviar mais facilmente do que os ancorados covalentemente. Neste trabalho optamos pela secagem da superfície para evitar

possíveis interferências na análise cromatográfica, causadas por grupos orgânicos lixiviados.

#### 4.2 ADIÇÃO DOS GRUPOS 3-CLOROPROPILTRIMETOXISILANO OU 3-AMINOPROPILTRIMETOXISILANO

Na reação do 3-cloropropiltrimetoxissilano ou 3-aminopropiltrimetoxissilano com os grupos silanóis da sílica gel (**Reação 6**), empregou-se uma relação de 0,93 mmol de grupo orgânico para cada grama de sílica gel utilizada, uma relação estequiométrica de 3:1, comparando-se à taxa de ancoramento obtido para a piridina enxertada à superfície, conforme evidenciado por Yamamoto e colaboradores,<sup>23</sup> que foi de 0,31 mmol g<sup>-1</sup>. Este excesso foi adicionado para possibilitar que um número maior de grupos silanizantes reagissem com os grupos silanóis da superfície. Embora existam na superfície aproximadamente 3,0 mmol de grupos silanóis disponíveis por grama de sílica gel ativada termicamente, nem todos estes grupos reagem com o agente silanizante, isto ocorre devido ao impedimento estérico causado pelos grupos que já estão ligados à superfície. Além disso, alguns grupos silanóis reagem com o segundo e/ou terceiro grupo metóxi do agente silanizante.

A reação foi conduzida em atmosfera inerte para evitar a adsorção de água na sílica gel, mantendo deste modo, a totalidade de grupos silanóis obtidos pela ativação, disponíveis. A atmosfera inerte evita ainda a hidrólise dos grupos metóxi do agente silanizante e conseqüentemente, a polimerização destes grupos na superfície; e também impede a hidrólise do halogênio ligado ao organoalcoxisilano, o qual sofrerá reação posterior que possibilitará o enxerto de um grupamento aromático na superfície.

A lavagem da sílica gel organofuncionalizada, com solventes orgânicos, se faz necessária para eliminar da superfície os grupos organoalcoxisilanos que não reagiram, permitindo desta maneira que os grupos aromáticos a serem enxertados reajam somente com organoalcoxisilanos ligados covalentemente à superfície.

#### REAÇÃO 6



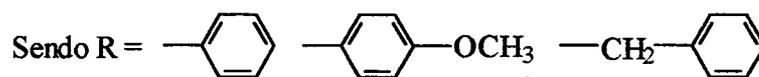
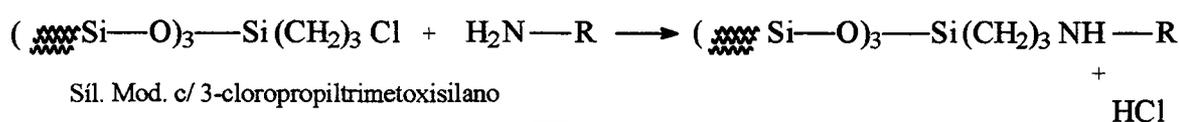
Sendo X = Cl, NH<sub>2</sub>

### 4.3 ENXERTO DOS GRUPOS AROMÁTICOS NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL MODIFICADA COM 3-CLOROPROPILTRIMETOXISILANO E COM 3-AMINOPROPILTRIMETOXISILANO

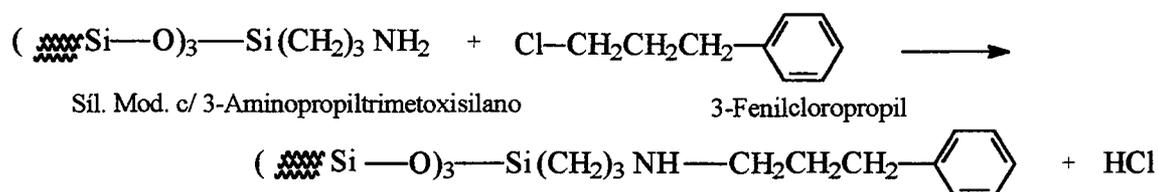
A reação de enxerto do grupo aromático à extremidade externa do organosilano ligado à superfície da sílica gel ocorre através do mecanismo de reação conhecido como S<sub>N</sub>2, no qual a formação da ligação com o nucleófilo (-NH<sub>2</sub>) acontece simultaneamente com a quebra da ligação do grupo de saída (-Cl).<sup>28</sup>

#### REAÇÃO 7

A)



B)

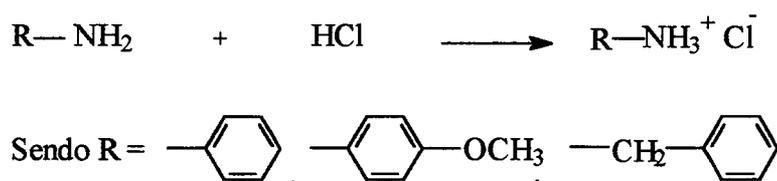


Para a reação de enxerto do grupo aromático à superfície da sílica gel modificada com o grupo organoalcoxissilano (**Reação 7**), utilizou-se a relação de 0,93 mmol de grupo aromático por grama de sílica gel modificada com grupo X-propiltrimetoxissilano (X = Cl, NH<sub>2</sub>) (item 4.1.1).

O excesso de reagente foi empregado para garantir um nível de ancoramento considerável destes grupos aromáticos na extremidade externa da cadeia orgânica, pois cada íon cloreto liberado na reação de substituição, reage com outra amina, formando o respectivo sal (**Reação 8**), que ficará na solução no caso das reações com p-anisidina, anilina e benzilamina, ou ancorado na superfície para o caso da reação com 3-fenilcloropropil. Portanto, este excesso garante um elevado número de grupos aromáticos livres para reagirem com o grupo orgânico já ligado à superfície da sílica gel.

Com o objetivo de enxertar na superfície o maior número possível de grupos aromáticos, optou-se por renovar o solvente da reação e o reagente (grupo aromático), após 100 horas de andamento. Esta renovação elimina do meio reacional, o sal formado pelos íons cloreto que estavam solubilizados no solvente. O tempo de reação foi prolongado por mais 100 horas a partir da renovação do solvente e reagente, perfazendo um total de aproximadamente 200 horas, bem superior ao tempo de 120 horas utilizadas no enxerto com piridina,<sup>23</sup> que proporcionou o ancoramento de 0,31 mmol g<sup>-1</sup> deste grupo na superfície.

### REAÇÃO 8



Devido ao longo período de reação, pôde-se acompanhar o aumento na funcionalização da superfície, pela intensidade da coloração da sílica gel, que na reação com p-anisidina passou de levemente marrom após 10 horas de reação, para um marrom bem intenso quando a reação foi interrompida. Na reação com anilina, a coloração após 20 horas de reação era amarelada, passando a marrom quando a reação foi cessada. Na reação com benzilamina, após 20 horas de reação a sílica adquiriu uma coloração amarelada, tornando-se marrom claro no final da reação. Na reação de modificação com 3-fenilcloropropil, a coloração a partir de 20 horas do seu início era levemente amarelada, passando a amarelo quando a reação foi suspensa. Uma outra evidência da funcionalização, foi o resultado positivo no teste de cloretos realizado com alíquotas do solvente, retiradas durante a reação e extraídos posteriormente com água. A presença de íons cloreto livres na solução indica que ocorreu a formação da ligação covalente entre o grupo aromático e o organosilano ligado à superfície da sílica gel (**Reação 7**).

Uma amostra de sílica gel pura (sem o grupo cloropropil) foi colocada em um meio reacional contendo tolueno e p-anisidina, nas mesmas quantidades utilizadas na reação de modificação da superfície, passando posteriormente por todos os processos de lavagem sofridos pela sílica gel modificada. O espectro no infravermelho deste sólido resultante foi exatamente igual ao da sílica gel pura, o que demonstra que a p-anisidina

adsorvida fisicamente na superfície é facilmente desorvida. Logo, no método de síntese proposto, os grupos aromáticos estão ligados covalentemente à superfície da sílica gel.

#### 4.4 ANÁLISE ELEMENTAR

A quantidade de grupos organosilanos que foi ancorada na superfície da sílica gel, foi determinada por análise elementar (CHN), utilizando-se os valores das médias de percentagem de massa obtidas em triplicata, para cada fase sólida (**Tabela II**).

Para o cálculo da quantidade de 3-cloropropil ligado covalentemente à superfície, utilizou-se a percentagem de carbono existente na amostra, levando-se em consideração que a massa de carbono existente na superfície da sílica gel é exclusivamente relacionada ao grupo propil do 3-cloropropiltrimetoxisilano.

Embora não possamos afirmar que os 3 grupos metóxi são substituídos pelos silanóis, sabe-se que a sílica por suas propriedades adsorventes, adsorve umidade do ar quando exposta ao mesmo, e esta água adsorvida fatalmente hidrolisa os grupos metóxi que por ventura não reagiram. Estes grupos foram eliminados pelo tratamento térmico sob vácuo, antes da realização da análise, restando somente o grupo propilsilano ligado à superfície.

Para a determinação da concentração do grupo aminopropil ligado à superfície da sílica gel, utilizamos a percentagem de nitrogênio obtida na análise elementar, pois todo o nitrogênio existente é relativo ao grupo aminopropil. A quantidade obtida de aminopropil pelo cálculo utilizando a percentagem de nitrogênio, concorda com a quantidade obtida calculando-se pelo percentual de carbono na superfície. Essa concordância, comprova que a forma utilizada para calcular a quantidade de cloropropil na superfície da sílica é correta.

As quantidades de p-anisidina, anilina e benzilamina enxertadas na superfície da sílica foram determinadas utilizando-se as percentagens de nitrogênio obtidas na análise elementar de cada uma das fases sólidas. A utilização somente da quantidade de nitrogênio para o cálculo é porque o nitrogênio está diretamente relacionado à quantidade de grupo aromático existente na superfície, já a percentagem de carbono está relacionada também ao grupo cloropropil que não sofreu a reação de enxerto com o grupo aromático.

As quantidades de p-anisidina, anilina e benzilamina enxertadas na superfície da sílica (**Tabela II**) são praticamente iguais. Sendo que para as 3 fases sólidas,

aproximadamente 40 % dos grupos cloropropil ancorados à superfície sofreram a reação de enxerto com os grupos aromáticos. Esta percentagem de enxerto pode ser explicada pelo impedimento estérico causado pelos primeiros grupos aromáticos que se ligaram covalentemente à superfície.<sup>4</sup> Mesmo assim, a quantidade destes grupos aromáticos enxertados foi considerada muito boa, sendo praticamente igual aos valores relatados para a piridina enxertada na superfície (0,31 mmol g<sup>-1</sup>),<sup>23</sup> que é uma base mais forte. Isso pode ser explicado pelo tempo de reação de aproximadamente 200 horas, bem superior às 120 horas utilizadas na reação com piridina.

A quantidade de grupo 3-fenilcloropropil enxertado na superfície (**Tabela II**) foi calculada utilizando-se a percentagem de carbono obtida na análise elementar desta fase sólida, subtraída da percentagem de carbono obtida na análise da sílica ancorada com o grupo aminopropil.

**TABELA II** - Concentração dos grupos orgânicos ancorados na superfície da sílica gel.

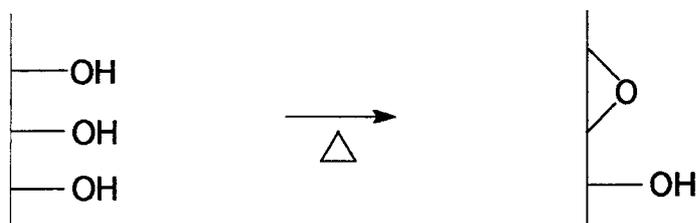
<b>Grupo Modificador</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>Concentração na Superfície (mmol . g<sup>-1</sup>)</b>
3-Cloropropiltrimetoxisil.	2,68	1,38	0,0	0,75
3-Aminopropiltrimetoxisil.	3,61	1,33	1,27	0,91
p-Anisidina	4,57	1,07	0,44	0,31
Anilina	3,88	0,95	0,45	0,32
Benzilamina	4,75	1,03	0,42	0,30
3-Fenilcloropropil	7,15	1,35	0,82	0,42

## 4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica fornece a percentagem de perda de massa de uma amostra pela sua decomposição, devido ao aumento na temperatura.<sup>11</sup>

A **Figura 6** representa a curva termogravimétrica de uma amostra de sílica gel pura. Nesta curva podemos observar com o aumento da, a perda de massa referente a água fracamente adsorvida na superfície da sílica gel. Em temperaturas inferiores a 200 °C, ocorre a perda de massa referente à água ligada à superfície da sílica gel por pontes de hidrogênio. Em temperaturas superiores a 200 °C ocorre a perda de água devida à condensação dos grupos silanóis a siloxanos (**Reação 9**).<sup>29-33</sup>

### REAÇÃO 9 – Condensação dos grupos silanóis a siloxanos



Observando-se a curva termogravimétrica da sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxissilano e 3-aminopropiltrimetoxissilano (**Figuras 7 e 8**), podemos ver claramente a perda de massa referente à água adsorvida na superfície até aproximadamente 130 °C. Em temperaturas acima de 270 °C e 310 °C pode-se facilmente visualizar a perda de massa devida à decomposição térmica dos grupos 3-cloropropil e 3-aminopropil ligados à superfície da sílica gel, respectivamente, comprovando a estabilidade destes materiais até estas temperaturas.

Analisando-se as curvas termogravimétricas das sílicas enxertadas com grupos aromáticos, podemos observar que estas possuem um perfil semelhante às curvas termogravimétricas da sílica gel pura e modificada com cloro e aminopropil, no que se refere a perda de massa devida à água adsorvida na superfície. Na sílica gel enxertada com p-anisidina (**Figura 9**), a perda de massa referente ao grupo aromático ocorre a partir de 260 °C. Para as sílica modificadas com anilina (**Figura 10**), benzilamina (**Figura 11**) e 3-fenilcloropropil (**Figura 12**), a perda de massa devida à decomposição desses grupos aromáticos, ocorre em temperaturas superiores a 300 °C, 280 °C e 270 °C, respectivamente.

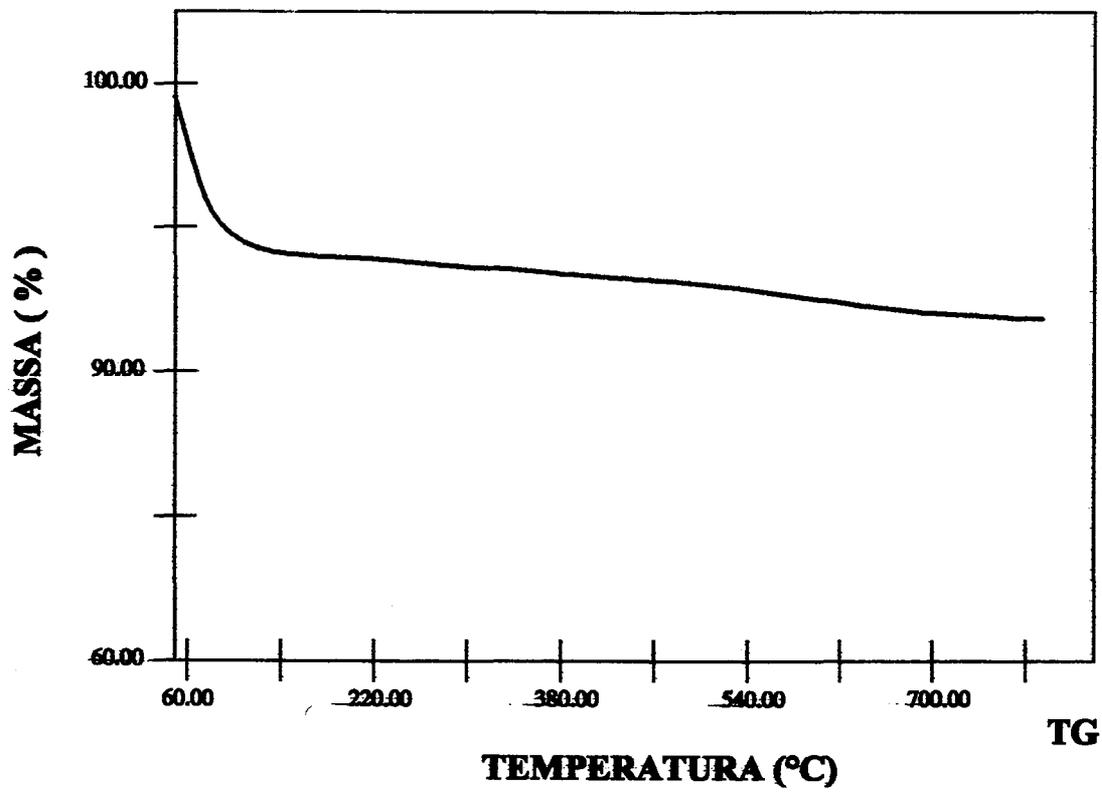


FIGURA 6 – Curva termogravimétrica (TGA) da sílica gel pura.

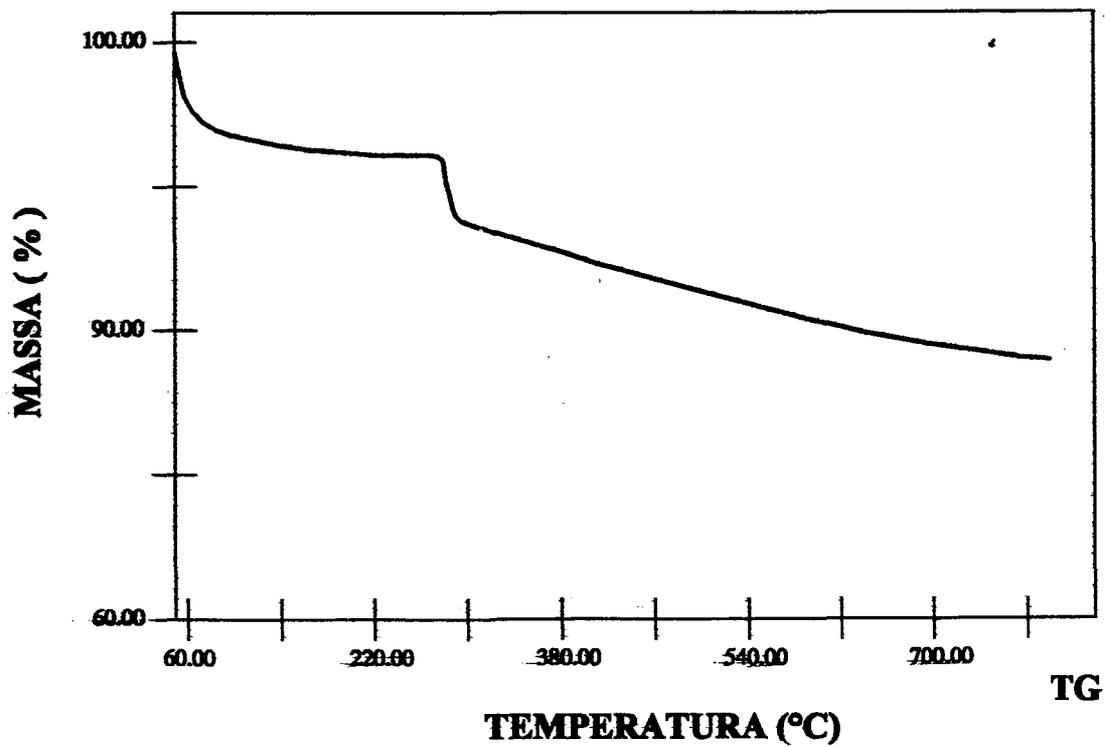


FIGURA 7 – Curva termogravimétrica (TGA) da sílica gel modificada com 3-cloropropiltrimetoxissilano.

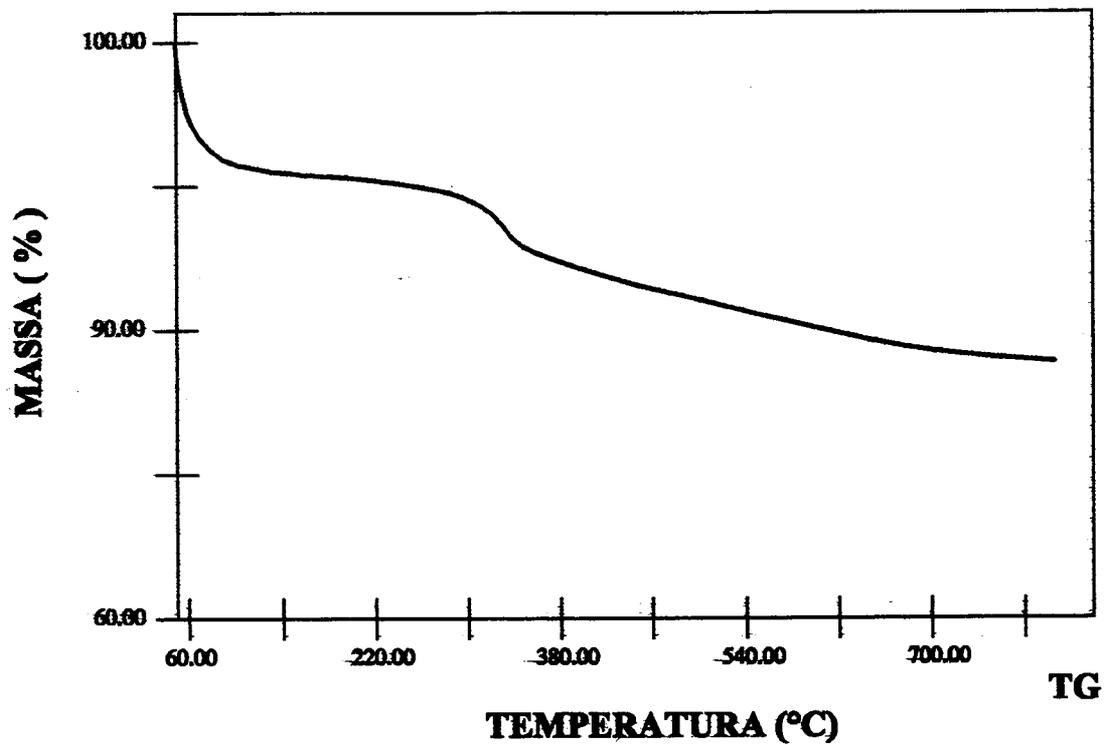


FIGURA 8- Curva termogravimétrica (TGA) da sílica gel modificada com 3-aminopropiltrimetoxisilano

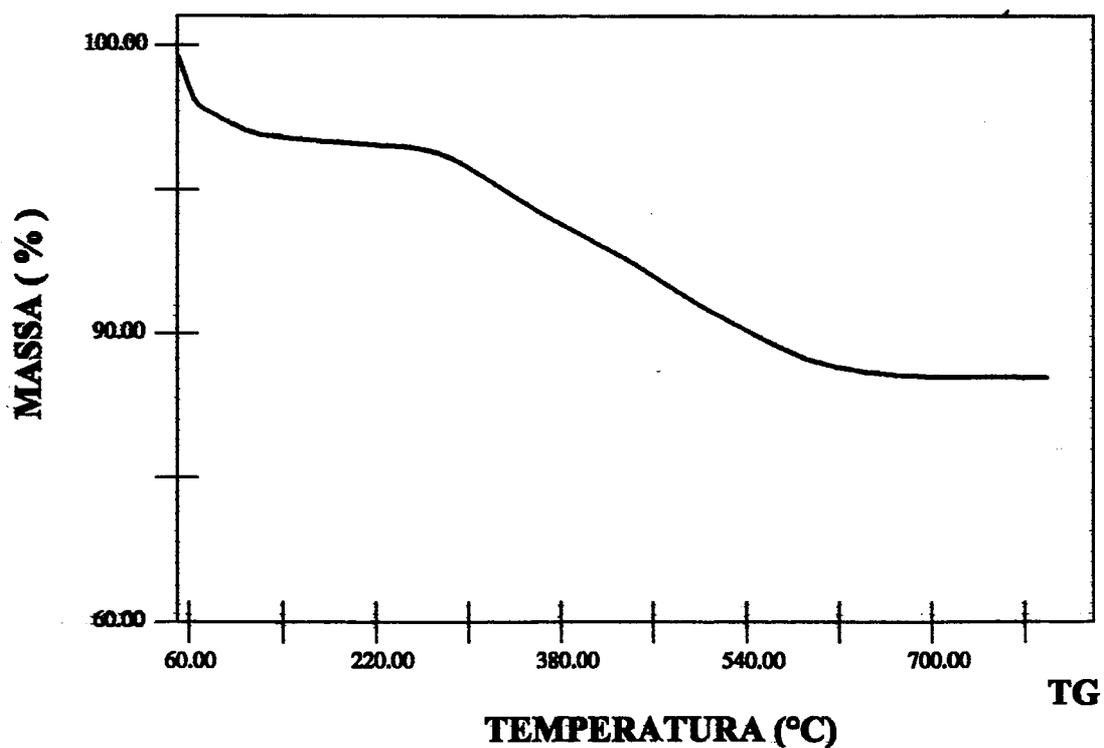


FIGURA 9 – Curva termogravimétrica (TGA) da sílica gel modificada com p-anisidina.

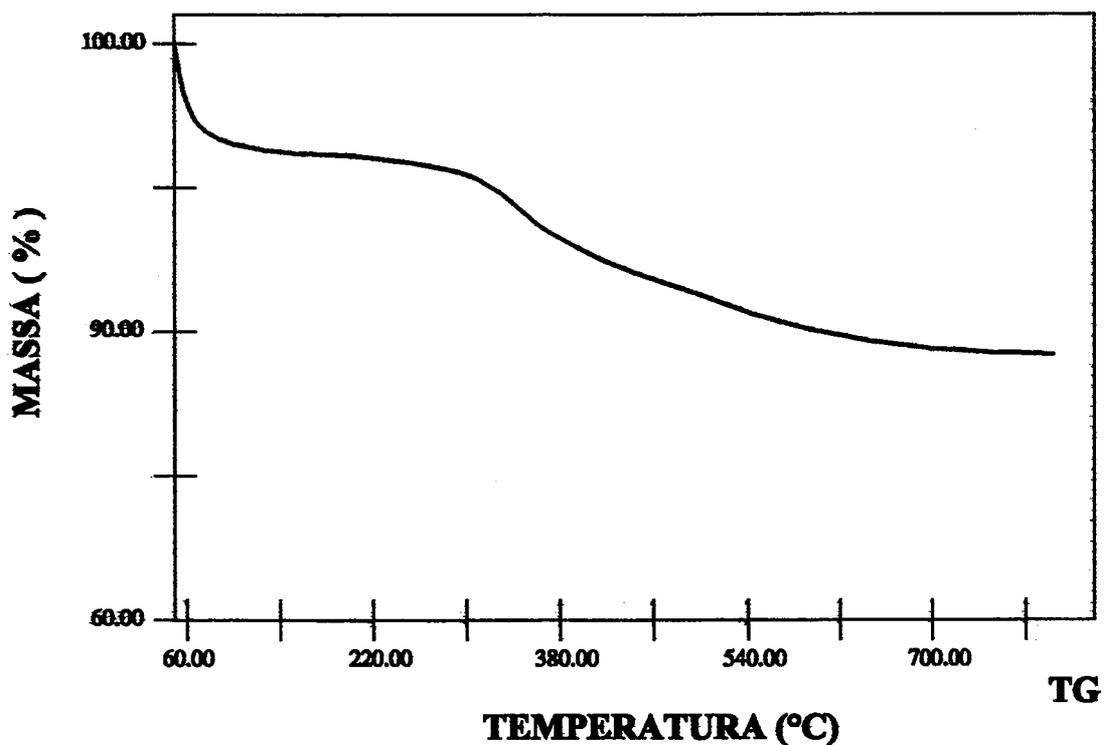


FIGURA 10 – Curva termogravimétrica (TGA) da sílica gel modificada com anilina.

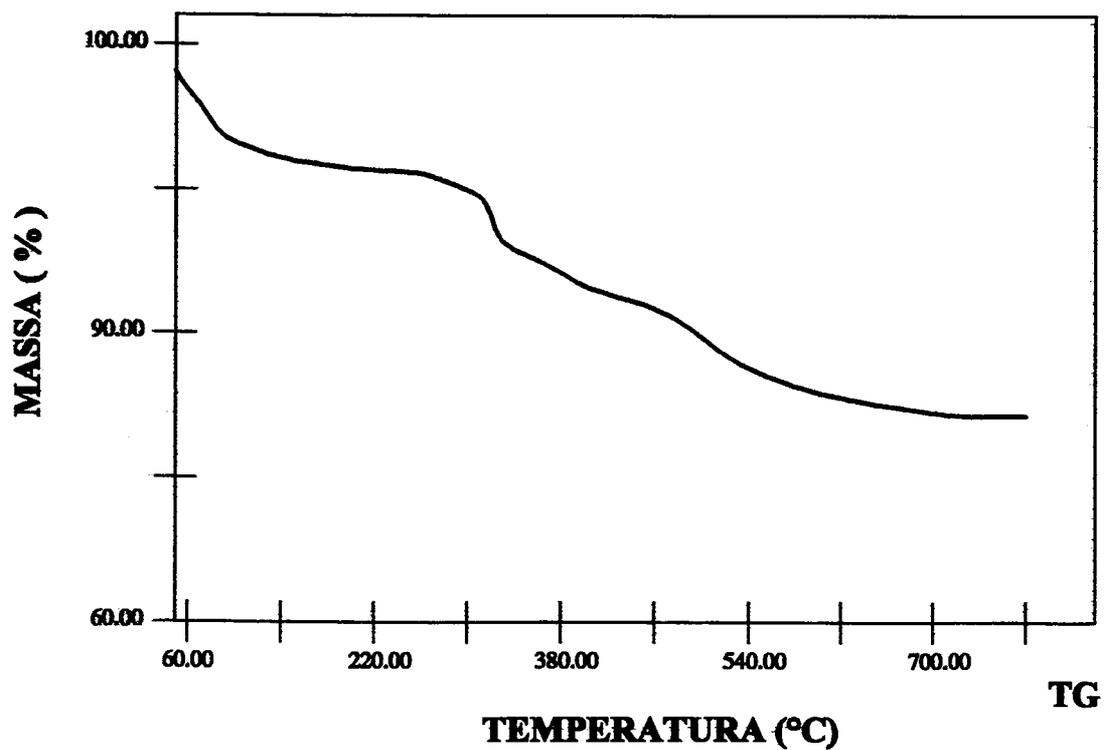
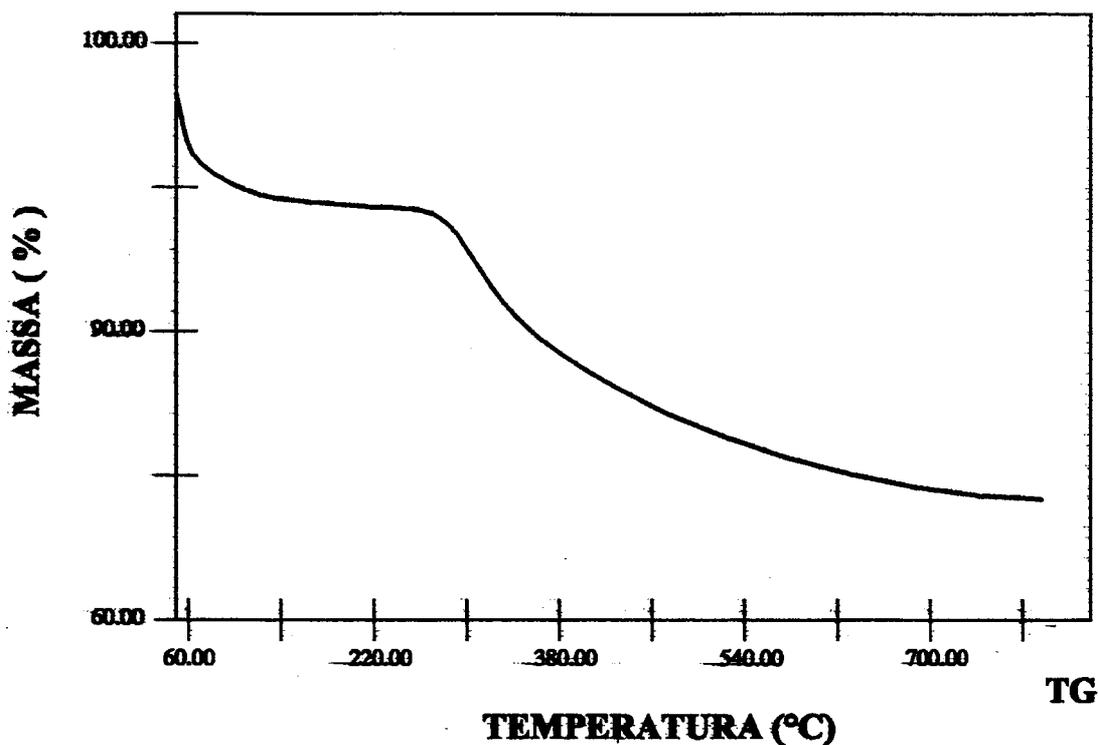


FIGURA 11 – Curva termogravimétrica (TGA) da sílica gel modificada com benzilamina.



**FIGURA 12** – Curva termogravimétrica (TGA) da sílica gel modificada com 3-fenilcloropropil.

A estabilidade térmica das sílicas modificadas com os grupamentos orgânicos pode ser melhor visualizada na **Tabela III**.

**TABELA III** - Estabilidade térmica da sílica gel com superfície modificada.

<b>Grupo Modificador</b>	<b>Estabilidade Térmica (°C)</b>
3-Cloropropiltrimetoxissilano	até 260
3-Aminopropiltrimetoxissilano	até 310
p-Anisidina	até 260
Anilina	até 300
Benzilamina	até 280
3-Fenilcloropropil	até 270

#### 4.6 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Para realizar análises de amostras sólidas no infravermelho, foi desenvolvido por nosso grupo de pesquisa, um sistema (cela) que possibilita tratar a amostra termicamente, sob alto vácuo e *in situ* submetê-la à análise no infravermelho (**Figura 5**). Este sistema funciona colocando-se um disco da amostra em um suporte, após fechar a cela com vácuo, o suporte contendo o disco da amostra é deslocado através de um trilho para dentro do forno e submetido ao tratamento térmico desejado. Encerrado o tratamento térmico, o suporte contendo o disco da amostra é então deslocado através do trilho para a outra extremidade da cela, permanecendo entre duas janelas de KBr, na posição exata por onde passa o feixe de infravermelho, possibilitando desta forma a análise *in situ*.

Comparando-se os espectros obtidos no infravermelho para a sílica gel pura, sílica gel modificada com os grupos 3-cloropropil e 3-aminopropil (**Figura 14**), podemos facilmente visualizar o surgimento de bandas características desses dois grupos orgânicos ligados à superfície.

Analisando as principais bandas (**Tabela IV**) das moléculas de cada um dos compostos puros<sup>34,35</sup> e as principais bandas das sílicas modificadas, temos a confirmação de que estes grupos estão realmente na superfície da sílica gel. As bandas em  $2840\text{ cm}^{-1}$  e  $2962\text{ cm}^{-1}$  são referentes aos estiramentos C-H, enquanto que a banda em aproximadamente  $1450\text{ cm}^{-1}$  é devida à deformação angular de C-H. Para a sílica gel modificada com o grupo aminopropil, além das bandas acima citadas, também aparecem as bandas referentes ao estiramento C-N em  $1600\text{ cm}^{-1}$  e estiramentos N-H do  $\text{NH}_2$  em  $3360\text{ cm}^{-1}$ , que é mais uma evidência da presença deste grupo na superfície.

Quando comparamos o espectro no infravermelho da sílica gel modificada com 3-cloropropil (**Figura 14**) com os espectros das sílicas em que foram enxertadas na sua superfície: p-anisidina (**Figura 15**), anilina (**Figura 16**) e benzilamina (**Figura 17**), bem como comparando o espectro da sílica gel modificada com 3-aminopropil (**Figura 14**) com o espectro da sílica gel enxertada com 3-fenilcloropropil (**Figura 18**), podemos claramente observar a presença destes grupos aromáticos através das suas bandas características (**Tabela IV**).<sup>34,35</sup>

Para cada material, realizamos um tratamento em diferentes temperaturas sob alto vácuo, na cela desenvolvida por nosso grupo de pesquisa. O material foi então submetido a um vácuo de  $10^{-5}$  torr, tratado termicamente a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $300\text{ }^\circ\text{C}$  e

400 °C durante uma hora e *in situ* analisado no infravermelho, para cada temperatura de tratamento.

**TABELA IV** - Principais bandas do espectro no infravermelho (FTIR) dos grupos orgânicos ligados à superfície da sílica gel.

<b>Grupo Modificador</b>	<b>Principais Bandas da Molécula Pura (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Principais Bandas na Superfície da Sílica (cm<sup>-1</sup>)</b>
3-Cloropropiltrimetoxisil.*	1410;1440;2830;2950	1400;1441; 2840;2962
3-Aminopropiltrimetoxisil.*	1410;1450;1575;1600;2850; 2940;3350	1410;1450;1596;2860;2950; 3360
p-Anisidina	1460;1510;1620;3025	1469;1513;1618;2940;3020
Anilina	1505;1600;3050	1505;1604;2900;3070
Benzilamina	1450;1490;1600;3010;3350	1455;1490;1600;2950;3025; 3060
3-Fenilcloropropil	1450;1500;1610;2950;3025	1455;1497;1600;2850;2950; 3060

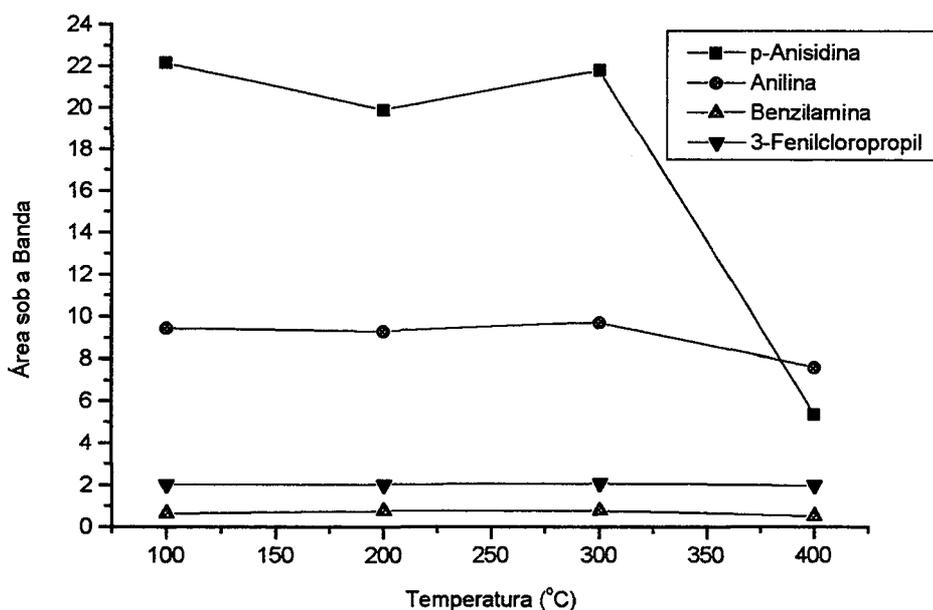
\* Intermediários

Para cada sílica gel modificada com grupos aromáticos, tomou-se uma banda característica do grupamento aromático e mediu-se, com o auxílio de uma ferramenta do programa do equipamento de infravermelho, a área sob esta banda característica após o tratamento em cada uma das temperaturas. Analisando-se estas áreas (**Tabela V**), podemos observar que para a sílica modificada com p-anisidina (**Figura 15**), a área sob a banda característica do grupo se manteve praticamente invariável até o tratamento a 300 °C por uma hora, podendo-se dizer que esta sílica gel modificada é estável até 300 °C nessas condições. Para a sílica gel modificada com anilina (**Figura 16**), a área sob a banda também diminuiu somente em temperaturas acima de 300 °C. Ao passo que para as sílicas modificadas com benzilamina (**Figura 17**) e 3-fenilcloropropil (**Figura 18**), a área sob a banda característica de cada grupamento manteve-se inalterada até o tratamento a 400 °C, confirmando a estabilidade destas sílicas modificadas até estas temperaturas, nestas condições.

**TABELA V** - Áreas sob as bandas dos espectros no infravermelho, características de grupos orgânicos aromáticos.

<b>Grupo Orgânico</b>	<b>Banda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Área Sob a Banda</b>
p-Anisidina	1514	100	22,17
		200	19,91
		300	21,80
		400	5,36
Anilina	1505	100	9,44
		200	9,30
		300	9,74
		400	7,60
Benzilamina	1498	100	0,65
		200	0,75
		300	0,79
		400	0,52
3-Fenilcloropropil	1497	100	2,03
		200	2,04
		300	2,10
		400	2,01

A estabilidade térmica das sílicas modificadas com os grupos aromáticos, em função da temperatura pode ser melhor visualizada observando-se o gráfico da **Figura 13**.



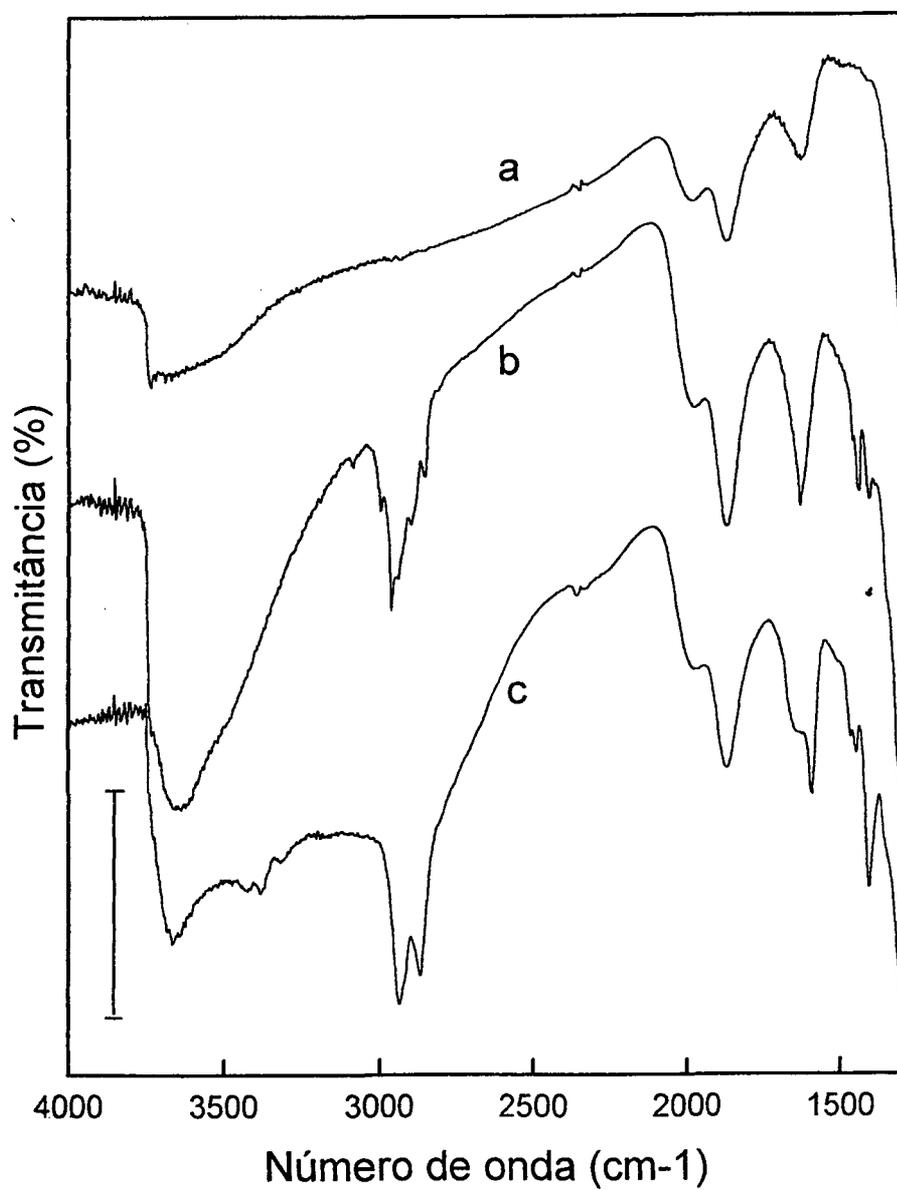
**FIGURA 13** – Curvas de decomposição das fases estacionárias sintetizadas, em função do aumento da temperatura.

Comparando-se a estabilidade das sílicas modificadas, verificada através da análise termogravimétrica com a observada *via* análise no infravermelho, podemos inferir que provavelmente devido a compactação dos discos, no segundo caso, torna-se necessário uma temperatura mais elevada para ocorrer a dessorção da matéria orgânica decomposta.

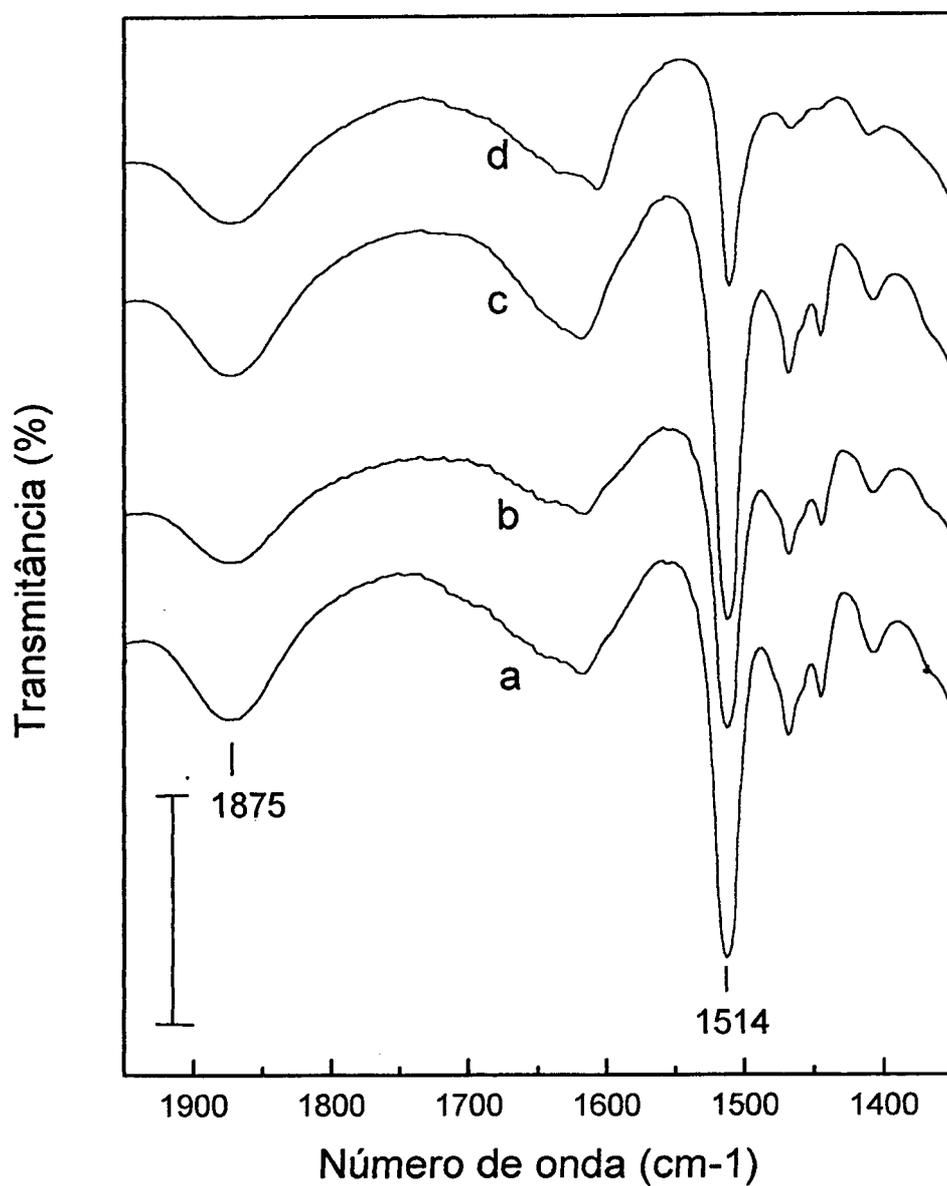
Analisando-se os espectros no infravermelho, da sílica gel pura (**Figura 19**) tratada termicamente a 100 °C, 200 °C, 300 °C e 400 °C durante uma hora sob vácuo, pode-se observar que a área da banda devida à deformação angular da água<sup>36</sup>, em aproximadamente 1635 cm<sup>-1</sup> mantêm-se constante, ao passo que a banda larga de estiramento O-H em aproximadamente 3650 cm<sup>-1</sup> diminui com o aumento da temperatura. As bandas de estiramento O-H estão relacionadas à presença dos grupos silanóis e às moléculas de água. No entanto, a banda de deformação angular é devida exclusivamente às moléculas de água. Como a banda de estiramento O-H diminui sensivelmente com o aumento da temperatura (**Figura 19**), enquanto que a banda de deformação angular permanece constante, pode-se afirmar que a diminuição na banda de estiramento O-H é unicamente devida à conversão de grupos silanóis vicinais e geminais em siloxanos.

O fato de as bandas de deformação permanecerem praticamente constantes para todas as temperaturas de tratamento, somente pode ser explicado se considerarmos que esta água está ocluída nos poros da sílica gel, fechados durante o processo de fabricação da mesma.

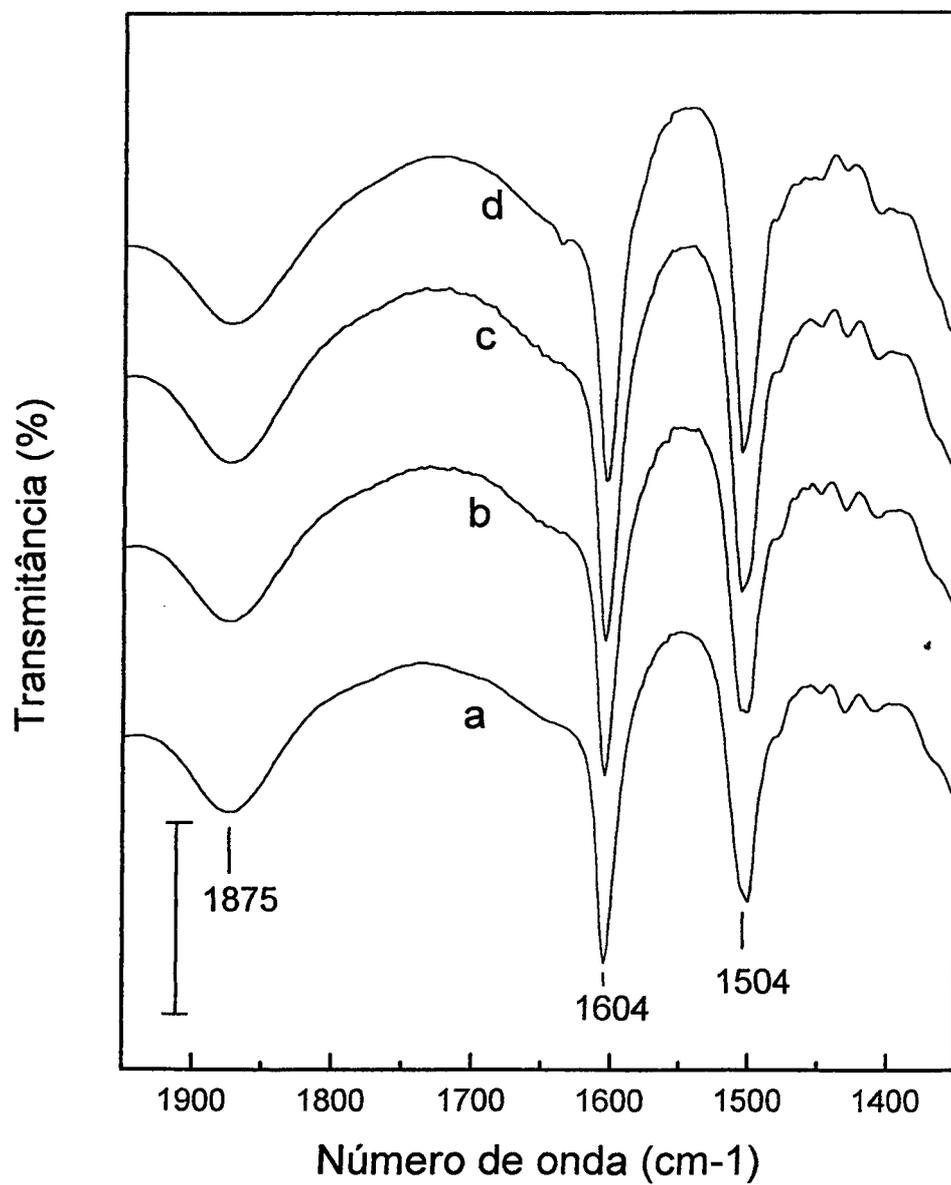
Pode-se observar também que o tratamento térmico melhora a definição do pico em  $3740\text{ cm}^{-1}$ , que é devido ao estiramento O-H de grupos silanóis livres.<sup>37</sup> Esta melhor definição é um indicativo de aumento na concentração de grupos silanóis livres na superfície. Este fenômeno é facilmente explicado pelo fato de que a diminuição na concentração de silanóis totais, produz um aumento na distância média entre eles, diminuindo assim a probabilidade de interações por pontes de hidrogênio inter-silanóis, aumentando conseqüentemente a população de silanóis livres.



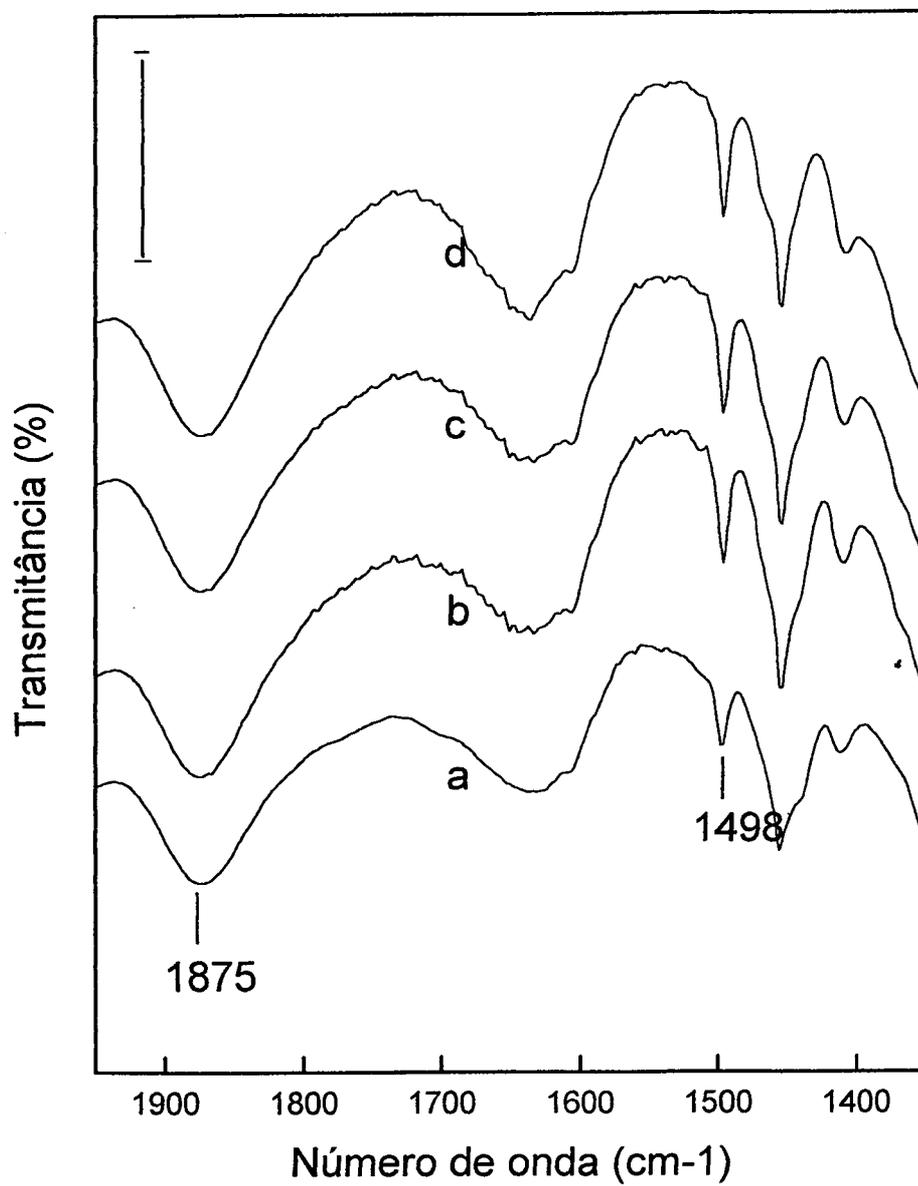
**FIGURA 14** – Espectros no infravermelho (FTIR) obtidos a 300 °C. a) sílica gel pura; b) sílica gel modificada com cloropropil; c) sílica gel modificada com aminopropil. Valor da barra é 20 %.



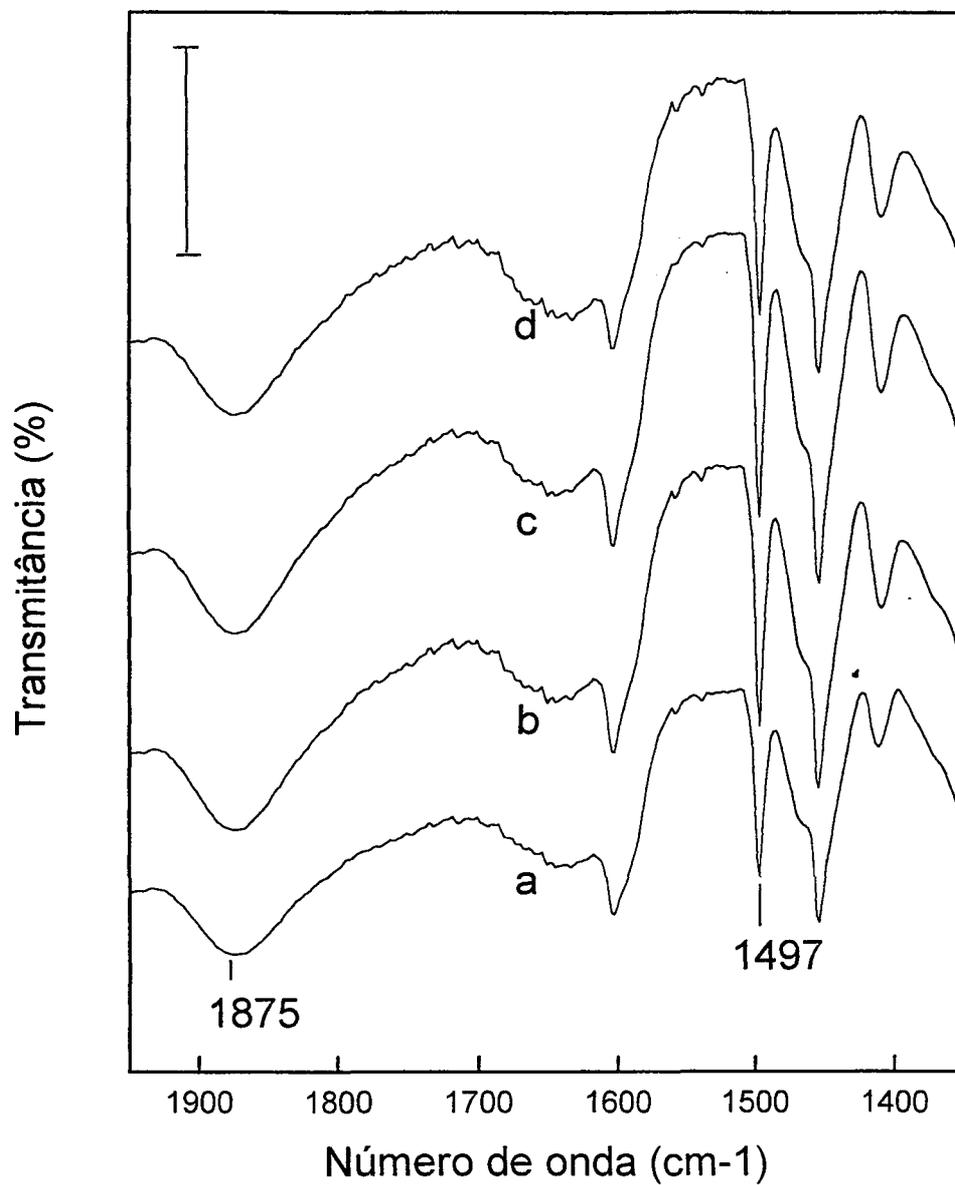
**FIGURA 15** – Espectros no infravermelho (FTIR) de p-Anisidina/ SiO<sub>2</sub> aquecidos a: a) 100 °C; b) 200 °C; c) 300 °C; d) 400 °C . O valor da barra é 20 %.



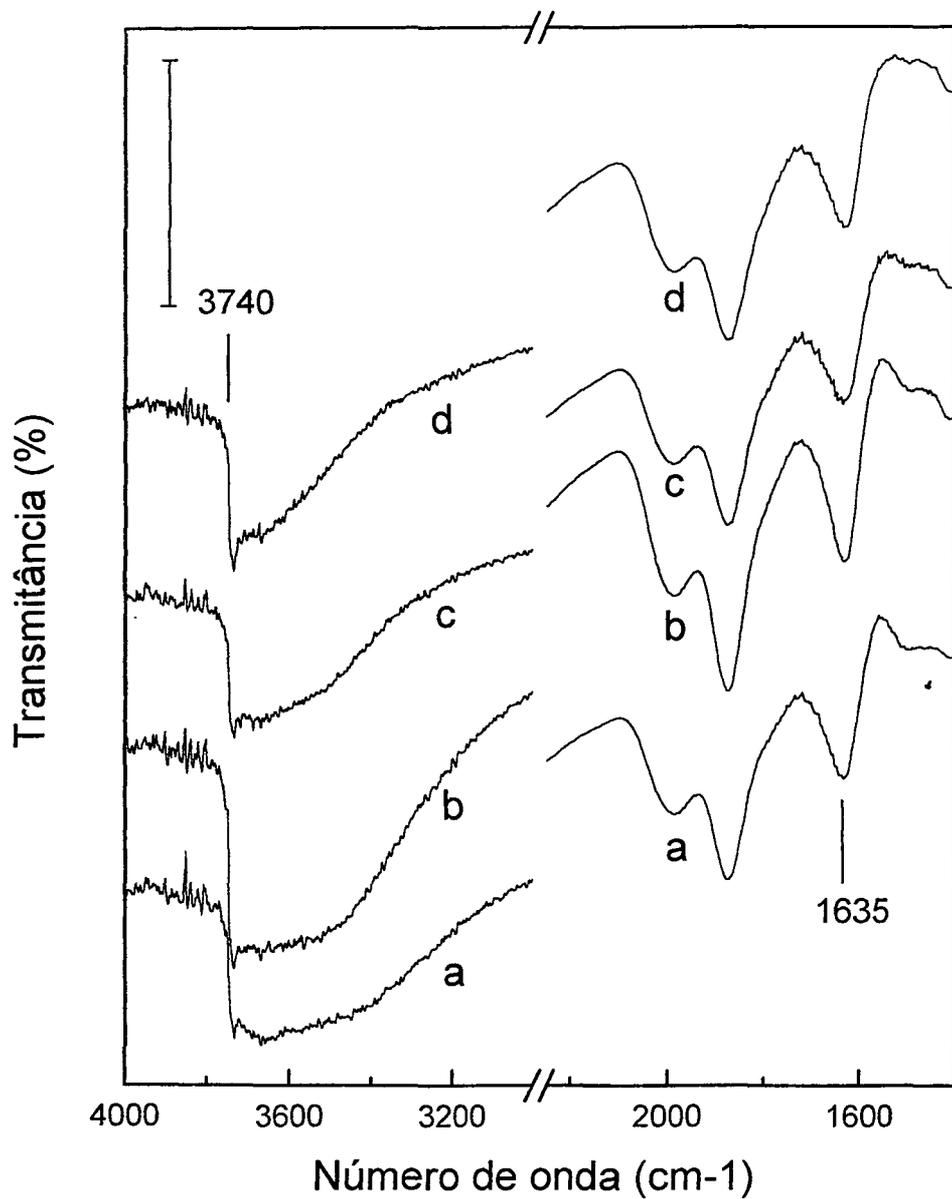
**FIGURA 16** – Espectros no infravermelho de (FTIR) Anilina/ SiO<sub>2</sub> aquecidos a:  
a) 100 °C; b) 200 °C; c) 300 °C; d) 400 °C . O valor da barra é 15 %.



**FIGURA 17** – Espectros no infravermelho (FTIR) de Benzilamina/ SiO<sub>2</sub> aquecidos a: a) 100 °C; b) 200 °C; c) 300 °C; d) 400 °C . O valor da barra é 10 %.



**FIGURA 18** – Espectros no infravermelho (FTIR) de 3-Fenilcloropropil/ SiO<sub>2</sub> aquecidos a: a) 100 °C; b) 200 °C; c) 300 °C; d) 400 °C . O valor da barra é 5 %.



**FIGURA 19** – Espectros no infravermelho (FTIR) da Sílica Gel Pura, aquecidos a: a) 100 °C; b) 200 °C; c) 300 °C; d) 400 °C . O valor da barra é 15 %.

## PARTE B

# ESTUDO DA RETENÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM MEIO AQUOSO, PELAS FASES SÓLIDAS SINTETIZADAS

## 5 INTRODUÇÃO

A determinação de contaminantes orgânicos em águas<sup>38-40</sup> é fundamental para avaliar a qualidade, o grau de poluição, bem como promover o desenvolvimento de métodos alternativos, para diminuir a emissão e melhorar os métodos de descontaminação destes, no meio ambiente. Porém, a determinação destes contaminantes em baixas concentrações (nível de traços), é em um grande problema analítico que conduz a erros significativos. Uma forma de reduzir os problemas inerentes à análise de traços, é a utilização de metodologias de pré-concentração mais apuradas. Vários métodos de pré-concentração são utilizados, tais como: extração líquido-líquido<sup>41</sup>, headspace, extração em fase sólida (SPE),<sup>6,42,43</sup> extração em membranas com material suportado e microextração em fase sólida (SPME).<sup>44</sup>

Um procedimento analítico possui várias etapas a serem consideradas: amostragem, preparação da amostra, separação, quantificação, avaliação estatística e decisão. Cada etapa é crítica para a obtenção de resultados corretos.

A etapa de amostragem inclui a decisão de onde e como coletar a amostra de forma a definir o objeto e a representatividade.

A etapa de preparação da amostra se faz necessária para isolar o componente de interesse, presente na matriz, pois a grande maioria dos instrumentos analíticos não permitem o manuseio direto da amostra. A preparação de amostras pode também incluir *clean up*, para amostras muito sujas. Esta etapa também se faz necessária para tornar os analitos em níveis de concentração convenientes.

Na etapa de separação, a mistura complexa isolada, contendo os analitos de interesse, é dividida em seus constituintes por técnicas analíticas adequadas.

A quantificação é a determinação da quantidade dos compostos identificados.

A avaliação estatística dos resultados fornece uma estimativa da concentração dos compostos de interesse na amostra que está sendo analisada.

Os dados obtidos, irão indicar certas decisões a serem tomadas, as quais poderão incluir a submissão de novas amostras ao procedimento analítico para investigações adicionais do sistema.

Um sistema ideal em química analítica é aquele em que todas as etapas analíticas são realizadas sem a intervenção do analista, preferencialmente, no campo. Embora tal sistema ainda não tenha sido desenvolvido, tem-se atualmente instrumentos de grande sofisticação, tais como Cromatografia Gasosa com Detector de Massas

(GC/MS) para o caso de compostos orgânicos, que permite separar e quantificar misturas complexas com aplicação automática de métodos quimiométricos para a avaliação estatística dos resultados obtidos.

Apesar do grande avanço nas técnicas instrumentais de separação e quantificação, muitas práticas de amostragem e de preparação de amostras estão baseadas em técnicas muito antigas, tais como o método de extração por Soxhlet. Os métodos tradicionais de preparação de amostra são tipicamente demorados e trabalhosos, possuem muitas etapas que podem conduzir a consideráveis perdas, além de fazerem uso de solventes orgânicos tóxicos. Estas características fazem com que a amostragem e a preparação da amostras, sejam difíceis de serem integradas com os sistemas automatizados. O resultado é que em torno de 80% do tempo de análise é gasto na amostragem e etapas de preparação da amostra.

O aumento significativo da nova consciência quanto ao perigo dos solventes - o risco de câncer e do esgotamento da camada de ozônio - tem resultado em iniciativas internacionais, tais como o *Protocolo de Montreal*, que resultou na interrupção da produção de muitos solventes orgânicos.

Se não por outras razões, a necessidade da eliminação gradativa dos solventes pode ser considerada para induzir a maiores mudanças nas metodologias analíticas existentes.

Estas mudanças são uma boa oportunidade para a comunidade científica corrigir os problemas relativos aos métodos de preparação de amostra e propor novas e simples alternativas livres de solventes.

Naturalmente que qualquer método de preparação de amostra deve ter boa performance analítica, incluindo eficiência e aplicabilidade a vários compostos e matrizes.

Um método novo deve possibilitar a automação e a análise de campo. Uma técnica de preparação de amostra ideal deve ser de fácil utilização, de custo razoável e compatível com os instrumentos analíticos disponíveis.

O princípio de qualquer método de preparação de amostra é o da partição dos analitos entre a matriz da amostra e a fase extratora. Técnicas de preparação de amostra que usam pouco ou nenhum solvente, tem estado disponíveis há algum tempo e podem ser classificadas em função da fase extratora, em gasosa, de membrana ou com sorvente.

## **i) EXTRAÇÃO EM FASE GASOSA**

Métodos de preparação de amostra em fase gasosa, tais como *headspace* ou *purge-and-trap*, possuem como característica comum, a partição dos analitos numa fase gasosa. Durante o processo de partição, compostos não voláteis de alto peso molecular são eliminados, o que permite a prevenção da contaminação com relação à coluna de separação. A amostragem usando *headspace*, é bastante utilizada para a análise se compostos voláteis, devido principalmente, a compatibilidade da fase extraente com vários equipamentos tais como Cromatógrafo Gasoso (GC).

A técnica de *headspace*, possui algumas desvantagens, incluindo a formação de espumas, residual de analitos de determinações prévias e o fato de que a velocidade do fluxo de deslocamento possa ser incompatível com o instrumento de separação.

## **ii) EXTRAÇÃO COM MEMBRANAS**

A extração com membranas consiste em dois processos simultâneos: extração dos analitos da matriz da amostra pelo material da membrana e a extração dos analitos retidos na membrana por deslocamento de fase.

Este método foi desenvolvido nas três últimas décadas para a análise via Espectrometria de Massas (MS). A extração com membrana pode ser combinada diretamente com MS ou com GC a fim de se obter um sistema contínuo de análise.

## **iii) EXTRAÇÃO COM SORVENTES**

A utilização de material adsorvente para extrair compostos orgânicos de soluções aquosas foi desenvolvida nos anos 80, e desde então sua aplicação tem sido consideravelmente ampliada.<sup>7,45</sup> Atualmente os sorventes são utilizados não apenas para matrizes aquosas, mas também para ar e eventualmente solo. Um sorvente com grande afinidade para compostos orgânicos poderá reter e concentrar estes compostos presentes em matrizes aquosas ou gasosas muito diluídas. Muitos sorventes são específicos para a extração de diferentes grupos orgânicos, com vários graus de seletividade.

Uma das técnicas amplamente utilizadas, que faz uso de sorventes, é a Extração em Fase Sólida (SPE). A primeira etapa da SPE consiste na extração dos analitos fazendo a matriz líquida passar através de uma seringa ou de uma membrana(disco) que

contenha o sorvente. Posteriormente um solvente adequado, é utilizado para a remoção dos analitos de interesse. A SPE apresenta inúmeras vantagens com relação aos métodos convencionais de extração líquido-líquido. A SPE é simples, barata e utiliza pequenas quantidades de solvente.<sup>46</sup> As interações entre a matriz da amostra e alguns analitos as vezes pode conduzir a baixas recuperações, problemas de saturação da fase sólida devem ser considerados e matrizes com muito material particulado devem passar por uma etapa prévia de filtração para evitar o comprometimento da fase sólida. A técnica de SPE é limitada para compostos semivoláteis.

Para o caso de amostras aquosas, usa-se água na etapa de extração e solvente orgânico na etapa de eluição. Os compostos de interesse ficam retidos no ADSORVENTE através de interações físicas, principalmente dispersão e forças de van der Waals. Posteriormente os compostos de interesse são eluídos com um solvente adequado. A escolha da fase estacionária é feita considerando-se a natureza dos analitos que serão adsorvidos. Moléculas orgânicas hidrofóbicas possuem afinidade por superfícies hidrofóbicas enquanto que moléculas hidrofílicas possuem afinidade por superfícies hidrofílicas,<sup>27</sup> isto pode ser monitorado através da modificação da matriz inorgânica com grupos orgânicos de diferentes polaridades.

As principais fases estacionárias utilizadas na pré-concentração por extração em fase sólida são:

- i) Sílica gel modificada com grupos orgânicos, tais como: cadeias lineares de C<sub>8</sub> e C<sub>18</sub>, fenil, aminas, etc..
- ii) Resinas poliméricas a base de estireno-divinilbenzeno (XAD), principalmente XAD-2 e XAD-4.
- iii) Carvão ativo.

Neste trabalho foi realizada a avaliação da capacidade de retenção de quatro diferentes fases estacionárias sintetizadas a base de sílica gel modificada com os grupos aromáticos: p-Anisidina; 3-Fenilcloropropil; Benzilamina e Anilina. Estas fases estacionárias foram utilizadas para avaliar a capacidade de pré-concentrarem compostos fenólicos. Os analitos utilizados foram: Fenol; o-Cresol; m-Cresol; p-Cresol; 2-Etilfenol; 3-Etilfenol e 4-Etilfenol. A identificação e a quantificação dos compostos fenólicos foi realizada por análise cromatográfica, *via* GC-MS e GC-FID, respectivamente.<sup>6,46</sup>

O problema para a determinação de compostos fenólicos em nível de traços, deve-se ao fato de que muitos de seus derivados substituídos possuem de baixos (pentaclorofenol) a altos volumes de *breakthrough* (fenol, monoclorofenóis e nitrofenóis), devem ser monitorados.

A análise de fenóis em amostras ambientais é de grande importância devido à sua vasta ocorrência no ambiente e sua capacidade de lixiviação, o qual o faz um contaminante potencial de águas subterrâneas.<sup>38,39</sup> Os fenóis são utilizados em larga escala, na produção de produtos poliméricos, plastificantes, remédios, corantes, explosivos, pesticidas, detergentes, estabilizantes e antioxidantes. Os resíduos fenólicos podem resultar da emissão direta, bem como da degradação fotolítica ou metabólica de precursores, tais como herbicidas fenoxialcanóicos ou inseticidas organofosforados.

Nitrofenóis, são formados fotoquimicamente na atmosfera, principalmente devido a exaustão de automóveis e são encontrados em nível de ppb em nevoeiros, chuva e neve. Os nitrofenóis também são encontrados como sub-produtos ou produtos de degradação de efluentes de munição. Além das fontes antropogênicas, compostos fenólicos são formados naturalmente durante a decomposição de madeira e folhas. Adicionalmente, fenóis podem ser produzidos por processos técnicos, p.ex. formação de clorofenóis durante a cloração de substâncias húmicas naturais, nas unidades de purificação de água para consumo.

Devido ao seu potencial toxicológico e sua ubíqua ocorrência ambiental, 11 fenóis são classificados como " poluentes prioritários" pela US-EPA.

Muitos procedimentos analíticos tem sido utilizados para a análise de fenóis em nível de traços, principalmente utilizando HPLC ou CG-capilar. Embora os métodos com HPLC sejam frequentemente aplicados para a análise de fenóis, GC é normalmente preferida, por oferecer alta resolução e ser facilmente acoplada a detectores mais sensíveis.

Na análise por cromatografia gasosa, tem-se feito uso de coluna capilar com fase estacionária apolar, a qual não permite que se obtenha boa performance cromatográfica para os compostos fenólicos utilizados como analitos. Para contornar esta questão, os compostos fenólicos são previamente derivatizados.

A derivatização consiste na transformação de um grupo químico em outro, sendo que, através da derivatização altera-se a polaridade, volatilidade e estabilidade térmica de vários compostos orgânicos.<sup>47,48</sup> No caso da derivatização de compostos fenólicos com anidrido acético, obtêm-se compostos que possuem espectros de massa com

características similares ao correspondente fenol, além de facilitar a identificação dos mesmos pelo fragmento  $m/z = 43$ , correspondente ao fragmento ceteno.<sup>46</sup>

Muitos trabalhos encontrados na literatura descrevem a determinação de poluentes orgânicos em geral, que envolvem a tradicional extração líquido-líquido (LLE)<sup>41</sup>, e mais recentemente a extração em fase sólida (SPE),<sup>6,43</sup> extração com fluido supercrítico (SFC) e a microextração em fase sólida (SPME).<sup>44</sup>

Para os compostos fenólicos, o Método 604, da US-EPA recomenda a acidificação da amostra para pH 2, seguida da extração líquido-líquido com 2 alíquotas de 60 mL de diclorometano, aguardando pelo menos 10 minutos para que a fase orgânica seja bem separada da fase aquosa, a análise é realizada utilizando GC/MS e GC-FID.<sup>49</sup>

Coutts, R. T. e colaboradores,<sup>4,8</sup> utilizaram a LLE para a extração de compostos fenólicos (fenol, o-cresol, m-cresol e p-cresol) em meio aquoso, previamente derivatizados com anidrido acético. A recuperação destes compostos fenólicos foi quantitativa quando utilizadas concentrações entre 8-40  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; e de 28-41 %, quando concentrações entre 0,2-2,0  $\text{mg L}^{-1}$  foram utilizadas. A análise quantitativa foi realizada utilizando-se cromatografia gasosa com detector de ionização de chama.

Fernandez, M. J. e colaboradores,<sup>41</sup> estudaram a recuperação de hidrocarbonetos aromáticos em concentrações variando entre 0,1-10  $\mu\text{g L}^{-1}$ , utilizando extração líquido-líquido. Os valores de recuperação obtidos foram em média 75 % para todos os compostos.

Apesar dos métodos de extração líquido-líquido para a quantificação de compostos orgânicos em água, terem sido, durante muitos anos amplamente utilizados, as limitações analíticas dos mesmos e a crescente necessidade da redução drástica do consumo de solventes orgânicos, tem levado a comunidade científica a buscar novas metodologias analíticas para esta área.<sup>40,50</sup>

A técnica de extração em fase sólida (SPE) surgiu então, como alternativa para a tradicional extração líquido-líquido, reduzindo drasticamente o consumo de solventes, o tempo de análise, bem como reduzindo e até resolvendo muitas das limitações analíticas das técnicas até então empregadas.<sup>38</sup>

A utilização da extração em fase sólida(SPE) como técnica para pré-concentrar analitos em matrizes aquosas, teve seu início nos anos 80. A técnica pode ser empregada com diferentes fases estacionárias, comerciais ou, desenvolvidas particularmente para determinado estudo. Nestes, várias formas de derivatização são utilizadas com o

objetivo de se obter melhores resultados, empregando a cromatografia líquida ou gasosa, com os mais diferentes tipos de detectores para análise qualitativa e quantitativa desses compostos.<sup>47</sup>

Estudos realizados por Werkhoven-Goewle, C.E. e colaboradores,<sup>51</sup> demonstraram que quando se utiliza sílica gel modificada como adsorvente, deve-se levar em consideração o diâmetro de partícula. Para este autor, os melhores resultados de adsorção/ dessorção, foram obtidos para àquelas partículas com o diâmetro entre 5 e 10  $\mu\text{m}$ .

A recuperação dos analitos utilizando-se pré-concentração por SPE, tem variado significativamente levando-se em consideração os fatores analito/ fase sólida.

Rostad, C. E. e colaboradores,<sup>39</sup> avaliaram a recuperação de 7 compostos fenólicos (fenol, 2-metilfenol, 2,4-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol, 2,3,5-trimetilfenol, 1-naftol, 2-naftol e pentaclorofenol) e 10 hidrocarbonetos aromáticos, de diferentes pesos moleculares e caráter hidrofílico/ hidrofóbico, ambos em soluções de 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , preparadas pela adição de padrões desses compostos. O estudo da recuperação foi efetuado utilizando-se uma coluna de sílica gel modificada com ciclohexil, obtendo-se valores de recuperação entre 80-105 % para os compostos fenólicos, com exceção do fenol que ficou em 27 %. Para os hidrocarbonetos aromáticos a recuperação ficou entre 51-111 %.

A sílica gel, devido às suas propriedades físicas bem definidas, tem capacidade para adsorver uma grande quantidade de compostos orgânicos. Fases estacionárias a base de sílica gel, disponíveis comercialmente, podem ser encontradas com diferentes grupos orgânicos de polaridade variada, tais como: C<sub>18</sub>, C<sub>8</sub>, ciclohexil, fenil, sendo seletivas para diferentes compostos orgânicos.

Puig, D. e colaboradores,<sup>5</sup> realizaram um estudo comparativo utilizando diferentes adsorventes para a pré-concentração de 18 compostos fenólicos listados como poluentes prioritários, entre os quais estão: fenol, cresóis e clorofenóis. Dentre os vários sorventes a base de sílica gel modificada utilizados, C<sub>18</sub>, C<sub>18</sub>/OH e C<sub>8</sub> fornecem os melhores resultados de recuperação para os compostos menos polares (cresóis, triclorofenóis, pentaclorofenol), quando comparados com sílicas modificadas com grupos fenil, e ciano.

Bao, M. L. e colaboradores,<sup>52</sup> realizaram um estudo da recuperação por SPE utilizando cartuchos C<sub>18</sub>, de 39 compostos fenólicos em amostras aquosas, entre eles estão: fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol, 2-etilfenol, 3-etilfenol e 4-etilfenol A

concentração dos compostos fenólicos utilizada no estudo variou entre 0,1-10  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A solução fenólica (1 L) foi previamente derivatizada com anidrido acético e posteriormente pré-concentrada. As recuperações obtidas foram: fenol (57 %), 2-metilfenol (93 %), 3-metilfenol (101 %), 2-etilfenol (103 %), 3-etilfenol (97 %) e 4-etilfenol (98 %). A recuperação foi calculada em relação à extração dos padrões derivatizados, com benzeno.

Mußmann e colaboradores,<sup>53</sup> extraíram 27 compostos fenólicos de amostras aquosas, entre eles fenol e o-cresol, utilizando sílica gel modificada com  $\text{C}_{18}$  obtido de diferentes fornecedores. A determinação quantitativa foi realizada por cromatografia gasosa. Os melhores resultados de recuperação foram obtidos para os cartuchos  $\text{C}_{18}$  da Amchro, que apresentaram recuperações maiores que 93 %, com exceção do fenol em que a recuperação foi de 46 %.

Na extração em fase sólida, a concentração e volume de amostra influenciam nos índices de recuperação dos compostos fenólicos, em níveis de  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Um estudo realizado por Galceran, M.T. e colaboradores,<sup>54</sup> relataram que na determinação de compostos fenólicos em água do mar com cartuchos  $\text{C}_{18}$ , nas concentrações de 10 e 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ , consideradas elevadas, a utilização de 50 mL de amostra fornece os melhores resultados de recuperação (> 80%), proporcionando dessa forma utilização de pequenas quantidades de solvente.

Além das fases estacionárias a base de sílica gel modificada com grupos orgânicos disponíveis comercialmente, nos últimos anos têm-se desenvolvido várias outras fases modificando-se a sílica gel com diferentes grupos orgânicos, de acordo com as características dos compostos que se deseja pré-concentrar.

Kiyokatsu, J. e colaboradores,<sup>25</sup> utilizaram uma fase estacionária a base de sílica gel modificada com fulereno  $\text{C}_{60}$  e aplicaram na separação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Eles observaram que os fatores de separação desses hidrocarbonetos foi comparável aos obtidos quando da utilização da sílica gel modificada com grupos  $\text{C}_{18}$ , obtida comercialmente.

Além das fases sólidas a base de sílica gel modificada com diferentes grupos orgânicos, fases sólidas a base de resinas poliméricas têm sido muito empregadas na extração em fase sólida. Crespín, M. A. e colaboradores,<sup>55</sup> utilizaram resinas XAD-2 para pré-concentrar compostos fenólicos em meio aquoso, em concentrações variando

entre 10-20  $\mu\text{g L}^{-1}$ . As recuperações obtidas para os compostos utilizados ficaram entre 92,5-103,8 %.

Masqué, N. e colaboradores,<sup>56</sup> utilizaram uma resina polimérica de estireno-divinilbenzeno com alto grau de ligações entre-cruzadas, para pré-concentrar pesticidas e compostos fenólicos presentes em águas naturais. Em soluções contendo 2  $\mu\text{g L}^{-1}$  desses compostos, a melhor recuperação foi observada quando da utilização de 100 mL de amostra, exceto para o fenol, em que a melhor recuperação ocorreu utilizando 50 mL de amostra.

Heberer, T. e colaboradores,<sup>57</sup> em estudo realizado com mais de 50 compostos fenólicos derivatizados, aplicando SPE com adsorventes poliméricos, verificaram que esses compostos podem ser detectados em níveis de  $\text{ng L}^{-1}$ .

## 6 PARTE EXPERIMENTAL

Após a modificação e caracterização da sílica gel pelos compostos propostos na **PARTE A** deste trabalho, foram realizados experimentos que permitissem avaliar a capacidade de retenção destes materiais, frente aos analitos escolhidos.

Como já mencionado no item 5, a escolha dos analitos seguiu alguns parâmetros a salientar:

- i) Importância ambiental – relacionado à sua toxicidade e probabilidade de ser encontrado no ambiente.
- ii) Baixa recuperação na etapa de pré-concentração.
- iii) Experiência prévia com o grupo de compostos.

### 6.1 SOLVENTES, REAGENTES E PADRÕES

- n-Hexano (Merck).
- Hexano (Merck) mistura de isômeros – utilizado na descontaminação da vidraria utilizada na SPE.
- Acetona (Merck) – utilizada na descontaminação da vidraria utilizada na SPE.
- Metanol (merck).
- Eter etílico (Grupo Química).
- Carbonato de potássio (Merck) – Utilizado em solução a 75 % em água bidestilada.
- Sulfato de sódio (Merck) – Utilizado após secagem em forno a 300 °C por 12 horas e estocado em dessecador.
- Anidrido acético (Merck) -utilizado após passar por um processo de tridestilação.
- Padrões dos compostos fenólicos: Fenol (Merck); o-Cresol (Merck); m-Cresol (Merck); p-Cresol (Merck); 2-Etilfenol (Merck); 3-Etilfenol (Merck) e 4-Etilfenol (merck).
- A água utilizada em todos os procedimentos de adsorção/ dessorção, bem como na preparação das soluções, sofreu processo de bidestilação.
- As fases estacionárias utilizadas neste trabalho foram sintetizadas por nosso grupo.

## **6.2 LIMPEZA DA VIDRARIA**

O trabalho de análise em níveis de traços, envolve baixíssimas quantidades de analitos. Qualquer substância que por ventura possa estar presente na vidraria, poderá influenciar nos resultados da análise. Por isso utiliza-se um método especial de limpeza: a vidraria é lavada com sabão, enxaguada exaustivamente com água e posteriormente com água destilada, levada ao forno a 300 °C por um período de 30 minutos e finalmente envolta com papel alumínio, para evitar recontaminação. Para o material volumétrico, após o enxague com água deionizada, passa-se acetona e hexano, deixando-se evaporar após a aplicação de cada um dos solventes, finalmente o material é embalado.

## **6.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA DE FENÓIS**

Por solução sintética, compreende-se a solução contendo todos os compostos fenólicos utilizados para estudar a capacidade de retenção das fases sólidas obtidas. Inicialmente foram preparados 100 mL de soluções aquosas estoque 1000 ppm de cada composto fenólico individualmente. A partir destas soluções estoque, preparou-se a solução sintética, contendo 100 ppm de cada um dos compostos fenólicos e a partir desta, preparou-se as soluções na concentração escolhida para cada ensaio.

A solução sintética contém os compostos citados a seguir: Fenol; o-Cresol; m-Cresol; p-Cresol; 2-Etilfenol; 3-Etilfenol e 4-Etilfenol.

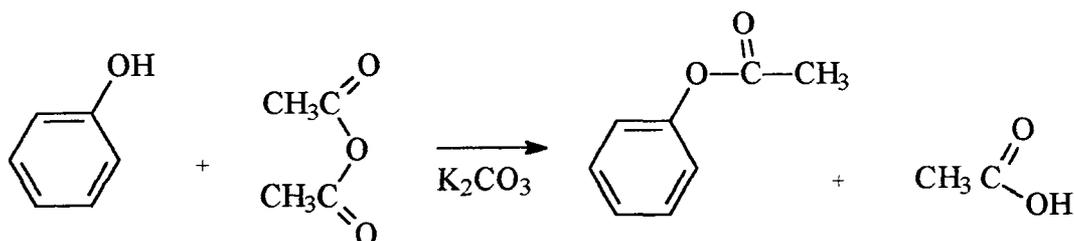
## **6.4 DERIVATIZAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS**

A derivatização consiste na transformação de um composto químico em outro, sem perdas quantitativas, neste caso, melhorando a retenção destes no sorvente utilizado para a pré-concentração e a performance da análise cromatográfica em colunas apolares na análise de compostos fenólicos.

A derivatização dos compostos fenólicos foi realizada com anidrido acético, obtendo-se os respectivos ésteres. Em volume conhecido de solução sintética (em meio aquoso) adicionou-se 2 mL de solução de  $K_2CO_3$  a 75 % (m/V), juntamente com 1 mL de anidrido acético tridestilado, mantendo-se o meio reacional sob agitação com barra magnética por um período de 15 minutos. Excesso de reagente foi usado para garantir a

completa acetilação dos analitos. A **Reação 10** descreve a derivatização dos compostos fenólicos.

### REAÇÃO 10



### 6.5 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A extração líquido-líquido dos compostos fenólicos derivatizados, tem por finalidade realizar análise cromatográfica prévia, para a determinação dos tempos de retenção de cada analito; bem como obter uma estimativa inicial da quantidade de solvente necessária para a extração dos analitos.

A extração líquido-líquido foi conduzida tomando-se quantidade conhecida de solução sintética e derivatizando-se com anidrido acético (item 6.4). A solução derivatizada foi colocada em funil de extração, juntamente com 15 mL de hexano (grau cromatográfico). Agitou-se e deixou-se o funil em repouso por aproximadamente 5 minutos, tempo necessário para que ocorra a separação das duas fases, efetuando-se, em seguida a separação. Resguardou-se a fase orgânica (*FO1*) e retornou-se a fase aquosa para o funil, juntamente com mais 10 mL de hexano, efetuando-se nova extração e resguardando-se a fase orgânica (*FO2*). Novamente a fase aquosa retornou ao funil, para a terceira extração com 10 mL de hexano (*FO3*). Quando necessário foram feitas mais extrações. Na primeira vez em que se faz este tipo de extração para uma determinada solução, as fases orgânicas são separadas (*FO1*, *FO2*, ...), objetivando-se conhecer a quantidade de hexano necessária para extrair todos os analitos da fase aquosa. Nas extrações seguintes, após determinar-se o volume necessário de solvente para a completa extração, as fases orgânicas são juntadas para ter-se apenas uma fase orgânica (*FO*).

As fases orgânicas separadas individualmente, ou somadas foram passadas em coluna contendo 6 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e finalmente reduzidas a 1 mL.

Para a redução do volume final do extrato, colocou-se sobre o béquer contendo a solução orgânica de fenóis, um injetor de N<sub>2</sub> ultra puro (UP), com um leve fluxo para arrastar o solvente, concentrando assim, a solução em questão. Quando o volume no béquer estava em torno de 1 mL, transferiu-se a solução fenólica para um balão volumétrico de 1 mL com ajuda de pipeta Pasteur, lavando-se três vezes o béquer com o solvente, e transferindo-se o extrato para o balão. O volume foi ajustado em 1 mL, com o fluxo de N<sub>2</sub> UP no próprio balão. Posteriormente vedou-se o balão que foi envolto com papel alumínio para proteger da luz e guardado em baixas temperaturas para posterior análise cromatográfica.

## 6.6 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DAS SÍLICAS GEL MODIFICADAS

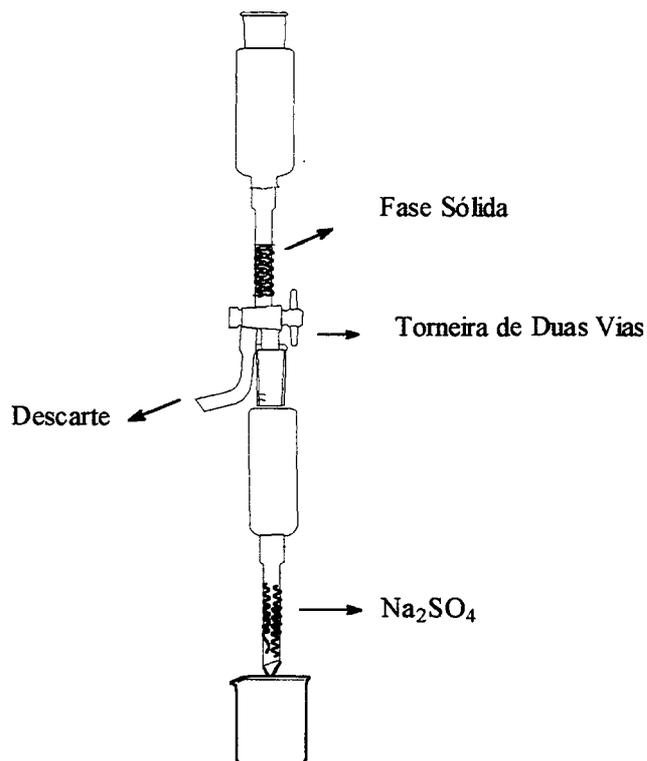
### 6.6.1 EXPERIMENTOS DE RETENÇÃO DOS ANALITOS

Em coluna, especialmente desenvolvida para a disposição física das sílica gel modificada (**Figura 20**), colocou-se 1 g de fase sólida, devidamente sustentada por uma camada de lã de quartzo. Fez-se então o condicionamento do sistema pela adição de 10 mL de água bidestilada, controlando-se a vazão para 5 mL min<sup>-1</sup>. A solução sintética, previamente derivatizada com anidrido acético (item 6.4), foi percolada através da fase sólida num fluxo de 5 mLmin<sup>-1</sup>. O eluato (solução que passou pela coluna de adsorvente) foi recolhido em um béquer, posteriormente transferido para funil de separação, e extraído com 15 mL de hexano (grau cromatográfico). A fase orgânica foi separada, retornando-se a fase aquosa para o funil, onde foi realizada nova extração com 10 mL de hexano. As fases orgânicas foram somadas, obtendo-se uma única fase orgânica, denominada “*Eluato*”. A quantidade aproximada de solvente para as extrações foi previamente definida na extração líquido-líquido (item 6.5).

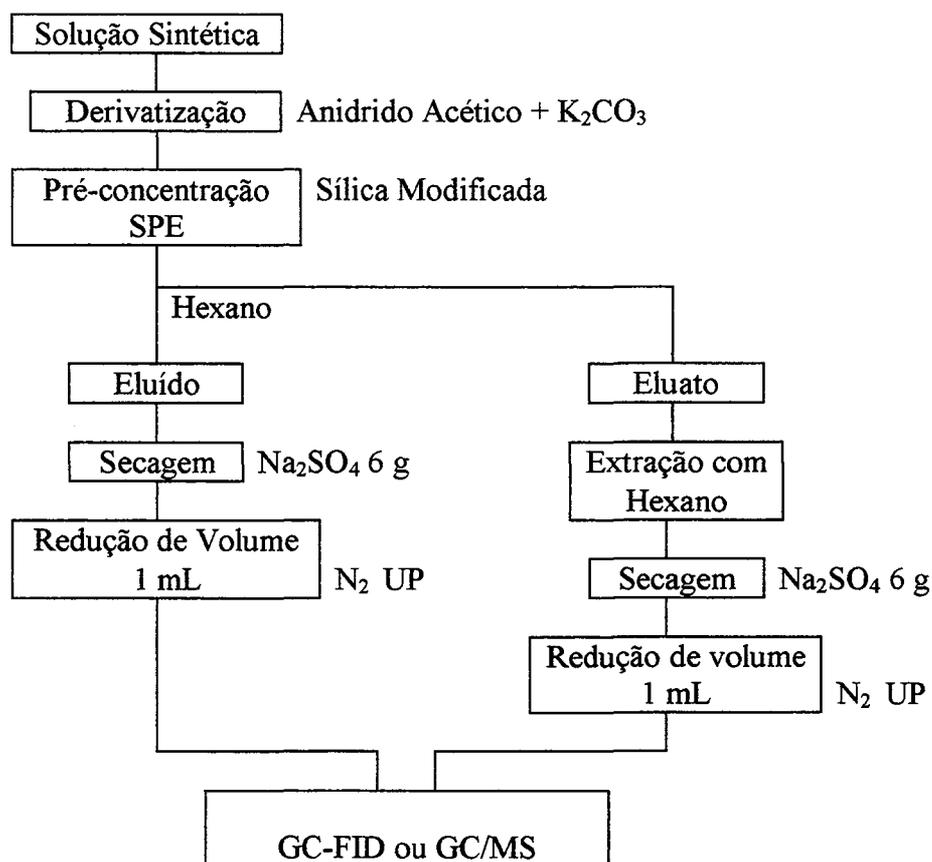
A fase sólida contendo os compostos fenólicos retidos, foi eluída com 3 alíquotas de hexano (10 mL, 5 mL, 5 mL), separando-se as frações em “*Eluído 1*”, “*Eluído 2*” e “*Eluído 3*”, respectivamente. Desta maneira, determinou-se o volume de solvente necessário para a eluição dos analitos retidos nas 4 fases sólidas.

As frações denominadas “*Eluído*”, foram individualmente passadas por coluna contendo 6 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro, para retirar traços de umidade. Após, o volume final foi reduzido a 1 mL e devidamente armazenado para posterior análise, cromatográfica. O

esquema da extração em fase sólida com a derivatização prévia à percolação é apresentado na **Figura 21**.



**FIGURA 20** – Esquema do sistema de colunas em série, utilizado nos experimentos de laboratório para os estudos de retenção das 4 fases a base de sílica gel modificada.



**FIGURA 21** - Esquema do procedimento de extração em fase sólida com derivatização antes de passar pela coluna contendo o adsorvente.

### 6.6.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Para a caracterização e identificação dos compostos presentes nos “eluatos” e “eluídos” foi utilizado Espectrômetro de Massas (MS) acoplado à Cromatógrafo Gasoso GC/MS HP 5988 A; no modo de ionização de impacto eletrônico a 70 eV.

As análises quantitativas foram realizadas em cromatógrafo gasoso Varian Star 3400 Cx , com detector de ionização de chama (FID), utilizando Hidrogênio UP como gás carreador. A análise cromatográfica foi desenvolvida utilizando as seguintes condições de trabalho: temperatura do injetor: 50 °C; temperatura do detector: 300 °C; temperatura inicial da coluna: 60 °C, variando-se a programação da rampa de aquecimento quando necessário; temperatura final da coluna: 250 °C; quantidade de amostra injetada: 1 µL e o modo de injeção: splitless.

### 6.6.3 ANÁLISE QUANTITATIVA

Para a análise quantitativa utilizando GC-FID, foi utilizado o método da Padronização Externa.

Por definição,<sup>58</sup> a técnica de padronização externa requer a preparação de uma curva analítica.

Os padrões e a amostra são injetados separadamente, sendo que a solução padrão contém apenas os componentes a serem analisados.

A técnica de padronização externa envolve a preparação de padrões na mesma faixa de concentração da amostra problema, na mesma matriz desta. Os padrões são cromatografados nas mesmas condições da amostra problema. Desta forma, tem-se uma relação direta entre a concentração dos componentes e a área dos picos, podendo-se comparar os componentes da amostra problema, gráfica ou matematicamente.

#### 6.6.3.1 CURVA ANALÍTICA

Para a construção da curva analítica de cada composto fenólico (fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2-etilfenol, 3-etilfenol, 4-etilfenol) foram preparadas soluções dos mesmos em 3 concentrações: 1, 2 e 3 mg L<sup>-1</sup>. Tomou-se alíquotas de 25 mL de cada solução e seguiu-se o procedimento abaixo:

- 25 mL da solução padrão foram transferidos para erlenmeyer de 250 mL para proceder a derivatização, conforme descrito no item 6.4.
- Após o sistema foi transferido para funil de separação de 250 mL, onde se procedeu a extração líquido-líquido utilizando-se para isso alíquotas de 15 e 10 mL de hexano para as concentrações de 1 e 2 mg L<sup>-1</sup> e 15, 10 e 10 mL de hexano para a solução padrão de concentração 5 mg L<sup>-1</sup> (determinados no item 6.5).
- Cada amostra teve seu volume final reduzido a 1 mL para posterior análise cromatográfica.

Curvas analíticas de área versus concentração em (mg L<sup>-1</sup>) foram construídas, para cada um dos 7 analitos.

Para cada analito foi determinada a equação da reta referente à curva analítica, e esta foi utilizada para o cálculo das concentrações, nos experimentos de retenção dos compostos nas sílicas modificadas.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1 INVESTIGAÇÃO DA QUANTIDADE DE SOLVENTE NECESSÁRIO PARA A ELUIÇÃO DOS ANALITOS

Esta etapa refere-se à determinação da quantidade de solvente necessária para a eluição quantitativa dos analitos que ficaram retidos na fase sólida, na etapa de adsorção (item 6.6).

Inicialmente foi avaliada a quantidade necessária de solvente para uma extração líquido-líquido convencional (item 6.5), em 3 diferentes concentrações (que estão dentro da faixa de linearidade do detector e da faixa de concentração em que estes analitos podem ser encontrados nas amostras aquosas ambientais).<sup>6,50</sup> Os resultados obtidos (Tabela VI) foram utilizados para dar início às investigações com as fases sólidas sintetizadas.

**TABELA VI** - Quantidade de solvente necessária para extrair os analitos da amostra, *via* extração líquido-líquido.

<b>Quantidade de Analitos (mg)</b>	<b>Quantidade de Solvente (mL)</b>
0,025	15
0,050	15
0,125	35

A quantidade de solvente necessária para a eluição dos analitos retidos na fase sólida, em cada uma das concentrações utilizadas, foi determinada fazendo-se a eluição com a separação das alíquotas do solvente utilizado (item 6.6.1). A partir da análise cromatográfica destas alíquotas, determinou-se o volume necessário para a eluição dos analitos, nas concentrações trabalhadas (Tabela VII).

**TABELA VII** - Quantidade de solvente necessária para extrair os analitos retidos na fase sólida.

<b>Quantidade de Analitos (mg)</b>	<b>Quantidade de Solvente (mL)</b>
0,025	15
0,050	15
0,125	25

## 7.2 DERIVATIZAÇÃO DOS ANALITOS

Na extração em fase sólida, a derivatização pode ser realizada antes da retenção dos analitos na fase sólida, ou após a retenção dos mesmos. Trabalhos previamente realizados, demonstraram que para outras fases estacionárias, como sílica gel modificada com  $C_{18}$ <sup>47</sup> e resinas XAD-4,<sup>46</sup> a derivatização antes da retenção dos analitos na fase sólida fornece melhores resultados. Para confirmar se com os adsorvente sintetizados, o comportamento seria o mesmo observado para as outras fases estacionárias, foram realizados os dois procedimentos de derivatização, antes e após a retenção, confirmando que a derivatização antes da retenção dos analitos, fornece melhores resultados analíticos.

## 7.3 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

O método de extração líquido-líquido, extrai quantitativamente os compostos fenólicos das matrizes em estudo, necessitando porém, que seja empregado grande quantidade de solventes e elevado tempo de preparação de amostra.<sup>48</sup>

O problema que muitas vezes se encontra na prática é o de determinar qual é o método mais eficiente para a remoção quantitativa de uma substância de uma solução. Assim, quando se realiza a extração líquido-líquido de  $V$  mL de uma solução aquosa, com  $X$  g de um soluto mL de uma solução aquosa, é mais conveniente utilizar várias alíquotas do solvente, ao invés de uma única extração com grande volume. Isto porque, se estas forem extraídas  $n$  vezes com  $v$  mL de um dado solvente, então o peso do soluto  $X_n$ , que permanece na camada aquosa é:

$$X_n = X_0 [DV / (DV + v)]^n$$

$D$  = razão de distribuição entre água e solvente.

Conclui-se portanto, que o melhor método de extração, com um dado volume de líquido de extração é o de empregar o líquido em diversas parcelas, em lugar de utilizar todo o volume numa só extração.

Se limitarmos a atenção à distribuição de um soluto (A) entre a água e um solvente orgânico, pode-se escrever para a percentagem de extração – (E %):

$$E \% = 100 [A_0]_0 V_0 / [A_0]_0 V_0 [A]_w V_w = 100 D / D + (V_w / V_0)$$

$V_0$  e  $V_w$  = volume das fases orgânica e aquosa, respectivamente.

Assim a percentagem de E, varia com a razão entre os volumes das duas fases e com o coeficiente de distribuição.

## 7.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS COMPOSTOS FENÓLICOS

A técnica utilizada para averiguar a eficiência da retenção de compostos fenólicos nas fases sólidas em estudo, foi a cromatografia gasosa. Esta técnica de separação permite trabalhar com amostras em nível de traços. Podendo-se utilizá-la para análise qualitativa, na identificação e caracterização de analitos; e para análise quantitativa desses analitos, dependendo do tipo de detector utilizado na análise.

### 7.4.1 CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO POR GC-MS E GC-FID

A solução sintética contendo os 7 compostos fenólicos utilizados como analitos, no estudo do potencial de retenção das fases sólidas sintetizadas, foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas GC-MS, nas condições apresentadas na **Tabela VIII**, para confirmar a ordem de eluição destes, bem como os principais fragmentos  $m/z$  para os analitos de interesse.

Para o caso dos isômeros o, m e p-cresol, e 2-etilfenol, 3-etilfenol e 4-etilfenol, foram considerados os dados previamente investigados.<sup>46</sup>

**TABELA VIII** - Condições cromatográficas para a análise dos compostos fenólicos derivatizados.

	<b>GC-FID</b>	<b>GC/MS</b>
<b>Coluna</b>	HP-1; 25 m x 0,2 mm x 0,11µm	HP-1; 50 m x 0,25 mm x 0,20µm
<b>Gás de Arraste</b>	H <sub>2</sub>	He
<b>Pressão na Cabeça da Coluna</b>	15 psi	12 psi
<b>T Injetor</b>	250 °C	250 °C
<b>Modo de Injeção</b>	Splitless	Splitless
<b>T<sub>Detector</sub> / T<sub>Interface</sub></b>	300 °C	250 °C
<b>Programa de Temperatura</b>	60°C (5min) - 3°C/min-100°C - 10 °C/min - 250 °C (10min)	100°C - 5 °C/min-300°C (10min)

Na **Tabela IX**, estão relacionados os principais fragmentos  $m/z$  para os analitos de interesse. Levando-se em consideração os fragmentos e as respectivas intensidades relativas, pode-se observar que para o fenol acetilado, uma das fragmentações mais prováveis é a perda do íon ceteno (fragmento  $m/z = 43$ ). Assim, através do fragmento ( $M^+ - 43$ ) facilmente se identifica o fenol de origem. Os demais fragmentos são os característicos do fenol. O espectro foi comparado ao existente na biblioteca NBS do equipamento e com o espectro do composto puro. O comportamento acima descrito também é válido para os demais compostos fenólicos utilizados na solução sintética, e a confirmação da identidade dos mesmos também foi realizada da mesma forma que para o fenol.<sup>46</sup>

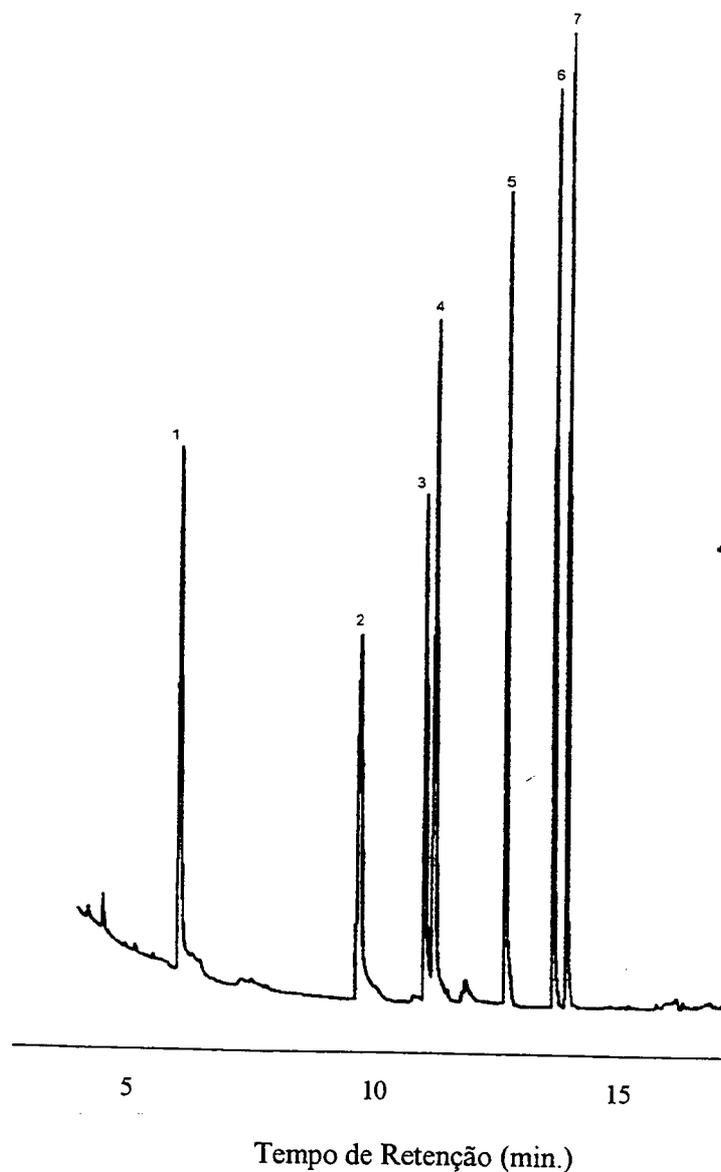
As análises em GC-MS, foram utilizadas para confirmar os analitos presentes nas amostras, após a retenção dos mesmos nas fases sólidas modificadas, bem como para certificar-se de que nenhum composto residual da reação de modificação da sílica gel sofresse o processo de lixiviação nas condições experimentais.

Nos primeiros trabalhos realizados utilizando-se as fases sólidas modificadas, observou-se a lixiviação de grupos orgânicos não reagidos, estes grupos foram identificados através da análise *via* GC-MS. A partir da identificação desses interferentes, iniciou-se um processo de lavagem mais severo, que eliminou esses grupos orgânicos da superfície da sílica gel. A confirmação da qualidade da sílica gel modificada, foi então realizada fazendo procedimento "em branco", em que os mesmos passos do item 6.6.1 foram seguidos, sendo que no lugar da solução padrão, utilizou-se apenas água bidestilada. O extrato final foi cromatografado em GC-FID e nenhum pico foi observado dentro das condições de análise.

**TABELA IX** - Fragmentos  $m/z$  e suas respectivas intensidades relativas, para os compostos fenólicos acetilados, da solução sintética.

	Composto	Razão $m/z$ dos Principais Fragmentos				
1	Fenol	136(24)	94(100)	77(5)	66(21)	43(45)
2	o-Cresol	150(15)	108(100)	107(46)	77(17)	43(28)
3	m-Cresol	150(16)	108(100)	107(59)	77(19)	43(26)
4	p-Cresol	150(13)	108(100)	107(67)	77(22)	43(26)
5	2-Etilfenol	164(16)	122(100)	107(97)	77(18)	43(26)
6	3-Etilfenol	164(15)	122(92)	107(100)	77(19)	43(24)
7	4-Etilfenol	164(16)	122(100)	107(76)	77(16)	43(18)

A etapa de quantificação foi realizada com o objetivo de verificar a capacidade de retenção dos compostos fenólicos derivatizados, pelas fases sólidas sintetizadas e compará-las entre si e com a sílica pura na adsorção desses compostos. A **Figura 22** apresenta o cromatograma obtido em cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama - GC-FID, da solução sintética de compostos fenólicos, obtido por extração líquido-líquido.



**FIGURA 22** - Cromatograma da solução sintética de fenóis, obtido em GC-FID, nas condições cromatográficas descritas na **Tabela VIII**.

## 7.4.2 CURVAS ANALÍTICAS

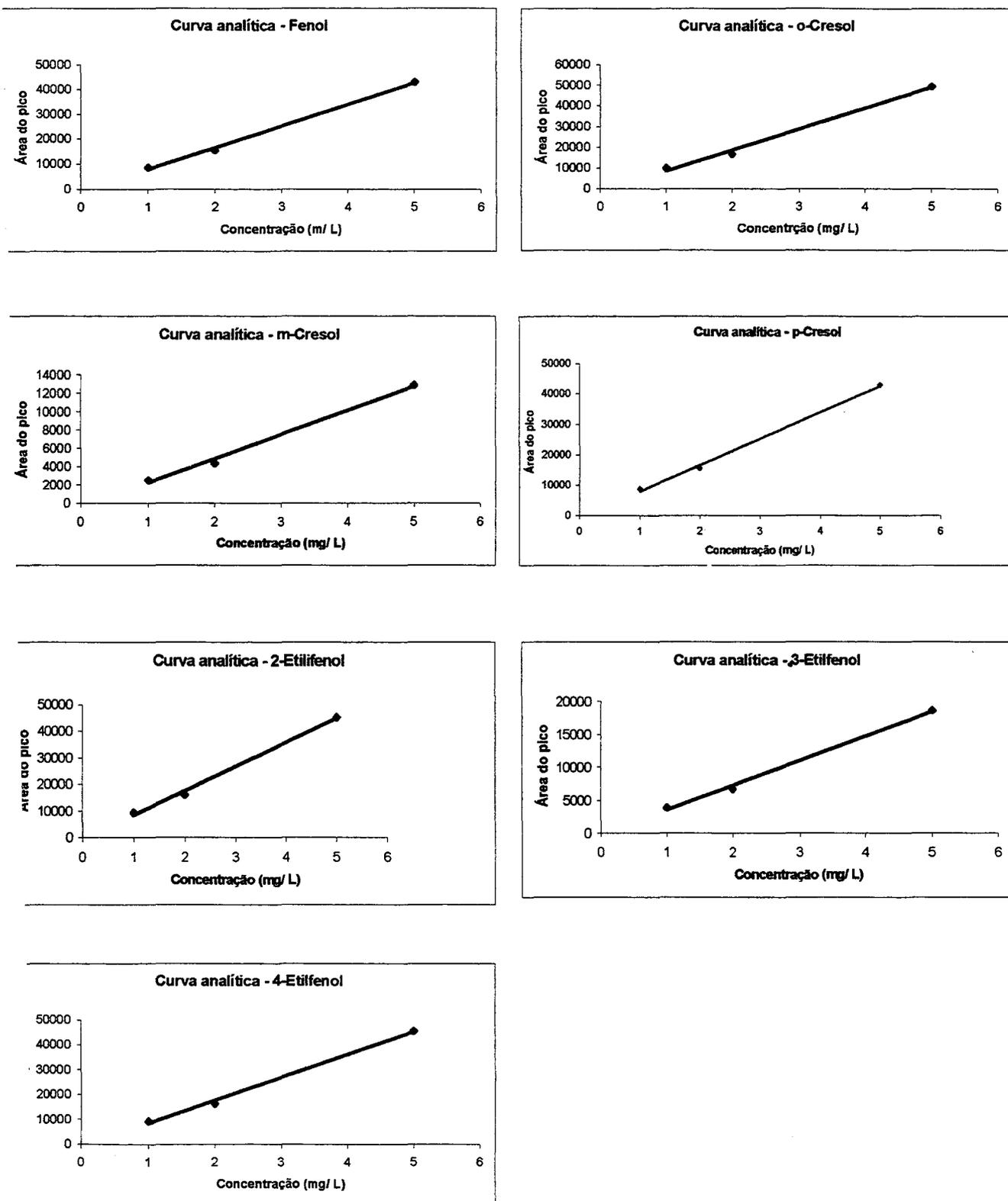
Para a determinação da eficiência das fases sólidas na retenção dos compostos fenólicos em estudo, aplicou-se o método quantitativo de padronização externa. Este método implica na construção de curvas analíticas na mesma faixa de concentração dos analitos que se deseja determinar.<sup>58</sup> Neste trabalho, as curvas analíticas foram construídas utilizando-se os analitos nas concentrações de 1, 2 e 5 mg L<sup>-1</sup>, confrontando-se os valores de áreas obtidos, com as respectivas concentrações. Para cada composto fenólico foi utilizada a melhor reta entre os pontos, construída com recursos estatísticos, e a concentração dos analitos da amostra, calculada em função da equação da reta,  $Y = a + b X$

Para a construção da curva analítica, considerou-se a extração líquido-líquido, utilizando-se a quantidade de solvente previamente determinada (**Tabela VI**) para a extração quantitativa dos analitos da solução sintética. A **Figura 23** apresenta as curvas analíticas dos 7 compostos fenólicos utilizados como analitos no presente estudo. A **Tabela X** apresenta os valores de **a** e **b** da equação da reta para cada composto fenólico.

**TABELA X** - Valores de **a**, **b** e o fator de correlação da equação da reta, utilizados para quantificar os compostos fenólicos.

<b>Composto Fenólico</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>Fator de Correlação</b>
Fenol	8697,3	733,5	0,997
o-Cresol	10105,0	1509,6	0,994
m-Cresol	2651,2	465,6	0,994
p-Cresol	8712,3	823,5	0,997
2-Etilfenol	9164,3	809,9	0,996
3-Etilfenol	3750,3	262,5	0,997
4-Etilfenol	9190,1	716,2	0,996

Para todas as curvas analíticas, os fatores de correlação obtidos ficaram acima de 0,994, indicando a linearidade do detector para estes analitos, nesta faixa de concentração.



**FIGURA 23** – Curvas analíticas dos 7 compostos fenólicos presentes na solução sintética.

### 7.4.3 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DAS FASES SÓLIDAS SINTETIZADAS

As fases sólidas sintetizadas foram utilizadas para avaliar a capacidade de adsorção dos compostos fenólicos derivatizados, utilizados na solução sintética, a fim de considerar a utilização das mesmas como adsorventes para extração em fase sólida destes analitos, em meio aquoso.

As fases sólidas enxertadas na superfície da sílica gel (**Figura 24**) foram escolhidas para que se pudesse avaliar a influência do grupo aromático e de seus substituintes ligados à superfície, quando for o caso, na retenção dos compostos fenólicos em questão.

No estudo da retenção das fases estacionárias, foram escolhidas 3 concentrações diferentes para a solução de compostos fenólicos (1, 2 e 5 mg L<sup>-1</sup>), que se encontram dentro da resposta linear do detector utilizado (**Figura 23**).

As amostras foram percoladas através da coluna contendo o adsorvente, eluindo-se posteriormente os analitos retidos com hexano, seguida da análise cromatográfica dos extratos. A quantidade de analito que não ficou retido na fase sólida, também foi determinada, por extração líquido-líquido com hexano, após ter passado pelo adsorvente.

A determinação das quantidades de cada composto fenólico em cada uma das concentrações foi realizada, utilizando-se a equação da melhor reta para cada composto fenólico<sup>58</sup> (**Figura 23**).

Analisando-se os gráficos da retenção dos compostos fenólicos em concentrações de 1 mg L<sup>-1</sup>, os quais apresentam as concentrações de analitos retidos e não retidos (percolados) nas sílicas modificadas e sílica gel pura (**Figura 25**), pode-se observar que a sílica gel modificada com p-anisidina é a fase sólida que apresenta os melhores resultados de retenção para todos os compostos fenólicos, seguida da sílica gel modificada com anilina. As sílicas modificadas com benzilamina e 3-fenilcloropropil apresentam resultados de retenção menores que as primeiras, sendo que para fenol, o-cresol, m-cresol e p-cresol a fase sólida modificada com benzilamina proporcionou melhores retenções e para os demais compostos, a fase sólida com 3-fenilcloropropil foi a que proporcionou melhores resultados.

<b>Grupo Modificador</b>	<b>p-Anisidina</b>	<b>Anilina</b>	<b>Benzilamina</b>	<b>3-Fenilcloropropil</b>	<b>Sílica Gel Pura</b>
<b>Concentração na Superfície</b>	0,31 mmol	0,32 mmol	0,30 mmol	0,42 mmol	—
<b>Provável estrutura</b>					

**FIGURA 24** – Prováveis estruturas das sílicas gel modificadas com grupos aromáticos.

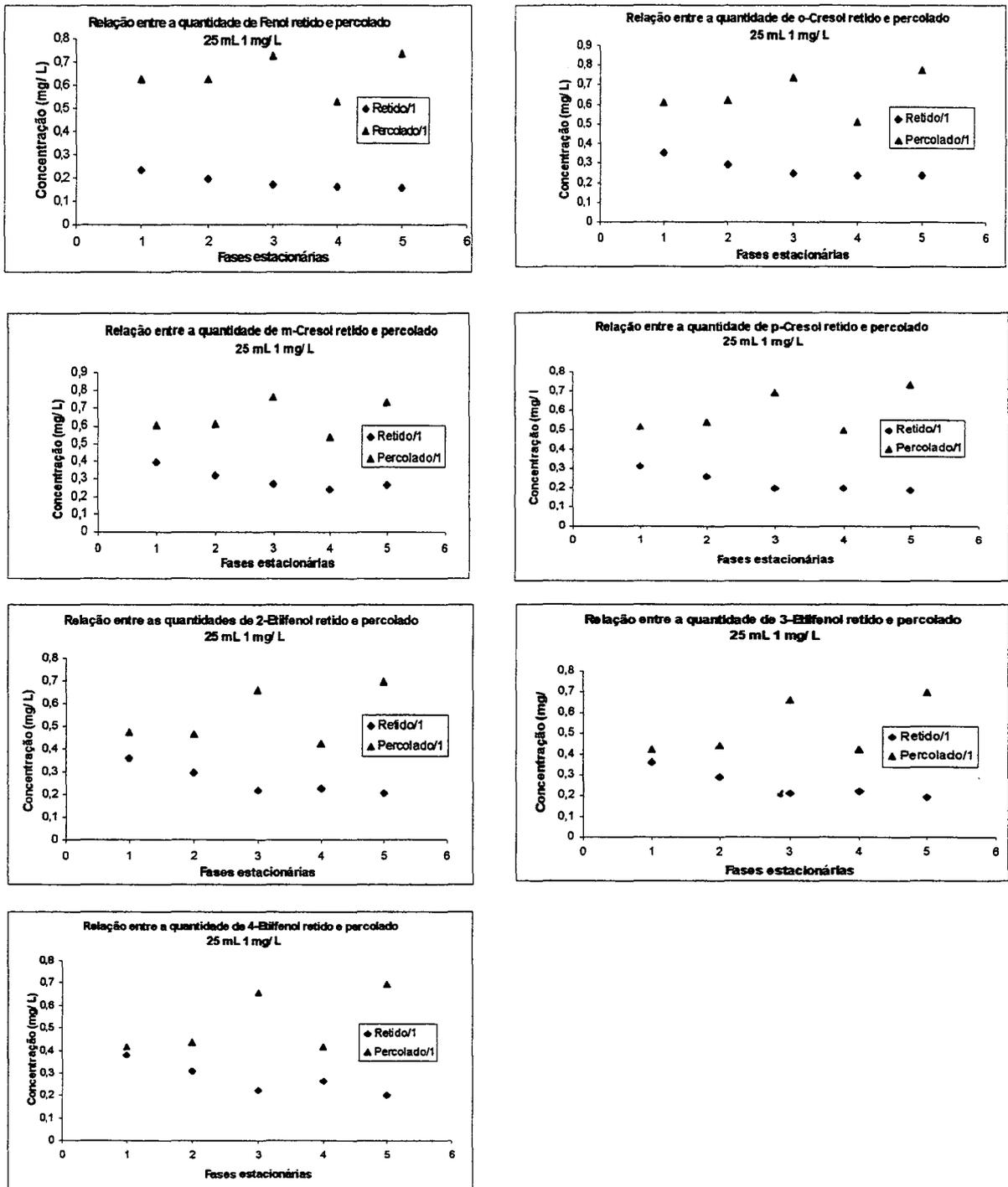
A sílica gel pura entre todas as fases testadas, é a que apresenta os menores valores de retenção. Isto pode ser visualizado também na **Tabela XI**. Pode-se observar também pelo perfil da curva, que o aumento da concentração de analitos não retidos é diretamente proporcional a diminuição da retenção dos mesmos, nas fases sólidas. Porém, as quantidades de analito retido e não retido, somadas não perfazem a concentração inicial da solução percolada (**Tabelas XI, XII, XIII**). Esta diferença pode ser atribuída a dois fatores principais:

- variação da eficiência da extração líquido-líquido para a determinação da concentração dos analitos não retidos;
- retenção irreversível parcial dos analitos.

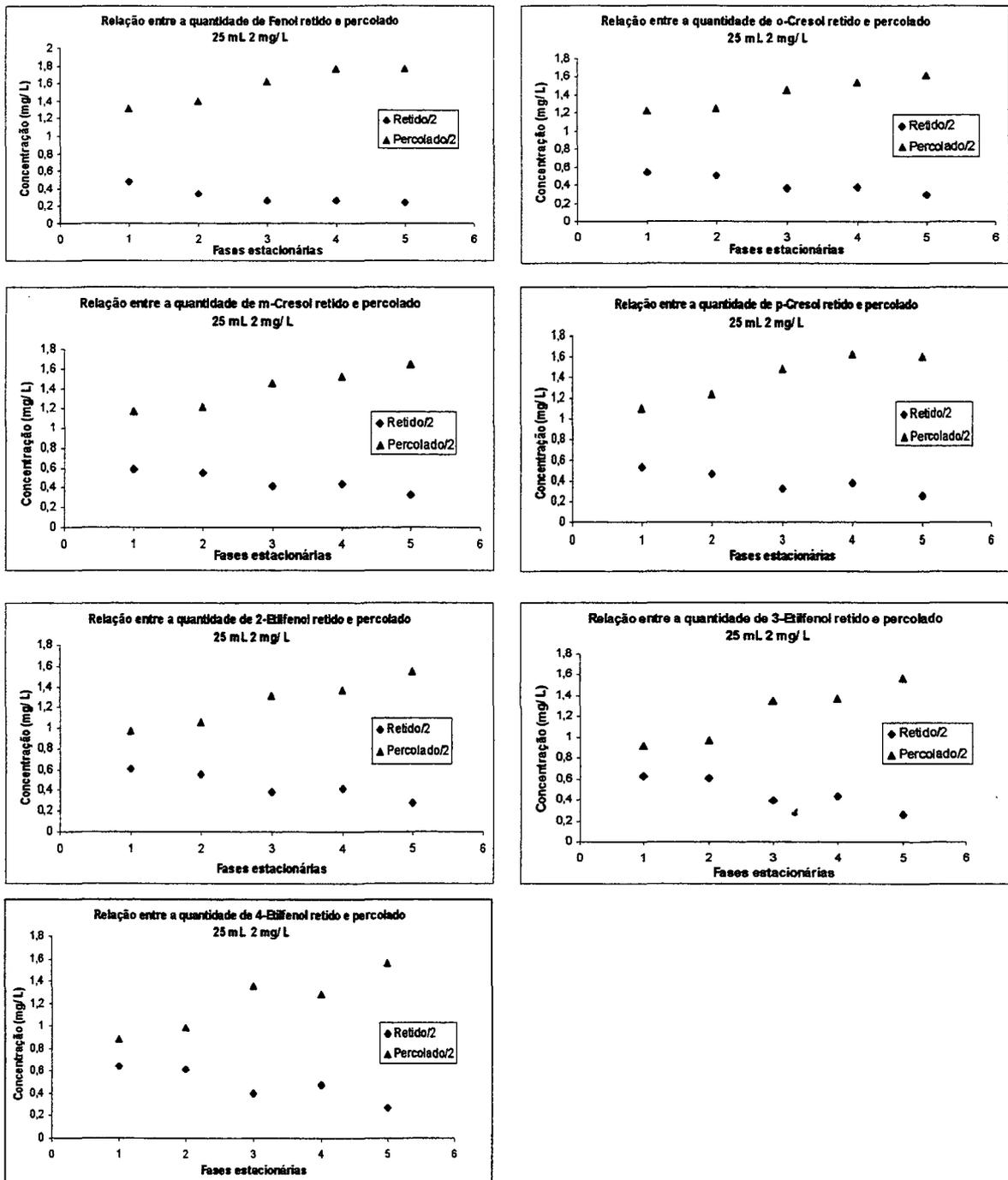
Vale salientar que através dos dados até então obtidos, não é possível definir com maior precisão qual das duas situações efetivamente é responsável por este comportamento experimental.

Para as soluções de compostos fenólicos em concentrações de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  (**Figura 26**), os melhores resultados de retenção são observados para a sílica gel modificada com p-anisidina, seguida da sílica modificada com anilina. As sílicas modificadas com benzilamina e 3-fenilcloropropil, apresentam resultados de recuperação semelhante. A sílica gel pura apresenta os menores valores de retenção. O comportamento observado para as retenções nesta concentração é semelhante ao observado quando da utilização da concentração em  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . Os valores de retenção estão listados na **Tabela XII**.

Quando a concentração da solução sintética de fenóis utilizada foi de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  (**Figura 27**), o mesmo comportamento na retenção dos analitos é observado para as sílicas modificadas com p-anisidina e anilina. Ao passo que, para as sílicas modificadas com benzilamina e 3-fenilcloropropil, o mesmo comportamento não é observado. Porém todas as sílicas gel modificadas, apresentaram maiores valores de retenção do que a sílica pura (**Tabela XIII**).



**FIGURA 25** – Comportamento da retenção de compostos fenólicos pelas sílicas modificadas utilizando a solução sintética de concentração 1 mg L<sup>-1</sup>.  
Fases estacionárias: 1) p-Anisidina; 2) Anilina; 3) Benzilamina; 4) 3-Fenilcloropropil; 5) Sílica gel Pura.  
Retido – refere-se a concentração de analitos retidos no adsorvente, posteriormente eluído com hexano e analisado *via* GC-FID.  
Percolado – refere-se à concentração de analitos presente na solução aquosa após ter passado pelo adsorvente.

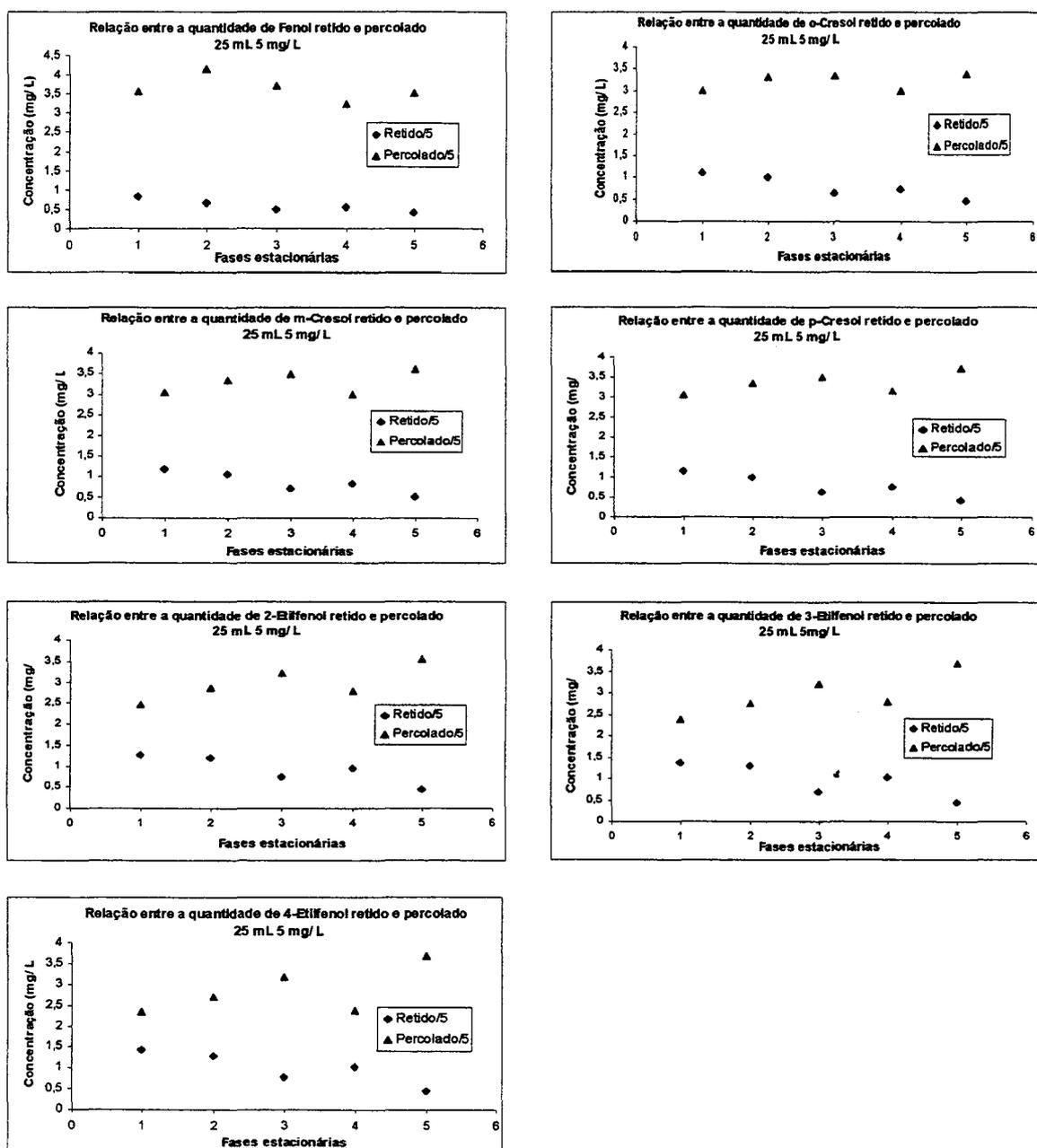


**FIGURA 26** – Comportamento da retenção de compostos fenólicos pelas sílicas modificadas utilizando a solução sintética de concentração  $2 \text{ mg L}^{-1}$ .

Fases estacionárias: 1) p-Anisidina; 2) Anilina; 3) Benzilamina; 4) 3-Fenilcloropropil; 5) Sílica gel Pura.

Retido – refere-se a concentração de analitos retidos no adsorvente, posteriormente eluído com hexano e analisado *via* GC-FID.

Percolado – refere-se à concentração de analitos presente na solução aquosa após ter passado pelo adsorvente.



**FIGURA 27** – Comportamento da retenção de compostos fenólicos pelas sílicas modificadas utilizando a solução sintética de concentração  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . Fases estacionárias: 1) p-Anisidina; 2) Anilina; 3) Benzilamina; 4) 3-Fenilcloropropil; 5) Sílica gel Pura. Retido – refere-se a concentração de analitos retidos no adsorvente, posteriormente eluído com hexano e analisado *via* GC-FID. Percolado – refere-se à concentração de analitos presente na solução aquosa após ter passado pelo adsorvente.

**TABELA X** - Concentração dos compostos fenólicos retidos nas fases sólidas, e percolados através das mesmas, a partir da solução 1 mg L<sup>-1</sup>

	<b>p-Anisidina</b>		<b>Anilina</b>		<b>Benzilamina</b>		<b>3-Fenilcloropropil</b>		<b>Sílica Pura</b>	
	Retido	Não Retido	Retido	Não Retido	Retido	Não Retido	Retido	Não Retido	Retido	Não Retido
<b>Fenol</b>	0,24	0,63	0,19	0,62	0,17	0,72	0,16	0,53	0,16	0,7
<b>o-Cresol</b>	0,35	0,61	0,29	0,62	0,25	0,74	0,24	0,51	0,24	0,77
<b>m-Cresol</b>	0,39	0,60	0,32	0,61	0,27	0,77	0,24	0,54	0,26	0,74
<b>p-Cresol</b>	0,31	0,51	0,26	0,54	0,20	0,69	0,19	0,49	0,18	0,73
<b>2-Etilfenol</b>	0,36	0,47	0,29	0,46	0,22	0,66	0,23	0,42	0,21	0,70
<b>3-Etilfenol</b>	0,36	0,42	0,29	0,44	0,21	0,66	0,22	0,42	0,19	0,70
<b>4-Etilfenol</b>	0,38	0,42	0,31	0,43	0,22	0,65	0,26	0,42	0,20	0,70

**TABELA XI** - Concentração dos compostos fenólicos retidos nas fases sólidas, e percolados através das mesmas, a partir da solução 2 mg L<sup>-1</sup>

	<b>p-Anisidina</b>		<b>Anilina</b>		<b>Benzilamina</b>		<b>3-Fenilcloropropil</b>		<b>Sílica Pura</b>	
	Retido	Não Retido	Retido	Não Retido	Retido	Não Retido	Retido	Não Retido	Retido	Não Retido
<b>Fenol</b>	0,48	1,30	0,34	1,40	0,27	1,61	0,26	1,76	0,23	1,76
<b>o-Cresol</b>	0,54	1,23	0,50	1,25	0,37	1,46	0,37	1,53	0,30	1,61
<b>m-Cresol</b>	0,58	1,18	0,55	1,22	0,42	1,46	0,44	1,52	0,33	1,64
<b>p-Cresol</b>	0,53	1,10	0,46	1,241	0,32	1,47	0,38	1,62	0,25	1,60
<b>2-Etilfenol</b>	0,60	0,97	0,58	1,05	0,38	1,31	0,42	1,36	0,27	1,54
<b>3-Etilfenol</b>	0,63	0,92	0,61	0,97	0,40	1,35	0,43	1,37	0,26	1,56
<b>4-Etilfenol</b>	0,64	0,88	0,61	0,98	0,39	1,35	0,47	1,28	0,27	1,56

**TABELA XII** - Concentração dos compostos fenólicos retidos nas fases sólidas e percolados através das mesmas, a partir da solução 5 mg L<sup>-1</sup>

	<b>p-Anisidina</b>		<b>Anilina</b>		<b>Benzilamina</b>		<b>3-Fenilcloropropil</b>		<b>Sílica Pura</b>	
	Retido	Não Retido	Retido	Não Retido	Retido	Não Retido	Retido	Não Retido	Retido	Não Retido
<b>Fenol</b>	0,83	3,55	0,67	4,12	0,49	3,71	0,55	3,22	0,42	3,51
<b>o-Cresol</b>	1,10	3,00	0,99	3,32	0,64	3,33	0,74	2,98	0,47	3,40
<b>m-Cresol</b>	1,17	3,04	1,05	3,34	0,72	3,49	0,83	2,99	0,52	3,61
<b>p-Cresol</b>	1,14	3,04	1,00	3,34	0,65	3,51	0,75	3,15	0,43	3,70
<b>2-Etilfenol</b>	1,26	2,45	1,19	2,85	0,73	3,22	0,93	2,78	0,45	3,54
<b>3-Etilfenol</b>	1,38	2,39	1,28	2,74	0,69	3,20	1,02	2,77	0,44	3,69
<b>4-Etilfenol</b>	1,42	2,34	1,30	2,68	0,78	3,17	1,03	2,37	0,46	3,68

Avaliando-se as estruturas das 4 diferentes moléculas orgânicas ligadas á superfície (**Figura 24**), e levando-se em consideração as capacidades de retenção de cada uma delas, podemos ver que as duas fases sólidas que contém as moléculas com o átomo de nitrogênio diretamente ligado ao anel aromático, são as fases que apresentam os melhores resultados de recuperação. E dentre estas duas, a fase sólida que possui na sua superfície o grupo aromático que contém um grupo metóxi (doador de elétrons), como substituinte na posição *para*, é a fase sólida que apresenta os maiores valores de retenção.

O grupo metóxi ligado ao anel aromático na molécula de p-anisidina, é um grupo doador de elétrons, que conseqüentemente aumenta a densidade eletrônica do anel aromático.<sup>28</sup> Logo, além das interações *via* forças de van der Waals, constatou-se também que, contribuem para a retenção dos analitos na fase sólida, as interações entre os anéis aromáticos dos compostos enxertados na superfície da sílica gel e os anéis aromáticos dos analitos.<sup>25,46,59</sup> Isto pode ser constatado uma vez que os melhores resultados de interação foram justamente com as moléculas possuidoras de maior densidade eletrônica, substituídas com grupos doadores de elétrons.

Analisando as concentrações dos compostos fenólicos retidos pelas fases sólidas (**Tabelas X, XI, XII**), pode-se observar que os compostos fenólicos que possuem substituintes, doadores de elétrons, apresentam melhores resultados de retenção quando comparados ao fenol. Podendo-se inferir desta maneira que, além da densidade eletrônica do grupo aromático da fase sólida, a densidade eletrônica do anel aromático do composto fenólico também influencia na retenção dos mesmos.

A influência do anel aromático na retenção dos compostos fenólicos já tinha sido observada em trabalhos previamente desenvolvidos em nosso laboratório, quando foi utilizado resina XAD-4<sup>46</sup> para retenção destes compostos, comparada à sílica gel modificada com C<sub>18</sub>. Por este motivo escolhemos moléculas com propriedades diferentes para este estudo.

## 8 CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos nas análises no infravermelho, pode-se inferir que as moléculas orgânicas estão ligadas covalentemente na superfície da sílica gel.

Os dados de análise termogravimétrica, demonstram que as fases sólidas modificadas são termicamente estáveis até 260°C.

A derivatização dos compostos fenólicos realizada antes da retenção dos analitos na fase sólida, tem demonstrado melhores resultados do que quando a etapa de derivatização é realizada após a retenção dos analitos, pela fase sólida.

A sílica gel modificada com os grupos aromáticos propostos, tem apresentado melhores resultados para a retenção dos analitos em estudo, quando comparadas com a sílica pura.

A sílica gel modificada com grupos aromáticos em que a densidade eletrônica do anel é maior, apresenta melhores resultados de retenção para os compostos fenólicos estudados.

O aumento da densidade eletrônica do anel aromático dos compostos fenólicos, aumenta a retenção dos mesmos, nas fases sólidas estudadas

## 9 TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver novas fases estacionárias a base de sílica gel, utilizando grupos aromáticos que possuam maior densidade eletrônica.
- Aplicar as fases estacionárias sintetizadas na retenção dos mesmos compostos fenólicos, em concentrações inferiores às utilizadas neste trabalho ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).
- Desenvolver metodologia analítica para determinar compostos fenólicos utilizando como adsorvente, a sílica gel modificada com o grupo p-anisidina.
- Estudar a aplicabilidade destes sorventes para nitrofenóis.

## 10 PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA PELO TRABALHO

- **Modificação de Sílica Gel Para Utilização Como Adsorvente em Extração em Fase Sólida (SPE) de Compostos Fenólicos, em Meio Aquoso. - IX ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA- USP - SÃO CARLOS . SP; 31/08 - 03/09/97.**
- **Retention of Phenolic Compounds in Aqueous Solution By Silica Gel Immobilized With Aromatics Groups.- Sétimo Congresso Latino-Americano de Cromatografia. ( COLACRO VII) - ÁGUAS DE SÃO PEDRO – SP; 25 - 27/03/98.**
- **Modificação da Superfície de Sílica Gel com 3-Fenilcloropropil e Aplicação na Extração em Fase Sólida de Compostos Fenólicos em Meio Aquoso. – X SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS – PORTO ALEGRE – RS; 19 a 23/10/98.**
- **Sílica Gel Modificada com Benzilamina e sua Aplicação na Extração em Fase Sólida (SPE) de compostos Fenólicos em Meio Aquoso. VI ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL; SBQ-SUL – MARINGÁ – PR; 04 a 06/11/98.**

## 11 BIBLIOGRAFIA

- 1 - C. R. M. Peixoto, Y. Gushikem, N. Baccan, *Analyst*, 1992, **117**, 1029.
- 2 - M. Shirai, K. Asakura, Y Iwasawa, *J. Phys. Chem.* , 1991, **95**, 9999.
- 3 - A. L. Bonivardi, M. A. Baltanás, *J. Catal.*, 1990, **125**, 243.
- 4 - L. R. Snyder, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- 5 - C. Delaurent, V. Tomao, A. M. Siouffi, *Chromatographia*, 1997, **45**, 355.
- 6 - T. M. Pizzolato, P. Schossler, A. M. Geller, E. B. Caramão, *J. High. Resol. Chromatogr.*, 1996, **19**, 577.
- 7 - E. Pocurull, R. M. Marcé, F. Borrul, *Chromatographia*, 1995, **41**, 521.
- 8 - R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- 9 - R. W. Yost, L. S. Ettre, R. D. Conlon, *Practical Liquid Chromatography*, Perkin Elmer, 1980, First Printing.
- 10 - U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1986, **25**, 236.
- 11 - E. I. S. Andreotti, Tese de Mestrado – *Sílica Gel Funcionalizada com Piperazina – Propriedades de Adsorção de Íons Metálicos em Meio Etanólico* – IQ-UNICAMP, 1989.
- 12 - V. Bolis, B. Fubini, L. Marchese, G. Martua, C. Costa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1991, **87**, 497.
- 13 - K. Asakura, Y. Iwasawa, *Chemistry Letters*, 1986, 859
- 14 - R. Ciola, *Fundamentos da Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho*, Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1998. - Primeira edição
- 15 - W. A. Que, C. R. Hastings, *J. Chromatography*, 1969, **42**, 319.
- 16 - M. Chaimberg, Y. Cohen, *J. Coll. Interf. Science*, 1990, **134**, 576.
- 17 - S. Kaneko, K. Tsukamoto, *Chemistry Letters*, 1984, 505.
- 18 - K. G. Allum, R. D. Hancock, S. McKenzie, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **87**, 203.
- 19 - O. E. Brust, I. Sebastian, and I. Halasz, *J Chromatogr.*, 1973, **83**, 15.
- 20 - I. Sebastian, O. E. Brust, I. Halasz, *in Gas Chromatography*, Montreux, S.G. Perry, ed., Applied Science Publishers, Barking, U. K., 1972.
- 21 - D. C. Locke, J. T. Schmermund, B. Banner, *Anal. Chem.*, 1972, **44**, 90.

- 22 - P. Magidman, D. H. Saunders, R. A. Barford, L. T. Olszewski, H. L. Rothbart, *Anal. Chem.*, 1974, **46**, 834.
- 23 - M. S. Iamamoto, Y. Gushikem, *Analyst*, 1989, **114**, 983.
- 24 - J. J. Pesek, M. T. Matyska, S. Takhar, *Chromatographia*, 1998, **48**, 631
- 25 - J. Kiyokatsu, K. Tanabe, Y. Saito, H. Nagashima, *Analyst*, 1997, **122**, 787
- 26 - M. Zief, R. Kiser, Solid Phase Extration for Sample Preparation - *J. T. Baker*.
- 27 - J. G. Dorsey, W. T. Cooper, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 857 A.
- 28 - F. A. Kerey, *Organic Chemistry*, Second Edition, 1992.
- 29 - S. P. Zhdanov, *Langmuir*, 1987, **3**, 960.
- 30 - B. A. Morrow, A. J. McFarlan, *Langmuir*, 1991, **7**, 1695.
- 31 - B. A. Morrow, A. J. McFarlan, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 4991.
- 32 - A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, L. Marchese, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 4941.
- 33 - M. Zaborsky, A. Vidal, G. Ligner, H. Balard, E. Papirer, A. Burneau, *Langmuir*, 1989, **5**, 447.
- 34 - *The Aldrich Library of Infrared Spectra* - Edition III, 1981.
- 35 - *Merck - FT-IR Atlas*, VHC, 1988.
- 36 - D. L. Wood, E. M. Rabinovich, *Applied Spectroscopy*, 1989, **43**, 263.
- 37 - E. V. Benvenuto, Tese de Doutorado - *Antimônio (V) Disperso na Superfície da Sílica Gel. Síntese, Caracterização e Propriedades*. - IQ-UNICAMP, 1992.
- 38 - M. C. Hennion, V. Pichon, D. Barceló, *Anal. Chem.*, 1994, **13**, 361.
- 39 - C. E. Rostad, W. E. Pereira, S. M. Ratcliff, *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 2856.
- 40 - D. Puig, D. Barceló, *Chromatographia*, 1995, **40**, 435.
- 41 - M. J. Fernandez, C. Garcia, R. J. Garcia-Villanova, J. A. Gomes, *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 1785.
- 42 - W. Song, Z. Zhi, L. Wang, *Talanta*, 1997, **44**, 1423.
- 43 - N. Masqué, M. Galià, R. M. Marcé, F. Borrull, *Analyst*, 1997, **122**, 425.
- 44 - C. L. Arthur, R. Belardi, K. Pratt, S. Moltlagh, J. Pawliszyn, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1992, **15**, 741.
- 45 - N. Masqué, E. Pocurull, M. Marcé, F. Borrull, *Chromatographia*, 1998, **47**, 176.
- 46 - T. M. Pizzolato, Tese de Doutorado - *Desenvolvimento de Metodologia Analítica Para a Determinação de Compostos Orgânicos, Por Cromatografia Gasosa, Utilizando Extração em Fase Sólida* - PPGEM-UFRGS, 1997.
- 47 - T. Boyd, *J Chromatography, A*, 1994, **662**, 281.

- 48 – R. T. Coutts, E. E. Hargesheimer, F. M. Pasutto, *Journal of Chromatography*, 1979, **179**, 291.
- 49 – Método 604 US-EPA, United States *Environmental Protection Agency*.
- 50 – M. C. Hennion, V. Pichon, *Environm. Sci. Technol.*, 1994, **28**, 576 A.
- 51 – C. E. Werkhoven, U. A. Th. Brinkman, R. W. Frel, *Anal. Chem.*, 1981, **53**, 2072.
- 52 – M. L. Bao, F. Pantani, K. Barbieri, D. Burrini, O. Griffini, *Chromatographia*, 1996, **42**, 227.
- 53 – P. Mußmann, K. Levsen, W. Radeck, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1994, **348**, 659.
- 54 – M. T. Galceran, O. Jáuregui, *Analytica Chimica Acta*, 1995, **304**, 75.
- 55 – M. A. Crespín, E. Ballesteros, M. Gallego, M. Valcárcel, *Journal of Chromatography A*, 1997, **757**, 165.
- 56 – N. Masqué, R. M. Marcé, F. Borrull, *Journal of Chromatography A*, 1998, **793**, 257.
- 57 – T. Heberer, H.J. Stan, *Analytica Chimica Acta*, 1997, **341**, 21.
- 58 – F. M.Lanças, *Cromatografia em Fase Gasosa*, Acta, São Carlos – SP, 1993, Primeira Edição.
- 59 – R. Brindle, K. Albert, *Journal of Chromatography A*, 1997, **757**, 3.