

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NOVOS ADSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DA MODIFICAÇÃO DE MATRIZES DE SÍLICA

Marília R. de Barros^{1*}, Otávio R. Bittencourt², João Paulo Winiarski², Morgana Frena³, Luiz A. S. Madureira⁴, Hérica Ap. M. Volpato⁵

1. Estudante de IC do Departamento de Química da UFSC
2. Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSC
3. Doutora pelo Programa de Pós-Graduação em Química da UFSC
4. Professor do Departamento de Química UFSC
5. Professora do Departamento de Química UFSC / Orientadora

Resumo:

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser obtidos a partir de diferentes metodologias sintéticas tanto para obtenção da matriz inorgânica quanto para a funcionalização com ligantes orgânicos, resultando em materiais com propriedades físico-químicas de interesse para várias aplicações tecnológicas. Este trabalho teve por objetivo sintetizar, caracterizar e aplicar novos materiais que apresentam potencial para uso como adsorventes de compostos presentes em agrotóxicos, a partir da organofuncionalização de suportes a base de sílica com diferentes compostos piridínicos. Os materiais foram caracterizados através de técnicas espectroscópicas, potenciométricas e gravimétricas comprovando a incorporação dos grupos orgânicos à matriz inorgânica. Testes de adsorção com um padrão contendo 16 fenóis foram realizados via cromatografia e os resultados preliminares mostraram o potencial dos materiais adsorventes para a aplicação proposta.

Palavras-chave: material híbrido; adsorventes; agrotóxicos

Apoio financeiro: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq.

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UFSC

Introdução:

Atualmente, uma das áreas de pesquisa em química que vem ganhando destaque refere-se ao desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos pelo potencial de aplicação apresentado pelos mesmos¹.

Estes materiais híbridos podem ser obtidos a partir da modificação de superfícies de suportes inorgânicos inertes tais como sílica e alumina, bem como polímeros

orgânicos como celulose e quitosana²⁻⁵. Através de reações simples de grupos orgânicos com estes suportes obtêm-se materiais que apresentam tanto características do suporte quanto do grupo orgânico, resultando em materiais com novas características⁶⁻⁸.

A modificação da sílica mostra-se uma alternativa atrativa em processos de adsorção, pois, o grupo funcional a ser utilizado como modificador pode ser escolhido de acordo com os objetivos da aplicação a que se propõe^{9,10}.

Dentre os métodos de síntese utilizados para modificação de matrizes de sílica destaca-se o método sol-gel que consiste na hidrólise de um alcóxido de sítio e posterior policondensação com um precursor organossilano¹¹⁻¹⁵.

Os materiais resultantes podem ser aplicados em diversas áreas como eletroquímica^{16,17}, cromatografia^{18,19}, catálise²⁰ e adsorção^{21,22} tendo sido esta última a área de interesse para o desenvolvimento deste trabalho.

O desenvolvimento científico e industrial proporcionou inúmeros recursos que facilitaram a vida e o bem-estar da sociedade, porém, muitos desses recursos utilizam de exploração de recursos naturais bem como a produção de resíduos que são contaminantes, criando impactos ambientais. Das diversas classes de contaminantes presentes em efluentes destaca-se a presença de íons metálicos, agrotóxicos e fertilizantes, que nas últimas décadas vêm sendo apontados como principais causadores de impactos ao meio ambiente e também à saúde humana.

Todos os materiais sintetizados neste trabalho apresentaram potencial para remediação, por via de adsorção, dos ambientes contaminados por tais espécies.

Metodologia:

A síntese dos materiais foi realizada através do processo sol-gel. Inicialmente foi realizada a hidrólise ácida do precursor

tetraetilortossilicato (TEOS) com posterior adição do cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) resultando em um xerogel. A modificação do xerogel foi realizada a partir da incorporação dos grupos orgânicos de interesse: 4-picolina, piridina, anilina, benzilamina e ciclohexilamina²³⁻²⁵.

As caracterizações dos materiais foram realizadas via técnicas espectroscópicas, gravimétricas e potenciométricas como espectroscopia no infravermelho, RMN de ¹³C, titulação potenciométrica para determinação da quantidade de íons cloreto trocáveis e análise elementar para quantificação dos grupos funcionais imobilizados.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-IR Spectrofotometer Spectrum 100, na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

Os espectros de RMN de ¹³C foram obtidos através de um espectrômetro Bruker AC 300P utilizando a técnica de CP-MAS.

O padrão utilizado na etapa de aplicação dos materiais na adsorção de fenóis, cujo nome comercial é "Phenols Mix 1", refere-se a uma ampola de 1,0 mL de uma solução contendo 16 fenóis listados a seguir: 4-cloro-3-metilfenol, 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,6-diclorofenol, 2,4-dimetilfenol, 2,4-dinitrofenol, o-cresol, m-cresol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, pentaclorofenol, fenol, 2,3,4,6-tetraclorofenol, 2,4,5-triclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, p-cresol.

Os testes de qualificação dos materiais em relação à adsorção dos derivados fenólicos foram realizados a partir de um cromatógrafo a gás Shimadzu CG-2014 com detector de ionização à chama (flame ionization detector – FID) equipado com um injetor Split/Splitless. A coluna capilar utilizada foi a Rtx-5MS (30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 mm df) (Restek, Bellefonte, PA, USA). A temperatura da coluna foi mantida a 35 °C (5 min) e, em seguida, aumentou-se a uma taxa de 10 °C por minuto até 220 °C e mantido durante 1 minuto.

A identificação, em relação aos tempos de retenção, de cada composto fenólico presente no padrão foi realizada previamente pelo grupo de pesquisa do professor Luiz Augusto dos Santos Madureira (Departamento de Química da UFSC) a partir de um sistema de cromatografia a gás acoplada a um espectrômetro de massas (gas chromatograph-mass spectrometer, GC/MS).

Resultados e Discussão:

Os materiais obtidos a partir da modificação de matrizes de sílica com os grupos funcionais 4-picolina, piridina, anilina, benzilamina e ciclohexilamina se

apresentaram insolúveis nos diversos solventes estudados, inclusive água, o que caracteriza uma vantagem, pois possibilita que os mesmos possam ser utilizados sem a necessidade de imobilização em um substrato sólido para posterior utilização. Todos os materiais foram caracterizados e submetidos aos testes de aplicação, porém serão apresentados a seguir apenas os resultados do material funcionalizado com o ligante orgânico piridina (Si-Py).

As caracterizações do material funcionalizado com piridina foram realizadas e os espectros de infravermelho e de RMN de ¹³C apresentaram bandas características dos grupos funcionais imobilizados indicando a incorporação dos mesmos sobre a matriz, sendo o espectro e atribuições das bandas no infravermelho apresentadas na figura 1 e tabela 1, respectivamente, bem como as atribuições e espectro de RMN de ¹³C na figura 2.

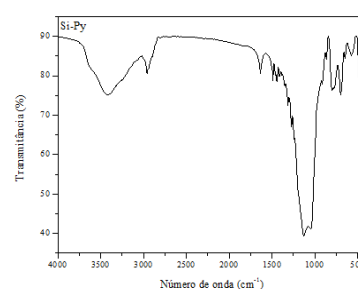


Figura 1. Espectro de infravermelho do material Si-Py.

Tabela 1. Atribuição das bandas observadas no espectro de infravermelho do material Si-Py.

Atribuição no Infravermelho:	Si-Py
Deformação angular Si-O-Si	465 cm ⁻¹
Estiramento de ligação Si-OSi	1130 cm ⁻¹
Estiramento de ligação Si-OH	913 cm ⁻¹
Estiramento de ligação SiO-H	3400 cm ⁻¹
Vibração do anel piridínio	1200-1650 cm ⁻¹

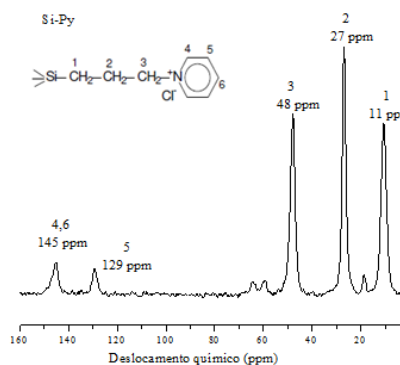


Figura 2. Espectro de RMN de ¹³C do material Si-Py.

A capacidade de troca iônica do material modificado com a piridina foi determinada por titulação potenciométrica dos

íons cloretos e a quantidade de grupos orgânicos imobilizados foi determinada por análise elementar. Os resultados estão apresentados na tabela 2 e mostram que o teor de nitrogênio é consistente com a quantidade de íons cloretos trocáveis no material.

Tabela 2. Resultados da análise elementar e titulação potenciométrica do material Si-Py.

C	H	N	Cl
(mmol g ⁻¹)	(mmol g ⁻¹)	(mmol g ⁻¹)	(mmol g ⁻¹)
12,72	39,66	0,57	0,57

A etapa de aplicação dos materiais organofuncionalizados na adsorção de compostos fenólicos foi realizada em parceria com o grupo de pesquisa do Professor Doutor Luiz Augusto dos Santos Madureira utilizando a técnica de cromatografia gasosa para qualificação e posterior quantificação, cujos resultados obtidos foram considerados muito satisfatórios para a maioria dos fenóis envolvidos, principalmente quando se trata dos compostos: 2,4,5-triclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, m,p-cresol, pentaclorofenol, 2-nitrofenol, 2-clorofenol, 2,6-diclorofenol como pode ser visto na figura 3.

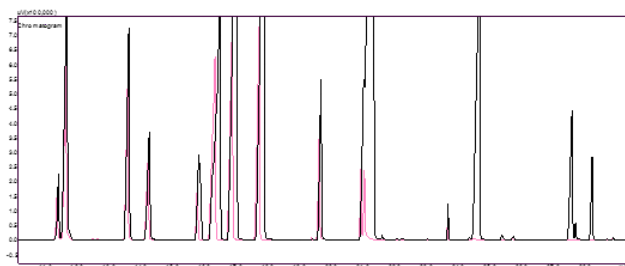


Figura 3. Cromatogramas comparativos da solução estoque de cor preta e concentração $4,26 \times 10^{-5}$ mol/L do padrão em relação à esta solução após 24 horas em contato com o material Si-Py de coloração rosa.

As áreas dos picos são diretamente relacionadas às concentrações das espécies bem como aos tempos de retenção de cada composto presente em solução. Como pôde ser observado no cromatograma, as áreas dos picos das soluções, após o contato com o material adsorvente, diminuíram consideravelmente em relação à solução estoque, o que significa que as concentrações destes compostos fenólicos diminuíram comprovando a adsorção dos compostos na superfície dos materiais.

Conclusões:

De acordo com os resultados obtidos (nem todos apresentados aqui) é possível concluir que os procedimentos de síntese dos cinco materiais alvo deste estudo foram bem

sucedidos.

Os materiais, que já haviam sido aplicados com sucesso como adsorventes de íons metálicos presentes em solução etanólica, se mostraram muito eficientes também como adsorventes de derivados fenólicos presentes em solução aquosa. Dos 16 compostos fenólicos presentes na solução estoque, 13 tiveram suas áreas diminuídas consideravelmente após o processo de adsorção, comprovando a eficiência dos adsorventes utilizados.

Referências bibliográficas

- [1] ARGELLO, J. *et al.* Synthesis, characterization and electroanalytical application of a new SiO₂/SnO₂ carbon ceramic electrode. *Electrochim. Acta*, v. 56, p. 340, 2010
- [2] SILVA, P. S. *et al.* Gold nanoparticles hosted in a water-soluble silsesquioxane polymer applied as a catalytic material onto an electrochemical sensor for detection of nitrophenol isomers. *Journal of Hazardous Materials*, v. 273, p. 70-77, 2014.
- [3] KUMAR, A. R.; TELI, M. D. Electrokinetic studies of modified cellulose fibres. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 301, p. 462-468, 2007.
- [4] WAN NGAH W. S.; FATINATHAN S. Chitosan flakes and chitosan-GLA beads for adsorption of p-nitrophenol in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 277, p. 214-222, 2006.
- [5] MAGOSSO, H. A. *et al.* New promising composite materials useful in the adsorption of Cu (II) in ethanol based on cellulose and cellulose acetate. *Cellulose*, v. 19, p. 913-923, 2012.
- [6] PAVAN, F. A.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. Adsorption of CoCl₂, ZnCl₂ and CdCl₂ on aniline/silica hybrid material obtained by sol-gel method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 226, p. 95-100, 2003.
- [7] BENVENUTTI, E. V. *et al.* Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Química Nova*, v. 32, n.7, p. 1926-1933, 2009.
- [8] KICKELBICK, G. Introduction of Hybrid Materials. *Hybrid Materials: Synthesis,*

Characterization, and Applications. New York: John Wiley & Sons, 2007, p. 1-47.

[9] MAGOSSO, H. A.; LUZ, R. C. S.; GUSHIKEM, Y.; Preparation and Properties of the Hybrid Material n-Propyl(3-methylpyridinium)silsesquioxane Chloride. Application in Electrochemical Determination of Nitrite. *Electroanalysis*, 22, n. 2, 216-222, 2010.

[10] MAGOSSO, H. A. *et al.* Synthesis, characterization and metal adsorption properties of the new ion exchanger polymer 3-n-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane chloride. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 303, p. 18-24, 2006.

[11] MACHADO, R. S. A. *et al.* Silica gel containing sulfur, nitrogen and oxygen as adsorbent centers on surface for removing copper from aqueous/ethanolic solutions. *Talanta*, v. 63, p. 317-322, 2003.

[12] HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-Gel Process. *Chemical Review*, v. 90, p. 33-72, 1990.

[13] PANDEY, S.; MISHRA, S. B. Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: synthesis, characterizations and applications. *Journal Sol-Gel Science Technology*, v. 59, 73-94, 2011.

[14] WINIARSKI, J. P. Construção de eletrodos com nanopartículas de ouro e silsesquioxanos aplicados na determinação de sulfito. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

[15] BITTENCOURT O. R. Desenvolvimento de novos materiais à base de sílica com aplicação na adsorção de metais que apresentam atividade desreguladora do sistema endócrino. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

[16] SANTANA, E. R.; LIMA, C. A.; PIOVESAN, J. V.; SPINELLI, A. An original ferroferric oxide and gold nanoparticles-modified glassy carbon electrode for the determination of bisphenol A. *Sensors and Actuators B*, v. 240, p. 487-496, 2017.

[17] DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D. R.; ROSA, A. H. An electroanalytical application of 2-aminothiazole-modified silica gel after adsorption and separation of Hg(II) from heavy metals in aqueous solutions. *Electrochimical Acta*, v. 52, p. 965-972, 2006.

[18] PENG, X. T.; ZHAO, X.; FENG, Y. Q. Preparation of phenothiazine bonded silica gel as sorbents of solid phase extraction and their application for determination of nitrobenzene compounds in environmental water by gas chromatography – mass spectroscopy. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, p. 9314-9320, 2011.

[19] FORSTER, S.; KOLMAR, H.; ALTMAIER, S. Synthesis and characterization of new generation open tubular silica capillaries for liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1265, p. 88-94, 2012.

[20] UCOSKI, G. M. *et al.* Use of iron and manganese porphyrins in solution and immobilized on silica obtained by the sol-gel process as catalyst in the oxidation of organic substrates. *Applied Catalysis A: General*, v. 404, p. 120-128, 2011.

[21] ARENAS, L. T.; *et al.* Use of statistical design experiments to evaluate the sorption capacity of 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane/silica chloride for Cr(VI) adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 297, p. 240-248, 2007.

[22] MENEZES, E. W. *et al.* Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 378, p. 10-20, 2012.

[23] NASSAR, E. J. *et al.* Functionalized silica synthesized by sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 247, p. 124-128, 1999.

[24] DIRÈ S. *et al.* Effect of functional groups on condensation and properties of sol-gel silica nanoparticles prepared by direct synthesis from organoalkoxysilanes. *Materials Chemistry and Physics*, v. 126, p. 909-917, 2011.

[25] MAGOSSO, H. A.; LUZ, R. C. S.; GUSHIKEM, Y. Preparation and Properties of the Hybrid Material n-Propyl(3-methylpyridinium)silsesquioxane Chloride. Application in Electrochemical Determination of Nitrite. *Electroanalysis*, v. 22, n. 2, p. 216-222, 2010.