



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FIBRAS DE VIDRO A BASE DE Li_2O - ZrO_2 - BaO - SiO_2
RECOBERTAS COM Nb_2O_5 PARA UTILIZAÇÃO EM
MICRO-EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

CRISTIAN BERTO DA SILVEIRA

Florianópolis, Fevereiro de 2005

CRISTIAN BERTO DA SILVEIRA

**FIBRAS DE VIDRO A BASE DE Li_2O - ZrO_2 - BaO - SiO_2
RECOBERTAS COM Nb_2O_5 PARA UTILIZAÇÃO EM MICRO-
EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA**

Tese aprovada pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor.

Orientadora: Prof^a: Dr^a. Silvia Denofre de Campos

Co-orientador: Prof^a: Dr^a. Tereza Cristina R. de Souza

Florianópolis, Fevereiro de 2005

*"Prefiro os erros do entusiasmo à
indiferença da sabedoria"*

Anatole France

Aos que me incomodaram,
que comigo brigaram,
que durante todo este
tempo ao meu lado estiveram
e todo seu amor demonstraram.
Aos meus pais Wanderlei e Leninha
e principalmente a você Aline
dedico este trabalho.

Com Amor Cristian.

AGRADECIMENTOS

- À minha Professora e Orientadora Dr^a. Silvia Denofre de Campos pela dedicação, confiança e principalmente pela amizade.
- Ao Amigo e colaborador Dr. Elvio Antônio de Campos pelas principais idéias, soluções dos problemas quando estes apareceram e pela correção da tese.
- À Professora Dr^a. Tereza Cristina R. de Souza por aceitar a Co-orientação deste trabalho.
- Ao Professor Dr. Eduardo Carasek pela parceria e colaboração.
- Ao Professor Dr. Yoshitaka Gushikem que nos presenteou com a linha de vácuo, a qual foi utilizada no recobrimento das fibras de vidro pelo método de CVD.
- Ao Professor Dr. Bruno Spoganicz pela amizade e companheirismo ao longo destes anos.
- Ao Professor Dr. Valdir Soldi que quando coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química não mediu esforços para atender as nossas solicitações.
- À aluna de mestrado Aline Fernandes de Oliveira pela colaboração nos estudos analíticos, parte importante deste trabalho, por sempre estar ao meu lado, até mais do que deveria. Muito obrigado, Te amo.
- À Marly Soldi, por sempre estar ao meu lado me incentivando e pela amizade.
- A todos os funcionários do Departamento de Química, principalmente a Dona Graça e o Jadir, secretários da Pós-Graduação e a dona Isabel.
- Aos Amigos Ricardo, Passarinho, Sérgio, Vanderlei, Gustavo, Marlon, Fábio, Marcelo, Fábio, Lula, Batata, Mamute, Serginho, Jeferson, Edinho, Amir, Renata... pela amizade e pelo apoio nos dias difíceis.
- À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade.
- Ao CNPq pela concessão da bolsa.
- Ao órgão de fomento mais importante desta pesquisa, o salário da Professora Silvia Denofre de Campos, que custeou mais de 80% deste trabalho.
- À minha família que sempre apoiou com muita sabedoria e amor.

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, Muito Obrigado..

E principalmente a Deus que sempre esteve ao meu lado.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS CAPÍTULO I	iv
ÍNDICE DE FIGURAS CAPÍTULO II	v
ÍNDICE DE FIGURAS CAPÍTULO III	vi
ÍNDICE DE FIGURAS CAPÍTULO IV	vii
ÍNDICE DE TABELAS CAPÍTULO I	viii
ÍNDICE DE TABELAS CAPÍTULO III	viii
SIGLAS E ABREVIATURAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi

Capítulo I - Técnicas Empregadas na Confecção de Fibras de Vidro.

I.1- INTRODUÇÃO GERAL	2
I.2 - OBJETIVOS	14
I.3- PARTE EXPERIMENTAL	
I.3.1- Reagentes	15
I.3.2- Preparação das Fibras de Vidro.....	15
I.3.3- Construção do Fibrador	15
I.3.4- Análise Térmica Diferencial (DTA)	16
I.3.5- Espectroscopia na região do Infravermelho (IR)	16
I.3.6- Resistência Mecânica à Tração	17
I.3.7- Limpeza do Tubo Hipodérmico	17
I.3.8- Microscopia Eletrônica de Varredura	17
I.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	
I.4.1- Composição das Fibras de Vidro	18
I.4.2- Otimização para Uso do Fibrador.....	20
I.4.3- Reaproveitamento do Tubo Hipodérmico	21
I.4.4- Resistência Mecânica à Tração	22
I.5- CONCLUSÃO	23

**Capítulo II - Recobrimento das Fibras de Vidro pela Técnica Baseada na
Decomposição de Metalorgânicos (MOD).**

II.1- INTRODUÇÃO	25
II.2 - OBJETIVOS	27
II.3- PARTE EXPERIMENTAL	
II.3.1- Reagentes	28
II.3.2- Recobrimento de Fibras de Vidro.	28
II.3.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
II.3.4-Preparo das Amostras	29
II.3.5- Condições para Operação do Cromatógrafo a Gás	29
II.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	
II.4.1- Recobrimento de Fibras de Vidro.....	31
II.4.2- Análise Química Qualitativa das Fibras de Vidro	37
II.4.3- Eficiência das Fibras Recobertas por MOD	39
II.5- CONCLUSÃO	42

**Capítulo III - Recobrimento das Fibras de Vidro pela Técnica Baseada na
Deposição de Vapor Químico (CVD).**

III.1- INTRODUÇÃO	44
III.2 - OBJETIVOS	46
III.3- PARTE EXPERIMENTAL	
III.3.1- Reagentes	47
III.3.2- Recobrimento de Fibras de Vidro.....	47
III.3.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
III.3.4- Preparação das Amostras	49
II.3.5- Condições de Operação do Cromatógrafo a Gás	49
III.3.6- Estudos Cromatográficos com a Fibra de Vidro Recobertas.....	49
III.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	
III.4.1- Recobrimento das Fibras de Vidro.....	51

III.4.2- Caracterizações das Fibras Recobertas.....	51
III.4.3- Eficiência das Fibras Recobertas.....	61
III.4.4- Resultados dos Estudos Experimentais da Fibra de Vidro Recoberta com Nb ₂ O ₅	63
III.4.4.1- Estudo do Efeito do Tempo de Extração	63
III.4.4.2- Estudo do Efeito de Múltiplas Extrações	65
III.4.4.3- Estudo do Efeito da Umidade	66
III.4.4.4- Estudo de Repetibilidade	68
III.4.4.5- Curva de Calibração	69
III.4.4.6- Estudo de Interferentes	69
III.5- CONCLUSÃO	72

Capítulo IV – Estudos Preliminares para Novos Recobrimentos.

IV.1- INTRODUÇÃO	74
IV.2 - OBJETIVOS	76
IV.3- PARTE EXPERIMENTAL	
IV.3.1- Reagentes	77
IV.3.2- Recobrimento das Fibras de Vidro por “Coating”.....	77
IV.3.3- Recobrimento das Fibras de Vidro por Cristalização.....	77
IV.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	
IV.4.1- Recobrimento das Fibras de Vidro por “Coating”.....	78
IV.4.2- Recobrimento das Fibras de Vidro por Cristalização.....	79
IV.5- CONCLUSÃO	81
REFERÊNCIAS	82
ANEXO I	86

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1: Obtenção de fibras de vidro pelo processo MCVD.....	5
Figura 2: Obtenção de fibras de vidro pelo processo PVCD.....	6
Figura 3: Obtenção de fibras de vidro pelo processo OVD.....	6
Figura 4: Obtenção de fibras de vidro pelo processo VAD.....	7
Figura 5: Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco	9
Figura 6: Conjunto do dispositivo acoplado ao adaptador tipo seringa, "Holder".....	9
Figura 7: Passos da SPME : (a) adsorção ou extração (com tipo de amostragem direta) e (b) dessorção no injetor aquecido do CG.....	10
Figura 8: Representação gráfica do comportamento de duas fibras, a) com elevado módulo de elasticidade e b) com baixo módulo de elasticidade.	13
Figura 9: Desenho esquemático do fibrador: 1- bomba peristáltica, 2- chapa de aquecimento, 3- plataforma móvel, 4- plataforma fixa, 5- sistema de roldanas; 6- cabo de aço, 7- ponta de aço que entra em contato com a massa de vidro fundido.....	16
Figura 10: Curva de DTA para a fibra de vidro de composição $\text{Li}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$	18
Figura 11: Espectros de Infravermelho (a) para a fibra ótica e (b) para a fibra de vidro de composição $\text{Li}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$	19
Figura 12: Imagem por elétrons retroespalhados, ampliação de 276 vezes, que corresponde a seção transversal de uma fibra de vidro de composição $\text{Li}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ obtida no fibrador.....	20
Figura 13: Representação do tubo hipodérmico sem a fibra de vidro comercial.....	21
Figura 14: Representação gráfica da Tensão (MPa) versus Deformação (%), para a fibra de vidro de composição $\text{Li}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$	22

CAPÍTULO II

- Figura 1:** Imagem de elétrons secundários, ampliação de 2000 vezes, correspondente à vista lateral de uma fibra de vidro sem recobrimento.....32
- Figura 2:** **a)** Imagem de elétrons secundários, ampliação de 2000 vezes, correspondente à seção longitudinal da fibra de vidro recoberta com óxido de nióbio. **b)** Imagem obtida por "Color Map", para linha de emissão $L\alpha$, que representa o mapeamento de nióbio.....33
- Figura 3:** **a)** Imagem de elétrons retro-espalhados, ampliação de 125 vezes, correspondente ao corte na seção transversal de uma fibra de vidro recoberta com óxido de nióbio. **b)** Imagem obtida por "Color Map", para linha de emissão $L\alpha$, que representa o mapeamento de nióbio.....34
- Figura 4:** **a)** Imagem de elétrons secundários, ampliação de 2000 vezes, correspondente à seção longitudinal da fibra de vidro recoberta com óxido de nióbio, que foi condicionada a temperatura de 310 °C por 30 min e utilizada para a adsorção de fenóis e álcoois. **b)** Imagem obtida por "Color Map", para linha de emissão $L\alpha$, que representa o mapeamento de nióbio.....35
- Figura 5:** **a)** Imagem de elétrons retro-espalhados, ampliação de 276 vezes, correspondente ao corte na seção transversal de uma fibra de vidro recoberta com óxido de nióbio (V) submetida ao condicionamento a temperatura de 310 °C por 30 min, e utilizada para a adsorção de fenóis e álcoois. **b)** Imagem obtida por "Color Map", para linha de emissão $L\alpha$, que representa o mapeamento de nióbio.....36
- Figura 6:** Espectros obtidos através da microssonda de energia dispersiva (EDS), para as fibras: **a)** sem recobrimento; **b)** recoberta com óxido de nióbio sem ser condicionada e **c)** recoberta com óxido de nióbio condicionada à temperatura de 310 °C por 30 min. Onde $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ correspondem a $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ respectivamente.....38
- Figura 7:** Cromatogramas correspondentes a adsorção de 2-nitrofenol, **a)** pela fibra recoberta com óxido de nióbio e **b)** pela fibra comercial (poliacrilato).....40

Figura 8: Cromatograma correspondente a adsorção da solução de álcoois: metanol, etanol, isopropanol e 1-butanol.....	41
---	----

CAPÍTULO III

Figura 1: Desenho simplificado de um sistema utilizado na técnica de CVD: 1-chapa de aquecimento; 2- linha de vácuo; 3- bomba de vácuo.....	45
---	----

Figura 2: 1a, 1b e 1c - Imagens de elétrons secundários, ampliação de 200 vezes, correspondente às fibras que não foram submetidas ao tratamento térmico e foram hidrolisadas lentamente. A fibra 1a , não foi submetida ao condicionamento, 1b e 1c submetidas ao condicionamento rápido e lento, respectivamente. 1a' , 1b' e 1c' - Imagens do mapeamento de nióbio obtido por "Color Map". 1a" , 1b" e 1c" - Espectros obtidos por microsonda de energia dispersiva (EDS). Onde Ka, Kb, La e Lb correspondem a $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ respectivamente.....	54
--	----

Figura 3: 2a, 2b e 2c - Imagens de elétrons secundários, ampliação de 200 vezes, correspondente às fibras que não foram submetidas ao tratamento térmico e foram hidrolisadas rapidamente. A fibra 2a , não foi submetida ao condicionamento, 2b e 2c submetidas aos condicionamentos rápido e lento, respectivamente. 2a' , 2b' e 2c' - Imagens do mapeamento de nióbio obtido por "Color Map". 2a" , 2b" e 2c" - Espectros obtidos por microsonda de energia dispersiva (EDS). Onde Ka, Kb, La e Lb correspondem a $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ respectivamente.....	56
---	----

Figura 4: 3a, 3b e 3c - Imagens de elétrons secundários, ampliação de 200 vezes, correspondente às fibras que foram submetidas ao tratamento térmico e foram hidrolisadas lentamente. A fibra 3a , não foi submetida ao condicionamento, 3b e 3c submetidas aos condicionamentos rápido e lento, respectivamente. 3a' , 3b' e 3c' - Imagens do mapeamento de nióbio obtido por "Color Map". 3a" , 3b" e 3c" - Espectros obtidos por microsonda de energia dispersiva (EDS). Onde Ka, Kb, La e Lb correspondem a $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ respectivamente.....	59
--	----

- Figura 5:** **4a**, **4b** e **4c** - Imagens de elétrons secundários, ampliação de 200 vezes, correspondente às fibras que foram submetidas ao tratamento térmico e foram hidrolisadas rapidamente. A fibra **4a**, não foi submetida ao condicionamento, **4b** e **4c** submetidas aos condicionamentos rápido e lento, respectivamente. **4a'**, **4b'** e **4c'**- Imagens do mapeamento de nióbio por "Color Map". **4a''**, **4b''** e **4c''** - Espectros obtidos por microsonda de energia dispersiva (EDS). Onde $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ correspondem a $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ respectivamente.....61
- Figura 6:** Cromatograma de uma mistura de álcoois, contendo metanol ($44,07 \text{ mg L}^{-1}$), etanol ($35,44 \text{ mg L}^{-1}$) e 1-butanol ($25,38 \text{ mg L}^{-1}$) obtido após a extração pela técnica de SPME. Utilizando-se a fibra de vidro recoberta com Nb_2O_5 apresentada na Figura 4 (3a).....63
- Figura 7:** Gráfico do estudo do efeito do tempo de extração sob a quantidade de álcoois absorvidos pela fibra, ■ metanol , ● etanol e ▲ 1- butanol.....64
- Figura 8:** Extrações consecutivas na mesma amostra, com processos sucessivos de adsorção/dessorção, ■ metanol , ● etanol e ▲ 1- butanol.....65
- Figura 9:** Efeito da umidade relativa no processo de adsorção, ■ metanol , ● etanol e ▲ 1- butanol.67
- Figura 10:** Estudo do efeito de interferente no processo de adsorção, ■ metanol, ● etanol, ▲ 1- butanol e ▼ tolueno.....70
- Figura 11:** Cromatograma que representa a adsorção de uma mistura de compostos polares e tolueno realizado com a fibra de vidro **3a**.71

CAPÍTULO IV

- Figura 1:** a) Imagem de elétrons secundários, ampliação de 200 vezes, correspondente a seção longitudinal de uma fibra de vidro recoberta com fosfato de zircônio pelo método de sol-gel. b) Análise de imagem obtida por "Color Map" para a fibra recoberta com fosfato de zircônio.....78
- Figura 2:** a) Imagem de elétrons secundários, ampliação de 17 vezes, correspondente a seção longitudinal de uma fibra de vidro recoberta com

acetato de zinco pelo método de cristialização. b) Análise de imagem obtida por "Color Map" para a fibra recoberta com acetato de zinco.....	80
---	----

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1: Composição química, espessura do recobrimento e aplicações das fibras utilizadas em SPME.....11

Tabela 2: Novas fibras para SPME, composição, tipos de amostra e analitos aplicados.....12

CAPÍTULO III

Tabela 1: Denominações das Fibras de Vidro Recobertas com Nb_2O_5 que foram submetidas a tratamentos térmicos, condicionamentos e hidrólises.....48

Tabela 2: Média, desvio padrão e desvio padrão relativo referentes ao estudo de repetibilidade realizado com a nova fibra.....68

Tabela 3 : Valores de Coeficiente de Correlação (r), Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) Encontrados Através da Curva de Calibração.....69

SIGLAS E ABREVIATURAS

MCVD- Deposição de Vapor Químico Modificado;
PVCD- Deposição de Vapor Químico por Plasma Ativado;
OVD- Deposição de Vapor Químico Externo;
AVD- Deposição de Vapor Químico Axial;
SPME- Micro-extração em Fase Sólida;
HS-SPME- Headspace – Micro-extração em Fase Sólida;
CG- Cromatografia Gasosa;
BTEX- Benzeno, tolueno, Etilbenzeno e Xileno;
HPA- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos;
PDMS- Polidimetilsiloxano;
TMA- Análise Termo-Mecânica;
MOD- Decomposição de Organometálico;
MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura;
EDS- Microsonda de Energia Dispersiva;
CVD- Deposição de Vapor Químico;
DMAH- Hidreto de Dimetilalumínio;
RSD- Desvio Padrão Relativo;
LD- Limite de Detecção;
LQ- Limite de Quantificação;
VOC- Compostos Orgânicos Voláteis;
DVB- Divinil Benzeno;
CW- Carvão Ativo.
IR- Espectroscopia no Infravermelho;
DTA- Análise Térmica Diferencial;
UHV- Lâmpada de Ultravioleta.
Tg- Transição Vítrea;
Tc- Temperatura de Cristalização;
Tm- Temperatura de Fusão

RESUMO

No presente trabalho são descritas as metodologias para obtenção e modificações da superfície de fibras de vidro de composição $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$. Apresenta-se também as aplicações destas fibras na determinação, por Micro-extração de Fase Sólida (SPME), de fenol e de uma mistura de álcoois.

Para obtenção das fibras de vidro construiu-se um equipamento, “Fibrador”, o qual baseia-se na técnica de estiramento. As fibras foram obtidas, controlando-se o diâmetro através da velocidade de estiramento.

As fibras de vidro foram recobertas utilizando-se de duas técnicas: Decomposição de Metalorgânico (MOD), onde o etóxido de nióbio (V) foi empregado como reagente precursor do óxido de nióbio (V), e Deposição de Vapor Químico (CVD), na qual fez-se uso do cloreto de nióbio como precursor do óxido de nióbio (V).

Utilizou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura para avaliar a morfologia das fibras sem recobrimento e das fibras recobertas. O recobrimento com óxido de nióbio sobre a superfície das fibras foi estudado pela técnica de “Color Map” e as análises químicas realizadas pela Microsonda de Energia Dispersiva (EDS), ambas as técnicas acopladas ao MEV. A Técnica de Microextração em Fase Sólida (SPME) e Cromatografia Gasosa foram utilizadas para avaliar a capacidade de adsorção de compostos polares e apolares pelas fibras recobertas.

Com os resultados obtidos, verificou-se que pela técnica de CVD obtêm-se fibras com um recobrimento mais homogêneo e espesso. Estas fibras apresentaram melhor eficiência no processo de adsorção como verificado pelos resultados cromatográficos.

ABSTRACT

A description of methodologies to obtain and modify $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ the fiber glass surfaces is presented in this work. The fibers were used for determination of alcohol mixtures and phenol, by SPME.

An equipment based on stretch, called Fibrador, was built in order to obtain the fiber glass. The controlled stretch speed produces fiber glass of adequate diameter.

Two techniques for recovering the fiber glass were used: Metal-organic Deposition (MOD) and Chemical Vapor Deposition (CVD) technique using niobium ethoxide and niobium chloride respectively as precursors, to obtain Nb (V) oxide on fiber glass surface.

The recovered and non-recovered fibers were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM). The fiber glass surface recovered with niobium (V) oxide was also characterized by Color Mapping and Disperse Energy Microprobe. The Chromatography and SPME were used for determination of the fiber adsorption capacity.

The best recovering was obtained by CVD. The fiber recovering was more homogeneous and thicker when compared to fiber obtained by MOD technique. This fiber presents the best efficiency in the adsorption process as can be seen by chromatographic results.

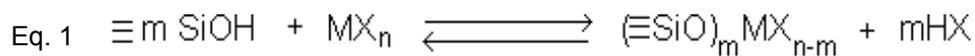
***TÉCNICAS EMPREGADAS NA CONFECÇÃO
DE FIBRAS DE VIDRO***

1.1- Introdução Geral

O desenvolvimento de materiais vítreos e vitro-cerâmicos como materiais alternativos tem influenciado na obtenção de novos tipos de vidros e nas suas técnicas de produção. Dessa forma, foram desenvolvidos entre outros, materiais refratários (vitro-cerâmico com baixa expansão térmica), revestimentos cerâmicos de alta qualidade, materiais com alto índice de refração, lentes de contato, fibras ópticas e fibras suporte para trocadores de íons ⁽¹⁻⁶⁾. Um exemplo típico são as fibras ópticas, que são fibras de vidro à base de sílica, que apresentam características específicas como uma grande banda passante (faixa espectral de 10¹⁴ a 10¹⁵ Hz), mínimas perdas de transmissão, ausência a interferências e ruídos, isolamento térmico e pequeno tamanho e peso.

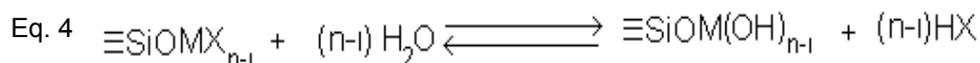
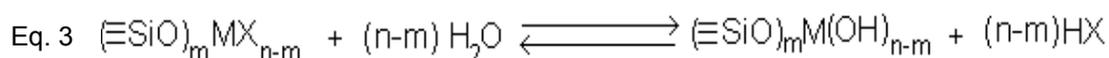
A sílica gel é considerada um polímero inorgânico, amorfo, composto de grupos siloxanos (Si – O – Si) e grupos silanóis (Si – OH) distribuídos interna e externamente ^(7,8,9). Os hidrogênios dos grupos silanóis da sílica gel, quando ativados, têm a capacidade de reagir com alcóxidos metálicos e halóides ⁽¹⁰⁾, que ligam-se covalentemente e resistem à remoção da superfície da sílica gel quando lavados com soluções orgânicas ou água ^(7,9,11). A principal vantagem da sílica gel modificada quimicamente, com grupos organofuncionais, é a imobilização de grupos atômicos reativos, na qual estes apresentam uma grande versatilidade podendo ser utilizados com diferentes finalidades ⁽¹²⁻¹⁶⁾. Desta maneira, a sílica gel modificada quimicamente pode ser usada em áreas distintas, tais como, catálise heterogênea ⁽⁸⁾, cromatografia em fase estacionária ^(15,16), suporte para imobilização de enzimas ⁽¹⁰⁾, materiais para o empacotamento de coluna em HPLC ⁽¹⁰⁾, sensores e biossensores eletroquímicos ⁽¹⁰⁾.

A maioria dos recobrimentos de óxidos metálicos sobre a sílica, SiO₂ / M_xO_y, tem sido preparada utilizando-se reações catalíticas ⁽¹¹⁻²⁴⁾. Embora, mesmo considerando a sílica um material inerte, sua superfície apresenta grupos silanóis e grupos siloxanos que reagem de acordo com as reações abaixo ⁽¹⁰⁾:



onde M é um metal ativo, X haleto, Si - OH grupo silanol e Si - O - Si grupo siloxano.

Com hidrólise cuidadosa dos alcóxidos metálicos ligados à sílica ocorre a formação de um óxido bidimensional, no qual os metais ficam ligados à sílica por uma ligação do tipo $\equiv\text{SiO} - \text{M}$, como mostrado nas **Equações 3 e 4**.



Os óxidos dispersos na superfície da sílica porosa são caracterizados como óxidos metálicos coordenativamente insaturados (sítios ácido de Lewis), e por sítios ácido de Brönsted, principalmente, devido aos grupos M-OH. Estes podem absorver muitas espécies moleculares que podem ser imobilizadas por ligações covalentes ou interações eletrostáticas ⁽¹⁰⁾.

A sílica gel pode ser modificada por vários óxidos, dentre eles pode-se citar: Sb_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 e Al_2O_3 , sendo que a mobilidade dos óxidos na superfície da sílica, quando submetidas ao tratamento térmico, depende do metal e da energia de ligação Si - O - M.

O óxido de nióbio (V) é bastante utilizado por apresentar sítios ácidos, uma excelente capacidade de troca e, por ser usado como sorvente específico para muitos metais ⁽²⁵⁾. A síntese e a caracterização de óxido de nióbio (V) suportado na superfície da sílica gel tem recebido uma atenção especial na última década. A modificação da superfície e a formação de uma monocamada

de óxido de nióbio ocorre através de uma reação adequada entre o precursor de nióbio e a superfície do suporte ⁽¹⁰⁾.

I.1.1.1- Métodos para Obtenção de Fibras de Vidro.

Os materiais básicos usados na fabricação de fibras de vidro são sílica pura ou dopada, vidro composto e plástico. As fibras de vidro fabricadas de sílica pura ou dopada são as que apresentam as melhores características de transmissão e são usadas em sistemas de telecomunicações, chamadas de Fibras Ópticas. Todos os processos de fabricação são complexos e caros. As fibras fabricadas de vidro composto e plástico não têm boas características de transmissão, possuindo alta atenuação e baixa faixa de banda passante, sendo empregadas em sistemas de telecomunicações de baixa capacidade, pequenas distâncias e sistemas de iluminação. Os processos de fabricação dessas fibras são simples e baratos se comparados com as fibras de sílica pura ou dopada ⁽²⁶⁾.

Existem 5 tipos de processos de fabricação de fibra de vidro, empregados na obtenção de fibras ópticas, o processo "MCVD" Deposição de Vapor Químico Modificado, o processo "PCVD" Deposição de Vapor Químico por Plasma Ativado, o processo "OVD" Deposição de Vapor Químico Externo e o processo "VAD" Deposição de Vapor Químico Axial, e a diferença entre eles está na etapa de fabricação da pré-forma (bastão que contém todas as características da fibra, porém, possuindo dimensões macroscópicas). Existe também o processo de Duplo Cadinho. A segunda etapa de fabricação da fibra, o puxamento (estiramento), é comum a todos os processos.

I.1.1.A- Processo MCVD - Deposição de Vapor Químico Modificado.

Este processo utilizado mundialmente foi desenvolvido pelo laboratório "Bell" nos Estados Unidos. É confeccionado por um tubo de sílica de alta pureza, cujo interior é preenchido com sílica dopada através da deposição de partículas geradas por oxidação de vapores de cloretos, principalmente, de silício e germânio. A oxidação, deposição e vitrificação são conseguidas em um forno de deposição, devido à alta temperatura gerada por um queimador que

percorre por inúmeras vezes o tubo por onde circulam internamente os cloretos.

Para obter um bastão totalmente sólido e com total transparência, faz-se o colapsamento do material com o emprego de alta temperatura e uma bomba de vácuo. O bastão colapsado é conhecido como pré-forma. Através do estiramento da pré-forma, que possui pouco mais de um metro de comprimento e alguns centímetros de diâmetro, será obtida a fibra de vidro, conhecida também como fibra óptica, com alguns microns de diâmetro e dezenas de quilômetros de comprimento, preservando a proporção geométrica de casca (formada pelo tubo de sílica) e núcleo (material depositado) do bastão original ⁽²⁶⁾.

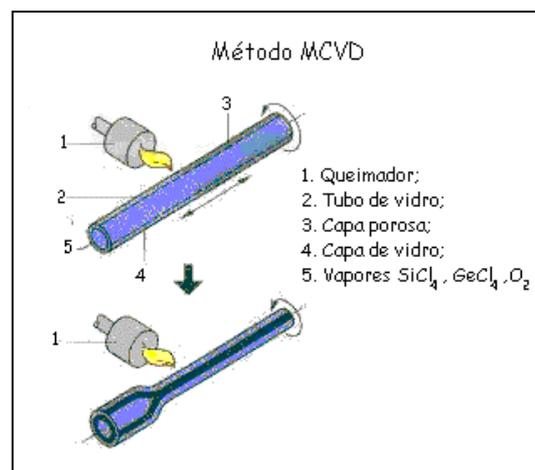


Figura 1: Obtenção de fibras de vidro pelo processo MCVD ⁽²⁶⁾.

I.1.1.B- Processo PCVD - Deposição de Vapor Químico por Plasma Ativado.

Este processo é similar ao MCVD, mas, usando um plasma isotérmico para a estimulação da reação de oxidação dos vapores, ao invés de uma região de alta temperatura ⁽²⁶⁾.

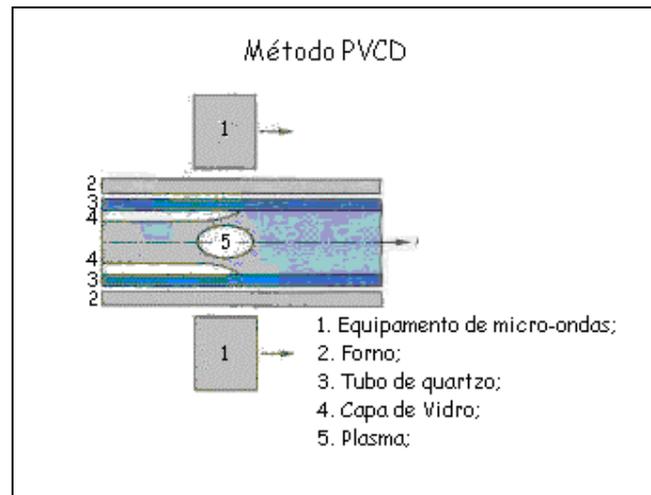


Figura 2: Obtenção de fibras de vidro pelo processo PCVD⁽²⁶⁾.

I.1.1.C- Processo OVD - Deposição de Vapor Químico Externo.

A oxidação e deposição dos cloretos é feita externamente a um mandril de cerâmica ou grafite que é depois retirado da pré-forma. Para estimular a deposição também é usado um queimador que percorre longitudinalmente o mandril em rotação constante ⁽²⁶⁾.

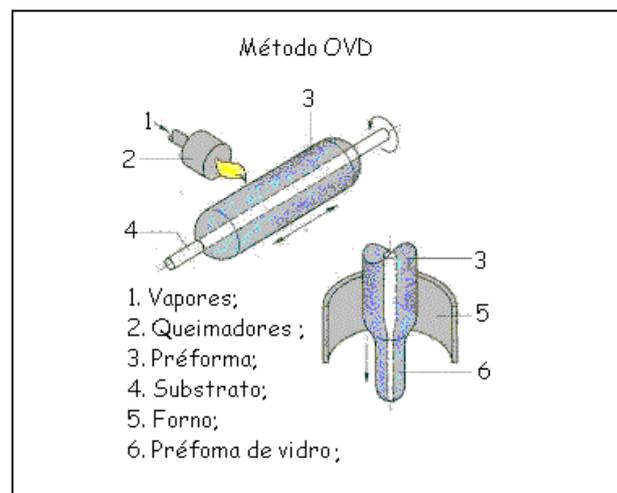


Figura 3: Obtenção de fibras de vidro pelo processo de OVD⁽²⁶⁾.

I.1.1.D- Processo VAD - Deposição de Vapor Químico Axial.

Semelhante ao OVD por ocorrer deposição externa, porém o crescimento da pré-forma é feito de forma axial e não longitudinal, permitindo um processo contínuo de fabricação ⁽²⁶⁾.

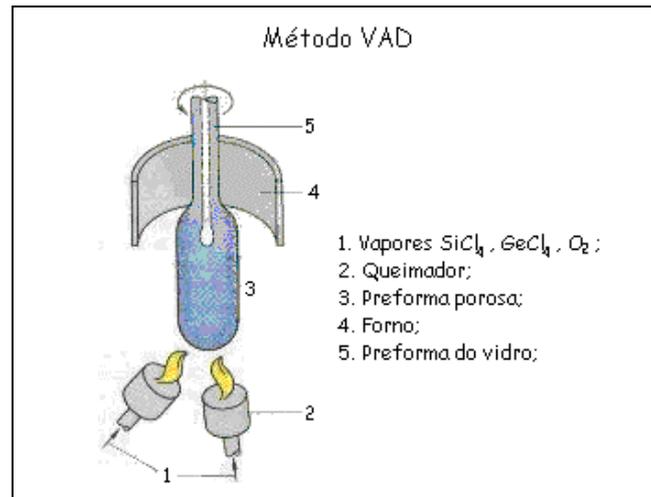


Figura 4: Obtenção de fibras de vidro pelo processo de VAD⁽²⁶⁾.

I.1.1.E- Processo Duplo Cadinho.

Este processo é semelhante ao anterior, VAD, mas os vidros vêm na forma de bastão, os quais são introduzidos no forno de puxamento, que contém dois cadinhos. Neste processo, a geometria dos vidros alimentadores, pré-forma, não é tão importante como no processo anterior ⁽²⁶⁾.

I.1.1.F- Etapa de Puxamento "Estiramento".

Uma vez obtida a pré-forma, por qualquer um dos métodos anteriormente descritos, esta é levada a uma estrutura vertical chamada torre de puxamento e é fixada num alimentador que a introduz num forno (normalmente de grafite, que utiliza maçaricos especiais ou laser de alta potência) com temperatura de, aproximadamente, 2000°C que efetuará o

escoamento do material formando um capilar de vidro, a fibra de vidro, denominada de fibra óptica. O diâmetro da fibra depende da velocidade de alimentação da pré-forma no forno e da velocidade de bobinamento da fibra, ambas controladas por computador. O controle desse processo é feito através de um medidor óptico de diâmetro, que funciona a laser ⁽²⁶⁾.

I.1.2- Uso da Técnica de Micro-extração em Fase Sólida (SPME).

A Micro-extração em fase sólida (SPME), desenvolvida por Pawliszyn e colaboradores, é uma técnica de extração relativamente nova que representa um valioso avanço na preparação de amostras ⁽²⁷⁾. Essa técnica é aplicada especialmente para cromatografia gasosa, com vantagens sob as demais técnicas convencionais de extração, como extração líquido-líquido e extração em fase sólida, pois não utiliza solventes, tem alto poder de concentração, é aplicável a muitos tipos de analitos e facilita o transporte do material extraído para o cromatógrafo ^(28,29).

O princípio da técnica de SPME é o equilíbrio de partição do analito entre a amostra e o recobrimento da fibra de vidro, um microcomponente extrator.

O dispositivo de SPME representado pela **Figura 5** ⁽²⁹⁾, consiste de uma fibra de sílica fundida de 100 µm de diâmetro e 10 mm de comprimento. Uma adsorção física ocorre na superfície da fibra de sílica fundida recobrimo-a com um sólido adsorvente. O conjunto final, fibra de vidro mais recobrimento, denomina-se fibra de vidro para SPME, e apresenta um elevado custo devido a tecnologia utilizada para a obtenção das fibras.

A fibra de vidro para SPME, por ser muito frágil, é conectada ao orifício de uma agulha, tubo hipodérmico, o qual é protegido por um tubo de aço. Este dispositivo apresenta na extremidade oposta a agulha uma rosca onde faz-se a adaptação ao "Holder", **Figura 6**, permitindo que a fibra para SPME possa ser exposta, para realizar as análises e retraída para dentro do tubo de aço protegendo-a. Um exemplo prático desta operação é a perfuração do septo do frasco de amostra a ser analisada.

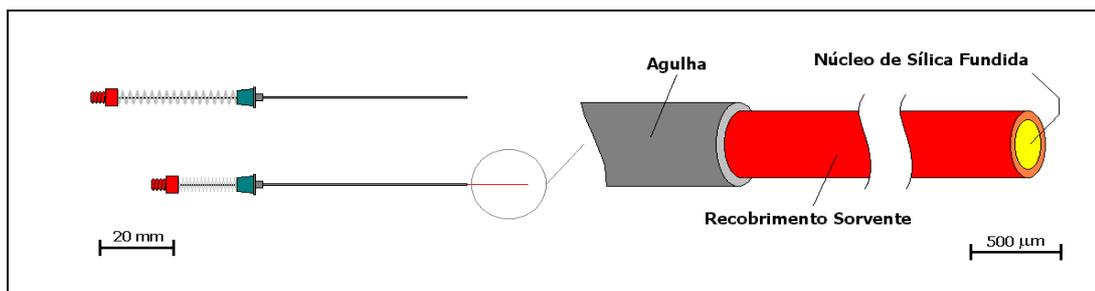


Figura 5: Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco.

Na **Figura 6** tem-se representado o sistema completo de SPME, "Holder" mais sistema de fibras, o que permite que a fibra possa ser exposta ou retraída para dentro do tubo de aço durante operações que possam danificá-las.

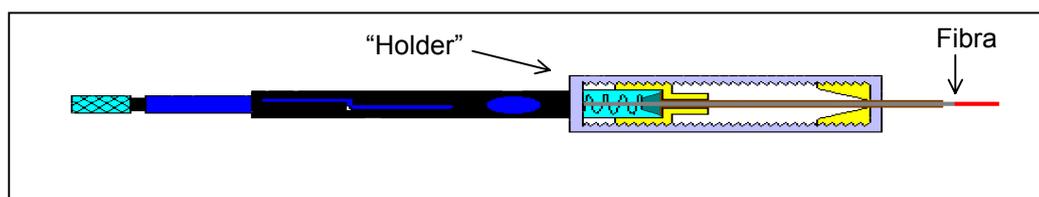


Figura 6: Conjunto do dispositivo acoplado ao adaptador tipo seringa, "Holder".

Na técnica de SPME tem-se dois tipos de processos de amostragem: a amostragem direta e a amostragem por "headspace" (HS-SPME). Na amostragem direta, a fibra é colocada em contato direto com a amostra líquida ou gasosa, podendo ser aplicada para análise de gases e de amostras líquidas relativamente limpas. Na amostragem por "headspace", a fibra é suspensa na região confinada sobre a amostra e o septo do frasco de amostras. Esse tipo de amostragem é aplicada a amostras de sólidos e líquidos com um número maior de impurezas, e os analitos devem ser voláteis ou semi-voláteis.

O processo de SPME compreende basicamente dois passos: a extração (adsorção) e a dessorção. No processo de extração, o dispositivo de SPME entra em contato com a amostra (ou seu "headspace"), as moléculas do analito se deslocam até a superfície da fibra e penetram no recobrimento até o estabelecimento do equilíbrio. Após a extração dos analitos, o dispositivo de

SPME é removido da amostra e inserido no injetor do cromatógrafo a gás, onde os analitos são termicamente desorvidos sob fluxo de gás de arraste e carregados para a coluna cromatográfica.

Os passos de extração e desorção para amostragem direta estão representados na **Figura 7**.

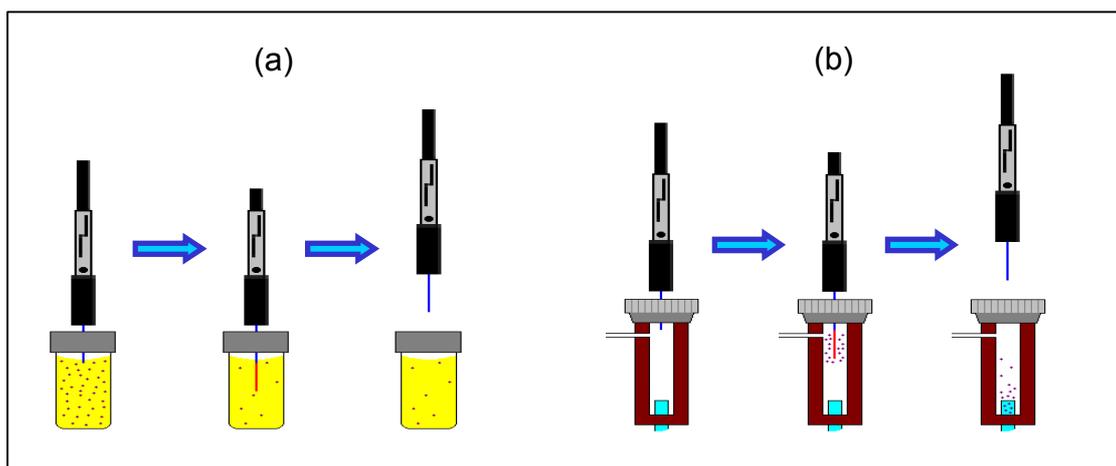


Figura 7: Passos da SPME : (a) adsorção ou extração (com tipo de amostragem direta) e (b) desorção no injetor aquecido do CG.

Existem diversos parâmetros que afetam o processo de adsorção dos analitos pela fibra, dentre eles, destacam-se tempo, temperatura de extração, pH do meio e escolha do tipo de recobrimento da fibra para a obtenção de boa seletividade dos analitos de interesse.

Em SPME, a superfície de uma fibra de vidro de sílica fundida é recoberta com uma fase estacionária seletiva, normalmente um polímero termoestável que permite a difusão do analito. Existem disponíveis comercialmente pela Supelco, Gland e Switzerland diversos tipos de fases estacionárias de diferentes espessuras de recobrimento e polaridades, que mostram seletividade por diferentes analitos ⁽²⁸⁾. O princípio “semelhante dissolve semelhante” pode ser aplicado para a seleção das fibras ⁽³⁰⁾.

A composição química, a espessura do recobrimento e as aplicações das fibras comerciais utilizadas em SPME encontram-se na **Tabela 1**.

Tabela 1: Composição química, espessura do recobrimento e aplicações das fibras utilizadas em SPME.

Composição Química	Espessura do Recobrimento (μm)	Aplicação
Polidimetilsiloxano	100	Compostos orgânicos Não polares, como VOC, HPA e BTEX.
	30	
	7	
Poliacrilato (PA)	85	Compostos orgânicos Polares como triazinas e fenóis.
PDMS-DVB	65	Hidrocarbonetos aromáticos, Analitos pouco voláteis como os solventes.
	60	
Carboxen-PDMS	75	VOC e hidrocarbonetos.
CW-DVB	65	Compostos polares como Álcoois e éteres.

A possibilidade de novos recobrimentos para aplicação em SPME proporciona o desenvolvimento da técnica bem como a expansão do seu campo de aplicação. Além disso, a busca por novas fibras e novos recobrimentos podem levar a um aumento na própria seletividade da técnica de SPME ⁽³¹⁾. Na **Tabela 2**, tem-se alguns exemplos de novas fibras já desenvolvidas, o tipo de amostra e analitos a que são aplicadas.

Tabela 2: Novas fibras para SPME, composição, tipos de amostra e analitos aplicados.

Composição da fibra	Amostra	Analitos que apresentam afinidades
Alumínio anodizado ⁽³²⁾	Gasosa	BTEX, álcoois alifáticos e produtos de petróleo
Polietileno glicol ⁽³³⁾	Gasosa	BTEX, fenóis, di-ésteres de ftalato, pesticidas
PDMS ⁽³⁴⁾	Gasosa	HPA, alcanos, derivados de anilina, álcoois e fenóis
Carboxen-PDMS ⁽³⁵⁾	Aquosa	Etanol em fluídos sangüíneos

I.1.3- Resistência Mecânica.

Ensaio mecânicos como medidas de dureza, de tração, de compressão, de flexão e cisalhamento, são empregados para avaliar e determinar a resistência de materiais. Estas propriedades também são aplicadas a outras categorias de materiais, os que apresentam dimensões microscópicas, onde destacam-se os ensaios de micro-dureza e tração.

Para as fibras, existem os modelos pré-determinados que descrevem os módulos para cada propriedade mecânica aplicada. Para os ensaios de flexão, as fibras apresentam módulo de flexibilidade relativamente alto. Já para os ensaios de compressão, o módulo de compressibilidade é baixo.

Quando ensaios de tração são aplicados às fibras, dependendo da composição de cada fibra, dois fenômenos distintos podem ocorrer. O gráfico representado na **Figura 8** descreve estes dois fenômenos. Na **Figura 8** a curva **a** mostra o comportamento de um material que apresenta um módulo de elasticidade relativamente alto e são considerados como materiais frágeis.

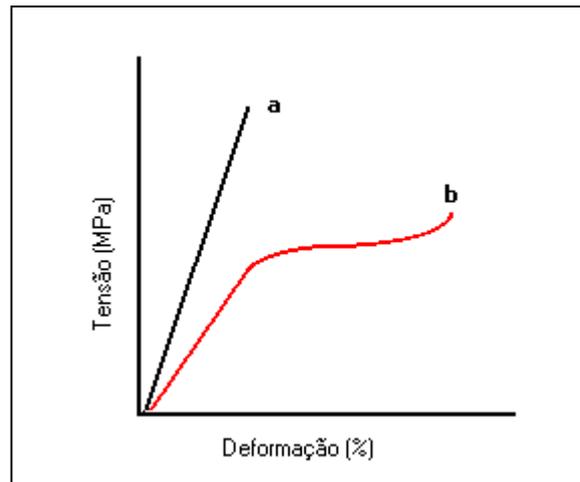


Figura 8: Representação gráfica do comportamento de duas fibras, **a)** com elevado módulo de elasticidade e **b)** com baixo módulo de elasticidade.

Para as fibras com módulo de elasticidade baixo, curva **b** **Figura 8** observa-se duas regiões de comportamentos distintos. Na primeira parte da curva tem-se representado um comportamento elástico, porém, na segunda etapa, tem-se um comportamento inelástico, próximo ao ponto de ruptura ^(36,37)

I. 2- Objetivos

I.2.1- Objetivos Gerais.

1- Desenvolver fibras de vidro, a partir de uma massa de vidro fundida, de composição $\text{Li}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$.

2- Construir um equipamento (fibrador) de baixo custo, baseado na técnica de estiramento, com o qual seja possível obter fibras de vidro com diâmetro controlado.

I.2.2. Objetivos Específicos.

1- Avaliar o diâmetro da fibra de vidro obtida pelo fibrador através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

2- Desenvolver uma metodologia, para a limpeza e a desobstrução do tubo hipodérmico, utilizado na técnica de Micro-extração em Fase Sólida (SPME), para uso da fibra desenvolvida.

3- Determinar a Resistência Mecânica à Tração para as fibras de vidro de composição, $\text{Li}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$.

I.3- Parte Experimental Geral

I.3.1- Reagentes.

Os reagentes precursores utilizados na fabricação da fibra de vidro foram Li_2CO_3 (Vetec, P.A.); $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 98%, P.A.); $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (Aldrich Chemical, P.A.) e SiO_2 (Aldrich Chemical, P.A.).

I.3.2- Preparação das Fibras de Vidro.

O vidro sintetizado apresentou a seguinte composição 29% Li_2O : 1% ZrO_2 : 5% BaO : 65% SiO_2 em mol⁽³⁸⁾. Os reagentes foram pesados em uma balança Analítica Sartorius Basic com precisão de $\pm 0,01\text{g}$. A massa total da mistura dos reagentes precursores foi de 20,00g. Estes reagentes foram misturados, manualmente, num almofariz de ágata e então transferidos para um cadinho de platina para posterior fusão.

As amostras foram fundidas em um forno elétrico modelo EDG-1800, aquecidas à taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de ar até a temperatura de 1100°C , onde permaneceram por um período de 180min⁽³⁸⁾. A massa de vidro fundida foi utilizada para obtenção de fibras de vidro por estiramento.

I.3.3- Construção do Fibrador.

Uma das etapas utilizadas para a obtenção de fibras de vidro é o processo de puxamento "estiramento". Na obtenção de fibras de vidro com diâmetro controlado é necessário controlar a velocidade e a quantidade de massa a ser estirada. Desta forma, tornou-se necessário desenvolver um aparelho (**Figura 9**) capaz de executar essas funções, que fosse de baixo custo, sendo construído através do reaproveitamento de peças de equipamentos em desuso. O Fibrador desenvolvido no Lab. 311 do

Departamento de Química da UFSC, utiliza-se do princípio de estiramento, puxamento, para obtenção das fibras de vidro com diâmetro controlado.

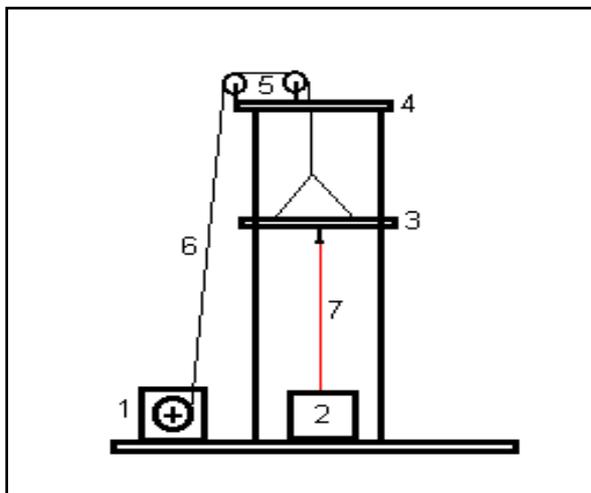


Figura 9: Desenho esquemático do fibrador: 1- bomba peristáltica, 2- chapa de aquecimento, 3- plataforma móvel, 4- plataforma fixa, 5- sistema de roldanas; 6- cabo de aço, 7- ponta de aço que entra em contato com a massa de vidro fundido.

I.3.4- Análise Térmica Diferencial (DTA).

O termograma da amostra monolítica foi obtido em um analisador térmico STA - 409 Cell, fabricado pela NETZSCH TERMISCHE ANALYSE sob uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto entre 25 °C e 1250 °C em atmosfera de ar seco. A amostra foi analisada na forma monolítica com massa de aproximadamente 30 mg.

I.3.5- Espectroscopia na região do Infravermelho (IR).

Os espectros no Infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin – Elmer FT-IR 1600 com sistema de registro computadorizado. As amostras pulverizadas sem tratamento (vidro) foram dispersa em KBr e os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1}

I.3.6- Resistência Mecânica à Tração.

A Resistência Mecânica a Tração foi determinada por um aparelho Shimadzu TMA - 50H. Utilizou-se uma carga de 500g, a uma taxa de 10 g por minutos. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio com a taxa de 50 mL/min.

Para realizar os testes de resistência mecânica a tração foram utilizadas 10 fibras de vidro de composição $\text{Li}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$, com $3,657 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ de média de área de seção transversal e 13mm de comprimento.

I.3.7- Limpeza do Tubo Hipodérmico.

Para o reaproveitamento do dispositivo comercial de SPME, tubo hipodérmico, a fibra comercial, com vida útil esgotada, foi retirada através da limpeza com uma solução de ácido fluorídrico (HF 3% v/v), em banho ultrassônico por 30 segundos.

I.3.8- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para observar a morfologia das fibras de vidro foram realizadas análises em um Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo Philips XL 30, equipado com microsonda de energia dispersiva (EDS), de fabricação EDAX, que foi utilizada para as análises químicas qualitativas. As amostras foram presas num suporte metálico e recobertas com uma fina camada de ouro, usando-se um metalizador modelo SEM COATING UNIT E5000 fabricado pela Polaron Equipment LTDA.

I.4- Resultados e Discussão

I.4.1- Composição das Fibras de Vidro.

O vidro de composição, 29% Li_2O - 1% ZrO_2 - 5% BaO - 65% SiO_2 ⁽³⁸⁾, foi escolhido para confeccionar as fibras de vidro por apresentar ponto de fusão inferior a de vidros que originam as fibras comerciais que são de, aproximadamente, 1600 °C. A composição escolhida apresenta temperatura de transição vítrea de, aproximadamente, 470 °C, temperaturas de cristalizações de 625 °C e 770 °C e temperatura de fusão de, aproximadamente, 1000 °C, conforme pode ser observado no termograma apresentado na **Figura 10**. Esta diferença na temperatura de fusão entre a fibra comercial e a fibra utilizada diminui, consideravelmente, o custo para a obtenção das fibras.

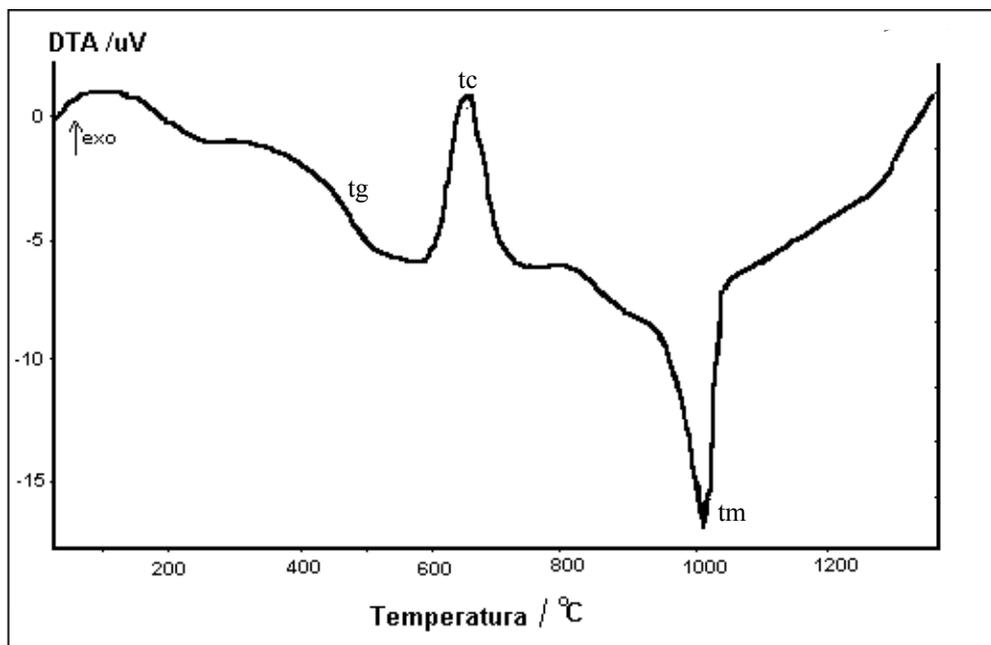


Figura 10: Curva de DTA para a fibra de vidro de composição Li_2O - BaO - ZrO_2 - SiO_2 .

Porém, a propriedade principal que justifica o uso da fibra de vidro, $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{BaO}-\text{SiO}_2$, é a presença de maior número de grupos silanóis ($\text{Si}-\text{OH}$) em sua superfície⁽³⁸⁾, o que atribui a este material características semelhantes às descritas para a sílica gel, possibilitando a modificação química da superfície das fibras. Na **Figura 11**, estão representados os espectros de IR para a fibra ótica (**a**) e para a fibra de vidro de composição, $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{BaO}-\text{SiO}_2$, (**b**). Nota-se uma grande semelhança entre os espectros, com exceção de um desdobramento da banda em 1096 cm^{-1} (espectro a), que é atribuída ao estiramento assimétrico para SiO_2 , em duas bandas uma a 1033 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico para SiO_2 e outra a 938 cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico da SiO_2 , influenciada pela concentração de BaO na composição do vidro (espectro b). Observa-se ainda um aumento na intensidade da banda em 3445 cm^{-1} que corresponde ao estiramento simétrico dos grupos OH que compõem as fibras. Desta forma, pode-se verificar que a fibra de vidro de composição, $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{BaO}-\text{SiO}_2$, apresenta uma maior quantidade de grupos silanóis⁽³⁸⁾ quando comparadas a fibra ótica.

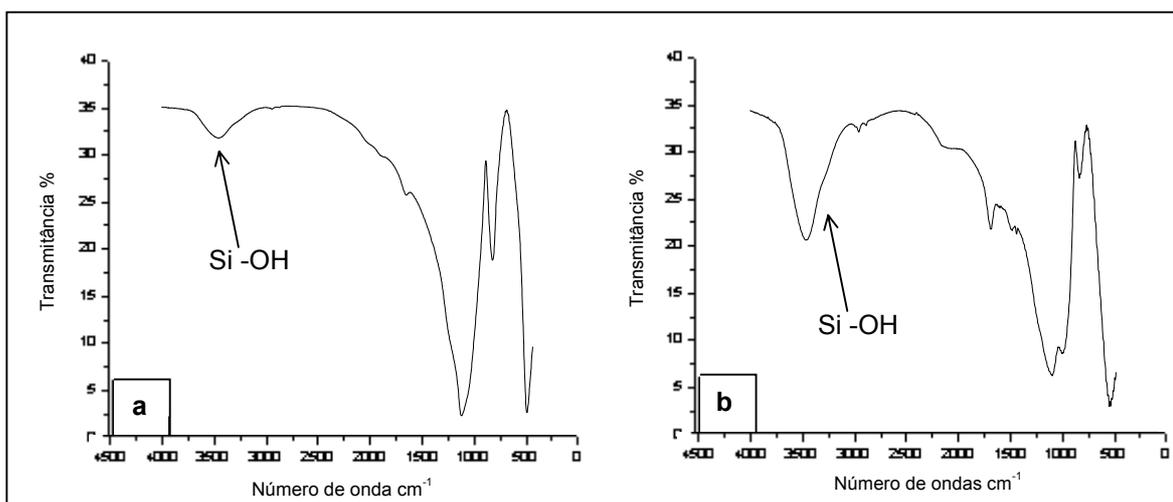


Figura 11: Espectros de Infravermelho (a) para a fibra ótica e (b) para a fibra de vidro de composição $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$.

I.4.2- Otimização para o Uso do Fibrador.

As fibras de vidro de diâmetros variados foram obtidas, com auxílio do Fibrador (**Figura 9**), através do controle da velocidade de estiramento.

O aparelho proporciona a obtenção de fibras de, aproximadamente, 60cm de comprimento em cada estágio de estiramento. A produção diária pode ser de 15 fibras, totalizando 900cm de fibras por dia, onde, em cada etapa de estiramento, o cadinho com a massa de vidro fundida permanece 30min no forno para que possa atingir um novo equilíbrio de fusão.

A micrografia apresentada na **Figura 12**, corresponde a seção transversal de uma fibra de vidro.

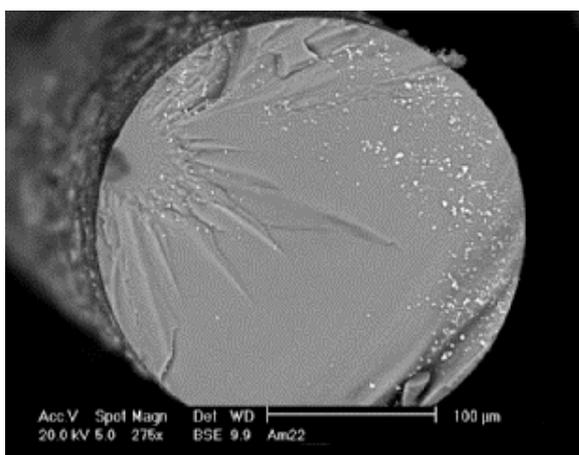


Figura 12: Imagem por elétrons retroespalhados, ampliação 274 vezes, que corresponde a seção transversal de uma fibra de vidro de composição $\text{Li}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ obtida no fibrador.

Percebe-se que o aparelho proporciona fibras com um diâmetro regular, o que é de grande importância para a adaptação da fibra de vidro ao tubo hipodérmico, utilizado em SPME.

Os parâmetros operacionais do Fibrador foram otimizados com velocidade de estiramento, 6cm/s, para obtenção de fibras com diâmetro de, aproximadamente, 100 μm e temperatura de tratamento, 300 $^{\circ}\text{C}$.

Do total de fibras de vidro obtidas e recobertas com Nb_2O_5 , 25% delas foram utilizadas para o acoplamento ao tubo hipodérmico do dispositivo comercial de SPME, pois apresentam espessura compatível com o orifício (100 - 200 μm) para encaixar no dispositivo comercial. As demais fibras foram utilizadas para análises e ensaios destrutivos e não destrutivos, como o Infravermelho, Análise Térmica Diferencial, Microscopia Eletrônica de Varredura, e Ensaios de Tração.

I.4.3- Reaproveitamento do Tubo Hipodérmico.

Através do procedimento descrito anteriormente, item I.3.7, tornou-se possível reutilizar os tubos hipodérmicos comerciais das fibras com vida útil esgotada, ou seja, fibras que não apresentavam mais capacidade de adsorver os analitos e eram, desta forma, descartadas.

Com solução aquosa de HF a 3% (v/v) e intervalos de tempo de 30s em banho de ultra-som, eliminou-se o resíduo da fibra de vidro, que obstruía o orifício do tubo hipodérmico, sem atacar o material do qual o tubo é confeccionado. Desta forma, o tubo hipodérmico pôde ser reutilizado indiscriminadamente. Na **Figura 13** encontra-se uma representação de um tubo hipodérmico que foi desobstruído conforme procedimento descrito.

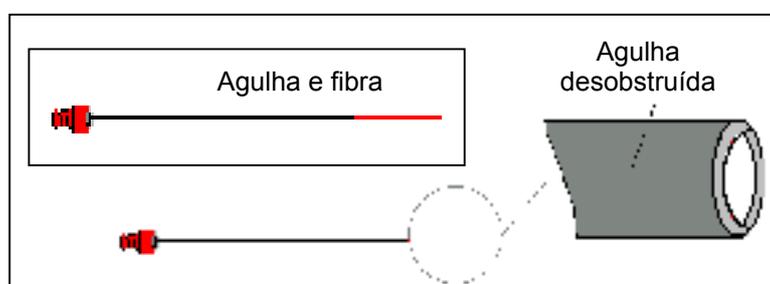


Figura 13: Representação do tubo hipodérmico sem a fibra de vidro comercial.

I.4.4- Resistência Mecânica à Tração.

A resistência mecânica à tração das fibras de vidro estudadas neste trabalho foi determinada pela técnica de TMA. Na **Figura 14** tem-se a representação gráfica da Tensão (MPa) em função da Deformação (%), para a fibra de vidro. Analisando a curva representada pela **Figura 14** percebe-se um comportamento intermediário, entre os módulos de elasticidade. A fibra apresenta uma deformação de 0,43% para uma tensão de 94 MPa, e seu módulo de elasticidade é de 216,31 MPa. Estes valores estão de acordo com os reportados na literatura para fibras de vidro com dimensões semelhantes ⁽³⁷⁾, o que confere ao material final uma excelente resistência mecânica.

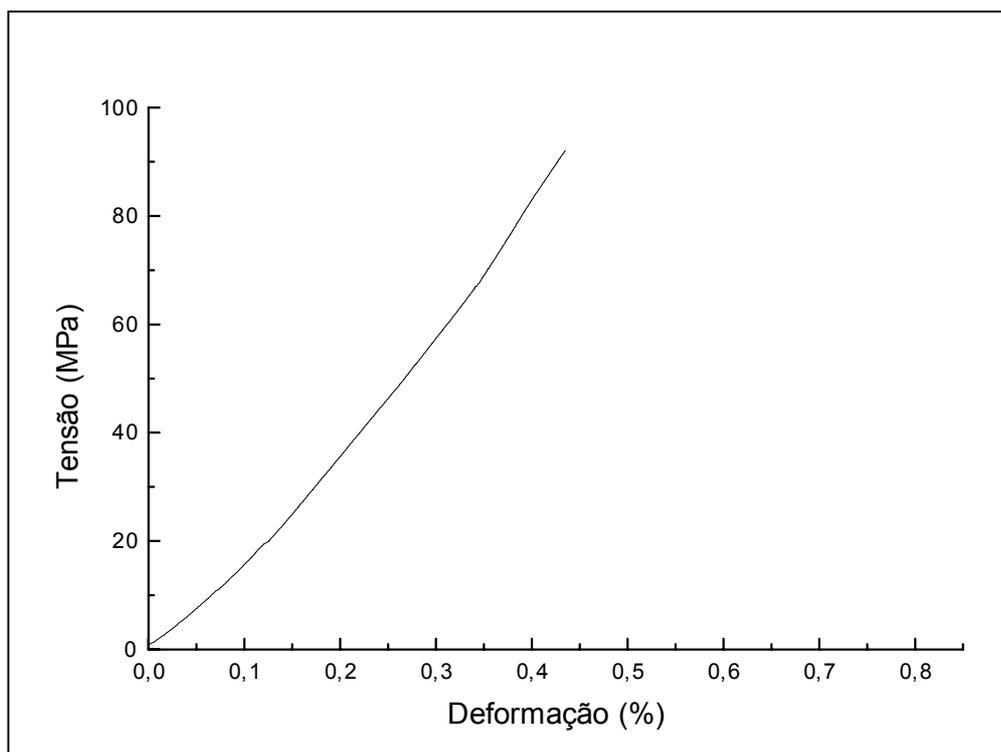


Figura 14: Representação gráfica da Tensão (MPa) versus função da Deformação (%), para a fibra de vidro de composição $\text{Li}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$.

1.5- Conclusão

A composição escolhida para confecção das fibras de vidro, por apresentar um ponto de fusão inferior ao da fibra comercial, tornou o processo mais simples e viável, não sendo necessário utilizar-se de um auto-forno para conseguir a temperatura ideal de fusão e a viscosidade necessária para obter as amostras.

O fibrador mostrou-se de grande eficiência para confeccionar fibras de vidro. Sua produção diária totalizou, aproximadamente, 900 cm. A associação do controle da rotação, através da bomba peristáltica, juntamente com a área conhecida da haste que entra em contato com a massa de vidro fundida, permitiu obter fibras de vidro com diâmetros específicos, o que é importante para adaptação das fibras ao tubo hipodérmico.

A metodologia empregada para reaproveitar o tubo hipodérmico mostrou ser adequada, pois 100 % dos tubos, anteriormente descartados foram reaproveitados e utilizados para adaptar as fibras desenvolvidas neste trabalho.

Os resultados de ensaios de tração obtidos para as fibras de vidro, mostraram que o material apresenta resistência suficiente para exercer o papel de fibras suporte com uma deformação de 0,43% para uma tensão de 94 MPa, e módulo de elasticidade é de 216,31 MPa.

***RECOBRIMENTO DAS FIBRAS DE VIDRO PELA TÉCNICA
BASEADA NA
DECOMPOSIÇÃO DE METALORGÂNICOS (MOD)***

II.1- Introdução

II.1- Decomposição de Metalorgânicos (MOD).

A técnica de Deposição de Metalorgânicos, (MOD), pode ser aplicada na preparação de materiais tanto na forma de sólidos policristalinos como também na forma de filmes finos, utilizados na modificação de superfície de materiais que são aplicados na produção de dispositivos eletrocromáticos ^(39,40), dispositivos fotovoltaicos ^(41,42), gravadores e leitores magnéticos ópticos ⁽⁴³⁾.

A denominação metalorgânico é atribuída aos compostos que apresentam um íon metálico ligado a um radical orgânico por meio de um heteroátomo. Os precursores adequados para técnica devem se decompor diretamente sem evaporar, fundir ou deixar resíduos de carbono. É de fundamental importância que os agentes precursores apresentem uma elevada solubilidade em solventes orgânicos ⁽⁴⁴⁾. Vest, apresentou características importantes para o uso de precursores em MOD ⁽⁴⁵⁾, como a facilidade de obtenção, estabilidade e compatibilidade química. Os precursores mais empregados são os carboxilatos derivados do ácido 2-etilhexanóico ou do ácido neodecanóico. Encontram-se ainda trabalhos utilizando como precursores os acetatos e os alcóxidos ⁽⁴⁵⁻⁴⁹⁾. Novos precursores metalorgânicos têm sido sintetizados no Laboratório de Química do estado Sólido (LQES), no Instituto de Química da Unicamp ⁽⁴⁴⁾. A utilização de precursores como alcóxidos e acetatos visa diminuir o teor de carbono para evitar a formação de filmes porosos. No entanto, a manipulação dos alcóxidos deve ser feita em atmosfera inerte ou ter-se um elevado controle do teor de umidade do ambiente, de modo a evitar que os precursores sofram hidrólise antes da etapa desejada.

As etapas de preparação de filmes pela técnica de decomposição de metalorgânicos são: a) escolha dos precursores; b) escolha do solvente ou mistura de solventes; c) preparação da solução para deposição, na qual os cátions metálicos devem estar na razão estequiométrica desejada; d) deposição; e) evaporação do solvente; f) pirólise; g) cristalização. A

espessura do filme pode ser controlada repetindo as etapas de deposição e pirólise⁽⁴⁴⁾.

A obtenção da solução precursora é uma das etapas mais importantes para obter-se uma melhor deposição. Para evitar a segregação dos precursores é importante controlar o processo de evaporação do solvente, desta forma, com o monitoramento da deposição e da evaporação do solvente torna-se possível controlar a uniformidade e a espessura dos filmes⁽⁴⁵⁾.

II.2- Objetivos

II.2.1- Objetivo Geral

1- Recobrir as fibras de vidro de composição, Li_2O - BaO - ZrO_2 - SiO_2 , com óxido de nióbio (Nb_2O_5), através da técnica de Decomposição de Metalorgânico (MOD), utilizando-se etóxido de nióbio V como reagente precursor.

II.2.2- Objetivos Específicos

1- Avaliar a espessura e homogeneidade do recobrimento das fibras de vidro utilizando-se da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

2- Analisar qualitativamente a superfície das fibras sem recobrimento e recobertas com Nb_2O_5 , através do uso Microsonda de Energia Dispersiva (EDS).

3- Testar a eficiência das fibras recobertas, na adsorção de soluções alcólicas e 2-nitrofenol utilizando-se SPME aplicada à Cromatografia Gasosa.

II. 3- Parte Experimental

II.3.1- Reagentes

No recobrimento por Decomposição de Metalorgânico utilizaram-se dos reagentes etóxido de nióbio (V) $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_5\text{Nb}]$ (Aldrich Chemical, P.A.); e tetracloreto de carbono (Aldrich Chemical, P.A.).

Utilizou-se de 2-nitrofenol e de uma mistura de álcoois contendo metanol, etanol, isopropanol e 1-butanol, de procedência Aldrich, para as análises cromatográficas.

II.3.2- Recobrimento das Fibras de Vidro.

As fibras de vidro foram recobertas pela técnica de Decomposição de Metalorgânicos MOD (processo de patente PI 0304140-9), utilizando-se etóxido de nióbio (V) como precursor do óxido de nióbio (V). Realizaram-se vários ciclos de recobrimento após os quais, submeteu-se as fibras ao processo de hidrólise. As fibras recobertas foram condicionadas no injetor de um cromatógrafo a gás a uma temperatura de 310 °C por 30 min, e posteriormente, testadas na adsorção de uma mistura de álcoois e 2-nitrofenol.

II.3.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para observar a camada de Nb_2O_5 depositada sobre a superfície da fibra, foram realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura. Para verificar a espessura e homogeneidade da camada de Nb_2O_5 depositada sobre a fibra fez-se a fratura desta em nitrogênio líquido. As amostras foram presas num suporte metálico e recobertas com uma fina camada de carbono, usando-se um evaporador de carbono, BAL-TEC CED 030 Carbon Evaporator. A consistência dos recobrimentos das fibras foi analisada pelo programa de mapeamento superficial "Color Map". As análises químicas qualitativas foram

realizadas pela Microsonda de Energia Dispersiva (EDS), de fabricação EDAX.

II.3.4- Preparo das Amostras

Uma amostra sólida de 2-nitrofenol de massa (1,00 mg) foi transferida para um frasco vidro selado de 4mL, mantida sob agitação magnética durante o processo de extração, onde o “holder” tipo seringa perfura o septo e expõe a fibra recoberta com óxido de nióbio ao “headspace” da amostra por 15 min.

Foram pesadas, em uma balança analítica, massas de metanol (3,1032 g), etanol (3,0124 g), 1-butanol (3,2165 g) e isopropanol (2,9973 g) em um balão de 10mL. Aproximadamente, 1 μ L da solução foi transferido para um frasco de 9mL e a fibra desenvolvida foi deixada em contato com o “headspace” da amostra pelo tempo de 15min.

II.3.5- Condições de Operação do Cromatógrafo a Gás

Utilizou-se de um Cromatógrafo a Gás (Modelo Shimadzu 14B), equipado com um detector por ionização em chama (FID), injetor “Split/Splitless”, com uma coluna polar (CBP 20) de 25 metros, 0,25 milímetros de diâmetro interno e com espessura de filme de 0,22 μ m. As amostras em concentração em parte por milhão foram analisadas por SPME utilizando “headspace”.

O programa de temperatura usado para as análises de 2-nitrofenol foi: temperatura inicial de 80 °C por 3 min, com taxa de aquecimento de 5 °C por minuto até a temperatura de 180 °C, onde permaneceu por 1 min. Numa etapa final a coluna foi aquecida a uma taxa de aquecimento de 20 °C por minuto até 310 °C onde permaneceu por um período de 1min. As temperaturas do injetor e do detector foram de 280 °C.

O programa de temperatura usado para as análises de álcoois foi: temperatura inicial de 35 °C durante 6 min, em seguida, a temperatura foi elevada para 40°C com taxa de aquecimento de 1 °C por min, após este estágio a temperatura foi elevada para 150 °C com a taxa de aquecimento de

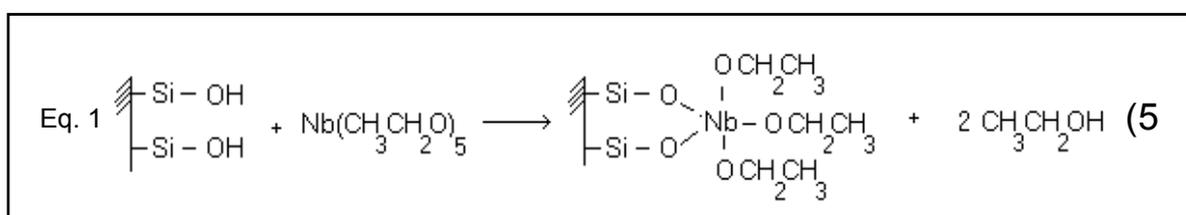
10 °C por min, sendo a temperatura final mantida por 2min. As temperaturas do injetor e do detector foram de 300 e 280°C, respectivamente.

II.4- Resultados e Discussão

II.4.1- Recobrimento das Fibras de Vidro.

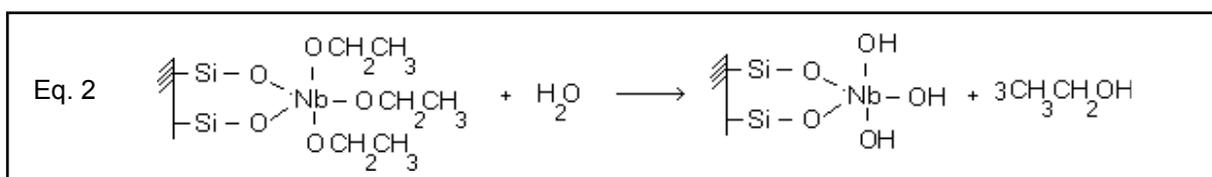
As fibras foram recobertas com Nb_2O_5 , usando-se como reagente precursor etóxido de nióbio (V) $[(CH_3CH_2O)_5Nb]$, solubilizado, em solvente apropriado, utilizando-se da técnica de Decomposição de Metalorgânicos (MOD).

Considera-se que as reações entre a superfície da fibra de vidro e o reagente precursor apresentam características semelhantes entre as reações apresentadas para a sílica gel (Equação 1, cap.I seção I.1). Trabalhos anteriores ⁽³⁸⁾, e os estudo de infravermelho, apresentado no capítulo I, mostraram que o vidro que compõe as fibras apresenta grupos silanóis em sua superfície ⁽⁵⁰⁾. Logo, a reação entre a fibra de vidro e o reagente precursor, $[Nb(CH_3CH_2O)_5]$, pode ser representada conforme a equação abaixo, **Equação 1**.



Os grupos silanóis da fibra atuam como uma ácido de Bronsted favorecendo a ligação com etóxido de nióbio (V).

Quando efetua-se a hidrólise controlada, esta leva à formação do óxido ⁽¹⁰⁾, como pode-se observar na **Equação 2**.



A avaliação da morfologia e da homogeneidade do recobrimento das fibras foram realizadas utilizando-se da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura. A micrografia apresentada na **Figura 1**, corresponde a uma vista longitudinal de uma fibra de vidro sem recobrimento. É de grande importância destacar que a imagem referente a esta fibra está sobre uma ampliação de 2000 vezes, desta forma, foi possível observar que a fibra apresenta-se como uma matriz vítrea, sem porosidade e com alguns vestígios de cristalização proveniente da temperatura de tratamento térmico, utilizada durante a etapa de estiramento da fibra ⁽³⁸⁾.

Este tratamento é realizado para evitar o resfriamento rápido da massa de vidro fundida e conseqüentemente, a diminuição excessiva da viscosidade, o que dificultaria o processo de estiramento para a obtenção das fibras.

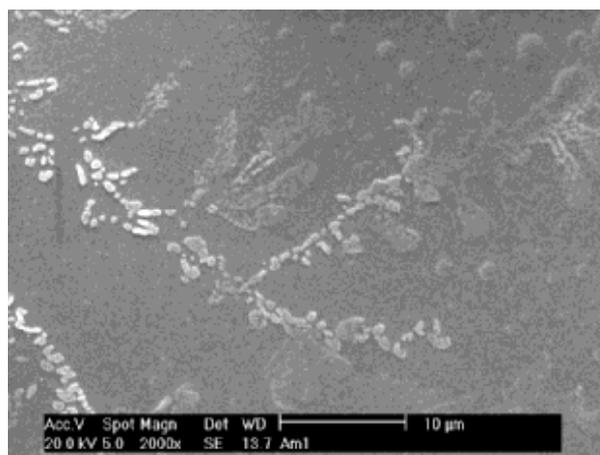


Figura 1: Imagem de elétrons secundários, ampliação 2000 vezes, correspondente à vista lateral de uma fibra de vidro sem recobrimento.

Comparando as micrografias apresentadas nas **Figuras 1 e 2a**, que corresponde a seção longitudinal da fibra de vidro recoberta com óxido de nióbio, observa-se a deposição de uma camada sobre a superfície da fibra de vidro, que é atribuída ao recobrimento da fibra com Nb_2O_5 . As micro-rachaduras observadas na camada depositada sobre a matriz vítrea são provenientes da secagem das fibras após a etapa de hidrólise e eliminação dos componentes orgânicos ⁽⁴⁴⁾.

O mapeamento de nióbio, (**Figura 2b**), foi obtido através da técnica de "Color Map". Quando compara-se o mapeamento de nióbio, (**Figura 2b**), com a micrografia apresentada na **Figura 2a**, observa-se regiões de contornos bem definidos representados pelos pontos brancos, os quais, correspondem a deposição de Nb_2O_5 sobre a superfície da fibra de vidro.

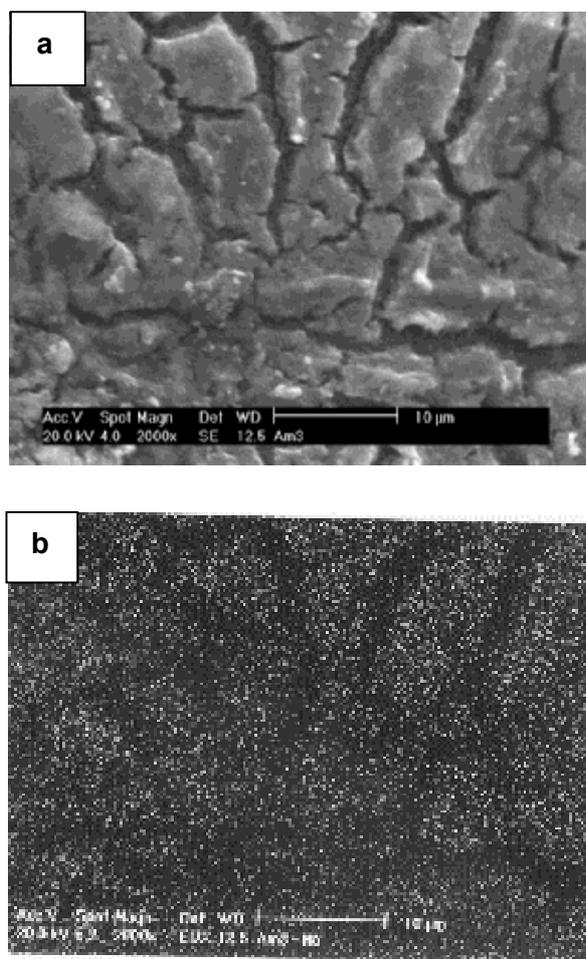


Figura 2: a) Imagem de elétrons secundários, ampliação de 2000 vezes, correspondente à seção longitudinal da fibra de vidro recoberta com óxido de nióbio. b) Imagem obtida por "Color Map", para linha de emissão $L\alpha$, que representa o mapeamento de nióbio.

A micrografia apresentada na **Figura 3a** corresponde à fratura na seção transversal da fibra de vidro recoberta com Nb_2O_5 . A fibra apresenta-se com um diâmetro regular, aproximadamente, $400\mu\text{m}$. Na imagem apresentada na

Figura 3b, que representa o mapeamento de nióbio, nota-se uma fina camada que envolve toda a seção longitudinal da fibra, onde a maior concentração de nióbio encontra-se na superfície da fibra de vidro.

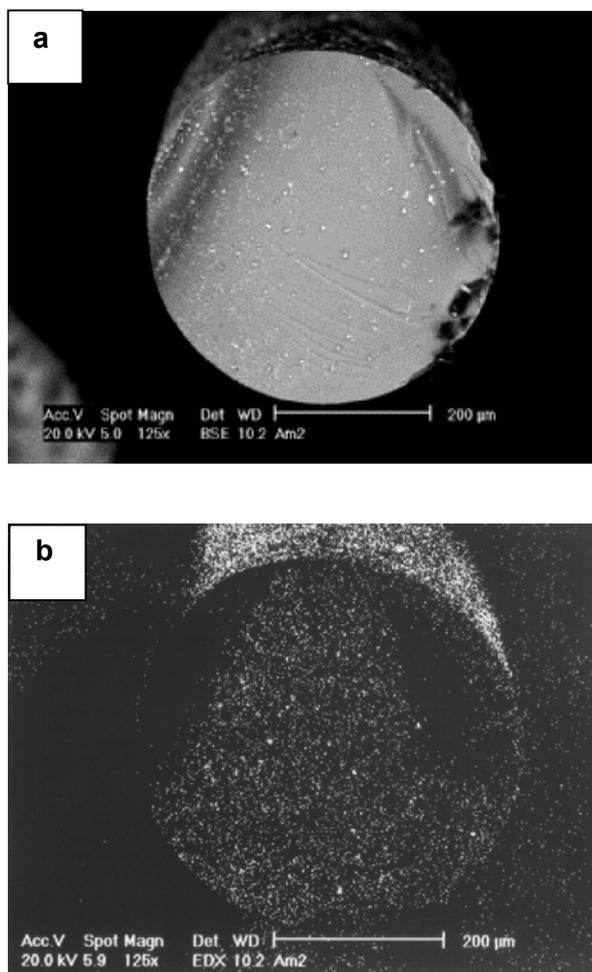


Figura 3: a) Imagem de elétrons retro-espalhados, ampliação de 125 vezes, correspondente ao corte na seção transversal de uma fibra de vidro recoberta com óxido de nióbio. b) Imagem obtida por "Color Map", para linha de emissão $L\alpha$, que representa o mapeamento de nióbio.

A fibra de vidro utilizada para a adsorção de fenóis e álcoois, num total de 50 análises cromatográficas, está apresentada nas **Figuras 4**. Na micrografia apresentada na **Figura 4a**, observa-se que, mesmo utilizando as

condições limites do cromatógrafo, a fibra mantém o recobrimento de óxido de nióbio em sua superfície.

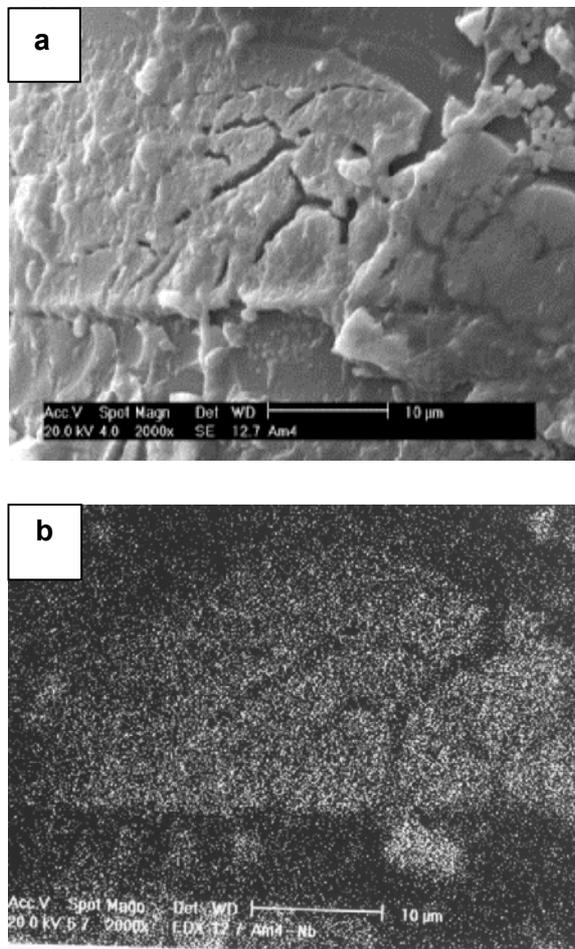


Figura 4: a) Imagem de elétrons secundários, ampliação de 2000 vezes, que corresponde a seção longitudinal da fibra de vidro recoberta com óxido de nióbio, que foi condicionada a temperatura de 310 °C por 30 min e utilizada para a adsorção de fenóis e álcoois. b) Imagem obtida por "Color Map", para a linha de emissão $L\alpha$, que representa o mapeamento de nióbio.

A imagem de "Color Map" referente ao mapeamento de nióbio, para a fibra recoberta, está representada na **Figura 4b**. Mesmo após a fibra ter sido utilizada por várias vezes, sob condições extrema de exposição, observa-se

uma grande quantidade de Nb_2O_5 na superfície da fibra, o que garante sua capacidade de adsorção e, conseqüentemente, reutilização.

Na **Figura 5** encontra-se a micrografia, correspondente ao corte na seção transversal da fibra de vidro, para a fibra recoberta com Nb_2O_5 utilizada na adsorção de álcoois e fenóis. A fibra, mesmo depois de exposta à temperatura de $310\text{ }^\circ\text{C}$, não apresenta alteração na sua forma, e o recobrimento, de Nb_2O_5 , permanece inalterado (**Figura 5b**).

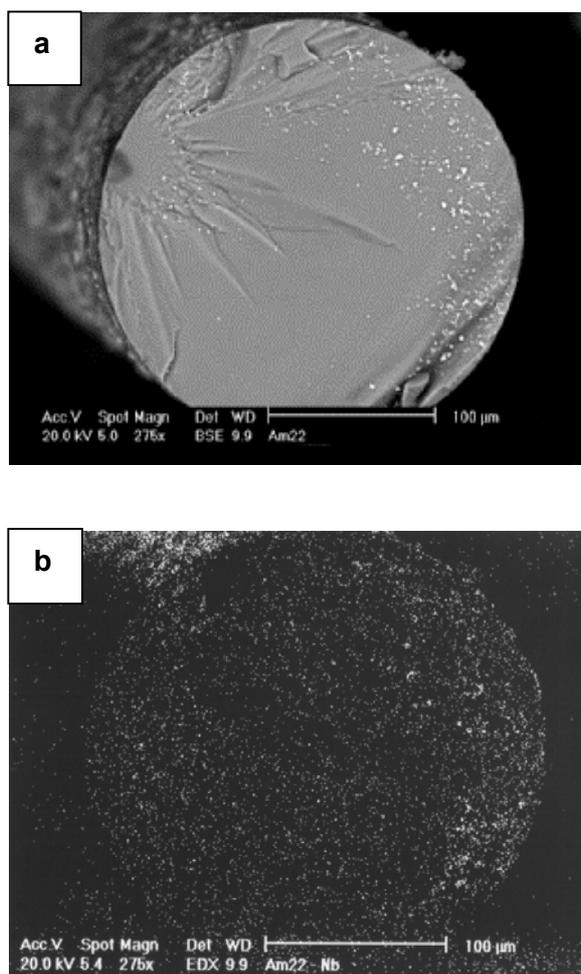


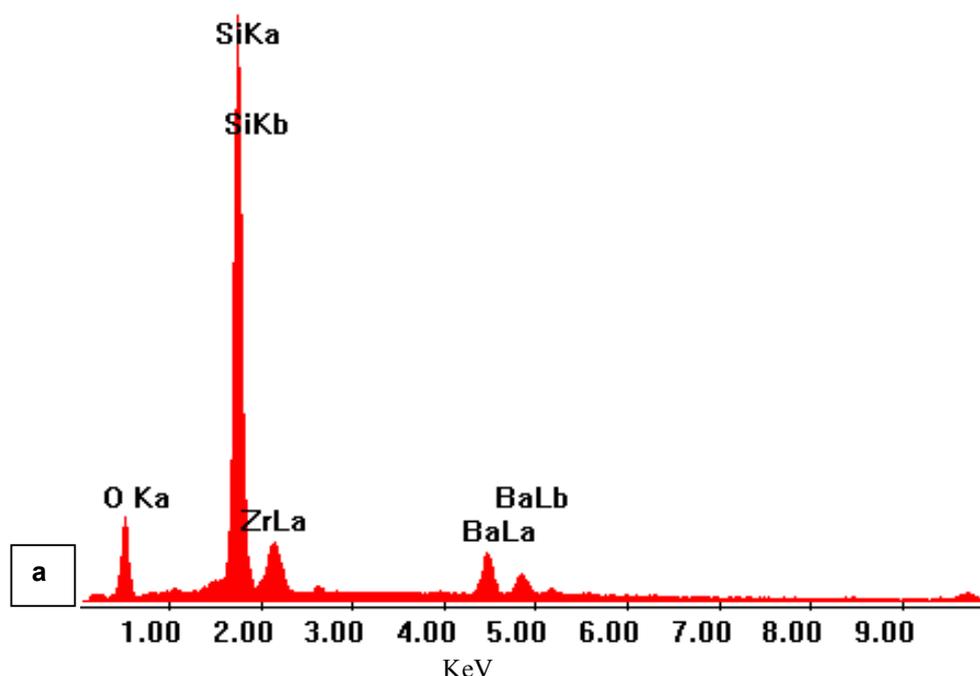
Figura 5: a) Imagem de elétrons retro-espalhados, ampliação de 276 vezes, correspondente ao corte na seção transversal da fibra de vidro recoberta com óxido de nióbio (V) submetida ao condicionamento a temperatura de $310\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min, e utilizada para a adsorção de fenóis e álcoois. b) Imagem obtida por "Color Map", para a linha de emissão $L\alpha$, que representa o mapeamento de nióbio.

II.4.2- Análise Química Qualitativa das Fibras de Vidro.

A análise química qualitativa da superfície das fibras de vidro realizada pela microsonda de energia dispersiva (EDS) apresentada na **Figura 6a**, mostra apenas a presença dos picos correspondente ao silício, zircônio e bário, além do oxigênio, que compõem a fibra.

Para o espectro apresentado na **Figura 6b**, que corresponde a fibra de vidro recoberta com óxido de nióbio sem ser condicionada, observa-se um aumento do pico em, aproximadamente, 2,2 KeV quando comparado com a **Figura 6a**. Este pico é atribuído tanto a linha de emissão $L\alpha$ do Zircônio, quanto a linha de emissão $L\alpha$ do Nióbio. Portanto, este aumento é decorrente da presença de nióbio na superfície da fibra de vidro.

Na **Figura 6c**, para a fibra de vidro recoberta com óxido de nióbio, submetida ao condicionamento, a intensidade do pico em 2,2 KeV se acentua. Com a perda do excesso do recobrimento de Nb_2O_5 e o reordenamento da camada de óxido de nióbio remanescente na superfície da fibra, promovido pelo condicionamento a 310 °C, a passagem do feixe de elétrons é facilitada, ocasionando o aumento na intensidade do pico correspondente ao nióbio.



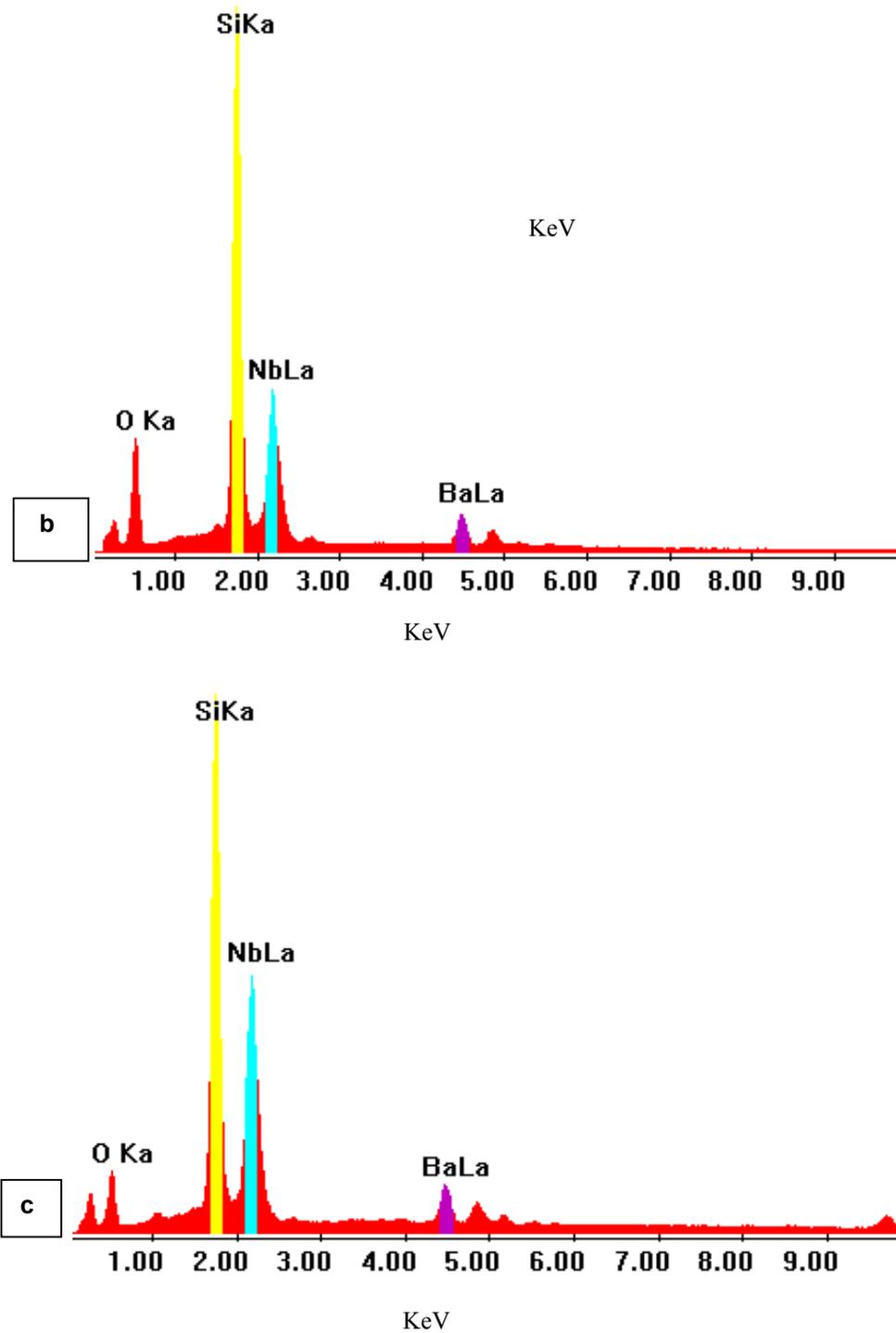
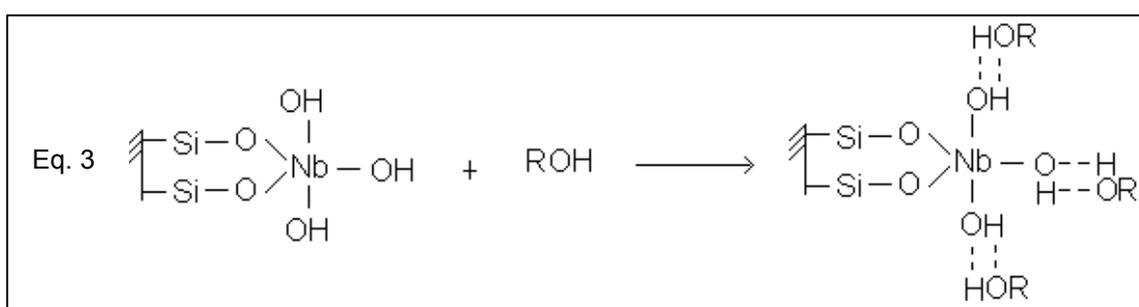


Figura 6: Espectros obtidos através da microsonda de energia dispersiva (EDS), para as fibras: **a)** sem recobrimento; **b)** recoberta com óxido de nióbio sem ser condicionada e **c)** recoberta com óxido de nióbio condicionada à temperatura de 310 °C por 30 min. Onde Ka, Kb, La e Lb correspondem a $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ respectivamente.

II.4.3- Eficiência das Fibras Recobertas por MOD.

A eficiência das fibras recobertas com óxido de nióbio foi avaliada por SPME aplicada à Cromatografia Gasosa. Foram analisadas amostras gasosas de 2-nitrofenol e de uma solução alcoólica contendo metanol, etanol, isopropanol e 1-butanol.

A **Equação 3** representa as interações entre o recobrimento por Nb_2O_5 das fibras de vidro e os respectivos analitos,



onde ROH pode ser: álcool ou fenol.

O cromatograma obtido com a fibra de vidro recoberta com Nb_2O_5 utilizada como padrão apresenta apenas uma linha base indicando, que a fibra não está contaminada com nenhum resíduo ou impureza.

Os cromatogramas apresentados na **Figura 7** correspondem à adsorção de 2-nitrofenol, **a)** pela fibra recoberta com Nb_2O_5 e **b)** pela fibra comercial. Nestes cromatogramas podem ser observado um pico, de grande intensidade, no tempo de retenção próximo a 5min que corresponde exatamente ao tempo de retenção do 2-nitrofenol. O sinal apresentado para a fibra recoberta com óxido de nióbio, (**Figura 7a**) é similar ao apresentado pela fibra comercial, (**Figura 7b**). Após, aproximadamente 50 análises cromatográficas, o sinal se mantém constante, indicando a reprodutibilidade dos resultados e a alta durabilidade da fibra recoberta. Estes resultados indicam que a fibra recoberta com Nb_2O_5 apresenta vida útil bastante longa.

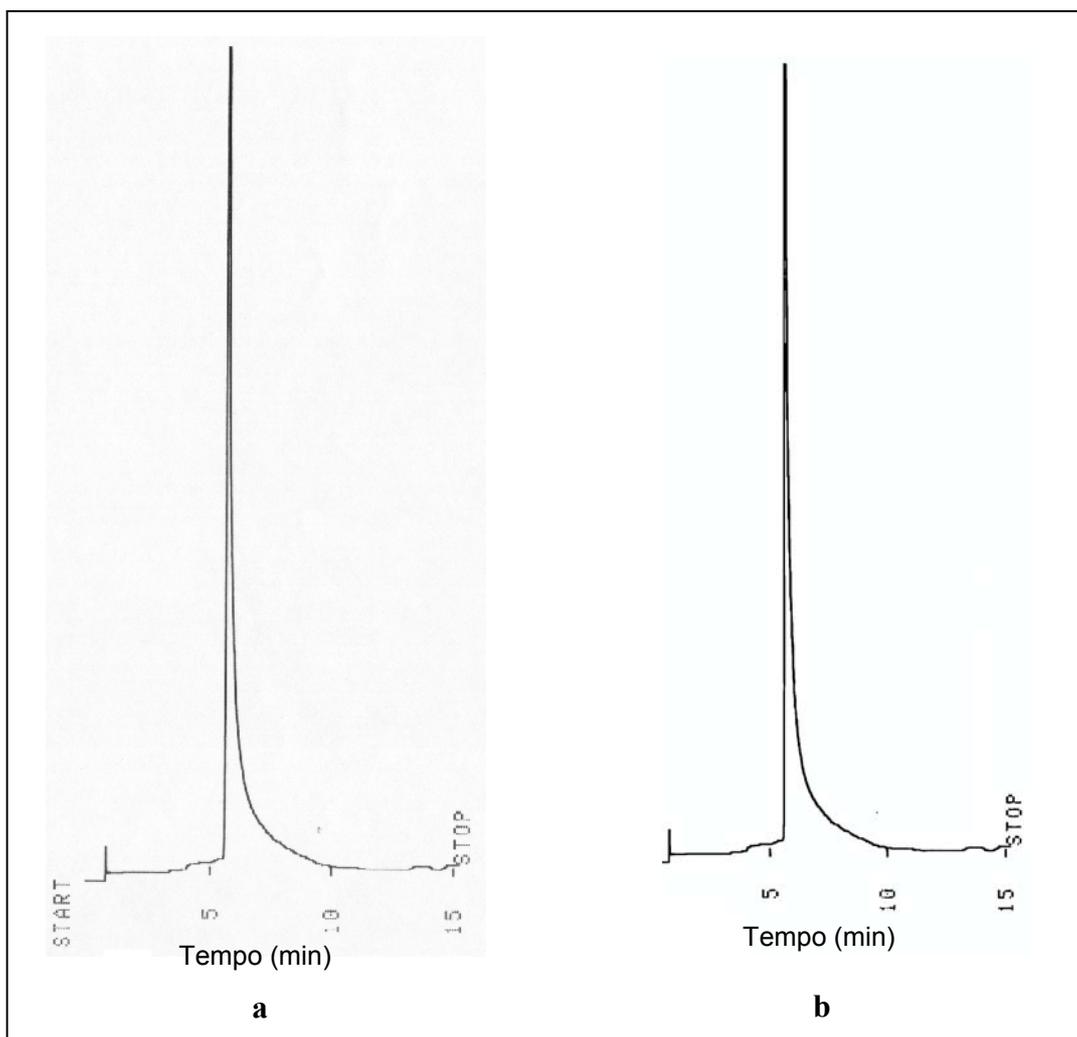


Figura 7: Cromatogramas correspondentes a adsorção de 2-nitrofenol, **a)** pela fibra recoberta com óxido de nióbio e **b)** pela fibra comercial (poliacrilato).

Na **Figura 8** encontra-se o cromatograma para a mistura de álcoois. O primeiro pico, com tempo de retenção de 8,3 min, corresponde à liberação de metanol, e o segundo pico, com tempo de retenção 9,4min indica a saída de etanol. O terceiro pico, com tempo de retenção 9,7min corresponde ao isopropanol e no tempo de retenção de 17,4min verifica-se a liberação de 1-butanol. Devido a diferença no peso molecular e ramificação dos álcoois nota-se primeiro a eliminação do metanol, seguido do etanol, isopropanol e 1-

butanol. As fibras recobertas com Nb_2O_5 apresentaram grande eficiência no processo de adsorção de mistura de álcoois. Além disso, uma variação na intensidade dos picos, sugerindo uma diferença em afinidade da fibra recoberta com Nb_2O_5 e o material adsorvido pode ser observada, indicando a seletividade da fibra.



Figura 8: Cromatograma correspondente a adsorção da solução de álcoois: metanol, etanol, isopropanol e 1-butanol.

II.5- Conclusão

A técnica de Decomposição de Metalorgânicos, utilizada para modificar a superfície das fibras de vidro com Nb_2O_5 , mostrou-se extremamente eficiente, resultando no recobrimento das fibras ao longo de toda sua seção longitudinal.

Através do mapeamento de nióbio por raios-X dispersivo, juntamente com o respectivo espectro, pode-se verificar a homogeneidade e intensidade do recobrimento superficial com Nb_2O_5 .

A metodologia empregada para avaliar a eficiência das fibras recobertas com Nb_2O_5 , Micro-extração em Fase Sólida, aplicada à cromatografia gasosa, e seu uso em análises dos compostos polares, 2-nitrofenol, metanol, etanol, isopropanol e 1-butanol, mostram a aplicabilidade do material, tanto pela adsorção e separação cromatográfica obtida quanto pela possibilidade de reutilização do material.

***RECOBRIMENTO DAS FIBRAS DE VIDRO PELA TÉCNICA
BASEADA NA
DEPOSIÇÃO DE VAPOR QUÍMICO (CVD)***

III.1- Introdução

A técnica baseada na Deposição de Vapor Químico, CVD, surge como um método promissor na obtenção de filmes e semicondutores, constituindo-se atualmente a mais importante técnica utilizada na indústria de microeletrônica ⁽⁴⁴⁾. Aplica-se ainda para a formação de multicamadas, filmes finos como recobrimento e modificação de superfície ⁽⁵¹⁾. Endo e colaboradores utilizaram-se da técnica de CVD para modificar as superfícies de eletrodos de LiNiO_2 ⁽⁵²⁾; Tanaka e colaboradores utilizaram-se da técnica para modificar a superfície de TiN e de Silício com hidreto de dimetilalumínio (DMAH) ⁽⁵³⁾.

Para o uso da técnica baseada na deposição de vapor químico utilizam-se precursores que apresentam alta pressão de vapor e temperaturas moderadas de sublimação, destacando-se os cloretos, alcóxidos e as β -dicetonas ⁽⁵⁴⁾. O acetilacetonato de zircônio é uma β -dicetona com pressão de vapor de 700 Pa a 200 °C o que faz com que seja bastante usada em CVD. Nubian e colaboradores utilizaram-se da técnica de CVD para reforçar fibras de mulita com ZrO_2 , onde o acetilacetonato de zircônio foi utilizado como reagente precursor ⁽⁵⁴⁾.

A técnica de deposição de vapor químico (CVD), pode ser adaptada à diferentes métodos de excitação do reagente precursor. Como exemplo, um sistema de plasma acoplada a uma câmara de vácuo ⁽⁵²⁾, um outro sistema faz uso de uma câmara de UHV equipada com espectrômetro de massa ⁽⁵³⁾, e um dos meios mais simples para o uso desta técnica apresenta um equipamento de alto vácuo acoplado a um sistema de aquecimento ⁽⁵⁵⁾, o qual pode ser observado na **Figura 1**.

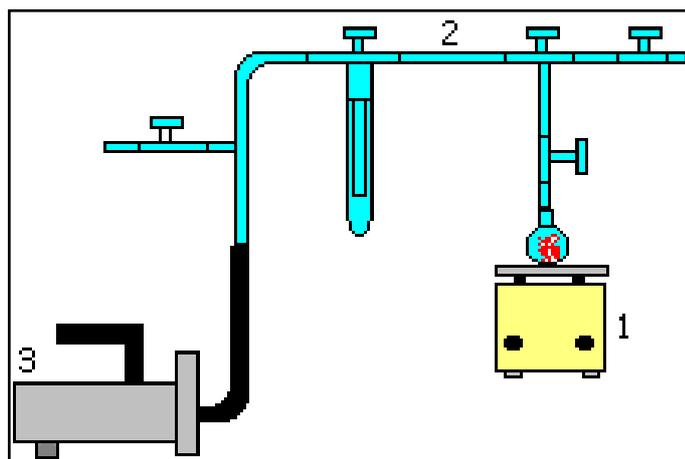


Figura 1 - Desenho simplificado de um sistema utilizado na técnica de CVD: 1-chapa de aquecimento; 2- linha de vácuo; 3- bomba de vácuo.

Existe um interesse crescente por parte dos pesquisadores em obter superfícies modificadas quimicamente com grupos inorganofuncionais. A sílica gel apresenta área superficial de $S_{\text{BET}} = 322 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ com diâmetro de poro de 6nm em média. Quando faz-se a modificação superficial da sílica quimicamente com Nb_2O_5 ⁽⁵⁶⁾ tem-se a formação de um excelente trocador iônico com grande área superficial ($S_{\text{BET}} = 307 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Denofre e colaboradores suportaram óxido de nióbio (V) sobre a superfície da sílica gel, utilizando-se cloreto de nióbio como reagente precursor e pela técnica sol-gel ⁽⁵⁶⁾.

O desenvolvimento de novas fibras de vidro que apresentam características semelhantes a da sílica gel e que, modificadas quimicamente com grupos organofuncionais ou inorganofuncionais tenham a capacidade de adsorver determinados analitos, tem levado grupos de pesquisadores a se concentrarem nesta área. Wang e colaboradores modificaram a superfície de fibras de vidro com polietileno glicol, as quais foram utilizadas para analisar amostras gasosa de fenóis, di-ésteres e pesticidas fazendo uso da técnica de Micro-extração em Fase Sólida (SPME) aplicada à Cromatografia Gasosa ⁽⁵⁷⁾.

III.2- Objetivos

III.2.1- Objetivo Geral.

1- Recobrir as fibras de vidro de composição, Li_2O - BaO - ZrO_2 - SiO_2 , com óxido de nióbio (Nb_2O_5), através da técnica de Deposição de Vapor Químico (CVD), utilizando-se cloreto de nióbio como reagente precursor.

III.2.2- Objetivos Específicos.

1- Avaliar a espessura e homogeneidade do recobrimento das fibras de vidro utilizando-se da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

2- Analisar, qualitativamente a superfície das fibras sem recobrimento e recobertas com Nb_2O_5 , através da Microsonda de Energia Dispersiva (EDS).

3- Testar a eficiência das fibras recobertas, na adsorção de soluções alcólicas, utilizando SPME aplicada em Cromatografia Gasosa.

III.3- Parte Experimental

III.3.1- Reagentes.

Para recobrir as fibras de vidro de composição $\text{Li}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ utilizou-se pentacloreto de nióbio, (Riedel-de Haën), como reagente precursor do óxido de nióbio.

III.3.2- Recobrimento das Fibras de Vidro.

Foram obtidas fibras sem tratamento térmico e tratadas termicamente, com uma taxa de aquecimento de $25\text{ }^\circ\text{C}$ por minutos até a temperatura de 300°C por 2 h, com o objetivo de ativar a superfície das fibras.

As fibras de vidro foram recobertas através da técnica baseada na Deposição de Vapor Químico (CVD). Para o uso desta técnica montou-se um equipamento que concilia baixas pressões com temperaturas moderadas, conforme representado na **Figura 1**. Fez-se uso do pentacloreto de nióbio, como reagente precursor do óxido de nióbio (V). O NbCl_5 foi sublimado a temperatura de $140\text{ }^\circ\text{C}$, e seus vapores colocados em contato com as fibras que estavam localizadas em um compartimento superior na linha de vácuo.

Após o processo de recobrimento, as fibras de vidro foram submetidas a hidrólise lenta, onde o material ficou exposto em uma atmosfera com elevado grau de umidade por 24 h, e hidrólise rápida, na qual as fibras ficam em contato direto com água também por 24 h.

Para finalizar o processo de recobrimento algumas das fibras foram submetidas a condicionamentos, sendo que estes foram realizados com diferentes taxas de aquecimento. Para um condicionamento rápido utilizou-se uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}$ por minuto até a temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$, onde permaneceu por um período de 2 h. Uma taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C}$ por minuto, foi utilizada para um condicionamento lento, até a temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h. Esta etapa teve como objetivo ativar o recobrimento de óxido de nióbio na superfície da fibra.

Todos os tratamentos térmicos e condicionamentos foram realizados num forno EDG 1800.

Totalizaram-se doze ensaios, variando-se os respectivos tratamentos térmicos, tempo de hidrólise e condicionamentos das fibras. Estes encontram-se descritos na **Tabela 1**.

Tabela 1: Denominações das fibras de vidro recobertas com Nb₂O₅ que foram submetidas a tratamentos térmicos, condicionamentos e hidrólises.

Fibras	Sem T.T.	Com T.T.	Hidr. Lenta	Hidr. Rápida	Sem Cond.	Cond. Rápido	Cond. Lento
1a	X		X		X		
1b	X		X			X	
1c	X		X				X
2a	X			X	X		
2b	X			X		X	
2c	X			X			X
3a		X	X		X		
3b		X	X			X	
3c		X	X				X
4a		X		X	X		
4b		X		X		X	
4c		X		X			X

Sem T.T. - Sem ser submetida a Tratamento Térmico;

Com T.T.- Submetida ao Tratamento Térmico (300 °C por 2 h);

Sem Cond- Sem ser submetida a Condicionamento;

Cond. Rápido- Submetida ao Condicionamento Rápido (300 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 20 °C por minuto);

Cond. Lento- Submetida ao Condicionamento Lento (300 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 1 °C por minuto);

Hidr. Lenta- Submetida a atmosfera com elevado grau de umidade;

Hidr. Rápida- Submetida a hidrólise em água destilada;

III.3.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura para observar a camada de Nb₂O₅ depositada sobre a superfície das fibras e verificar a espessura e homogeneidade do recobrimento foram realizadas como descrito no item II.3.3 capítulo II.

III.3.4- Preparo das Amostras.

Preparou-se uma solução padrão através da mistura de metanol (3,82g), etanol (3,07g) e 1-butanol (1,10g) em um balão de 10 mL, pesadas em uma balança analítica, possibilitando a determinação da concentração de cada álcool presente na amostra. Para as análises cromatográficas, quantidades diferentes da solução (1 a 3 µL da mistura de álcoois) foram transferidos para frascos de 9 e 26 mL e realizada amostragem por "Headspace".

III.3.5- Condições de Operação do Cromatógrafo a Gás.

Para as fibras recobertas pela técnica de CVD o programa de temperatura usado para as análises de álcoois foi: temperatura inicial de 40°C durante 6 min, em seguida a temperatura foi elevada para 150°C com taxa de 10°C por minuto, sendo a temperatura final mantida por 2 minutos. As temperaturas do injetor e do detector foram de 300 e 280°C, respectivamente.

Para a liberação do analito adsorvido na fibra, a mesma foi introduzida no injetor onde permaneceu por 5min, para dessorção térmica dos analitos, no modo "splitless".

III.3.6- Estudos Cromatográficos com a Fibra de Vidro Recoberta.

Em um frasco de 9 mL colocou-se 1 µL da solução dos álcoois e deixou-se o frasco tampado e em repouso por intervalos de tempo (15 minutos)

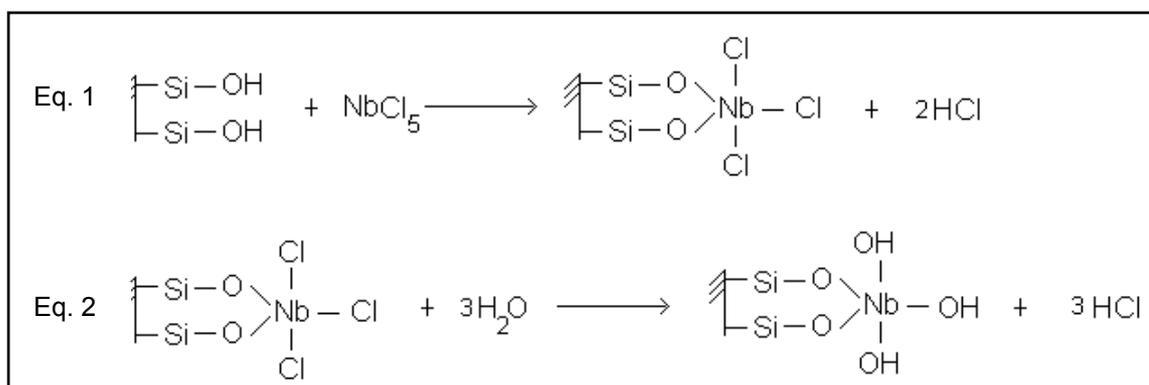
necessários para saturar a atmosfera do frasco com vapores da amostra. Após total vaporização da amostra realizaram-se estudos de: a) tempo de extração; b) múltiplas extrações da mesma amostra e c) reprodutibilidade.

Em um frasco de 26 mL contendo de 1 a 3 μL da mistura de álcoois, foram realizados estudos para a obtenção de: a) curva de calibração, b) verificação do efeito da umidade sobre a adsorção dos álcoois e c) interferentes.

III.4- Resultados e Discussão

III.4.1- Recobrimento das Fibras de Vidro.

Conforme discutido anteriormente no Capítulo II, seção II.4.1, a fibra de vidro utilizada apresenta sítios ácidos de Bronsted (Si - OH), o que facilita a ligação com o cloreto de nióbio (V) ⁽⁵⁶⁾, e, portanto, efetuando-se uma hidrólise controlada, após reação com NbCl₅ obtêm-se o recobrimento da fibra com o respectivo óxido ⁽¹⁰⁾, como pode ser observado nas **Equações 1 e 2**.



III.4.2- Caracterizações das Fibras Recobertas.

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura pôde-se observar a camada depositada sobre a superfície da fibra. Com o uso do programa de mapeamento superficial "Color Map" acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura fez-se a identificação de nióbio como elemento principal na superfície das fibras de vidro recobertas. A microssonda de energia dispersiva (EDS) foi utilizada para análises qualitativas da composição química superficial das fibras recobertas.

Na **Figura 2** encontram-se as micrografias, as análises de imagens e os respectivos espectros obtido pela microssonda de energia dispersiva (EDS), para o primeiro grupo de fibras, representados na **Tabela 1** pelas fibras **1a**, **1b** e **1c**. Estas fibras correspondem às que não foram submetidas ao tratamento

térmico e foram hidrolisadas lentamente. A fibra **1a** não foi condicionada, as fibras **1b** e **1c** foram submetidas aos condicionamentos rápido e lento, respectivamente.

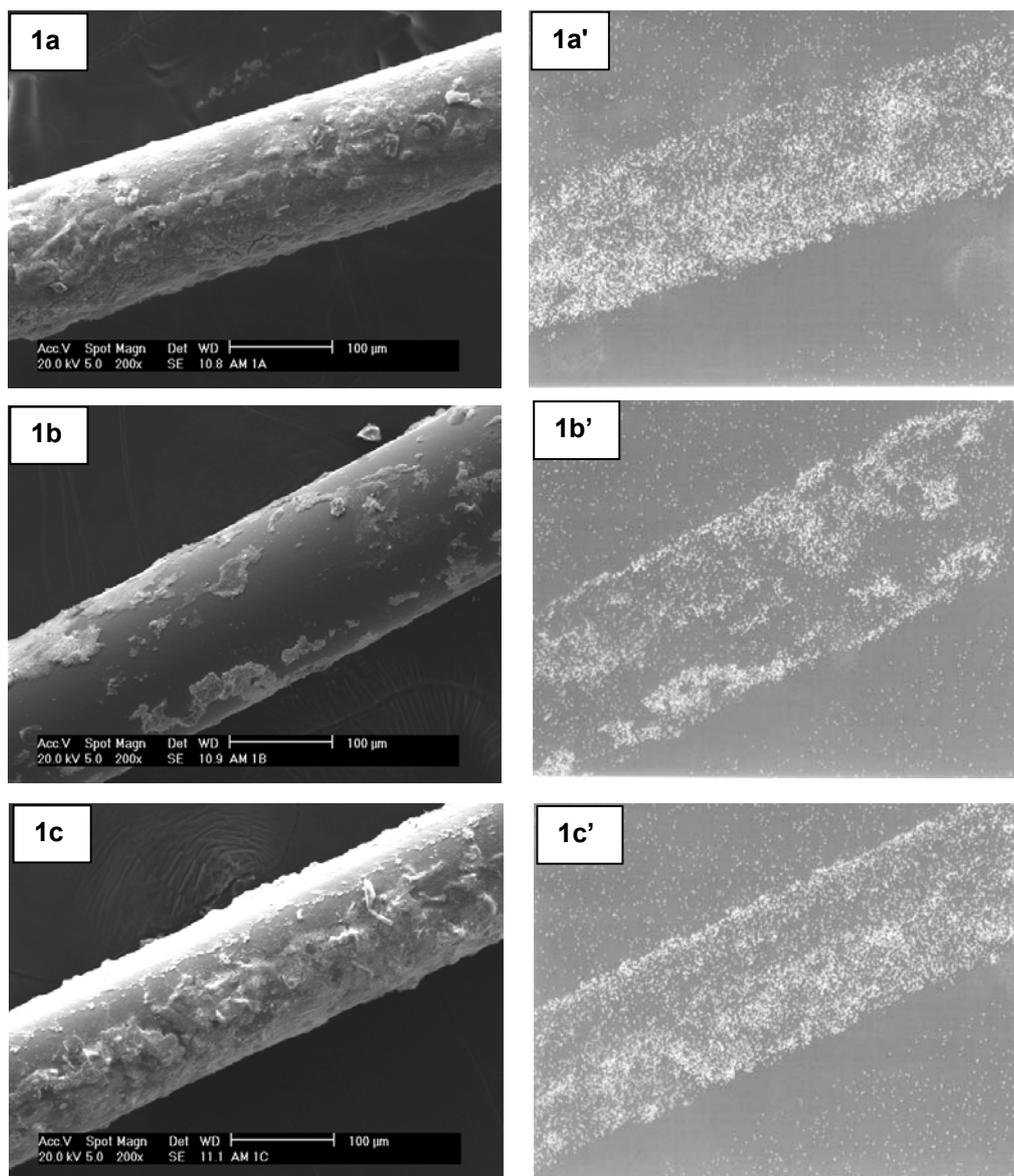
Quando comparando-se a micrografia apresentada na Figura 1, Capítulo II, Seção II.4.1, com as micrografias **1a**, **1b** e **1c** apresentadas na **Figura 2**, deste capítulo, nota-se o aparecimento de uma camada depositada sobre a superfície destas últimas fibras.

A fibra mostrada na micrografia **1a** apresenta um recobrimento homogêneo ao longo de toda sua seção longitudinal. Quando compara-se com a fibra **1b**, percebe-se que nesta encontram-se ilhas de recobrimento sobre a superfície, mostrando regiões com deficiência no recobrimento. Na micrografia **1c**, percebe-se um recobrimento intermediário entre as fibras mostradas nas micrografias **1a** e **1b**. Nota-se também a formação de uma camada mais homogênea quando comparado com a fibra **1b**.

Através da técnica de “Color Map” pôde-se efetuar o mapeamento de nióbio, representado pelos pontos brancos sobre a superfície das fibras. Para a fibra de vidro apresentada na micrografia **1a** da **Figura 2**, tem-se o respectivo mapeamento de nióbio **1a'**, onde, nota-se que toda a seção longitudinal da fibra encontra-se recoberta. Na imagem **1b'**, percebe-se um recobrimento menos eficiente que o mostrado em **1a'**, onde apenas ilhas de concentração de nióbio encontram-se dispersas na superfície da fibra. Para o mapeamento de nióbio, **1c'** tem-se um recobrimento intermediário, com uma maior quantidade de nióbio, quando comparado com o mapeamento superficial **1b'**, apresentadas na **Figura 2**.

As análises químicas qualitativas que estão representadas pelos espectros **1a''**, **1b''** e **1c''** na **Figura 2**, vêm confirmar os resultados obtidos por microscopia e por “Color Map”. No espectro **1a''** observa-se uma variação na intensidade do pico em 2,2 KeV, quando comparado com o espectro apresentado na Figura 6a, Capítulo II, Seção II. 4. 2, que pode ser atribuído tanto a linha de emissão $L\alpha$ do zircônio quanto a linha de emissão $L\alpha$ do nióbio. O aumento da intensidade deste pico se dá pela presença de nióbio na superfície da fibra de vidro. A análise química representada pelo espectro **1b''**, mostra uma diminuição na intensidade do pico em 2,2 KeV, quando comparado com o espectro **1a''**, indicando, como esperado, uma menor quantidade de

nióbio na superfície da fibra. A análise química representada pelo espectro **1c''** mostra uma diminuição na intensidade do pico em 2,2 KeV, com relação ao espectro **1a''** e um aumento na intensidade do mesmo quando comparado ao espectro **1b''**. Isso mostra que para este grupo de fibras, o condicionamento rápido causou uma diminuição na camada de nióbio depositada sobre a superfície da mesma.



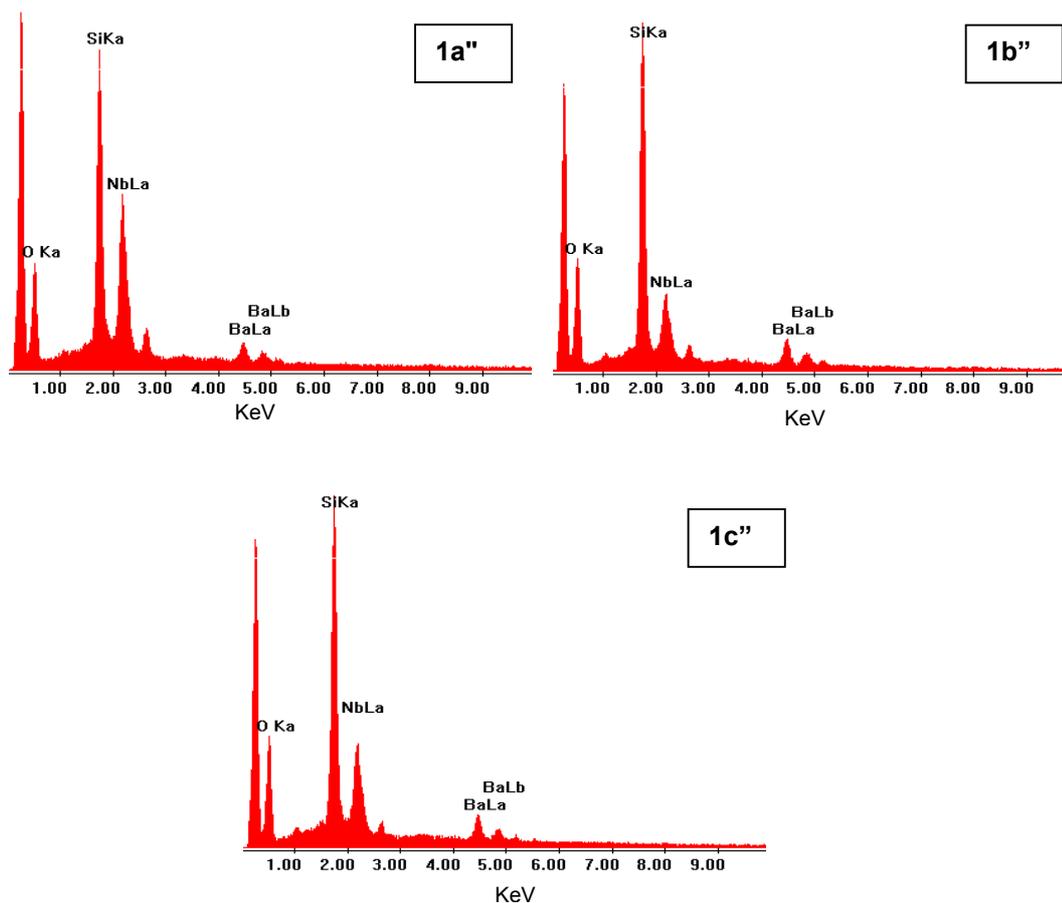
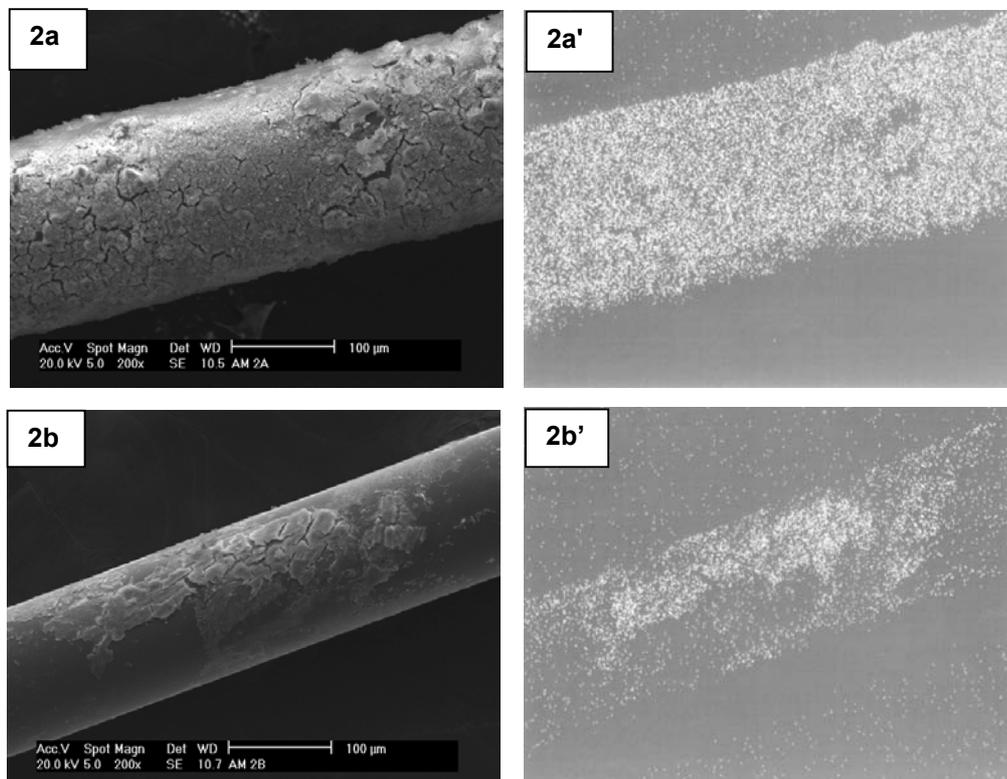


Figura 2: 1a, 1b e 1c- Imagens de elétrons secundários, ampliação de 200 vezes, correspondente às fibras que não foram submetidas ao tratamento térmico e foram hidrolisadas lentamente. A fibra **1a**, não foi submetida ao condicionamento, **1b** e **1c** submetidas ao condicionamento rápido e lento, respectivamente. **1a'**, **1b'** e **1c'**- Imagens do mapeamento de nióbio obtido por "Color Map". **1a''**, **1b''** e **1c''** - Espectros obtidos por microsonda de energia dispersiva (EDS). Onde Ka, Kb, La e Lb correspondem a $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ respectivamente.

O estudo para o segundo grupo de fibras, referidas na **Tabela 1** como fibras **2a**, **2b** e **2c**, mostra as fibras que não foram tratadas termicamente e foram hidrolisadas rapidamente, e submetidas às mesmas condições de condicionamento do primeiro grupo, ou seja, **2a** sem ser condicionada, **2b** e **2c** submetidas ao condicionadas rápido e lento, respectivamente. Os estudos realizados por microscopia eletrônica de varredura são mostrados na **Figura 3**. A micrografia da fibra **2a**, mostra um recobrimento mais uniforme que o

apresentado para a fibra **1a**, com uma maior quantidade de óxido de nióbio depositado sobre toda a extensão. A fibra de vidro **2b**, apresenta um recobrimento deficiente quando comparado com a fibra **2a**. Por sua vez, a fibra **2c**, que foi submetida ao condicionamento lento apresenta-se, novamente, com um recobrimento intermediário entre as fibras **2a** e **2b**.

Pelo mapeamento de nióbio deste grupo de fibras, mostrado nas micrografias **2a'**, **2b'** e **2c'** da **Figura 3**, percebe-se para todas as fibras, uma grande quantidade de óxido de nióbio superficial, bem como uma homogeneidade maior no recobrimento da superfície da fibra **2a**. Estes resultados são confirmados pelos espectros **2a''**, **2b''** e **2c''** apresentados na **Figura 3**, onde a intensidade do pico correspondente ao nióbio em 2,2 KeV, apresenta-se bem superior às fibras hidrolisadas lentamente, **Figura 2**, tornando-se mais intenso que o pico correspondente ao silício, espectro **2a''** em aproximadamente 1,8 KeV, devido a dificuldade encontrada pelo feixe de elétrons para atingir a matriz do vidro.



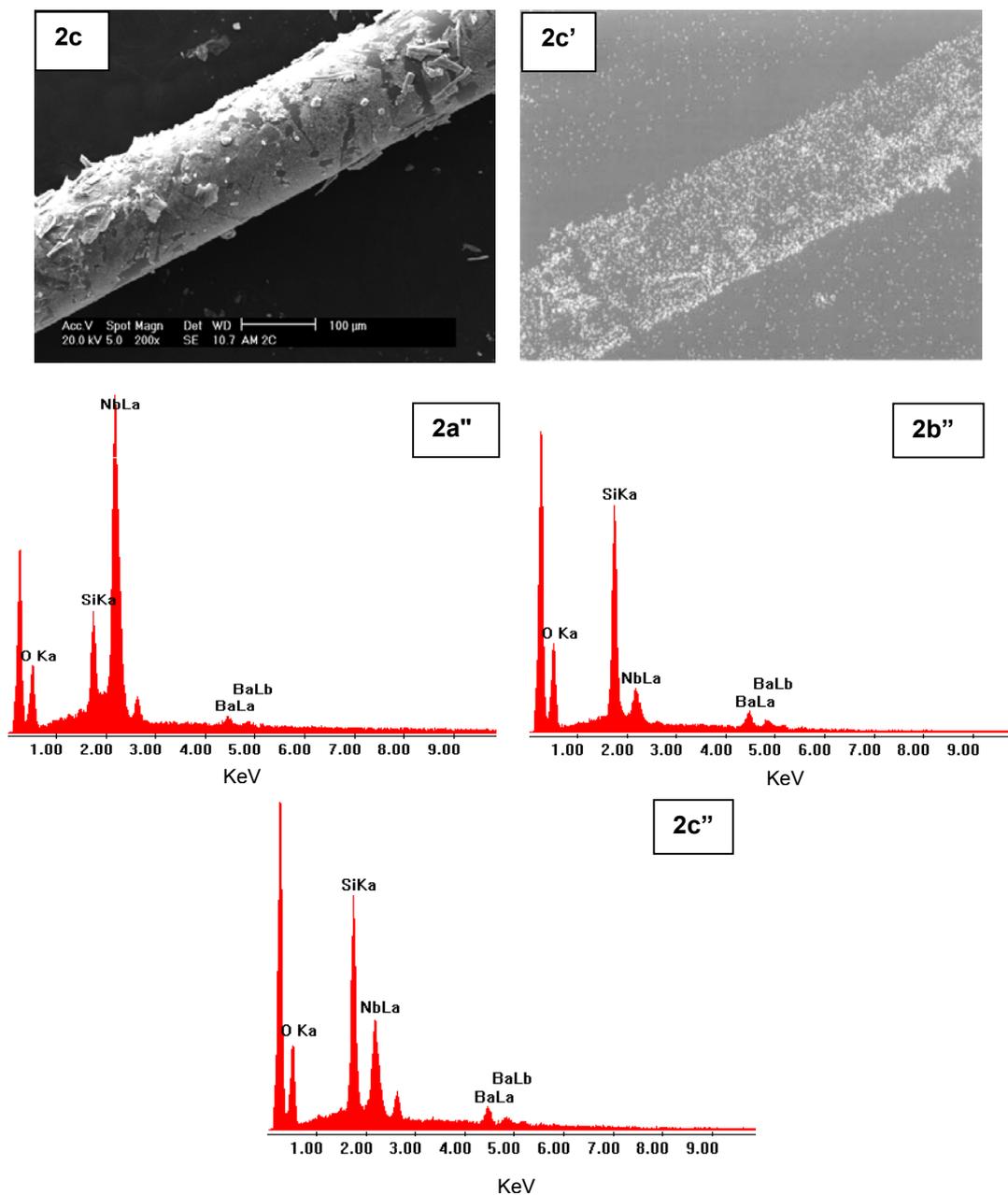


Figura 3: **2a**, **2b** e **2c**- Imagens de elétrons secundários, ampliação de 200 vezes, correspondente às fibras que não foram submetidas ao tratamento térmico e foram hidrolisadas rapidamente. A fibra **2a**, não foi submetida ao condicionamento, **2b** e **2c** submetidas aos condicionamentos rápido e lento, respectivamente. **2a'**, **2b'** e **2c'**- Imagens do mapeamento de nióbio obtido por "Color Map". **2a''**, **2b''** e **2c''**- Espectros obtidos por microsonda de energia dispersiva (EDS). Onde Ka, Kb, La e Lb correspondem a $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ respectivamente.

Os grupos de fibras 3 e 4, diferem das demais apenas no tratamento térmico, pois estas foram tratadas termicamente com o objetivo de ativar a superfície das fibras, de modo a facilitar as reações entre os grupos silanóis e o reagente precursor do óxido de nióbio (V), NbCl_5 .

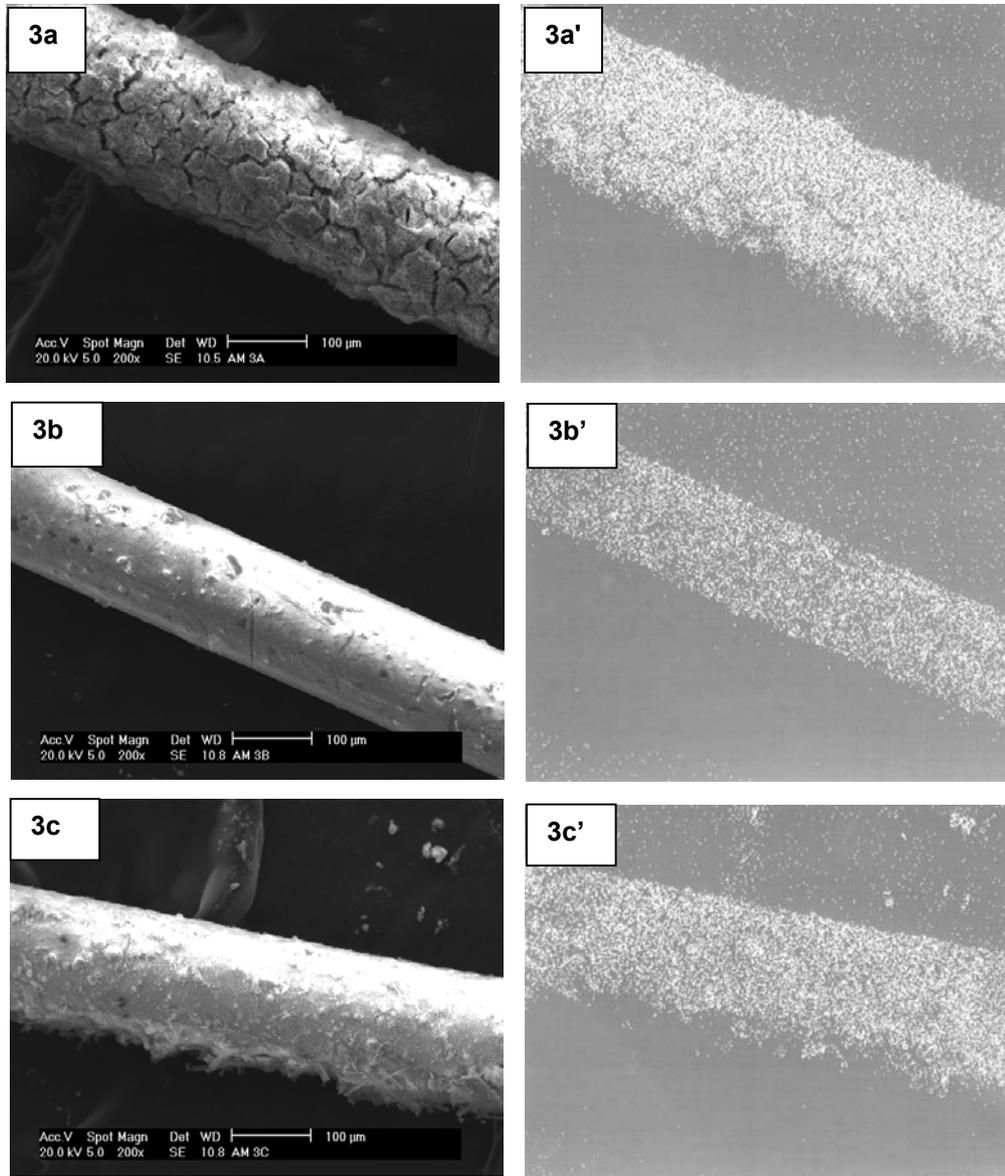
Na **Figura 4**, encontram-se as micrografias, as análises de imagens e os respectivos espectros EDS, para as fibras tratadas termicamente e submetidas à hidrólise lenta. A fibra **3a** não foi condicionada, a fibra **3b** submetida ao condicionamento rápido e a fibra **3c** submetida ao condicionamento lento.

Como mostrado na micrografia da fibra **3a**, a mesma apresenta-se completamente recoberta ao longo de sua seção longitudinal, com micro-rachaduras presentes na superfície do recobrimento. A fibra de vidro apresentada na micrografia **3b**, encontra-se com um recobrimento mais uniforme, quando comparado com os apresentados pelas fibras **1b** e **2b**, onde regiões de recobrimento diferenciados eram encontradas ao longo de toda superfície. Observando a micrografia da fibra **3c**, novamente percebe-se um recobrimento intermediário entre os apresentados para as fibras **3a** e **3b**.

Com o mapeamento, **3a'**, nota-se uma espessa camada de recobrimento sobre a superfície da fibra. Percebe-se também que as micro-rachaduras não estão sendo representadas no mapeamento, sendo este um indicativo que estas estejam presentes apenas na parte externa do recobrimento. No mapeamento de nióbio **3b'**, percebe-se um recobrimento menos eficiente quando comparado com o mapeamento apresentado nas imagens **3a'** e **3c'**.

A análise química realizada pela microsonda EDS confirma a tendência encontrada para os dois primeiros grupos de fibras, onde a fibra de vidro recoberta sem ser submetida ao condicionamento, fibra **3a**, apresenta-se com a camada de recobrimento mais espessa entre todas as fibras recobertas. Percebe-se um aumento considerável na intensidade do pico em 2,2 KeV, espectro **3a''**, atribuído ao nióbio. A diminuição da intensidade do pico atribuído ao silício, se deve a elevada espessura da camada de recobrimento de nióbio, que impede quase que por completo que o feixe de elétrons atinja a matriz da fibra de vidro. Novamente, para o espectro **3b''** tem-se uma diminuição na intensidade do pico em 2,2 KeV, quando comparado com os espectros **3a''** e

3c''. Porém, uma maior quantidade de nióbio na superfície desta fibra pode ser inferida quando compara-se com os espectros **1b''** e **2b''**.



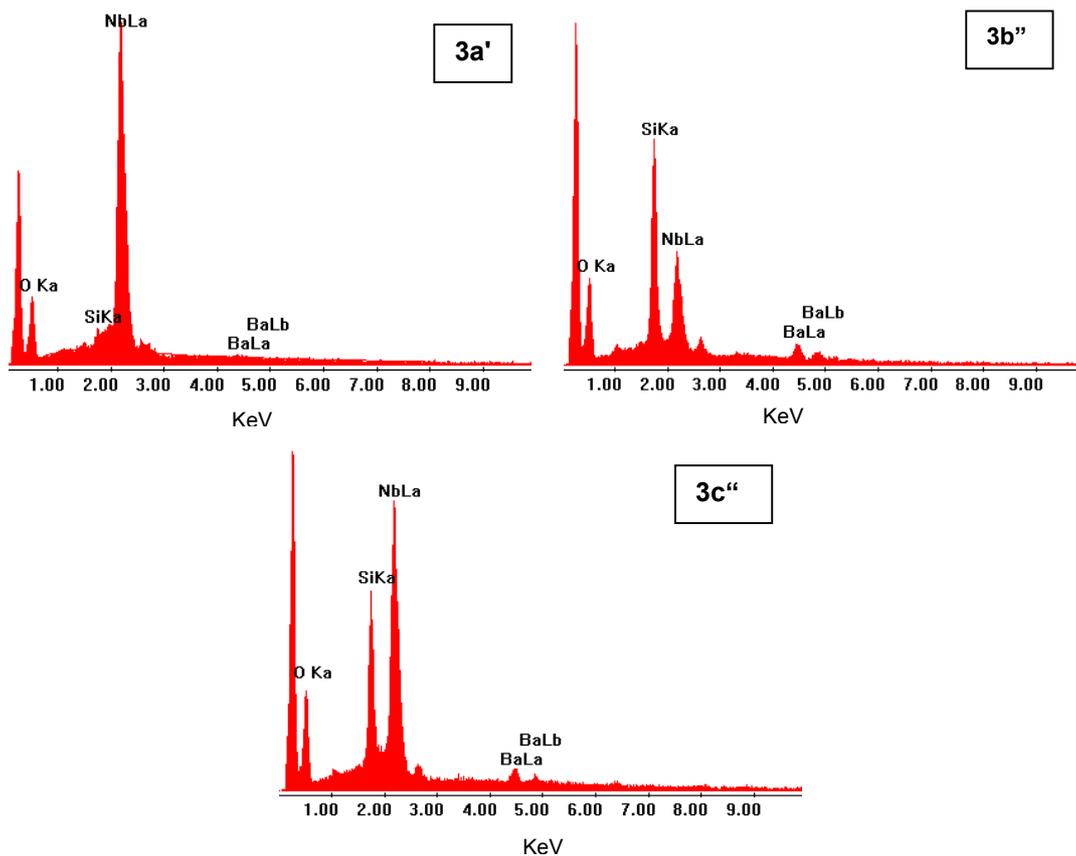
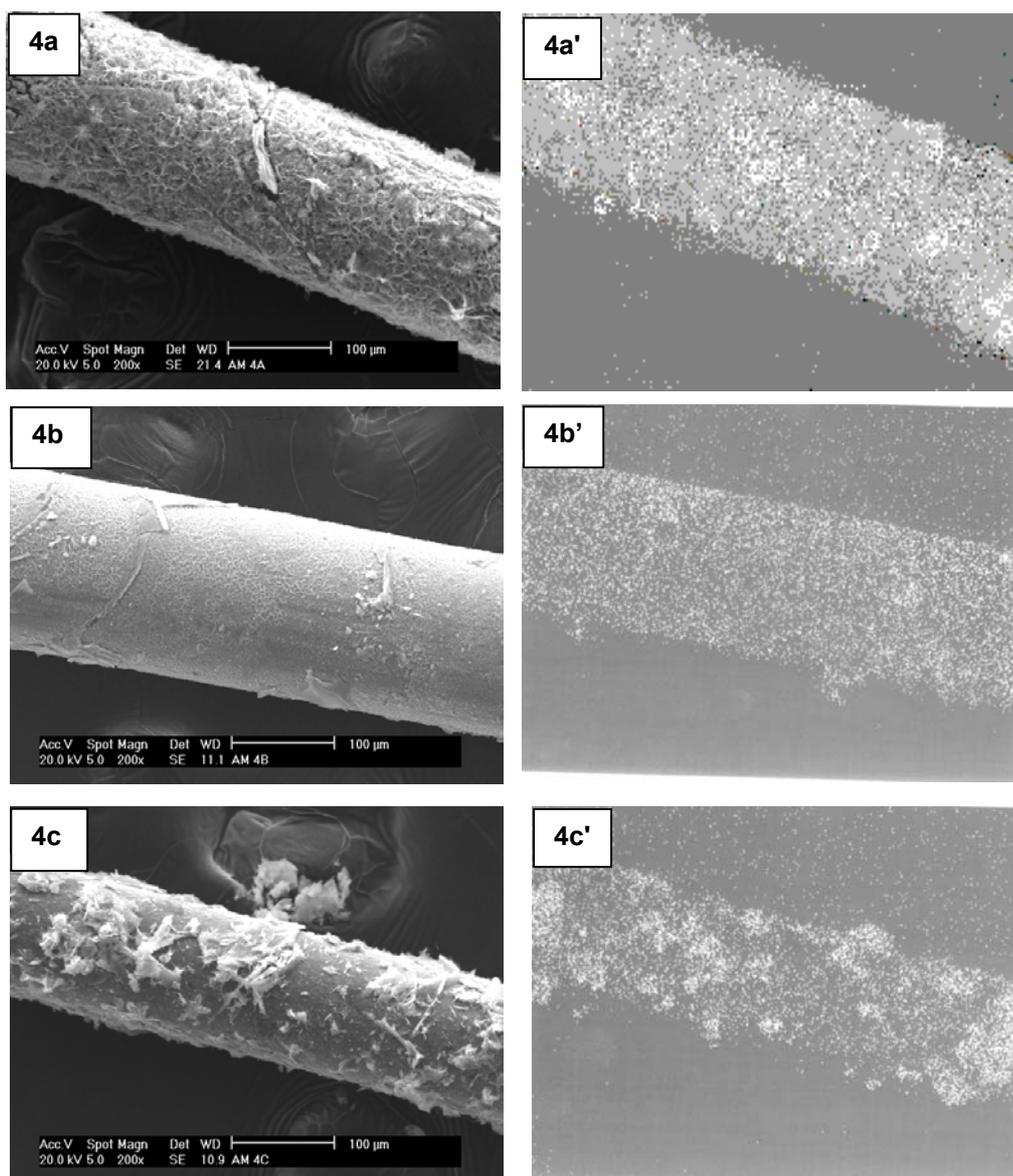


Figura 4: **3a**, **3b** e **3c**- Imagens de elétrons secundários, ampliação de 200 vezes, correspondente às fibras que foram submetidas ao tratamento térmico e foram hidrolisadas lentamente. A fibra **3a**, não foi submetida ao condicionamento, **3b** e **3c** submetidas aos condicionamentos rápido e lento, respectivamente. **3a'**, **3b'** e **3c'**- Imagens do mapeamento de nióbio obtido por "Color Map". **3a''**, **3b''** e **3c''**- Espectros obtidos por microsonda de energia dispersiva (EDS). Onde Ka, Kb, La e Lb correspondem a $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ respectivamente.

Na **Figura 5**, encontram-se as micrografias das fibras **4a**, **4b** e **4c**, bem como as análises de imagens **4a'**, **4b'** e **4c'** e os espectros de EDS **4a''**, **4b''** e **4c''**. Estas foram tratadas termicamente e submetidas a hidrólise rápida. Estas fibras também apresentaram suas superfícies completamente recobertas, sem no entanto, apresentarem regiões com micro-rachaduras, conforme apresentado nas micrografias da **Figura 4**. Com o mapeamento e com a análise

química confirma-se a presença de uma grande quantidade de nióbio sobre a superfície destas fibras.

Os resultados para este grupo de fibras, são similares aos discutidos para as fibras do grupo 3 (Figura 4). No entanto, quando compara-se os espectros de EDS percebe-se que as fibras **4b** e **4c** encontram-se com uma menor quantidade de nióbio sobre suas superfícies.



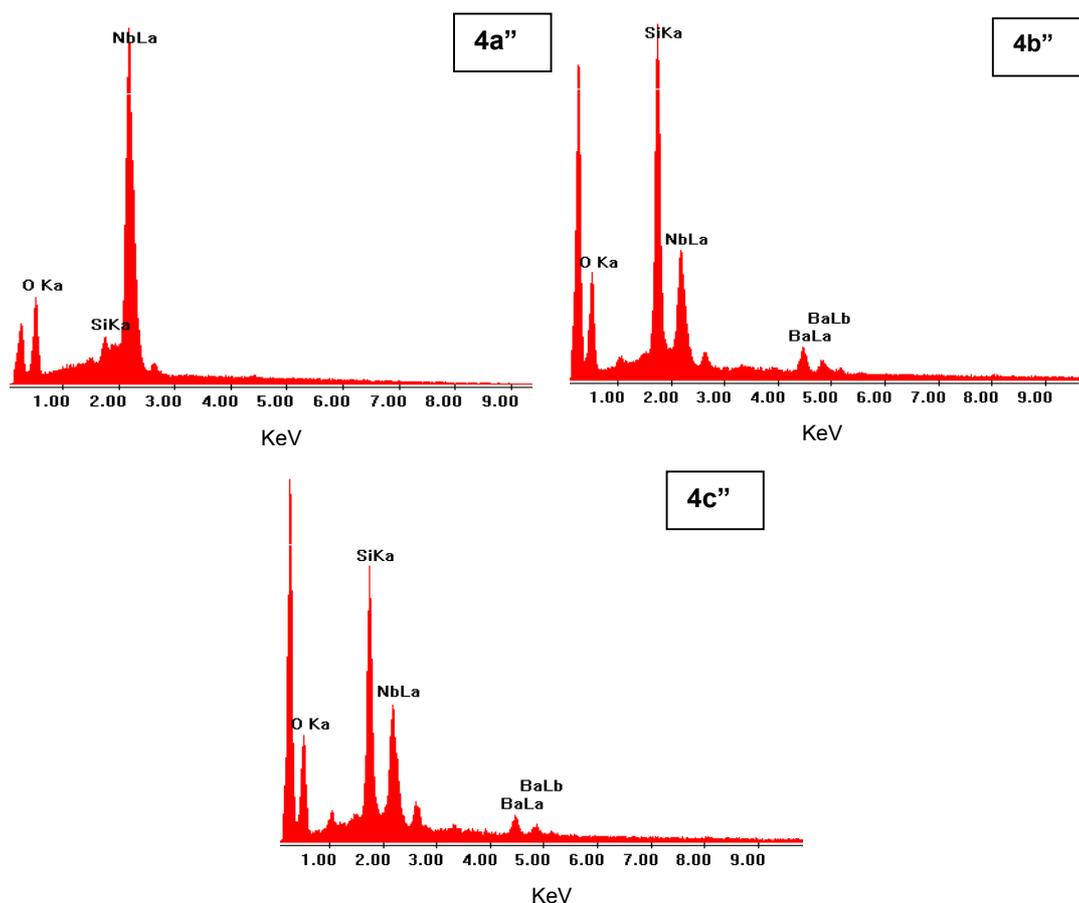


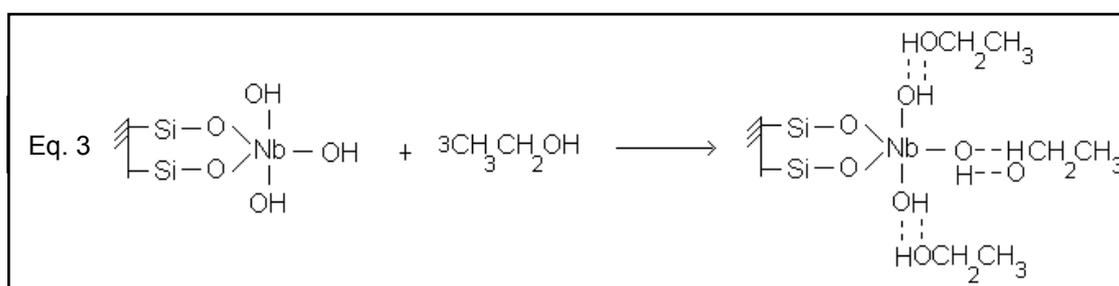
Figura 5: **4a**, **4b** e **4c**- Imagens de elétrons secundários, ampliação de 200 vezes, correspondente às fibras que foram submetidas ao tratamento térmico e foram hidrolisadas rapidamente. A fibra **4a**, não foi submetida ao condicionamento, **4b** e **4c** submetidas aos condicionamentos rápido e lento, respectivamente. **4a'**, **4b'** e **4c'**- Imagens do mapeamento de nióbio por "Color Map". **4a''**, **4b''** e **4c''** - Espectros obtidos por microsonda de energia dispersiva (EDS). Onde Ka, Kb, La e Lb correspondem a $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ respectivamente.

III.4.3- Eficiência das Fibras Recobertas.

A eficiência das fibras recobertas com óxido de nióbio foi avaliada por SPME aplicada à Cromatografia Gasosa. Todas as fibras recobertas com Nb_2O_5 foram avaliadas, porém, será apresentado apenas os resultados referente a fibra de vidro tratada termicamente (300 °C por 2 h) submetidas a

hidrólise lenta e sem ser submetida ao condicionamento, **3a**, pois a mesma apresentou o melhor recobrimento superficial, e os melhores resultados cromatográficos. A este resultado atribuí-se a espessura e as micro-rachaduras na superfície do recobrimento, onde os analitos puderam ser adsorvidos física e quimicamente. Esta fibra foi utilizada para a analisar uma mistura álcoois contendo metanol, etanol e 1-butanol.

A **Equação 3** representa as interações entre o recobrimento (Nb_2O_5) das fibras de vidro e os respectivos analitos.



Na **Figura 6** encontra-se o cromatograma da mistura de álcoois. Nota-se neste cromatograma a presença de três picos bem definidos e separados, sendo cada pico corresponde aos respectivos álcoois: o primeiro pico, com tempo de retenção de 2,3 min, corresponde a liberação de metanol; o segundo pico, com tempo de retenção 2,7min, indica a saída de etanol e o terceiro pico, com tempo de retenção 7,9min, corresponde ao 1- butanol. O cromatograma da **Figura 6** indica que as fibras recobertas com Nb_2O_5 apresentaram grande eficiência no processo de adsorção e separação de mistura de álcoois por SPME.

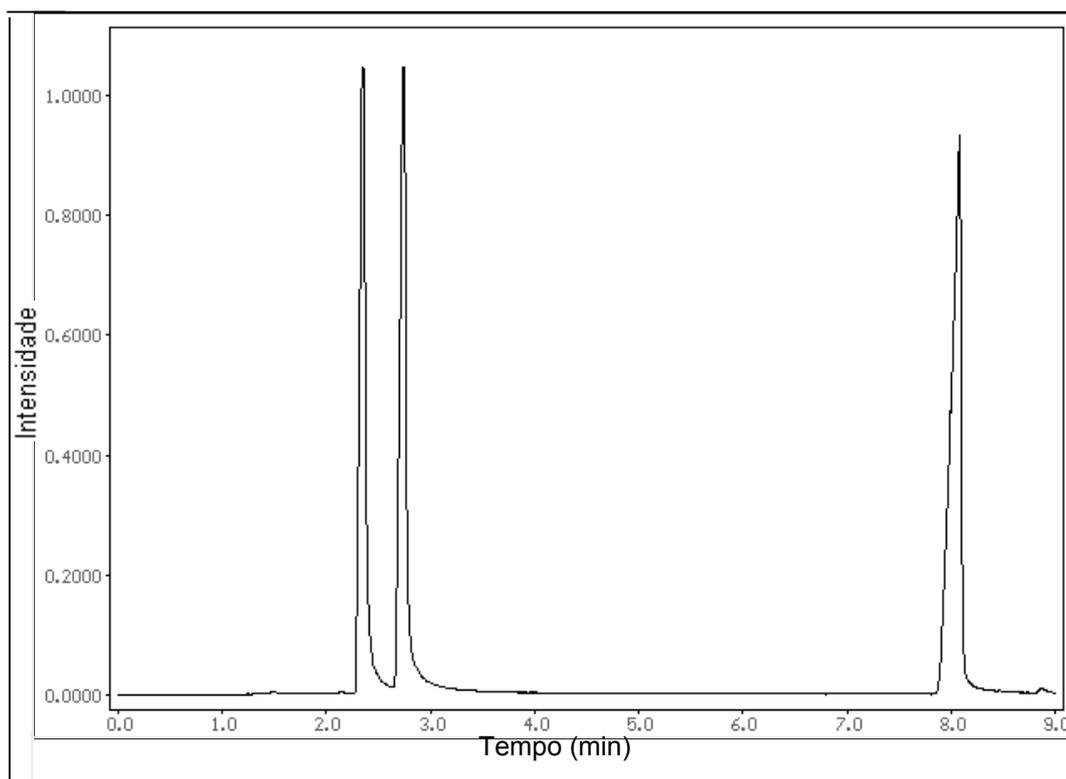


Figura 6: Cromatograma de uma mistura de álcoois, contendo metanol ($44,07 \text{ mgL}^{-1}$), etanol ($35,44 \text{ mg L}^{-1}$) e 1-butanol ($25,38 \text{ mg L}^{-1}$) obtido após a extração pela técnica de SPME. Utilizando-se a fibra de vidro recoberta com Nb_2O_5 apresentada na Figura 4 (3a).

III.4.4- Resultados dos Estudos Experimentais da Fibra de Vidro Recoberta com Nb_2O_5 .

III.4.4.1- Estudo do Efeito do Tempo de Extração.

Com o objetivo de determinar o tempo necessário para que a máxima quantidade de analito fosse adsorvida pela fibra, realizou-se o experimento onde foi determinado o tempo de extração, ou seja, o tempo necessário para que o equilíbrio do analito entre a amostra e o recobrimento da fibra de SPME fosse alcançado.

Para tal estudo, 1 μL da solução inicial foi inserido em um frasco de 9 mL, obtendo-se concentrações de 42,4 mg L^{-1} para metanol, 34,1 mg L^{-1} para etanol e 12,2 mg L^{-1} de 1-butanol. Os frascos foram deixados em repouso por, aproximadamente, 30 minutos, tempo necessário para total vaporização da amostra.

Como já visto anteriormente, o processo de micro-extração é realizado através da inserção da agulha do “holder” contendo a fibra, dentro do frasco com a amostra já vaporizada, a fibra é exposta à solução da mistura de álcoois volatilizados por tempos previamente determinados, que foram de 5, 15, 35 e 60 minutos.

A **Figura 7** ilustra o gráfico de tempo de extração em função da área obtida.

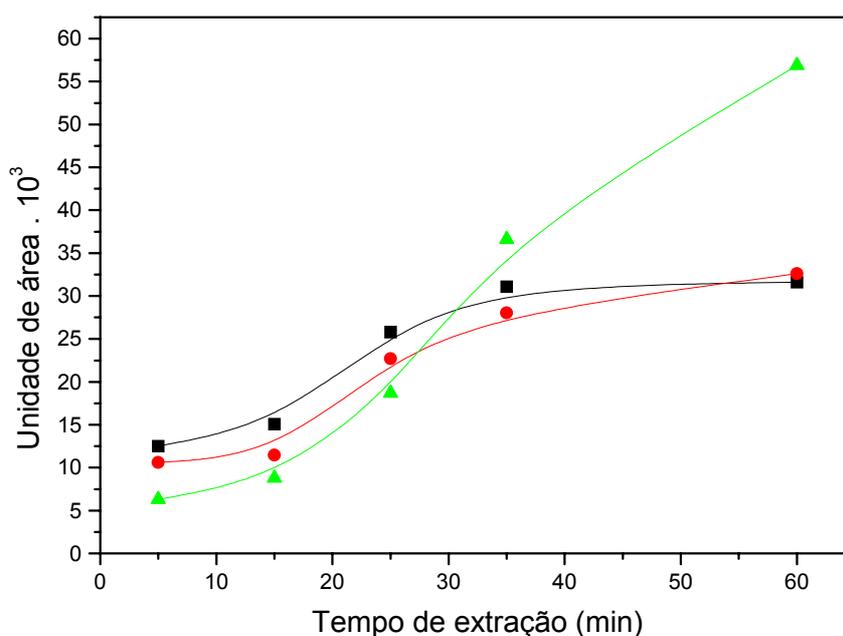


Figura 7: Gráfico do estudo do efeito do tempo de extração sob a quantidade de álcoois absorvidos pela fibra, ■ metanol, ● etanol e ▲ 1-butanol.

No gráfico representado na **Figura 7** nota-se que, para o metanol e etanol, o tempo de equilíbrio inicia-se em 35 min. Pode-se observar também, que para o 1-butanol há um contínuo aumento da sua área com o aumento do tempo de extração. Esse comportamento atribui-se ao fato de que o 1-butanol

possui uma massa molar maior que os demais álcoois, necessitando assim, de um maior tempo para sua adsorção pelo recobrimento da fibra.

III.4.4.2- Estudo do Efeito de Múltiplas Extrações

Para determinar quantas extrações são necessárias até diminuir consideravelmente a concentração de analitos na amostra foi realizado o estudo de extrações consecutivas de uma mesma amostra em sucessivos processos de adsorção / dessorção. O tempo de extração usado foi de 35 minutos. A amostra foi preparada da mesma forma que em III.4.4.1, em um frasco de 9 mL, com as mesmas concentrações dos álcoois. Os resultados obtidos estão representados no gráfico apresentado na **Figura 8**.

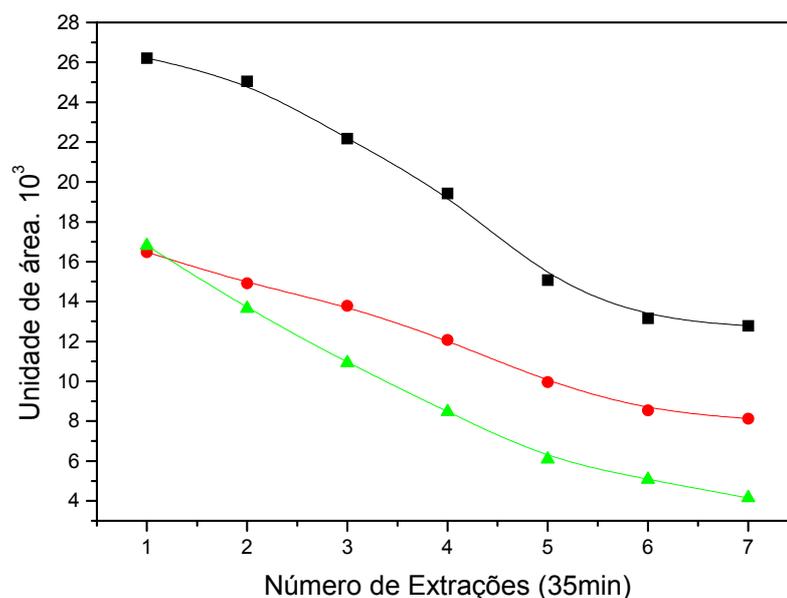


Figura 8: Extrações consecutivas na mesma amostra, com processos sucessivos de adsorção/dessorção, ■ metanol , ● etanol e ▲ 1- butanol.

Os resultados mostram que as sucessivas extrações diminuem a quantidade de analitos na amostra, principalmente, quando a massa molar do

soluto cresce. Este efeito pode ser descrito, teoricamente, usando a **Equação 4** ⁽³²⁾.

$$\text{Eq. 4 } \text{Log}K = \frac{\Delta H}{2/303RT} + \text{Log}\left(\frac{RT}{\gamma p^*}\right) - \frac{\Delta H}{2.303RT^*}$$

sendo K o coeficiente de partição do analito entre a fibra recoberta e a fase gasosa, ΔH calor de vaporização do analito, T a temperatura de amostragem, P^* e T^* a pressão de vapor do soluto a uma temperatura conhecida, e γ o coeficiente de atividade do soluto. Como pode-se notar pela análise da equação acima, K é inversamente proporcional à pressão de vapor do soluto e aumenta com o aumento do massa molar em séries homólogas. Os álcoois com maiores massas molares são mais extraídos e a quantidade que permanece destes compostos no frasco em sucessivas extrações decresce mais em comparação aos álcoois de massa molar mais baixo. Isto mostra uma maior afinidade da fibra recoberta pela amostra de 1-butanol (tempo de retenção 7,9 min).

III.4.4.3- Estudo do Efeito da Umidade.

Para avaliar o efeito da umidade sobre o processo de extração foram acrescentadas às amostras, com quantidades constantes da solução dos álcoois (3 μ L), quantidades conhecidas de água (0,5 a 3 μ L), com umidade relativa variando entre 16-100%.

Os frascos usados para o estudo em questão foram de 26 mL para minimizar os erros experimentais, visto que, os frascos de 9 mL utilizados nas extrações anteriores necessitam de um volume muito pequeno de água, o que tornaria o estudo mais difícil e menos confiável. As concentrações dos álcoois passaram a 44,07 mg L⁻¹ para metanol, 35,44 mg L⁻¹ para etanol e 25,38 mg L⁻¹ para 1-butanol. Os resultados encontram-se na **Figura 9** e mostram que a presença de vapor de água em amostras gasosas diminui a quantidade de analito adsorvido efetivamente.

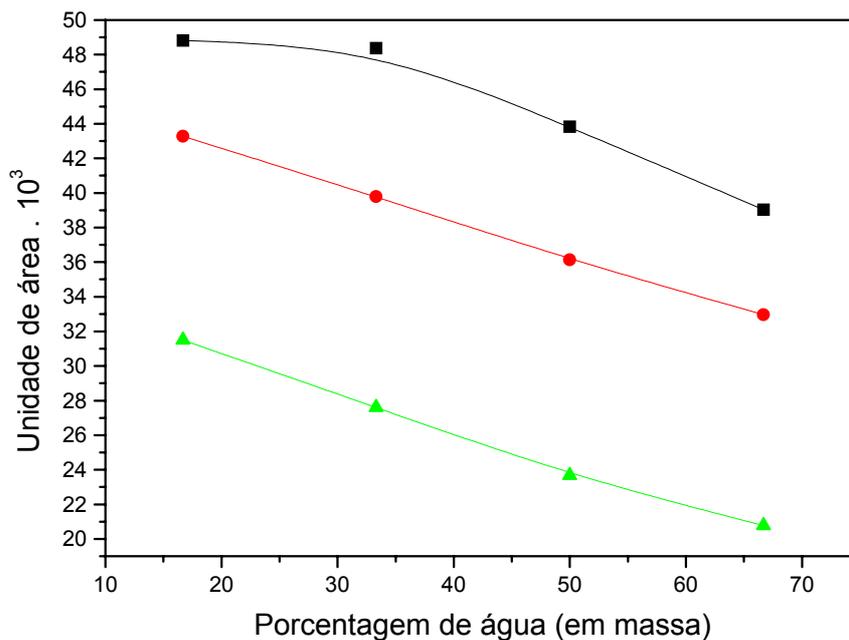
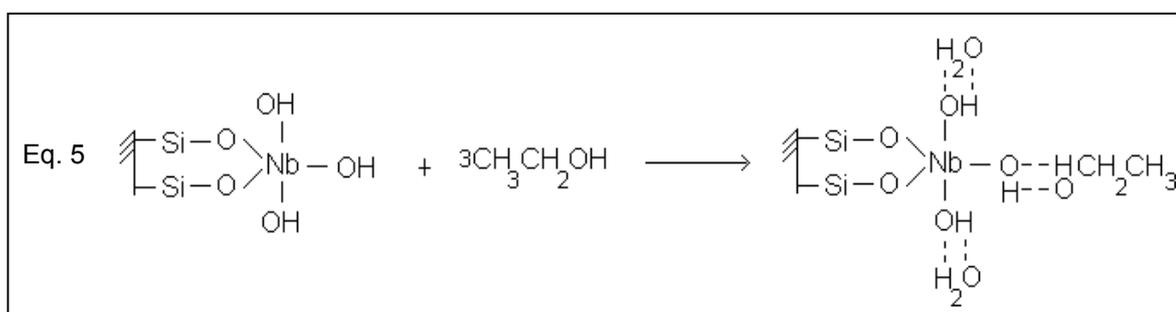


Figura 9: Efeito da umidade relativa no processo de adsorção, ■ metanol, ● etanol e ▲ 1- butanol.

A análise da **Figura 9** mostra que, em meio aquoso, ocorre uma competição entre as moléculas dos álcoois e as moléculas de água, como pode ser verificado pela **Equação 5**, podendo desta forma fazer com que ocorra uma diminuição na eficiência das fibras recobertas. Isso indica que a fibra recoberta com óxido de nióbio (V) pode ser aplicada a amostras polares, porém, com baixa quantidade de água.



III.4.4.4- Estudo de Repetibilidade.

O estudo de repetibilidade foi realizado com o objetivo de determinar a eficiência da fibra quanto a capacidade de reproduzir os resultados de adsorção, em cinco amostras diferentes. Utilizou-se o tempo de equilíbrio determinado na seção III.4.4.1, de 35 min. Em um frasco de 9 mL, foi colocado 1 μ L da mistura alcoólica e deixada em repouso por, aproximadamente, 30 min. Após o repouso, foram feitas cinco extrações, uma extração para cada frasco, sendo as concentrações dos álcoois mantidas como as do item III.4.4.1. A **Tabela 2** apresenta a média, o desvio padrão e o desvio padrão relativo para determinação dos álcoois utilizando a nova fibra de vidro recoberta com Nb₂O₅ empregada em SPME.

Tabela 2: Média, desvio padrão e desvio padrão relativo referentes ao estudo de repetibilidade realizado com a nova fibra.

Analito	Sinal da Extração 1	Sinal da Extração 2	Sinal da Extração 3	Sinal da Extração 4	Sinal da Extração 5	Sinal Médio	Desvio Padrão	RSD (%)
Metanol	26825	24612	27479	27198	26336	26490	1133,8	4,2
Etanol	21185	17756	21315	21015	20125	20279,2	1485,3	7,3
1-Butanol	21305	16992	22175	22298	21039	20751,8	2168	10,4

Através dos dados da **Tabela 2**, pode-se concluir que a fibra desenvolvida neste estudo pode ser usada para diversas extrações sem que haja mudanças consideráveis nas propriedades do recobrimento da fibra, obtendo-se valores de desvios padrões relativos considerados baixos.

III.4.4.5- Curva de calibração

A curva de calibração foi preparada a partir de solução padrão de amostras com concentrações variadas dos álcoois. Obtiveram-se, através da curva de calibração, os valores de Coeficiente de Correlação (r), Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), encontrados na **Tabela 3**. Os valores de Limite de Detecção e Limite de Quantificação foram determinados de acordo com as **Equações 6 e 7** respectivamente.

$$\text{Eq. 6} \quad \text{LD} = \frac{3 \cdot \text{erro do coeficiente linear}}{\text{coeficiente angular}}$$

$$\text{Eq. 7} \quad \text{LQ} = \frac{10 \cdot \text{erro do coeficiente linear}}{\text{coeficiente angular}}$$

Tabela 3 : Valores de Coeficiente de Correlação (r), Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) encontrados através da Curva de Calibração.

Analito	r	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Metanol	0,9978	0,85	2,83
Etanol	0,9915	1,67	5,58
1-Butanol	0,9971	1,66	5,53

III.4.4.6- Estudo de Interferentes.

O estudo de interferentes foi realizado para determinar a eficiência da fibra de vidro, recoberta com Nb₂O₅, quando expostas em ambientes onde encontram-se outros elementos, e não apenas os analitos de interesse. Da mesma forma que no estudo do efeito de umidade, manteve-se a concentração dos álcoois. Em um frasco de 26 mL, foram colocadas quantidades constantes da solução dos álcoois (3µL) e acrescentadas quantidades conhecidas de

volume de tolueno (1 - 3 μ L), com porcentagem de tolueno variando entre 33-100%. Os resultados encontram-se na **Figura 10** e mostram que a presença de vapor de tolueno em amostras gasosas não altera a quantidade de analito adsorvido pela fibra.

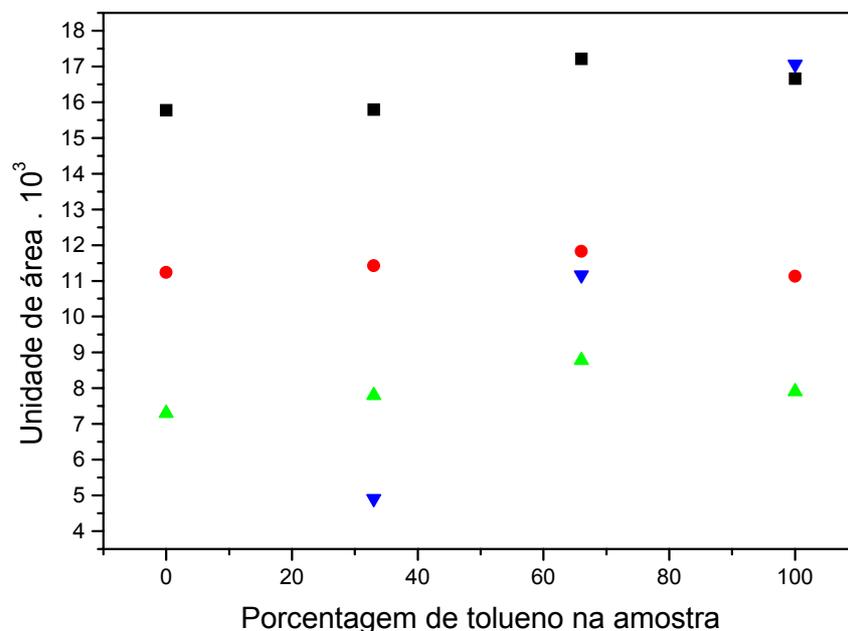


Figura 10: Estudo do efeito de interferente no processo de adsorção, ■ metanol , ● etanol, ▲ 1- butanol e ▼ tolueno.

Pelo método de regressão linear, foram obtidos o Coeficiente de Correlação (r) de 0,9998, Limite de Detecção (LD) de 2,8 mg L⁻¹ e Limite de Quantificação (LQ) de 9,30 mg L⁻¹. O Limite de Detecção poderia ser ainda menor se menores concentrações dos álcoois e tolueno fossem utilizadas. O estudo de tolueno como interferente mostrou que a fibra recoberta com Nb₂O₅ apresenta uma tendência de adsorver, além de compostos polares, como os álcoois, compostos apolares, neste caso representado pelo tolueno, sem que um interfira na adsorção do outro, sugerindo a presença de sítios distintos de adsorção na superfície da fibra.

Na **Figura 11**, está representado um cromatograma onde observa-se além dos picos da mistura de álcoois, um pico no tempo de retenção de 3,8 min atribuído ao tolueno.

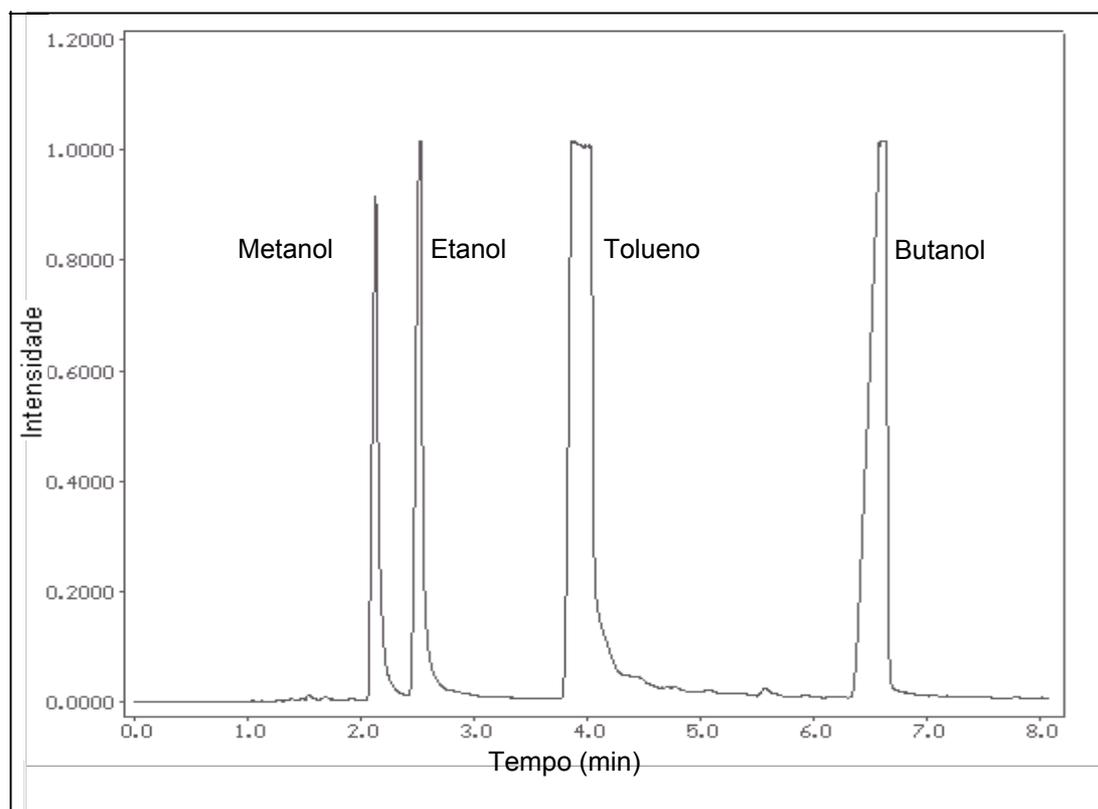


Figura 11: Cromatograma que representa a adsorção de uma mistura de compostos polares e tolueno realizado com a fibra de vidro **3a**.

III.5- Conclusão

O uso da técnica de CVD mostrou-se mais eficiente no recobrimento das fibras de vidro do que a técnica baseada na deposição de metalorgânicos (MOD). Além de uma maior quantidade de fibras poderem ser recobertas ao mesmo tempo, nota-se através das micrografias, análises de imagem e análises químicas uma maior quantidade de recobrimento sobre a superfície das fibras, obtendo-se fibras com maior capacidade de adsorção.

Os experimentos realizados mostraram que a fibra recoberta com óxido de nióbio (V) pode ser utilizada em SPME aplicada à amostras de compostos polares e apolares gasosos analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama.

A nova fibra apresentou boa repetibilidade, com desvios padrões relativamente baixos, variando de 4,2 a 10,4%, e mesmo após aproximadamente 140 análises ainda apresenta recobrimento de óxido de nióbio sobre sua superfície, não comprometendo, desta maneira, o uso da fibra por períodos prolongados.

As maiores vantagens desta fibra são a resistência a elevadas temperaturas e longa durabilidade. A desvantagem é a retenção de água em seu recobrimento, onde esta atua como interferente, o que limita o processo de adsorção dos analitos pela fibra, tornando o campo de aplicação para a nova fibra restrito a amostras gasosas e sólidas que não contenham uma grande quantidade de moléculas de água.

***ESTUDOS PRELIMINARES PARA
NOVOS RECOBRIMENTOS***

IV.1- Introdução

A modificação de superfície, a formação de monocamadas e o desenvolvimento de novas técnicas para a formação de filmes finos vem se destacando no meio científico ⁽⁵⁸⁾. Vários trabalhos são encontrados em áreas similares às descritas acima, inclusive este até agora discutido, no qual faz-se uso das técnicas baseadas na Deposição de Vapor Químico e da técnica baseada na Decomposição de metalorgânicos. Um outro método bastante conhecido no desenvolvimento de monocamadas e na formação de filmes, membranas é a técnica baseada em Sol-Gel.

No processo Sol-Gel diferentes precursores metálicos são combinados e a hidrólise é cuidadosamente controlada. Na etapa de condensação há a formação de uma rede mista metal - oxigênio - metal ⁽⁴⁴⁾. O óxido é originado quando materiais não cristalinos são submetidos ao tratamento térmico. A etapa de hidrólise é a mais complexa e depende de fatores como: a) tipo de metal e suas propriedades (eletronegatividade, carga e número de coordenação); b) pH do meio de hidrólise; c) natureza do ligante; d) temperatura de hidrólise; e) razão água / metal ⁽⁵⁹⁾.

Geralmente, os alcóxidos metálicos são precursores utilizados no processo sol-gel. Estes são sujeitos a um ataque nucleofílico pela água, onde a velocidade de hidrólise deve ser controlada pela quantidade de água adicionada ou pela ação de um catalisador. O produto derivado desta hidrólise deve apresentar um ponto de ebulição relativamente baixo, para ser removido do gel por meio de um aquecimento moderado. É necessário ainda, que os alcóxidos sejam solúveis em um álcool com o mesmo número de átomos de carbono dos ligantes alcóxidos, ou em solvente compatível ⁽⁴⁴⁾.

A técnica de “dip-coating” empregada ao método sol-gel, permite controlar a deposição, a espessura e a microestrutura do filme ou respectivo recobrimento ⁽⁵⁸⁾, Özer e colaboradores prepararam e analisaram as propriedades de filmes de Nb₂O₅ obtidos pela técnica de “dip-coating” aplicadas em processo eletrocromico ⁽⁶⁰⁾.

Dentre as vantagens do método de recobrimento sol-gel pode-se citar: baixo custo ⁽⁶¹⁾, boa estabilidade química e mecânica, alta porosidade e

facilidade de controlar a microestrutura ⁽⁶⁰⁾. Permite ainda preparar soluções com alta pureza na sua forma final e com uma distribuição homogênea dos componentes em escala atômica ⁽⁶¹⁾, o que influencia diretamente na cinética, durabilidade e capacidade de carga do recobrimento ⁽⁶⁰⁾.

Métodos alternativos e adaptações dos métodos descritos acima tem sido utilizados pelos pesquisadores para modificar superfícies, recobrir materiais e desenvolver novos filmes. Endo e colaboradores utilizaram-se da técnica de CVD com plasma adaptado para modificar eletrodos de LiNiO_2 ⁽⁶²⁾. Lee e Ching adaptaram a técnica de Deposição de Vapor Químico e Metalorgânico (MOCVD) e a técnica de Deposição de Vapor Químico adaptada ao Plasma e Microondas (MPECVD) para dopar filmes finos de TiO_2 com TiC e ZrO_2 ⁽⁶³⁾. Desta forma torna-se interessante utilizar-se de novos métodos e adaptar processos já conhecidos para desenvolver novas metodologias de recobrimentos, modificando desta maneira a superfície de materiais.

IV. 2- Objetivos

IV.2.1- Objetivos Gerais.

1- Recobrir as fibras de vidro de composição, $\text{Li}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$, com fosfato de zircônio, através da técnica baseada em "Coating", utilizando-se de uma solução de oxiclreto de zircônio em ácido fosfórico.

2- Recobrir as fibras de vidro de composição, $\text{Li}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$, com acetato de zinco, utilizando-se de um método já conhecido, a recristalização.

IV.2.2- Objetivos Específicos

1- Avaliar a espessura e homogeneidade dos recobrimentos das fibras de vidro utilizando-se da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Realizar as análises de superfície, mapeamento superficial, identificando os recobrimentos das fibras através da técnica de "Color Map" aplicada a MEV.

IV.3- Parte Experimental

IV.3.1- Reagentes.

Utilizou-se do ácido fosfórico 85% P.A (Nuclear), do oxiclreto de zircônio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ de procedência Merck, 98% P.A) e hidróxido de amônio 27-28% P.A (Nuclear) para recobrir as fibras de vidro pelo método sol-gel.

No recobrimento por precipitação utilizou-se acetato de zinco P.A. (Reagen) e etanol P.A de procedência Aldrich.

IV.3.2- Recobrimento das Fibras de Vidro por “Coating”.

Preparou-se uma solução 50% v/v de uma solução de ácido fosfórico e oxiclreto de zircônio. A fibra de vidro ficou em contato com a solução por 3 horas, em seguida, deixou-se a fibra secar a temperatura ambiente.

IV.3.3- Recobrimento das Fibras de Vidro por Cristalização.

Solubilizou-se o acetato de zinco em etanol quente. Após o sólido estar completamente solubilizado colocou-se a fibra de vidro em contato com a solução ainda quente e deixou-se esfriar a temperatura ambiente. Os cristais de acetato de zinco começaram a depositar-se sobre a superfície da fibra de vidro.

IV.4- Resultados e Discussão

IV.4.1- Recobrimento das Fibras de Vidro por “Coating”.

A análise morfológica da fibra recoberta foi realizada por MEV. A imagem de elétrons secundários mostrou que a metodologia utilizada proporcionou um recobrimento regular sobre a superfície da fibra de vidro. Na **Figura 1a** tem-se a micrografia correspondente à vista lateral de uma fibra de vidro recoberta com fosfato de zircônio. Nota-se que a fibra apresenta-se recoberta com fosfato de zircônio depositado, em camadas, ao longo de toda sua seção longitudinal.

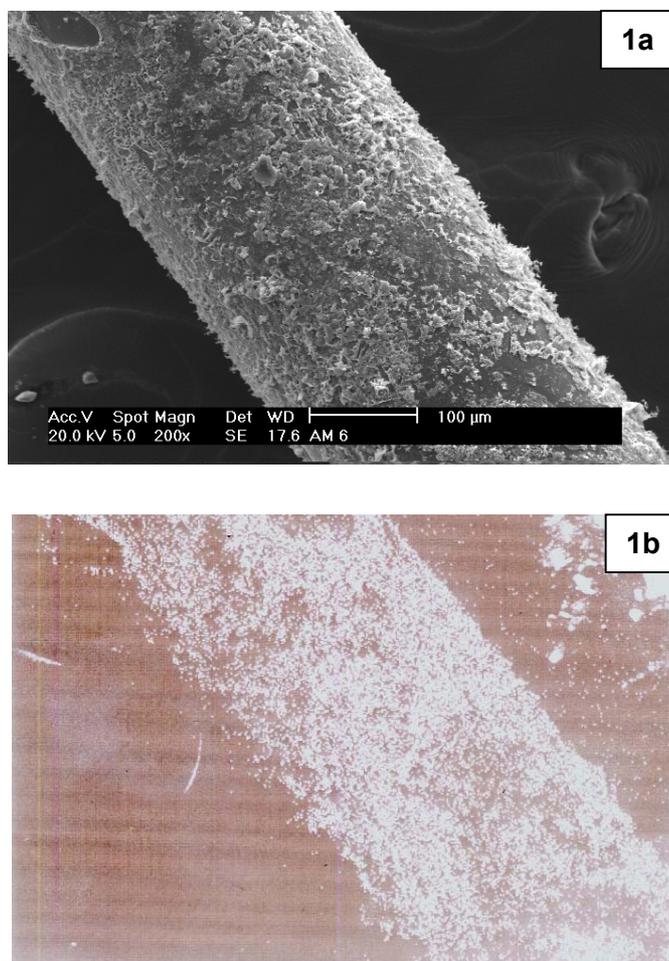


Figura 1: a) Imagem de elétrons secundários, ampliação de 200 vezes, correspondente a seção longitudinal de uma fibra de vidro recoberta com fosfato de zircônio pelo método de sol-gel. b) Análise de imagem obtida por "Color Map" para a fibra recoberta com fosfato de zircônio.

Os pontos brancos presentes na análise de imagem apresentada na **Figura 1b**, são atribuídos ao zircônio, pelo mapeamento de raio-X dispersivo.

IV.4.2- Recobrimento das Fibras de Vidro por Cristalização.

Na **Figura 2a** encontra-se a micrografia para a fibra de vidro de composição $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$, recoberta com acetato de zinco pelo adaptação do método de cristalização. Nota-se que o processo de cristalização do acetato de zinco se dá sobre a superfície da fibra de vidro, onde os cristais começam a crescer. Desta forma, com uma ampliação pequena é possível verificar detalhes do recobrimento.

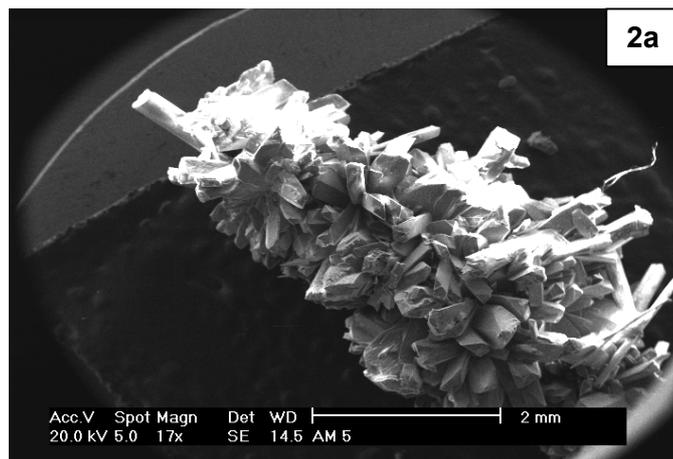




Figura 2: **a)** Imagem de elétrons secundários, ampliação de 17 vezes, correspondente a seção longitudinal de uma fibra de vidro recoberta com acetato de zinco pelo método de cristalização. **b)** Análise de imagem obtida por "Color Map" para a fibra recoberta com acetato de zinco.

IV.5- Conclusão

Através dos estudos preliminares realizados para a fibra modificada com fosfato de zircônio percebe-se que a fibra de vidro apresenta-se com um recobrimento longitudinal sobre sua superfície, demonstrando que a metodologia empregada na sua modificação apresentou resultados satisfatórios a níveis morfológicos.

Resultados semelhantes também foram observados para a fibra de vidro recoberta com acetato de zinco, porém, morfológicamente tem-se um material com recobrimento bem superior ao apresentado para a fibra recoberta com fosfato de zircônio. Isso indica ser importante um maior controle do processo de cristalização. Estes testes preliminares indicam a possibilidade de novos recobrimentos e sugere a realização de testes analíticos para o estabelecimento de parâmetros para otimizar as propriedades físicas, como também a eficiência das novas fibras recobertas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- FOGUEIRAS, M.V.; “Obtenção de Vitro-Cerâmicos a partir de Resíduos Industriais de Silicato” Proposta de Tese de Doutorado submetida ao Centro Tecnológico, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – UFSC. 1998
- 2- PARTRIDGE, G.; **Glass Technol.**, V. 35, n^o 3, p.116 – 127, 1994.
- 3- PARTRIDGE, G.; **Glass Technol.**, V. 35, n^o 4, p.171 – 182, 1994.
- 4- MITACHI, S.; NAGASE, R.; TAKEUCHI, Y.; HONDA, R., **Glass Technol.**, V. 39, n^o 3, p. 98 – 99, 1998.
- 5- FU, J.; **Mater. Scien.**, V. 33, p. 1549 – 1553, 1998.
- 6- SHULMAN, H. S.; TESTORF, M.; DAMJANOVIC, D.; SETTER, N.; **J. Am. Ceram. Soc.**, V. 79, n^o 12 p. 3124 – 3128, 1996.
- 7- PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C.; **Analitica Chimica Acta**, 432, 201-211, 2002.
- 8- CESTARI, A. R.; AIROLDI, C.; **J. Colloid Interfaces Sci.**, 195, 338, 1997.
- 9- ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C.; **Quimica Nova**, 22, 246, 1999.
- 10- DENOFRE, S.; GUSHIKEM, Y.; DAVANZO, C. U.; **Eur. J. Solid State Inorg. Chem.**, 28, 1295-1305, 1991
- 11- SANTOS, M. R. M. C; AIROLDI, C; **J. Colloid Interfaces Sci.**, 183, 416, 1996.
- 12- MOTTOLA, H. A.; STEINMETZ, J. R.; **Chemically Modified Surfaces.** Elsevier, London, 1992.
- 13- FONSECA, M. G.; AIROLDI, C.; **J. Mater. Chem.**, 9, 1375, 1999.
- 14- FISHER, H. E.; KING, S. A.; MILLER, J. B.; YING, J. Y.; BENZINGER, J. B.; **Inorg. Chem.**, 30, 4403, 1991.
- 15- WASAIK, W.; **Chromatografia**, 41, 107, 1995.
- 16- SILVA, C. R.; JARDIM, T. C. S. F.; AIROLDI, C.; **J. High Resolut. Chromatogr.**, 22, 103, 1999.
- 17- ENGERLHART, H.; MATHES, D.; **Chromatographia**, 14, 325, 1981.
- 18- NESTEROV, M. A.; LAFER, L. I.; DYKH, Z. L.; SHARF, V. Z.; YAKERSON, V. I.; **Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Soc.**, 36, 19, 1987.
- 19- DESCHLER, U.; KLEINSCHIMIT, P.; PANSTER, P.; **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 25, 236, 1986.

- 20- IAMOMOTO, M. S.; GUSHIKEM, Y.; **J. Colloid Interface, Sci.**, 129, 162, 1989.
- 21- BOND, G. C.; FLAMERZ, S.; SHUKRI, R.; **Faraday Discuss. Chem. Soc.**; 72, 235, 1985.
- 22- BOND, G. C.; FLAMERZ, S.; SHUKRI, R.; **Faraday Discuss. Chem. Soc.**; 87, 65, 1989.
- 23- DRAGO, R. S.; GETTY; **J. Am. Soc.**, 110, 3311, 1989.
- 24- ELLESTAD, O. H.; BLINDHEIN, U.; **J. Mol. Cat.**, 33, 275, 1985.
- 25- CAMPOS, E. A.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, M. C.; CASTRO, S. C.; **J. of Colloid and Interface Science**, 180, 453-459, 1996.
- 26- Site Internet: <http://www.lucalm.hpg.ig.com.br/fabricação.htm>
- 27- PEÑALVER A., POCURULL E., BORRULL F. AND MARCÉ R. M., **Trends in Analytical chemistry**, 18(8),557 (1999)
- 28- PAWLISZYN J., Solid Phase Microextraction: Theory and Practice, Wiley-VCH, New York, (1997).
- 29- VALENTE, A. L. P., AUGUSTO, F.; **Química nova**, 23(4),523,(2000).
- 30- PROSEN H., ZUPANCIC-KRALJ L., **Trends Analytical. Chemistry.**, 18 (4), 272, (1999).
- 31- CRISTIANO, R.; “Otimização da eficiência do processo de Micro-extração em fase sólida - SPME – a partir do uso de novos métodos de agitação” Dissertação de Mestrado submetida ao Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Curso de Pós-Graduação em Química – UFSC,2002, p.17.
- 32- DJOZAN D.; ASSADI Y.;HADDADI S.H.; **Analytical Chemistry**, 73, 4054, (2001).
- 33- WANG, Z.; XIAO C.; WU, C.; HAN, H.; **Journal of Chromatography**, 893, 157, (2000).
- 34- CHONG, S.L.; WANG D.; HAYES, J.; WILHITE, B.W.; MALIK, A; **Analytical Chemistry**, 69, 3889, (1997).
- 35- LEE, X.P.; KUMAZAWA T.; SATO, K., SENO, H.; ISHII A.;SUAUKI, O.; **Chromatographia**, 47, 593, (1998).
- 36- www.um.es/qcba/polim/pol1.ppt.
- 37- <http://www.owenscorning.com.br/m830b.asp>.

- 38- SILVEIRA, C. B.; DENOFRE, S. C.; CASTRO, S. C.; KAWANO, Y.;
Materials Research Bulletin, 34, 1661-1671, 1999.
- 39- OLIVEIRA, S.C. de; TORRESI, R. M.; TORRESI, S.I.C. de; **Quim. Nova**,
23, 79, (2000).
- 40- OLIVE, P.; PEREIRA, E.C.; LONGO, E.; VARELLA, J.A.; BULHÕES, L. O.
S.; **J. Electrochem**, 140, 81, (1993).
- 41- RUDIONO; KANEKO, F.; TAKEUCHI, M.; **Apol. Surf. Sci**, 142, 598,
(1999).
- 42- NOGUEIRA, A. F.; PAOLI, M. A. de; **Sol. Energ. Mat. Sol. Cells**, 61, 135,
(2000).
- 43- SCHMOOL, D.S.; KELLER, N.; GUYOT, M.; KRISHNAN, R.; TESSIER, N.;
J. Appl. Phys., 86, 5712, (1999)
- 44- ALVES, O. L.; RONCONI, C. M.; **Química Nova**, 25, 69-77, 2002.
- 45- VEST, R. W.; **Ferroelectrics**, 53, 102, 1990.
- 46- KRUPANIDHI, S.B.; PENG, C.J.; **Thin Solid Films**, 305, 144, (1997).
- 47- ZHANG, Z. G.; WANG, Y. N.; ZHU, J. S.; YAN, F.; LU, X.N.; SHEN, H. M.;
LIU, J. S.; **Appl. Phys. Lett.**, 73, 3674, (1998).
- 48- HU. G. D.; WILSON, I. H.; XU, J. B.; CHEUNG, W. Y.; WONG, S. P.;
WONG, H. K.; **Appl. Phys. Lett.**, 74, 1221, (1999).
- 49- ZHANG, Z. G.; LIU, J. S.; WANG, Y. N.; ZHU, J. S.; YAN, F.; CHEN, X. B.;
SHEN, H. M.; **Appl. Phys. Lett.**, 73, 778, (1998).
- 50- SILVEIRA, C. B.; ESPÍNDULA, C.; CAMPOS, S. D.; CAMPOS, E. A.
Química Nova, São Paulo, v. 52, p. 186-190, 2002.
- 51- TANAKA, K.; YANASHIMA, H.; YAKO, T.; KAMIO, K.; SUGAI, K.; KISHIDA,
S.; **Applied Surface Science**, 171, 71-81, 2001.
- 52- ENDO, E.; YASUDA, T.; YAMAURA, K.; KITA, A.; SEKAI, K.; **Journal of
Power Sources**, V. 93, p. 87-92, 2001.
- 53- TANAKA, K.; YANASHIMA, H.; YAKO, T.; KAMIO, K.; SUGAI, K.;
KISHIDA, S.; **Applied Surface Science**, V. 171, p. 71-81, 2001.
- 54- NUBIAN, K.; SARUHAN, B.; KANKA, B.; SCHMUCKER, M.; SCHNEIDER,
H.; WAHL, G.; **Journal. of the European Ceramic Society**, V. 20, p.
537-534, 2000.
- 55- SEA, B. K.; WATANABE, M.; KUSAKABE, K.; MOROOKA, S.; KIM, S.;
Gas. Sap. Purif., V. 10, nº 3, p. 187 - 195, 1996.

- 56- DENOFRÉ, S.; GUDHIKEM, Y.; CASTRO, C.C; KAWANO, Y.; **J. Chem. Faraday Trans.**, 89, 1993.
- 57- WANG, Z.; XIAO, C.; WU, C.; HAN, H.; **Journal of Chromatography**, V. 893, p. 157, 2000.
- 58- SHIMITT, M.; HEUSING, S.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A.; AVELLANEDA, C.; **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 54, 9-17, 1998.
- 59- BRINKER, C. J.; FRYE, G. C.; HURD, A. J.; ASHLEY, C. S.; **Thin Solid Films**, 97, 201, 1991.
- 60- ÖZER, N.; CHEN, D. G.; LAMPERT, C. M.,; **Thin Solid Films**, 277, 162-168, 1996.
- 61- YING, J.; WAN, C.; HE, P.; **Sensors and Actuators**, 62, 165-170, 2000.
- 62- ENDO, E.; YASUDA, T.; YAMAURA, K.; KITA, A.; SEKAI, K.,; **Journal of Power Sources**, 93, 87-92, 2001.
- 63- LEE, C. H.; CHING, C. W.; **Materials Chemistry and Physics**, 47, 193-197, 1997.

ANEXO I

I. PRÊMIOS E TÍTULOS

2002 Melhor Painel Apresentado na 25^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, SBQ.

2000 Melhor Painel Apresentado na 23^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, divisão de Química de Materiais, SBQ.

II. PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

II.1 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1.1 Trabalhos resumidos em eventos

- 1- SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, CAMPOS, Elvio Antônio de, BINI, Rafael Ademar. Porosity Influence In Biomaterials Crystallinity.
III Encontro da SBPMat – BRASILIAN MRS MEETING 2004. Realizado de 10 a 13 de outubro de 2004. Foz do Iguaçu – PR.
- 2- SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, CAMPOS, Elvio Antônio de, BINI, Rafael Ademar. Síntese de Materiais Bioativos Baseados no Sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$.
XII ENEQ, III ECOQ, XIII ECODEQ e V Semana do Químico (UFG, UEG, UnB e CEFET-GO), realizados na semana de 27 a 30 de julho de 2004 no campos da Universidade Federal de Goiás, Goiana – GO.
- 3- SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, CAMPOS, Elvio Antônio de. Análise Comparativa entre as Técnicas Baseadas em MOD e CVD Utilizadas no Recobrimento de Fibras de Vidro com Nb_2O_5 .
27^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2004, Salvador. p.QM100.
- 4- SILVEIRA, Cristian Berto da, OLIVEIRA, Deise Maria P. de, GONSALVES, Norberto S., CAMPOS, Silvia Denofre de, CAMPOS, Elvio Antônio de. Obtenção de Biovidros pelo Método de Fusão Clássica.

- 27^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2004, Salvador. p.QM101.
- 5- SILVEIRA, Cristian Berto da, OLIVEIRA, Aline Fernandes de, CARASEK, Eduardo, CAMPOS, Silvia Denofre de, CAMPOS, Elvio Antônio de. Nova Metodologia para Determinação de Álcoois por Microextração em Fase Sólida (SPME) Utilizando Nova Fibra de Vidro Recoberta com Nb₂O₅. XI Encontro de Química da Região SuL, 2003, Pelotas. p.QA19.
- 6- SILVEIRA, Cristian Berto da, BORTOLUZZI, Janaina H, CARASEK, Eduardo. Recobrimento de Fibra de SPME com Poli(acrilato) por Imobilização Térmica. XI Encontro de Química da Região SuL, Pelotas. p.QA168.
- 7- SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, OLIVEIRA, Aline Fernandes de, CARASEK, Eduardo, CAMPOS, Elvio Antônio de. Recobrimento de Fibras de Vidro com Nb₂O₅ Utilizando-se da Técnica de Deposição de Vapor Químico (CVD). XI Encontro de Química da Região SuL, 2003, Pelotas. p.QI04.
- 8- SILVEIRA, Cristian Berto da, OLIVEIRA, Aline Fernandes de, CARASEK, Eduardo, CAMPOS, Silvia Denofre de, CAMPOS, Elvio Antônio de. Nova Metodologia para Determinação de Álcoois por Microextração em Fase Sólida (SPME) Utilizando Nova Fibra de Vidro Recoberta com Nb₂O₅. 26^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2003, Poços de Caldas. p.QA203.
- 9- SILVEIRA, Cristian Berto da, BORTOLUZZI, Janaina H, CARASEK, Eduardo. Recobrimento de Fibra de Vidro com Poli(acrilato) para Microextração em Fase Sólida (SPME). 26^a. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2003, Poços de Caldas. p.QA120.
- 10- SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, OLIVEIRA, Aline Fernandes de, CARASEK, Eduardo, CAMPOS, Elvio Antônio de. Recobrimento de Fibras de Vidro com Nb₂O₅ Utilizando-se da Técnica de Deposição de Vapor Químico (CVD). 26^a. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2003, Poços de Caldas. p.QM-94.
- 11- SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, OLIVEIRA, Aline

Fernandes de, CARASEK, Eduardo, CAMPOS, Elvio Antônio de. Recobrimento de Fibras de Vidro para Serem Utilizadas na Microextração em Fase Sólida.

25^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2002, Poços de Caldas. p.TC021.

- 12- SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, OLIVEIRA, Aline Fernandes de, CAMPOS, Elvio Antônio de, CARASEK, Eduardo. Recobrimento de Fibras de Vidro para Utilização em Microextração em Fase Sólida.

X ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL : QUÍMICA & INDÚSTRIA CONHECIMENTO E QUALIDADE DE VIDA, 2002, Joinville.

- 13- SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, CAMPOS, Elvio Antônio de, OLIVEIRA, Antônio Pedro Novaes de. Determinação da Durabilidade Química de Sistemas Vítreos Baseados em $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$.

24^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2001, Poços de Caldas. p.QM33.

- 14- SILVEIRA, Cristian Berto da, GIASSI, Luciano, CAMPOS, Silvia Denofre de. Estudo da Cristalização de Vitro-cerâmicos em Sistemas $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$.

24^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA QUÍMICA, 2001, Poços de Caldas. p.QM32.

- 15- SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, OLIVEIRA, Antônio Pedro Novaes de, CAMPOS, Elvio Antônio de. Determinação da Durabilidade Química de Sistemas Vítreos Baseados em $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$.

IX ENCONTRO DE QUÍMICA DE REGIÃO SUL, 2001, Londrina. p.QI 23.

- 16- SILVEIRA, Cristian Berto da, GIASSI, Luciano, CAMPOS, Silvia Denofre de. Estudo da Cristalização de Vitro-cerâmicos em Sistemas $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$.

IX ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, 2001, Londrina.

- 17- SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, OLIVEIRA, Antônio Pedro Novaes de, CAMPOS, Elvio Antônio de. Determinação do

Mecanismo e Cinética de Cristalização de Vitro-cerâmico Constituído de $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$. Influência da Adição de BaO.

14^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2000, São Pedro. p.005.

- 18- SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, OLIVEIRA, Antônio Pedro Novaes de, CAMPOS, Elvio Antônio de. Influência da Adição de BaO no Mecanismo de Cristalização de Vitro-cerâmico Baseado em $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$.

VIII ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, 2000, Santa Cruz do Sul. p.QI-33.

- 19- SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, FEIRA, José Manoel Couto da, CAMPOS, Elvio Antônio de. Influência da Concentração de CaO na Microestrutura de Vitro-cerâmicos Bioativos.

14^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2000, São Pedro. p.011.

- 20- SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, OLIVEIRA, Antônio Pedro Novaes de, CAMPOS, Elvio Antônio de. Influência da Adição de BaO no Mecanismo de Cristalização de Vitro-cerâmicos baseados em $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$.

23^a. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2000, Poços de Caldas. p.QM149.

- 21- SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, ESPÍNDULA, Cláudio, CAMPOS, Elvio Antônio de. Efeito do Tratamento Químico na Microdureza de Vitro-cerâmicos Baseados em $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$.

VII ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, 1999, Tubarão. p.QI-01.

- 22- SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, FREDEL, Márcio, RIELLA, Humberto G. Influência da Composição e da Temperatura na Microdureza de Vitro-cerâmico Baseados em $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$.

21A. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA., 1998, Poços de Caldas. p.QM-28.

- 23- SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, FREDEL, Márcio, RIELLA, Humberto G. Influência da Composição e da Temperatura na Microdureza de Vitro-cerâmicos Baseados em $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-$

BaO-SiO₂. VI ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL., 1998, Maringá. p.QI-34

- 24- SILVEIRA, Cristian Berto da, Influência da Composição e da Temperatura na Microdureza de Vitro-cerâmicos Baseados em Li₂O-ZrO₂-BaO-SiO₂. VIII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFSC. 1998 Florianópolis, Santa Catarina - Brasil.
- 25- SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, CASTRO, Sandra C de, KAWANO, Yoshio. Preparação e Caracterização de Sistemas Vitro-cerâmicos Baseados em BaO-Li₂O-ZrO₂-SiO₂ 20^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 1997, Poços de Caldas. p.QM 11.

II.1.2 Artigos completos publicados em periódicos

- 1- SILVEIRA, Cristian Berto da; OLIVEIRA, Aline Fernandes de; CAMPOS, Silvia Denofre de; CAMPOS, Elvio Antônio de; CARASEK, Eduardo. The Use of a Thin Glass-Ceramic Rod as a surface for sol-gel coating technology for the preparation of Solid Phase Microextraction. Chromatographic. 2004. In proof.
- 2- SILVEIRA, Cristian Berto da; OLIVEIRA, Aline Fernandes de; CARASEK, Eduardo; CAMPOS, Elvio Antônio de; CAMPOS Silvia Denofre de. Producing Glass Fibers Coated with Nb₂O₅ for use in SPME. Colloids and Surfaces A. 2004. In proof.
- 3- SILVEIRA, Cristian Berto da; OLIVEIRA, Aline Fernandes de; CAMPOS, Silvia Denofre de; CAMPOS, Elvio Antônio de; CARASEK, Eduardo. Niobium (V) Oxide Coated on Thin Glass-Ceramic Rod as a Solid Phase. Talanta, (2004). In press.
- 4- SILVEIRA, Cristian Berto da; SOUZA, Eliandra; FEY, Tobias; GREIL, Peter; HOTZA, Dachamir; OLIVEIRA, Antônio Pedro Novaes de. LZSA Glass Ceramic Foams Prepared by Replications Process. Advances in Applied Ceramic, v.104, p 22-29, 2005.
- 5- SILVEIRA, Cristian Berto da; CAMPOS, Silvia Denofre de; CAMPOS, Elvio Antônio de; OLIVEIRA, Antônio Pedro Novaes de. Crystallization

Mechanism and Kinetics of BaO-Li₂O-ZrO₂-SiO₂. Journal of Materials Research, Brasil, v.5, n.1, p.21-26, 2002.

- 6- SILVEIRA, Cristian Berto da; ESPÍNDOLA, Cláudio; CAMPOS, Silvia Denofre de; CAMPOS, Elvio Antônio de. Resistência Química de Vitro-cerâmicos Pertencentes a Sistemas Li₂O-ZrO₂-BaO-SiO₂ Frente ao Tratamento com Soluções Ácidas e Básicas. Química Nova, São Paulo, v.52, p.186-190, 2002.
- 7- SILVEIRA, Cristian Berto da; CAMPOS, Silvia Denofre de; CASTRO, Sandra C. de; KAWANO, Yoshio. Preparation and Carhacterization of Glass Ceramic Materials in the System and Their Dependence on Treatment Temperature. Materials Research Bulletin, USA, v.34, n.10/11, p.1661-1671, 1999.

III. Outras Publicações

Patente: PI 0304140-9

Tipo: Privilégio Inovação

Processo para recobrimento de fibras de vidro com óxido de nióbio (V) pelo método de decomposição de metalorgânico para utilização e análise química.

