

## SPE DE FENOL EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO SÍLICA MODIFICADA COM LÍQUIDO IÔNICO SINTETIZADA POR MEIO CONVENCIONAL E MICRO-ONDAS

Marília Rafaele Oliveira Santos<sup>1</sup>; Matheus Moura Oliveira<sup>1</sup>; Juliana Faccin De Conto<sup>1</sup>; Cesar Costapinto Santana<sup>1</sup>; Silvia Maria Egues<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Síntese de Materiais e Cromatografia-LSinCrom, Instituto de Pesquisa e Tecnologia-ITP, Programa de Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes - UNIT, Av. Murilo Dantas, 300, CEP: 49032-490, Aracaju-SE, Brasil, Fone (79) 3218 2190, e-mail: [marilia-oliveiras@hotmail.com](mailto:marilia-oliveiras@hotmail.com)

### RESUMO

A vasta utilização do fenol na indústria química em geral gera uma grande quantidade de resíduos que precisam ser tratadas, pois o fenol é considerado um poluente de alto potencial mesmo em baixas concentrações, isto afeta negativamente tanto a qualidade ambiental como a saúde humana. Sendo assim, técnicas para a recuperação de fenol então sendo desenvolvidas, dentre elas a separação analítica e quantificação, bem como a síntese de novos materiais que apresentam interação seletiva pelo fenol, com o objetivo de determinar a quantidade deste composto que está sendo lançado ao meio ambiente. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi comparar a utilização de uma sílica modificada com líquido iônico, sintetizada por meio de aquecimento convencional e assistido por irradiação micro-ondas, como adsorvente na remoção do fenol utilizando o processo de SPE. A recuperação do fenol através da SPE foi realizada por eluição com 10 mL de metanol. Ao final do processo de SPE, recuperou-se 87% do fenol presente na solução aquosa utilizando a sílica obtida por método convencional e 65 % utilizando a sílica obtida em reator de micro-ondas.

**Palavras-chaves:** fenol; sílica funcionalizada; SPE; adsorção.

### 1. INTRODUÇÃO

A contaminação da água pelo uso de fenóis tem despertado a atenção da sociedade e dos líderes mundiais, devido ao seu efeito negativo quando em contato com água, provocando mudanças no ecossistema e na saúde humana. Os fenóis apresentam baixa biodegradabilidade, alta toxicidade e danos ecológicos de longo prazo. O fenol tem sido relatado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency, EPA) como uma dos

poluentes de maior toxicidade desde 1936. Com uma alta toxicidade e potencial cancerígeno, o fenol oferece uma grande preocupação para a sociedade, podendo provocar paralisia, coma, parada respiratória e convulsões (ANDAS *et al.*, 2014).

A sua remoção e recuperação a partir de soluções aquosas tornou-se um grande ramo de pesquisa de várias indústrias. Até agora foram testadas diversas técnicas para remover os fenóis das águas residuais, como extração com fluido supercrítico (CHEN e LIU, 2004),

membranas líquidas de líquidos iônicos (NG *et al.*, 2011) e membrana sólida (PTFE) com líquidos iônicos (NOSRATI *et al.*, 2011). A adsorção é considerada um método muito eficaz, aliado à sua facilidade operacional e o baixo custo (JIA e LUA, 2008; WANG *et al.*, 2015).

Na análise química de compostos orgânicos, os métodos de separação e pré-concentração são baseados em processos eletroquímicos, de precipitação e de extração. Dentre os processos de separação destaca-se a extração em fase sólida (SPE), que é fundamentada na transferência de massa de uma espécie da fase líquida (amostra) para fase sólida (adsorvente) (LANÇAS, 2004). Técnicas de separação de fenol que utilizam matrizes sólidas vêm sendo estudadas, devido à possibilidade de projetar e conhecer a composição química da superfície desses materiais sólidos, tornando-os mais seletivos aos fenóis.

A SPE surge como alternativa frente à cromatografia líquida em coluna, pois apresenta vantagens em termos de reprodutibilidade, tempo reduzido de análise, menor consumo de solvente e conseqüentemente menor custo de processo (ALZAGA *et al.*, 2004; ABHILASH, *et al.*, 2007). Na SPE emprega-se uma pequena coluna aberta denominada cartucho de extração, representado na Figura 1. Desta

forma a SPE utiliza menor quantidade de fase estacionária e solventes, comparada com a cromatografia líquida em coluna.

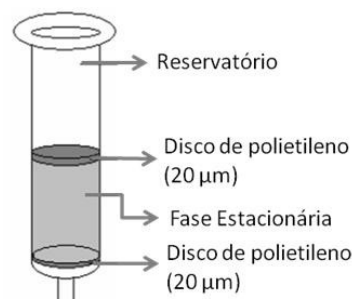


Figura 1: Cartucho típico empregado em SPE (adaptado de LANÇAS, 2004).

Usualmente emprega-se essa técnica com o propósito de isolar um ou mais analitos presentes em uma matriz complexa para posterior análise. A solução contendo o analito de interesse é depositada no topo do cartucho e aspirada com pequeno vácuo, ou pressionada levemente com uma seringa ou gás, de forma a penetrar no cartucho. Após a fase líquida ter sido drenada, o analito retido é eluído com pequeno volume de solvente, de forma a coletá-lo para posterior análise (LANÇAS, 2004).

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi comparar a utilização de sílica modificada com líquido iônico, sintetizada por meio de aquecimento convencional e assistido por irradiação micro-ondas, como adsorvente na remoção do fenol utilizando o processo de SPE.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Síntese da sílica modificada com LI

#### 2.1.1. Aquecimento convencional

A síntese da sílica funcionalizada com líquido iônico foi feita usando-se o método sol-gel de acordo com o trabalho de MENEZES *et al.*, (2012) e DE CONTO *et al.*, (2014). Primeiramente, foi realizada a pré-hidrólise do TEOS (tetraetilortosilicato) pela adição de uma solução de etanol/água (10:1 em volume), sendo esta mistura agitada por 40 min. Após o período de pré-hidrólise, adicionou-se o agente sililante CPTMS (3-cloropropiltrimetoxisilano) e 8,0 mL de água acidificada com HF. A mistura foi mantida sob agitação por 40 min a temperatura ambiente, seguido do aumento da temperatura para 40 °C. A gelificação durou 12 dias a esta temperatura, mantida por banho de areia em placa de aquecimento. Ao final do processo o material obtido foi macerado, lavado em extrator Soxhlet com etanol por 24 h e seco em estufa a 80 °C por 24 h.

Para a obtenção do líquido iônico na superfície da sílica, a sílica silanizada foi submetida a uma reação de ancoramento do 1-metilimidazólio. Uma massa de 10 g da sílica-CPTMS foi imersa em 100 mL de solução de 1-metilimidazólio em tolueno (2,5 mol L<sup>-1</sup>) e aquecida em refluxo durante 48 h. O sólido

resultante foi separado, lavado com tolueno, etanol, éter etílico e seco em estufa a 80 °C por 24 h. Esta amostra será chamada de Sil-IMI/cv.

#### 2.1.2. Aquecimento por irradiação micro-ondas

Para a realização dos experimentos de síntese das sílicas foi empregado um reator micro-ondas da marca CEM, modelo Discovery Synthesis, com controle de temperatura e de potência. Tal reator é do tipo monomodo onde a irradiação micro-ondas é direcionada diretamente sobre o reator contendo a amostra.

A pré-hidrólise do TEOS foi conduzida conforme descrito no item anterior. Após adição da solução de etanol/água a amostra foi irradiada no reator micro-ondas por 1 h a 40 °C e 300 W de potência, sob agitação vigorosa. Após esta etapa, adicionou-se o CPTMS e a água acidificada com HF. A mistura foi colocada novamente no reator micro-ondas e mantida sob agitação a 80 °C por 25 min, a 300 W de potência. O xerogel obtido foi macerado e o pó foi lavado com etanol em extrator Soxhlet por 24 h e seco em estufa a 80 °C por 24 h. O ancoramento do 1-metilimidazólio foi realizado conforme descrito no item 2.1.1. Esta amostra será chamada de Sil-IMI/mo.

## 2.2. Caracterizações da sílica modificada com LI

As amostras foram caracterizadas quanto à área superficial específica (BET) e a distribuição do volume de poro (BJH) por adsorção/dessorção de  $N_2$  em um equipamento Micromeritics 3020 Krypton. A análise elementar foi realizada em um equipamento LECO CHN628 usando uma massa de amostra de 150 mg. A quantidade de íons cloreto trocáveis nos materiais híbridos (equivalente à quantidade de grupos imidazólio disponíveis no material) foi determinada por titulação de precipitação potenciométrica, utilizando solução padrão de  $AgNO_3$ .

## 2.3. Metodologia de análise do fenol

Para analisar o fenol foi utilizado um espectrofotômetro de UV-Vis modelo UV-2600 da marca Shimadzu. Previamente foi feita uma varredura no espectrofotômetro para determinar o comprimento de onda de maior absorção para o composto, 273 nm. A curva de calibração foi obtida a partir soluções padrão de fenol em 5 diferentes concentrações 10, 30, 50, 70 e 100  $mg L^{-1}$ , como mostra a Figura 2. O coeficiente de determinação foi  $R_2 = 0,999$ .

Para avaliar a eficiência da fase estacionária no processo de SPE, soluções

aquosas de fenol foram preparadas nas concentrações de 10, 25 e 50  $mg L^{-1}$ .

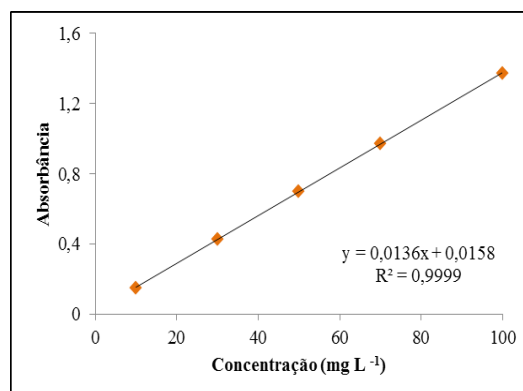


Figura 2: Curva de calibração do fenol em água.

## 2.4. Extração em fase sólida

O sistema de extração em fase sólida consiste em um recipiente de vidro acoplado a uma bomba de vácuo, para controle do fluxo dos solventes que passam pelo cartucho. A tampa do recipiente contém orifícios onde os cartuchos são encaixados. A coleta da amostra é feita em tubos de ensaio que são colocados dentro do recipiente de vidro.

Os cartuchos de SPE foram empacotados com 500 mg do adsorvente (Sil-IMI/cv e Sil-IMI/mo), e em seguida condicionados com 5 mL de metanol e água destilada. Em seguida 10 mL das amostras contendo fenol foram adicionados no topo do cartucho e eluídas através da coluna em fluxo contínuo sob vácuo à temperatura ambiente. A recuperação do fenol adsorvido na fase estacionária foi realizada através da eluição com 10 mL de metanol.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterizações da sílica modificada com LI

A Figura 3 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> dos materiais sintetizados por aquecimento convencional e por irradiação micro-ondas. Observa-se que as isotermas são do tipo IV, características de materiais mesoporosos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). No entanto, pode-se notar que o tipo de histerese obtida para o material sintetizado através do método convencional (Sil-IMI/Cv) foi do tipo H2 e por irradiação micro-ondas (Sil-IMI/Mo) do tipo H1.



Figura 31: Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> das sílicas modificadas com líquido iônico pelo método convencional (Sil-IMI/cv) e através da irradiação micro-ondas (Sil-IMI/mo).

Na Tabela 1 encontram-se descritos os valores obtidos para área superficial e volume

de poro dos materiais sintetizados por ambos os métodos. Pode-se observar que os valores obtidos de área superficial e de volume de poros foram maiores no material sintetizado por aquecimento assistido por micro-ondas. Considerando que a preparação da sílica em reator micro-ondas foi realizada em bem menos tempo do que utilizando aquecimento convencional, tem-se uma significativa economia energética aliada a um ganho nas propriedades texturais do material obtido.

Tabela 1: Área superficial e volume do poro das sílicas modificadas com líquido iônico pelo método convencional (Sil-IMI/cv) e através da irradiação micro-ondas (Sil-IMI/mo).

Amostra	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
Sil-IMI/Cv	94	0,256
Sil-IMI/Mo	134	0,344

Através da análise elementar CHN foi possível determinar a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas sílicas sintetizadas pelo método convencional e via irradiação micro-ondas. Verifica-se na Tabela 2 que o grupo orgânico está suportado na matriz da sílica, pois, observa-se em torno de 10% de carbono presente na matriz inorgânica de sílica. Os valores próximos do conteúdo de carbono nas amostras indica que ambas as amostras oferecem quantidades similares de ligantes silanos na superfície, independente do tipo de aquecimento utilizado no preparo da

sílica. A presença de nitrogênio nas amostras, em torno de 3%, está relacionada ao anel imidazólio.

Tabela 2: Análise elementar CHN das sílicas sintetizadas utilizando a irradiação micro-ondas e o método convencional.

Amostra	%C	%H	%N	Cl <sup>-</sup> mmol/g
Sil-IMI/cv	9,72	1,88	3,37	1,19
Sil-IMI/mo	10,56	2,83	2,51	0,82

Resultados de percentagem de carbono e nitrogênio em sílicas modificadas com CPTMS e 1-metilimidazólio pelo método convencional foram relatados por ZHANG e ROW, (2014) e SU et al., (2014), nestes trabalhos a percentagem de carbono e nitrogênio foram de aproximadamente 8 e 2 %, respectivamente. SU et al., 2014 também sintetizaram esse material através da irradiação micro-ondas, e a percentagem de carbono encontrada foi em torno de 7 % e a quantidade de nitrogênio em torno de 2 %. Cabe salientar, que as sílicas modificadas em ambos os trabalhos citados foram sílica comerciais e o método de funcionalização tanto com o grupo CPTMS quanto com o 1-metilimidazólio foi método de enxerto, desta forma os grupos orgânicos estão somente na superfície diferentemente de quando o material é preparado pelo método sol-gel onde os grupos além de estarem na superfície,

podem estar entre meio a estrutura da sílica, o que possibilita maior quantidade de grupo orgânico no material.

O ancoramento do grupo 1-metilimidazólio na superfície da sílica-CPTMS pode ser confirmada através da análise potenciométrica de cloretos em solução, que fazem a compensação de cargas no anel imidazólio. A Tabela 2 mostra que os valores são próximos, em torno de 1,0 mmol g<sup>-1</sup>, concordando com as quantidades similares de carbono nas amostras.

### 3.3. Extração em fase sólida

Na figura 4 é possível observar a recuperação do fenol pelos dois métodos. Nota-se que quanto maior a concentração inicial do fenol menor é o percentual de remoção para uma mesma quantidade de eluente, 10 mL de metanol. Indiretamente, isto indica que as sílicas estão adsorvendo maior quantidade de fenol com o aumento da concentração inicial do poluente. Para recuperar maior fração de fenol nos experimentos com 25 mg L<sup>-1</sup> e 50 mg L<sup>-1</sup> seriam necessários maiores volumes de eluente.

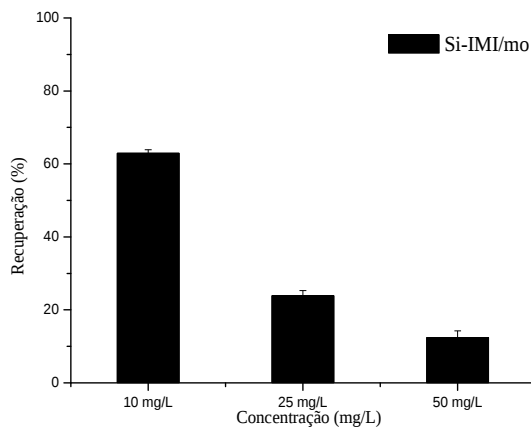
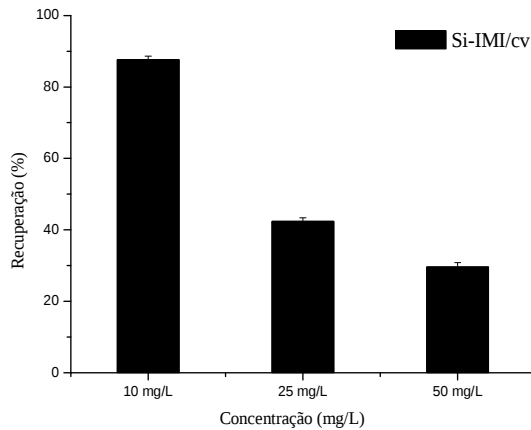


Figura 4 – Percentual de recuperação do fenol utilizando 10 mL de metanol como eluente.

A Tabela 3 apresenta os percentuais de recuperação de fenol nos materiais estudados. A eluição na sílica Sil-IMI/cv alcançou um percentual mais elevado de recuperação de fenol quando a concentração inicial de fenol foi 10 mg L<sup>-1</sup>, 87,7±0,95%. Para a amostra

Sil-IMI/mo recuperou-se 64,7±0,95%. Isto sugere uma maior interação do fenol com a fase adsorvente preparada por radiação micro-ondas, resultando numa menor remoção do composto.

Entretanto, os testes com maiores concentrações iniciais de fenol, 25 e 50 mg L<sup>-1</sup>, não apresentaram diferenças significativas de recuperação do fenol, evidenciando a limitação da eluição devida ao volume insuficiente de eluente. Estudos com maiores volumes de metanol, bem como diferentes eluentes, estão em andamento.

Tabela 3: Percentuais de recuperação de fenol nos adsorventes Sil-IMI/cv e Sil-IMI/mo por eluição com 10 mL de metanol.

Amostra	10 mgL <sup>-1</sup>	25 mgL <sup>-1</sup>	50 mgL <sup>-1</sup>
Sil-IMI/cv	87,7±0,9	42,4±0,9	29,6±1,2
Sil-IMI/mo	64,7±0,9	43,8±0,9	30,1±1,2

#### 4. CONCLUSÕES

A sílica sintetizada com aquecimento por micro-ondas apresentou características semelhantes àquela preparada por meio de aquecimento convencional quanto à textura e ancoramento de espécies orgânicas na superfície. A performance da Sil-IMI/mo frente à adsorção de fenol também demonstrou uma capacidade superior à da Sil-IMI/cv para baixas concentrações de fenol.



**II CONEPETRO**

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Pode-se concluir que a irradiação micro-ondas é uma ferramenta eficiente para síntese de materiais híbridos, pois com essa técnica foi possível reduzir o tempo reacional em todas as etapas da síntese sem prejudicar a formação estrutural do material.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer à CAPES, CNPq e FAPITEC pelo apoio financeiro. Ao Prof. Dr. Edilson Benvenuti da UFRGS pelas análises de adsorção N<sub>2</sub>, ao Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr da UFS pelas análises de CHN e aos seus respectivos grupos de trabalho pelo auxílio na caracterização dos materiais.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABHILASH, P.C.; JAMIL, S.; SINGH, N. *Matrix solid-phase dispersion extraction versus solid-phase extraction in the analysis of combined residues of hexachlorocyclohexane isomers in plant matrices*. Journal of Chromatography A, v. 1176, p. 43-47, 2007.

ALZAGA, R.; MONTUORI, P.; ORTIZ, L.; BAYONA, J.M.; ALBAIGÉS, J. *Fast solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry procedure for oil fingerprinting application to the prestige oil spill*. Journal of Chromatography A, v. 1025, p. 133-138, 2004.

ANDAS, J.; ADAM, F.; RAHMAN, I.A. *Sol-gel derived mesoporous cobalt silica catalyst: Synthesis, characterization and its activity in the oxidation of phenol*. Applied Surface Science, v. 315, p.154-162, 2014.

CHEN, J.L.; LIU, C.Y., *Optimization of preconcentration and isolation for the determination of 15 phenols by supercritical-fluid extraction and gas chromatography with metallomesogenic stationary phase*. Analytica Chimica Acta, 528, 83–88, 2005.

DE CONTO J. F.; SANTOS M. R. O.; CARVALHO A. S.; CAMPOS K. V.; FREITAS L. S.; BENVENUTTI E. V.; DE MENEZES E. W.; SANTANA C. C.; EGUES S. M. *Naphthenic acids recovery from petroleum using ionic silica based hybrid material as stationary phase in solid phase extraction (SPE) process*. Adsorption, v 20, p. 917 – 923, 2014.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. *Catálise heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

JIA, Q.; LUA, A.C., *Effects of pyrolysis conditions on the physical characteristics of oil-palm-shell activated carbons used in aqueous phase phenol adsorption*. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 83, 175–179, 2008.

LANÇAS, F.M. *Extração em fase sólida (SPE)*, Rima, 2004.

MENEZES, E.W.; LIMA, E.C.; ROYER, B.; DE SOUZA, F.E.; DOS SANTOS, B.D.; GREGÓRIO, J.R.; COSTA, T.M.H.; GUSHIKEM, Y.; BENVENUTTI, E.V. *Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye*. J. Colloid Interface Sci, v. 378, p. 10-20, 2012.

NG, Y.S.; JAYAKUMAR, N.S.; HASHIM, M.A., *Behavior of hydrophobic ionic liquids as liquid membranes on phenol removal: Experimental study and optimization*. Desalination, 278, 250–258, 2011.

NOSRATI, S.; JAYAKUMAR, N.S.; HASHIM, M.A., *Performance evaluation of supported ionic liquid membrane for removal of phenol*. Journal of Hazardous Materials, 192, 1283–1290, 2011.

[www.conepetro.com.br](http://www.conepetro.com.br)

(83) 3322.3222

[contato@conepetro.com.br](mailto:contato@conepetro.com.br)





**II CONEPETRO**

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

SING, K. S. W. *Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. Pure & Appl.Chem., v. 54, n. 11, p. 2201—2218, 1982.

SU, P.; WANG, R.; YU, Y.; YANG, Y. *Microwave-assisted synthesis of ionic liquid modified silica as a sorbent for the solid-*

WANG, X.; LU, M.; WANG, H.; PEI, Y.; RAO, H e DU, X. *Three-dimensional graphene aerogels-mesoporous silica frameworks for superior adsorption capability of phenols*. Separation and Purification Technology, v. 153, p. 7-13, 2015.

ZHANG, H.; ROW, K. H. *Application of Ionic Liquid Modified Silica for Solid-Phase Extraction of Polysaccharides from Laminaria japonica*. J. of Carboh. Chem., 33, p. 225–237, 2014.

*phase extraction of phenolic compounds from water*. Anal. Methods, v. 6, p. 704 - 709, 2014.



**www.conepetro.com**  
**.br**

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br