

**ESTUDO DA DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS SILANÓIS (— Si-OH) EM SÍLICA - APLICAÇÃO À MATERIAIS DE RECHEIO UTILIZADOS EM CROMATOGRAFIA GASOSA**

Ionara Regina Pizzutti, Letícia Scherz, Nádia Suzana Schneider Viaro e Martha Bohrer Adaime

Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Maria - Faixa de Camobi Km 9 - Campus - 97 119-900 - Santa Maria - RS

Recebido em 30/5/96; aceito em 29/8/96

**SILANOLS DETERMINATION STUDY IN SILICA - APPLICATION TO PACKINGS USED IN GAS CHROMATOGRAPHY.** A simple chemical method has been developed to quantify the silanol groups (— Si-OH) in silica as well as in coated chromatographic supports for use in packed - column Gas Chromatography. After adsorption of 10 µg/mL methylene blue, centrifuging action and filtration, the absorbance of the solution was inversely proportional to the silanol quantity. The difference between the absorbance of the pure solution and that of the solid - free filtrate was related to the silica weight, yielding a quantitative analysis of these groups.

**Keywords:** methylene blue; silanol group; UV-Vis spectrophotometry.

**INTRODUÇÃO**

A potencialidade das cromatografias gasosa e líquida como técnicas de separação, identificação e subsequente quantificação já é bem estabelecida. O poder de separação de ambas as técnicas está relacionado à coluna cromatográfica e ao material nela contido. No caso de cromatografia gasosa com colunas recheadas, o referido material de recheio pode ser um sólido finamente dividido (cromatografia gás-sólido) ou um líquido pouco volátil recoberto um suporte sólido (cromatografia gás-líquido)<sup>1</sup>.

Quando o material da coluna é um sólido, a separação baseia-se na adsorção física e química das substâncias da amostra no sólido, o que constitui uma limitação do método já que a adsorção, que pode ser irreversível, produz picos com caudas, as vezes demonstrando uma pobre separação que dificulta a análise quantitativa. Quando a fase estacionária é um líquido, ela solubiliza as substâncias presentes na amostra de maneira seletiva para que as mesmas não eluam da coluna sem a devida separação. A separação, neste caso, baseia-se nas diferentes solubilidades das substâncias na fase estacionária e nas suas diferentes volatilidades<sup>2</sup>.

Na prática da Química Analítica, quando se utiliza a cromatografia gás-líquido com colunas recheadas, o conhecimento do suporte sólido empregado é de extrema importância pois, na maioria das vezes, este é o responsável pelos problemas que acontecem nas separações.

O suporte mais comumente utilizado em cromatografia gasosa é proveniente de diatomita, material obtido do esqueleto de algas diatomáceas (terras diatomáceas ou Kieselgur). Estes suportes têm estrutura semelhante a da sílica onde a superfície é recoberta por grupos siloxanos (— Si-O-Si—) e silanóis (—Si-OH)<sup>3</sup>. Tais grupos apresentam características adsorptivas, pois enquanto um funciona como doador de próton o outro funciona como aceptor. Estas propriedades adsorptivas são indesejáveis e por isso, muitas vezes é necessário que o suporte sofra processos de desativação<sup>4</sup> de forma a tornar a sua superfície mais apolar e não causar problemas de adsorção com moléculas da amostra.

Sabe-se que a sílica gel completamente hidrolizada apresenta uma concentração de silanóis de 8-9 µmol OH/m<sup>2</sup> que podem ser do tipo isolado, vicinal e geminal<sup>4</sup>. Além disso, há os grupos siloxanos que diferem dos demais na reatividade química e no comportamento adsorptivo. Estudos mostraram que o grupo silanol geminal (=Si-(OH)<sub>2</sub>) é o mais reativo das espécies de superfície<sup>5</sup>.

Devido ao sério problema de adsorção causado por estes grupos, a sua determinação em suportes sólidos de sílica e suportes recobertos é de extrema importância.

Alguns métodos químicos<sup>6-19</sup> e espectroscópicos<sup>20-26</sup> podem ser usados para identificar quantidades relativas dos grupos silanóis e até eliminá-los<sup>27</sup>. Entretanto, a literatura ainda é deficitária no que diz respeito à determinação destes grupos de uma forma simples e fácil de realizar em laboratório químico.

Sendo assim, este trabalho surgiu da necessidade de determinar os grupos silanóis (—Si-OH) como forma de verificar a cobertura de superfície dos materiais de recheio utilizados em colunas cromatográficas (fase estacionária + suporte sólido) de cromatografia Gasosa.

O objetivo principal foi o desenvolvimento de um método quantitativo simples de medida relativa dos grupos silanóis, inicialmente na sílica e posteriormente aplicado a outros suportes sólidos e materiais de recheio de colunas cromatográficas, através da adsorção, por estes grupos, de vermelho de metila e azul de metileno, corantes que podem interagir com a superfície polar dos mesmos.

**PARTE EXPERIMENTAL****Aparelhos e Reagentes**

Sílica do tipo Kieselgur G (Merck), Chromosorb W AW (Merck), Chromosorb W AW DMCS (Merck), SE-30 (polimetilsilicone) (Merck), Azul de Metileno P. A. (A. C. S.), Vermelho de Metila P. A. (Merck).

Espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 124 e λ16.

**Procedimentos**

Vários procedimentos como a titulação indireta dos grupos silanóis com hidróxido de sódio bem como a adsorção de azul de metileno em soluções alcalinas foram realizados. Entretanto, a dissolução da sílica finamente dividida em soluções alcalinas (de 0,001 a 4,5 M) afetava os resultados. Partiu-se então, para testes com corantes em soluções neutras.

**Método Espectrofotométrico**

Tendo escolhido a espectrofotometria UV-Vís como método de determinação dos grupos estudados, a sílica foi colocada diretamente em contato com a solução etanólica de azul de

metileno (estrutura mostrada na figura 1). Também, uma solução de vermelho de metila em benzeno foi testada, entretanto por não ser um método de fácil manipulação devido a toxidez do solvente, este foi descartado.

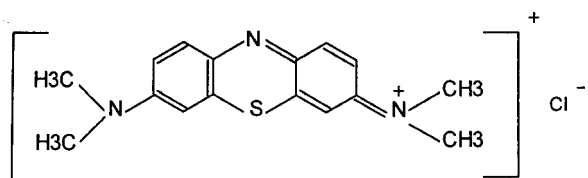


Figura 1. Estrutura molecular do azul de metileno.

Inicialmente, variou-se a quantidade de sílica de 2,0 a 18,0 g (com intervalos de 2,0 g) interagindo-a com 50 mL de azul de metileno 250 µg/mL, em água/etanol 1:1, sob agitação magnética por 15 minutos e centrifugação por 15 minutos. O sobrenadante, mesmo após a centrifugação e filtração, mostrava-se turvo e com partículas em suspensão, dificultando a análise espectrofotométrica. Os sobrenadantes foram então submetidos a uma nova filtração, em filtro Millipore (0,45 µm). A análise espectrofotométrica foi realizada em um comprimento de onda de 620 nm, onde houve maior absorção do azul de metileno. Entretanto, a absorvância obtida, por extrapolar 100% na escala, para todas as porções de sílica testadas, indicou a necessidade de modificações no método.

Partiu-se então, para a alteração do volume e concentração do azul de metileno até que estes fossem tais que promovessem a visualização da diferença de absorvância (A inicial da solução de azul de metileno menos A após o contato com a sílica) e estivesse dentro da faixa de menor erro (faixa onde não há desvios da Lei de Lambert - Beer).

Fixando-se a quantidade de sílica em 6,0 g, foram avaliados volumes entre 10 e 50 mL e concentrações entre 5 e 250 µg/mL (abaixo de 50 µg/mL os intervalos foram de 5 µg/mL) fazendo-se várias relações entre volume e concentração até o ponto onde o volume de 15 mL e concentração de 10 µg/mL em água/etanol 1:1, foi estabelecida como uma relação ideal.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A massa de sílica (de 2,0 a 18,0 g) em contato com volume e concentração de azul de metileno determinados, e posterior sequência já mencionada, mostrou a esperada relação inversa entre absorvância e massa de sílica (Tabela 1 e Figura 2), pois quanto maior a quantidade de sílica, maior é o número de grupos silanóis para adsorver a solução de azul de metileno, de forma que a absorvância do sobrenadante deve diminuir.

Já a diferença (A\*) entre a absorvância da solução inicial e a do sobrenadante relacionada com a massa de sílica, mostrou uma relação direta (Tabela 1 e Figura 3).

Na otimização do método, foi avaliada a reprodutibilidade do mesmo para quantidades de sílica menores do que 2,0 g (Figura 4) considerando a aplicação em materiais de recheio de alto custo usados em colunas cromatográficas. Entretanto, verificou-se que abaixo de 0,3 g os resultados não se mostravam reprodutíveis. Desta forma, a massa de 0,3 g foi então adotada como a quantidade mínima de material a ser utilizada na aplicação do método proposto.

O tempo apropriado de contato entre a sílica e o azul de metileno, também foi avaliado, desde um período inicial de 5 até 40 minutos, em intervalos de 5 minutos e verificou-se que não há diferença significativa nos valores de absorvância. Desta forma, fixou-se o tempo em 15 minutos por ser um valor intermediário e por já ter sido utilizado até então.

Com isto, o objetivo de desenvolver um método simples de

Tabela 1. Variação da absorvância da solução de azul de metileno<sup>a</sup> inicial com relação à solução de azul de metileno após o contato com diferentes massas de sílica.

Massa de sílica (g)	A	A*
2,0	0,439	0,136
4,0	0,421	0,154
6,0	0,400	0,175
8,0	0,390	0,185
10,0	0,380	0,195
12,0	0,350	0,225
14,0	0,315	0,260
16,0	0,289	0,286
18,0	0,260	0,315

<sup>a</sup> - Absorvância da solução de azul de metileno inicial (10 µg/mL) = 0,575; volume utilizado 15 mL

\* - Diferença de absorvância entre a solução inicial e a solução sobrenadante.

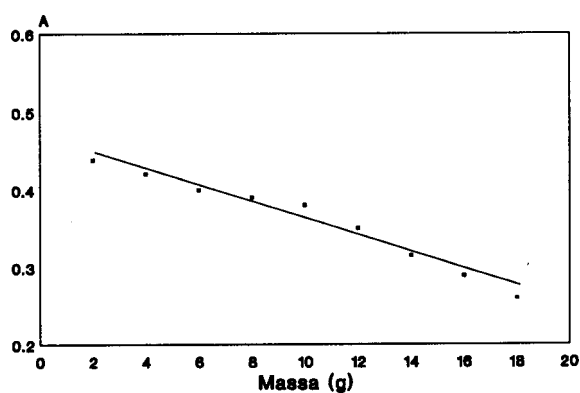
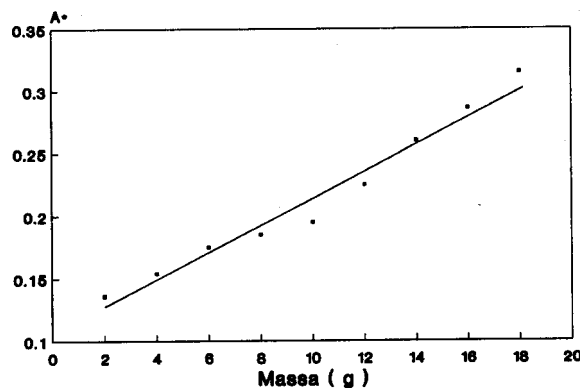


Figura 2. Relação entre absorvância da solução sobrenadante em função da massa de sílica.



A\* = A da solução - A do sobrenadante

Figura 3. Variação da absorvância da solução de azul de metileno inicial com relação a solução sobrenadante, em função da massa de sílica (2,0 a 18,0 g).

quantificação dos grupos silanóis foi alcançado, e o esquema do método estabelecido encontra-se representado no fluxograma 1.

Como aplicação do método à materiais de recheio usados em cromatografia gasosa, foi medida a capacidade de adsorção de Chromosorb W AW e Chromosorb W AW DMCS recobertos, ou não. Os resultados encontram-se na tabela 2.

Os resultados mostrados na tabela 2 evidenciam valores de absorvância das soluções sobrenadantes, para os materiais

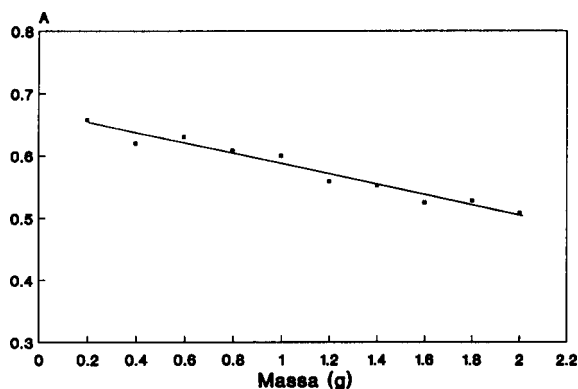
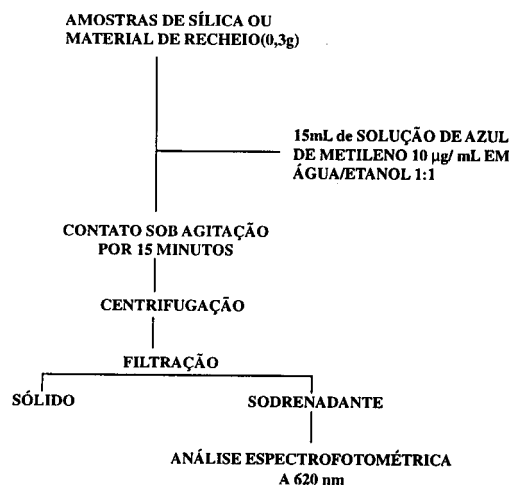


Figura 4. Relação entre absorvância da solução sobrenadante em função da massa de sílica (0,2 a 2,0 g).



Fluxograma 1. Esquema representativo do método de determinação dos grupos silanóis.

Tabela 2. Variação da absorvância da solução de azul de metileno inicial com relação à solução de azul de metileno após o contato com 0,3 g dos materiais.

Material	Absorvância da solução sobrenadante	A*
Chromosorb W AW	0,3787	0,5832
Chromosorb W AW DMCS	0,4564	0,5055
15% SE-30/ Chromosorb W AW	0,4148	0,5471
15% SE-30/Chromosorb W AW DMCS	0,4908	0,4711

a - Absorvância da solução de azul de metileno inicial (10 µg/mL) = 0,9619.

\*- Diferença de absorvância entre a solução inicial e a solução sobrenadante.

avaliados, menores do que aquele apresentado pela solução inicial sugerindo adsorção do azul de metileno pelos suportes recobertos (15% SE-30/Chromosorb W AW e 15% SE-30/Chromosorb W AW DMCS) e não recobertos (Chromosorb W AW e W AW DMCS) avaliados.

A comprovação de que o método fornece a quantidade relativa dos grupos silanóis (— Si-OH) aparece quando se compara

os suportes recobertos com os respectivos não recobertos, ou seja, os primeiros mostram absorvância maior e conseqüentemente diferença de absorvância (A\*) menor, já que os sítios de grupos — Si-OH devem estar blindados ou recobertos. Além disso, o suporte tratado com dimetildiclorossilano (DMCS) mostra absorvância maior do que aquele não tratado o que demonstra menor presença de grupos silanóis.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e FAPERGS pelo apoio financeiro.

À Prof<sup>a</sup> Dra Carol Collins pelo incentivo, apoio e colaboração que nos prestou a fim de que escrevessemos este artigo.

## REFERÊNCIAS

- Grob, R. L.; *Modern Practice of Gas Chromatography*, 2ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1985, 3.
- Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S.; *Introdução a Métodos Cromatográficos*, 4ª edição, Editora da Unicamp, Campinas, 1990, 19.
- Nawrocki, J.; *Chromatographia* **1991**, 31, 193.
- Iler, R. K.; *The chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- Kohler, J.; Kirkland, J. J.; *J. Chromatogr.* **1987**, 385, 125.
- Jennings Jr., E. C.; Brownlee, R. G.; *Anal. Chem.* **1986**, 58, 2895.
- Guenther, F. O.; *Anal. Chem.* **1958**, 30, 1118.
- Fripiat, J. J.; Uytterhoeven J.; *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 800.
- Kellum, G. E.; Smith, R. C.; *Anal. Chem.* **1967**, 39, 341.
- Gilman, H.; Miller, L. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2367.
- Smith, R. C.; Kellum, G. E.; *Anal. Chem.* **1967**, 39, 338.
- Smith, R. C.; Kellum, G. E.; *Anal. Chem.* **1966**, 38, 67.
- Wright, B. W.; Peaden, P. A.; Lee, M. L.; *Chromatographia* **1982**, 15, 584.
- Nondek, L.; Reissová, A.; *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **1984**, 7, 153.
- Nondek, L.; Vyskocil, V.; *J. Chromatogr.* **1981**, 206, 581.
- Fritz, D. F.; Sahil, A.; Keller, H. P.; Kovats, E.; *Anal. Chem.* **1979**, 51, 7.
- Barnes Jr., G. M.; Daughenbaugh, N. E.; *Anal. Chem.* **1963**, 35, 1308.
- Larionov, O. G.; Belyakova, N. I.; Vorobjeva, L. M.; Petrenko, V. V.; Platonova, N. P.; *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 2237.
- Nam-Tran, H.; Gander, B.; Nguyen, V. P.; Gentili, S.; Sabra, F.; *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 3806
- Bush, S. G.; Jorgenson, J. W.; Miller, M. L.; Linton, R. W.; *J. Chromatogr.* **1983**, 260, 1.
- Miller, M. L.; Linton, R. W.; Maciel, G. E.; Hawkins, B. L.; *J. Chromatogr.* **1985**, 319, 9.
- Kondo, S.; Tomoi, K.; Pak, C.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 2046.
- Armistead, C. G.; Tyler, A. J.; Hambleton, F. H.; Mitchell, S. A.; Hockey, J. A.; *J. Phys. Chem.* **1969**, 73, 3947.
- Van Roosmalen, A. J.; Mol, J. C.; *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 2748.
- Klm, C. S. Y.; Dodge, A. L.; Lau, S.; Kawasaki, A.; *Anal. Chem.* **1982**, 54, 232.
- Scholten, A. B.; Janssen, H. G.; de Haan, J. W.; Cramers, C. A.; *J. High Resol. Chromatogr.* **1994**, 17, 77.
- Voekel, A.; Jonas, J.; *J. Chromatogr. A.* **1995**, 693, 315.