

Síntese e Caracterização de Matrizes de Titanossilicatos para Adsorção de Íons Crômio Aplicadas em Catálise.

Liziane.Marçal (IC)*, Michelle Saltarelli (IC), Paula F. S. Pereira (PG), Gustavo P. Ricci (PG), Katia J. Ciuffi (PQ), Eduardo J. Nassar (PQ), Paulo S. Calefi (PQ).

*e-mail: lizianemarcal@yahoo.com.br

Universidade de Franca, Av. Dr. Armando Salles Oliveira, 201 Franca – SP, CEP 14404-600.

Palavras Chave: Titanossilicatos, adsorção, crômio, catálise, sol-gel.

Introdução

Metais pesados, encontrados normalmente em efluentes industriais apresentam-se como poluentes potenciais, por seus efeitos tóxicos e letais. O crômio pode ser considerado muito tóxico dependendo da concentração e/ou do número de oxidação em que se encontra. Um dos maiores problemas a ser enfrentado por determinados setores produtivos, como, por exemplo, os curtumes, é o de achar uma destinação adequada para esse metal, após ter sido utilizado no curtimento do couro. A adsorção é uma técnica muito utilizada na remoção de íons metálicos presentes em soluções. Neste trabalho, estudamos a potencialidade no uso de matrizes de titanossilicatos funcionalizadas com grupamentos etilenodiamino como adsorventes de íons crômio presentes em efluentes de curtumes.

Resultados e Discussão

Prepararam-se as matrizes pelo método sol-gel metodologia hidrolítica, pela reação do tetraetilortosilicato (TEOS) com o N-3(trimetoxil-silil-propil etilenodiamina) (TMPO) e o Isopropóxido de Titânio (IPTi). A hidrólise dos alcóxidos precursores foi realizada em presença de água e etanol utilizando-se ácido (HCl) ou base (NH₄OH) como catalisadores, sendo as amostras denominadas **TiSiNH₂/H⁺** e **TiSiNH₂/OH⁻**. Esses materiais foram caracterizados por espectroscopia Raman, análises térmicas (TGA/DTA), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração eletrônica, espectroscopia por energia dispersiva (EDS). A incorporação do titânio nas matrizes de sílica foi confirmada por espectroscopia Raman, pela presença do $\nu=1035\text{ cm}^{-1}$, atribuído a ligação química entre o titânio e a sílica¹, e a funcionalização com os grupamentos etilenodiamino comprovada pelo $\nu=1460\text{ cm}^{-1}$ característico de vibração de ligação N-H. A quantidade de grupamentos etilenodiamina presentes na matriz, determinada por análises térmicas foi da ordem de 2,10 mmol de grupamentos orgânicos por grama de titanossilicato quando empregou-se a catálise ácida e 2,00 para a catálise básica, comprovando-se a eficiência do processo uma vez que normalmente são relatados na literatura para funcionalização de sílica com grupos orgânicos valores da ordem de 1,0 mmol/g². Os resultados obtidos, pela MET, mostraram que as amostras preparadas apresentaram características de materiais amorfos, independente da catálise. Este dado pôde ser comprovado pela difração de elétrons onde se observou a ausência de halos de difração. Os espectros de EDS mostraram que os materiais são compostos por silício, titânio e oxigênio. As áreas superficiais destes

materiais foram determinadas pelo método BET e os resultados obtidos foram: 0.1370 m²/g para **TiSiNH₂/H⁺** e 0.0058 m²/g para **TiSiNH₂/OH⁻**. Os baixos valores confirmam o alto *loading* obtido pelas análises térmicas, onde a alta

concentração de grupos orgânicos impede a absorção do nitrogênio na superfície dos titanossilicatos, quando a área é medida³. As caracterizações empregadas não

revelaram diferenças significativas entre o **TiSiNH₂/H⁺** e **TiSiNH₂/OH⁻**. A capacidade de adsorção dos materiais medida utilizando-se o método da batelada, nas seguintes condições experimentais: 200mg do adsorvente, agitação constante, concentração de crômio na faixa de 2 a 10 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e pH = 5 (utilizando-se tanto soluções de cloreto de crômio como efluentes de curtume), foi 400 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ para o **TiSiNH₂/H⁺** e 455 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ para o **TiSiNH₂/OH⁻**, indicando maior afinidade do crômio com a matriz **TiSiNH₂/H⁺**, a alta afinidade destes materiais em relação ao crômio é explicada com base na teoria Pearson *et al*⁴, uma vez que o crômio um metal duro apresenta grande afinidade por bases duras como o nitrogênio. Ambos materiais apresentaram o mesmo tipo de cinética de adsorção, exibindo isotermas características do tipo: Grupo S e Sub-grupo três. Este tipo de isoterma tem inclinação linear e convexa em relação à abscissa. A cinética de adsorção revelou ainda tanto para o **TiSiNH₂/H⁺** como para o **TiSiNH₂/OH⁻** que o equilíbrio foi atingido em torno de 180 minutos. Preocupando-se com o descarte destas matrizes após adsorção dos íons crômio, utilizados no método da batelada, decidiu-se testar a eficiência e estabilidade das mesmas utilizando-as como catalisadores em reações de oxidação do cis-cicloocteno, utilizando-se o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como agente oxidante. O titanossilicato sem conter crômio adsorvido (branco reacional) foi empregado a fim de comparação. Nestas reações de oxidação, todos os sistemas contendo crômio adsorvido catalisaram com eficiência a reação de epoxidação do cis-cicloocteno, sendo que para o branco não foi observada a formação de produtos, indicando que a presença dos íons crômio foi importante, pois os mesmos atuaram como espécies ativas na reação de oxidação. Rendimentos da ordem de 100 % de epóxido foram alcançados quando a matriz contendo maior concentração de crômio adsorvida foi empregada. Os resultados catalíticos obtidos até o momento, dão indícios que a catálise ocorre via formação da espécie ativa metal oxo Cr=O IV.

Conclusão

Os resultados apresentados revelaram que o processo sol-gel demonstrou ser uma rota eficiente nas sínteses das matrizes de titanossilicatos, as quais se mostraram ativas para adsorção dos íons crômio, provenientes de curtumes, podendo também serem utilizadas como catalisadores eficazes na epoxidação do cis-cicloocteno, promovendo uma destinação eficiente para este metal pesado.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

¹ A. A. S. Alfaya, L. T. Kubota, *Quim. Nova*, 25, (2002) 835.

² W. Wasiak, W. Urbaniak, *J. Chromatogr. A* 757, (1997) 137.

³ C.R. Silva, C. Airoidi, *J. of col. and Interface Sci.*, 195, (1997) 381.

⁴ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1960) 3533.
