ADSORÇÃO DE FENOL UTILIZANDO COMO ADSORVENTE SÍLICA MODIFICADA COM LÍQUIDO IÔNICO

Marilia Rafaele Oliveira Santos[1]; Juliana Faccin De Conto[2]; Aiála Santos Carvalho[2]; Cesar Costapinto Santana[2], Silvia Maria Egues[2]

1- Curso de Engenharia de Petróleo, Universidade Tiradentes - UNIT, Av. Murilo Dantas, 300 , CEP: 49032-490, Aracaju-SE, Brasil, ***e-mail:*** ***marilia-oliveiras@hotmail.com***

2 – 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:*** ***jfconto@gmail.com***

RESUMO

As técnicas de melhoramento do bio-óleo no que diz respeito aos compostos oxigenados são, em sua maioria, destinadas à remoção de ácidos e aldeídos. Os fenóis por exemplo são indesejáveis no bio-óleo, porém são de alto interesse para a indústria química. Fenóis são considerados poluentes prioritários, devido serem prejudicias aos organismos mesmo em baixas concentrações, possuem uma grande possibilidade de acúmulo no meio ambiente, além de muitos deles serem classificados como perigosos por apresentarem potencial de perigo à saúde humana. Técnicas de separação que utilizam matrizes sólidas têm se mostrado potencialmente poderosas para a remoção desses compostos, devido à possibilidade de projetar e conhecer a composição química da superfície desses materiais tornando-os mais seletivos. Desta forma, a proposta desse trabalho foi estudar a adsorção de fenol utilizando sílica modificada com líquido iônico bis(trifluorometilsulfonil)amida de 1-metilimidazólio [MIM][NTf_{2-}] como adsorvente.

Palavras-chaves: fenol; sílica funcionalizada; adsorção.

1. INTRODUÇÃO

Devido ao aumento da população mundial, a quantidade de resíduos agrícolas e da construção civil cresceram consideravelmente, além disso, o consumo energético também vem aumentando no decorrer dos anos. Com o intuito de unir a grande quantidade de resíduos gerada, rica fonte de carbono, com a produção de combustíveis alternativos tanto o meio acadêmico como a indústria química vêm realizando estudos para que a biomassa residual seja aproveitada da melhor forma possível, ou seja, que tais resíduos produzam grande quantidade de combustível com qualidade elevada (MIRANDA *et al.,* 2009; DAS *et al.,* 2009).

O processo que está sendo amplamente utilizado para produção de biocombustíveis oriundos da biomassa é o processo termoquímico (XIU e SHAHBAZI, 2012). Neste processo a biomassa é levada a altas temperaturas na ausência de oxigênio e ao final deste processo obtêm-se um líquido marrom, viscoso, altamente complexo, quimicamente instável e com elevada quantidade de compostos indesejáveis, denominado bio-óleo. Dentre os compostos indesejáveis pode-se destacar os oxigenados, pois eles são os principais responsáveis pela alta viscosidade, instabilidade, acidez e envelhecimento precoce (oxidação) do bio-óleo, impedindo a sua utilização direta como

combustível (TANG *et al.,* 2009). Desta forma, vários trabalhos estão sendo direcionados não somente à produção deste biocombustível, mas também a técnicas que possibilitam o melhoramento do bio-óleo com a finalidade de produzir um combustível comparável com os derivados de petróleo.

As técnicas de melhoramento do bio-óleo no que diz respeito aos compostos oxigenados são, em sua maioria, destinadas à remoção de ácidos e aldeídos ou à sua conversão em outros compostos que podem fazer parte da composição química do biocombustível sem prejudicar a sua qualidade (XIU e SHAHBAZI, 2012). Dentre esses processos, tem-se o hidrotratamento (NAVA *et al.,* 2009), a adição de solvente (OASMAA *et al.,* 2004), a emulsificação (IKURA *et al.,* 2003; GARCIA-PEREZ *et al.,* 2010) e a remoção de compostos químicos (CAO *et al.,* 2010; DRESE *et al.,* 2011). A remoção de compostos químicos é bem abrangente pois vários processos podem estar envolvidos, tais como a extração líquido-líquido (YU *et al.,* 2009), separação por membranas (NG *et al.,* 2011; NOSRATI, *et al.,* 2011) e emprego de matrizes porosas funcionalizadas (com diferentes ligantes) com propriedades e características específicas para adsorver o composto de interesse (HUANG *et al.,* 2007). Diferentemente das outras técnicas que fazem reagir os compostos oxigenados, como o hidrotratamento, a adição de solventes e a emulsificação, a remoção de compostos químicos por materiais adsorventes pode ser destinada à recuperação destes compostos para posterior utilização. Os fenóis por exemplo são indesejáveis no bio-óleo, porém são de alto interesse para a indústria química (DANG *et al.,* 2012; JIA e LUA, 2008). Eles são amplamente utilizados na indústria têxtil, de adesivo, farmacêutica, entre outras (JIA e LUA, 2008).

Sendo assim, 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 tornando-os mais seletivos aos fenóis. Em processos de separação utilizando matrizes sólidas para compostos fenólicos, vários materiais já foram testados como, por exemplo, carvão ativado (JIA e LUA, 2008), solo (SUBRAMANYAM e DAS, 2009), zeólita (YOUSEF *et al*., 2011), bio-adsorventes (NADAVALA *et al*., 2009) e resinas poliméricas (HUANG *et al*., 2007). Além da utilização de todos esses adsorventes citados acima, materiais modificados com grupos orgânicos, mais especificamente líquidos iônicos (LI), podem ser aplicados na remoção de compostos fenólicos (NG *et al*., 2011; NOSRATI *et al.,* 2011; ZHU *et al*., 2011).

Os LI's vêm sendo aplicados em processos de separação devido à sua extraordinária seletividade de natureza dupla, ou seja, pode ser utilizado para separação de compostos polares assumindo uma característica de fase estacionária polar ou na separação de compostos apolares, assumindo assim a característica de fase estacionária apolar (WANG *et al.,* 2009).

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi utilizar uma sílica funcionalizada com líquido iônico como adsorvente na remoção do fenol com composto modelo.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Síntese do material híbrido bis(trifluormetanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio por método convencional

O material híbrido bis(trifluor-metanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio, designado como $SiNTf_2^-$, foi preparado em três etapas.

Na primeira etapa foi feita a síntese da matriz pelo o método sol-gel de acordo com o trabalho de MENEZES *et al.,* (2012) e DE CONTO *et al.,* (2014). Nessa

etapa foi utilizado como reagentes precursores tetraetilortosilicato (TEOS) e 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS), ambos da marca Aldrich, nas proporções molares de 90% (50,0 mL) de TEOS, 10% (4,5 mL) de CPTMS e ácido fluorídrico (HF) da Merck como catalisador. Primeiramente, foi realizada a pré-hidrólise do TEOS pela adição de 80 mL de etanol e 8 mL de água destilada sendo esta mistura agitada por 40 min. Após o período de pré-hidrólise, adicionou-se CPTMS e 8,0 mL de água destilada contendo 16 gotas de 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 nesta temperatura, mantida por banho de areia em placa de aquecimento. Ao final do processo o material obtido foi macerado, lavado através da extração soxhlet com etanol por 24 h e seco em estufa a 80 $^{\circ}$C por 24 h. O material obtido foi denominado de SiS/Cv.

Na segunda etapa realizou-se a reação de ancoramento do 1-metilimidazólio (Aldrich): 10 g do material obtido na primeira etapa foram imersos em 100 mL de solução de 1-metilimidazólio em tolueno (2,5 mol L^{-1}) e aquecida na temperatura de refluxo durante 48 h. O sólido resultante $SiCl^-$ foi separado, lavado com tolueno, etanol, éter etílico e seco em estufa a 80 °C por 24 h.

E por fim, na terceira etapa foi realizada a troca do ânion Cl^- pelo ânion NTf_2^-. Na troca do ânion, uma solução aquosa de bis(trifluormetanosulfonila) imida de lítio da marca Aldrich foi utilizada como trocador iônico, as proporções utilizadas foram 2 mmol de bis(trifluormetanosulfonila)imida de lítio para cada grama do material $SiNTf_2^-$. A mistura foi agitada por 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, o sólido foi separado por filtração a vácuo, lavado com água Mili-q e seco em estufa por 24 h a 80 °C.

2.2. Caracterizações

A adsorção/dessorção de N_2, a área superficial específica (SB.E.T.) e a distribuição do volume de poro foram determinadas utilizando o equipamento Micromeritics 3020 Krypton, empregando o método B.E.T. e modelo B.J.H. (multipontos). Anteriormente à análise, as amostras foram tratadas no próprio equipamento a 120 °C, sob vácuo, por 10 h, a fim de eliminar resíduos de umidade ou orgânicos líquidos.

Para a análise de infravermelho utilizou-se um espectrofotômetro com transformada de Fourier Varian FTIR 600, na região de 4000 a 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 140 acumulações. Utilizaram-se pastilhas preparadas a partir da dispersão dos sólidos em KBr, na proporção de 1:100 e as análises foram feitas em temperatura ambiente.

A análise elementar foi realizada em um equipamento LECO CHN628 usando uma massa de amostra de 150 mg.

2.3. Determinação e validação da metodologia de análise dos compostos fenólicos.

Primeiramente foi feito um espectro de varredura utilizando um espectrofotômetro de UV-Vis modelo UV-2600 da marca Shimadzu, entre 185 e 800 nm, para determinar o comprimento de onda em que o fenol absorve com maior intensidade. Em seguida, foram feitas as curvas de calibração para o fenol nas concentrações de 10 a 110 mg L^{-1}. As soluções padrão de fenol (Sigma-Aldrich) foram preparadas utilizando como solvente o isopropanol.

2.4. Processo de adsorção

Os experimentos de adsorção foram feitos utilizando o solvente isopropanol. O adsorvente empregado nos experimentos foi uma sílica modificada com líquido iônico bis(trifluoro-metilsulfonil)amida de

1-metilimidazólio, denominada $SiNTf_2^-$. Os experimentos de adsorção de fenol na concentração de 550 mg L^{-1} em isopropanol, foram realizados nas temperatura de 25 ºC e 40 ºC, com massa de adsorvente 0,1 g e nos tempos de 0,25 a 36 h.

Todos os ensaios foram realizados em regime de batelada, utilizando soluções de 10 mL. Os frascos contendo as amostras foram mergulhados em um tanque agitador com controle de temperatura. Cada condição experimental foi realizada em frasco individual, evitando perturbar o equilíbrio da adsorção com a retirada de amostras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterizações

3.1.1. Adsorção/dessorção de N_2

A área superficial e o volume de poro do material $SiNTf_2^-$ foi de 94 m^2 g^{-1} e 0,256 cm^3 g^{-1}, respectivamente.

3.1.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Nota-se na Figura 1 uma banda larga na região de 3500 cm^{-1}, essa banda é referente aos modos de vibração das hidroxilas, provenientes dos grupos SiO-H da sílica ou H-OH. A banda na região de 1069 cm^{-1} corresponde à mistura dos grupos Si-O-Si e Si-O-Si-C (ADAM *et al.,* 2009). Os modos de vibração da ligação C-N e C-H do anel imidazólio surgem na região de 1560 cm^{-1} e 2875 cm^{-1}, respectivamente (CAI *et al.,* 2014).

Além destas bandas, observa-se o surgimento de outra na região de 1269 cm^{-1}, segundo YACOOB *et al.,* 2011, bandas na região entre 1000 e 1400 cm^{-1} são referentes aos modos de vibração da ligação C-F. Essa banda caracteriza o ânion NTf_2^- que é composto por duas moléculas de CF3 em sua extremidade.

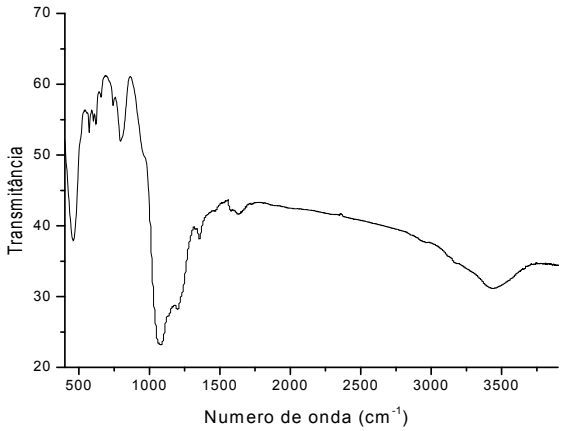

Figura 1. Espectro de FTIR da sílica funcionalizada com NTf_2^- de 1-metilimidazólio pelo método convencional ($SiNTf_2^-$).

3.1.3. Análise elementar (CHN)

Verificou-se através da análise elementar (CHN) que a quantidade de carbono e nitrogênio encontrada na sílica funcionalizada com bis(trifluor-metanosulfonila)imida de 1-metilimidazólio utilizando o método convencional foi de 10,57% para o carbono e 3,77% para o nitrogênio. Isso comprova a presença do grupo orgânico na matriz de sílica.

3.2. Espectro de varredura e curvas de calibração dos compostos fenólicos

A Figura 2 apresenta o espectro de varredura do composto fenólico obtido através da análise UV-vis.

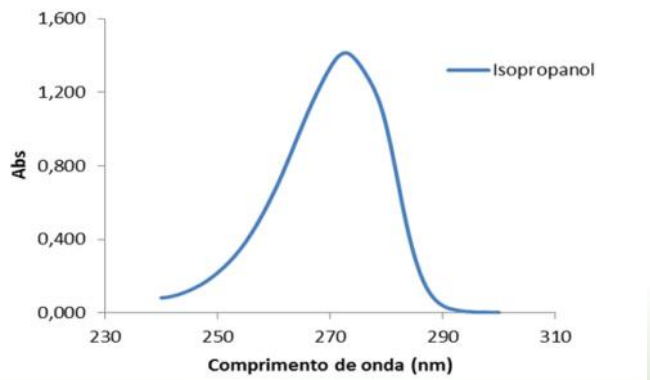

Figura 2. Espectro de varredura do fenol por espectrofotometria no UV-vis.

Analisando a Figura 2, pode-se observar que o comprimento de onda em que o fenol absorve é de 273 nm para o solvente isopropanol.

Após determinado o comprimento de onda do fenol através do espectro de varredura, foi feita a curva de calibração. A Figura 3 apresenta a curva de calibração do fenol utilizando o solvente isopropanol para concentrações entre 10 e 110 mg L^{-1}, atendendo a Lei de Beer-Lambert.

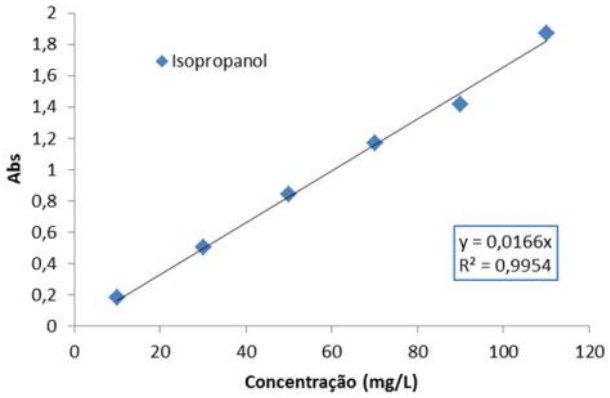

Figura 3. Curva de calibração do fenol em isopropanol.

A obtenção da curva de calibração, absorbância *versus* concentração do fenol, é necessária para posterior quantificação deste composto após adsorção, isto porque, a curva analítica é a ferramenta de quantificação mais utilizada e consiste na determinação da resposta de determinado instrumento a várias concentrações do composto que será estudado.

Observa-se na curva de calibração que o valor de correlação linear obtido está acima de 0,99, além disso, a curva de calibração, segue uma tendência linear nas concentrações de 10 a 110 mg L^{-1}. A absortividade molar (ε) do fenol foi estimada no valor de 0,0166 L $mg^{-1}cm^{-1}$.

3.3. Experimentos de Adsorção

Foi realizado o experimento de adsorção na concentração de 550 mg L^{-1} utilizando como solvente o isopropanol, nas temperaturas de 25 ºC e 40 ºC durante 36 horas, como mostra a Figura 4.

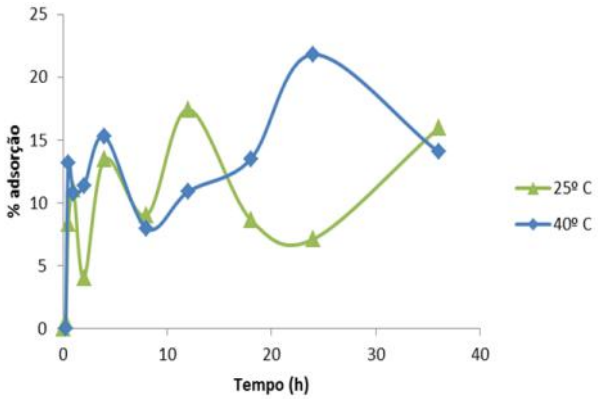

Figura 4. Cinética de adsorção do fenol em isopropanol a 25 ºC e 40 ºC na concentração de 550 mg L^{-1}.

Observa-se na Figura 4 que após 36 h do processo de adsorção do fenol na temperatura de 25 ^{o}C foi possível adsorver aproximadamente 16 % da concentração de fenol presente na solução. Quando a temperatura utilizada no processo de adsorção foi aumentada para 40 ^{o}C, o percentual de adsorção do fenol na sílica modificada com líquido iônico $SiNTf_{2-}$ foi de 14 %. Sendo assim, pode-se afirmar que o processo de adsorção realizado na temperatura de 25 ^{o}C foi mais eficiente na remoção de fenol e que não é necessário utilizar temperaturas mais altas no processo de adsorção utilizando o adsorvente $SiNTf_2^-$.

4. CONCLUSÕES

Na análise de adsorção/dessorção de N_2 observou-se que a área superficial e o volume de poro do material $SiNTf_2^-$ foi de 94 m^2 g^{-1} e 0,256 cm^3 g^{-1}, respectivamente. Através do FTIR foi possível identificar os grupos orgânicos presentes na sílica, isso mostra que

realmente houve a funcionalização da superfície da sílica com NTf_2^-.

Verificou-se através da análise elementar (CHN) que as porcentagens de carbono e nitrogênio encontradas no material foram de 10,57% e 3,77%, respectivamente.

Através do espectro de varredura no UV-Vis, obteve-se o comprimento de onda do fenol, sendo este de 273 nm e verificou-se a absortividade molar (ε) do fenol estimada em 0,0166 $Lmg^{-1}cm^{-1}$.

Nos experimentos de adsorção verificou-se que o percentual de adsorção foi de 16% e 14% para temperaturas de 25 e 40 ^oC, respectivamente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, F.; OSMAN, H.; HELLO, K.M. **The immobilization of 3-(chloropropyl)triethoxysilane onto silica by a simple one-pot synthesis.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 331, p. 143–147, 2009.

CAI, M.; WEI, X.; DU, C.; MA, X.; JIN, M. **Novel amphiphilic polymeric ionic liquid-solid phasemicro-extraction membrane for the preconcentration of aniline asdegradation product of azo dye Orange G under sonication by liquidchromatography–tandem mass spectrometry.** Journal of Chromatography A, v. 1349, p. 24–29, 2014.

CAO, J.; ZHAO, X.; MORISHITA, K.; WEI, X.; TAKARADA, T. **Fractionation and identification of organic nitrogen species from bio-oil produced by fast pyrolysis of sewage sludge**. *Bioresource Technology*, 101, p. 7648–7652, 2010.

DANG,Q.; LUO, Z.; ZHANG, J.; WANG, J.; CHEN, W.; YANG, Y. **Experimental study on bio-oil upgrading over Pt/SO42-/ZrO2/SBA-15 catalyst in supercritical ethanol.** Fuel, In Press, DOI 10.1016/j.fuel.2012.06.082, 2012.

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.

DRESE, J.H.; TALLEY, A.D.; JONES, C.W. **Aminosilica Materials as Adsorbents for the Selective Removal of Aldehydes and Ketones from Simulated Bio-Oil.** Chem. Sus. Chem., 4(3), p. 379–385, 2011.

GARCIA-PEREZ, M.; SHEN, J.; WANG, X.S.; LI, C. **Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends.** Fuel Processing Technology, v. 91, p. 296–305, 2010.

HUANG, J.; ZHOU, X.; HUANG, K.; LIU, S.; LUO, Q.; XU, M. **Adsorption behavior, thermodynamics, and mechanism of phenol on polymeric adsorbents with amide group in cyclohexane.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 316, p. 10–18, 2007.

IKURA, M.; STANCIULESCU, M.; HOGAN, E. **Emulsication of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel.** Biomass and Bioenergy,*v.* 24, p. 221–232, 2003.

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, v. 83, 175–179, 2008.

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.

MIRANDA, R.; BUSTOS-MARTINEZ, D.; BLANCO, C.S.; VILLARREAL, M.H.G.; CANTÚ, M.E.R., **Pyrolysis of sweet orange (Citrus sinensis) dry peelm.** J. Anal. Appl. Pyrolysis, v. 86, p. 245–251, 2009.

NADAVALA, S.K.; SWAYAMPAKULA, K.; BODDU, V.M.; ABBURI, K. **Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan–calcium alginate blended beads**. Journal of Hazardous Materials**,** v. 162(1), p. 482–489, 2009.

NAVA, R.; PAWELEC, B.; CASTAÑO, P.; ÁLVAREZ-GALVÁN, M.C.; LORICERA, C.V.; FIERRO J.L.G. **Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 92, p. 154–167, 2009.

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, v. 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, v. 192, 1283–1290, 2011.

OASMAA, A.; KUOPPALA, E.; SELIN, J.; GUST, S.; SOLANTAUSTA, Y. **Fast Pyrolysis of Forestry Residue and Pine. 4. Improvement of the Product Quality by Solvent Addition.** Energy & Fuels**,** v. 18, p. 1578-1583, 2004.

SUBRAMANYAM, B.; DAS, A. **Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses.** Desalination, v. 249(3), p. 914–921, 2009.

TANG, Z.; LU, Q.; ZHANG, Y.; ZHU, X.; GUO,Q., **One Step Bio-Oil Upgrading through Hydrotreatment, Esterification, and Cracking.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 48, p. 6923–6929, 2009.

WANG, Y.; TIAN, M.; BI, W. e ROW, K.H. **Application of Ionic Liquids in High Performance Reversed-Phase Chromatography.** Int. J. Mol. Sci., v. 10, p. 2591-2610, 2009.

XIU, S.; SHAHBAZI, A. **Bio-oil production and upgrading research: A review. Renewable and Sustainable Energy**, Reviews, v. 16, p. 4406–4414, 2012.

YAACOB, Z.; NORDIN, N. A. M.; YARMO, M. A. **Ionic liquid supported acid-catalysed esterification of lauric acid.** The Malaysian Journal of Analytical Sciences, v. 15, p. 46 – 53, 2011.

YOUSEF, R.I.; EL-ESWED, B.; AL-MUHTASEB, A.H. **Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies.** Chemical Engineering Journal, v. 171, p. 1143– 1149, 2011.

YU, P.; CHANG, Z.; MA, Y.; WANG, S.; CAO, H.; HUA, C.; LIU, H. **Separation of p-Nitrophenol and o-Nitrophenol with three-liquid-phase extraction system.** Separation and Purification Technology, v. 70(2), p. 199–206, 2009.

YU, P.; CHANG, Z.; MA, Y.; WANG, S.; CAO, H.; HUA, C.; LIU, H. **Separation of p-Nitrophenol and o-Nitrophenol with three-liquid-phase extraction system.** Separation and Purification Technology, v. 70(2), p. 199–206, 2009.

ZHU, L.; DENG, Y.; ZHANG, J.; CHEN, J. **Adsorption of phenol from water by N-butylimidazolium functionalized strongly basic anion exchange resin.**

Journal of Colloid and Interface Science, v. 364, p. 462–468, 2011.