

UTILIZAÇÃO DE SÍLICA GEL RECUPERADA COMO FASE ESTACIONÁRIA PARA PURIFICAÇÃO DO 2-*terc*-BUTIL-5-*n*-PENTADECILFENOL.

UTILIZATION OF RECOVERED SÍLICA GEL AS STATIONARY PHASE TO PURIFICATION OF 5-*n*-PENTADECIL-2-*tert*-BUTYLPHENOL.

Juciely Carvalho Maia¹; Francisco Xavier Nobre²; Alessandra Ribeiro Freitas³; Ewerton Gomes Vieira⁴; Maria Alexsandra de Sousa Rios⁵

^{1,3}Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente – MDMA
Universidade Federal do Piauí – UFPI - Teresina/Piauí - Brasil
juciely.grintequi@gmail.com; leckaribeiro@gmail.com

²Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV
Universidade Federal do Piauí – UFPI - Teresina/Piauí - Brasil
xavier.nobre.ufpi@gmail.com

⁴Laboratório de Análises de Combustíveis – LAPETRO
Universidade Federal do Piauí – UFPI - Teresina/Piauí - Brasil
ewertongv13@gmail.com

⁵Departamento de Engenharia Mecânica - DEM
Universidade Federal do Ceará – UFC – Fortaleza/CE - Brasil
grintequi@gmail.com

Resumo

*Um dos principais propósitos da Química Verde é o desenvolvimento e aplicação de processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e geração de substâncias nocivas ao meio ambiente. Portanto, considerando a importância de métodos ambientalmente seguros, este trabalho tem como objetivo apresentar uma técnica alternativa de tratamento de sílica gel 60 visando sua reutilização em colunas de separação cromatográfica. Para comprovação da eficiência do método proposto, amostras de sílica nova, residual e recuperada foram submetidas às análises de FTIR e UV-Vis. Com os resultados obtidos, observou-se que a sílica recuperada apresentou-se similar à nova e ausente de resquícios oriundos dos reagentes utilizados no tratamento. O adsorvente em questão também foi eficaz no procedimento de purificação do 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol, comprovado por CGEM. De acordo com os resultados, pode-se inferir que o método proposto é economicamente viável, prático e ambientalmente correto, uma vez que contribui para a redução da geração de resíduos sólidos contaminados.*

Palavras-chave: química verde; recuperação; sílica gel.

Abstract

One of the main purposes of Green Chemistry is the development and application of chemical processes to reduce or eliminate the use and generation of hazardous substances to the environment. Thus, considering the importance of environmentally safe methods, this work presents an alternative method of silica gel recovery aiming its use in chromatography column. In order to verify the efficiency of the procedure, samples of new, residual and recovered silica were analyzed by FTIR and UV-Vis. The results showed that the recovered silica is similar to the new silica and it doesn't have remnants from the reagents applied in the technique. The recovered adsorbent was also effective for the 5-n-pentadecyl-2-tert-butylphenol purification process, as proved by GCMS. According to the results, it can be inferred that the proposed methodology has a low cost, is useful and environmentally friendly since it contributes to reduce the generation of hazardous solid waste.

Keywords: green chemistry; recovery; silica gel.

1. Introdução

Nos últimos anos as questões ambientais tem adquirido importância no cenário global. Na década de 90, a forma de conduzir as análises químicas e a maneira na qual os resíduos químicos deveriam ser manipulados, passaram a ser levados em consideração como consequência do surgimento de uma nova tendência que despertou preocupação com os impactos de tais práticas no meio ambiente (RODRIGUES, 2010; ANASTAS, 2010; ANASTAS, 2011).

Esse novo direcionamento frente à problemática ambiental deu origem ao que vem sendo chamado de “Química Verde” ou “Química Ambientalmente Benigna”, apresentando grande potencial ao focar-se no desenvolvimento e aplicação de produtos e processos químicos, que visem minimizar e/ou reduzir o impacto ambiental. Além disso, seus princípios e fundamentos são pautados na sustentabilidade, uma vez que prioriza a atividade química ambientalmente correta (AHLUWALIA, 2004; SHELDON, 2005; RAVICHANDRAN, 2010, 2011a, 2011b, 2011c).

Nesta vertente, atenção deve ser dada aos adsorventes, materiais extensivamente utilizados nas áreas de purificação e separação de substâncias químicas. Dentre os adsorventes utilizados, a sílica gel apresenta posição de destaque em procedimentos das áreas de produtos naturais, química orgânica e correlatas.

A Sílica Gel é um polímero inorgânico (PRADO, 2005) considerado um dos principais adsorventes utilizados no isolamento e purificação de compostos em escala laboratorial. Entretanto, o uso da referida fase estacionária gera grande quantidade de resíduos contaminados por matéria orgânica, ao fim dos procedimentos de separação e/ou purificação em coluna cromatográfica (TEIXEIRA, 2003). A produção de sílica residual é ainda mais acentuada em laboratórios que trabalham com produtos naturais e síntese de novas moléculas. Dessa maneira, os resíduos gerados podem dificultar o descarte ao atingirem grandes proporções, além de tornar o processo mais dispendioso, considerando o alto custo do adsorvente em questão (ANDREÃO et al., 2010).

O resíduo sólido, proveniente das técnicas de separação por cromatografia, produzido de forma intensiva, demanda a necessidade por um tratamento que vise à reutilização desse adsorvente de forma a reduzir e/ou minimizar seu descarte no meio ambiente, além de promover economia desse material de alto custo. Nesse contexto, algumas técnicas para a recuperação de sílica gel foram propostas na tentativa de sanar essa problemática (RIEHL, 1988; LOUREIRO et al., 1991; TEXEIRA, 2003 e ANDREÃO et al., 2010).

Tendo em vista a busca por uma destinação ambientalmente correta às sílicas residuais provenientes dos Laboratórios de Química e de Produtos Naturais (LPN), ambos da Universidade Federal do Piauí, o Grupo de Inovações Tecnológicas e Especialidades Químicas (GRINTEQUI) adotou uma técnica para a recuperação e reutilização de sílica gel para cromatografia em coluna (CC), a qual contempla um procedimento alternativo de recuperação de sílica gel que seja: eficiente nos processos de purificação de alquilfenóis, em especial do 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol; econômica e que propicie a redução da geração dos resíduos sólidos e conseqüentemente, atenda aos princípios da “Química Verde”.

O 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol é um derivado do cardanol, que é um dos constituintes majoritários do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) obtido dos processos de extração industrial. Nos últimos anos, o cardanol e seus derivados têm sido largamente utilizados como aditivos antioxidantes, além de apresentarem expressiva atividade bactericida, antitumoral e fungicida (MAZZETTO, 2009, YULIANA et al., 2014). Conforme citado anteriormente, o presente trabalho apresentará uma metodologia de recuperação de sílica gel 60 (adsorvente utilizado em separações cromatográficas), bem como, a reutilização desta em procedimentos de purificação em coluna do composto 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol, para comprovação da eficácia da metodologia de recuperação da sílica gel 60.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Os reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho foram provenientes da Aldrich Chemical Company, Vetec e Synth. Os solventes foram provenientes da Synth e Cromoline, sendo utilizados sem purificação prévia. A sílica gel residual e o composto 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol foram gentilmente cedidos pelos Laboratórios do Grupo de Inovações Tecnológicas e Especialidades Químicas e do Grupo de Produtos Naturais, ambos da Universidade Federal do Piauí.

2.2 Equipamentos

2.2.1 Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (CGEM)

A análise cromatográfica do composto *2-terc-butil-5-n-pentadecilfenol* foi realizada em um espectrômetro GCMS-QP5050-A Shimadzu com impacto de elétrons em 70 eV e uma coluna OV-5 (30m x0,25mm d.i. x 0,25µm de filme). As temperaturas do injetor e detector foram de 250 e 280 °C, respectivamente. A programação de temperatura da coluna iniciou em 100 °C, aumentando para 180 °C a uma taxa de 40 °C/min e posteriormente para 300 °C a uma taxa de 10 °C/min.

2.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de absorção na região do infravermelho das amostras de sílica gel 60 nova, residual e recuperada foram realizadas em um espectrofotômetro Varian modelo 660-IR, com resolução 4 cm⁻¹, e faixa espectral utilizada de 400 a 4000 cm⁻¹. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr.

2.2.3 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As análises de espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis) foram realizadas em um equipamento NIR Shimadzu modelo UV-3600, na faixa de 185-800 nm. As amostras de sílica gel 60 nova, residual e recuperada foram preparadas em forma de pastilhas, as quais foram obtidas por meio de uma prensa hidráulica manual, da marca Specac.

2.3 Métodos

2.3.1 Síntese do 2-terc-butil-5-n-pentadecilfenol.

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 3,3 mmol de cardanol hidrogenado, 3,3 mmol de cloreto de zinco e 3,3 mmol de cloreto de terc-butila, em 20 mL de clorofórmio. A mistura reacional foi aquecida em um banho, sob agitação constante, na temperatura de 60 °C (± 1), permanecendo sob refluxo até quando não mais se observou nas cromatoplasmas, mudanças relacionadas às intensidades das manchas do material de partida e/ou do produto formado. Ao final

da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, em seguida foi lavada com solução de bicarbonato de sódio (5%), para neutralização da mesma e posteriormente, foi lavada com água destilada. As etapas subsequentes foram: secagem utilizando-se sulfato de sódio anidro; filtração e rotaevaporação. O produto sintetizado foi submetido ao processo de purificação por cromatografia em coluna, utilizando sílica gel recuperada como fase estacionária e hexano como fase móvel, para obtenção do 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol puro. O produto purificado foi analisado via CGEM.

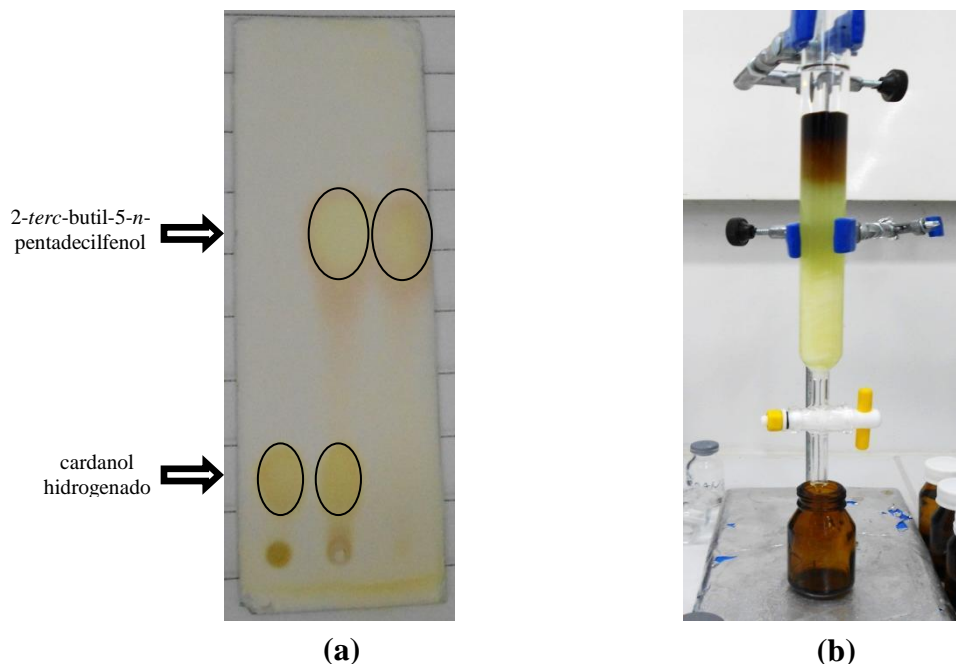
2.3.2 Tratamento da sílica gel residual

No procedimento experimental de recuperação da sílica gel residual foi utilizada uma massa de 100 gramas do referido adsorvente, a qual foi submetida ao tratamento descrito a seguir: inicialmente, lavou-se a sílica com 4 porções de 500 mL de água destilada para remoção de material grosseiro e solvente residual. Após a lavagem, adicionou-se 300 mL de hipoclorito de sódio, o qual permaneceu por 48 h. Na sequência, lavou-se o material com mais 3 porções de água destilada para remover o excesso de hipoclorito de sódio e adicionou-se 2 g de permanganato de potássio, o qual permaneceu no material por aproximadamente 48 h. Após esse período, o excesso de permanganato de potássio foi removido através de processos de lavagem (cerca de 2 porções de 500 mL de água destilada) e acrescentou-se 5 g de ácido oxálico, deixando-o reagir por 72 h. Após as etapas reacionais, submeteu-se a sílica gel tratada a sucessivas lavagens com água, até obtenção de pH entre 6 e 7. Na etapa final, o adsorvente foi submetido ao processo de secagem em estufa a 110 °C (± 10 °C).

3. Resultados e Discussão

A análise qualitativa realizada por cromatoplaça (Figura 1a) apresentou três manchas características: a primeira referente ao cardanol hidrogenado (matéria-prima utilizada na síntese); a segunda referente a uma das alíquotas reacionais, retirada após 1 hora de reação, na qual se percebe a nítida formação do 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol, pelo aparecimento de uma segunda mancha acima do cardanol hidrogenado e a terceira mancha referente ao 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol, após purificação em coluna cromatográfica (Figura 1b), utilizando-se como fase estacionária a sílica gel recuperada.

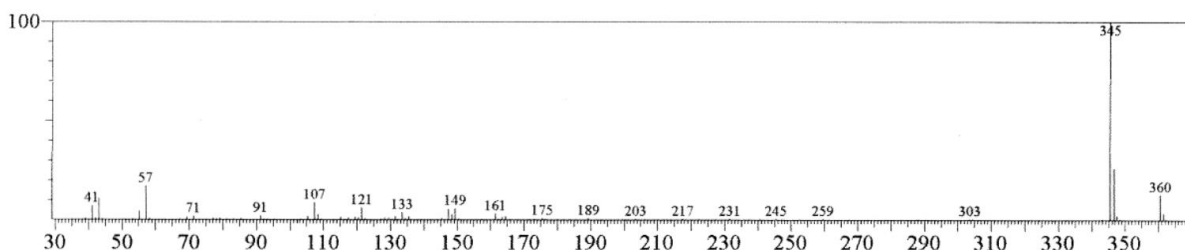
Figura 1 – Cromatoplaça (a) e Coluna Cromatográfica com sílica gel recuperada (b).



Fonte: Próprio autor (2014)

Para comprovação da pureza do 2-terc-butil-5-n-pentadecilfenol e eficiência do procedimento de recuperação da sílica gel 60, utilizada como fase estacionária na etapa de purificação do composto supracitado, foi realizada a análise cromatográfica acoplada ao espectrômetro de massas. De acordo com o espectro apresentado na Figura 2, pode-se observar fragmentos característicos de alquilfenóis – m/z 345 [C₂₄H₄₁O⁺], 121 [C₈H₉O⁺], 107 [C₇H₇O⁺] e 91 [C₇H₇⁺], bem como, a presença do pico do íon molecular m/z 360 [C₂₅H₄₄O⁺], compatível com a massa molecular do composto em questão.

Figura 2 – Espectro de massas do 2-terc-butil-5-n-pentadecilfenol

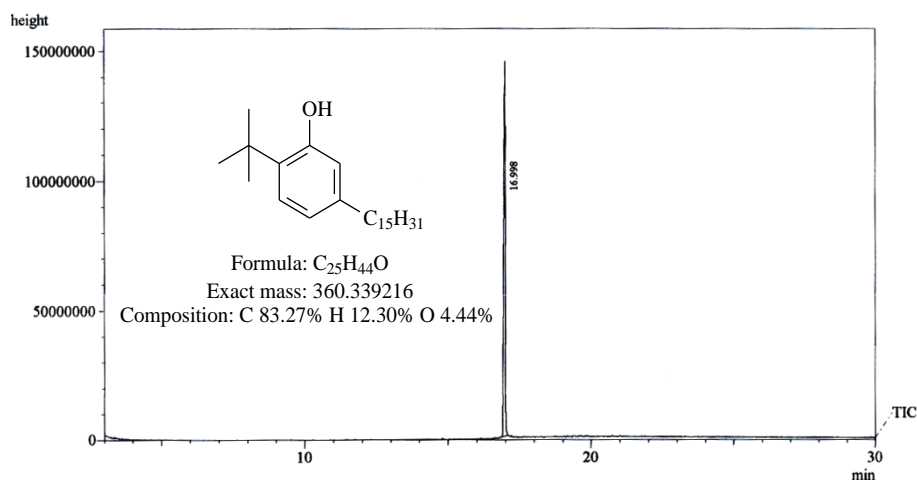


Fonte: Próprio autor (2014)

A Figura 3 apresenta o cromatograma do composto 2-terc-butil-5-n-pentadecilfenol, o qual revela um único pico, de tempo de retenção de 16,998 minutos, comprovando assim que o procedimento de recuperação da sílica gel residual foi eficaz uma vez que, na referida análise não

foram detectados outros picos que provavelmente apareceriam em decorrência da presença de compostos orgânicos anteriormente adsorvidos à mesma, e que foram removidos nas etapas de recuperação da sílica residual.

Figura 3 – Cromatograma do 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol

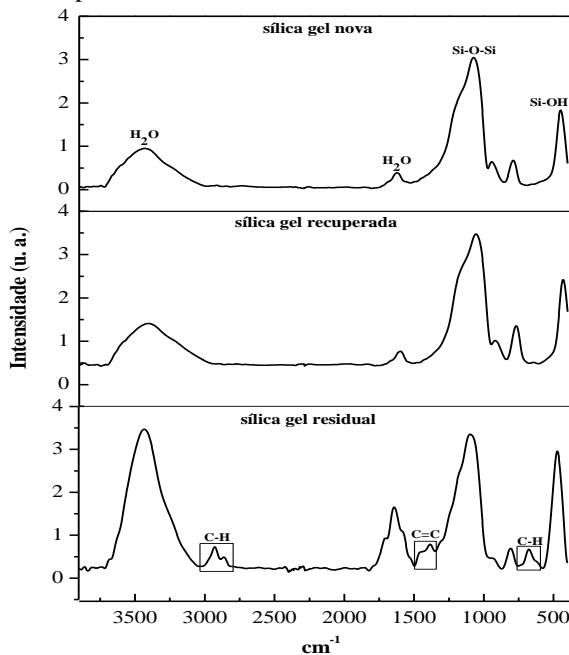


Fonte: Próprio autor (2014)

A Figura 4 mostra os espectros de infravermelho da sílica gel nova (Figura 4a), da sílica gel recuperada (Figura 4b) e da sílica gel com compostos adsorvidos, intitulada sílica residual (Figura 4c). De acordo com os resultados, é possível observar o aparecimento de bandas características da sílica em 791 e 1098 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos das ligações Si – O – Si, bandas em 425, 760 e 916 cm^{-1} características das ligações do tipo Si – OH (WANG et al., 2013) e as bandas em 1617 e 3400 cm^{-1} , que correspondem à umidade do ar (BEGANSKIENE et al., 2004).

Ao se analisar o espectro da sílica gel residual (Figura 4), observa-se claramente o aparecimento de novas bandas nas regiões: 652 cm^{-1} referente à deformação angular de ligações C–H fora do plano do anel aromático; 1362 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} referente à deformação de ligações C=C de aromáticos e bandas em 2841 cm^{-1} e 2899 cm^{-1} referente aos estiramentos de ligações C–H. Acredita-se que essas bandas são características dos compostos orgânicos adsorvidos à sílica gel residual, como também, prováveis resíduos dos solventes utilizados na etapa de purificação em coluna (CÁCERES, 2009; LOPES, 2004). Com os dados apresentados na Figura 4, é possível observar também a semelhança entre os espectros da sílica gel recuperada e da sílica gel nova, os quais mostram bandas características do adsorvente em questão, em regiões similares. Neste sentido, pode-se inferir que a sílica gel recuperada não apresentou resquícios dos reagentes utilizados no processo de recuperação desta, como por exemplo, ácido oxálico e/ou permanganato de potássio.

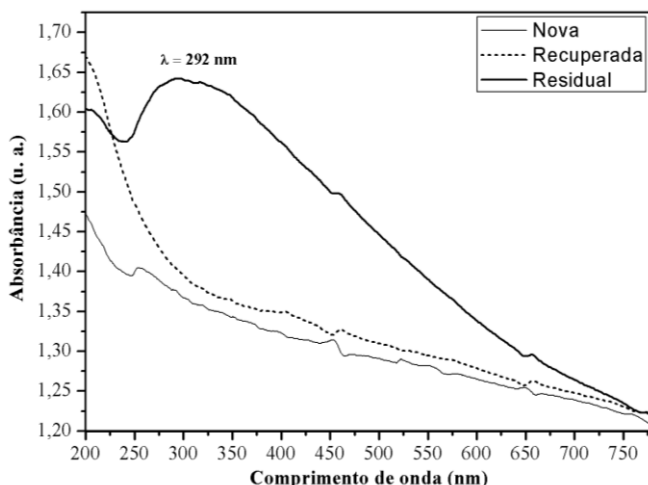
Figura 4 – FTIR da sílica gel nova, recuperada e residual.



Fonte: Próprio autor (2014)

A Figura 5 mostra os espectros UV-Vis da sílica gel nova, da sílica gel recuperada e da sílica gel residual. O espectro de absorção para a sílica gel residual apresentou grau de absorção máximo na região de aproximadamente 292 nm, característica de material orgânico, ausente nos demais espectros. Ainda na avaliação dos resultados, observa-se que os espectros de absorção da sílica nova e recuperada apresentaram importante similaridade, podendo-se concluir que o processo de recuperação proposto, foi eficiente, corroborando com os demais resultados de FTIR e CGEM.

Figura 5 – Espectros UV-Vis da sílica gel nova, recuperada e residual.



Fonte: Próprio autor (2014)

Teixeira (2003) realizou alguns ensaios para o tratamento de matrizes contaminadas com compostos orgânicos. Um dos métodos mais eficientes apontado por Teixeira ele foi o que

empregou etanol, solução de permanganato de potássio em ácido sulfúrico e ácido oxálico. Contudo, o presente trabalho realizou a otimização do procedimento de recuperação da sílica gel para coluna, ao incorporar incorporando o agente oxidante hipoclorito de sódio em substituição a etapa com etanol, visando a redução de custo e maior eficiência na remoção do material orgânico adsorvido. Além disso, o procedimento aqui proposto excluiu a presença do agente ácido, no sentido de adotar uma técnica de recuperação mais verde.

4. Conclusões

Através dos resultados obtidos pôde-se constatar que a sílica gel recuperada com o tratamento proposto, proporcionou a eficaz purificação do composto *2-terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol, por coluna cromatográfica. A reutilização da sílica de coluna é um procedimento viável, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, uma vez que reduz custos em projetos de pesquisa e procedimentos de separação/purificação em escala laboratorial, além de minimizar os danos ambientais causados pelo uso excessivo desse material. Além disso, a técnica aqui descrita é simples, de baixo custo, remove com eficiência as impurezas adsorvidas, apresenta resultados satisfatórios e está inserida nos princípios da Química Verde, coadunando-se com o cenário de sustentabilidade atual.

Referências

AHLUWALIA, V. K.; KIDWAI, M. *New trends in green chemistry*. Anamaya Publishers, New Delhi, India, 2004.

ANASTAS, P.; EGHBALI, N. *Green chemistry: principles and practice*. Chemical Society Reviews, v.39, p.301-312, 2010.

ANASTAS, P. *Twenty years of green chemistry*. Chemical and Engineering News, v.89, n. 26, p. 62–65, 2011.

ANDREÃO, P. S. S.; GIACOMINI, R. A.; STUMBO, A. M.; WALDMAN, W. R.; BRAZ-FILHO, R.; LIGIERO, C. B. P.; MIRANDA, P. C. M. L. *Utilização e recuperação de sílica gel impregnada com nitrato de prata*. Química Nova, v. 33, n. 1, p. 212-215, 2010.

BEGANSKIENE, A.; SIRUTKAITIS, V.; KURTINAITIENÈ, M.; JUŠKÈNAS, R.; KAREIVA, A. *FTIR, TEM and NMR Investigations of Stober Silica Nanoparticles*. Materials Science, v. 19, n.2, p.1150-1155, 1985.

CÁCERES, C.A.; CANEVAROLO, S.V. *Degradação do Polipropileno durante a Extrusão e a Geração de Compostos Orgânicos Voláteis*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 19, n. 1, p. 79-84, 2009.

LOPES, W.A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova*, v.27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LOUREIRO, A.P.; SOUZA, J.A.; APARECIDO, D.; FERNANDES, J.B. Recuperação de Sílica Gel: Nova Alternativa. *Química Nova*, v. 14, n. 2, p.112, 1991.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 732-741, 2009.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A. Aplicação e Modificação Química da Sílica Gel Obtida de Areia. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.

RAVICHANDRAN, S. Green Chemistry – A Potential tool for Chemical Synthesis. *International Journal of Chemistry Technology Research*, v. 2, n 4, p. 2188-2191, oct- dez 2010.

a.RAVICHANDRAN, S. Implementation of Green Chemistry Principles into Practice. *Internacional Journal of Chemistry Technology Research*, v.3, n.3, p. 1046- 1049, jul- set 2011.

b.RAVICHANDRAN, S. Innovation in Green Chemistry. *International Journal of Chemistry Technology Research*, v. 3, n. 3, p. 1511-1513, jul- set 2011.

c.RAVICHANDRAN, S. Perspective and Fate of Green Chemistry. *International Journal of Chemistry Technology Research*, v. 3, n. 4, p. 1882-1885, oct- dez 2011.

RIEHL, C. A. S.; PINTO, A. C. Sílica-Gel: Uma Alternativa. *Química Nova*, v. 11, n. 3, p. 329-330, 1988.

RODRIGUES, G. D.; SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. *Química Nova*, v. 33, n. 6, p. 1370-1378, 2010.

SHELDON, R.A. Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art. *Green Chemistry*, v. 7, p. 267-278, 2005.

TEXEIRA, S. C. G.; MATHIAS, L.; CANELA, M. C. Recuperação de sílica-gel utilizando processos oxidativos avançados: uma alternativa simples e de baixo custo. *Química Nova*, v. 26, n. 6, p. 931-933, 2003.

WANG, F. et al. Immobilization of room temperature ionic liquid (RTIL) on silica gel for adsorption removal of thiophenic sulfur compounds from fuel. *Fuel*, v. 107, p. 394-399, 2013.

YULIANA, M.; NGUYEN-TH, B.T.; FAIKA, S.; HUYNH, L.H.; SOETAREDJO, F.E.; JU, Y.H. Separation and purification of cardol, cardanol and anacardic acid from cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut-shell liquid using a simple two-step column chromatography. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 25, p. 2187-2193, 2014.

Recebido: 29/10/2014

Aprovado: 30/04/2015