



UFAL

Instituto de Química e Biotecnologia
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

JAILTON ALVES DE VASCONCELOS JÚNIOR

SÍNTESE E APLICAÇÕES DOS ÓXIDOS $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ E $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$ PELOS MÉTODOS DE PECHINI E COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

Campus A.C. Simões

Tabuleiro dos Martins

57072-970 Maceió-AL

JAILTON ALVES DE VASCONCELOS JÚNIOR

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DOS ÓXIDOS $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ E $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$
PELOS MÉTODOS DE PECHINI E COMPLEXAÇÃO METAL-
QUITOSANA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como parte das exigências do programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia, para obtenção do título de doutor em ciências.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. **Janaína Heberle Bortoluzzi**

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. **Simoni Margareti Plentz Meneghetti**

Máceo – AL

2024

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

V331s Vasconcelos Júnior, Jailton Alves de.
Síntese e aplicação dos óxidos $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$ pelos métodos de Pechini e complexação meta-quitosana / Jailton Alves de Vasconcelos Júnior. – 2024.

109 f. : il., graf., tabs. color.

Orientadora: Janaína Heberle Bortoluzzi.

Co-orientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.

Tese (doutorado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 102-109.

1. Óxidos mistos. 2. Cromatografia. 3. Fotocatálise. 4. Glicerol. I. Título.

CDU: 544.526.5



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb@iqb.ufal.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese do Doutorando **Jailton Alves de Vasconcelos Júnior** intitulada: **SÍNTESE DOS ÓXIDOS $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ E $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ BaO PELOS MÉTODOS DE PECHINI E COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA SUAS APLICAÇÕES**, apresentada, em sessão aberta, ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 30 de agosto de 2024, às 9h, por meio de *videoconferência*.

Maceió, 30 de agosto de 2024.

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
gov.br JANAINA HEBERLE BORTOLUZZI
Data: 30/08/2024 12:36:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Janaína Heberle Bortoluzzi
Orientadora - (PPGQB/IQB/UFAL)

Documento assinado digitalmente
gov.br SIMONI MARGARETI PLENTZ MENEGHETTI
Data: 02/09/2024 15:49:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
Coorientadora - (PPGQB/IQB/UFAL)

Documento assinado digitalmente
gov.br CARMEM LUCIA DE PAIVA E SILVA ZANTA
Data: 30/08/2024 19:07:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta
(PPGQB/IQB/UFAL)

Documento assinado digitalmente
gov.br ANTONIO OSIMAR SOUSA DA SILVA
Data: 30/08/2024 15:00:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva
(PPGM/CTEC/UFAL)

Documento assinado digitalmente
gov.br FLAVIANA CARDOSO DAMASCENO
Data: 02/09/2024 15:41:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Flaviana Cardoso Damasceno
(PPGQ/DQI/UFAL)

Documento assinado digitalmente
gov.br ANDREA PIRES FERNANDES
Data: 30/08/2024 16:31:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Andréa pires Fernandes
(IQB/UFAL)

Agradecimentos

A **DEUS**, pelo seu infinito amor e misericórdia, pela vida que me deu, é graças a Ele que esse trabalho foi concluído.

A minha Mãe, Maria Luna pelo seu imenso amor e cuidado, por sua paciência e apoio que com certeza foram e continuarão sendo essenciais na minha formação.

Aos meus Avós Josefa e José Sabino, que sempre foram os pilares da minha família e meus maiores exemplos, pelo amor e carinho que sempre têm me dado e por sempre me incentivarem a seguir adiante.

Ao meu irmão, Antônio, pelo companheirismo e por tornar esses anos mais leves com a sua alegria.

A minha esposa, Ledja Brittes, pelo seu amor e carinho, por me ouvir e me ajudar em tudo quanto precisei, pelo apoio e paciência nos momentos difíceis. Estar com você me faz uma pessoa melhor.

A minha Orientadora Prof.^a Dr.^a Janaina Heberle Bortoluzzi e minha co-orientadora Prof.^a Dr.^a Simoni Meneghetti, pela orientação e por todo o conhecimento que vêm compartilhando comigo desde a graduação.

A todos os professores e colegas do Grupo de Catálise e Reatividade Química pela ajuda, companheirismo e conhecimento compartilhado.

A todos os professores e alunos do Instituto de Química e Biotecnologia com quem tive a oportunidade de conviver nessa trajetória.

A Priscila e Lucas, meus amigos e irmãos em Cristo por tornar os dias mais leves e divertidos.

A toda IBBE, meus irmãos em Cristo, por suas orações.

A CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

A modificação da sílica tem sido uma alternativa para melhorar algumas propriedades desse material, como a inserção de outros óxidos metálicos, conferindo maior resistência química e mecânica. Neste trabalho foi realizada a modificação da sílica, visando o seu uso em cromatografia líquida, bem como a aplicação dos óxidos em fotocatalise. Os óxidos foram sintetizados pelo método de Pechini modificado (MPE) e pelo método de complexação metal-quitosana (CMQ), com o intuito de conferir melhores propriedades ao material final. Sendo, assim, os óxidos $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (SZ) e $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$ (SZB) foram sintetizados pelos dois métodos. Para o uso em cromatografia foi adicionado glicerol a superfície dos óxidos, tanto os sintetizados por MPE como por CMQ. Para elucidar as propriedades estruturais e texturais desses materiais eles foram, então, caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), análise de fisissorção de nitrogênio a 77 K (BET) e difração de raios-X (DRX), Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDX) e espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta (DRS). As análises de TGA mostraram que os materiais sintetizados tiveram uma calcinação efetiva, com a ausência de matéria orgânica e apresentaram uma boa resistência térmica, sem degradação e com perdas de massa entre 4,0 e 8,0%. Nas análises de FTIR foram observados nos espectros, a perda do sinal em 800 cm^{-1} presente na sílica pura, mostrando que houve modificação nos grupos Si-OH com a inserção dos metais nessa ligação. Nas análises de Fisissorção de nitrogênio, pelo método BET, foi observado uma maior área superficial para o óxido SZB sintetizado pelo método CMQ ($203\text{ m}^2/\text{g}$), já o óxido SZ apresentou maior área quando sintetizado pelo método MPE ($335\text{ m}^2/\text{g}$). Nas análises de DRS foi notado um menor valor de *bandgap* para os óxidos sintetizados por CMQ, sendo de 2,93 para o SZ-CMQ e 3,51 para o SZB-CMQ, sendo estes aplicados na fotodegradação do azul de metileno. Os materiais se mostraram ativos na degradação do corante, sendo o óxido SZB-CMQ aquele que apresentou maior potencial fotocatalítico, eliminado mais de 80% do corante quando ativado por luz solar simulada. Após a adição de glicerol aos óxidos foi confirmado por FTIR esta adição através do surgimento de bandas entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ referentes as ligações C-H, comprovando a eficácia do método de síntese. Ao final da síntese foram obtidas as fases estacionárias SZCMQ-gly, SZBCMQ-gly e SZMPE-gly as quais foram aplicadas na separação dos compostos 1-metilimidazol, cafeína, 5-fluorouracil, adenina, ácido benzoico e ácido salicílico, onde foi possível observar a separação desses 6 compostos nas colunas SZCMQ-gly e SZMPE-gly, com resolução maior que 1,5 para a maioria dos compostos, sendo a coluna SZMPE-gly a que se mostrou mais eficiente, apresentando altura de prato teórico mínimo de 0,004.

Palavras-chaves: óxidos mistos, cromatografia, fotocatalise, glicerol.

ABSTRACT

Silica modification has been an alternative to improve some properties of this material, such as the insertion of other metal oxides, providing greater chemical and mechanical resistance. In this work, silica was modified for use in liquid chromatography, as well as the application of oxides in photocatalysis. The oxides were synthesized by the modified Pechini method (MPE) and by the metal-chitosan complexation method (CMQ), to confer better properties to the final material. Thus, the oxides $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (SZ) and $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$ (SZB) were synthesized by both methods. For use in chromatography, glycerol was added to the surface of the oxides, both those synthesized by MPE and CMQ. To elucidate the structural and textural properties of these materials, they were then characterized by thermogravimetric analysis (TGA), infrared absorption spectroscopy (FTIR), nitrogen physisorption analysis at 77 K (BET) and X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and ultraviolet diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The TGA analyses showed that the synthesized materials had an effective calcination, with the absence of organic matter and presented good thermal resistance, without degradation and with mass losses between 4.0 and 8.0%. In the FTIR analyses, the loss of the signal at 800 cm^{-1} present in pure silica was observed in the spectra, showing that there was modification in the Si-OH groups with the insertion of metals in this bond. In the nitrogen physisorption analyses, by the BET method, a larger surface area was observed for the SZB oxide synthesized by the CMQ method ($203\text{ m}^2/\text{g}$), while the SZ oxide presented a larger area when synthesized by the MPE method ($335\text{ m}^2/\text{g}$). In the DRS analyses, a lower bandgap value was noted for the oxides synthesized by CMQ, being 2.93 for SZ-CMQ and 3.51 for SZB-CMQ, which were applied in the photodegradation of methylene blue. The materials proved to be active in the degradation of the dye, with the SZB-CMQ oxide being the one that presented the greatest photocatalytic potential, eliminating more than 80% of the dye when activated by simulated sunlight. After the addition of glycerol to the oxides, this addition was confirmed by FTIR through the appearance of bands between $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ referring to the C-H bonds, proving the effectiveness of the synthesis method. At the end of the synthesis, the stationary phases SZCMQ-gly, SZBCMQ-gly and SZMPE-gly were obtained, which were applied in the separation of the compounds 1-methyl imidazole, caffeine, 5-fluorouracil, adenine, benzoic acid and salicylic acid, where it was possible to observe the separation of these 6 compounds in the SZCMQ-gly and SZMPE-gly columns, with a resolution greater than 1.5 for most of the compounds, with the SZMPE-gly column being the most efficient, presenting a minimum theoretical plate height of 0.004.

Keywords: mixed oxides, chromatography, photocatalysis, glycerol.

LISTA DE FIGURAS CAPÍTULO 1

Figura 1: Estruturas típicas de óxidos mistos.	11
Figura 2: Esquema da ligação do metal à sílica através do grupo silanol.	13
Figura 3: Esquema das reações de complexação do cátion metálico com o ácido cítrico e poliesterificação com o poliol presentes no método de Pechini.	14
Figura 4: Estrutura do biopolímero quitosana.....	15
Figura 5: Alargamento dos picos associados a difusão dos analitos na coluna cromatográfica.....	17
Figura 6: Mecanismo de retenção por partição entre a fase móvel e a camada de água formada na superfície da fase estacionária.....	18
Figura 7: Influência dos diferentes tipos de fases estacionárias na retenção de diferentes compostos. 1- fenol, 2- naftaleno sulfonato, 3- p- xileno sulfonato, 4- cafeína, 5- nortriptilina, 6- difenidramina, 7- benzilamina e 8- procainamida.	19
Figura 8: Tipos de fases etacionárias em cromatografia de interação hidrofílica (HILIC)	21
Figura 9 - Esquema de síntese dos óxidos SZ-CMQ e SZB-CMQ pelo método de complexação metal-quitosana.....	29
Figura 10: Síntese dos óxidos pelo método de Pechini modificado	30
Figura 11: Etapa de cloração dos óxidos SZ-CMQ, SZB-CMQ e SZ-MPE.	31
Figura 12: Esquema da reação de inserção de glicerol ao óxido clorado.	32
Figura 13: Termograma do material resultante da síntese do SiO ₂ -ZrO ₂ (SZ-MPE) óxido pelo método de Pechini para definição da temperatura de calcinação.	34
Figura 14: Simulação da calcinação dos materiais resultantes do método de complexação metal-quitosana por termogravimetria a 600 e 700 °C.....	35
Figura 15: Espectros de infravermelho dos óxidos mistos e da sílica pura.	37
Figura 16: Análise termogravimétrica dos óxidos SZ-CMQ, SZ-MPE, SZB-CMQ e SZB-MPE.	38
Figura 17: Isotermas dos materiais (A) SZ-MPE, (B) SZB-MPE, (C) SZ-CMQ e (D) SZB-CMQ.....	41
Figura 18: Difractogramas dos materiais SZ-MPE, SZ-CMQ, SZB-MPE e SZB-CMQ.	42

Figura 19: Micrografias dos materiais (A) SZ-CMQ, (B) SZB-CMQ, (C) SZ-MPE e (D) SZB-MPE	45
Figura 20: Espectros de infravermelho dos óxidos A) SZ-CMQ, B) SZ-BCM e C) SZ-MPE antes e após a adição de glicerol	47
Figura 21: Estrutura dos compostos utilizados na avaliação cromatográfica das colunas: Cafeína, Fluorouracil, adenina, 1-metilimidazol, ácido salicílico e ácido benzoico.....	48
Figura 22: Variação na concentração de acetato de amônio na fase móvel na eluição dos compostos (1) 1-metilimidazol, (2) cafeína, (3) 5-fluorouracil, (4) adenina, (5) ácido benzoico e (6) ácido salicílico na coluna SZCMQ-gly.....	50
Figura 23: Influência do pH da fase móvel no fator de retenção dos analitos para a coluna SZ-CMQ-gly.....	51
Figura 24: Resolução e altura do prato teórico obtidos na separação de seis analitos com diferentes polaridades. (1) 2-metilimidazol; (2) cafeína; (3) 5-fluorouracil; (4) adenina; (5) ácido benzoico; (6) ácido salicílico. Análise com gradiente de FM começando com 97:03 de ACN: CH ₃ COONH ₄ 200 mM, diminuindo a proporção de ACN até 82% e aumentando a de H ₂ O para um máximo de 18%, T = 50 °C, Fluxo = 0,5 mL min ⁻¹ , pH=7, Detector UV-Vis λ = 254 nm. FE SiO ₂ /ZrO ₂ -glicerol (SZ-CMQ-gly).	52
Figura 25: Variação na concentração de acetato de amônio na fase móvel na eluição dos compostos (1) 1-metilimidazol, (2) cafeína, (3) 5-fluorouracil, (4) adenina, (5) ácido benzoico e (6) ácido salicílico na coluna SZCMQ-gly.....	54
Figura 26: Influência do pH da fase móvel no fator de retenção dos analitos para a coluna SZB-CMQ-gly.	56
Figura 27: Resolução e altura do prato teórico obtidos na separação de seis analitos com diferentes polaridades. (1) 2-metilimidazol; (2) cafeína; (3) 5-fluorouracil; (4) adenina; (5) ácido benzoico; (6) ácido salicílico. Análise com gradiente de FM começando com 97:03 de ACN: CH ₃ COONH ₄ 200 mM, diminuindo a proporção de ACN até 82% e aumentando a de H ₂ O para um máximo de 18%, T = 50 °C, Fluxo = 0,5 mL min ⁻¹ , pH=7, Detector UV-Vis λ = 254 nm. FE SiO ₂ /ZrO ₂ -glicerol (SZCMQ-gly).	57

Figura 28: Variação na concentração de acetato de amônio na fase móvel na eluição dos compostos (1) 1-metilimidazol, (2) Cafeína, (3) 5-fluorouracil, (4) adenina, (5) ácido benzoico e (6) ácido salicílico na coluna SZMPE-gly59

Figura 29: Influência do pH da fase móvel no fator de retenção dos analitos para a coluna SZ-MPE-gly.60

Figura 30: Resolução e altura do prato teórico obtidos na separação de seis analitos com diferentes polaridades. (1) 2-metilimidazol; (2) cafeína; (3) 5-fluorouracil; (4) adenina; (5) ácido benzoico; (6) ácido salicílico. Análise com gradiente de FM começando com 97:03 de ACN: CH₃COONH₄ 200 mM, diminuindo a proporção de ACN até 82% e aumentando a de H₂O para um máximo de 18%, T = 50 °C, Fluxo = 0,5 mL min⁻¹, pH=4, Detector UV-Vis λ = 254 nm. FE SiO₂/ZrO₂-glicerol (SZMPE-gly).61

Figura 31: Resolução e altura do prato teórico obtidos na separação de seis analitos com diferentes polaridades. (1) 2-metilimidazol; (2) cafeína; (3) 5-fluorouracil; (4) adenina; (5) ácido benzoico; (6) ácido salicílico. Análise com gradiente de FM começando com 97:03 de ACN: CH₃COONH₄ 200 mM, diminuindo a proporção de ACN até 82% e aumentando a de H₂O para um máximo de 18%, T = 50 °C, Fluxo = 0,5 mL min⁻¹, pH=7, Detector UV-Vis λ = 254 nm. FE SiO₂/ZrO₂-glicerol (SZ-MPE-gly).62

LISTA DE FIGURAS CAPÍTULO 1

Figura 1: Representação das bandas de energia presente nos metais, semicondutores e isolantes. BC – banda de condução; BV – banda de valência.77

Figura 2: Esquema do mecanismo fotocatalítico.78

Figura 3: Fases do óxido de zircônio de acordo com a temperatura de síntese.82

Figura 4: Fórmula estrutural do corante azul de metileno.85

Figura 5: Câmara fotocatalítica com sistema de refrigeração acoplado utilizada nas reações de fotodegradação.88

Figura 6: Espectros de absorção UV-VIS dos óxidos mistos (A) SZ-CMQ e SZB-CMQ e (B) SZ-MPE e SZB-MPE.90

Figura 7: Valores de energia de bandgap calculadas a partir do gráfico de Tauc para os óxidos A) SZ-CMQ, B) SZB-CMQ, C) SZ-MPE e D) SZB-MPE.92

Figura 8: Eficiência fotocatalítica dos fotocatalisadores.	93
Figura 9: Fotodegradação do azul de metileno em A) SZ-CMQ (365 nm), B) SZ-CMQ (273 nm), C) SZB-CMQ (365 nm) e D) SZB-CMQ (273 nm).	94
Figura 10: Comparação da atividade fotocatalítica entre os óxidos SZ-CMQ e SZB-CMQ quando irradiados com diferentes comprimentos de onda.	95
Figura 11: Avaliação da fotodegradação de diferentes concentrações de solução de azul de metileno pelo óxido SZB-CMQ com luz solar simulada.	97
Figura 12: Fotodegradação do azul de metileno no sistema com luz solar simulada e fotocatalisador SZB-CMQ.	98
Figura 13: Avaliação da fotodegradação de diferentes concentrações de solução de azul de metileno pelo óxido SZB-CMQ com luz solar simulada.	99

LISTA DE TABELAS CAPÍTULO 1

Tabela 1: Lista de Reagentes utilizados.....	27
Tabela 2: Óxidos sintetizados pelos métodos de complexação metal-quitosana e Pechini e suas proporções.	28
Tabela 3: Temperaturas e perdas de massa obtidas nas simulações de calcinação por termogravimetria.	36
Tabela 4: Valores de área superficial, diâmetro e volume de poro para os óxidos mistos sintetizados.	40
Tabela 5: Proporções dos óxidos de silício, zircônio e bário para os óxidos mistos.:43	
Tabela 6: Proporção de Zircônio nos óxidos SZ-CMQ e SZ-MPE.	44
Tabela 7: Proporção de acetonitrila e água utilizadas no gradiente de eluição.....	49
Tabela 8: Comparação dos parâmetros resolução (Rs) e altura do prato teórico (H) entre as colunas SZBCM-gly, SZCMQ-gly e SZMPE-gly.	63

Lista de Abreviaturas e Siglas

- ACN** – Acetonitrila
- AM** – Azul de metileno
- BC** – Banda de condução
- BV** – Banda de valência
- BET** - Brunauer-Emmett-Teller
- CMQ** – Complexação metal-quitosana
- DRS** – Espectroscopia de refletância difusa
- DRX** – Espectroscopia de difração de raios X
- EDX** – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
- EG** – etilenoglicol
- FE** – Fase estacionária
- FM** – Fase móvel
- FTIR** – infravermelho com transformada de Fourier
- HPLC** – Cromatografia líquida de alta eficiência
- HILIC** – Cromatografia líquida de interação hidrofílica
- ICP OES** - Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
- MEV** – Microscopia eletrônica de varredura
- mM** - milimolar
- MPE** – Método de Pechini
- NPLC** – Cromatografia líquida de fase normal
- RPLC** – Cromatografia líquida de fase reversa
- TEOS** - Tetraetoxsilano
- TLC** – Cromatografia de camada delgada
- TGA** – Análise termogravimétrica
- UV-VIS** – Espectroscopia no ultravioleta visível

Sumário

1.INTRODUÇÃO GERAL	11
2.OBJETIVOS GERAIS	14
<u>CAPÍTULO 1</u>	
1.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
1.1.Óxidos mistos e suas aplicações	11
1.2. Métodos de Síntese	12
1.3. Cromatografia Líquida de Alta eficiência	16
1.5. Suportes cromatográficos	23
1.6. Óxidos Mistos como suporte cromatográfico.	24
2.OBJETIVO	26
3.METODOLOGIA	27
3.2.Síntese dos óxidos mistos pelo método de complexação metal- quitosana	28
3.4.Estudo da temperatura de calcinação	30
3.6.Caracterizações dos óxidos mistos	32
3.6.1. Difração de raios X (XRD)	32
3.6.2. Adsorção/dessorção de N₂	33
3.6.3. Análise térmica (TGA)	33
3.6.4. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	33
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.2.Caracterizações	36
4.2.1. Análise de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	36
4.2.2. Análise Termogravimétrica	38
4.2.3. Adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K	39
4.2.4. Análise por Difração de Raios-X (DRX)	42

4.2.5.	Análise de energia dispersiva de raios-X (EDX)	43
4.2.7.	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	44
4.3.	Adição de Glicerol à superfície dos óxidos.	46
4.3.1.	Análise de Infravermelho com transformada de Fourier após adição de glicerol. 46	
4.4.	AVALIAÇÃO DAS FASES ESTACIONÁRIAS	48
4.4.1.	SZ-CMQ-gly	49
4.4.2.	SZB-CMQ-gly	53
4.4.3.	SZ-MPE-gly.....	58
5.	CONCLUSÕES	65
6.	PERSPECTIVAS.....	66
7.	REFERÊNCIAS.....	67
<u>CAPÍTULO 2</u>		
1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	76
1.1.	Fotocatálise	76
1.2.	Mecanismo de fotocatalise.....	77
2.	OBJETIVOS.....	86
3.	METODOLOGIA	87
3.1.	Espectroscopia de refletância difusa no UV-VIS	87
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
4.1.	Espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta visível (DRS).....	90
4.2.	Reação de fotodegradação do azul de metileno.....	93
5.	CONCLUSÃO	100
6.	PERSPECTIVAS.....	101
7.	REFERÊNCIAS.....	102

1. INTRODUÇÃO GERAL

O desenvolvimento de novos materiais têm sido uma área de estudo de grande importância, em especial o desenvolvimento de óxidos inorgânicos bem como óxidos mistos, devido a sua vasta aplicação, desde a catálise ou fotocatálise, até a cromatografia passando também por aplicações em: sensores, supercondutores, uso medicinal como, por exemplo, agente de contraste em exames de imagem, entre outros. (MISONO, 2013).

A síntese desses óxidos é uma área que tem tido bastante atenção, visto as diferentes formas que se tem hoje para se obter os mais diversos materiais, pois o método de síntese escolhido dará ao material final diferentes características as quais vão ser escolhidas a depender da aplicação final (YE, 2022). Métodos de síntese como, co-precipitação (RONDUDA, 2022), síntese hidrotermal (DURAI, 2021), método sol-gel (KARUPPUSAMY, 2021), impregnação (NAZÁRIO, 2013), método de Pechini (DOS SANTOS, 2021) estão entre os mais utilizados para a preparação desses óxidos, onde cada um desses métodos levará a materiais com diferentes características.

Uma das aplicações para esses óxidos é a cromatografia, desde o uso desses materiais como suporte para a fase estacionária (FE) até o uso desses óxidos como a própria fase estacionária, como é, por exemplo, o caso da sílica que foi uma das primeiras fases estacionárias usada em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) sendo, a partir daí, dado o nome de cromatografia de fase normal quando utilizadas as FE polares como a sílica.

Com o passar dos anos a cromatografia foi sendo desenvolvida e diversos modos cromatográficos surgiram. Além do modo de fase normal (NPLC) e do modo de fase reversa (RPLC) que fazem uso de FE polares e apolares, respectivamente (WU, 2016; BARTÓ, 2017; McCALLEY, 2017), outros modos ganharam força como: Cromatografia de troca iônica, Cromatografia de modo misto, cromatografia quiral e cromatografia de interação hidrofílica (SUN, 2013; UNGER, 2017).

O desenvolvimento tecnológico para a obtenção de novos materiais, assim como a possibilidade de se ter materiais com granulometrias cada vez menores trouxe

a possibilidade do uso de novos materiais como FE, trazendo assim, grandes avanços nessa área. As FEs quimicamente ligadas são oriundas desse desenvolvimento e são obtidas através da imobilização de diferentes compostos a um suporte cromatográfico, que normalmente é a sílica, mas outros óxidos metálicos e óxidos mistos também são utilizados. Dentre as FE obtidas através da ligação a um suporte, está a FE do tipo diol que possui duas hidroxilas em sua composição e são as que mais se assemelham em polaridade com a sílica pura (CAVAZZINI, 2017)

A catálise e a fotocatálise são outras áreas onde os óxidos mistos são muito utilizados, onde diversos materiais têm sido desenvolvidos para estas aplicações. A diferença entre a catálise convencional e a fotocatálise se dá, basicamente, pela forma de ativação do catalisador. Enquanto na catálise convencional essa ativação pode ocorrer por diferentes parâmetros como por via térmica, na fotocatálise a ativação do catalisador ocorre pela absorção de fótons. Dessa forma é necessário que o fotocatalisador seja uma espécie semicondutora (QUMAR, 2022; LACOMBE, 2021).

Os materiais que se caracterizam como semicondutores apresentam um *gap* entre as bandas de condução (BC) e de valência (BV) pequeno o suficiente para que possa ocorrer a transição dos elétrons entre essas bandas, levando assim à ativação do catalisador (BHAT, 2021; ZHENG, 2022). Diferente dos semicondutores, nos materiais isolantes essa diferença de energia entre as BV e BC é muito grande, impossibilitando a transição eletrônica. Já nos materiais condutores não existe essa lacuna entre a BV e a BC e os elétrons transitam livremente. A diferença em termos de energia entre BV e BC é conhecido como *bandgap* (GUPTA, 2016).

Desta forma o presente trabalho visa a síntese de óxidos mistos baseados em sílica por diferentes métodos de síntese, como os métodos de Pechini e complexação metal-quitosana, para a obtenção de materiais com elevada área superficial para aplicação em cromatografia como suporte cromatográfico, e que sejam também semicondutores para aplicação em fotocatálise na degradação de corantes.

Dessa forma, para se obter materiais com uma alta resistência mecânica e química partiu-se do óxido $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ onde ele também foi modificado com Bário para conferir melhores propriedades e comparar o uso desses diferentes óxidos mistos em

aplicações como cromatografia e fotocatalise. Para isso foram utilizados diferentes métodos de síntese para a obtenção desses materiais.

2. OBJETIVOS GERAIS

Síntese dos óxidos mistos $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$ através dos métodos de Pechini e complexação metal-quitosana para aplicação como suporte cromatográfico e fotocatalisador na degradação de corantes.

CAPÍTULO 1:

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DOS ÓXIDOS
MISTOS $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ E $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$ NO DESENVOLVIMENTO DE
FASES ESTACIONÁRIAS PARA HPLC

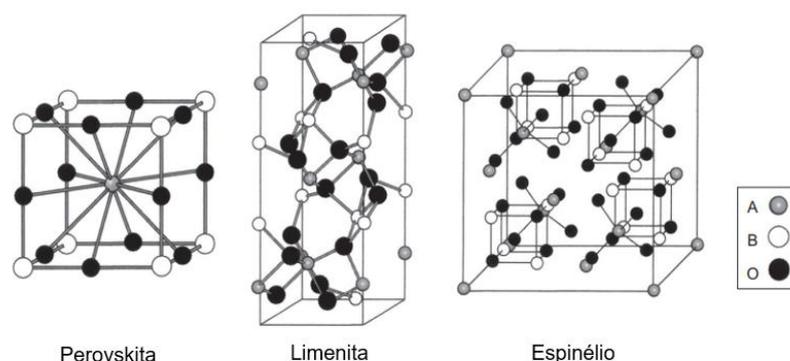
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Óxidos mistos e suas aplicações

A síntese de materiais é uma área de grande relevância acadêmica e industrial, uma vez que o desenvolvimento de novos materiais está relacionado as mais diversas áreas de estudos. Pode-se destacar nessa área a síntese de óxidos mistos, que podem ser utilizados desde a catálise, cromatografia, sensores, supercondutores até o uso medicinal como, por exemplo, agente de contraste em exames de imagem. De fato, na maioria das aplicações industriais dos óxidos metálicos eles são usados como óxidos mistos (MISONO, 2013).

Óxidos mistos podem apresentar, frequentemente uma estrutura amorfa ou a presença de diferentes estruturas cristalinas. Os óxidos mistos cristalinos podem apresentar diferentes estruturas a depender do tamanho dos metais presentes e da valência deles podendo levar a estruturas como a perovskita (Figura 1) que possui uma matriz cúbica compactada (MISONO, 2013).

Figura 1: Estruturas típicas de óxidos mistos.



FONTE: Adaptado de Misono, 2013.

O uso de óxidos mistos no lugar de um óxido metálico puro busca aliar as características desejáveis de dois ou mais materiais para a obtenção de um material final com melhores propriedades, como, por exemplo, uma maior estabilidade, no caso de materiais usados como suporte cromatográfico, ou uma maior quantidade de defeitos de superfície, aumentando, assim, a reatividade do material o que é

interessante para aplicação em catálise (MISONO, 2013; SACCO, 2022; RONDUDA, 2022).

Summa e colaboradores fazem uso dessas vantagens dos óxidos mistos ao desenvolver um óxido misto composto por Ni-Al-Mg para a metanação de CO₂, o qual demonstra melhores resultados quando comparado aos catalisadores de níquel, pois além de ter uma maior quantidade de sítios ácidos provenientes do Mg o uso da alumina em conjunto garante, também, uma maior área superficial (SUMMA, 2022).

Song e colaboradores fizeram uso dos óxidos mistos modificando a sílica com ZrO₂ para aplicação em cromatografia líquida de alta eficiência. A estratégia de usar um óxido misto neste caso visa conferir uma maior estabilidade ao material, uma vez que a sílica pura apresenta baixa estabilidade em valores de pH extremos. Dessa forma o óxido misto SiO₂/ZrO₂ apresenta características superiores, em termos de estabilidade, comparado a um óxido puro (SONG, 2019).

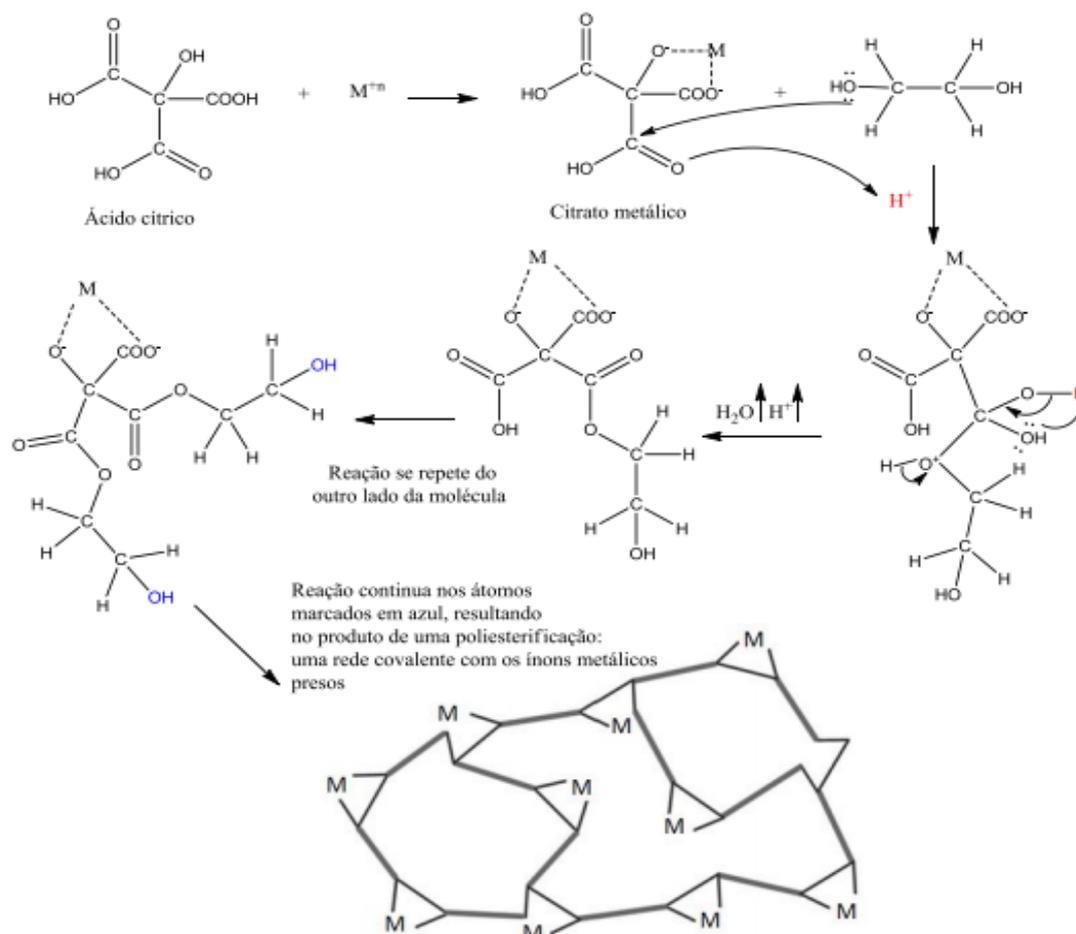
1.2. Métodos de Síntese

Existem hoje diversos métodos de síntese utilizados para o preparo de óxidos metálicos e óxidos mistos, a aplicabilidade a ser dada para esse material vai, então, direcionar para o método de síntese a ser utilizado, pois as características buscadas para o material final vão mudar a depender de como ele é obtido (YE, 2022).

Métodos como síntese solvotermal (YESTE, 2022), co-precipitação (RONDUDA, 2022), síntese hidrotérmal (DURAI, 2021), método sol-gel (KARUPPUSAMY, 2021), impregnação (NAZÁRIO, 2013), método de Pechini (DOS SANTOS, 2021), complexação metal-quitosana (STRINGHINI, 2014) são utilizados para a preparação de óxidos mistos conferindo diferentes propriedades para esses materiais.

Dentre os métodos citados o método sol-gel é um dos mais utilizados e um dos mais simples, pois é feito em duas etapas: a formação do 'sol' que em seguida vai reagir com o precursor metálico escolhido, o qual irá se ligar aos grupos silanóis da sílica (Fig. 2) formando assim um 'gel', ele depois vai ser seco para a obtenção do óxido misto. (NAZARIO, 2013).

Figura 3: Esquema das reações de complexação do cátion metálico com o ácido cítrico e poliesterificação com o poliol presentes no método de Pechini.



FONTE: Adaptado de TENÓRIO, 2015

O método de Pechini já tem sido usado a bastante tempo, estando já bem estabelecido, mas modificações ainda têm sido feitas no método a fim de melhorá-lo. Uma das variações no método de Pechini é no uso do poliol. Normalmente o poliol utilizado é o EG mas o mesmo pode ser substituído e um dos compostos químicos utilizados para essa substituição é o glicerol (RUDISILL, 2015; DANKS, 2016).

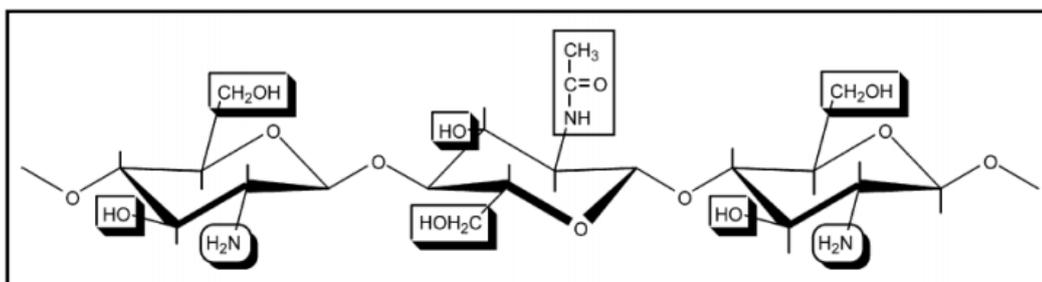
O glicerol (propano-1,2,3-triol) que é um material renovável obtido como co-produto da reação de transesterificação de óleos e gorduras para obtenção do biodiesel. No Brasil ocorre a adição do biodiesel ao diesel fóssil, com estimativa de aumento da proporção de biodiesel adicionado, haverá também um aumento na produção de glicerol, o qual representa cerca de 10% em massa da reação de produção de biodiesel. Assim o glicerol surge como uma opção ao uso do EG,

mantendo as propriedades dos materiais no método de síntese e colaborando com a química verde (SILVA, 2017; AGHBASHLO, 2018).

Outro método de síntese que tem sido usado na síntese de materiais é a complexação metal-quitosana. Este método consiste na complexação dos cátions metálicos pelo biopolímero quitosana, seguido da precipitação desse complexo em meio básico formando partículas híbridas de quitosana-metal. Após tratamento térmico a quitosana é eliminada, obtendo-se os óxidos. Esse método de síntese leva a formação de materiais porosos com elevada área superficial (STRINGHINI, 2014; BRAGA, 2009; NUERNBERG, 2012).

A quitosana (Fig. 4) tem sido objeto de estudo de diversos pesquisadores devido a sua capacidade de formação de complexos com metais, e tem sido utilizada na síntese de materiais porosos e com grande área superficial, pois tem a capacidade de formar compostos esféricos, e por ser degradada no processo de calcinação formará, principalmente, mesoporos. O uso de quitosana com maior grau de polimerização pode resultar em materiais com maior resistência mecânica (BRAGA, 2009; SALGADO, 2015).

Figura 4: Estrutura do biopolímero quitosana.



FONTE: Adaptado de PILLAI, 2009.

O mecanismo de complexação que forma a ligação entre a quitosana e o metal têm sido descritos de diferentes formas por diferentes pesquisadores, sendo os mecanismos conhecidos como “*pendant model*”, onde é dito que a quitosana se liga ao metal através de um dos seus grupamentos amino, e “*bridge model*”, que propõe que os íons metálicos são coordenados por vários grupos amino, os mais discutidos (VIEIRA, 2005; VARMA, 2004).

Devido a essas características de formação de materiais porosos e com elevada área superficial, os métodos de complexação metal-quitosana e Pechini foram utilizados no presente trabalho para a síntese dos óxidos mistos baseados em sílica $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$, com o intuito de se obter materiais porosos, com elevada área superficial e quimicamente estáveis, os quais vão ser aplicados em cromatografia líquida como suporte cromatográfico e em fotocatalise.

1.3. Cromatografia Líquida de Alta eficiência

A cromatografia é uma técnica de separação de analitos em uma amostra e está entre as técnicas mais comumente utilizadas na indústria no controle analítico de novos produtos (TOME, 2019). Atualmente, com o desenvolvimento da cromatografia, pode-se encontrar muitos tipos de técnicas cromatográficas, como cromatografia em camada fina (TLC), cromatografia em papel, cromatografia líquida (por exemplo, HPLC, UPLC e HPLC preparativa), cromatografia de fluido supercrítico e cromatografia a gás (GC) (LAKKA, 2019). De forma geral a cromatografia pode ser descrita como uma técnica de separação a qual se dá pela transferência de massa entre a fase estacionária e a fase móvel (HERMAWAN, 2017).

A cromatografia líquida de alta eficiência faz uso de uma fase móvel líquida e utiliza colunas recheadas com a FE. Existem atualmente diversos modos de HPLC baseados no tipo de interação existente entre a FE e os analitos. Esses diferentes modos cromatográficos oferecem mecanismos únicos o que permite a separação e determinação de diversos compostos orgânicos e inorgânicos, de forma rápida e eficiente, sendo, assim, uma técnica indispensável nas mais diferentes áreas.

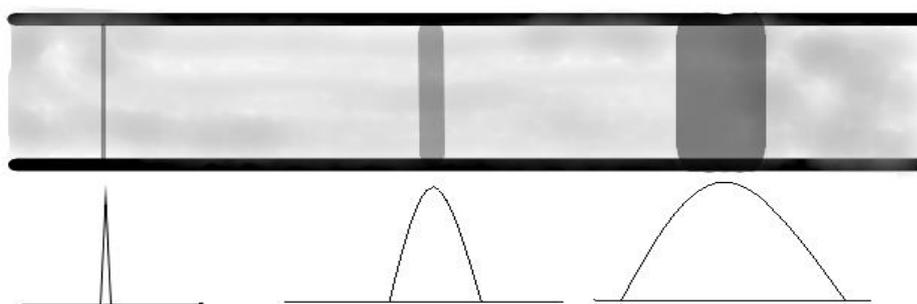
A cromatografia tem se mostrado uma técnica indispensável nos mais diversos campos de análise, como na análise de fármacos, controle de qualidade de alimentos e monitoramento ambiental devido a sua eficiência e possibilidade de ajuste na seletividade em vista dos diferentes mecanismos de retenção que vem sendo extensivamente desenvolvidos ao longo dos anos (WU, 2022; HADDAD, 2021).

A cromatografia por interação hidrofílica (HILIC), um dos modos mais recentes em HPLC, foi desenvolvida principalmente para análises de compostos mais polares que tinham uma baixa retenção em RPLC a qual recebeu essa denominação e maior atenção a partir da década de 90 com Alpert (SNYDER, 2017; ALPERT, 1990).

Esse modo cromatográfico é descrito como uma alternativa ao modo de fase normal (GUO, 2011; IKEGAMI, 2008) e faz uso de uma fase móvel polar composta por um solvente orgânico, normalmente acetonitrila, e uma parte aquosa (ao menos 2,5 %) e uma FE também polar (HEMSTRON, 2006; WU, 2022; ALPERT, 1990). As FE utilizadas em HILIC são, em geral, baseadas em sílica pura ou sílica modificada com diferentes grupos orgânicos, como: diol, amina, amida, ciano, *zwitterionic* (GUO, 2013; MCCALLEY, 2017; CAI, 2017), carboidratos, sacarídeos entre outros (KAWACHI, 2011; IKEGAMI, 2008). Outros materiais como zircônia, titânia e polímeros hidrofílicos foram utilizados como suporte para fases estacionárias em HILIC (CAVAZZINI, 2017; RANDON, 2010).

Dentre as vantagens associadas a HILIC está a maior simetria e formato dos picos, principalmente para compostos polares básicos como fármacos. Isso acontece devido as fases móveis com grande quantidade de solvente orgânico, o que garante uma menor viscosidade da fase móvel e conseqüentemente uma menor difusão das bandas dos analitos dentro da coluna cromatográfica, garantindo picos mais estreitos melhorando a resolução do cromatograma (Fig. 5) (FELINGER, 2017; KAISER, 2009; THOMPSON, 2006).

Figura 5: Alargamento dos picos associados a difusão dos analitos na coluna cromatográfica.



FONTE: Autor, 2019.

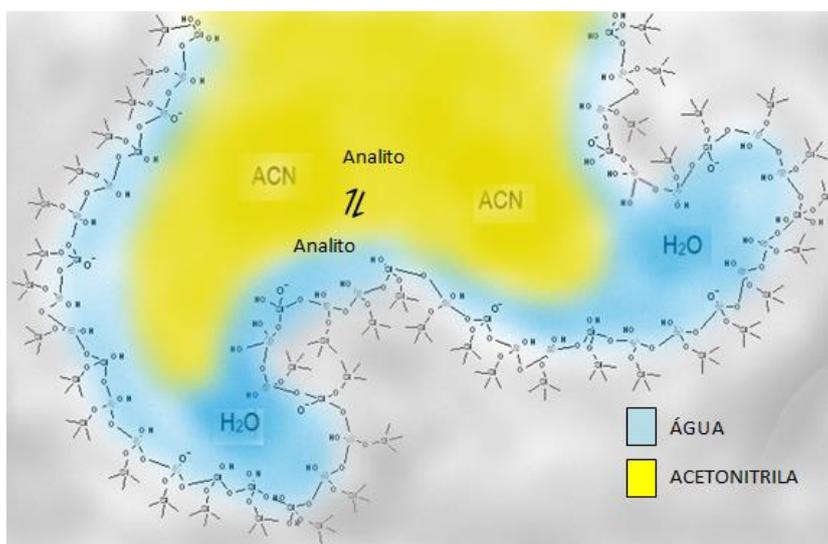
A ACN é o principal solvente orgânico usado nas FM em HILIC, mas alternativas têm sido buscadas para substituir a ACN, dentre essas alternativas foram testados álcoois, como, isopropanol, etanol e metanol (MELNIKOV, 2016). Wu e colaboradores, ao testar a separação de uracil/uridina utilizando como FM metanol / tampão acetato de amônio 20 mM (95:5% v:v) obtiveram baixa retenção e

separação ineficiente dos compostos, mas, ao substituir metanol por acetonitrila, nas mesmas proporções, foi obtida uma boa separação dos compostos e um maior tempo de retenção (WU, 2008).

O uso de tampão é bastante comum em HILIC, principalmente para estabilizar as cargas dos grupos funcionais da FE, assim como dos analitos. Os tampões mais utilizados para este fim são os tampões dos sais, formiato de amônio e acetato de amônio, uma vez que esses sais são solúveis em altas concentrações de ACN e cobrem a maior parte da faixa de pH usada em colunas de HILIC. Ácidos simples como os ácidos acético e fórmico, têm sido usados, mas não possuem a mesma força iônica em altas concentrações de ACN (HEATON, 2014).

Desde o surgimento do termo HILIC com ALPERT em 1990, esse modo cromatográfico passou a ser largamente utilizado e com isso novas discussões surgiram acerca do mecanismo de retenção desse modo, onde, o mais aceitável tem sido o mecanismo de partição. Neste mecanismo é sugerido que ocorre a formação de uma camada rica em água na superfície da FE, devido a porção aquosa da fase móvel, e há partição do analito entre a camada rica em água e a porção orgânica da FM (Fig. 6). Dessa forma, a espessura da camada de água sobre a superfície da FE vai afetar a interação dos analitos com a FE e conseqüentemente o seu tempo de retenção (MCCALLEY, 2017; JANDERA, 2017; ALPERT, 1990; JANDERA, 2011).

Figura 6: Mecanismo de retenção por partição entre a fase móvel e a camada de água formada na superfície da fase estacionária.

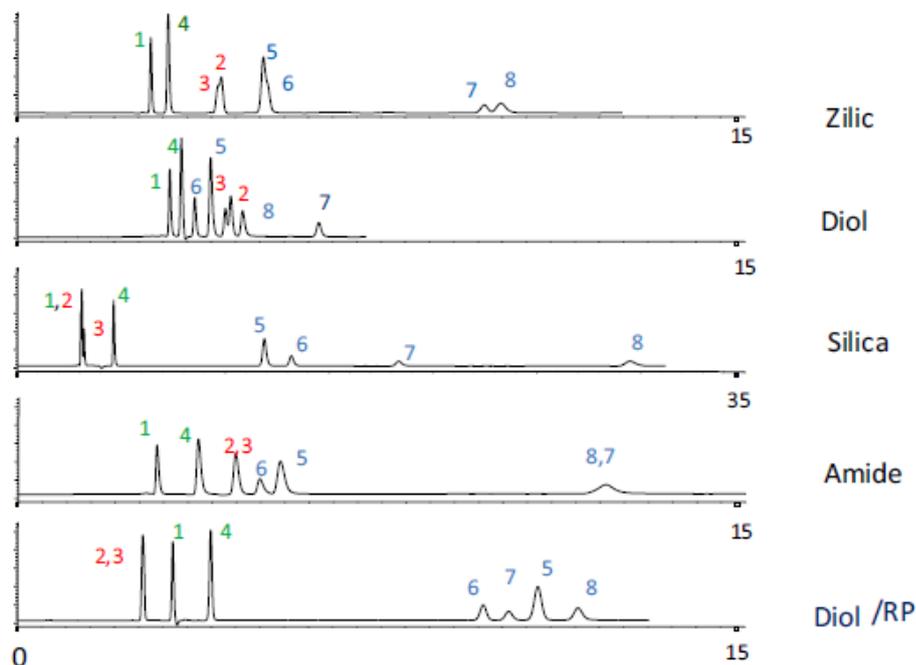


FONTE: Autor, 2019

Apesar de o mecanismo de partição ser um dos mais aceitos quanto a separação por HILIC, ele não explica todas as interações observadas para os diferentes compostos analisados em diferentes FE, o que sugere a ocorrência de um mecanismo misto na separação dos compostos com a presença de interações adsorptivas, iônicas e ligações de hidrogênio que também contribuem para o mecanismo de separação dos analitos em HILIC (CAVAZZINI, 2017).

Estudos dirigidos por GUO e GAIKI mostraram que a química da fase estacionária utilizada (Fig. 7) (amina, amida, diol, zwitterionica...) também influencia na retenção dos analitos (McCALLEY, 2017; RATHNASEKARA, 2017; TARAJI, 2018), assim como o tipo de solvente orgânico (acetonitrila, metanol...) utilizado na fase móvel e a concentração entre a porção orgânica da fase móvel e porção aquosa (PEREIRA, 2009; HAO, 2008).

Figura 7: Influência dos diferentes tipos de fases estacionárias na retenção de diferentes compostos. 1- fenol, 2- naftaleno sulfonato, 3- p- xileno sulfonato, 4- cafeína, 5- nortriptilina, 6- difenidramina, 7- benzilamina e 8- procainamida.



FONTE: Adaptado de McCALLEY, 2017

A adsorção da camada rica em água à FE pode, também, ser afetada pelas propriedades específicas da FE utilizada. Interações iônicas, grupos funcionais

polares, ligações de hidrogênio, grupos silanóis ionizados na sílica, ou grupo silanol residual da sílica modificada além de contribuir para retenção dos analitos, pode controlar a adsorção da camada de água à superfície da FE (JANDERA, 2017; MCCALLEY, 2017).

HILIC utiliza fases estacionárias tradicionais, usadas em NPLC, como sílica, e uma fase móvel mais próxima à usada em RPLC, com uma mistura de solvente orgânico e água ou um tampão (3-40%) (TARAJI, 2018; BUSZEWSKI, 2012), sendo eficiente na separação tanto de espécies polares como espécies iônicas (GOU, 2011). Portanto é possível inferir que a HILIC complementa os modos de cromatografia mais convencionais como NP e RP como também pode ser usada como cromatografia de troca iônica devido as possíveis interações iônicas com as FE utilizadas.

Com o aumento da popularidade do modo HILIC, as fases estacionárias utilizadas neste modo cromatográfico ganharam bastante atenção, sendo alvo de diversos estudos para elucidação do mecanismo de retenção presente ao se variar os grupos funcionais presentes nestas FE como também para o desenvolvimento de novos materiais que pudessem ser utilizados neste tipo de cromatografia.

Fases estacionárias como do tipo *zweinterionic* têm sido muito utilizadas em HILIC devido a sua alta hidrofiliabilidade e alta eficiência na separação de diversos tipos de compostos. Shen et al. 2011 desenvolveram uma FE do tipo *zweinterionic* ligando a cisteína a um suporte cromatográfico de sílica vinílica através dos grupos tióis por *click chemistry* (SHEN, 2011). Cheng et al. 2013 utilizaram grupos amino e fosfato separadamente a um suporte cromatográfico de sílica para preparar uma FE com grupos de cargas opostas (CHENG, 2013).

Fases estacionárias formadas por macromoléculas como ciclodextrinas, também tem tido bastante atenção em seu desenvolvimento devido a presença de diversos grupos polares em sua estrutura (QIAO, 2016). Atualmente, colunas com macromoléculas como o ciclofrutano, têm sido usadas comercialmente e têm se mostrado promissora na separação de nucleotídeos e peptídeos (SHU, 2015; QIU, 2011)

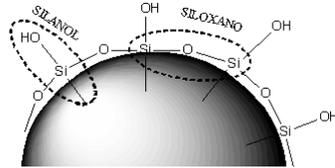
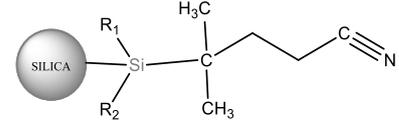
Seguindo o desenvolvimento em cromatografia e desenvolvimento de novas fases estacionárias, tem crescido também o número de pesquisas envolvendo FE que

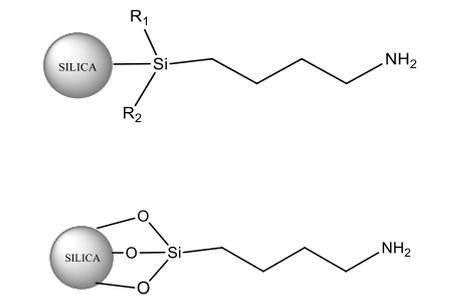
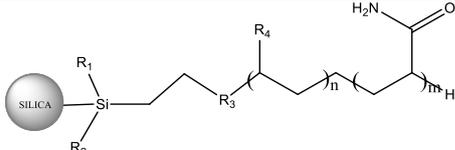
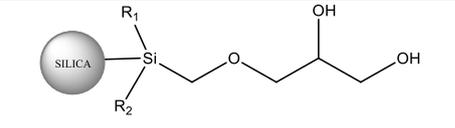
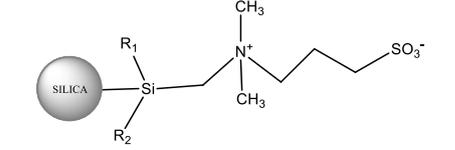
proporcionem um modo misto de interação com os analitos, como no trabalho desenvolvido por Qiao e colaboradores que desenvolveram uma FE C8 embebida em imidazol. Devido à introdução do grupo imidazol quaternário, a fase estacionária desenvolvida apresentou mecanismos de retenção RPLC e HILIC, separando assim, compostos hidrofóbicos e hidrofílicos simultaneamente, obtendo alta eficiência de separação e seletividade para amostras de metabólitos secundários complexos de *Trichoderma* (QIAO, 2015)

Contudo, dentre as fases estacionárias utilizadas em HILIC a sílica pura ainda é uma das mais populares, podendo ser encontrada em diferentes formas, desde a sílica A, que tem uma maior acidez e leva a presença de picos mais assimétricos, a sílica do tipo B que tem uma maior pureza em comparação com a do tipo A, com menos metais residuais do processo de síntese, e a sílica do tipo C que é considerada a menos polar por ter a maior parte dos seus grupos silanol substituídos pela ligação Si-H. Mas as FE quimicamente ligadas ou FE suportadas tem ganhado cada vez mais espaço e se tornando tão comum em HILIC quanto a sílica (CAVAZZINI, 2017; WANG, 2019).

As FEs quimicamente ligadas podem ser encontradas com diferentes moléculas ligadas ao suporte cromatográfico, possuindo diferentes grupos polares, possibilitando uma larga aplicação do modo HILIC nos mais diversos campos graças a vasta quantidade de FEs disponíveis (Fig. 8) (SUN, 2013; SONG, 2022).

Figura 8: Tipos de fases estacionárias em cromatografia de interação hidrofílica (HILIC)

Fase estacionária	Estrutura
Sílica não modificada	
Ciano	

<p style="text-align: center;">Amina</p>	
<p style="text-align: center;">Amida</p>	
<p style="text-align: center;">Diol</p>	
<p style="text-align: center;">Zwitterion</p>	

FONTE: Autor, 2019.

1.4. Fases estacionárias do tipo diol.

As FEs quimicamente ligadas são obtidas através da imobilização dos compostos ao suporte cromatográfico, que normalmente é a sílica. Dentre as FE obtidas através da ligação a um suporte está a FE do tipo diol, que possui duas hidroxilas as quais vão servir como sítio ativo na interação com os analitos e são, dentre as FE suportadas, as que mais se assemelham em polaridade com a sílica pura (CAVAZZINI, 2017)

As FEs estacionárias do tipo diol além de apresentarem uma alta polaridade devido as duas hidroxilas presentes na cadeia carbônica, tem pouca dissociação dos seus grupos hidroxilas, reduzindo as interações iônicas garantindo um mecanismo voltado para a partição e adsorção, característicos do modo HILIC, e não um mecanismo misto. O grupo diol garante ligações de hidrogênio fortes favorecendo a maior interação com os compostos polares básicos, tornando essa FE ideal para o uso no modo HILIC (CAVAZZINI, 2017; HEMSTRON, 2006).

Além das propriedades já citadas estudos realizados por KELM e colaboradores mostraram uma maior robustez das FE do tipo diol sobre as FE de sílica em relação ao tipo de fase móvel utilizada, tendo as FEs diol uma maior estabilidade em uma maior quantidade de solventes e de FMs contendo água (KELM, 2006).

A FM utilizada em HILIC pode ter bastante significância quando se trata da retenção dos compostos. Em FEs do tipo diol GUO e colaboradores demonstraram que uma maior concentração de acetonitrila (ACN) na FM aumenta a retenção do analito na coluna cromatográfica, visto que a diminuição da porção orgânica na FM diminuiu o fator de retenção (GUO, 2019; GUO, 2022).

1.5. Suportes cromatográficos

Apesar de a FE ser, de fato, quem vai interagir com os analitos em uma separação cromatográfica, os suportes aos quais essas FE estão ligadas são de grande importância no desenvolvimento da FE final, sendo necessário considerar a estabilidade da ligação suporte-FE, a estabilidade mecânica do material, estabilidade térmica e química para então observar a viabilidade do material final, não podendo levar em consideração apenas os tipos de interações que o analito terá com a FE final.

Atualmente os dois principais tipos de colunas cromatográficas são as empacotadas e as colunas monolíticas. Dentre as colunas empacotadas o suporte cromatográfico pode ser encontrado de diferentes formas: como partículas porosas, partículas superficialmente porosas (core-shell), partículas com Poros orientados radialmente, dentre outras. Mas as partículas porosas, que estão presentes desde o início da técnica de cromatografia, ainda são bastante utilizadas como suporte (BROECKHOVEN, 2021).

A sílica é o material mais utilizado como suporte cromatográfico, estando presente em diversas colunas cromatográficas comerciais (BROECKHOVEN, 2021), mas a sílica possui algumas desvantagens no seu uso como FE ou como suporte, visto que tem uma baixa permeabilidade, alta resistência à transferência de massa e faixa estreita de pH para uso (WU, 2022). Dentre essas desvantagens, a fragilidade frente a valores de pH fora da faixa de 2-9 tende a trazer mais problemas por limitar o uso de diferentes FMs (FELINGER, 2017; SONG, 2022).

Como alternativa ao uso da sílica outros materiais têm sido desenvolvidos para o uso em cromatografia, tais como: polímeros molecularmente impressos, óxidos metálicos como ZrO_2 , TiO_2 , materiais carbonáceos como carbon dots e MOFs (estruturas metalorgânicas), sílicas modificadas com diferentes grupos funcionais (WU, 2022; GAO, 2020).

Outra alternativa tem sido o uso de óxidos mistos, onde a sílica pode ser modificada com outros óxidos metálicos visando melhorar suas características, como, por exemplo, o aumento da faixa de pH em que possa ser usada. Para isso uma estratégia tem sido modificar a sílica com óxidos como ZrO_2 (SONG, 2022; SONG, 2022; NAWROCKI, 2004; MORAIS, 2005), TiO_2 , Al_2O_3 (SONG, 2021) e MgO (HE, 2004).

1.6. Óxidos Mistos como suporte cromatográfico.

A zircônia já tem sido estudada como suporte, apresentando uma ótima resistência química podendo ser usada em pHs de 1-14 sem apresentar nenhum problema. Mas quando comparada à sílica a zircônia tem uma menor capacidade de modificação da sua superfície (COLLINS, 2009; DUN, 2004) além de ter uma área superficial e volume de poros bem menor que a sílica (DUN, 2004).

Mas a junção desses dois óxidos (SiO_2/ZrO_2) tem sido desenvolvido e empregado em cromatografia por diversos autores obtendo-se um material mais estável que a sílica pura e com características de área superficial e volume de poros próximos resultando em uma FE com maior eficiência cromatográfica, bem como melhor estabilidade nas condições extremas de fase móvel (WANG, 2015; SONG, 2021; DUN, 2004).

A zircônia também tem sido usada com outros óxidos metálicos, como o óxido de magnésio (MgO). He e colaboradores desenvolveram um óxido misto contendo magnésia-zircônia ($MgO-ZrO_2$) o qual mostrou uma área superficial mais apropriada em comparação com ZrO_2 assim como uma melhor distribuição de tamanho e estrutura de poros. Esse óxido misto de magnésia-zircônia foi modificado com alquifosfonato para a formação de uma FE de fase reversa a qual foi considerada mais eficiente que as colunas de fase reversa suportadas em sílica na separação de compostos básicos (HE, 2004).

O uso da alumina ligada a sílica ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) também tem sido estudado, onde é notável uma maior ocorrência de trocas iônicas levando a um mecanismo de separação mais voltado a separação por cargas, sendo uma FE com aplicabilidade para a separação de íons inorgânicos (LIANG, 2009). O óxido misto $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ também tem sido reportado como uma FE que apresenta muitas interações de troca iônica, principalmente quando usadas FMs com $\text{pH} > 7$ (GE, 2007).

Com os diversos estudos utilizando óxidos mistos como FE é notório o aumento de estabilidade química em relação a sílica pura, onde a maioria dos óxidos mistos podem ser utilizados em valores extremos de pH, aumentando, assim, a aplicabilidade desses materiais em relação a sílica pura devido a maior variedade de FM que podem ser utilizadas nas análises químicas. Mas o óxido composto por $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ tem tido destaque sobre os demais, principalmente no seu uso como suporte em cromatografia para o modo HILIC (COLLINS, 2009; WANG, 2015; SONG, 2021).

Deste modo o presente trabalho visa desenvolver uma nova FE utilizando como suporte óxidos mistos baseados em sílica, os quais serão modificados com glicerol para a formação de uma fase estacionária do tipo diol, a qual será aplicada no modo de cromatografia de interação hidrofílica na separação de compostos polares.

2. OBJETIVO

- ❑ Sintetizar os óxidos mistos baseados em sílica, pelos métodos de Pechini e complexação metal-quitosana.
- ❑ Sintetizar as FEs com o glicerol ligado aos óxidos mistos;
- ❑ Caracterizar os materiais obtidos através das técnicas de difração de raios X, adsorção/dessorção de N₂ (BET), espectroscopia na região do Infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de emissão ótica e espectroscopia de raios X por energia dispersiva;
- ❑ Utilizar as FEs sintetizadas em cromatografia líquida de alta eficiência;

3. METODOLOGIA

Para este trabalho foram sintetizados dois óxidos com composições distintas para serem aplicados em cromatografia líquida e em fotocatalise. Para a síntese destes materiais foram usadas duas metodologias de síntese diferentes, a fim de se comparar as características dos materiais obtidos. Para isso foi usado o método de complexação metal-quitosana e o método de Pechini.

3.1. Materiais e Reagentes

Todas as substâncias utilizadas durante os procedimentos e experimentos realizados nesse trabalho estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1: Lista de Reagentes utilizados.

Reagente	Pureza	Fórmula	Marca
Nitrato de Zirconila hidratado	99,5%	$ZrO(NO_3)_2$	Acros Organics
Acetato de Bário	P.A.	$C_4H_8O_4$	Dinâmica Química
Ácido Cítrico Anidro	P.A.	$C_6H_8O_7$	NEON
Tetraetilortossilicato	98%	$(C_2H_5O)_4Si$	Sigma Aldrich
Ácido Acético Glacial	P.A.	$C_2H_4O_2$	Dinâmica Química
Hidróxido de Amônio	P.A.	NH_4OH	Dinâmica Química
Glicerina	P.A.	$C_3H_5(OH)_3$	Dinâmica Química
Quitosana		$(C_6H_{11}NO_4)_n$	Acros Organics
Acetonitrila	P.A.	CH_3CN	Dinâmica Química
Isopropanol	P.A.	C_3H_8O	Êxodo Científica
Cloreto de Tionila	97%	$SOCl_2$	Sigma Aldrich

FONTE: Autor, 2022.

3.2. Síntese dos óxidos mistos pelo método de complexação metal-quitosana

Para os óxidos $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (SZ-CMQ) e $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$ (SZB-CMQ) sintetizados através da metodologia de complexação metal-quitosana (CMQ) os precursores utilizados foram: tetraetilortosilicato (TEOS) (Sigma Aldrich), Acetato de Bário ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ Dinâmica P.A.) e nitrato de zirconila hidratado ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Sigma Aldrich). As proporções obtidas foram baseadas em trabalhos anteriores de SILVEIRA, 2001 e BORTOLUZZI, 2006 e estão descritas na Tabela 2.

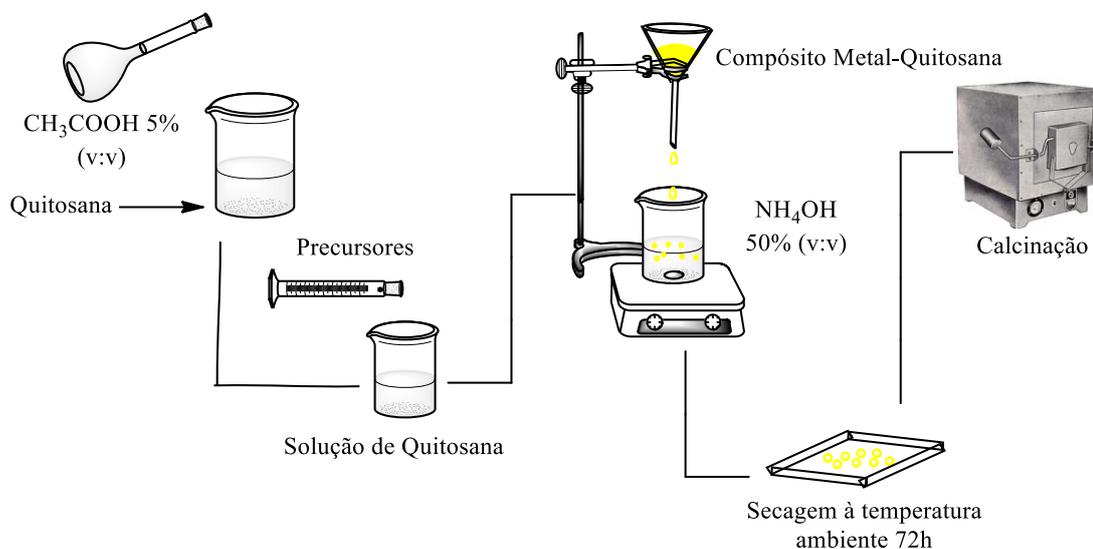
Tabela 2: Óxidos sintetizados pelos métodos de complexação metal-quitosana e Pechini e suas proporções.

Óxidos	Proporção	Código	Método de Síntese
$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	65% SiO_2 e 35% ZrO_2	SZ-CMQ	Complexação metal-quitosana
$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$	65% SiO_2 , 29% ZrO_2 e 6% BaO	SZB-CMQ	
$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	65% SiO_2 e 35% ZrO_2	SZ-MPE	Método de Pechini
$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$	65% SiO_2 , 29% ZrO_2 e 6% BaO	SZB-MPE	

FONTE: Autor, 2022.

Na metodologia utilizada foi pesado a quitosana de baixa massa molar, $100.000\text{-}300.000 \text{ g mol}^{-1}$, para a obtenção de uma proporção quitosana:óxidos na razão de 1:3. A quitosana foi colocada em um béquer de 250 mL e foi dissolvida com solução de ácido acético 5% (v/v), na sequência a mistura de sais foi dissolvida com água destilada e vertida na solução de quitosana, a mistura foi homogeneizada com o auxílio de um mixer (Britânia Ultra Mixer) devido a elevada viscosidade (Fig. 9).

Figura 9 - Esquema de síntese dos óxidos SZ-CMQ e SZB-CMQ pelo método de complexação metal-quitosana.



FONTE: Adaptado de Vallentini e colaboradores, 2001.

A mistura foi gotejada em solução de NH_4OH 50% (v:v) precipitando o complexo formado pelos cátions com a quitosana em pequenas gotículas. Após a precipitação do complexo, o mesmo foi levado à capela por cerca de 72h para que a amônia evaporasse, logo após, esse material foi levado a uma primeira etapa do tratamento térmico a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, o material obtido foi macerado e peneirado (em peneira com abertura de malha de $10\text{ }\mu\text{m}$) e, então, levado novamente para calcinação à $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h para obtenção dos óxidos.

3.3. Síntese dos óxidos mistos pelo método de Pechini modificado

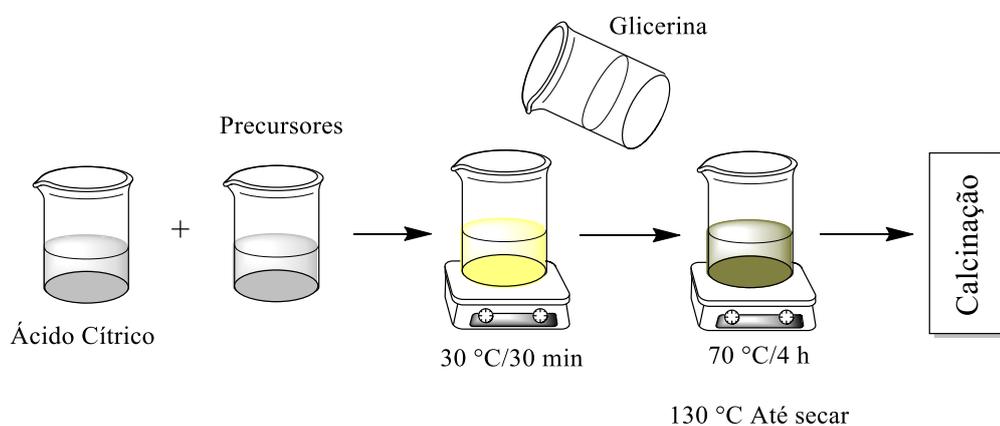
Para os óxidos mistos sintetizados através do método de Pechini (MPE) foi feita uma adaptação da patente de Pechini (PECHINI, 1967). Os precusores utilizados foram: tetraetilortosilicato (TEOS), $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ e $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ buscando se obter os óxidos $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (SZ-MPE) e $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$ (SZB-MPE). As proporções esperadas para os óxidos sintetizados, bem como seus códigos estão descritas na Tabela 2.

Inicialmente foram dissolvidos o ácido cítrico e $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, separadamente, em água deionizada sob agitação e em seguida misturados, juntamente com o TEOS sob agitação constante por 30 min a $30\text{ }^\circ\text{C}$. Essa solução foi preparada mantendo-se uma proporção molar de 3:1 de ácido cítrico:metais. Após isso foi feita a adição da glicerina,

na proporção molar de 6:4 em relação a quantidade de ácido cítrico, mantendo a mistura sob agitação a 70 °C por 4 horas para garantir a homogeneidade do sistema. Após as 4 horas, a temperatura foi aumentada para 130 °C para promover a reação de poliesterificação e a subsequente formação da resina polimérica (Fig. 10).

Após a obtenção da resina polimérica, o material foi levado para o tratamento térmico a 300 °C por 2 h sob uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para a quebra das cadeias poliméricas. O material obtido desse primeiro tratamento térmico foi macerado e peneirado (em peneira com abertura de malha de 100 µm) e levado novamente a mufla para calcinação a 600 °C por 4h para obtenção dos óxidos.

Figura 10: Síntese dos óxidos pelo método de Pechini modificado



FONTE: Autor, 2022.

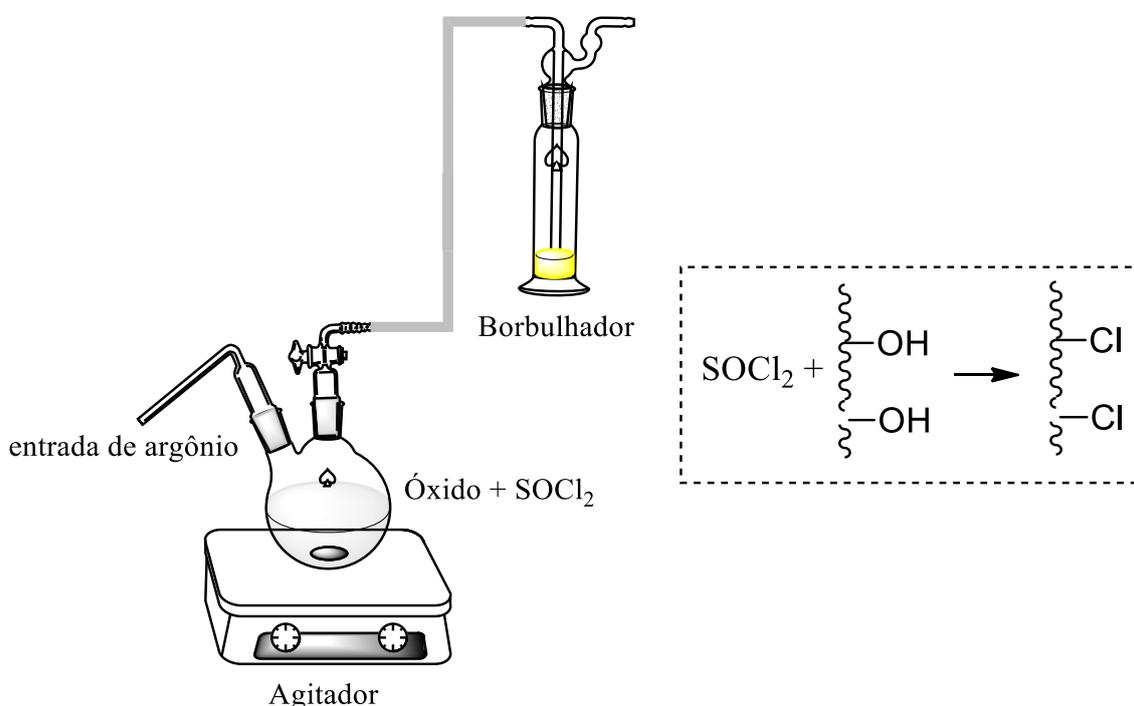
3.4. Estudo da temperatura de calcinação

Para a obtenção da temperatura ideal de calcinação foi realizada uma simulação da calcinação em equipamento de análise termogravimétrica (TGA) modelo discovery SDT-650 da TA instruments. Para essa simulação foram utilizados os materiais, decorrentes dos métodos de síntese descritos acima, antes de passarem pela etapa de calcinação. A simulação foi realizada em cadinho de platina da temperatura ambiente até as temperaturas de 600 °C e 700 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera inerte e mantida uma isoterma de 4 horas. Os termogramas obtidos foram comparados para se observar qual a melhor temperatura para etapa de calcinação na síntese dos óxidos.

3.5. Adição do glicerol aos óxidos mistos

Para a inserção do glicerol nos óxidos mistos foi inicialmente feita uma reação de cloração (Fig. 11) com cloreto de tionila (SOCl_2) para a inserção do cloro na superfície dos óxidos (CHAVAN, 2014). Inicialmente foi feita a secagem dos óxidos a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 6h sob vácuo. Posteriormente, em um balão do tipo *schlenk* foi adicionado 3 g do óxido misto e 10 mL de CH_2Cl_2 e deixado sob agitação em atmosfera de argônio. Em seguida foi adicionado 3 g de SOCl_2 para promover a cloração do óxido. Essa mistura foi deixada sob agitação por 6 horas sob atmosfera inerte para que a reação se complete. Por fim foi feita a secagem dos materiais obtidos sob vácuo.

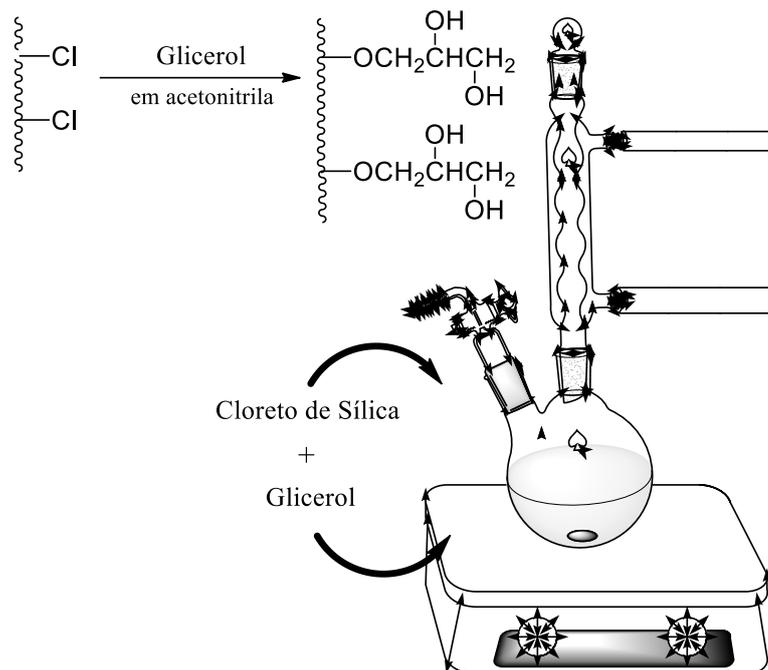
Figura 11: Etapa de cloração dos óxidos SZ-CMQ, SZB-CMQ e SZ-MPE.



FONTE: Autor, 2022.

Após a etapa de cloração foi realizada a adição do glicerol (SAFAVI, 2006), onde, em um balão do tipo schlenk, contendo o óxido clorado, foram adicionados 20 mL de acetonitrila e 2 mL de glicerol. O sistema foi mantido sob agitação constante e refluxo por 2 horas (Fig. 12). O produto resultante foi filtrado e lavado com acetonitrila e isopropanol e seco sob vácuo.

Figura 12: Esquema da reação de inserção de glicerol ao óxido clorado.



FONTE: Autor, 2022.

3.6. Caracterizações dos óxidos mistos

A caracterização das partículas foram realizadas através das técnicas Difração de Raios X. (Shimadzu, modelo XRD 6000) localizado no Laboratório de Síntese se Catalisadores (LSCat), de Adsorção/dessorção de N₂ (Quantachrome instrumentos modelo NOVA 2200e), Análise Termogravimétrica (TA, Discovery SDT-650) e Espectroscopia na região do infravermelho (Thermoscientific, Nicolet IR200), espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (Shimadzu, EDX 720) localizado no Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR) e espectroscopia ótica de emissão atômica, ICP OES radial (Spectro, arcos) localizado no centro analítico de instrumentação da universidade de São Paulo.

3.6.1. Difração de raios X (XRD)

As análises de difração de raios X foram realizadas através da aplicação da radiação CuK α com 30 KV de voltagem e corrente de 30 mA, com filtro de Niquel utilizando o método de pó. Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2 θ de 10° a 90° com velocidade do goniômetro de 2 graus por minuto com passo de 0,02 graus.

3.6.2. Adsorção/dessorção de N₂

A caracterização da área superficial feita pelo método de BET foi realizada com um prévio tratamento térmico da amostra a 200 °C, por um período de 24h, para depois seguir para a análise da área superficial e porosidade.

3.6.3. Análise térmica (TGA)

As análises termogravimétricas foram feitas usando uma rampa de temperatura de 30 a 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto em atmosfera inerte de nitrogênio com um fluxo de 50 mL min⁻¹.

3.6.4. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas para analisar os grupos funcionais e ligações presentes nas estruturas dos materiais sintetizados. A medida da transmitância foi realizada na faixa de comprimento de onda de 400-4000 cm⁻¹. As amostras foram maceradas e misturadas com KBr, a mistura foi prensada para formar uma pastilha, que foi, então, levada para o equipamento.

3.6.5. Análise de energia dispersiva de raios X (EDX)

As análises de EDX foram realizadas para avaliação da composição dos materiais. As análises foram conduzidas em equipamento EDX 720 da shimadzu sob atmosfera de ar com colimador de 5mm.

3.6.6. Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES)

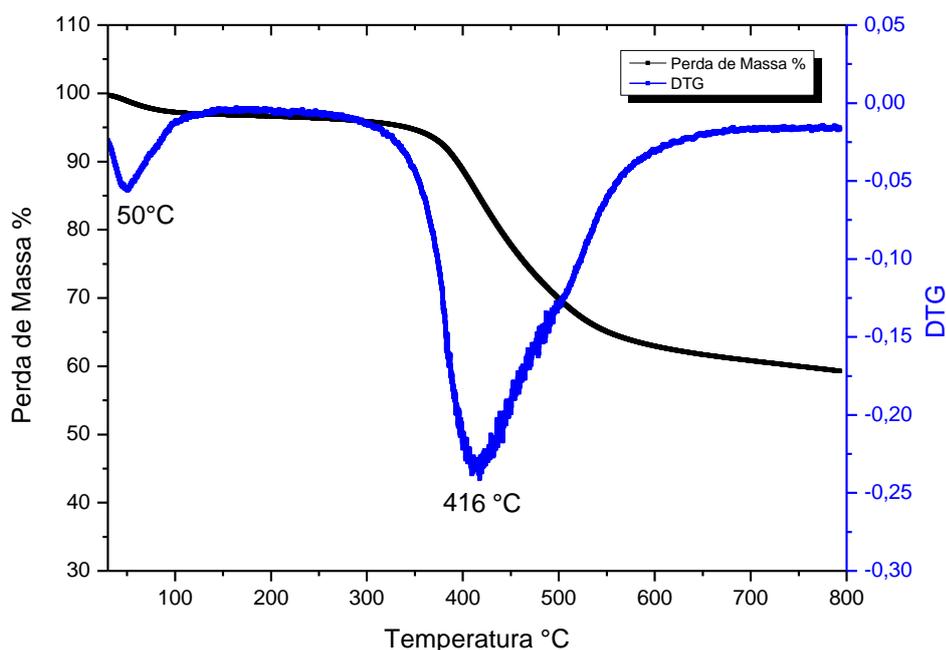
As amostras para as análises de ICP OES foram preparadas com digestão das amostras com mistura 1:1 de ácido clorídrico e ácido fluorídrico e aquecimento a 100°C em bloco digestor. O experimento foi realizado em duplicata para cada amostra. Os resultados foram expressos em porcentagem em massa (%) ou partes por milhão (ppm); 1 % = 10.000 ppm (mg.kg⁻¹ ou mg.L⁻¹).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Definição da temperatura de calcinação

Inicialmente foi determinada a temperatura ideal para a calcinação dos óxidos sintetizados pelo método de Pechini, para isso foi feita uma análise termogravimétrica do material resultante do primeiro tratamento térmico (300 °C/2h) para observar as perdas de massa. Como pode ser visto na Figura 13 foram observadas duas perdas de massa, uma em aproximadamente 50 °C, relacionada à saída de água adsorvida na superfície do material, e a segunda em 416 °C, relacionada à degradação da matéria orgânica. Dessa forma, 600 °C foi escolhida como temperatura de calcinação porque, como pode ser visto no termograma, não se observam mais perdas de massa no material a partir da mesma.

Figura 13: Termograma do material resultante da síntese do SiO₂-ZrO₂ (SZ-MPE) óxido pelo método de Pechini para definição da temperatura de calcinação.



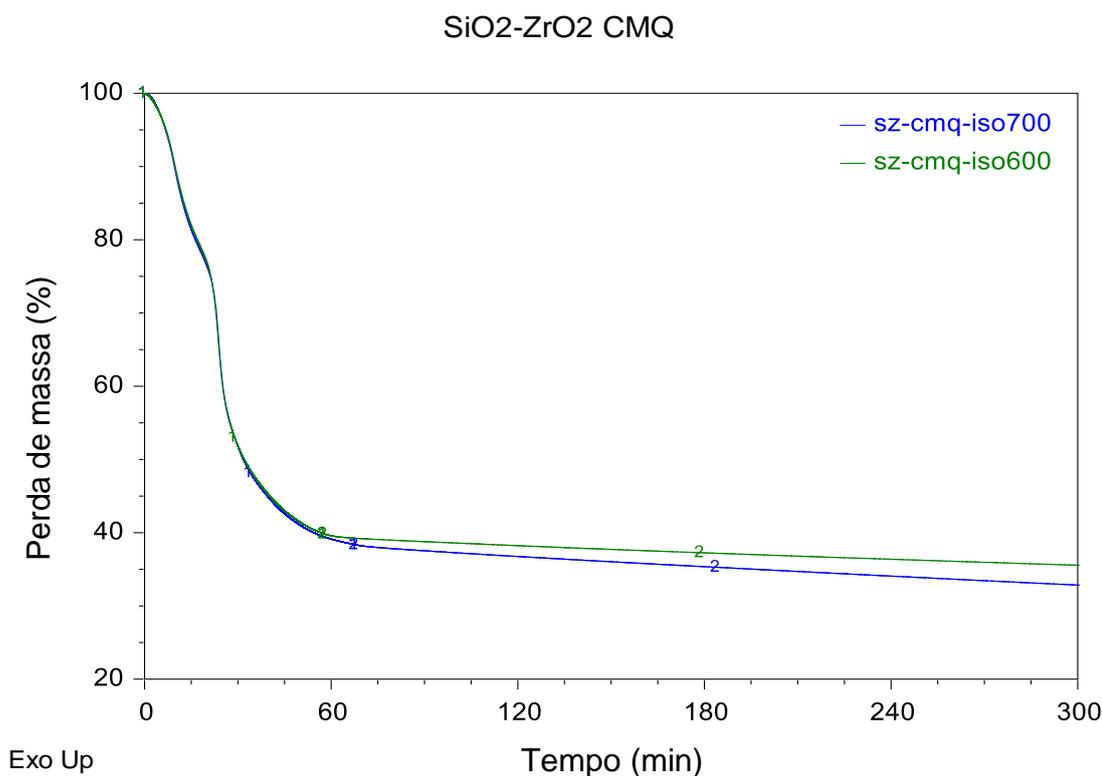
FONTE: Autor, 2022.

Definida a temperatura de calcinação para os óxidos provenientes do método de Pechini, foi feita uma avaliação das perdas de massa no processo de calcinação por meio de um estudo no TG para os materiais sintetizados por

complexação metal-quitosana. Tais materiais já vinham sendo utilizados em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa com uma temperatura de calcinação de 700 °C e foram feitas duas simulações a 600 e 700 °C para observar o perfil das perdas de massa e possibilidade de diminuir a temperatura de calcinação. A análise foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, até a temperatura desejada, e foi mantida nessa temperatura até 300 min de análise.

No termograma obtido para as temperaturas de 600 °C e 700 °C (Fig. 14) não foram observadas diferenças significativas de perda de massa, nem diferenças nas temperaturas nas quais ocorrem os eventos de dessorção de água e degradação da quitosana (Tabela 3). Dessa forma foi adotada a temperatura de 600 °C uma vez que menores temperaturas de calcinação resultam em maiores áreas superficiais.

Figura 14: Simulação da calcinação dos materiais resultantes do método de complexação metal-quitosana por termogravimetria a 600 e 700 °C.



FONTE: Autor, 2022.

Os dados de perda de massa estão descritos na Tabela 3 e comparando as perdas de massa dos materiais sintetizados com complexação metal-quitosana pode-se

observar que não há diferenças significativas na perda de massa total nem das temperaturas onde ocorrem essas perdas de massas. É possível observar que todas as perdas de massa ocorrem a baixo de 600 °C, e a isoterma demonstra que não há nenhum evento de perda de massa. Da mesma forma, as perdas de massas para o material sintetizado pelo método de Pechini também têm todas as perdas de massa a baixo de 600 °C, sendo esta, portanto, a temperatura utilizada para a calcinação dos materiais sintetizados pelos dois métodos.

Tabela 3: Temperaturas e perdas de massa obtidas nas simulações de calcinação por termogravimetria.

SIMULAÇÃO DA CALCINAÇÃO	PERDA DE MASSA 1		PERDA DE MASSA 2		ISOTERMA	TOTAL
	T (°C)	MASSA (%)	T (°C)	MASSA (%)	MASSA (%)	MASSA (%)
SZ-CMQ-600	111	21	250	33	5,5	60,3
SZ-CMQ-700	107	20	252	35	5,7	62,7
SZ-MPE	51	2,6	417	32,9	XX	40,4

FONTE: Autor, 2022.

Foram sintetizadas 4 amostras diferentes, as quais foram calcinadas a uma temperatura final de 600 °C, que estão descritas na Tabela 2 com seus respectivos códigos, as quais foram caracterizadas visando observar quais métodos de síntese apresentam materiais com melhores características para serem aplicados como suporte cromatográfico em cromatografia líquida de alta eficiência.

4.2. Caracterizações

Após as sínteses dos óxidos mistos, eles foram caracterizados por diferentes técnicas para determinar as características desses materiais como área superficial, porosidade, estabilidade térmica, composição química e energia de *bandgap*, bem como, indicar se de fato ocorreu a modificação dos materiais.

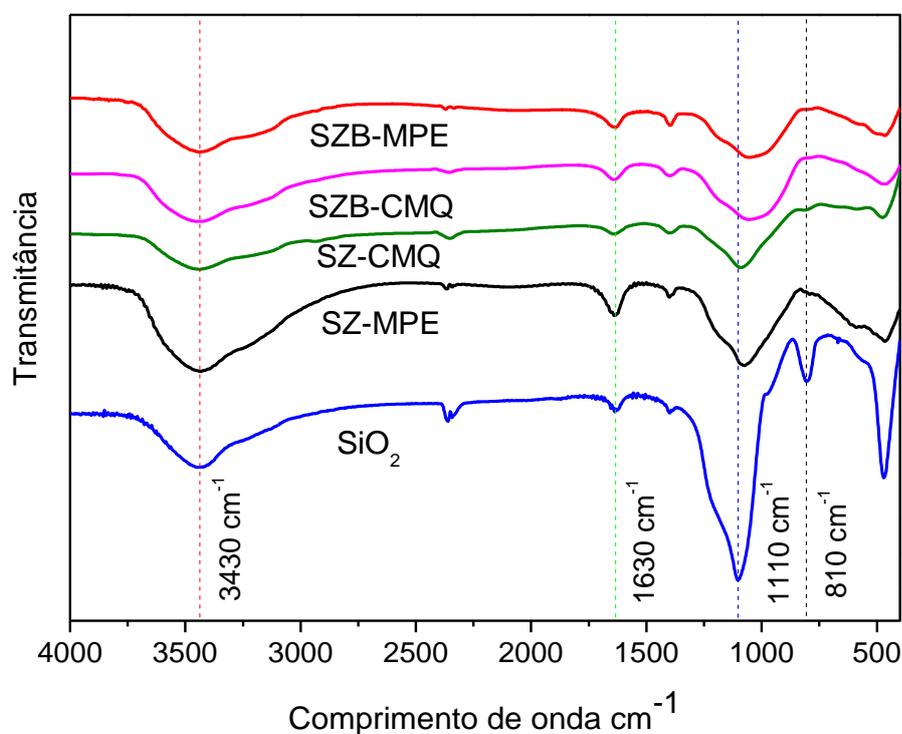
4.2.1. Análise de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Inicialmente foram feitas as análises de infravermelho dos óxidos sintetizados a fim de observar se houve mudança em relação à sílica pura. Para o espectro obtido para a sílica pura (Fig. 15) pode-se observar uma banda em 810 cm⁻¹ que está relacionada ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, uma

banda intensa em aproximadamente 1100 cm^{-1} que é referente ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si, uma banda larga em 3500 cm^{-1} referente a ligação O-H dos grupos silanóis e água adsorvida e uma banda pequena próxima a 1650 cm^{-1} referente a ligação H-O-H da água adsorvida no material.

A ausência de bandas na faixa de $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, região onde se observa as bandas referentes as ligações C-H, indica a ausência de matéria orgânica no material, mostrando, assim, que o processo de calcinação foi eficaz.

Figura 15: Espectros de infravermelho dos óxidos mistos e da sílica pura.



FONTE: Autor, 2022.

Quando comparado os espectros dos óxidos sintetizados tanto por Pechini quanto por complexação metal-quitosana, observa-se a ausência da banda em 810 cm^{-1} que, de acordo com a literatura, é um indício da modificação da sílica com outros metais. Observa-se também um deslocamento para um menor comprimento de onda e um alargamento da banda em 1110 cm^{-1} , principalmente para os óxidos SZB-MPE e SZB-CMQ onde há presença de bário, o que indica que houve a formação

da ligação Si-O-M, onde M pode ser tanto Ba como Zr, indicando, assim que houve a formação dos óxidos $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$ pelos dois métodos de síntese empregados (XIONG, 2014).

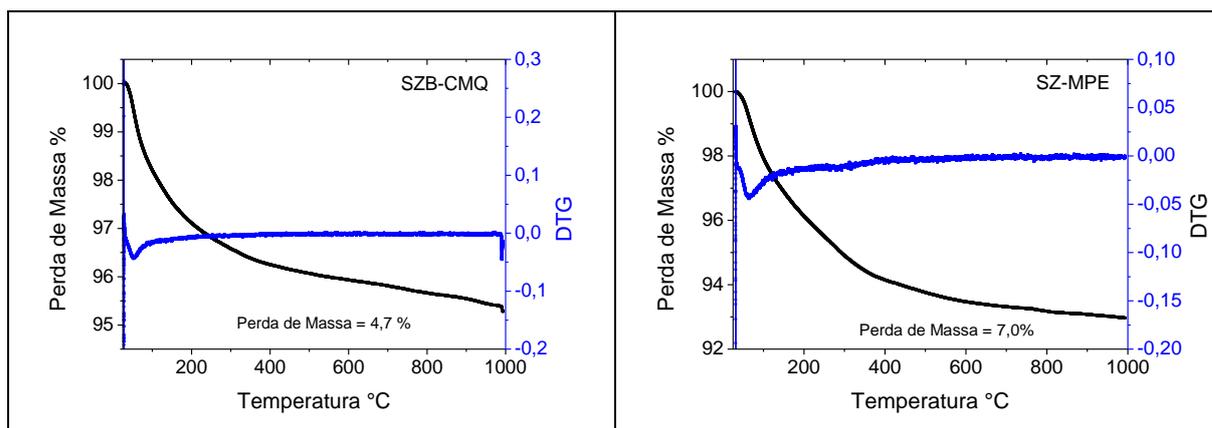
4.2.2. Análise Termogravimétrica

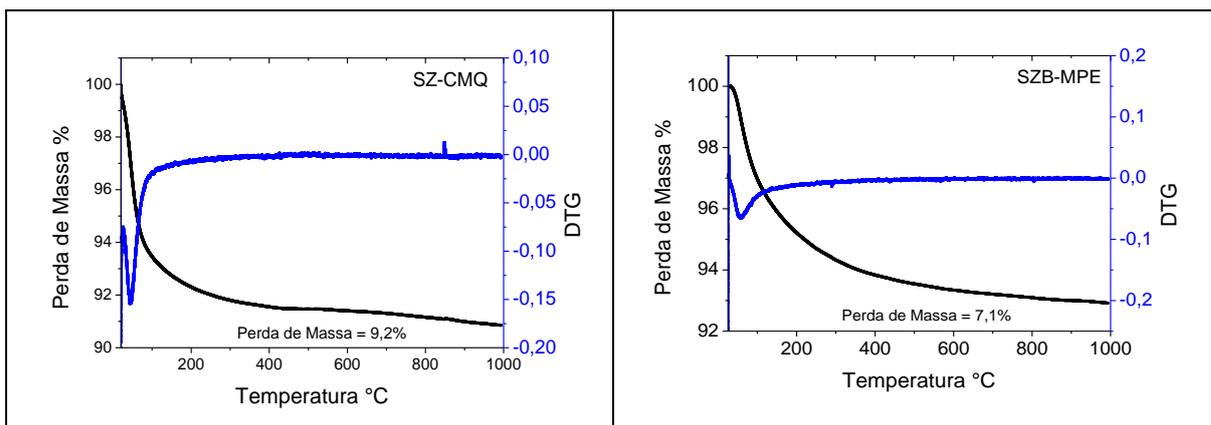
À medida que os óxidos passam pelo processo de calcinação espera-se que a matéria orgânica seja eliminada, desta forma as análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas após a calcinação para observar se a mesma foi eficaz. As análises de TGA tiveram como objetivo observar se os materiais sintetizados são termicamente estáveis ou se é observada alguma degradação desse material.

Como é possível observar no termograma abaixo (Fig. 16), através da curva de DTG, foram observadas apenas perdas de massa na faixa de 50-100 °C para todos os óxidos analisados (SZ-MPE, SZ-CMQ, SZB-CMQ e SZB-MPE). Essas perdas de massa são referentes a saída de água adsorvida na superfície desses óxidos e variaram de 4,6% até 8,7% sendo os óxidos compostos apenas por Si e Zr os que apresentaram maior quantidade de água adsorvida.

A ausência de outras perdas de massa indica que a matéria orgânica foi eliminada, o que corrobora com as observações feitas na análise dos espectros de FTIR.

Figura 16: Análise termogravimétrica dos óxidos SZ-CMQ, SZ-MPE, SZB-CMQ e SZB-MPE.





FONTE: Autor, 2022.

4.2.3. Adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K

Para observar as características de área superficial e porosidade, os materiais foram analisados por fisissorção de N₂ a 77K e pelo método BET foram calculados os valores de área superficial, volume de poros e diâmetro de poros para cada um dos materiais analisados. Antes das análises os materiais foram submetidos a um tratamento térmico a 200 °C/2h o qual tem como objetivo retirar as moléculas de água adsorvidas na superfície do material, liberando, assim, os poros e levando a uma melhor medida desses valores.

Dentre os materiais analisados os óxidos sem Ba apresentaram, no geral, maiores valores de área superficial (Tabela 4), com destaque para o SZ-MPE o qual apresentou área superficial de 335 m²/g, seguido do SZ-CMQ com um valor de área de aproximadamente 252 m²/g. Para os materiais que contém Ba na sua composição os valores de áreas superficiais são mais baixos, sendo de 177 m²/g para o SZB-MPE e 203 m²/g para SZB-CMQ.

Apesar desses valores de área superficial mais baixos para os materiais contendo Ba, foi observado um aumento no diâmetro médio de poros, o que pode ser causado pela inserção do bário na rede, que por ser um átomo de maior raio, leva a uma distorção da rede originando poros com maior abertura, ou seja, maior diâmetro.

Tabela 4: Valores de área superficial, diâmetro e volume de poro para os óxidos mistos sintetizados.

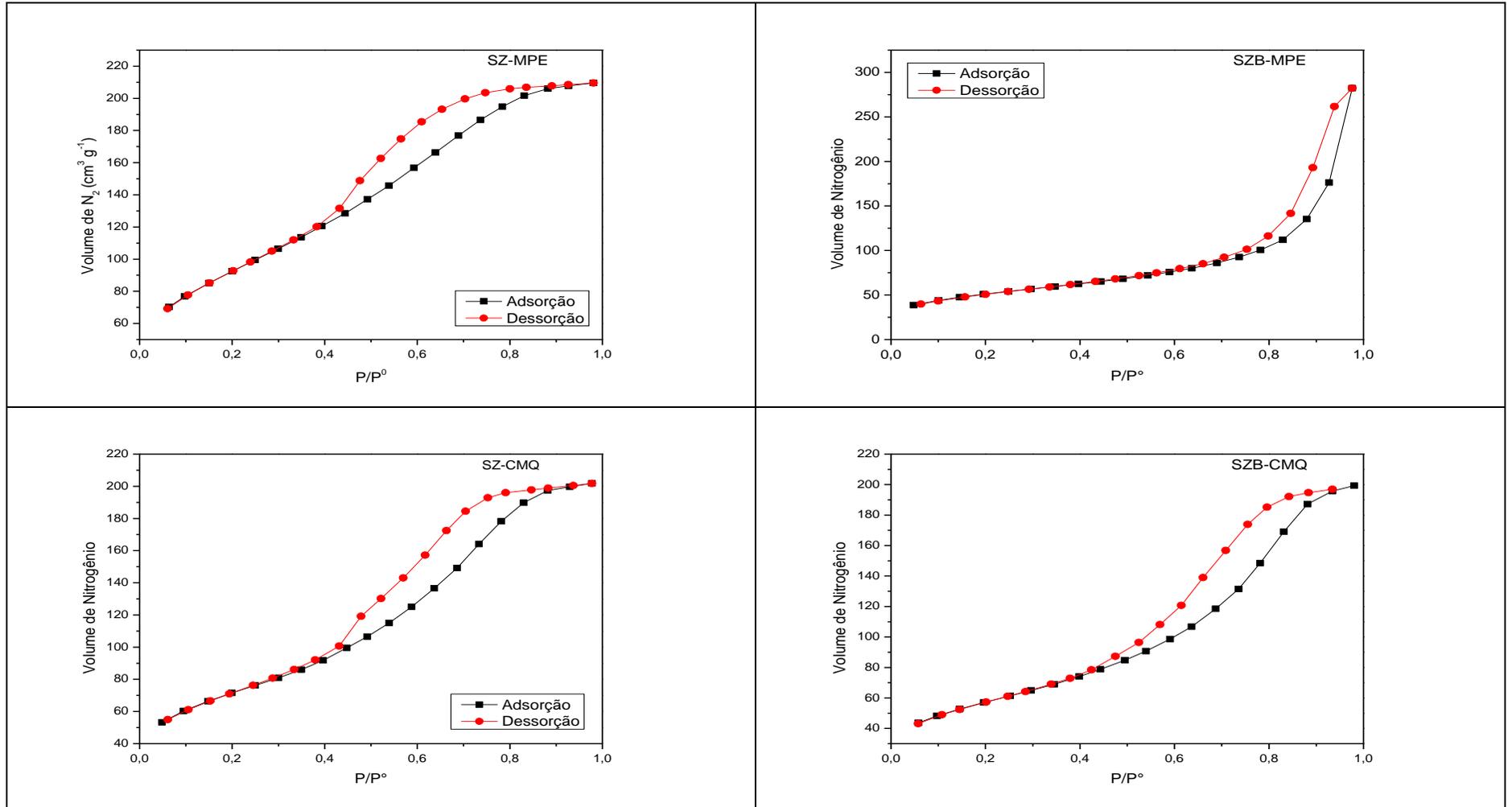
<i>MATERIAL</i>	<i>AREA SUPERFICIAL (m²/g)</i>	<i>DIÂMETRO DE PORO (Å)</i>	<i>VOLUME DE PORO (cm³/g)</i>
SZ-CMQ	252,0	36,5	0,281
SZB-CMQ	203,0	58,2	0,293
SZ-MPE	335,0	36,4	0,244
SZB-MPE	177,0	166,0	0,401

FONTE: Autor, 2022.

Através das isotermas (Fig. 17) obtidas pode-se, ainda, inferir sobre os tipos de poros presentes em cada um desses materiais. Foi observado que todos os materiais apresentaram isotermas do tipo IV, o que indica que os materiais são mesoporosos, o que está de acordo com os valores de diâmetro de poros obtidos por BET, visto que, segundo a IUPAC, são considerados mesoporos aqueles com diâmetro na faixa de 20-500 Å.

Observando os resultados de área superficial e porosidade obtidos por BET, os óxidos SZ-MPE e SZ-CMQ serão, inicialmente, testados como fases estacionárias em HPLC devido a maior área superficial. Os óxidos SZB-MPE e SZB-CMQ tiveram menores áreas, entretanto espera-se que a inserção de bário aumente a resistência dos materiais, portanto o óxido SZB-CMQ também será testado como suporte cromatográfico em HPLC, visto que ele apresenta a maior área superficial dos materiais que contém bário.

Figura 17: Isotermas dos materiais (A) SZ-MPE, (B) SZB-MPE, (C) SZ-CMQ e (D) SZB-CMQ.



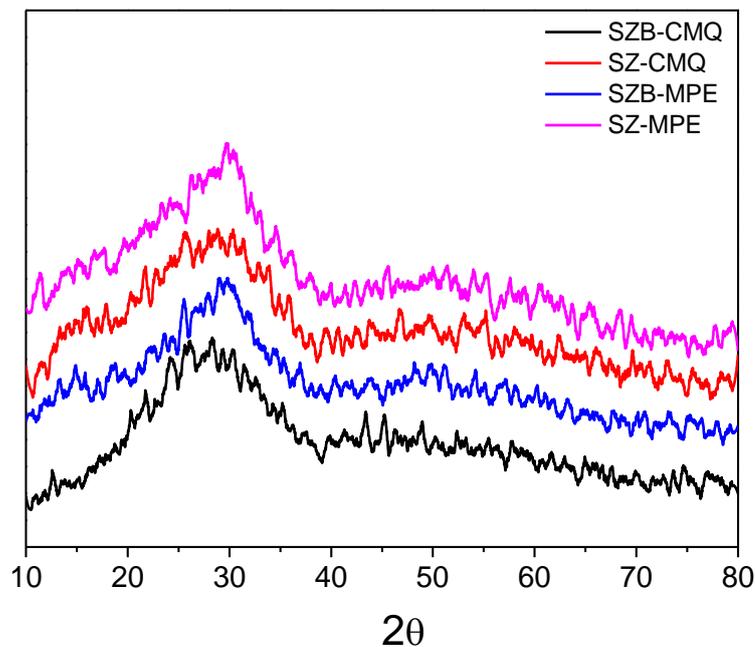
FONTE: Autor, 2022

4.2.4. Análise por Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram feitas para observar a fase cristalina presente nos óxidos sintetizados e, em comparação com o DRX da sílica, observar se houve mudança nos difratogramas com a inserção dos óxidos de zircônio e bário, ajudando a comprovar a eficácia dos métodos de síntese.

Ao analisar os difratogramas (Fig. 18) foi observado que nenhum dos óxidos apresentou uma estrutura cristalina, mas sim uma estrutura amorfa, ou seja, sem uma organização. A falta de estrutura cristalina para esses materiais pode estar relacionada à temperatura de calcinação, a qual pode não ter sido suficiente para que esses materiais atingissem a sua fase cristalina. Entretanto, segundo a literatura, materiais baseados em sílica e zircônio atingem a sua fase cristalina, como, por exemplo, a fase H-quartzo e L-quartzo, a partir dos 400 °C (LIU, 2015), o que indicaria que a temperatura não deve ter sido o motivo dessa estrutura amorfa, o que é corroborado com o estudo de Yu e colaboradores onde é observado uma formação da fase tetragonal da zircônia apenas após tratamento térmico a 1000 °C devido à estabilidade térmica do material (YU, 2020).

Figura 18: Difratogramas dos materiais SZ-MPE, SZ-CMQ, SZB-MPE e SZB-CMQ.



FONTE: Autor, 2022.

4.2.5. Análise de energia dispersiva de raios-X (EDX)

A caracterização por EDX foi realizada a fim de elucidar se a composição dos óxidos mistos sintetizados está de acordo com a proporção pré-estabelecida de 65% de SiO₂ e 35% de ZrO₂ para os óxidos SZ-MPE e SZ-CMQ e de 65% de SiO₂, 29% de ZrO₂ e 6% de BaO para os óxidos SZB-MPE e SZB-CMQ. Após a análise foi observado que todos os óxidos apresentaram proporções de óxidos semelhantes àquelas calculadas inicialmente, como mostrado na Tabela 5. Porém observa-se que as maiores diferenças se dão na proporção de sílica, o que pode ter ocorrido devido a uma hidrólise insuficiente do TEOS, que foi utilizado como precursor de silício nas sínteses.

Tabela 5: Proporções dos óxidos de silício, zircônio e bário para os óxidos mistos.:

PROPORÇÃO	AMOSTRAS	%Si	%Zr	%Ba
SiO ₂ (65%) – ZrO ₂ (35%)	SZ-MPE	68,9	31,1	x
	SZ-CMQ	54,9	39,4	x
SiO ₂ (65%)–ZrO ₂ (29%)-BaO(6%)	SZB-MPE	52,3	34,7	6,6
	SZB-CMQ	59,5	30,1	5,7

FONTE: Autor, 2022.

4.2.6. Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

A composição dos materiais foi, também, analisada por ICP OES, a fim de se obter maior clareza em relação a composição dos óxidos mistos, visto que esta se trata de uma técnica quantitativa. Foi possível, então, observar que a proporção de ZrO₂ encontrada nos materiais SZ-CMQ e SZ-MPE foram próximas àquelas obtidas por EDX, aproximadamente 30% (Tabela 6). Para os materiais com bário não foi possível obter os resultados de composição por esse método uma vez que não foi possível fazer a abertura da amostra para posterior análise.

Tabela 6: Proporção de Zircônio nos óxidos SZ-CMQ e SZ-MPE.

Amostra	% Zr
SZ-MPE	28,94 ± 0,12
SZ-CMQ	32,06 ± 0,04

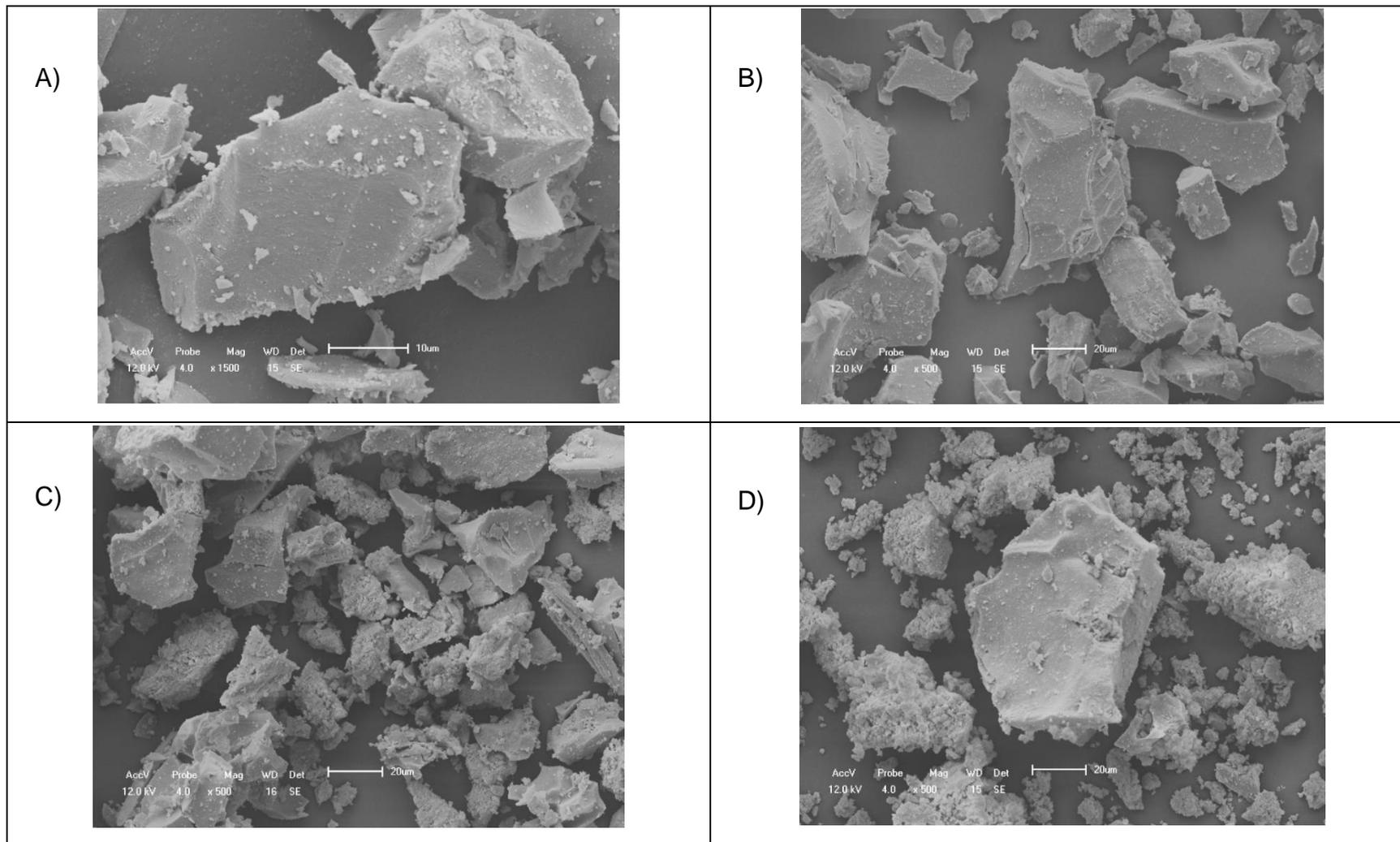
FONTE: Autor, 2021.

4.2.7. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Para observar a forma das partículas dos óxidos, bem como as características encontradas na superfície desses materiais, foi feita a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Pelas micrografias obtidas (Fig. 19) pode-se perceber que todos os materiais apresentaram uma forma irregular, não esféricas, e pode-se perceber também que as partículas apresentaram tamanhos irregulares, principalmente para os óxidos contendo bário, sendo necessário, então, fazer uma separação dos tamanhos de partículas para se obter um material mais homogêneo, o que é preferível para as aplicações em cromatografia líquida. Portanto os materiais foram passados por peneiras granulométricas para separar as partículas de acordo com seu tamanho para obtenção de um material com maior homogeneidade de tamanho.

Nas imagens obtidas também é possível observar a presença de poros na superfície das partículas dos materiais, corroborando com os resultados de BET que apontaram para materiais porosos, como se pode observar pela presença de histerese nas isotermas obtidas.

Figura 19: Micrografias dos materiais (A) SZ-CMQ, (B) SZB-CMQ, (C) SZ-MPE e (D) SZB-MPE



FONTE: Autor, 2024.

4.3. Adição de Glicerol à superfície dos óxidos.

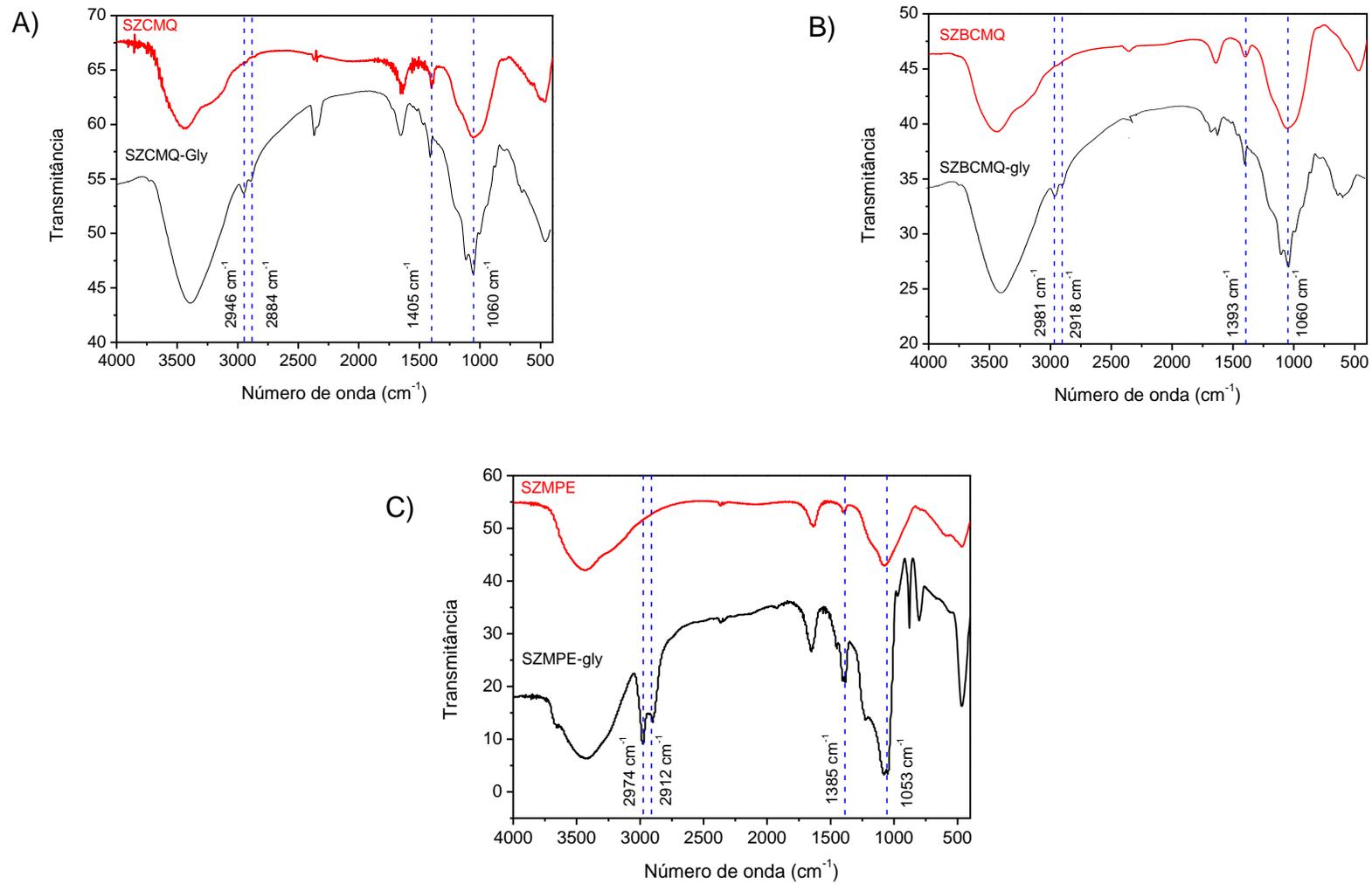
Para a aplicação desses materiais em cromatografia líquida foi feita a adição de glicerol à superfície dos óxidos para que seja utilizado como fase estacionária, ou seja, os óxidos serão aplicados como um suporte cromatográfico. Para a aplicação em Cromatografia o material foi separado de acordo com seu tamanho de partículas por peneiras granulométricas, onde foi separada a faixa de partículas de 5-10 μm para esta aplicação.

4.3.1. Análise de Infravermelho com transformada de Fourier após adição de glicerol.

Para determinar se ocorreu a adição do glicerol a superfície dos óxidos foi feita uma análise por infravermelho para observar a presença dos sinais referentes ao glicerol. Através da comparação dos espectros dos óxidos puros e dos espectros de óxido+glicerol é observado que há a presença de novas bandas, caracterizando a mudança da superfície do material (Fig. 20).

As bandas esperadas de ligações C–O primárias e secundárias provenientes do glicerol deveriam aparecer na faixa de 1050–1180 cm^{-1} mas são sobrepostos com a banda larga e intensa da ligação Si–O-M (onde M pode ser Si, Zr ou Ba) centrada em 1100 cm^{-1} . O espectro também mostra a presença de grupos OH (banda larga próximo a 3400 cm^{-1}) que podem ser oriundos dos grupos silanol da sílica bem como dos grupos OH do glicerol. Mas a presença de bandas referentes a ligações C-H, provenientes da adição do glicerol, confirmam a adição do mesmo aos óxidos. Essa ligação C-H é confirmada pelas bandas de estiramento da ligação C-H alifática entre 2890 e 2980 cm^{-1} e a presença de uma banda próximo a 1400 cm^{-1} da flexão da ligação CH₂.

Figura 20: Espectros de infravermelho dos óxidos A) SZ-CMQ, B) SZ-BCMq e C) SZ-MPE antes e após a adição de glicerol

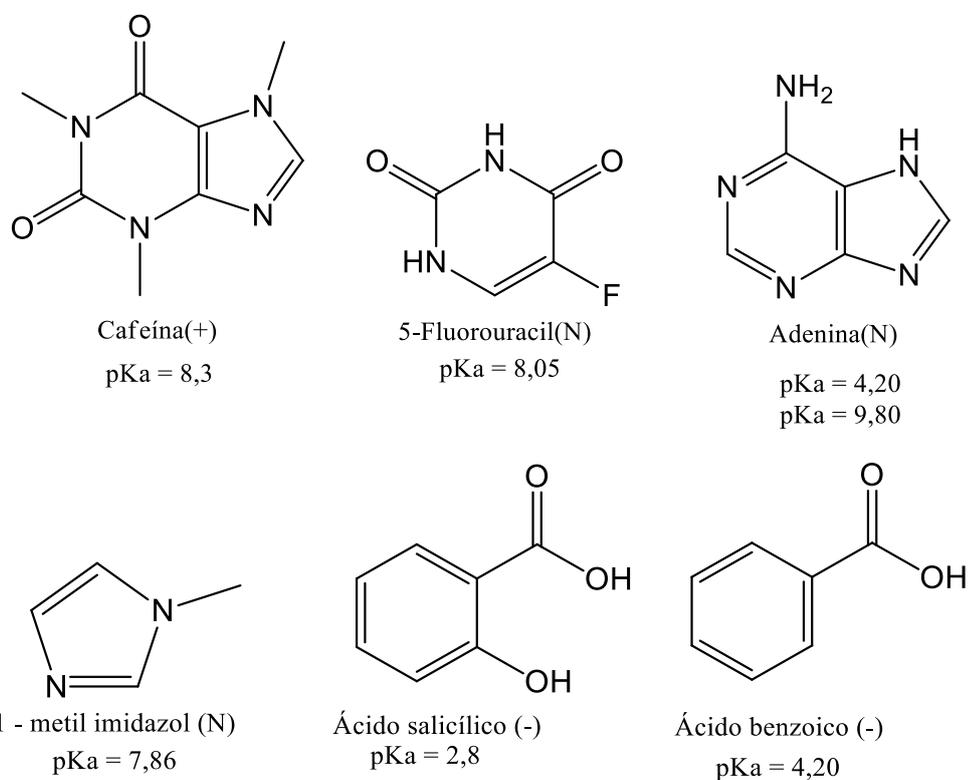


Após a síntese dos materiais, foi feito o empacotamento da coluna, onde foram usadas colunas com dimensões de 250 mm de comprimento por 4,6 mm de diâmetro. Para o completo empacotamento das colunas foram utilizados cerca de 5 g de cada material.

4.4. AVALIAÇÃO DAS FASES ESTACIONÁRIAS

As FE desenvolvidas foram avaliadas na separação de compostos polares com diferentes polaridades e grupos funcionais, os compostos utilizados foram 1-metilimidazol, cafeína, 1-fluorouracil, adenina, ácido benzóico e ácido salicílico (Fig. 21). A temperatura da coluna bem como o gradiente de eluição utilizado para a separação desses compostos foi o mesmo para todas as colunas, onde foi avaliado a composição da fase móvel (FM) (pH e concentração de acetato de amônio) para cada uma das colunas separadamente. Entretanto, o fluxo de FM utilizado para cada material foi diferente, visto que cada material apresentou diferente resistência a passagem da fase móvel.

Figura 21: Estrutura dos compostos utilizados na avaliação cromatográfica das colunas: Cafeína, Fluorouracil, adenina, 1-metilimidazol, ácido salicílico e ácido benzóico



FONTE: Autor, 2024.

4.4.1. SZ-CMQ-gly

Inicialmente foram avaliados as FEs contendo os suportes sintetizados por CMQ, sendo o óxido SZ-CMQ, o que apresentou a segunda maior área superficial ($252 \text{ m}^2/\text{g}$) o primeiro a ser aplicado. A Fase estacionária SZ-CMQ-gly, tendo a adição de glicerol a sua superfície, possui grupos diol, tornando esta uma FE com alta polaridade e capaz de realizar ligações de hidrogênio, o que em princípio a torna uma FE para uso direto em HILIC. Para avaliar os tipos de interações presentes no mecanismo de separação desta FE com os analitos foram selecionados diferentes analitos, com diferentes grupos funcionais e cargas (em pH 7), em diferentes valores de pH da FM, os quais possibilitaram avaliar a influência das interações eletrostáticas dos grupos silanóis residuais provenientes do suporte inorgânico.

Os analitos utilizados para a avaliação das propriedades da FE para a separação de compostos polares foram cafeína (carregada positivamente), 5-fluorouracil, adenina, 1-metilimidazol (neutros), ácido benzoico e ácido salicílico (carregados negativamente). Os analitos também apresentam diferentes polaridades e se dividem entre compostos com baixa e alta hidrofobicidade.

Foi definido, para as análises iniciais, um gradiente de eluição (Tabela 7), utilizando como fase móvel acetonitrila (Êxodo Científica, grau HPLC) e solução de acetato de amônio. O gradiente foi construído de forma a variar a proporção da porção aquosa da FM, aumentando de 5% até um máximo de 18% ao longo da análise, permitindo uma melhor separação entre os compostos e possibilitando uma melhor eluição daqueles analitos mais hidrofílicos que apresentam maior interação com a FE.

Tabela 7: Proporção de acetonitrila e água utilizadas no gradiente de eluição.

Tempo (min)	% ACN	% H ₂ O	Fluxo
0	95	5	0,5 mL min ⁻¹
10	85	15	
20	85	15	
22	82	18	
40	82	18	
45	95	5	

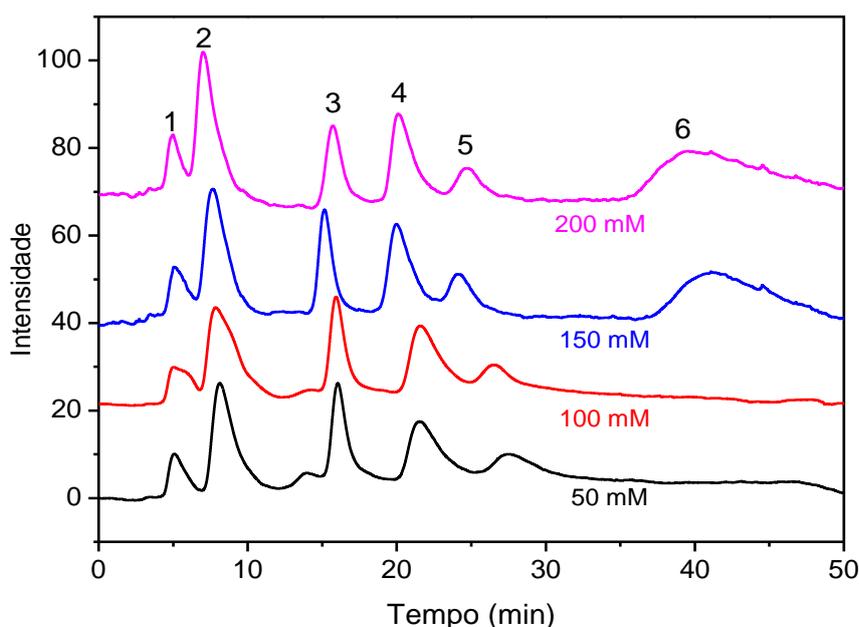
FONTE: Autor, 2024.

O gradiente de eluição, apresentado na Tabela 7, foi utilizado para a eluição dos analitos utilizando a coluna a uma temperatura de 50 °C, com fluxo de fase móvel

de 0,5 mL min⁻¹. Para melhor compreender o mecanismo de retenção da FE foram variados alguns parâmetros, como concentração de acetato de amônio na fase móvel e pH.

Na avaliação da concentração de acetato de amônio na fase móvel, foi variada a concentração de acetato de amônio de 50 mM a 200 mM. O aumento da força iônica da fase móvel, com o acréscimo de sais como o acetato de amônio, leva a um aumento da espessura da camada rica em água na FE, aumentando, assim, a retenção de compostos hidrofílicos, quando o mecanismo de retenção é majoritariamente por partição (GENG, 2020; GAO, 2020.). Entretanto, ao aumentar a força iônica da FM é observado (Fig. 22) uma diminuição no tempo de retenção dos compostos ácidos, especialmente o ácido salicílico, que só passou a ser eluído, dentro do tempo de análise estipulado, nas análises com concentração de acetato de amônio de 150 mM e 200 mM, o que indica que o mecanismo de retenção principal da FE com os analitos, responsável pela boa separação dos 6 analitos testados, se dá por ligações de hidrogênio com o grupo diol.

Figura 22: Variação na concentração de acetato de amônio na fase móvel na eluição dos compostos (1) 1-metil imidazol, (2) cafeína, (3) 5-fluorouracil, (4) adenina, (5) ácido benzoico e (6) ácido salicílico na coluna SZCMQ-gly.



FONTE: Autor, 2024.

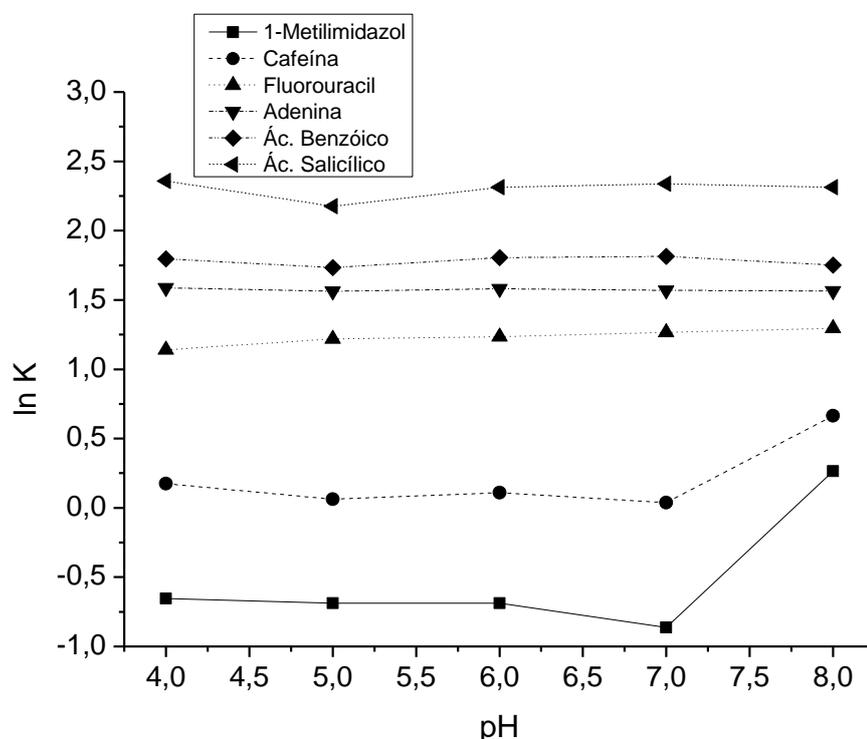
Visto que há a possibilidade de ocorrer mais de um mecanismo de retenção responsável pela separação dos analitos, como as interações eletrostáticas entre os analitos e os grupos silanóis residuais ionizados, foi variado o pH da FM, podendo assim, avaliar a retenção desses analitos na FE, quando ionizados ou não. Para isto foi calculado o fator de retenção (k) de cada analito e observada a sua variação conforme foi alterado o pH da FM. Para calcular k foi usada a equação abaixo

$$k = \frac{t_r - t_m}{t_m}$$

Onde, t_r é o tempo de retenção do analito e t_m o tempo morto.

Na Figura 23, pode-se observar que a retenção dos analitos não é dependente do pH do eluente, tendo apenas a cafeína e o 1-metilimidazol mudanças significativas na retenção em $\text{pH} > 7$, o que mostra que as interações eletrostáticas não são significativas no mecanismo de retenção da FE.

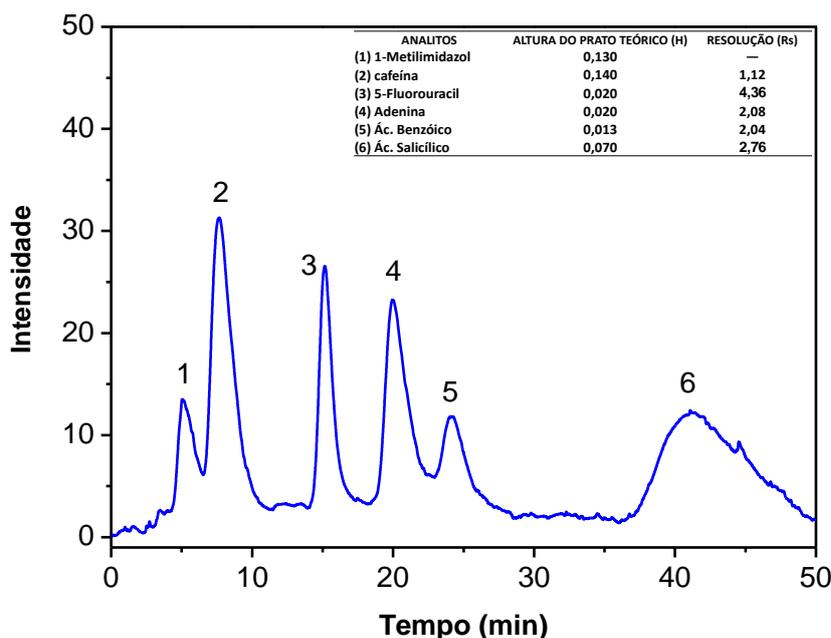
Figura 23: Influência do pH da fase móvel no fator de retenção dos analitos para a coluna SZ-CMQ-gly.



FONTE: Autor, 2024.

Entretanto, tanto pH como a concentração do tampão, têm influência na forma dos picos, diminuindo o alargamento dos picos e a formação de caudas. Desta forma, o pH e a concentração do tampão foram fixados em 7,0 e 200 mM, respectivamente, levando a uma separação de todos os analitos com resolução mínima de 1,12 (Fig. 24), o que confere a possibilidade de análises qualitativas. A menor resolução se deu entre os analitos com menor caráter hidrofílico (1-metilimidazol e cafeína), mas para os compostos de maior polaridade foi possível separar todos com resolução maior que 1,5 o que proporciona a realização de análises quantitativas.

Figura 24: Resolução e altura do prato teórico obtidos na separação de seis analitos com diferentes polaridades. (1) 2-metilimidazol; (2) cafeína; (3) 5-fluorouracil; (4) adenina; (5) ácido benzoico; (6) ácido salicílico. Análise com gradiente de FM começando com 97:03 de ACN: CH₃COONH₄ 200 mM, diminuindo a proporção de ACN até 82% e aumentando a de H₂O para um máximo de 18%, T = 50 °C, Fluxo = 0,5 mL min⁻¹, pH=7, Detector UV-Vis λ = 254 nm. FE SiO₂/ZrO₂-glicerol (SZ-CMQ-gly).



FONTE: Autor, 2024.

A FE SZ-CMQ-gly apresenta forte retenção por meio de ligações de hidrogênio, permitindo a separação de compostos polares. A influência de interações eletrostáticas não é de grande relevância para a retenção dos compostos, mas apresentam influência no formato dos picos, sendo estes melhorados pelo aumento

da força iônica da FM, reduzindo as interações eletrostáticas levando a formação de picos menos alargados.

O material desenvolvido pode ainda ser aplicado na separação de diversos analitos polares, além dos citados e testados anteriormente, visto que possui alta capacidade de separação de compostos com diferentes polaridades por meio das ligações de hidrogênio com o grupo diol, das interações eletrostáticas dos grupos silanóis residuais, e do mecanismo de partição, sendo a formação de ligações de hidrogênio, pelo que indica os resultados obtidos, o mecanismo majoritário.

4.4.2. SZB-CMQ-gly

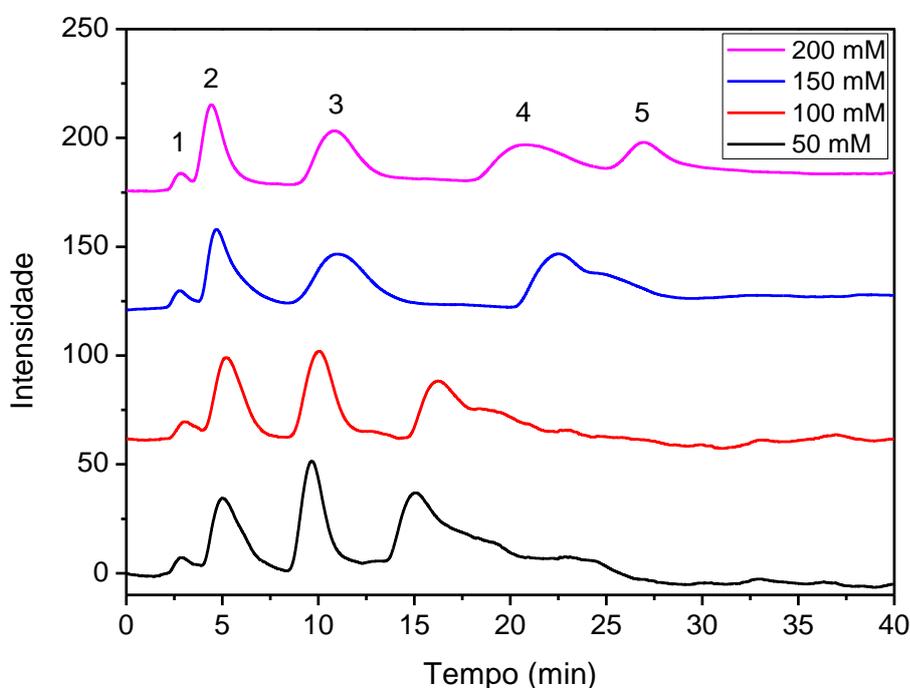
O segundo material avaliado como FE em cromatografia líquida foi o SZB-CMQ-gly o qual o suporte também foi sintetizado pelo método de complexação metal-quitosana, mas agora com a inserção do bário na composição do suporte, diferente do material anterior onde o suporte era formado apenas pelos óxidos de silício e zircônio. O suporte SZB-CMQ apresentou uma área superficial de 203 m²/g, área menor que o suporte utilizado na FE anterior. Posteriormente foi adicionado o glicerol ao suporte, conforme o método descrito para a inserção do glicerol na FE SZ-CMQ-gly.

A avaliação cromatográfica deste material se deu da mesma forma que na FE anterior, utilizando os mesmos analitos para avaliar a eficiência de separação da FE, bem como foi variada concentração da FM e pH para se chegar nas condições ótimas de separação dos analitos testados e observar os indícios do mecanismo de retenção majoritário para esta coluna. Entretanto o fluxo de FM utilizado para as análises com esta coluna foi de 1 mL min⁻¹ o que possibilitou uma melhor resolução na separação dos analitos, fato que pode estar relacionado ao maior diâmetro de poros do suporte em relação ao suporte anterior, facilitando a transferência de massa e gerando menos pressão. O gradiente de eluição, entretanto, foi o mesmo aplicado aos dois materiais e está descrito na Tabela 7.

A avaliação de concentração de acetato de amônio na fase móvel foi realizada variando a concentração de 50 mM até 200 mM, onde foi observado uma melhor separação dos analitos em uma concentração de 200 mM, assim como na coluna SZ-

CMQ-gly. Entretanto o ácido salicílico, composto mais polar dentre os analitos avaliados, não foi eluído da coluna sendo possível obter a separação de apenas 5 dos 6 compostos analisados (Fig 25), necessitando, provavelmente, de maiores tempos de corrida para que haja a eluição do ácido salicílico. Porém o aumento do tempo de corrida pode ser ineficaz, visto que quanto mais tempo na coluna mais alargado o pico vai ser, podendo, assim, não ser percebida a eluição deste composto em tempos de corrida mais elevados.

Figura 25: Variação na concentração de acetato de amônio na fase móvel na eluição dos compostos (1) 1-metil imidazol, (2) cafeína, (3) 5-fluorouracil, (4) adenina, (5) ácido benzoico e (6) ácido salicílico na coluna SZCMQ-gly.



FONTE: Autor, 2024.

A coluna SZB-CMQ-gly mostrou um comportamento diferente quanto a retenção dos compostos ao aumentar a concentração de acetato de amônio. Enquanto a coluna SZ-CMQ-gly mostrou uma diminuição no tempo de retenção dos analitos, a coluna SZB-CMQ-gly apresentou um comportamento inverso, aumentando o tempo de retenção dos compostos, principalmente da adenina do ácido benzoico, levando a uma melhor separação dos 5 compostos eluidos, uma vez que a adenina e o ácido benzoico estavam coeluído com concentrações de acetato de amônio

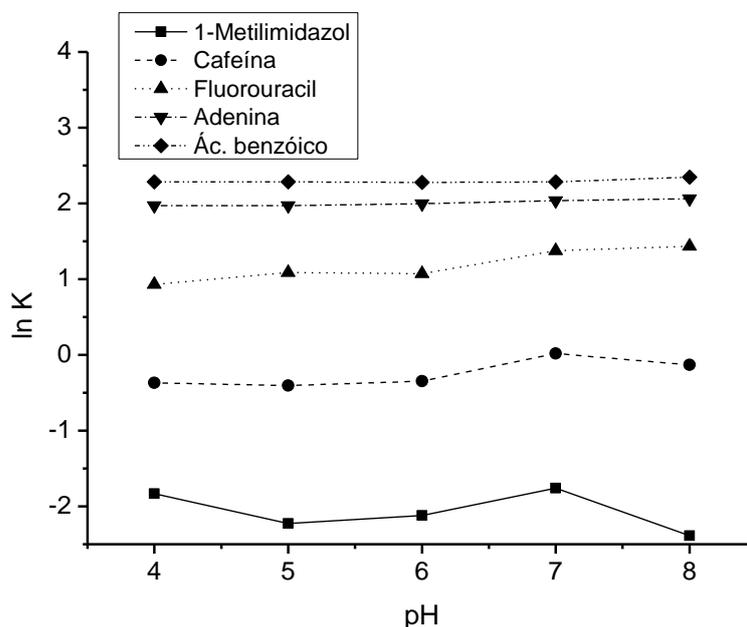
menores que 200 mM. Apesar da melhor separação, houve também um aumento significativo no alargamento do pico do 5-fluorouracil, o que pode levar a coeluição quando analisado junto de analitos com tempos de retenção próximos.

Esse aumento na retenção de alguns compostos com o aumento da força iônica da FM pode estar associado a contribuição das interações iônicas entre analitos e FE, visto que em pH 7 tanto a hidroxila do ácido benzoico como os grupos silanois residuais, do suporte baseado em sílica, estão desprotonados e apresentam cargas negativas, isto leva a um efeito de repulsão diminuindo o tempo de retenção do ácido. O uso de sais como o acetato de amônio reduz as interações iônicas entre analito e FE (McCALLEY, 2017), diminuindo, assim, essas interações repulsivas fazendo com que haja um aumento no tempo de retenção dos compostos que estejam sofrendo influência destas interações.

Este mesmo comportamento de aumento de retenção é esperado para a adenina, que se espera que no pH trabalhado esteja neutra, visto que, segundo McCalley, o aumento na concentração do tampão faz com que haja um aumento de retenção de compostos neutros devido ao aumento da espessura da camada de água na FE.

Mantendo-se a concentração de acetato em 200 mM, foi avaliada a influência do pH na separação dos analitos para a coluna SZCMQ-gly. No gráfico de variação do fator de retenção pelo pH (Fig 26) não foi observado mudanças significativas na retenção dos compostos, tendo uma leve diminuição na retenção para a cafeína e 5-fluorouracil em valores de pH menor que 7.

Figura 26: Influência do pH da fase móvel no fator de retenção dos analitos para a coluna SZB-CMQ-gly.



FONTE: Autor, 2024.

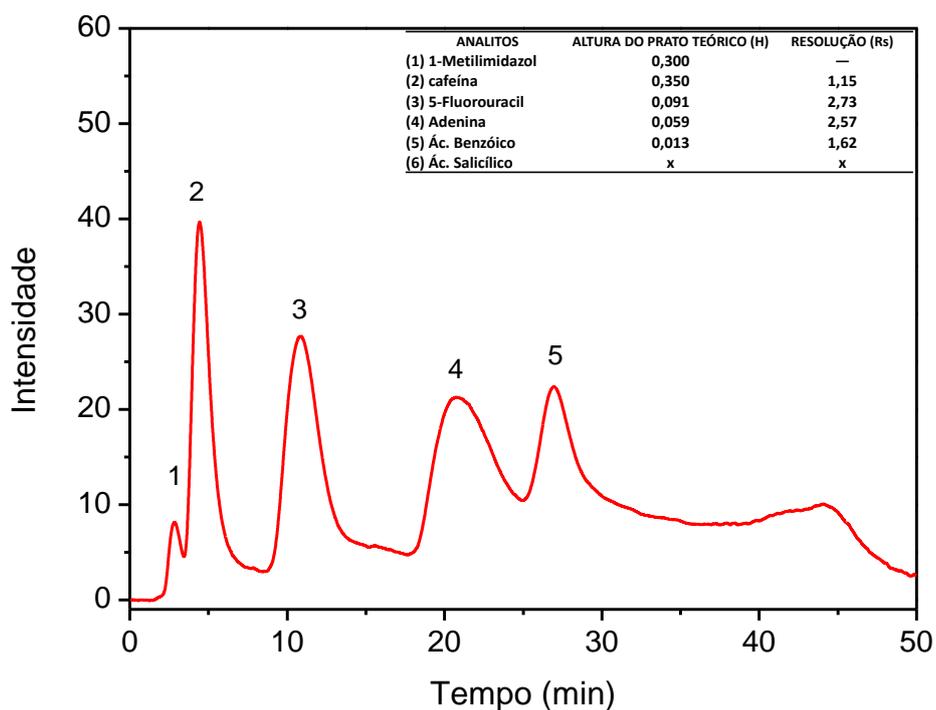
A mudança de comportamento com o aumento da força iônica da fase móvel traz um indício de maior influência das interações eletrostáticas na separação dos compostos, não sendo estes separados exclusivamente por mecanismos de partição ou formação de ligações de hidrogênio, trazendo um comportamento diferente da coluna SZCMQ-gly, que pode estar associado a presença de Ba no suporte, entretanto mais avaliações precisam ser realizadas para confirmar esta influência.

O formato dos picos para esta FE se apresentaram piores do que a coluna anterior, isto pode estar associado, também, a menor área superficial do suporte, o que proporciona uma menor interação com os analitos e conseqüentemente um menor número de pratos teóricos, como pode ser observado pelos valores de altura de pratos teóricos (H), calculado pela equação abaixo, onde N é o número de pratos teóricos e L é o comprimento da coluna, quanto menor o valor de H maior a eficiência da coluna.

$$H = \frac{L}{N}$$

Para a adenina, por exemplo, a FE SZ-CMQ-gly teve valor de $H=0,020$ (Fig. 24) a FE SZB-CMQ teve $H=0,059$ (Fig. 27), quase três vezes maior, evidenciando a menor eficiência da FE SZB-CMQ. Entretanto outras questões como formato das partículas e eficiência no empacotamento podem estar envolvidas. Desta forma as condições que levaram a uma melhor separação foram com 200 mM de acetato de amônio e pH 7, levando aos melhores valores de resolução e altura de prato teórico para esta coluna, que apesar de picos com formatos alargados e assimétricos, apresentou resolução suficiente para análises quantitativas da maioria dos compostos analisados (Fig 27).

Figura 27: Resolução e altura do prato teórico obtidos na separação de seis analitos com diferentes polaridades. (1) 2-metilimidazol; (2) cafeína; (3) 5-fluorouracil; (4) adenina; (5) ácido benzoico; (6) ácido salicílico. Análise com gradiente de FM começando com 97:03 de ACN: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 200 mM, diminuindo a proporção de ACN até 82% e aumentando a de H_2O para um máximo de 18%, $T = 50^\circ\text{C}$, Fluxo = $0,5\text{ mL min}^{-1}$, $\text{pH}=7$, Detector UV-Vis $\lambda = 254\text{ nm}$. FE $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ -glicerol (SZCMQ-gly).



FONTE: Autor, 2024.

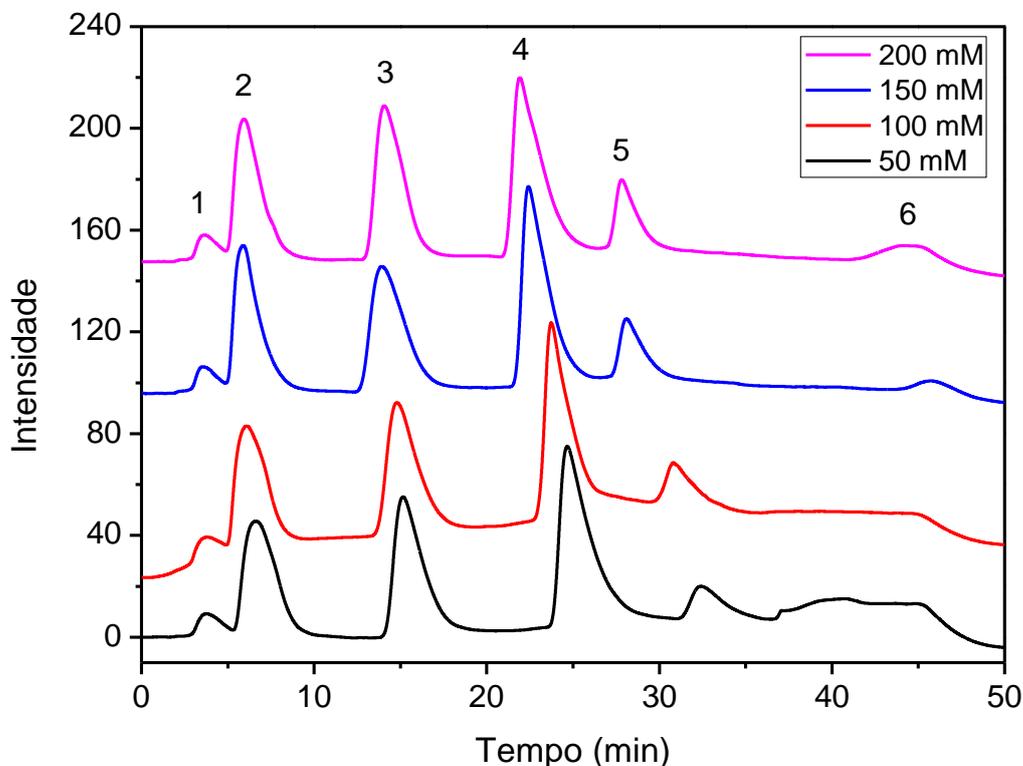
4.4.3. SZ-MPE-gly

A FE SZ-MPE-gly apresenta o mesmo suporte de SiO₂-ZrO₂ do primeiro material testado, tendo, entretanto, sido sintetizado pelo método de Pechini e apresentando a maior área superficial entre os 4 materiais. A diferença de método de síntese acarretou um suporte cromatográfico com maior área superficial (335 m²/g) em relação àquele sintetizado pelo método de complexação metal-quitosana (252 m²/g), o que é benéfico para as separações cromatográficas uma vez que leva a maiores interações da FE com os analitos possibilitando uma melhor separação destes.

A avaliação cromatográfica desta FE seguiu o mesmo gradiente de eluição utilizado anteriormente para as demais FEs citadas e está descrito na Tabela 7. Como citado anteriormente cada coluna foi avaliada com um fluxo de FM próprio, e nesta FE foi usado um fluxo de 0,7 mL min⁻¹ (intermediário entre os dois materiais anteriormente testados), os mesmos analitos foram usados para a avaliação da eficiência da coluna. Para tanto, assim como nas colunas anteriores, foi variado a composição da FM na concentração de acetato de amônio e pH, mantendo-se a temperatura da coluna em 50 °C.

Ao variar a concentração de acetato de amônio na FM observou-se um comportamento similar ao apresentado na coluna SZCMQ-gly, com uma redução do tempo de retenção dos compostos, principalmente dos ácidos, sendo que a partir da concentração de 150 mM de acetato de amônio na FM é que foi possível observar a eluição do ácido salicílico, como é mostrado na Figura 28.

Figura 28: Variação na concentração de acetato de amônio na fase móvel na eluição dos compostos (1) 1-metilimidazol, (2) Cafeína, (3) 5-fluorouracil, (4) adenina, (5) ácido benzoico e (6) ácido salicílico na coluna SZMPE-gly



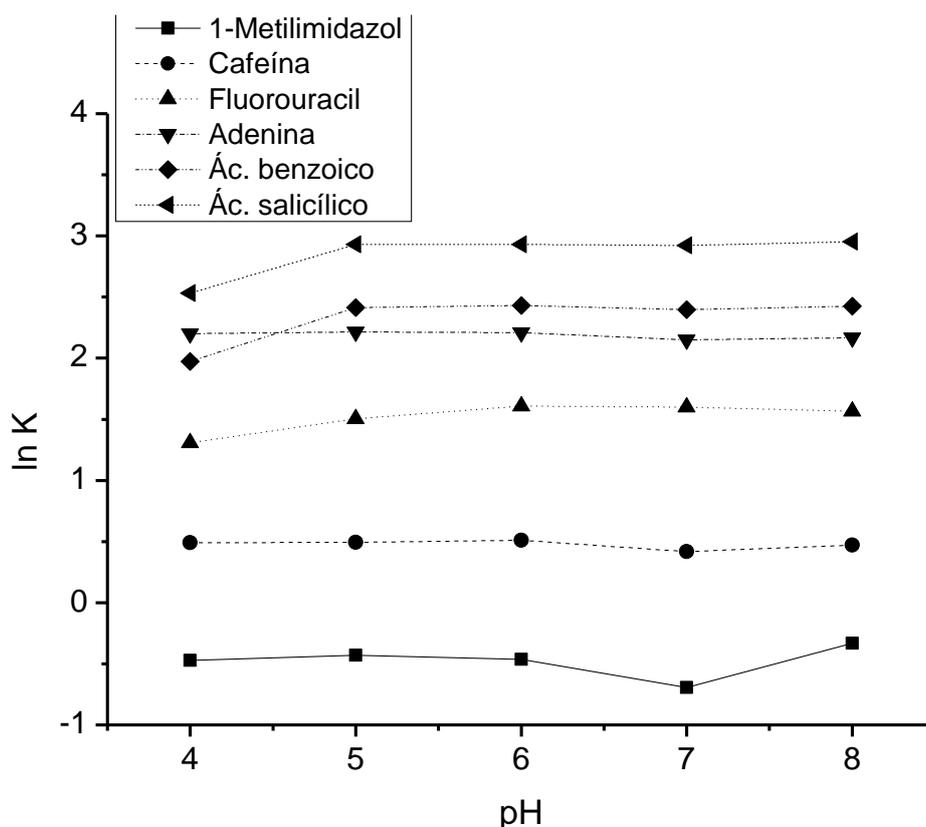
FONTE: Autor, 2024.

Além da diminuição nos tempos de retenção dos compostos o uso do acetato de amônio melhorou o formato dos picos, diminuindo o alargamento, deixando os picos mais estreitos o que melhora a resolução deles. Apesar da melhora no formato dos picos, ainda é possível observar uma assimetria nos picos devido a formação de caudas. Essa assimetria deve estar relacionada, principalmente, ao formato das partículas do suporte que não se apresentaram esféricas e regulares.

É possível observar, ainda, que não há uma influência significativa das interações eletrostáticas entre a FE e os analitos, visto que o aumento da força iônica deveria levar a um aumento na retenção dos compostos ácidos, como foi observado na FE SZBCMQ-gly, desta forma é provável que a formação de ligações de hidrogênio entre FE e analito seja o principal mecanismo de retenção envolvido na análise cromatográfica em questão.

Apesar da indicação de baixa influência das interações eletrostáticas ao variar a força iônica da fase móvel, mudando o pH (Fig. 29) foi observado uma mudança na seletividade da FE quando em pH 4, onde houve uma diminuição acentuada na retenção dos ácidos, sendo observada uma alteração na ordem de eluição entre adenina e ácido benzoico, onde o ácido benzoico foi eluído primeiro. Entretanto nos demais valores de pH avaliados não houve mudanças significativas nos resultados.

Figura 29: Influência do pH da fase móvel no fator de retenção dos analitos para a coluna SZ-MPE-gly.

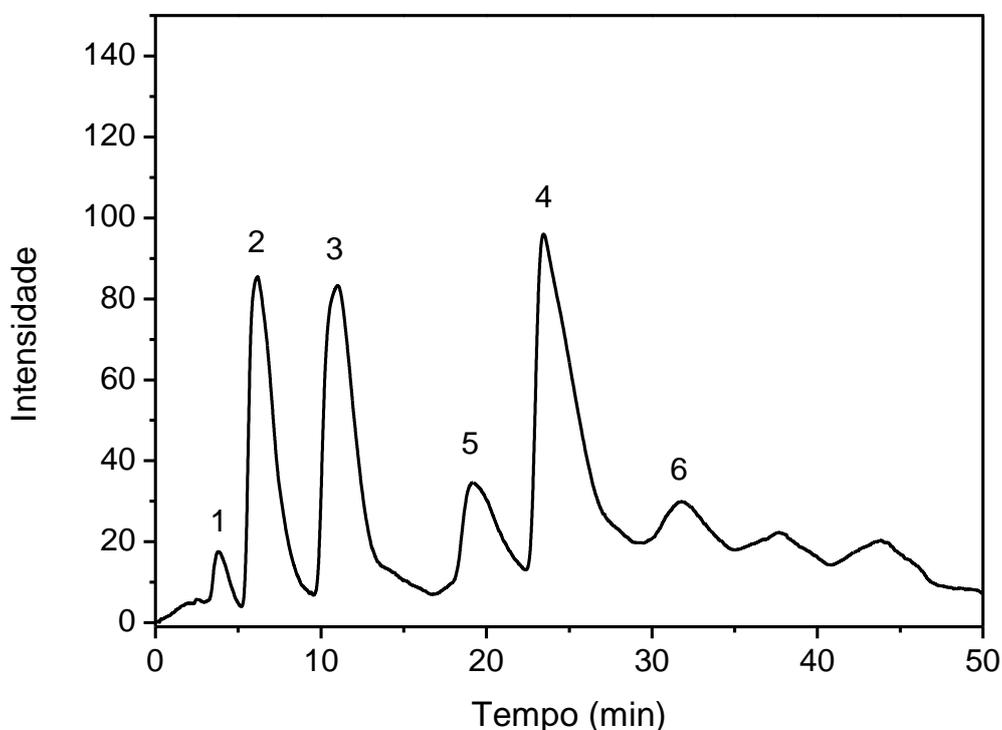


FONTE: Autor, 2024.

Esta mudança de seletividade pode estar associada a mudanças na estrutura da FE ou do analito, bem como nas variações de carga. Uma possibilidade para essa diminuição na retenção dos compostos ácidos é a protonação dos grupos hidroxila ionizados, tornando essas moléculas neutras, o que torna essas moléculas menos hidrofílicas do que quando ionizadas (GUO, 2011). Sabendo que quanto maior a hidrofilicidade das moléculas, maior sua retenção em HILIC, essa diminuição de hidrofilicidade destes compostos justifica um menor tempo de retenção (Fig 30). A

variação de carga na FE pode ser parte na mudança de seletividade da coluna quando variado o pH, entretanto a literatura reporta que colunas do tipo diol permanecem neutras mesmo com a variação do pH (GUO, 2011 / JANDERA, 2011). Isto posto, a mudança de seletividade deve estar associada a mudança de carga dos analitos e não da FE.

Figura 30: Resolução e altura do prato teórico obtidos na separação de seis analitos com diferentes polaridades. (1) 2-metilimidazol; (2) cafeína; (3) 5-fluorouracil; (4) adenina; (5) ácido benzoico; (6) ácido salicílico. Análise com gradiente de FM começando com 97:03 de ACN: CH₃COONH₄ 200 mM, diminuindo a proporção de ACN até 82% e aumentando a de H₂O para um máximo de 18%, T = 50 °C, Fluxo = 0,5 mL min⁻¹, pH=4, Detector UV-Vis λ = 254 nm. FE SiO₂/ZrO₂-glicerol (SZMPE-gly).

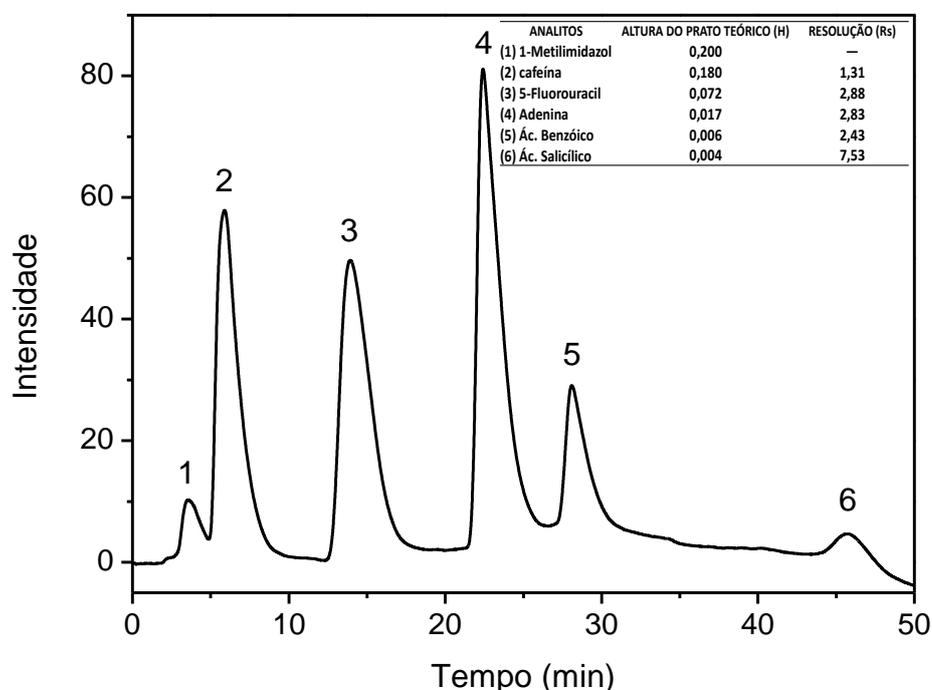


FONTE: Autor, 2024.

Após as avaliações de pH e concentração de acetato de amônio chegou-se ao melhor método para a separação dos compostos para a FE SZMPE-gly, onde foi possível separar todos os compostos com ótima resolução. A concentração de acetato de amônio de 150 mM e 200 mM apresentaram valores de resolução e altura de prato teórico bem similares, sendo, portanto, escolhido a concentração de 150 mM por usar uma menor concentração de sal. O pH = 7, assim como nas demais colunas

avaliadas, foi o que mostrou melhores resultados de resolução e formato de picos (Fig. 31), sendo, então, mantido como pH ótimo para separação nessa coluna.

Figura 31: Resolução e altura do prato teórico obtidos na separação de seis analitos com diferentes polaridades. (1) 2-metilimidazol; (2) cafeína; (3) 5-fluorouracil; (4) adenina; (5) ácido benzoico; (6) ácido salicílico. Análise com gradiente de FM começando com 97:03 de ACN: CH₃COONH₄ 200 mM, diminuindo a proporção de ACN até 82% e aumentando a de H₂O para um máximo de 18%, T = 50 °C, Fluxo = 0,5 mL min⁻¹, pH=7, Detector UV-Vis λ = 254 nm. FE SiO₂/ZrO₂-glicerol (SZ-MPE-gly).



FONTE: Autor, 2024.

Dentre os materiais avaliados como FE neste trabalho foi possível observar que o tipo de suporte cromatográfico, mesmo que com a mesma FE ligadas a eles, apresenta materiais com diferentes interações com os analitos. As FE com suportes formados por SiO₂-ZrO₂ apresentaram semelhanças na retenção dos compostos, mas devido as diferenças de área superficial, causada pela diferença de metodologias de síntese, trouxe diferenças de resolução e eficiência entre essas colunas, onde a FE SZ-MPE-gly, com suporte sintetizado pelo método de Pechini, com maior área

superficial, foi mais eficiente na separação dos compostos (Tab. 8), trazendo diferenças, também, na seletividade quando usada em pH ácido.

A FE com suporte formado por SiO₂-ZrO₂-BaO foi a que apresentou maior diferença na retenção, devido, provavelmente, a presença do BaO. Esta FE apresentou uma maior retenção dos compostos ácidos conforme era aumentada a força iônica da FM. Entretanto, esta FE apresentou menor resolução e menor eficiência quando comparada as demais, o que pode estar relacionado a menor área superficial do suporte (Tab. 8).

Apesar das diferenças todos os materiais apresentaram bom potencial para serem usados como FE no modo HILIC, conseguindo separar compostos com diferentes cargas e polaridades, com resolução suficiente para análises qualitativas e quantitativas. Onde a coluna SZMPE-gly foi a que apresentou melhor resultado quando avaliados os valores de altura do prato teórico e resolução (Tabela 8).

Tabela 8: Comparação dos parâmetros resolução (Rs) e altura do prato teórico (H) entre as colunas SZBCMQ-gly, SZCMQ-gly e SZMPE-gly.

ANALITOS	SZBCMQ-gly		SZCMQ-gly		SZMPE-gly	
	H	Rs	H	Rs	H	Rs
1-Metilimidazol	0,300	—	0,130	—	0,200	—
Cafeína	0,350	1,15	0,140	1,12	0,180	1,31
5-Fluorouracil	0,091	2,73	0,020	4,36	0,072	2,88
Adenina	0,059	2,57	0,020	2,08	0,017	2,83
Ác. Benzoico	0,013	1,62	0,013	2,04	0,006	2,43
Ác. Salicílico	x	x	0,070	2,76	0,004	7,53

FONTE: Autor, 2024

5. CONCLUSÕES

Foi observado por meio das caracterizações que ocorreu a modificação da sílica com Zr e Ba. As caracterizações de DRX mostraram, também, que os materiais se apresentaram amorfos, o que pode estar ligado ao processo de calcinação. Pelo método BET foram observadas as áreas superficiais dos materiais, que apresentaram valores diferentes de acordo com o método de síntese utilizado, onde o método Pechini apresentou a maior diferença entre as áreas do óxido ternário e secundário.

Através das análises de FTIR foi possível observar que realmente ocorreu a modificação dos óxidos com o glicerol, foi visto que novas bandas apareceram, as quais são referentes às ligações C-H e C-O provenientes da adição do glicerol, o que aponta que a modificação ocorreu com sucesso.

As avaliações cromatográficas mostraram que a variação do suporte cromatográfico leva a diferenças na FE final, mesmo que mantenham o mesmo grupo ligado ao suporte. Uma evidência disto está nas FEs SZCMQ-gly e SZBCMQ-gly onde a adição de BaO ao suporte levou a uma FE com características diferentes, tendo uma maior contribuição das interações eletrostáticas. Já a mudança de método de síntese, como entre as FEs SZCMQ-gly e SZMPE-gly, trouxe melhor resolução para as análises cromatográficas, o que está relacionado ao aumento de área superficial trazido pelo método de Pechini.

Todas as FE avaliadas se mostraram promissoras na separação de diferentes classes de compostos polares, conseguindo resoluções acima de 1,5 para a maioria dos compostos podendo serem usadas para análises quantitativas. Apenas a FE SZBCMQ-gly não separou todos os 6 compostos testados, pois não foi observada eluição do ácido salicílico.

6. PERSPECTIVAS

- Aplicar a FE SZBMPE-gly na separação do conjunto de compostos polares usado para as demais FE desenvolvidas
- Aplicar as FE desenvolvidas neste trabalho em análises de amostras reais.
- Testar as FEs contendo Ba em cromatografia de troca iônica

7. REFERÊNCIAS

AGHBASHLO, M. et al. Exergy-based sustainability analysis of acetins synthesis through continuous esterification of glycerol in acetic acid using Amberlyst®36 as catalyst. **Journal of Cleaner Production**, v. 183, p. 1265–1275, maio 2018.

ALPERT, A. J. Hydrophilic-interaction chromatography for the separation of peptides, nucleic acids and other polar compounds. **Journal of Chromatography A**, v. 499, p. 177–196, jan. 1990.

BARTÓ, E.; FELINGER, A.; JANDERA, P. Investigation of the temperature dependence of water adsorption on silica-based stationary phases in hydrophilic interaction liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1489, p. 143–148, mar. 2017.

BRAGA, T. P. et al. Synthesis of hybrid mesoporous spheres using the chitosan as template. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 14–15, p. 860–866, jun. 2009.

BROECKHOVEN, K.; DESMET, G. Advances and Innovations in Liquid Chromatography Stationary Phase Supports. **Analytical Chemistry**, v. 93, n. 1, p. 257–272, 12 jan. 2021.

BUSZEWSKI, B. et al. High performance liquid chromatography as a molecular probe in quantitative structure-retention relationships studies of selected lipid classes on polar-embedded stationary phases. **Journal of Chromatography A**, v. 1585, p. 105–112, jan. 2019.

BUSZEWSKI, B.; NOGA, S. Hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC)—a powerful separation technique. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 402, n. 1, p. 231–247, jan. 2012.

CAI, Jianfeng; CHENG, Lingping; ZHAO, Jianchao; *et al.* A polyacrylamide-based silica stationary phase for the separation of carbohydrates using alcohols as the weak eluent in hydrophilic interaction liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1524, p. 153–159, 2017.

CAVAZZINI, A.; CATANI, M.; FELINGER, A. Hydrophilic interaction liquid chromatography. In: **Liquid Chromatography**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 147–169.

COLLINS, C. H. **Introducao a metodos cromatograficos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1995.

COLLINS, C. H. et al. The search for more pH stable stationary phases for high performance liquid chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 4, p. 604–612, 2009.

DOS SANTOS PEREIRA, A. et al. The acetonitrile shortage: Is reversed HILIC with water an alternative for the analysis of highly polar ionizable solutes? **Journal of Separation Science**, v. 32, n. 12, p. 2001–2007, jun. 2009.

DUN, H. et al. Layer-by-Layer Self-Assembly of Multilayer Zirconia Nanoparticles on Silica Spheres for HPLC Packings. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 17, p. 5016–5023, 1 set. 2004.

FELINGER, A.; CAVAZZINI, A. Kinetic theories of liquid chromatography. In: **Liquid Chromatography**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 17–37.

GAO, J. et al. A new strategy for the preparation of mixed-mode chromatographic stationary phases based on modified dialdehyde cellulose. **Journal of Chromatography A**, v. 1618, p. 460885, maio 2020.

GE, J.; LI, Y.; CHEN, L. Characterization of TiO₂/SiO₂ Based Stationary Phase for RP-HPLC. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 29, n. 16, p. 2329–2339, set. 2006.

GUO; BHALODIA; FATTAL. Evaluating Relative Retention of Polar Stationary Phases in Hydrophilic Interaction Chromatography. **Separations**, v. 6, n. 3, p. 42, 26 ago. 2019.

GUO, Y. A survey of polar stationary phases for hydrophilic interaction chromatography and recent progress in understanding retention and selectivity. **Biomedical Chromatography**, v. 36, n. 4, abr. 2022.

GUO, Y.; GAIKI, S. Retention and selectivity of stationary phases for hydrophilic interaction chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 35, p. 5920–5938, set. 2011.

HADDAD, P. R.; TARAJI, M.; SZÜCS, R. Prediction of Analyte Retention Time in Liquid Chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 93, n. 1, p. 228–256, 12 jan. 2021.

HAO, Z.; XIAO, B.; WENG, N. Impact of column temperature and mobile phase components on selectivity of hydrophilic interaction chromatography (HILIC). **Journal of Separation Science**, v. 31, n. 9, p. 1449–1464, maio 2008.

HE, H.-B. et al. Preparation and characterization of a magnesia–zirconia stationary phase modified with β -cyclodextrin for reversed-phase high-performance liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 513, n. 2, p. 481–492, jun. 2004.

HEATON, J. C. et al. Comparison of peak shape in hydrophilic interaction chromatography using acidic salt buffers and simple acid solutions. **Journal of Chromatography A**, v. 1347, p. 39–48, jun. 2014.

HEMSTRÖM, Petrus; IRGUM, Knut. Hydrophilic interaction chromatography. *Journal of Separation Science*, v. 29, n. 12, p. 1784–1821, 2006.

IKEGAMI, T. et al. Separation efficiencies in hydrophilic interaction chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1184, n. 1–2, p. 474–503, mar. 2008.

JANDERA, P. Stationary and mobile phases in hydrophilic interaction chromatography: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 692, n. 1–2, p. 1–25, abr. 2011.

JANDERA, P.; JANÁS, P. Recent advances in stationary phases and understanding of retention in hydrophilic interaction chromatography. A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 967, p. 12–32, maio 2017.

KAISER, Theodore J.; THOMPSON, J. Will; MELLORS, J. Scott; *et al.* Capillary-Based Instrument for the Simultaneous Measurement of Solution Viscosity and Solute Diffusion Coefficient at Pressures up to 2000 bar and Implications for Ultrahigh Pressure Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry*, v. 81, n. 8, p. 2860–2868, 2009.

KAWACHI, Y. et al. Chromatographic characterization of hydrophilic interaction liquid chromatography stationary phases: Hydrophilicity, charge effects, structural selectivity, and separation efficiency. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 35, p. 5903–5919, set. 2011.

LIANG, X. et al. Preparation and ion chromatographic properties of a new core-shell chromatographic support Al₂O₃/SiO₂-10. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 15, p. 3054–3058, abr. 2009.

MCCALLEY, D. V. Understanding and manipulating the separation in hydrophilic interaction liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1523, p. 49–71, nov. 2017.

MELNIKOV, Sergey M.; HÖLTZEL, Alexandra; SEIDEL-MORGENSTERN, Andreas; *et al.* A Molecular Dynamics View on Hydrophilic Interaction Chromatography with Polar-Bonded Phases: Properties of the Water-Rich Layer at a Silica Surface Modified with Diol-Functionalized Alkyl Chains. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 24, p. 13126–13138, 2016.

MORAIS, Lais S.R.; JARDIM, Isabel C.S.F. Characterization of a new stationary phase based on microwave immobilized polybutadiene on titanium oxide-modified silica. *Journal of Chromatography A*, v. 1073, n. 1–2, p. 127–135, 2005

NAWROCKI, J. et al. Part I. Chromatography using ultra-stable metal oxide-based stationary phases for HPLC. **Journal of Chromatography A**, v. 1028, n. 1, p. 1–30, fev. 2004.

NAZARIO, C. E. D.; LANÇAS, F. M. Suportes cromatográficos e fases estacionárias para cromatografia líquida: preparo, evolução e tendências. **Scientia Chromatographica**, v. 5, n. 2, p. 111–135, 2013.

PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 7, p. 641–678, jul. 2009.

QIAO, L.; SHI, X.; XU, G. Recent advances in development and characterization of stationary phases for hydrophilic interaction chromatography. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 81, p. 23–33, jul. 2016.

QIAO, X. et al. Imidazolium embedded C₈ based stationary phase for simultaneous reversed-phase/hydrophilic interaction mixed-mode chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1400, p. 107–116, jun. 2015.

RANDON, J. et al. Zirconia based monoliths used in hydrophilic-interaction chromatography for original selectivity of xanthenes. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 9, p. 1496–1500, fev. 2010.

RATHNASEKARA, R.; EL RASSI, Z. Polar silica-based stationary phases. Part II- Neutral silica stationary phases with surface bound maltose and sorbitol for hydrophilic interaction liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1508, p. 24–32, jul. 2017.

SKOOG, D. A. **Fundamentos de química analítica**. México, D.F.: Cengage learning, 2015.

S. LAKKA, N.; KUPPAN, C. Principles of Chromatography Method Development. Em: BOLDURA, O.-M.; BALŢĂ, C.; SAYED AWWAD, N. (Eds.). **Biochemical Analysis Tools - Methods for Bio-Molecules Studies**. [s.l.] IntechOpen, 2020.

SNYDER, L. R.; DOLAN, J. W. Milestones in the development of liquid chromatography. In: **Liquid Chromatography**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 1–15.

SONG, Z. et al. Facile synthesis of zirconia-coated mesoporous silica particles by hydrothermal strategy under low potential of hydrogen conditions and functionalization with dodecylphosphonic acid for high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1612, p. 460659, fev. 2020.

SONG, Z. et al. Synthesis and evaluation of fosfomicin group end-capped packing materials for hydrophilic interaction liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1656, p. 462529, out. 2021.

SONG, Z. et al. Chromatographic performance of zidovudine imprinted polymers coated silica stationary phases. **Talanta**, v. 239, p. 123115, mar. 2022a.

SONG, Z. et al. Synthesis of C8F13-SiO2 stationary phase for chromatographic separation of highly polar compounds. **Microchemical Journal**, v. 181, p. 107670, out. 2022b.

STRINGHINI, F. M. et al. Synthesis of porous zinc aluminate spinel (ZnAl2O4) by metal-chitosan complexation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 588, p. 305–309, mar. 2014.

TARAJI, M. et al. Chemometric-assisted method development in hydrophilic interaction liquid chromatography: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1000, p. 20–40, fev. 2018.

THOMPSON, J. Will; KAISER, Theodore J.; JORGENSON, James W. Viscosity measurements of methanol–water and acetonitrile–water mixtures at pressures up to 3500bar using a novel capillary time-of-flight viscometer. *Journal of Chromatography A*, v. 1134, n. 1–2, p. 201–209, 2006.

TOME, T. et al. Development and Optimization of Liquid Chromatography Analytical Methods by Using QbD Principles: Overview and Recent Advances. **Organic Process Research & Development**, v. 23, n. 9, p. 1784–1802, 20 set. 2019.

UNGER, K. K.; LAMOTTE, S.; MACHTEJEVAS, E. Column technology in liquid chromatography. In: **Liquid Chromatography**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 39–89.

VARMA, A.J; DESHPANDE, S.V; KENNEDY, J.F, Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review, *Carbohydrate Polymers*, v. 55, n. 1, p. 77–93, 2004.

VIEIRA, R.S; BEPPU, M.M. Complexação de íons cobre e mercúrio em quitosana natural e modificada quimicamente. *Anais do 8º congresso brasileiro de polímeros*. P. 366-367, 2005.

WANG, Q. et al. Preparation, chromatographic evaluation and application of adenosine 5'-monophosphate modified ZrO₂/SiO₂ stationary phase in hydrophilic interaction chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1383, p. 58–69, fev. 2015a.

WANG, Q. et al. A reversed-phase/hydrophilic interaction mixed-mode C18-Diol stationary phase for multiple applications. **Analytica Chimica Acta**, v. 888, p. 182–190, ago. 2015b.

WANG, Y. et al. High efficiency and simple preparation of polyacrylamide coated silica stationary phase for hydrophilic interaction liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1605, p. 360357, nov. 2019.

WU, Di; LUCY, Charles A. Study of the slope of the linear relationship between retention and mobile phase composition (Snyder-Soczewiński model) in normal phase

liquid chromatography with bonded and charge-transfer phases. *Journal of Chromatography A*, v. 1475, p. 31–40, 2016.

WU, J.; BICKER, W.; LINDNER, W. Separation properties of novel and commercial polar stationary phases in hydrophilic interaction and reversed-phase liquid chromatography mode. ***Journal of Separation Science***, v. 31, n. 9, p. 1492–1503, 2008.

WU, Y. et al. Innovative preparation of ureido/dodecyl dual-functionalized silica as a versatile mixed-mode stationary phase for high-resolution chromatographic separations. ***Journal of Chromatography A***, v. 1665, p. 462834, fev. 2022a.

WU, Y. et al. Recent advances of innovative and high-efficiency stationary phases for chromatographic separations. ***TrAC Trends in Analytical Chemistry***, v. 153, p. 116647, ago. 2022b.

YU, H. et al. High thermal stability of SiO₂–ZrO₂ aerogels using solvent-thermal aging. ***Journal of Solid State Chemistry***, v. 291, p. 121624, nov. 2020.

CAPITULO 2:

APLICAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ E
 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$ EM FOTOCATÁLISE NA DEGRADAÇÃO DE
CORANTES.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Fotocatálise

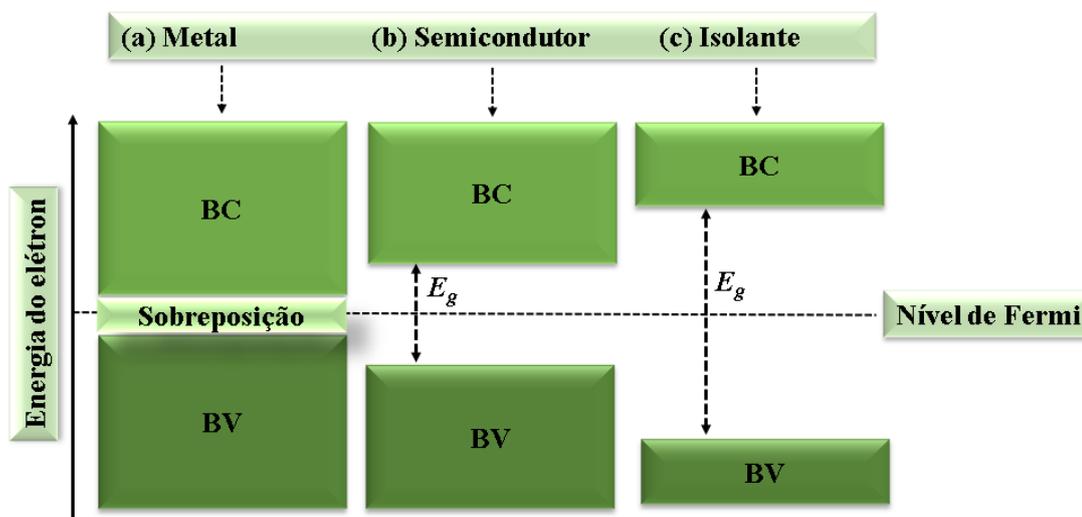
Atualmente a maioria dos produtos que usamos e consumimos tem a catálise presente em sua produção, desde a indústria do petróleo até à farmacêutica (MANDADE, 2021). A fotocatalise está inserida nos processos catalíticos, sendo considerada um processo oxidativo avançado (POA) ambientalmente amigável e um dos métodos mais promissores na remediação da poluição ambiental (WANG, 2022).

A diferença entre a catálise convencional e a fotocatalise se dá, basicamente, pela forma de ativação do catalisador. Enquanto na catálise convencional essa ativação ocorre em função de vários parâmetros reacionais (concentrações, temperatura etc.), na fotocatalise, além desses, é essencial que ocorra absorção de fótons pelo catalisador. Dessa forma é necessário que o fotocatalisador seja uma espécie semicondutora como, por exemplo, óxidos metálicos. (QUMAR, 2022; LACOMBE, 2021).

Os semicondutores possuem uma diferença de energia (uma região vazia) entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) suficientemente pequena para que os elétrons possam transitar entre elas após excitados (BHAT, 2021; ZHENG, 2022). A BV, presente nos semicondutores e isolantes, é a banda de energia que contém os elétrons, enquanto a BC é aquela que não contém elétrons. A diferença em termos de energia entre BV e BC é conhecido como *bandgap* (GUPTA, 2016) (Fig. 1).

Quando o *bandgap* (E_g) se situa entre 0,5 e 4,0 eV, a energia absorvida promove a transição dos elétrons da BV para a BC, formando, como consequência, uma lacuna na BV, e esses materiais são chamados semicondutores. Quando esse *bandgap* for superior a 5,0 eV, a transição dos elétrons da BV para a BC não ocorre, portanto, não há condução, sendo esse material, então, um isolante (HE, 2020; GAYA, 2014).

Figura 1: Representação das bandas de energia presente nos metais, semicondutores e isolantes. BC – banda de condução; BV – banda de valência.

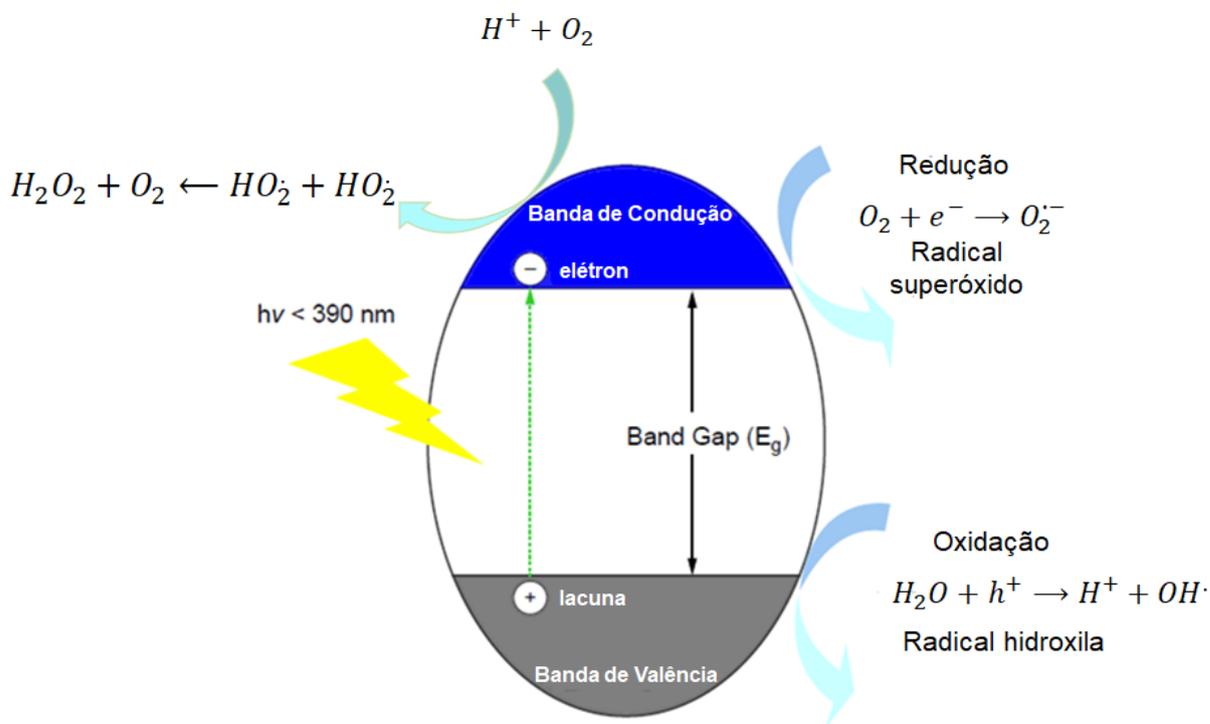


FONTE: Adaptado de ASSIS, 2021.

1.2. Mecanismo de fotocatalise

O mecanismo de fotocatalise se inicia com a irradiação do semicondutor levando a reações de oxidação e redução, seguida da formação de fortes agentes oxidantes e lacunas eletrônicas que irão interagir com as moléculas orgânicas presentes. Inicialmente a irradiação no fotocatalisador promove a passagem dos elétrons da BV para a BC criando um par “elétron (e^-) – lacuna (h^+)” fotogerado (Fig. 2). A lacuna positiva reage com a molécula de água formando radicais hidroxila (HO^\cdot). Os radicais hidroxilas são fortes agentes oxidantes e devido a isso são responsáveis pela degradação da matéria orgânica. O elétron, excitado para a banda de condução, também vai reagir, levando o oxigênio presente no meio a formação de radical superóxido (MOHAMED, 2018; CASTILLA-CABALLERO, 2022; ZOU, 2022; WANG, 2022). Outras espécies oxidantes também são formadas no meio, como o peróxido de hidrogênio, que também vão atuar no processo de oxidação da matéria orgânica (LACEY, 2008.)

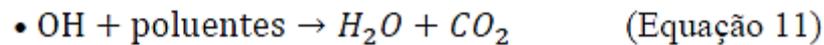
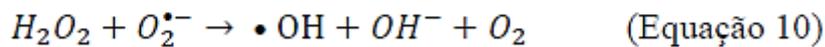
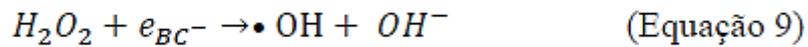
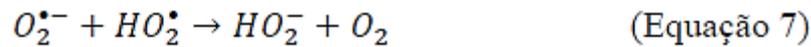
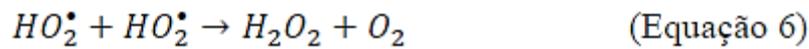
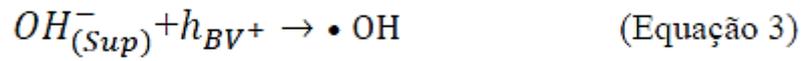
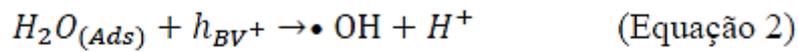
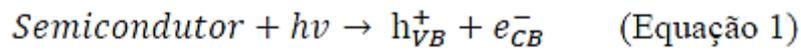
Figura 2: Esquema do mecanismo fotocatalítico.



FONTE: Adaptado de MANDADE, 2021

O par “elétron – lacuna” gerado vai dar início às reações redox, levando a reações progressivas de oxidação e redução das espécies adsorvidas na superfície do semicondutor. Dessa forma, ocorre a produção das moléculas desejadas ou completa mineralização dos poluentes, continuamente, até a disponibilidade de luz. Quando se encerra o fornecimento de energia luminosa o fotocatalisador retorna ao seu estado inativo (MANDADE, 2021; BHAT, 2021).

Várias são as etapas envolvidas na fotocatalise: ativação do fotocatalisador (Equação 1), reação entre h^+ e a água adsorvida (Equação 2), reação entre h^+ e os grupos OH^- na superfície da partícula (Equação 3), formação do íon radical superóxido (Equação 4), formação do peróxido de hidrogênio (Equação 5 a 8), e geração de radicais hidroxila (Equação 9 a 11) (TEIXEIRA, 2004).



1.3. Óxidos em fotocatalise

Muitos óxidos têm sido utilizados como fotocatalisadores para as mais diversas aplicações, mas principalmente na remediação ambiental, como na degradação de corantes em meios aquáticos (ZOU, 2022; CASTILLA-CABALLERO, 2022). Semicondutores como TiO_2 , ZnO , SnO_2 e CeO_2 têm sido os mais comumente usados para essas aplicações (SIWIŃSKA-CIESIELCZYK, 2020), entretanto outros óxidos como ZrO_2 , SiO_2 , MoO_3 também têm sido aplicados como fotocatalisadores (RENUKA, 2016; WU, 2021) assim como a junção de diferentes óxidos como ZrO_2/SiO_2 (PADOVINI, 2019).

Nava e colaboradores fizeram uso dessa estratégia de junção de óxidos para melhorar as propriedades fotocatalíticas do Cério, inserindo diferentes óxidos metálicos em sua estrutura a fim de melhorar a resposta desse fotocatalisador na

região do visível e foi observado que a inserção de óxido de ferro ao óxido de cério diminuiu o bandgap e aumentou as vacâncias de oxigênio, características que são desejáveis para fotocatalise (NAVA, 2022).

1.3.1. ZnO

O óxido de zinco (ZnO) tem sido um dos materiais mais empregados em reações fotocatalíticas, resultado das suas características, como a baixa toxicidade, estabilidade química, preparação simples e baixo custo (AHMAD, 2021). O ZnO tem sido empregado em diversos tipos de reação, desde a degradação de corantes orgânicos até a produção de H₂ (NEMIWAL, 2021).

Hadjltaief e colaboradores aplicaram o óxido de zinco imobilizado em argila na fotodegradação dos corantes verde malaquita e vermelho do congo atingindo uma eficiência de descoloração das soluções próximo a 100%, tendo um melhor resultado que o obtido pelo ZnO comercial (BEL HADJLTAIEF, 2018).

Apesar de sua larga aplicabilidade o ZnO possui algumas desvantagens como a estreita faixa de absorção de luz e a fácil recombinação de elétrons e buracos fotogerados; devido a isso nos últimos anos o ZnO tem sido modificado com a dopagem de elementos, deposição de metais preciosos e formação de heterojunções para se alcançar melhores resultados (GUO, 2022).

1.3.2. TiO₂

O óxido de titânio (TiO₂), assim como o ZnO, é um semicondutor amplamente utilizado em fotocatalise devido a sua alta estabilidade, baixo custo e ser ambientalmente seguro. O TiO₂ possui 3 fases de ocorrência natural sendo a fase rutilo estável em condições ambientais (THAMBILYAGODAGE, 2021). O TiO₂ é, atualmente, o material mais estudado como fotocatalisador para a produção de H₂ e degradação de poluentes orgânicos.

O TiO₂ tem sido aplicado de diversas formas em fotocatalise, tanto na forma do óxido puro, como suportado em outros óxidos de maior área superficial, para melhorar a adsorção, ou, também, na forma de heterojunções visando melhorar a capacidade fotocatalítica ou conferir propriedades que facilitem a aplicação e separação do fotocatalisador (KAUR, 2023).

A utilização de partículas magnéticas tem sido uma dessas estratégias, e Tatarchuk e colaboradores desenvolveram um fotocatalisador magnético com a junção do TiO_2 e ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) obtendo o material $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$, que obteve uma adsorção maior do que seus precursores isolados. O $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ foi aplicado na purificação de águas residuais para íons dicromato e o corante vermelho do congo, eliminando cerca de 83% e 61% dos poluentes, respectivamente (TATARCHUK, 2020).

Entretanto, apesar do vasto uso do TiO_2 , existem desvantagens que limitam a sua aplicação como fotocatalisador, sendo a principal dessas limitações o fato de a sua excitação eletrônica ocorrer apenas na faixa UV do espectro (MOUSA, 2021; GAO, 2015). Além disso, possui problemas consideráveis para aplicação em grande escala devido à alta taxa de recombinação e baixa área superficial (DE CORDOBA, 2019).

1.3.3. ZrO_2

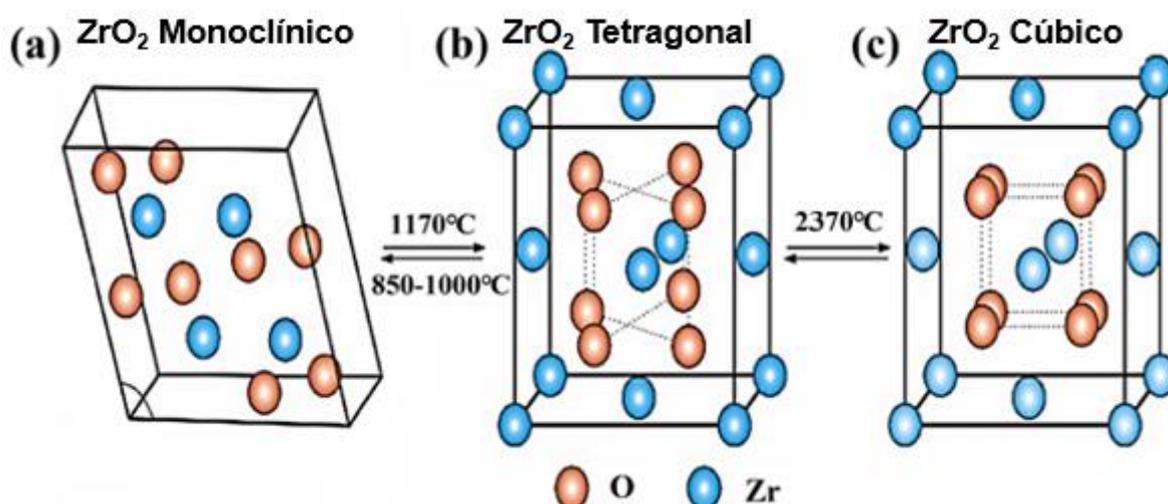
O dióxido de zircônio é um semicondutor do tipo n que tem sido bastante estudado e aplicado em reações de fotocatalise, devido a propriedades interessantes e importantes para este tipo de aplicação, como a estabilidade térmica, química e fotoquímica, habilidade de absorção ótica e grande capacidade de armazenamento de oxigênio (RANI, 2022).

Devido as suas características o dióxido de zircônio tem sido aplicado como fotocatalisador em diversas áreas. Bandara e colaboradores aplicaram nanopartículas de ZrO_2 na degradação de plásticos, em específico polietileno e polipropileno, comparando os resultados com os obtidos com nanopartículas de TiO_2 , que é o semicondutor mais usado em fotocatalise. As reações foram realizadas usando luz solar e luz solar simulada e os resultados obtidos mostraram uma maior eficiência do ZrO_2 na degradação dos plásticos em relação ao TiO_2 . Essa maior eficiência se dá pela maior capacidade de estabilização de vacâncias de oxigênio na superfície do ZrO_2 (BANDARA, 2017).

Apesar do seu grande potencial como fotocatalisador, o ZrO_2 possui alguns problemas, como *bandgap* largo (3,1 – 6,0 eV), e esse *bandgap* varia de acordo com a fase do ZrO_2 : monoclinica, tetragonal ou cúbica (Fig. 3). Esse *bandgap* largo leva a

ter uma baixa sensibilidade à luz visível levando-o a ser usado apenas na luz UV. Além disso, o ZrO_2 puro tem uma baixa formação de pares “elétron - lacuna” e uma alta taxa de recombinação. Dessa forma estratégias como a modificação da morfologia, dopagem com outros elementos e formação de heterojunções são necessários para um melhor aproveitamento do seu potencial como fotocatalisador (ALDEEN, 2022; BANDARA 2017).

Figura 3: Fases do óxido de zircônio de acordo com a temperatura de síntese.



FONTE: Adaptado de RANI e colaboradores, 2022.

1.3.4. BaO

O óxido de Bário (BaO) tem sido amplamente usado nos mais diversos tipos de aplicações, desde o uso em tintas para paredes até nas áreas da medicina e farmácia. Um de seus usos têm sido na catálise e fotocatálise e ele tem sido aplicado, principalmente, associado a outros metais ou óxidos metálicos, pois é reportado a melhora das características de diversos fotocatalisadores quando dopados com BaO (SELIM, 2023). Naz e colaboradores aplicaram tanto o BaO puro como o BaO com neodímio (Nd) na fotodegradação do corante verde malaquita, obtendo-se os melhores resultados para a junção $Nd-BaO$, pois a degradação foi de 86% e 96%, respectivamente, para BaO puro e $Nd-BaO$ (NAZ, 2022).

Outros pesquisadores empregaram BaO com o intuito de melhorar a fotodegradação de corantes. Bhaviya Raj e colaboradores aplicaram BaO ao óxido de Zinco (ZnO) aumentando significativamente a eficiência fotocatalítica do catalisador,

chegando a uma degradação de cerca de 97% do azul de metileno, tanto sendo irradiado com luz UV como com luz visível (RAJ, 2022).

Dentre as características atribuídas ao fotocatalisador com o uso de BaO estão o aumento da basicidade da superfície ativa levando a uma melhor oxidação dos compostos orgânicos, com uma maior transferência de elétrons, diminuindo a recombinação dos pares “elétron - lacuna” fotogerados (RAJ, 2022; SELIM, 2023; HUSSAIN, 2019).

1.3.5. SiO₂

Uma das dificuldades encontradas no uso de óxidos metálicos como fotocatalisadores está na área superficial dos materiais que muitas vezes são baixas. Uma estratégia para contornar o problema é usar o material em forma de pó finamente dividido, para aumentar a área de contato, o que torna a separação do catalisador ao final difícil e muitas vezes inviável.

O uso de um suporte com maior área superficial no qual esteja depositado a fase ativa faz com que esses problemas sejam minimizados. A sílica tem sido então um dos principais materiais para este fim por possuir uma área superficial elevada, ser quimicamente inerte, termicamente estável e transparente à radiação UV. Além disso, o uso de um material com maior área superficial faz com que haja uma maior contribuição da etapa de adsorção, levando a uma pré-concentração do substrato no fotocatalisador, deixando-o mais acessível a fase ativa.

1.4. Contaminação por corantes

Devido à grande expansão dos setores industriais, muitos produtos químicos são gerados e muitos destes acabam sendo descartados no ambiente por falta de tratamento adequado dos efluentes industriais. Desta forma, diversos contaminantes atingem os corpos d'água, desde medicamentos, pesticidas, compostos aromáticos até corantes orgânicos (MIODYNSKA, 2017).

Dentre esses contaminantes, a remoção de corantes tem sido uma problemática muito abordada, visto que é estimado que 15% dos corantes utilizados na indústria têxtil em todo mundo acaba contaminando os corpos d'água. Além disso, de acordo com a organização mundial de saúde (OMS), estima-se que cerca de 1/4 da população mundial vivia com escassez de água potável em 2022.

1.4.1. Degradação de corantes por fotocatalise

A aplicação de corantes nos mais diversos setores da indústria, como têxtil, cosméticos e alimentício, tem crescido com o passar do tempo. Da mesma forma que o uso desses corantes faz-se necessário em muitas áreas, é preciso também, desenvolver estratégias de remoção desses corantes do meio ambiente, como nos corpos d'água, devido à poluição e descarte indevido (ZHANG, 2022). Dentre as estratégias adotadas, para a remoção desses compostos de meios aquosos, podem ser mencionados os métodos físicos (adsorção, coagulação e filtração), químicos (oxidação, fotocatalise e eletrólise) e biológicos (microorganismos e enzimas) (SHUKLA, 2021; TANG, 2018).

A retirada de corantes de águas residuais tem sido um desafio o qual vem sendo estudado há bastante tempo. Dessa forma, vários métodos de remoção desses corantes vêm sendo utilizados, como, por exemplo tratamento biológico, coagulação, oxidação e redução química, método fotocatalítico, adsorção, troca iônica, floculação, dentre outros. Alguns dos métodos mais comuns como adsorção e coagulação são populares pelo baixo custo, entretanto não causam uma degradação completa dos poluentes, mas transferem esses contaminantes de uma matriz líquida para uma matriz sólida, necessitando de um tratamento posterior. Já métodos que envolvem sistemas de filtração tem um valor de operação considerável. (RASHEED, 2019; MEHRABI, 2018; NAZ, 2022)

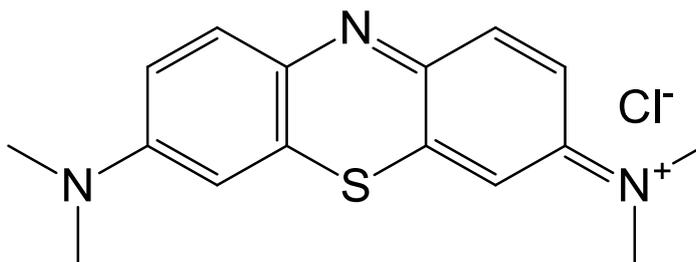
A fotocatalise, como um processo oxidativo avançado, tem ganhado destaque como estratégia para remediação ambiental no que se refere à remoção dessas espécies de meios aquáticos, pois ela tem mostrado excelente degradação dos poluentes orgânicos recalcitrantes presentes nas águas residuais, em comparação com os métodos convencionais de tratamento. A mesma tem possibilitado uma completa mineralização do corante, fazendo com que o corante seja degradado e não haja a formação de compostos residuais, os quais podem apresentar toxicidade (KATHAEE, 2010; MURUGANANDHAM, 2014; SHUKLA, 2021).

1.4.2. Corante azul de metileno.

O azul de metileno (AM), um corante catiônico (Fig. 4), é um dos corantes mais comuns utilizados na indústria têxtil e está presente também nos efluentes oriundos

dessa indústria (KHARTI, 2022; GULEÇ, 2022). O AM pode causar vários problemas de saúde, como queimação nos olhos, doenças de pele, vômitos, diarreia e infecções digestivas, representando um problema tanto para humanos como para animais aquáticos. Dessa forma, a remoção desse corante de meios aquáticos é de grande necessidade (LIU, 2021).

Figura 4: Fórmula estrutural do corante azul de metileno.



FONTE: Autor, 2022.

Além dos problemas já citados, a presença de AM em corpos d'água ainda tem como prejuízo o fato de tornar a água imprópria para consumo e reduzir a penetração da luz solar, dificultando o processo de fotossíntese (BEDIN, 2018). Devido a todos esses impactos prejudiciais causados pela presença desse corante, o presente trabalho visa a remoção fotocatalítica do corante AM em meio aquoso, utilizando um processo heterogêneo com os óxidos mistos $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$, buscando uma alternativa eficiente na degradação e redução de cor causada por este corante.

2. OBJETIVOS

- Avaliar a aplicabilidade dos óxidos mistos SZMPE, SZCMQ, SZBMPE E SZBCMQ em fotocatalise, considerando suas energias de *bandgap*.
- Aplicar os semicondutores em fotocatalise na degradação do corante AM.

3. METODOLOGIA

3.1. Espectroscopia de refletância difusa no UV-VIS

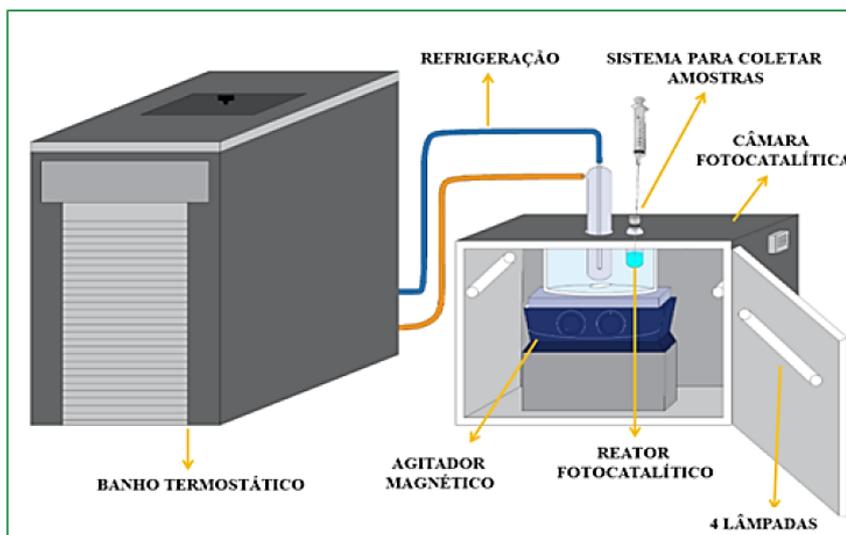
As transições eletrônicas dos materiais foram avaliadas em um espectrofotômetro de UV-visível. Os espectros foram registrados com uma resolução espectral de 8 cm^{-1} , usando o modo de refletância difusa e absorção. A faixa analisada foi de 200-800 nm, com espaçamento de 0,2 nm. As medidas permitiram avaliar as transições eletrônicas que ocorrem nos sistemas e o cálculo da energia do *bandgap*, a partir da curva de refletância difusa de acordo com o método proposto por Wood & Tauc, (1972). Foi empregada a equação 12, em que α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck ($4,135 \times 10^{-15} \text{ eVs}$), e ν é a frequência correspondente à velocidade da luz dividida pelo comprimento de onda (LOZAC'H, 2018).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Equação 12}$$

3.2. Avaliação da atividade fotocatalítica na degradação do azul de metileno

Para avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais, foi estudada a fotodegradação do AM. A atividade fotocatalítica foi inicialmente avaliada para os óxidos SZ-CMQ e SZB-CMQ. Os testes foram realizados sob as seguintes condições: concentração inicial de azul de metileno $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, concentração de fotocatalisador $0,3 \text{ g L}^{-1}$, volume de solução 15 mL (ASSIS, 2021). As reações foram realizadas em uma câmara fotocatalítica de madeira com dimensões de 60 cm (altura) x 60 cm (largura), com um banho termostático acoplado (Fig. 5) para garantir a estabilidade da temperatura em $30 \text{ }^\circ\text{C}$. O sistema reacional foi mantido sob agitação constante de 10 rpm, para obter uma suspensão homogênea. As reações foram feitas em três sistemas diferentes: no sistema I a câmara fotocatalítica contava com 4 lâmpadas Phillips 15 W, emitindo radiação UV com comprimento de onda de 365 nm, já no sistema II a câmara fotocatalítica estava equipada com lâmpadas emitindo radiação UV com comprimento de onda de 273 nm.

Figura 5: Câmara fotocatalítica com sistema de refrigeração acoplado utilizada nas reações de fotodegradação.



FONTE: Adaptado de ASSIS, 2021.

Para o sistema III as reações foram realizadas utilizando um sistema fotocatalítico conforme o usado por SILVA e colaboradores (SILVA, 2024), usando um sistema de borossilicato de parede dupla de 20 mL equipado com agitação magnética e banho termostático. A fonte de luz foi uma lâmpada de vapor de sódio Philips (modelo metálico, tubular, fluxo luminoso de 28.000 lm) com potência de 1000 W e tensão de 220 V; foi posicionada em um refletor de alumínio modelo RVMTS1000AE e o reator fotocatalítico foi posicionado a 22cm da fonte luminosa.

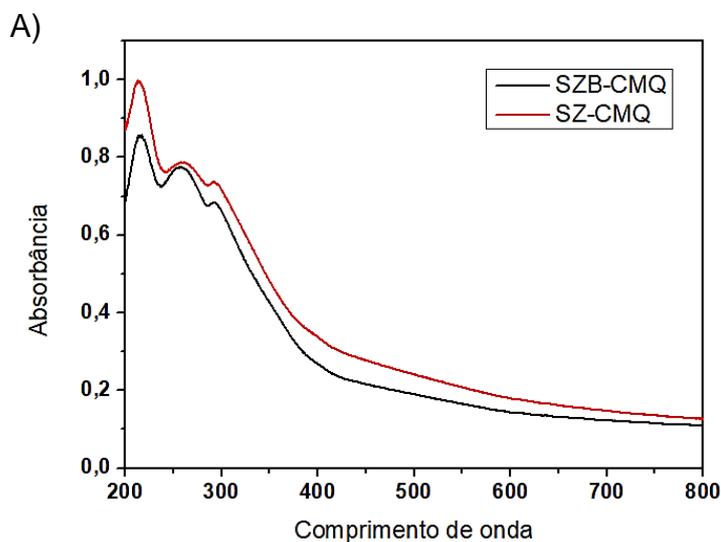
As reações de fotodegradação foram realizadas sob agitação constante, em que o sistema foi mantido sem irradiação por 60 min para garantir que o sistema alcance o equilíbrio de adsorção/dessorção na superfície do fotocatalisador. Posteriormente, foi feita a irradiação do sistema para ocorrer a ativação do catalisador e, assim, a fotodegradação do corante. Após o início do fornecimento da radiação UV, foram coletadas alíquotas em um intervalo de 10 min durante 70 min de reação. As alíquotas coletadas foram centrifugadas durante 3 min a 9000 rpm em uma centrífuga (Hettich) UNIVERSAL 320 e então, submetidas às análises espectrofotométricas. Os espectros de absorção molecular na região UV-Vis foram registrados na faixa de 200 a 800 nm, em um espectrofotômetro (Shimadzu), UV-2600 utilizando cubeta de quartzo. O azul de metileno possui uma banda principal com máximo em 664 nm, e essa foi utilizada para monitorar e quantificar a fotodegradação do corante.

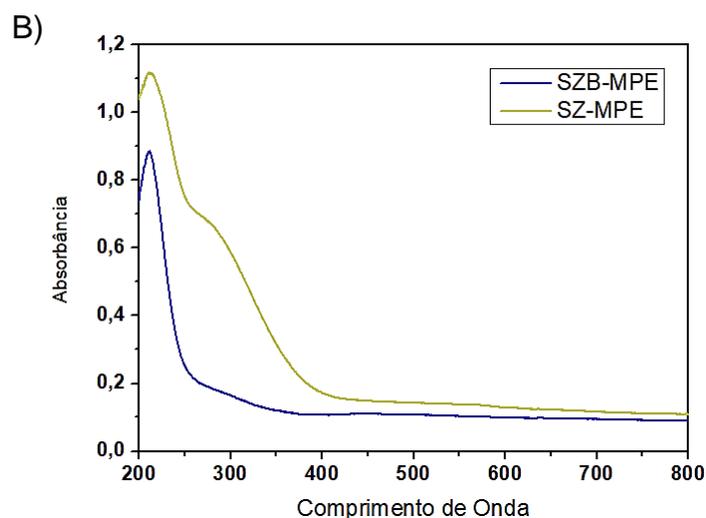
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta visível (DRS)

Para avaliar as propriedades ópticas e eletrônicas dos óxidos mistos foram analisados os espectros desses materiais (Fig. 6) e calculadas as energias de *bandgap* usando o gráfico de Tauc, obtido por meio dos espectros de absorção (Fig. 7) (TAUC, 1972; KAMARULZAMAN, 2019). Os materiais sintetizados pelo método de complexação metal-quitosana apresentaram múltiplas absorções abaixo de 400 nm, diferente dos materiais sintetizados pelo método de Pechini, os quais só mostraram uma banda de absorção próximo a 200 nm. Essa diferença entre os espectros de absorção ao mudar o método de síntese pode estar relacionada à formação de uma mistura de diferentes óxidos pelo método de complexação metal-quitosana, o que levaria ao aparecimento de mais de uma banda de absorção para os óxidos SZ-CMQ e SZB-CMQ em relação aos demais materiais (CAO, 2022).

Figura 6: Espectros de absorção UV-VIS dos óxidos mistos (A) SZ-CMQ e SZB-CMQ e (B) SZ-MPE e SZB-MPE.



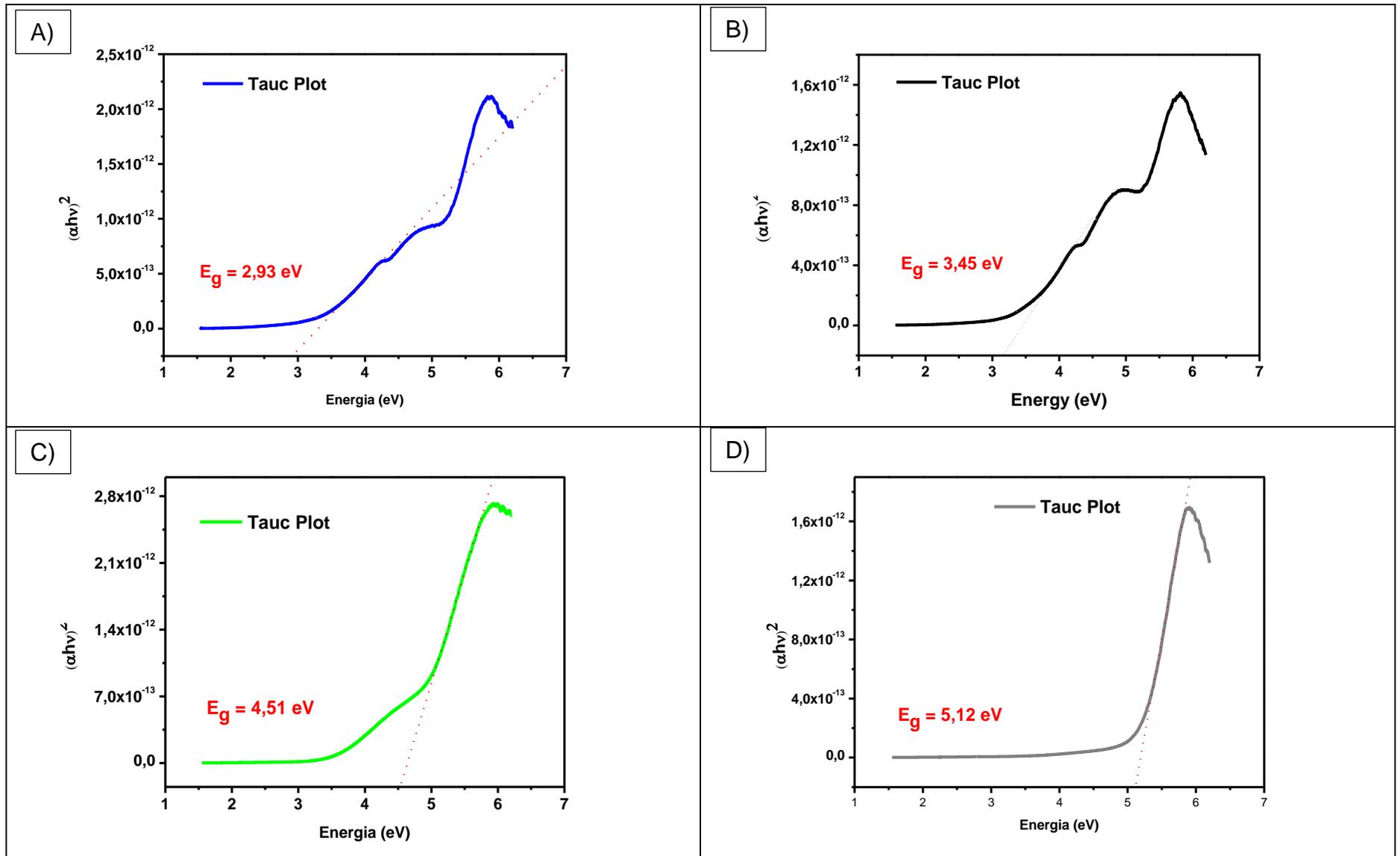


FONTE: Autor, 2022.

Conforme os resultados apresentados na Fig. 7A, os materiais SZ-CMQ e SZB-CMQ apresentaram valores de energia de *bandgap* de 2,93 eV e 3,45 eV respectivamente, o que os caracterizam como materiais semi-condutores. O óxido SZ-MPE apresentou um maior *bandgap*, com 4,51 eV de energia, e o óxido SZB-MPE apresentou valor de energia de *bandgap* acima de 5 eV, o que o caracteriza como um material isolante (Fig. 7B).

Com base nos resultados obtidos por meio da análise de DRS e pelas características eletrônicas dos materiais, os testes de atividade fotocatalítica para a degradação do AM foram realizados, inicialmente, com os óxidos SZ-CMQ e SZB-CMQ que apresentaram menor energia de *bandgap*. As demais caracterizações dos óxidos mistos estão descritas no Capítulo 1.

Figura 7: Valores de energia de bandgap calculadas a partir do gráfico de Tauc para os óxidos A) SZ-CMQ, B) SZB-CMQ, C) SZ-MPE e D) SZB-MPE.



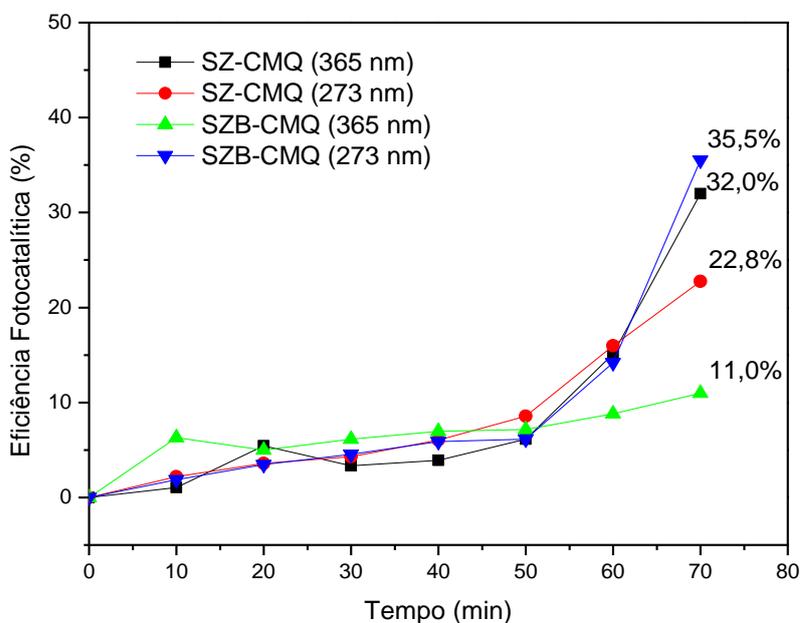
FONTE: Autor, 2022.

4.2. Reação de fotodegradação do azul de metileno

As reações de degradação do AM foram usadas para avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais, e essa atividade foi observada com base na diminuição da banda de absorção com máximo em 664 nm. Por meio dos espectros e resultados (Fig. 8 e 9) pode-se observar que os materiais mostraram diferentes atividades na degradação do corante, quando submetidos a diferentes energias de irradiação.

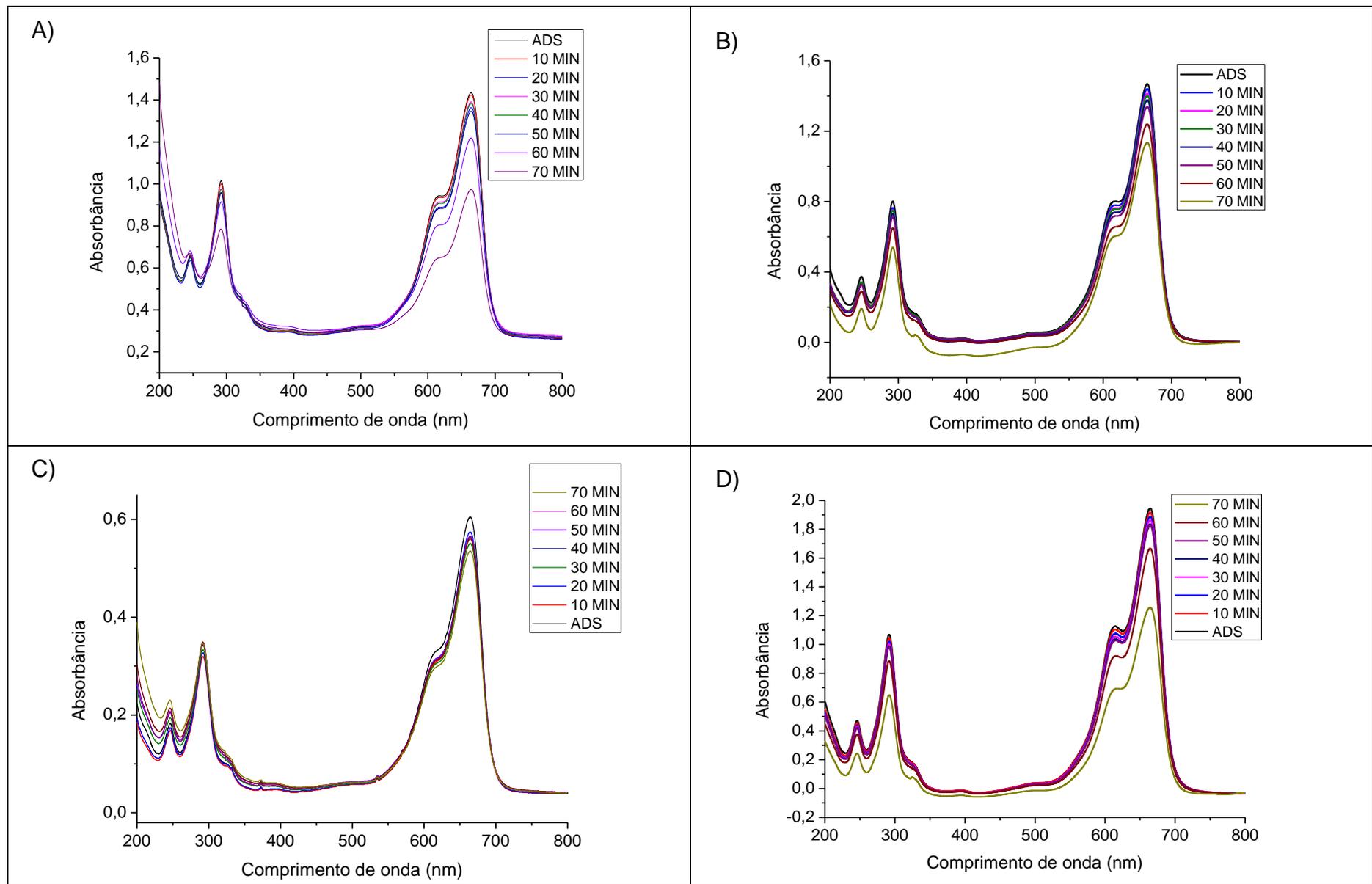
O material SZ-CMQ apresentou uma maior atividade (Fig. 9-A) quando submetido à irradiação com a lâmpada emitindo em 365 nm, apresentando uma degradação total de 32,0% do AM (Fig. 8). Entretanto, quando foi irradiado com lâmpadas emitindo em 273 nm (Fig. 9-B) apresentou uma menor atividade com uma fotodegradação de aproximadamente 23,0 %. Esse comportamento foi o oposto para o óxido SZB-CMQ, que apresentou uma maior atividade quando submetido à irradiação de 273 nm (Fig. 9-D) com uma fotodegradação do AM de aproximadamente 35,5 %. Porém, quando irradiado por uma lâmpada de menor energia mostrou baixa atividade fotocatalítica (Fig. 9-C) com baixa degradação do AM.

Figura 8: Eficiência fotocatalítica dos fotocatalisadores.



FONTE: Autor, 2022.

Figura 9: Fotodegradação do azul de metileno em A) SZ-CMQ (365 nm), B) SZ-CMQ (273 nm), C) SZB-CMQ (365 nm) e D) SZB-CMQ (273 nm).



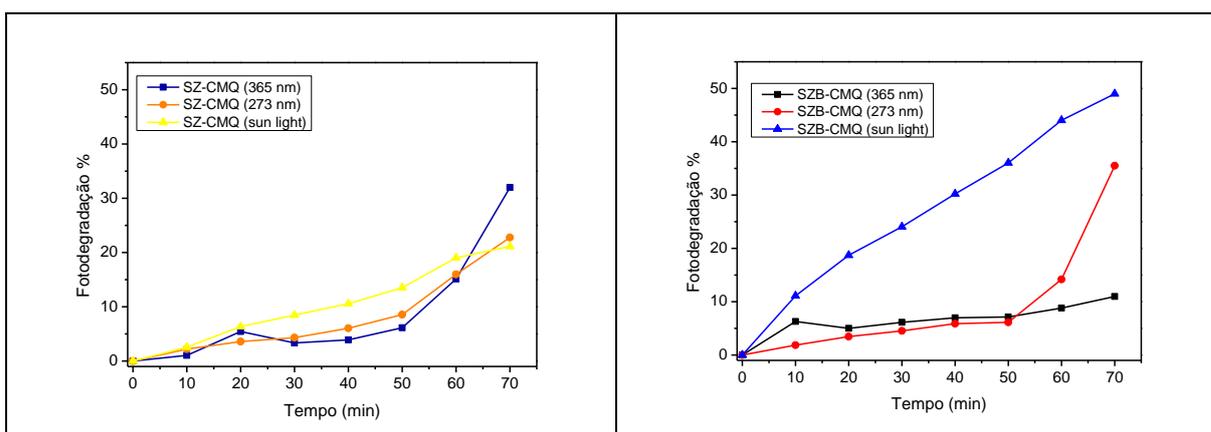
FONTE: Autor, 2022.

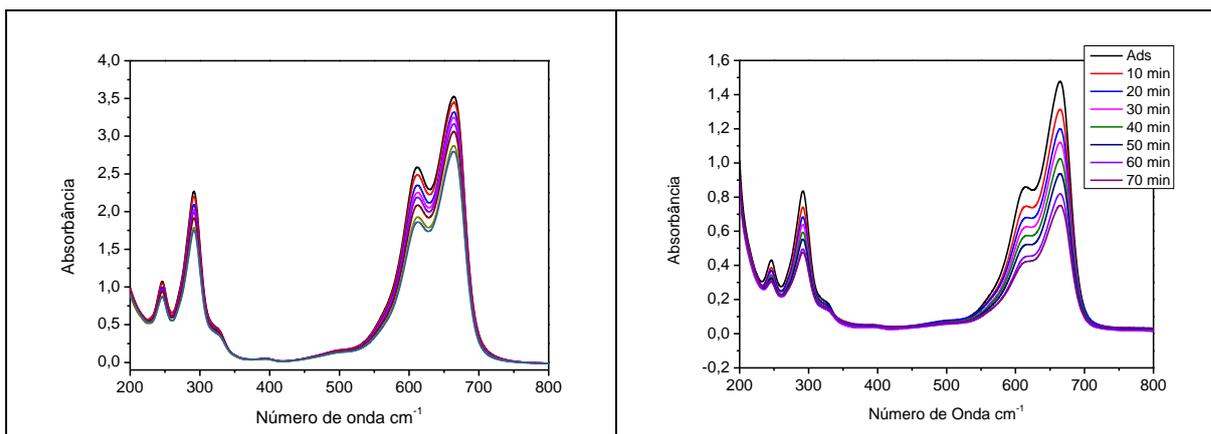
Nos resultados obtidos nos testes fotocatalíticos iniciais pode-se observar que o uso do bário no óxido misto faz com que seja necessária uma maior energia para que ocorra a ativação do fotocatalisador e, conseqüentemente, ocorra a fotodegradação do AM, o que corrobora com os valores de energia de *bandgap* calculados pelo método de Tauc, em que o óxido SZB-CMQ apresentou um valor de *gap* maior que o observado para o óxido SZ-CMQ.

Os óxidos SZB-CMQ e SZ-CMQ foram posteriormente avaliados quanto à fotodegradação do AM quando irradiadas com luz solar simulada usando lâmpada de vapor de sódio, visando observar a viabilidade para sua aplicação com luz solar natural. As reações foram conduzidas da mesma maneira dos experimentos anteriores, usando as mesmas concentrações de solução do corante e de fotocatalisador, assim como o mesmo tempo de reação.

Os óxidos apresentaram fotodegradação bem distintas quando irradiadas com a luz solar simulada, pois o óxido SZ-CMQ apresentou valores de fotodegradação próximos em todas os sistemas saindo de 21 % em 365 nm, para 22 % em 273 nm e 30 % com luz do sol simulada. Entretanto, o óxido SZB-CMQ apresentou uma fotodegradação de 49,0 % (Fig. 10) quando irradiado com luz do sol simulada, consideravelmente maior que as observadas quando irradiado a 273 e 365 nm.

Figura 10: Comparação da atividade fotocatalítica entre os óxidos SZ-CMQ e SZB-CMQ quando irradiados com diferentes comprimentos de onda.





FONTE: Autor, 2024.

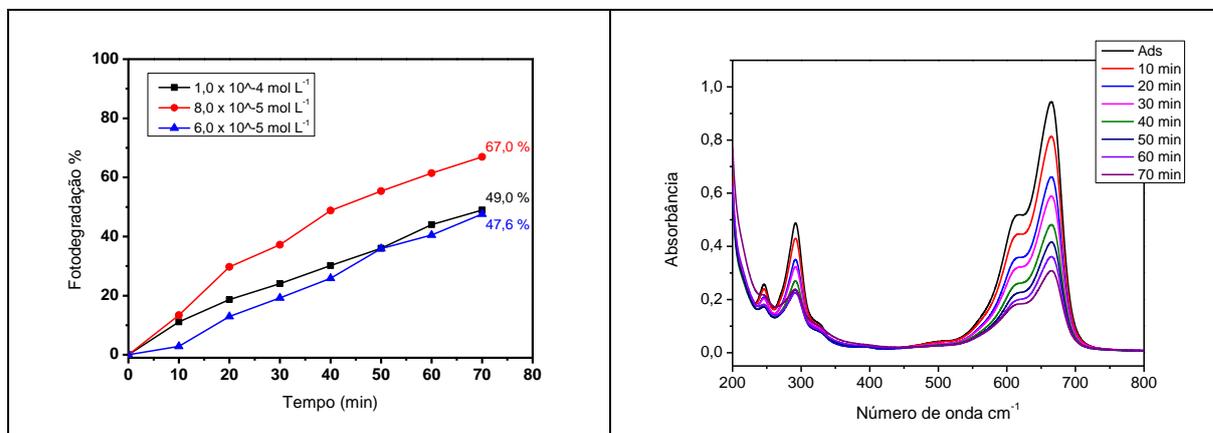
Era esperado que o óxido SZ-CMQ tivesse uma maior fotodegradação, visto que possui uma energia de *bandgap* menor que o SZB-CMQ e, portanto, necessita de menos energia para que haja a ativação do fotocatalisador. Entretanto a luz do sol simulada emite em um único comprimento de onda, mas abrange uma faixa com vários comprimentos de onda, desde a luz visível até a luz UV. Como visto pelo gráfico de Tauc, o fotocatalisador SZB-CMQ absorve em mais de um comprimento de onda, tendo mais de um valor de energia de *bandgap*, tendo contribuição de mais de um comprimento de onda na ativação do fotocatalisador e geração do par “elétron – lacuna”. Desta forma o uso de uma lâmpada simulando a luz solar, que abrange uma emissão em diferentes comprimentos de onda ao mesmo tempo, faz com que haja um acréscimo significativo na fotodegradação do AM com o fotocatalisador SZB-CMQ.

Sendo o material SZB-CMQ o que apresentou os melhores resultados de fotodegradação do AM, quando irradiado com luz do sol simulada, este foi utilizado para otimizar os parâmetros da reação, no que diz respeito à concentração de corante e de catalisador.

Inicialmente foi variada a concentração da solução de AM ($6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Dentre as concentrações avaliadas houve um acréscimo na fotodegradação em uma concentração um pouco menor do que a trabalhada anteriormente ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), saindo de 49,0% para 67,0% em $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 11). Concentrações muito altas de corante podem saturar os sítios de adsorção do fotocatalisador, fazendo com que menos luz seja absorvida pelo material, impedindo a excitação dos elétrons e, conseqüentemente, diminuindo a

degradação do corante. Desta forma, a diminuição da concentração da solução resultou em uma maior fotodegradação.

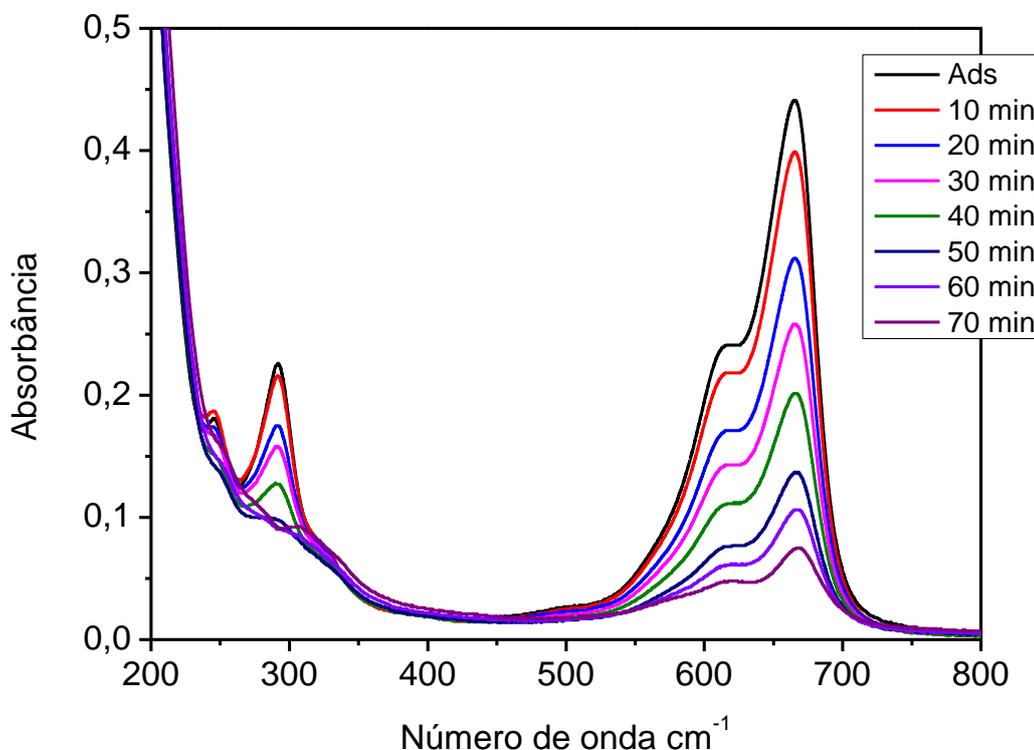
Figura 11: Avaliação da fotodegradação de diferentes concentrações de solução de azul de metileno pelo óxido SZB-CMQ com luz solar simulada.



FONTE: Autor, 2024.

Em seguida foi variada a concentração de fotocatalisador mantendo-se a solução de AM na concentração de $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A adição de mais óxido em relação ao que vinha sendo utilizado levou a uma maior fotodegradação do corante, pois com o aumento de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ para $0,4 \text{ g L}^{-1}$ houve um acréscimo na redução da banda de absorção em 664 nm , relacionada à degradação do corante, tendo então uma fotodegradação total de 82% (Fig. 12).

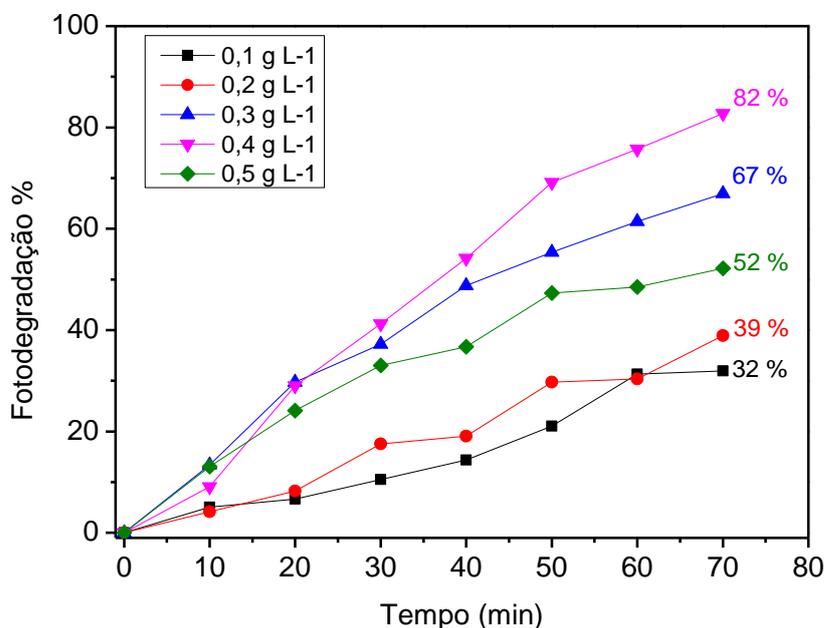
Figura 12: Fotodegradação do azul de metileno no sistema com luz solar simulada e fotocatalisador SZB-CMQ.



FONTE: Autor, 2024.

O aumento da quantidade de fotocatalisador tende a aumentar a fotodegradação, mas este acréscimo de material deve ser feito com cautela, visto que uma quantidade muito grande de material particulado na solução de AM pode prejudicar a fotodegradação, tornando a solução turva e impedindo que todo o material seja irradiado e seja ativado, fazendo com que haja uma diminuição na fotodegradação. Ao aumentar a concentração do óxido SZB-CMQ de 0,3 para 0,4 g L⁻¹ conduziu a um incremento da fotodegradação, entretanto ao passar para 0,5 g L⁻¹ essa degradação diminuiu, caindo de 82 % para 52 % (Fig. 13), devido ao excesso de material particulado mostrando que para esse sistema 0,4 g L⁻¹ de catalisador é o ideal.

Figura 13: Avaliação da fotodegradação de diferentes concentrações de solução de azul de metileno pelo óxido SZB-CMQ com luz solar simulada.



FONTE: Autor, 2024.

Ambos os materiais testados se mostraram semicondutores ativos para a fotodegradação de corantes, mas o semicondutor SZB-CMQ se mostrou mais promissor, levando à eliminação de cerca de 80% do corante, quando irradiado com luz solar simulada, tendo um grande potencial para uso na remediação ambiental de águas contaminadas com resíduos de indústrias que façam uso de corantes.

Para melhor estabelecer este potencial uso do SZB-CMQ na remediação ambiental sem a necessidade de um sistema com luzes UV, faz-se necessário um próximo passo que é aplicar este semicondutor na degradação de corantes utilizando luz solar real e avaliar a sua atividade.

5. CONCLUSÃO

As análises de DRS mostraram que os óxidos mistos sintetizados pelo método de complexação metal-quitosana tiveram menores valores de energia *de bandgap*, sendo, portanto, escolhidos para aplicação em fotocatalise.

Esses óxidos foram utilizados na fotodegradação do corante azul de metileno, em que foi possível observar que o óxido SZ-CMQ mostrou uma maior atividade quando exposto a irradiação a 365 nm enquanto o óxido misto SZB-CMQ mostrou melhores resultados quando irradiado com luz solar simulada, tendo uma fotodegradação inicial de 49%, que aumentou para 82% após otimização das concentrações, de corante e catalisador, usadas na reação.

Portanto, tem-se no semicondutor SZ-CMQ um material com grande potencial para aplicação na remediação ambiental visando a fotodegradação de corantes catiônicos em corpos d'água contaminados e com baixo custo, tendo em vista o potencial uso de luz solar natural como fonte de irradiação para ativação do fotocatalisador.

6. PERSPECTIVAS

- ❑ Aplicar os óxidos em reações de fotocatalise para degradação de outros corantes.
- ❑ Avaliar a fotodegradação do azul de metileno pelos semicondutores SZ-MPE e SZB-MPE quando irradiados com luz solar.

7. REFERÊNCIAS

- AHMAD, I. et al. Synthesis of yttrium and cerium doped ZnO nanoparticles as highly inexpensive and stable photocatalysts for hydrogen evolution. *Journal of Rare Earths*, v. 39, n. 4, p. 440–445, abr. 2021.
- ALDEEN, E. M. S. et al. Altered zirconium dioxide based photocatalyst for enhancement of organic pollutants degradation: A review. *Chemosphere*, v. 304, p. 135349, out. 2022.
- ASSIS, G. C. et al. Photocatalytic properties of SnO₂/MoO₃ mixed oxides and their relation to the electronic properties and surface acidity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 407, p. 113035, fev. 2021.
- BANDARA, W. R. L. N. et al. Is nano ZrO₂ a better photocatalyst than nano TiO₂ for degradation of plastics? *RSC Adv.*, v. 7, n. 73, p. 46155–46163, 2017.
- BEDIN, K. C. et al. CO₂-spherical activated carbon as a new adsorbent for Methylene Blue removal: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, v. 269, p. 132–139, nov. 2018.
- BEL HADJLTAIEF, H. et al. Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay. *Applied Clay Science*, v. 152, p. 148–157, fev. 2018.
- BHAT, A. P. et al. Doped-TiO₂ and doped-mixed metal oxide-based nanocomposite for photocatalysis. In: **Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 155–180.
- CAO, R.-Z. et al. Yttrium -barium oxide as a robust photocatalyst for photocatalytic degradation of organic dyes under visible light. **Ceramics International**, jun. 2022.
- CASTILLA-CABALLERO, D. et al. Solid-state photocatalysis for plastics abatement: A review. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 149, p. 106890, out. 2022.

DE CORDOBA, M. C. F. et al. Sunlight photoactivity of rice husks-derived biogenic silica. *Catalysis Today*, v. 328, p. 125–135, maio 2019.

DOS SANTOS, T. V. et al. Tin, niobium and tin-niobium oxides obtained by the Pechini method using glycerol as a polyol: Synthesis, characterization and use as a catalyst in fructose conversion. **Catalysis Today**, v. 379, p. 62–69, nov. 2021.

DURAI, L.; GOPALAKRISHNAN, A.; BADHULIKA, S. One-pot hydrothermal synthesis of NiCoZn a ternary mixed metal oxide nanorod based electrochemical sensor for trace level recognition of dopamine in biofluids. **Materials Letters**, v. 298, p. 130044, set. 2021.

GAO, M. et al. Structural design of TiO₂-based photocatalyst for H₂ production and degradation applications. *Catalysis Science & Technology*, v. 5, n. 10, p. 4703–4726, 2015.

GAYA, U. I. *Principles of Heterogeneous Photocatalysis*. Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids 2014, 1-34. Chapter 1

GÜLEÇ, F. et al. A comprehensive comparative study on methylene blue removal from aqueous solution using biochars produced from rapeseed, whitewood, and seaweed via different thermal conversion technologies. **Fuel**, v. 330, p. 125428, dez. 2022.

GUO, Y. et al. Enhanced hydrogen production from water splitting by Sn-doped ZnO/BiOCl photocatalysts and Eosin Y sensitization. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 1, p. 228–241, jan. 2022.

GUPTA, A.; Yan, D. *Magnetic and Electrostatic Separation*. Mineral Processing Design and Operations 2016, 629-687. Chapter 17

HE, X. et al. Photocatalytic degradation of microcystin-LR by modified TiO₂ photocatalysis: A review. **Science of The Total Environment**, v. 743, p. 140694, nov. 2020.

HERMAWAN, D. et al. Development of high performance liquid chromatography method for miconazole analysis in powder sample. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 172, p. 012011, fev. 2017.

HUSSAIN, E. et al. Remarkable effect of BaO on photocatalytic H₂ evolution from water splitting via TiO₂ (P25) supported palladium nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, p. 102729, fev. 2019.

KANG, J.; GWON, Y. R.; CHO, S. K. Photoelectrochemical water oxidation on PbCrO₄ thin film photoanode fabricated via Pechini method: Various solution-processes for PbCrO₄ film synthesis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 878, p. 114601, dez. 2020.

KARTHI, S. et al. Removal of methylene blue dye using shrimp shell chitin from industrial effluents. **Materials Today: Proceedings**, v. 66, p. 1945–1950, 2022.

KARUPPUSAMY, I. et al. Ultrasound-assisted synthesis of mixed calcium magnesium oxide (CaMgO₂) nanoflakes for photocatalytic degradation of methylene blue. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 584, p. 770–778, fev. 2021.

KAUR, A. et al. Nanocomposites of Ferrites with TiO₂, SiO₂ and Carbon Quantum Dots as Photocatalysts for Degradation of Organic Pollutants and Microbes. *Magnetochemistry*, v. 9, n. 5, p. 127, 9 maio 2023.

KELM, M. A. et al. High-Performance Liquid Chromatography Separation and Purification of Cacao (*Theobroma cacao* L .) Procyanidins According to Degree of Polymerization Using a Diol Stationary Phase. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 5, p. 1571–1576, 1 mar. 2006.

KHATAEE, A. R.; KASIRI, M. B. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 328, n. 1–2, p. 8–26, ago. 2010.

LACOMBE, S.; KELLER, N. Photocatalysis: fundamentals and applications in JEP 2011. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 9, p. 3651–3654, nov. 2012.

LIU, L. et al. The ZrO₂ Formation in ZrB₂/SiC Composite Irradiated by Laser. **Materials**, v. 8, n. 12, p. 8745–8750, 14 dez. 2015.

LIU, X.-J.; LI, M.-F.; SINGH, S. K. Manganese-modified lignin biochar as adsorbent for removal of methylene blue. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 12, p. 1434–1445, maio 2021.

MANDADE, P. Introduction, basic principles, mechanism, and challenges of photocatalysis. In: **Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 137–154.

MEHRABI, M.; JAVANBAKHT, V. Photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes by a novel nanophotocatalyst of $\text{TiO}_2/\text{ZnTiO}_3/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ by ultraviolet light irradiation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 12, p. 9908–9919, jun. 2018.

MIODYŃSKA, M. et al. Preparation and photocatalytic properties of BaZrO_3 and SrZrO_3 modified with $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ quantum dots. *Solid State Sciences*, v. 74, p. 13–23, dez. 2017.

MISONO, M. Chemistry and Catalysis of Mixed Oxides. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. [s.l.] Elsevier, 2013. v. 176p. 25–65.

MOHAMED, W. S.; ABU-DIEF, A. M. Synthesis, characterization and photocatalysis enhancement of $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ mixed oxide nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 116, p. 375–385, maio 2018.

MOUSA, H. M. et al. Synthesis of $\text{TiO}_2@\text{ZnO}$ heterojunction for dye photodegradation and wastewater treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 886, p. 161169, dez. 2021.

MURUGANANDHAM, M. et al. Recent Developments in Homogeneous Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2014, p. 1–21, 2014.

NAVA, M. R. et al. $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mixed oxides: Synthesis, characterization and evaluation in the photocatalytic degradation of nitroaromatic compounds from wastewater of the explosives industry. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 428, p. 113839, jun. 2022.

NAZ, F.; SAEED, K. Synthesis of barium oxide nanoparticles and its novel application as a catalyst for the photodegradation of malachite green dye. *Applied Water Science*, v. 12, n. 6, p. 121, jun. 2022.

NEMIWAL, M.; ZHANG, T. C.; KUMAR, D. Recent progress in g-C₃N₄, TiO₂ and ZnO based photocatalysts for dye degradation: Strategies to improve photocatalytic activity. *Science of The Total Environment*, v. 767, p. 144896, maio 2021.

NUERNBERG, G. D. B. et al. A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl₂O₄) particles using metal–chitosan complexation method. **Chemical Engineering Journal**, v. 193–194, p. 211–214, jun. 2012.

PADOVINI, D. S. S. et al. Synthesis and characterization of ZrO₂@SiO₂ core-shell nanostructure as nanocatalyst: Application for environmental remediation of rhodamine B dye aqueous solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 233, p. 1–8, maio 2019.

QUMAR, U. et al. Photocatalysis vs adsorption by metal oxide nanoparticles. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 131, p. 122–166, dez. 2022.

RAJ, R. B. et al. ZnO/BaO nanocomposites: a promising photocatalyst in degrading anionic and cationic dyes under UV and visible light and an efficient antibacterial agent. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 102, n. 3, p. 628–636, jun. 2022.

RANI, V. et al. ZrO₂-Based Photocatalysts for Wastewater Treatment: From Novel Modification Strategies to Mechanistic Insights. *Catalysts*, v. 12, n. 11, p. 1418, 11 nov. 2022.

RASHEED, T. et al. TiO₂/SiO₂ decorated carbon nanostructured materials as a multifunctional platform for emerging pollutants removal. *Science of The Total Environment*, v. 688, p. 299–311, out. 2019.

RENUKA, L. et al. Hollow microspheres Mg-doped ZrO₂ nanoparticles: Green assisted synthesis and applications in photocatalysis and photoluminescence. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 672, p. 609–622, jul. 2016.

RONDUDA, H. et al. Development of cobalt catalyst supported on MgO–Ln₂O₃ (Ln = La, Nd, Eu) mixed oxide systems for ammonia synthesis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 10, p. 6666–6678, fev. 2022.

RUDISILL, S. G. et al. Generalized Approach to the Microstructure Direction in Metal Oxide Ceramics via Polymerization-Induced Phase Separation. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 3, p. 993–1002, 2 fev. 2015.

SACCO, N. A. et al. One step citric acid-assisted synthesis of Mn-Ce mixed oxides and their application to diesel soot combustion. **Fuel**, v. 322, p. 124201, ago. 2022.

SALGADO, Bruno César B.; VALENTINI, Antoninho, Synthesis and Photocatalytic Performance of Macroporous Spheres of Silica Coated with Titanium Dioxide, *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 6, p. 2291–2310, 2015.

SELIM, H. et al. Superior Photocatalytic Activity of BaO@Ag₃PO₄ Nanocomposite for Dual Function Degradation of Methylene Blue and Hydrogen Production under Visible Light Irradiation. **Catalysts**, v. 13, n. 2, p. 363, 7 fev. 2023.

SHUKLA, K. et al. Recent advances in heterogeneous micro-photoreactors for wastewater treatment application. **Chemical Engineering Science**, v. 235, p. 116511, maio 2021.

SILVA, I. M. A. et al. Selective formation of glycolic acid by photocatalytic conversion of glycerol under sunlight with SnO₂-based heterojunctions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 456, p. 115830, nov. 2024.

SILVA, M. A. DA et al. Organotin(IV) compounds with high catalytic activities and selectivities in the glycerolysis of triacylglycerides. **Catalysis Science & Technology**, v. 7, n. 23, p. 5750–5757, 27 nov. 2017.

SIWIŃSKA-CIESIELCZYK, K. et al. The performance of multicomponent oxide systems based on TiO₂, ZrO₂ and SiO₂ in the photocatalytic degradation of Rhodamine B: Mechanism and kinetic studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 586, p. 124272, fev. 2020.

SOISUWAN, S. et al. A study of alumina–zirconia mixed oxides prepared by the modified Pechini method as Co catalyst supports in CO hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 303, n. 2, p. 268–272, abr. 2006.

SUMMA, P. et al. Solution combustion synthesis as an alternative synthesis route for novel Ni-Mg-Al mixed-oxide catalyst for CO₂ methanation. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 60, p. 101983, jun. 2022.

TANG, L. et al. Sustainable efficient adsorbent: Alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, p. 160–169, mar. 2018.

TATARCHUK, T. et al. Structure, morphology and adsorption properties of titania shell immobilized onto cobalt ferrite nanoparticle core. *Journal of Molecular Liquids*, v. 297, p. 111757, jan. 2020.

THAMBILIYAGODAGE, C. Activity enhanced TiO₂ nanomaterials for photodegradation of dyes - A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 16, p. 100592, dez. 2021.

WANG, H. et al. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 2, p. 178–214, fev. 2022a.

WANG, Y. et al. A high-performance ethanol gas sensor based on Ce-doped SnO₂ nanomaterials prepared by the Pechini method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 137, p. 106188, jan. 2022b.

WU, J.; ZHENG, W.; CHEN, Y. Definition of photocatalysis: Current understanding and perspectives. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 33, p. 100580, fev. 2022.

WU, Y. et al. Investigation of adsorption-photocatalytic synergistic mechanism of globular TiO₂–ZrO₂–SiO₂ composites by a synergy factor. **Optical Materials**, v. 122, p. 111723, dez. 2021.

YE, D. et al. Effects of synthesis methods on the physicochemical properties and Hg⁰ capture capability of MnO₂-CeO₂ mixed oxides. **Applied Surface Science**, v. 578, p. 151998, mar. 2022.

YESTE, M. P. et al. Solvothermal synthesis and characterization of ytterbium/iron mixed oxide nanoparticles with potential functionalities for applications as multiplatform contrast agent in medical image techniques. **Ceramics International**, p. S027288422202199X, jun. 2022.

ZHANG, Y. et al. TiO₂-coated glass hollow fiber membranes: preparation and application for photocatalytic methylene blue removal. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 42, n. 5, p. 2496–2504, maio 2022.

ZHENG, Z. et al. Heterovalent substitution of Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ on Te⁴⁺ sites and induced modification on luminescence and photocatalysis of Te-V mixed oxide Te₂V₂O₉. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 902, p. 163551, maio 2022.

ZOU, J. et al. The promotion of Ag₃PO₄ photocatalysis on methylene blue removal and electricity generation in microbial fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 541, p. 231697, set. 2022.