

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ISADORA MARIA FERRI MENEGUELI  
KAICK JOSÉ DE CAMARGO SILVA**

**RECUPERAÇÃO DE SÍLICA GEL UTILIZANDO TRATAMENTO OXIDATIVO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PONTA GROSSA**

**2021**

**ISADORA MARIA FERRI MENEGUELI  
KAICK JOSÉ DE CAMARGO SILVA**

## **RECUPERAÇÃO DE SÍLICA GEL UTILIZANDO TRATAMENTO OXIDATIVO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Fernandes

**PONTA GROSSA**

**2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



---

**TERMO DE APROVAÇÃO**

**RECUPERAÇÃO DE SÍLICA GEL UTILIZANDO TRATAMENTOS OXIDATIVOS**

por

Isadora Maria Ferri Menegueli e Kaick José de Camargo Silva

Monografia apresentada no dia 03 de dezembro de 2021 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho Aprovado.

-----  
Profa. Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli  
(UTFPR)

-----  
Prof. Dr. Luis Alberto Chavez Ayala  
(UTFPR)

-----  
Prof. Dr. Luciano Fernandes  
(UTFPR)  
Orientador

-----  
Profa. Dra. Juliana de Paula Martins  
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

- A Folha de Aprovação assinada encontra-se arquivada na Secretaria Acadêmica –

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecemos primeiramente às nossas famílias por todo sacrifício e apoio durante o decorrer dessa jornada, em especial aos nossos pais Celso, Elisângela, Elisabeth e Luiz por acreditarem em nós.

A UTFPR – Ponta Grossa por todas oportunidades e conhecimentos ofertados, aos professores por todo suporte desde o início da formação e em especial ao Prof. Dr. Luciano Fernandes, pelo voto de confiança aceitando nosso convite para orientação do trabalho de conclusão de curso,

E aos amigos por proporcionarem todo suporte emocional quando necessário e os incontáveis bons momentos vividos, em especial João Peccini, Caio Serpa, Marina Mendonça, Nicole Alves e Marcelo Mattioli.

Certamente que durante todos esses anos, muitas pessoas se tornaram essenciais nessa fase de nossas vidas. Portanto, desde já nos desculpamos àquelas que não estão citadas nesses agradecimentos, mas que podem se certificar de que possuem toda nossa gratidão.

## RESUMO

MENEGUELI, Isadora Maria Ferri. SILVA, Kaick José de Camargo. **Recuperação de sílica gel utilizando tratamento oxidativo**. 2019. 30 p. Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Química – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

A sílica gel é uma sílica amorfa sintética amplamente empregada em técnicas laboratoriais de separação de componentes de substâncias. É considerada um composto fortemente adsorvente, não tóxico, quimicamente inerte e estável; características que o tornam um excelente recurso para ser utilizado como fase estacionária em análises cromatográficas nas áreas médicas, farmacêuticas, químicas e biológicas. Este trabalho busca aplicar metodologias que promovam a recuperação de sílica gel residual, anteriormente utilizada em procedimentos de purificação e separação de compostos orgânicos nos laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Amostras do material foram submetidas a tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio a fim de promover a degradação dos compostos orgânicos presentes. O peróxido de hidrogênio é um dos agentes oxidantes mais utilizados nos dias atuais devido a facilidade com que pode ser convertido em radicais hidroxila. Como método de comparação da efetividade da recuperação do material, as amostras foram submetidas a análises cromatográficas de tempo de retenção utilizando Alaranjado de Metila como indicador e etanol como fase móvel. Em comparação com a amostra de referência, que é a sílica nova, o material recuperado não obteve os mesmos parâmetros, apresentando tempos de retenção significativamente menores. Entretanto, seu comportamento em relação ao empacotamento na coluna de cromatografia líquida foi regular, o que torna sua utilização em aulas práticas laboratoriais de demonstrações da metodologia de montagem e funcionamento de colunas cromatográficas uma possibilidade viável de destinação do material, evitando assim o seu descarte.

**Palavras-chave:** Sílica Gel, Cromatografia, Tratamentos Oxidativos, Peróxido de Hidrogênio.

## ABSTRACT

MENEGUELI, Isadora Maria Ferri. SILVA, Kaick José de Camargo. **Recovery of silica gel using oxidative treatments.** 2019. 30 p. Final Paper Project Bachelor's Degree in Chemical Engineering – Federal Technological University of Paraná. Ponta Grossa, 2019.

Silica gel is a synthetic amorphous silica widely used in laboratory techniques for separating components from substances. It is considered a highly adsorbent, non-toxic, chemically inert and stable compound; characteristics that make it an excellent resource to be used as a stationary phase in chromatographic analysis in the medical, pharmaceutical, chemical and biological fields. This work seeks to apply methodologies that promote the recovery of residual silica gel, previously used in procedures for purification and separation of organic compounds in the laboratories of the Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Samples of the material were subjected to an oxidative treatment with hydrogen peroxide in order to promote the degradation of the organic compounds present. Hydrogen peroxide is one of the most used oxidizing agents nowadays due to the ease with which it can be converted into hydroxyl radicals. As a method of comparing the effectiveness of material recovery, the samples were submitted to chromatographic analysis of retention time using Methyl Orange as indicator and ethanol as mobile phase. Compared to the reference sample, which is new silica, the recovered material did not obtain the same parameters, showing significantly shorter retention times. However, its behavior in relation to packaging in the liquid chromatography column was regular, which makes its use in laboratory practical classes of demonstrations of the methodology of assembly and operation of chromatographic columns a viable possibility for the disposal of the material, thus avoiding its disposal.

**Keywords:** Silica Gel, Chromatography, Oxidative Treatments, Hydrogen Peroxide.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática dos diferentes tipos de cromatografia. ....	17
Figura 2 - Representação esquemática de uma coluna cromatográfica. ....	19
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura de sílica gel. Destacando os grupos siloxanos, Si-O-Si (3), silanóis vicinais, Si-OH (2), e geminais, HO-Si-OH (1). .....	22
Figura 4 - Estrutura Química do Alaranjado de Metila.....	27
Figura 5 - Fluxograma de recuperação da amostra. ....	32
Figura 6 - Etapas da preparação da coluna. ....	34

## LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 - Amostra de sílica gel sob tratamento com peróxido de hidrogênio.	30
Fotografia 2 - Esquema de filtragem das amostras.....	31
Fotografia 3 - Posição do algodão ao fim da coluna. ....	33
Fotografia 4 - Coluna Cromatográfica empacotada.....	33
Fotografia 5 - Adição do indicador Alaranjado de Metila. ....	35
Fotografia 6 - Início da análise. ....	35
Fotografia 7 - Marco final da análise. ....	36
Fotografia 8 - Amostra 24h x 15%, Amostra 42h x 25%, Amostra 24h x 35%. ....	36



## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Gráfico comparativo dos tempos de retenção de concentração 5% em diferentes tempos em relação a amostra de referência da sílica nova.....	38
Gráfico 2 - Gráfico comparativo dos tempos de retenção de concentração 10% em diferentes tempos em relação a amostra de referência da sílica nova.....	38
Gráfico 3 - Gráfico comparativo dos tempos de retenção de concentração 15% em diferentes tempos em relação a amostra de referência da sílica nova.....	39
Gráfico 4 - Gráfico comparativo dos tempos de retenção de concentração 25% em diferentes tempos em relação a amostra de referência da sílica nova.....	39
Gráfico 5 - Gráfico comparativo dos tempos de retenção de concentração 35% em diferentes tempos em relação a amostra de referência da sílica nova.....	40
Gráfico 6 - Comparação das médias dos tempos de retenção.....	41
Gráfico 7 - Comparação do desvio em relação a amostra de referência. ....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados de tempo de retenção.....	37
Tabela 2 - Valores de desvio em relação a amostra de referência. ....	42
Tabela 3 - Análise estatística dos dados obtidos nas análises.....	44

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
1.1 OBJETIVO GERAL.....	14
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>15</b>
2.1 CROMATOGRAFIA.....	15
2.1.1 Cromatografia de Coluna Clássica .....	17
2.1.2 Parâmetro de Fator de Retenção em Análises Cromatográficas Líquida Clássica.....	20
2.2 SÍLICA.....	21
2.2.1 Sílica Gel .....	22
2.3 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	23
2.3.1 Síntese do Peróxido de Hidrogênio .....	24
2.3.2 Radical Hidroxila .....	25
2.4 CORANTES.....	25
2.4.1 Alaranjado de Metila.....	27
2.5 QUÍMICA VERDE.....	28
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>30</b>
3.1 RECUPERAÇÃO DA SÍLICA GEL .....	30
3.2. MONTAGEM DAS COLUNAS.....	32
3.3. ANÁLISES DE TEMPO DE RETENÇÃO .....	34
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>36</b>
4.1 CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS .....	36
4.1 TEMPOS DE RETENÇÃO .....	37
4.1.1 Comparação dos Tempos de Retenção com a Amostra Controle. ....	41
4.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS OBTIDOS.....	43
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>46</b>

<b>6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>47</b>
---------------------------	-----------

## 1 INTRODUÇÃO

A sílica gel é considerada um dos principais adsorventes disponíveis para realização de análises laboratoriais orgânicas, amplamente utilizado em técnicas de separação por cromatografia. O descarte desse material deve levar em conta as suas características estruturais, entretanto os principais cuidados que devem ser tomados envolvem a destinação adequada dos contaminantes agregados ao material nas fases de análise à que foi submetido.

Nos últimos anos, questões ambientais têm merecido destaque na mídia nacional e internacional, e temas envolvendo a redução de emissões ou o controle da degradação das reservas ambientais tem sido pauta frequente em todas reuniões entre Chefes de Estado. No início da década de 90, uma nova tendência na maneira como a questão dos resíduos químicos deve ser tratada começou a tomar forma, denominada Química Verde.

Química Verde, de acordo com Lenardão (2002) pode ser definida como o desenvolvimento e aplicação de processos e produtos químicos com o objetivo de reduzir a geração e de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente. Sucintamente, o conceito implica que se deve procurar substituir processos altamente prejudiciais à conservação dos nossos recursos naturais por processos sustentáveis.

Alternativas sustentáveis para resolver problemas de impacto ambiental não necessariamente devem ser altamente inovadoras, nem empregar tecnologias de alto custo e reduzido acesso. Diversos caminhos podem levar à minimização dos impactos ambientais, dos quais Prado (2003) destaca como principais: o emprego de reagentes alternativos apropriados, a escolha de catalisadores que facilitem a separação do produto final da mistura e que possam ser recuperados no fim do processo, bem como a reciclagem dos reagentes empregados.

Considerando como objeto de estudo a sílica gel, uma abordagem vantajosa para o descarte desse adsorvente seria recuperar o mesmo, através da purificação e recuperação por tratamento oxidativo.

A proposta de um tratamento que vise à purificação e possível reutilização desse adsorvente, além de contribuir para a minimização do seu descarte no meio ambiente, pode ser vista como vantajosa em termos econômicos, visto que materiais adsorventes possuem alto valor agregado.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a recuperação da Sílica Gel utilizando processo oxidativo e sua aplicação em cromatografia clássica.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicar metodologias de lavagem com peróxido de hidrogênio, em diferentes concentrações e tempos de tratamento, para a recuperação da sílica gel.
- Avaliar a efetividade da recuperação da sílica através de análise cromatográfica utilizando o corante alaranjado de metila e comparando os resultados com análises realizadas com sílica nova.
- Comparar a efetividade da recuperação da sílica gel realizada nas diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio através dos tempos de retenção obtidos em relação aos dados obtidos pelas análises da sílica nova.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

No referencial teórico serão apresentados os principais conceitos envolvendo a definição, funcionamento e aplicabilidade da cromatografia e a composição e propriedades dos materiais que serão utilizados na pesquisa: sílica gel, peróxido de hidrogênio e corante alaranjado de metila.

### 2.1 CROMATOGRAFIA

O termo cromatografia dá nome a um tipo de processo de separação altamente utilizado em ambientes laboratoriais, tendo sua origem composta pela junção das palavras gregas *chroma*, que significa cor ou coloração, e *graphe*, que traduzindo para o português obtém-se o significado escrever (COLLINS; BRAGA.; BONATO, 2006).

É um tipo de processo que ocorre a nível molecular e apresenta um fluxo direcionado, sendo que o substrato é forçado a percolar por meio da fase estacionária, geralmente por influência de uma fase móvel ou por um sistema de forças que atuem sobre o sistema para promover o percolamento (COSTA NETO, 2004).

Os métodos de separação cromatográficos vêm auxiliando a humanidade desde do ano de 1906 quando cientista botânico russo Mihail Semenovitch Tswett, o qual publicou trabalhos sobre o mecanismo do seu processo de separação de pigmentos existentes em folhas de diferentes plantas através do uso de coluna de vidro metrificada e uma fase estacionaria que consistia em carbonato de cálcio empacotado dividido finamente, sendo que por adsorção da fase estacionária o separou-se em faixas os componentes presentes nas amostras. Quando a comunidade científica soube desta descoberta o uso da palavra cromatografia passou a ser associado a este tipo de processo no mundo (COLLINS, 1997; SKOOG, 2002).

As técnicas de cromatografia têm suas principais aplicações nas áreas médicas, farmacêuticas e químicas. Podendo as mesmas serem usadas em análise de toxicologia, dosagem de componentes em alimentos ou medicamentos, estudos forenses, isolamento seletivo de componentes, exames de doping entre vários outros.

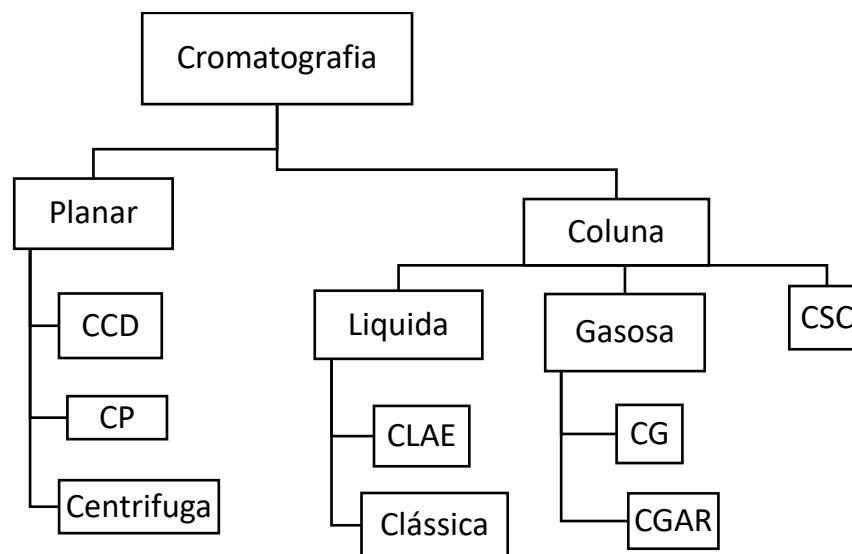
Degani, Cass e Vieira (1998), nos informa em sua obra que podemos classificar as técnicas cromatográficas levando em consideração:

- A forma física: onde irá ser julgado a forma como o sistema é cromatográfico é composto, podendo ser assim dividido em duas vertentes a cromatografia planar ou a de coluna. No caso da planar englobar à cromatografia em camada delgada (CCD), cromatografia em papel (CP) e à cromatografia por centrifugação (Chromatotron). Os casos de cromatografias realizados em colunas são melhores divididos pelos critérios descritos a seguir (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998).
- A separação: sendo que as separações podem ocorrer por adsorção (geralmente quando a fase estacionária é sólida), partição (geralmente quando a fase estacionária é líquida), troca iônica, exclusão ou até mesmo a misturas desses mecanismos (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998).
- A fase estacionária: distingue-se entre três tipos diferentes sendo as mesmas as sólidas, líquidas e quimicamente ligadas (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998).
- A fase móvel: pode-se subdividir em 3 vertentes principais sendo elas a cromatografia gasosa (CG), gasosa de alta resolução (CGAR), cromatografia supercrítica (CSC), cromatografia líquida clássica (CLC) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998).

As subdivisões podem ser melhor evidenciadas no diagrama abaixo (Figura 1) onde levou-se em conta a congruência dos quatro aspectos de classificação dados pelos autores anteriormente citados:



**Figura 1 - Representação esquemática dos diferentes tipos de cromatografia.**



**Fonte: Adaptada de DEGANI; CASS e VIEIRA (1998).**

### 2.1.1 Cromatografia de Coluna Clássica

O projeto em questão tem como foco seus procedimentos utilizando-se do método da cromatografia líquida clássica, portanto será dado foco em informações sobre o mesmo. A justificativa da escolha do mesmo em relação a cromatografia líquida de alta eficiência é que o enfoque da pesquisa não é a análise do corante e sim verificar se a sílica gel recuperada tem parâmetros similares aos da sílica gel nova ou intacta.

Este método de cromatografia tem sua execução consideravelmente simples em relação aos outros. Consiste basicamente em separar os componentes da amostra (ou mistura) através da interação dos mesmos com a fase estacionária (a qual irá reter os componentes de maior afinidade na coluna) e a fase móvel (a qual irá arrastar consigo os componentes de maior afinidade com a mesma) na coluna cromatográfica. Os componentes da mistura possuem diferentes interações com as fases citadas, aqueles que apresentam maior afinidade com a fase estacionária não irão se deslocar tanto na mesma quanto aqueles que possuem menor afinidade ficando assim separados em bandas ou zonas ao longo do comprimento da coluna. Para poder isolar as espécies separadas é feita a introdução de uma quantidade suficiente de fase móvel na coluna para que esta

provoque o aparecimento de zonas individuais, as quais serão estimuladas a sair pela extremidade inferior onde podem ser detectadas ou coletadas (SKOOG, 2002).

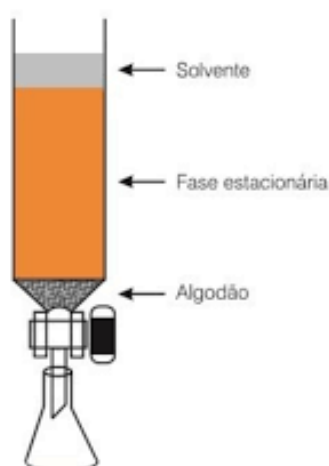
A fase móvel no caso se denomina eluente, segundo Collins (1997), sua função é de solvente, ele irá realizar primordialmente o desenvolvimento dos componentes da mistura na coluna e desorver os componentes do adsorvente (fase estacionária), eles devem ter baixo ponto de ebulição (entre 35 a 85 °C) e sua escolha deve depender da escolha do adsorvente, sendo que o mesmo deve ter um grande potencial desorvedor em relação ao mesmo. Além disso deve-se considerar que as fases estacionárias mais usadas são extremamente polares, sendo assim a utilização de solventes pouco polares pode não ser eficiente, já que que não seriam capazes de mover os componentes da amostra do ponto onde foram inseridos até a saída inferior da coluna onde seriam coletados. O uso de solventes muito polares também seria pouco aconselhável, visto que seriam capazes de arrastar todos os componentes da amostra pela fase estacionária, prejudicando o processo de separação dos componentes (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998). Exemplos de eluentes utilizados em ordem de menor polaridade para maior polaridade seria hexano, tetracloreto de carbono, acetato de etila, piridina, etanol, metanol e ácido acético.

A fase estacionária na cromatografia líquida clássica é geralmente constituída de partículas sólidas empacotadas com alta polaridade e capacidade de adsorção, porém estes adsorventes também podem servir para dar suporte a uma fase estacionária líquida (DEGANI, CASS; VIEIRA, 1998). Collins (1997) relata que a atividade cromatográfica do sólido (fase estacionária) aumenta sobre substâncias polares e cita como destaque em relação a sua utilização a alumina e a sílica gel (sendo elas as fases estacionárias mais empregadas neste tipo de análise).

O procedimento da cromatografia consiste em preparar uma coluna, podendo essa ser um tubo cilíndrico de vidro aberto na extremidade superior e fechado por uma torneira na inferior (bureta). Após escolha da coluna de acordo com Degani, Cass e Vieira (1998), deve-se inserir um tampão poroso que impeça que a fase fixa escoe para fora da coluna pela abertura inferior, mas que permita a passagem da fase móvel pelo mesmo sem grande interferência (geralmente é utilizado uma pequena quantidade de algodão). Adiciona-se então a fase estacionária com a torneira semiaberta, de forma lenta batendo-se continuamente ao longo da mesma visando que ao final se obtenha um empacotamento uniforme

da mesma e a expulsão do ar que estava ali presente na coluna, pois o mesmo pode levar a formação de canais ou caminhos preferenciais os quais alargam as bandas eluídas. Passa-se então uma certa quantidade do eluente que será utilizado algumas vezes antes da introdução da amostra, a qual será adicionada quando o nível do eluente estiver o mais próximo possível do adsorvente, a fim de se amenizar o alargamento das bandas a serem eluídas. Após a amostra a ser analisada ter penetrado a fase estacionária, será então adicionado mais eluente cuidadosamente e continuamente como exemplificado na Figura 2.

**Figura 2 - Representação esquemática de uma coluna cromatográfica.**



**Fonte: DEGANI; CASS; VIEIRA ,1998.**

Ainda segundo os mesmos autores citados no último parágrafo os componentes então da amostra serão separados de acordo com suas afinidades com as fases como já foi abordado neste capítulo, percorrendo a coluna com diferentes velocidades, suas frações serão recolhidas em função do nível de dificuldade da separação e da quantidade de amostra utilizada na análise.

### 2.1.2 Parâmetro de Fator de Retenção em Análises Cromatográficas Líquida Clássica.

Os resultados obtidos através do método empregado podem ser avaliados analisando-se alguns parâmetros, que podem variar de método para método e irão indicar a eficiência do mesmo.

Um parâmetro muito importante de acordo com Skoog (2002) é o Fator de retenção ou de capacidade ( $K'_A$ ), o qual descreve a velocidade de migração de soluto na coluna cromatográfica, podendo assim ver a capacidade do sistema da mesma em reter componentes da amostra. Isso se dá através do cálculo utilizando os tempos de retenção ( $t_R$ ) e morto ( $t_M$ ). Sendo que o primeiro é o tempo que a amostra demora para percorrer a coluna até chegar ao ponto de detecção e o segundo é o tempo em que a espécie não retirada (da amostra ou da fase móvel) demora para alcançar o detector. A seguinte equação demonstra a correlação citada:

$$K'_A = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

Skoog (2002) diz ainda em sua obra que se pode calcular a velocidade linear média da migração da amostra ou do soluto da amostra ( $V_m$ ), dividindo-se o comprimento da fase estacionária ( $L$ ) pelo tempo de retenção ( $t_R$ ), como mostra a equação:

$$V_m = \frac{L}{t_M}$$

Outro parâmetro que pode ser aferido seguindo a obra do mesmo autor já citado acima é a velocidade linear média do movimento das moléculas da fase móvel, que será dado pela divisão do comprimento da fase estacionária ( $L$ ) pelo tempo morto ( $t_M$ ), como mostrado abaixo:

$$u = \frac{L}{t_M}$$

## 2.2 SÍLICA

Um dos minerais mais abundantes presente na crosta terrestre é o silício, sendo que da combinação do mesmo com o elemento oxigênio obtém-se o dióxido de silício, mais popularmente chamado de sílica e que apresenta a formulação  $\text{SiO}_2$ . A sílica é um composto de grande importância, podendo o mesmo ser encontrado em diversas matérias-primas essenciais para a indústria, tais como: areia, quartzo, quartzito, granito, argila, bentonita entre diversos outros.

A grande maioria dos autores classifica a sílica em cristalinas e amorfas, sendo que em ambas a estrutura tetraédrica característica deste elemento está presente.

As sílicas cristalinas de acordo com Gomes, Furtado e Souza (2018), possuem seus átomos agrupados de forma ordenada e regular podendo as mesmas serem encontradas naturalmente ou criadas sinteticamente. As naturais podem ser encontradas em três formas principais sendo estas o quartzo (o qual é encontrado em veios de rochas sedimentares), a tridimita (a qual é um polimorfo da sílica de alta temperatura normalmente encontrada em rochas ígneas que foram arrefecidas rapidamente às temperaturas da superfície) e a cristobalita. Através do tratamento térmico em altas temperaturas das sílicas cristalinas seguido de um resfriamento rápido podem ser produzidos também um produto muito importante, sendo este a sílica vítrea (vidro), a qual é componente essencial em diversos segmentos industriais.

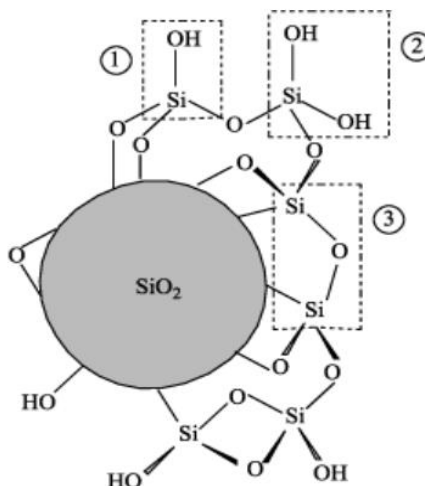
Já as sílicas amorfas são descritas por Gomes, Furtado e Souza (2018) como sendo sólidos sem ordenações estruturais coordenadas de seus átomos e que diferente das cristalinas não possuem o mesmo padrão de difração do raio X. Assim como as cristalinas, as sílicas amorfas podem ser originadas de formas naturais como é o caso das diatomáceas, que é um pó inerte proveniente de algas diatomáceas fossilizadas, nas quais a sílica é o principal constituinte e as sílicas biogênicas produzida em organismos vivos, tais como plantas (arroz, cana-de-açúcar, cactos, algas) e animais (exoesqueletos). Outros tipos de sílicas amorfas como as pirogênicas, precipitadas e sílica gel, são produzidas sinteticamente nas indústrias.

### 2.2.1 Sílica Gel

De acordo com as classificações anteriormente apresentadas a sílica gel pode ser classificada como sílica amorfa de origem sintética, ou seja, não se é encontrada na natureza e sim produzida por meio de processos físico-químicos industrialmente. “É formada pela acidificação de soluções aquosas de silicato de sódio, o que gera um precipitado gelatinoso. O precipitado é lavado com água para eliminar eletrólitos e depois desidratado, seja por aquecimento ou por secagem por pulverização” (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018).

A sílica gel apresenta em sua estrutura grande quantidade grupos funcionais muito com elevada reatividade, sendo estes os silanóis (Si-OH), que cobrem praticamente toda a parte superficial da estrutura e os siloxanos (Si-O-Si), os quais ficam localizados em maior quantidade no interior da estrutura (ILER, 1979), como demonstra a Figura 3 que ilustra a disposição destes grupos. A presença destes dois grupos em sua composição é o principal motivo ao que se atribui a sua grande capacidade de adsorção, sendo que enquanto um atua como doador de próton o outro se comporta como receptor. Além disso um outro fator importante característico das moléculas de sílica gel é desigual distribuição de densidade eletrônica que os grupos silanóis causam, esse fator se manifesta fazendo com que esta sílica amorfa demonstre um comportamento característico de ácido de Bronsted (doador de próton) (ILER, 1979).

**Figura 3 - Representação esquemática da estrutura de sílica gel. Destacando os grupos siloxanos, Si-O-Si (3), silanóis vicinais, Si-OH (2), e geminais, HO-Si-OH (1).**



Fonte: PRADO; FARIA; PADILHA, 2005.

Um dos principais usos da sílica gel está justamente na exploração de seu grande potencial adsorvente, onde este é empregado no isolamento e purificação de compostos em laboratórios. Outras características que as fazem uma excelente opção de fase estacionária são que a mesma é quimicamente inerte, não possui toxicidade e pode ser considerada dimensionalmente estável (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018). O pH da sílica gel utilizado em cromatografia de coluna costuma variar entre 6 e 7, seu ponto de ebulição é relativamente alto (1710 °C) e suas partículas podem ter grande variedades de tamanhos, podendo assim escolher com qual faixa granulométrica se trabalhará para diferentes tipos de análise.

A produção da sílica gel residual é muito comum em laboratórios onde se trabalhem com análises de separação de componentes, produção de produtos naturais, síntese de novas moléculas, entre vários outros. Esses resíduos normalmente são tratados como classe 1, já que muitas vezes as sílicas estão contaminadas com compostos orgânicos que não podem ser simplesmente descartados de forma convencional no ambiente. Considerando o alto custo deste adsorvente e a necessidade cada vez maior de se obter processos de recuperação ou reuso de resíduos de forma a reduzir o impacto ambiental causado pelos mesmos, buscar formas de tratamento deste material descartado é essencial (ANDREÃO et al., 2010).

### 2.3 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O peróxido de hidrogênio é um dos agentes oxidantes mais potentes que existem. Seu potencial padrão de oxidação é superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. O  $H_2O_2$  deve seu alto poder de oxidação à sua capacidade de gerar radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ) facilmente através de catálise; esse radical possui reatividade muito alta, inferior apenas ao flúor (MATTOS et al., 2003).

Apesar de ser extremamente reativo,  $H_2O_2$  pode ser encontrado como produto da incidência de luz solar em água (contendo certas espécies químicas), o que pode ser considerado como uma síntese natural. A formação natural de peróxido de hidrogênio relaciona-se com a presença de certas espécies químicas:  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , e  $H^+$ ; nível de precipitação das chuvas, temperatura, direção do vento,

intensidade da radiação solar e descargas elétricas também estão relacionados com a sua formação natural (MATTOS et al., 2003).

Tambosi (2005, p. 20), afirma que “o peróxido de hidrogênio é transparente, possui aparência semelhante à da água e tem odor característico. Não é inflamável, é solúvel em água em todas as concentrações e é, geralmente, vendido como solução entre 20 e 60% (m/v)”.

Certos cuidados devem ser tomados com o transporte e armazenamento do peróxido de hidrogênio devido a sua alta reatividade. Como afirma Tambosi (2005), a decomposição do peróxido de hidrogênio é proporcional à temperatura: para cada 10°C de aumento de temperatura, sua velocidade de decomposição aumenta aproximadamente 2,5 vezes, o que torna indispensável o armazenamento do mesmo sob temperatura ambiente ou refrigeração.

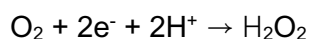
### 2.3.1 Síntese do Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é sintetizado industrialmente através de um processo conhecido como auto oxidação da antraquinona. Esse processo promove uma redução do oxigênio pelo hidrogênio, utilizando antraquinona como catalisador; é composto por várias etapas e demanda um alto consumo energético (MOREIRA, 2018).

De acordo com MOREIRA (2018), apesar de garantir a geração de soluções com alta concentração de peróxido de hidrogênio, o processo de síntese demanda um alto volume de gás hidrogênio, é necessário realizar a separação da fase orgânica, regeneração da quinona e do catalisador da hidrogenação.

Devido aos riscos associados ao transporte, manipulação e armazenamento do peróxido de hidrogênio, sua produção *in situ* tem se tornado muito utilizada. Segundo Quiang, Chang e Huang (2002), o processo eletro geração *in situ* para realização da síntese do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é capaz de eliminar estes riscos, levando à intensa investigação do processo eletrossíntese de peróxido de hidrogênio nas duas últimas décadas.

A reação a seguir representa a oxidação catódica do oxigênio, procedimento conhecido como síntese eletroquímica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:





### 2.3.2 Radical Hidroxila

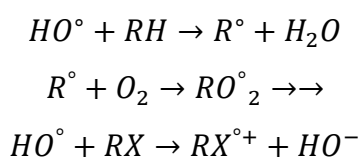
A alta capacidade do peróxido de hidrogênio de funcionar como um poderoso agente oxidante se deve principalmente a facilidade com que o mesmo pode ser convertido em radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ).

A oxidação de poluentes orgânicos por combinação de agentes oxidantes ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , etc.) e luz ultravioleta implica na maioria dos casos de geração e subsequente reação de radicais hidroxila (LEGRINI, OLIVEROS e BRAUN 1993). A presença desses radicais em fase aquosa resulta em degradação de certos poluentes alvos, em uma técnica denominada POA (Processos Oxidativos Avançados).

O radical hidroxila, segundo LEGRINI, OLIVEROS E BRAUN (1993), é um agente oxidante extremamente potente, possui tempo de meia vida curto e é capaz de oxidar componentes orgânicos principalmente através da abstração de hidrogênio.

A abstração do hidrogênio gera radicais orgânicos que, por adição de oxigênio molecular, produzem radicais peroxil. Esses intermediários iniciam reações térmicas (em cadeia) de degradação oxidativa, levando finalmente a dióxido de carbono, água e sais inorgânicos (LEGRINI, OLIVEROS E BRAUN, 1993).

Além da abstração do hidrogênio, outro mecanismo de degradação oxidativa é a transferência eletrônica, representada abaixo:



## 2.4 CORANTES

Com frequência os termos corantes e pigmentos são confundidos, e é importante compreender claramente a diferença entre os termos corantes, pigmentos e colorantes. Os termos aparentemente são sinônimos, mas as diferenças conceituais entre eles, e principalmente em relação a sua aplicabilidade, devem ser esclarecidas. Quando não há presença de aditivos, os corantes e

pigmentos são considerados colorantes, pois em contato com um substrato modificam a reflexão da luz incidente, conferindo uma alteração de cor (ZOLLINGER,1991).

O termo colorante é considerado um tanto obsoleto, e comumente empregado nos setores de tintura e coloração. Portanto é de maior importância a diferenciação entre os termos pigmento e corante.

Zanoni e Yamanaka (2016, p. 16) ao discorrerem sobre a diferença entre corantes e pigmentos, afirmam que:

Durante a aplicação no substrato, o corante ou se dissolve ou tem sua estrutura cristalina destruída e é mantido no substrato por meio de adsorção, solvatação, ligação iônica ou covalente. O pigmento, por sua vez, é insolúvel e não é afetado pelo substrato ao qual está incorporado; [...].

Em relação à classificação dos corantes muitas propostas foram encontradas na literatura, e em sua maioria as classificações se dividem de acordo com a estrutura química do corante, e de acordo com o modo com que eles se fixam ao substrato a que são aplicados.

De acordo com o seu modo de fixação, os corantes são classificados de acordo com os seguintes grupos: corantes reativos, diretos, azoicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores. Essa classificação é muito utilizada pela indústria têxtil, que é onde encontramos a maior aplicação de corantes em substratos (fibra têxtil) (ZANONI e YAMANAKA, 2016).

A maneira mais correta de classificar corantes é através do seu grupo cromóforo, pois dessa maneira os corantes são agrupados em categorias que apresentam as mesmas características e, desse modo, são mais facilmente reconhecidos (HUNGER, 2003).

Segundo Zollinger (1991), um cromóforo é a estrutura que confere coloração característica à um corante. Cada grupo cromóforo apresenta transições eletrônicas no seu sistema de duplas ligações conjugadas característico. Essas transições provocam alterações na absorção ultravioleta do espectro visível, conferindo uma cor característica para cada grupo cromóforo.

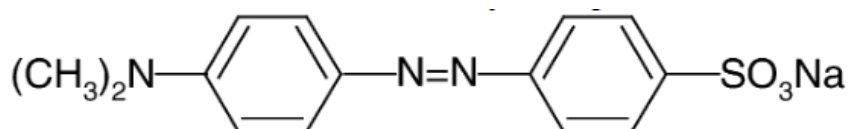
De acordo com o grupo cromóforo presente em sua composição, as classes de corante mais relevantes são: azo, antraquinona, metalizado, indigoide, ftalocianinas, metina e polimetinas (polienos e análogos), di-e tria-rilmetanos, nitro e nitroso e sulforosos (ZANONI e YAMANAKA, 2016).

A classe de corantes mais importante é a dos corantes azo, correspondendo a mais de 50% dos corantes comercializados. Corantes azo possuem ao menos um grupo funcional azo (R-N=N-R), mas podem conter dois, três, ou mais raramente, quatro ou mais. Os grupos azo estão ligados a outros dois grupos dos quais, ao menos um, mas mais usualmente ambos, são aromáticos (HUNGER, 2003).

#### 2.4.1 Alaranjado de Metila

O Alaranjado de Metila é um azo corante solúvel em água, amplamente utilizado nas indústrias têxtil, farmacêutica, alimentícia e também em laboratórios de pesquisa. Em laboratórios de Química Analítica é utilizado principalmente como um indicador ácido-base devido a sua habilidade de funcionar como um ácido fraco, visto que em solução aquosa o corante apresenta um pH de aproximadamente 6,5 (5 g/L, H<sub>2</sub>O 20°C) (KUCUKOSMANOGLU, 2006).

**Figura 4 - Estrutura Química do Alaranjado de Metila**



Fonte: MITTAL et al., 2007

Além de pertencer a classe dos azo corantes, o alaranjado de metila também pode ser considerado um corante ácido. De acordo Guaratini e Zanoni (2000), o termo corante ácido está relacionado a um grande grupo de corantes que apresentam em sua estrutura ao menos um grupo sulfônico. A presença de grupos substituintes sulfônicos confere ao corante a capacidade de ser solúvel em água, o que facilita o método de aplicação do corante em fibras têxteis.

Para ser aplicável e em uma análise cromatográfica tendo a sílica gel como fase estacionária, um corante deve possuir um comportamento ácido. A sílica gel possui um carácter ácido e a utilização de um corante que se comporta como uma

base prejudicaria a análise devido a ocorrência de uma reação ácido-base entre a sílica (fase estacionária) e o corante.

## 2.5 QUÍMICA VERDE

Os primeiros conceitos de química verde surgiram na década de 60 com o livro da Rachel Carson, *Primavera Silenciosa*, onde a autora discorre sobre o DDT, pesticida extremamente tóxico, com diversos efeitos deletérios e impactos ambientais, o que abriu as portas para que temas como este, que antes não possuíam relevância, fossem mais discutidos na sociedade. Na década 70 foi criada a Agência de Proteção Ambiental (EPA) nos EUA, e ocorreram os eventos da Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico, que promovia encontros entre líderes industriais e governantes para discutir questões ambientais com objetivo de mudar o conceito da época, entre remediar e prevenir impactos.

O termo Química Verde só foi surgir na década de 90 a partir de um documento criado nos EUA, o Pollution Prevention Act, que propunha diminuir a geração de resíduos e não só tratá-los no final como era o convencional na época. Em 1995, foi criado o instituto de química verde pela sociedade de química americana e em 1998 os químicos Paul Anastas e John Warner, pesquisadores da agência de proteção ambiental, foram nomeados os pais da química verde devido aos diversos trabalhos no ramo de emprego de tecnologias químicas na prevenção de impactos ambientais e redução de resíduos. Um destes trabalhos foi um livro *Química Verde teoria e prática*, onde eles abordam o conceito dos doze princípios da química verde (Lenardão, Freitag, Dabdoub, Batista e Silveira, 2003).

Os autores Anastas e Warner (1998) descrevem de forma simples e concisa os conceitos apresentados por Paul Anastas e John Warner em seus trabalhos sobre a química verde e seus doze princípios básicos, sendo esses:

1. Prevenção de resíduos: Pensar de tal forma que antes de qualquer processo de produção, se pense sobre o resíduo que será gerado e na possibilidade do resíduo ser aproveitado

2. Economia de átomos: Tentar utilizar de metodologias sintéticas que consigam minimizar a perda de materiais de partida na produção (minimizar o desperdício).

3. Síntese de produtos menos perigosos: Tentar ao máximo durante a síntese de um produto químico utilizar e gerar componentes que possuam o mínimo possível de toxicidade ao meio ambiente ou aos seres humanos.

4. Desenho de produtos seguros: Projetar produtos químicos que exerçam sua função designada, porém que possuam ao mesmo tempo o mínimo de toxicidade possível.

5. Solventes e auxiliares mais seguros: Evitar a utilização de substâncias como solventes, agentes de separação, secantes, entre outros; mas se utilizadas, as mesmas devem ser inócuas.

6. Busca pela eficiência de energia: Minimizar ao máximo a utilização de energia em processos químicos buscando sempre tentar conduzir os mesmos à temperatura e pressão ambientes.

7. Uso de fontes renováveis de matéria-prima: Escolher sempre que possível se utilizar de fontes renováveis de matérias primas ao invés não-renováveis em seu processo.

8. Evitar a formação de derivados: Deve evitar ou minimizar o uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos, pois estes podem gerar resíduos e subprodutos adicionais.

9. Catálise: Utilizar reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) para acelerar a reação e assim economizar energia ao invés de reagentes estequiométricos.

10. Desenho para a degradação: Projetar os produtos químicos para que após o cumprimento de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos ou que gerem o menor impacto ambiental possível.

11. Análise em tempo real para a prevenção da poluição: Desenvolvimento de sistemas que busquem um monitorar e controlar durante processo de produção, em tempo real, antes da formação de substâncias tóxicas.

12. Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes: Escolher criteriosamente as substâncias e como a mesma será utilizada dentro do processo químico, buscando minimizar o potencial para acidentes químicos.

Os conceitos vistos acima já são aplicados nas industriais, principalmente de países mais desenvolvidos e com compromissos ambientais mais robustos. Esses países apresentam rigoroso controle na emissão de agentes poluentes e legislações voltadas a prevenção de impactos ambientais, já que o mercado

econômico competitivo cada vez mais exige uma maior preocupação ambiental principalmente na área química.

### 3 METODOLOGIA

O presente projeto é constituído por pesquisa exploratória de cunho qualitativo, realizada na Universidade Federal Tecnológica do Paraná, campus Ponta Grossa, no laboratório de química orgânica da instituição. A metodologia empregada foi baseada em artigos que compreendem cromatografia líquida clássica e processos de recuperação de sílica em gel.

#### 3.1 RECUPERAÇÃO DA SÍLICA GEL

A Sílica Gel submetida ao tratamento de recuperação foi a Sílica Gel 60 (Merck), granulometria de 70 a 230 mesh (63 – 200  $\mu\text{m}$ ). Em cada ensaio de recuperação foram utilizadas 100 gramas de sílica gel residual proveniente dos processos de separação e purificação de laboratórios da instituição UTFPR.

Cada amostra foi tratada com 100ml do oxidante peróxido de hidrogênio em diferentes concentrações: 5%, 10%, 15%, 25% e 35%; as diferenças de concentração foram aplicadas com a finalidade de comparar as eficiências de recuperação em cada uma das concentrações propostas.

**Fotografia 1 - Amostra de sílica gel sob tratamento com peróxido de hidrogênio.**



**Fonte: Autoria própria.**

Para cada concentração, foram aplicados 3 tempos diferentes de tratamento: 24, 48 e 72 horas. O tempo que a sílica foi submetida ao tratamento foi variado a fim de descobrir qual o período ideal para a recuperação. Com as variações de concentração e tempo de tratamento, totalizamos 15 amostras distintas disponíveis para análise.

Finalizado o tratamento oxidativo, as amostras foram submetidas a um processo de filtração utilizando uma bomba a vácuo, papel filtro e funil, a fim de separar o peróxido (fase líquida) utilizado no tratamento da sílica gel (fase sólida).

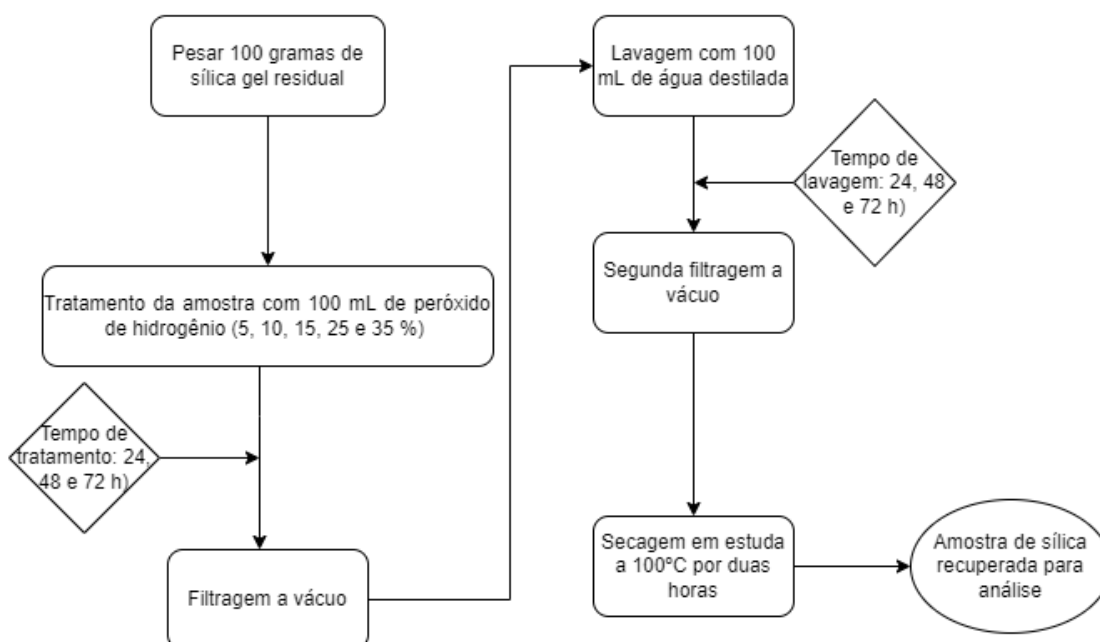
**Fotografia 2 - Esquema de filtração das amostras.**



**Fonte: Autoria própria.**

Uma vez filtrada, cada amostra passou por um período de lavagem com 100 ml de água destilada: essa mistura permaneceu em contato por um período equivalente ao qual a sílica permaneceu submersa na solução de oxidante, com a finalidade de remover os resquícios de peróxido da amostra. Uma segunda filtração foi realizada posteriormente para separar a sílica gel da água destilada, e para finalizar a preparação das amostras, as mesmas foram submetidas à secagem em estufa a 100°C por aproximadamente duas horas, até finalmente obtermos a amostra a ser recuperada. O procedimento adotado está representado no esquema abaixo (Figura 5).

Figura 5 - Fluxograma de recuperação da amostra.



Fonte: Autoria própria

### 3.2. MONTAGEM DAS COLUNAS

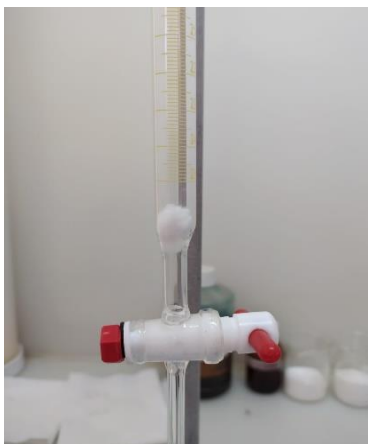
As colunas cromatográficas foram montadas em buretas de 25 mL. Em cada coluna utilizou-se como fase fixa a sílica gel e álcool etílico como fase móvel. Para cada combinação de concentração x tempo de tratamento, foram montadas 6 colunas para análise.

Com a finalidade de tornar as amostras mais uniformes e eliminar quaisquer resquícios de umidade excedente (facilitando assim o empacotamento da fase fixa), antes de cada análise as amostras foram submetidas a uma segunda secagem em estufa a 100°C por um período de uma hora.

Em um becker de 50 mL foi pesado cerca de 10 gramas de sílica gel, adicionado álcool etílico o suficiente para que houvesse uma dissolução da amostra e com o auxílio de um funil e bastão de vidro, a solução foi despejada na bureta de 25 ml com a torneira fechada. Na base de cada uma das colunas foi posicionado um pequeno pedaço de algodão para reter a fase fixa quando a coluna fosse liberada, e apenas a fase móvel deixasse a bureta (Fotografia 3).



**Fotografia 3 - Posição do algodão ao fim da coluna.**



Fonte: Autoria própria.

**Fotografia 4 - Coluna Cromatográfica empacotada.**

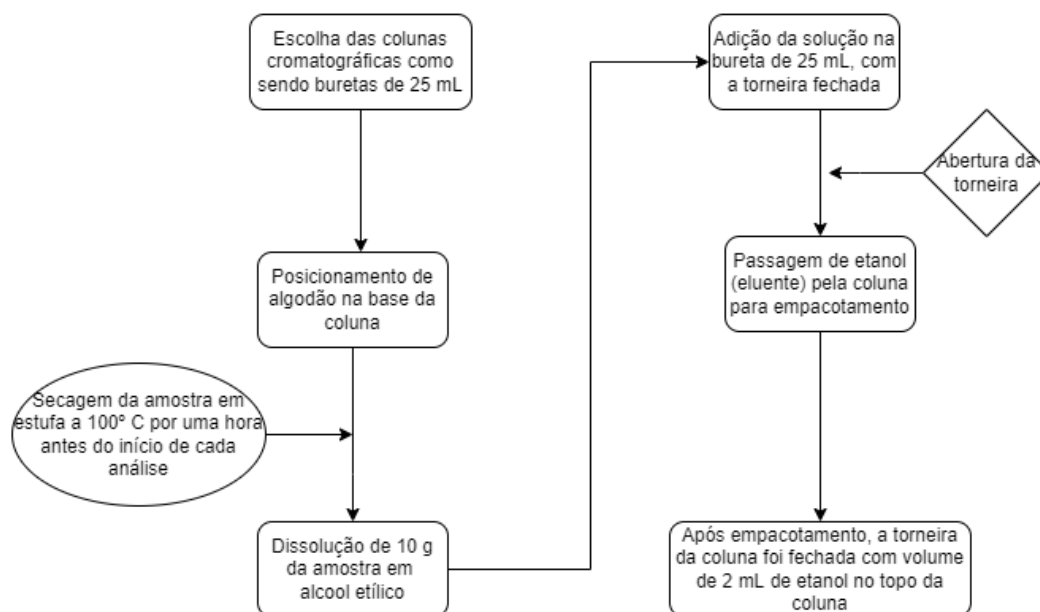


Fonte: Autoria própria.

Após a solução ser despejada na bureta, a torneira foi aberta e foi adicionado mais etanol para impulsionar o empacotamento. Depois de empacotada (Fotografia 4), a torneira da coluna foi fechada, cuidando para que houvesse uma folga entre o volume de etanol e o volume de sílica ao final do empacotamento. Esse espaço foi deixado para que quando adicionado o indicador, o mesmo não entrasse em contato direto com a fase fixa.

O esquema para preparação das colunas está ilustrado na Figura 6.

**Figura 6 - Etapas da preparação da coluna.**



**Fonte: Autoria própria**

### 3.3. ANÁLISES DE TEMPO DE RETENÇÃO

Com a sílica seca iniciou-se a fase de testes. Foram realizadas seis análises para cada uma das quinze combinações de tempos e concentrações, resultando um total de 90 análises de sílica recuperada. Também foram realizadas 6 análises com sílica gel nova, que serviram como controle para as comparações.

Em cada uma das análises, a determinação dos tempos de retenção se iniciou adicionando lentamente 0,1 mL do indicador alaranjado de metila no topo de cada coluna (Fotografia 5).

O volume da bureta foi então completado com álcool etílico até a marca de 2 mL acima da interface etanol/sílica (Fotografia 6). Enquanto o indicador percorria a coluna, manteve-se constante o volume de 2 mL acima da interface etanol/sílica utilizando um conta gotas. O volume de 2 mL foi mantido com o intuito de manter constante a pressão exercida sobre a coluna enquanto o indicador percorria sua extensão.

**Fotografia 5 - Adição do indicador Alaranjado de Metila.**



**Fonte: Autoria própria.**

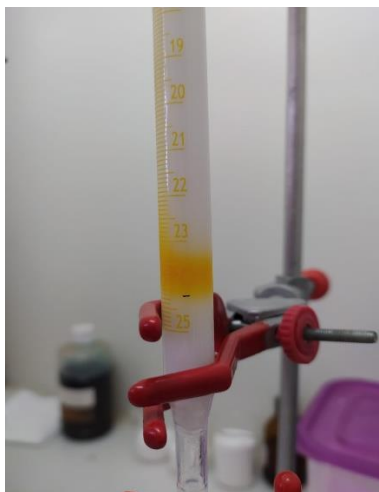
**Fotografia 6 - Início da análise.**



**Fonte: Autoria própria.**

A torneira da coluna foi aberta, liberando a passagem da fase móvel e iniciou-se a contagem do tempo em que o indicador levou para percorrer 10 mL da coluna, a partir do seu ponto inicial (interface entre as fases no topo da coluna). Quando a mancha formada pelo indicador passou a marca de 10 mL (Fotografia 7) o cronômetro foi desligado, obtendo-se assim o tempo de retenção das amostras de sílica analisadas.

**Fotografia 7 - Marco final da análise.**



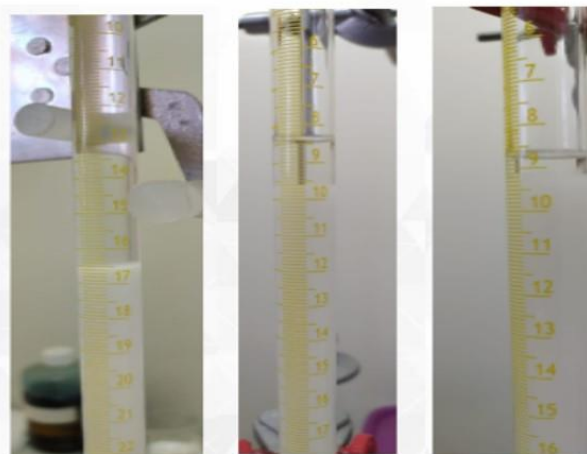
Fonte: Autoria própria.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1 CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS**

Na preparação das colunas com as primeiras amostras de sílica recuperada, no tempo de 24 horas, observamos que conforme a concentração de peróxido utilizada no tratamento aumenta, a sílica perde coloração. A sílica nova é branca, e conforme submetido à tratamento com peróxido, foi se tornando transparente (Fotografia 8). Esse comportamento se repetiu em todos os tempos de tratamento realizados, e pode ser atribuído a ação oxidativa do peróxido de hidrogênio.

**Fotografia 8 - Amostra 24h x 15%, Amostra 42h x 25%, Amostra 24h x 35%.**



Fonte: Autoria própria

#### 4.1 TEMPOS DE RETENÇÃO

Os tempos de retenção, correspondentes ao tempo em que o indicador alaranjado de metila levou para percorrer 10 mL da coluna contendo a sílica recuperada, em cada uma das análises, estão apresentados na Tabela 1. Também estão incluídos os resultados da amostra controle, que contém sílica não recuperada.

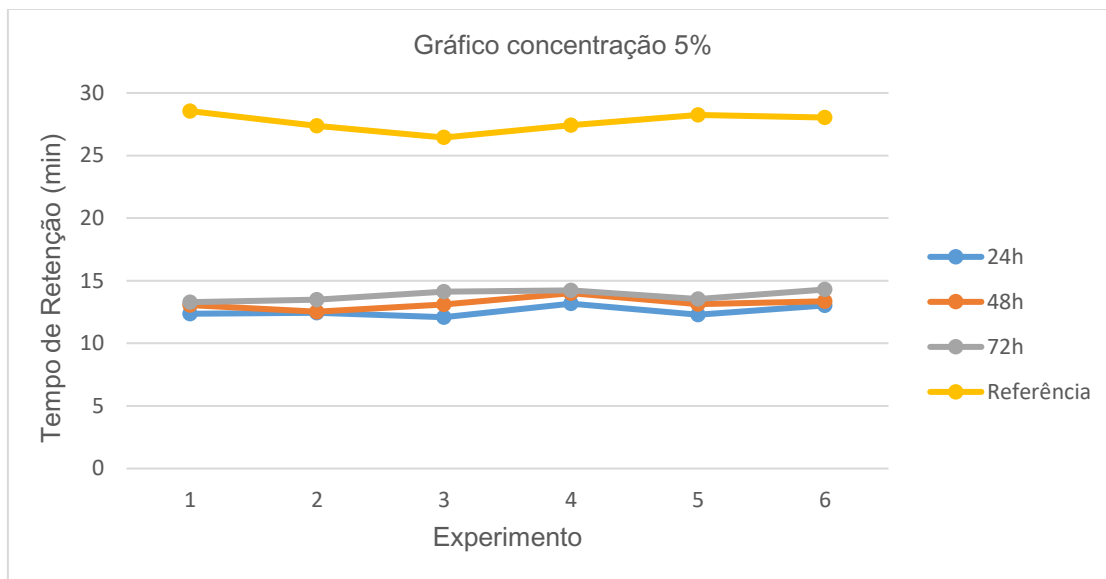
**Tabela 1 - Resultados de tempo de retenção.**

(%) Peróxido	Tratamento (Horas)	Leitura do cronômetro (minutos)						Média
		1	2	3	4	5	6	
5	24	12,37	12,44	12,09	13,17	12,18	13,02	12,56
5	48	13,06	12,53	13,11	14,01	13,14	13,37	13,20
5	72	13,29	13,48	14,13	14,23	13,54	14,30	13,83
10	24	13,33	13,29	13,51	12,36	13,17	13,27	13,15
10	48	14,56	14,44	15,07	15,23	14,47	15,31	14,85
10	72	15,24	14,56	15,41	15,33	15,51	14,49	15,09
15	24	13,51	14,09	5,12	14,41	15,09	14,26	14,41
15	48	14,48	17,34	17,33	16,45	17,18	17,12	16,65
15	72	16,21	16,39	17,12	17,33	17,51	17,13	16,95
25	24	14,14	15,04	16,43	15,44	16,13	15,51	15,45
25	48	16,58	15,25	17,31	17,48	16,54	17,57	16,79
25	72	16,21	17,39	18,03	19,16	18,21	18,44	17,91
35	24	16,47	17,13	18,09	17,24	16,37	17,03	17,06
35	48	22,35	19,04	22,50	21,17	21,22	21,07	21,39
35	72	18,58	18,35	18,39	19,28	18,42	19,13	18,66
Amostra controle:		28,55	27,36	26,44	27,43	28,25	28,03	27,68

**Fonte: Autoria própria**

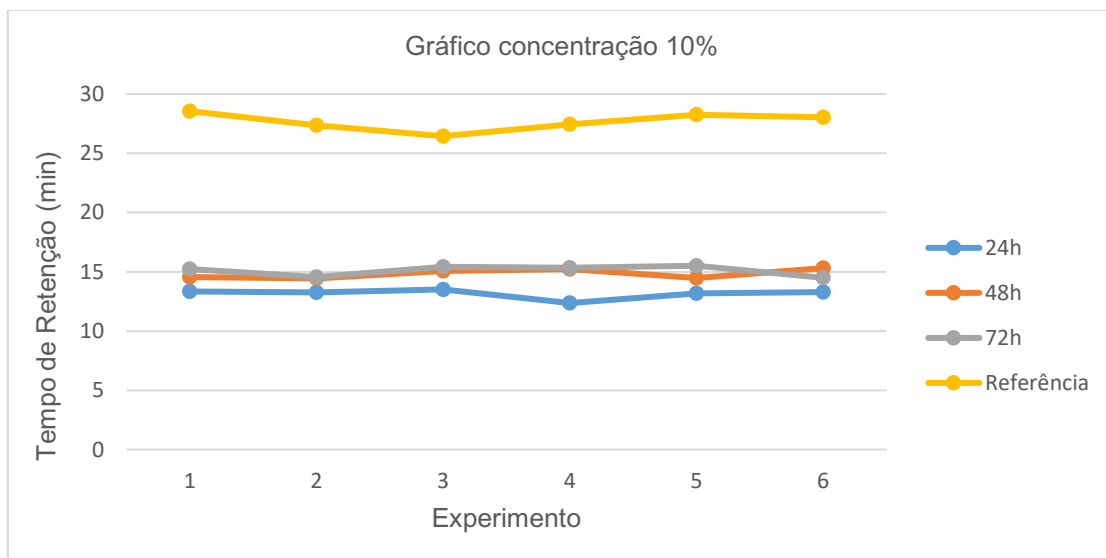
Com uma análise superficial dos dados, podemos observar que os tempos de retenção obtidos para as amostras recuperadas foram significativamente menores em relação a amostra padrão como podemos observar nos gráficos 1 ao 5:

**Gráfico 1 - Gráfico comparativo dos tempos de retenção de concentração 5% em diferentes tempos em relação a amostra de referência da sílica nova.**



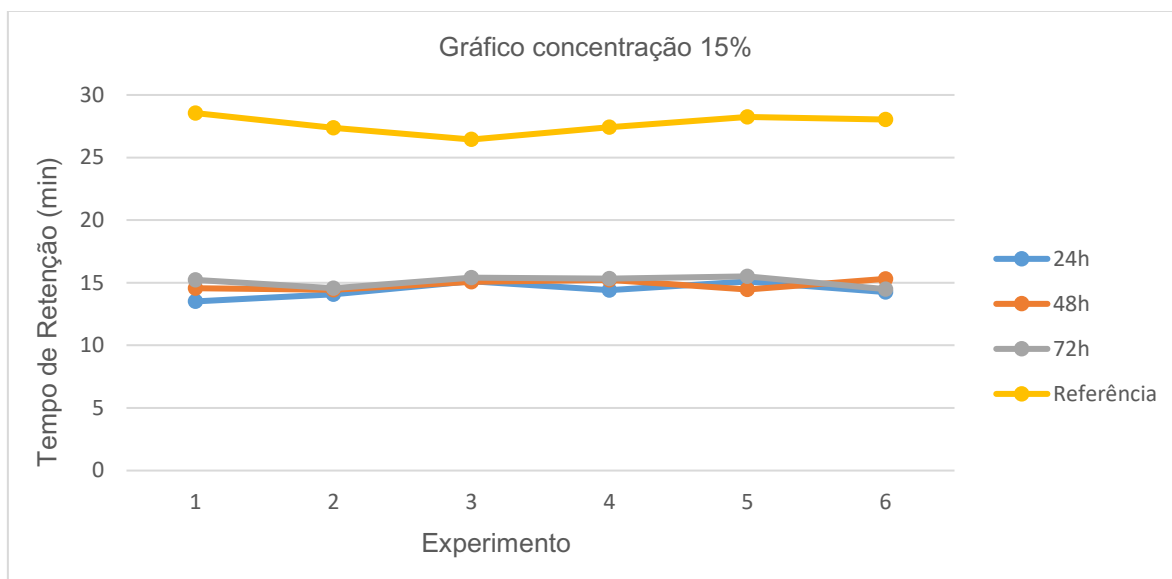
Fonte: Autoria própria.

**Gráfico 2 - Gráfico comparativo dos tempos de retenção de concentração 10% em diferentes tempos em relação a amostra de referência da sílica nova.**



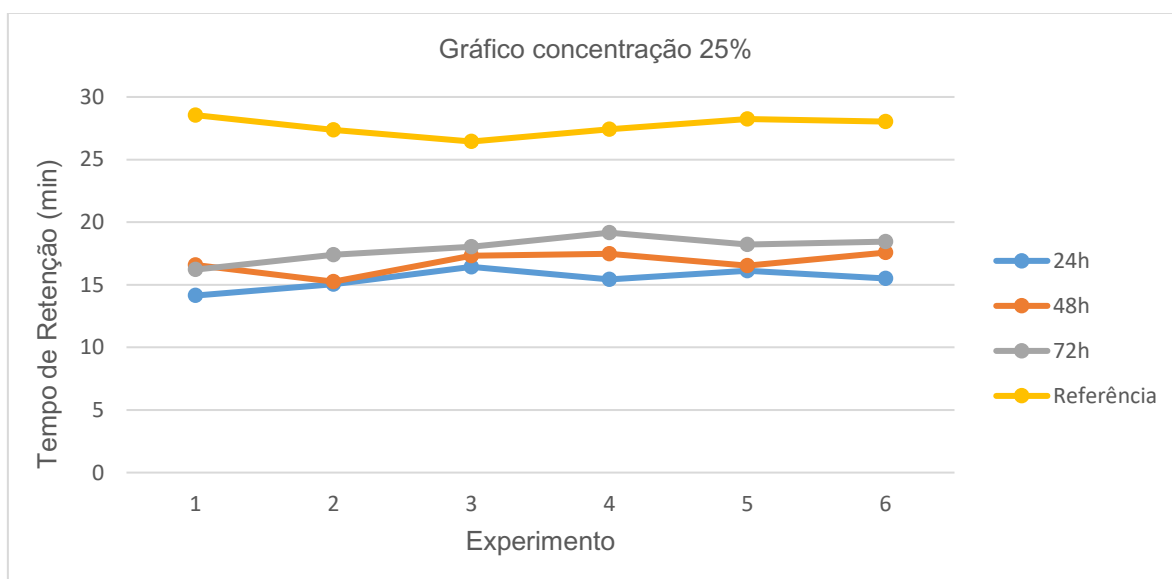
Fonte: Autoria própria.

**Gráfico 3 - Gráfico comparativo dos tempos de retenção de concentração 15% em diferentes tempos em relação a amostra de referência da sílica nova.**



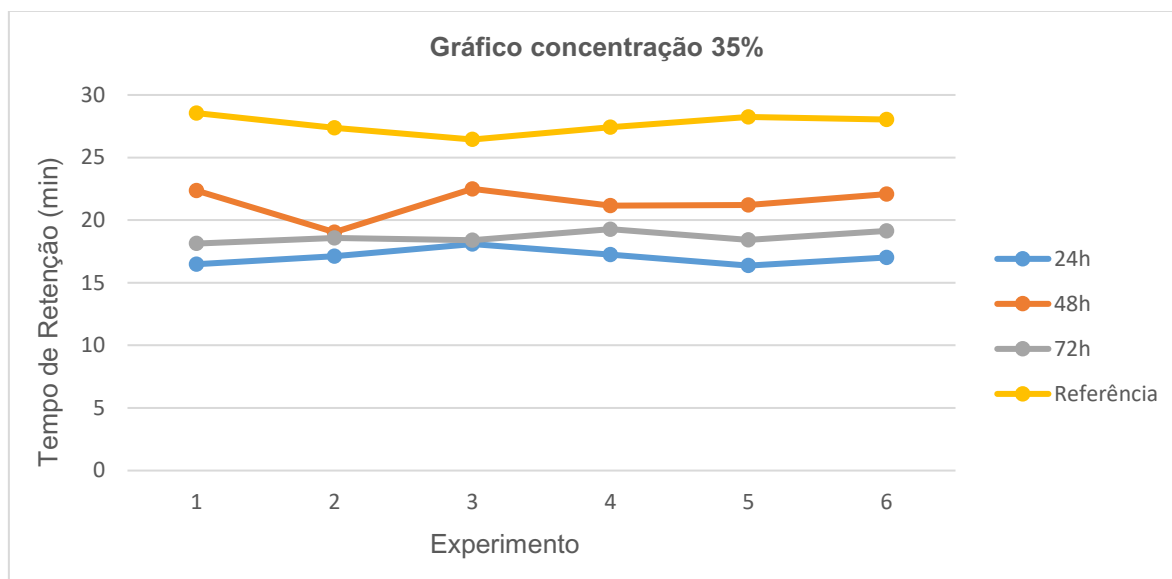
Fonte: Autoria própria

**Gráfico 4 - Gráfico comparativo dos tempos de retenção de concentração 25% em diferentes tempos em relação a amostra de referência da sílica nova.**



Fonte: Autoria própria.

**Gráfico 5 - Gráfico comparativo dos tempos de retenção de concentração 35% em diferentes tempos em relação a amostra de referência da sílica nova.**

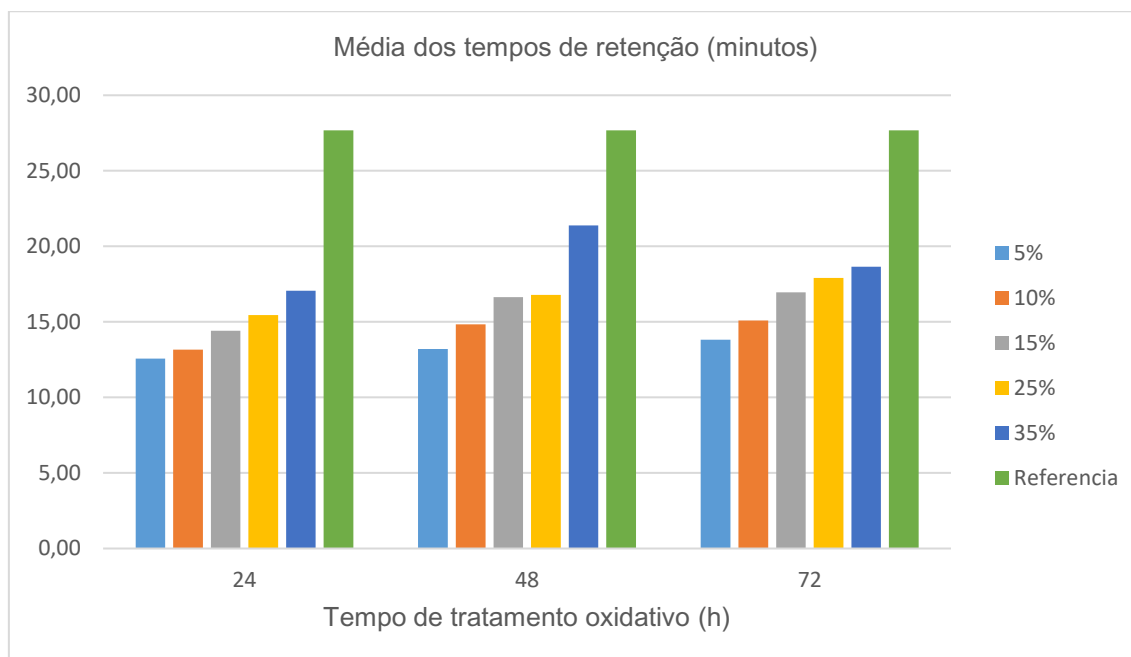


Fonte: Autoria própria.

Em posse dos tempos de retenção, calculamos a média dos mesmos para cada concentração e tempo de tratamento e comparamos esses resultados com a média dos valores obtidos para a amostra controle, os resultados estão representados na Tabela 1. Essa análise nos permite observar uma tendência de aumento do tempo de retenção nas amostras que sofreram tratamento com as concentrações mais elevadas de peróxido (Gráfico 6). Esse comportamento sugere que, quanto maior a concentração de peróxido, mais próxima a amostra recuperada se torna da sílica nova, em termos de tempo de retenção.

A sílica gel é um material altamente adsorvente, e é utilizada como fase fixa em análises cromatográficas por possui em sua estrutura sítios ativos que retem componentes por afinidade eletrônica. A amostra utilizada como controle possui seus sítios ativos intactos, fator ao que se deve o maior tempo de retenção obtido. Os tratamentos aplicados com as menores concentrações não se mostraram eficientes na recuperação do material, visto que o tempo de retenção foi menor do que a amostra controle, o que indica que os sítios ativos da sílica não foram totalmente desocupados, retraindo o indicador por menos tempo durante a passagem da fase móvel na coluna.



**Gráfico 6 - Comparação das médias dos tempos de retenção.**

Fonte: Autoria própria.

#### 4.1.1 Comparação dos Tempos de Retenção com a Amostra Controle.

Foi calculado para cada amostra analisada um desvio em relação ao valor de referência, correspondente a amostra de sílica nova. Essa medida de desvio foi obtida através da seguinte fórmula:

$$E (\%) = \frac{|xm - xref| * 100}{xref}$$

Onde  $xm$  corresponde a média do valor das análises de cada amostra e  $xref$  corresponde a média das análises da sílica nova.

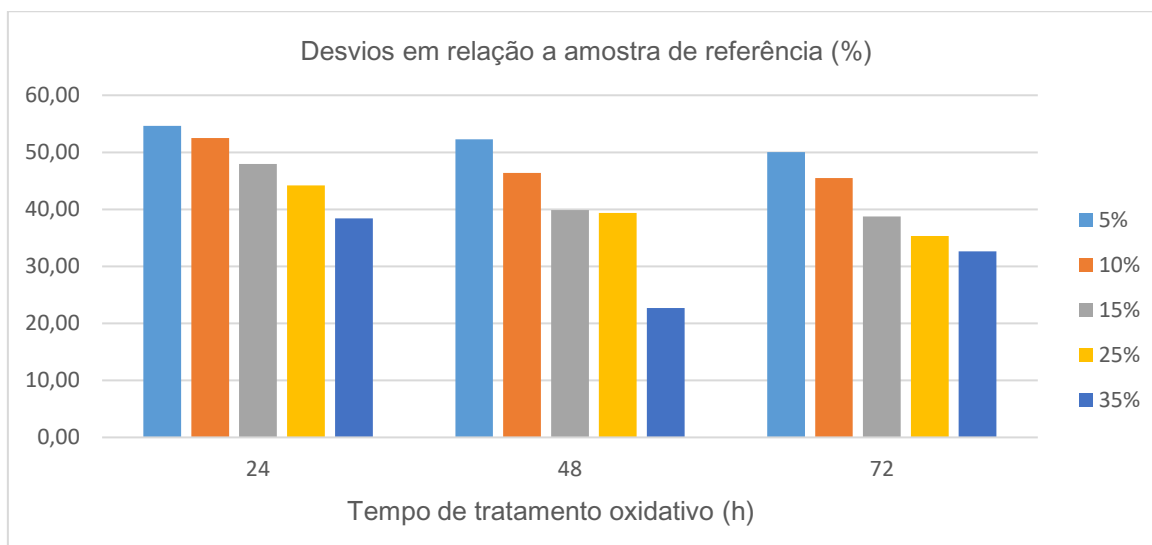
**Tabela 2 - Valores de desvio em relação a amostra de referência.**

(%) Peróxido	Tratamento (Horas)	Desvio em relação a referência (%)
5	24	54,62
5	48	52,30
5	72	50,04
10	24	52,48
10	48	46,36
10	72	45,48
15	24	47,93
15	48	39,87
15	72	38,77
25	24	44,19
25	48	39,35
25	72	35,31
35	24	38,39
35	48	22,72
35	72	32,60

**Fonte: Autoria própria.**

Os menores valores de desvio em relação a amostra de referência, como podemos observar na Tabela 2, seguem sendo os correspondentes às maiores concentrações de peróxido aplicadas ao tratamento. Entre as amostras de maior concentração analisadas (35%), a que apresentou menor desvio em relação ao valor de referência foi a submetida ao tratamento oxidativo de 48 horas.

Seriam necessários experimentos utilizando concentrações maiores que 35% de peróxido para concluir se o tratamento mais eficiente na recuperação da sílica gel é de fato o de 35% em 48h. Testando maiores concentrações, seria possível observar se uma concentração superior iria resultar em um tempo de retenção mais próximos aos obtidos pela sílica nova.

**Gráfico 7 - Comparação do desvio em relação a amostra de referência.**

Fonte: Autoria própria.

#### 4.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS OBTIDOS

Com o intuito de mensurar o quanto as análises realizadas para cada amostra de sílica recuperada diferiram entre si, em termos do tempo de retenção, foram calculados para cada combinação tempo x concentração de tratamento a variância, coeficiente de variância e o desvio padrão, através das fórmulas abaixo:

Para variância (S):

$$S^2 = \frac{\sum (xi - xm)^2}{n - 1}$$

Para o coeficiente de variância (C.V.):

$$C.V. = \frac{S * 100\%}{xm}$$

Para o desvio padrão (D.P.):

$$D.P = \sqrt{\frac{\sum (xi - xm)^2}{n - 1}}$$

Onde:

$\bar{x}$  é a média dos valores

$x_i$  corresponde a cada valor obtido nas análises

A tabela abaixo apresenta os dados obtidos nos cálculos citados:

**Tabela 3 - Análise estatística dos dados obtidos nas análises.**

(%) Peróxido	Tratamento (Horas)	Media	Desvio padrão	Variância	Coefficiente de variação (%)
5	24	12,56	0,43	0,19	3,44
5	48	13,20	0,48	0,23	3,66
5	72	13,83	0,44	0,19	3,18
10	24	13,15	0,40	0,16	3,08
10	48	14,85	0,40	0,16	2,70
10	72	15,09	0,45	0,20	2,96
15	24	14,41	0,62	0,38	4,28
15	48	16,65	1,11	1,23	6,66
15	72	16,95	0,53	0,28	3,10
25	24	15,45	0,81	0,66	5,27
25	48	16,79	0,88	0,77	5,22
25	72	17,91	1,01	1,02	5,64
35	24	17,06	0,62	0,38	3,64
35	48	21,39	1,28	1,64	5,99
35	72	18,66	0,45	0,20	2,42

**Fonte: Autoria própria**

Uma maioria significativa das amostras apresentou desvio padrão menor do que 1, o que indica variação significativamente pequena entre os seis experimentos realizados para cada uma. Os maiores coeficientes de variação foram obtidos nas amostras de concentração 15% e 48 h de tratamento, 25% de concentração e 24, 48 e 72 h e na amostra de 35% e 48 horas de tratamento.

As variações podem ser atribuídas a diversos fatores: como as análises foram realizadas em dias diferentes e, por vezes, sob condições climáticas adversas, o processo de secagem da amostra pode ter sofrido influência da elevada umidade do ar. O processo de secagem é a etapa anterior a montagem das colunas de cromatografia líquida, e a umidade da fase fixa interfere no empacotamento da coluna.

O posicionamento do algodão no fundo da bureta também pode ter influenciado na variação dos resultados: um algodão maior ou mais compactado pode ter limitado o fluxo da fase móvel na saída da bureta, influenciando o tempo de retenção.

## 5 CONCLUSÃO

Através da realização desse trabalho concluímos o comportamento do tempo de retenção das amostras seguiu uma tendência de aumento proporcional à concentração do peróxido aplicado no tratamento oxidativo: quanto maior a concentração, maior o tempo de retenção. Esse comportamento sugere que, se aplicadas concentrações maiores na fase de tratamento, os tempos de retenção das amostras se aproximariam mais do da amostra controle.

No entanto, as metodologias propostas para essa recuperação mostraram-se pouco eficientes em fazer com que o material recuperasse as características do seu estado original, nos termos do método de comparação utilizado. As amostras de sílica recuperada apresentaram características físicas diferentes da original, em termos de coloração, e os tempos de retenção, analisados com finalidade comparativa da eficiência do tratamento de recuperação, também divergiram da amostra original. Para níveis de enriquecimento da metodologia, poderiam ser aplicados tratamentos com concentrações de peróxido superiores a 35%, ou utilizando diferentes agentes oxidantes, como o Hipoclorito de Sódio.

Apesar de não ter se provado eficaz para a recuperação do material, um tratamento oxidativo pode ser uma boa alternativa para a sílica gel utilizada em laboratórios, em termos de descontaminação. A sílica gel é amplamente utilizado em análises laboratoriais e dependendo dos componentes orgânicos ao qual é submetida nessas análises, seu descarte pode se tornar problemático devido a contaminação.

Mesmo não possuindo os mesmos parâmetros de tempo de retenção, o material recuperado comportou-se de maneira regular quanto ao empacotamento na coluna de cromatografia líquida. Portanto, uma alternativa para sua utilização seria a sua aplicação em aulas práticas laboratoriais de demonstrações da metodologia de montagem e funcionamento de colunas cromatográficas, podendo-se comparar o tempo de retenção com diferentes indicadores como ilustração do método de análise.

Por tratar-se de uma pesquisa exploratória que tem como finalidade encontrar uma alternativa para recuperação de um material que seria descartado, o presente trabalho possui relevância no cenário atual, onde busca-se reduzir a geração de resíduos por conta de seus impactos ambientais.

## 6 REFERÊNCIAS

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 496-503, 2000. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2649.pdf> >. Acesso em: 28 out. 2021.

ANASTAS PT, WARNER JC. 1998. **Green Chemistry: Theory and Practice**. Oxford University Press, New York.

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. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S010040422010000100036](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422010000100036)>. Acesso em: 08 out. 2021.

COLLINS, C.H. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7. ed. São Paulo: Editora UNICAMP, 1997.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**, SP: Editora UNICAMP, 2006.

DEGANI, A.L.G; CASS, Q.B; VIEIRA, P.C. Cromatografia um breve ensaio, **Química Nova na Escola**; v. 7, p. 21-25, 1998. Disponível em: < <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc07/atual.pdf> >. Acesso em: 02 out. 2021.

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. A. Sílica e suas particularidades. **Revista Virtual de Química**, v.10, p. 12-34, 2018. Disponível em: < <http://rvq.sbq.org.br/imagebank/pdf/v10n4a19.pdf> >. Acesso em: 18 out. 2021.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. Corantes têxteis, **Química Nova**, v.23, p.71-75. 2000. Disponível em: <[http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol23No1\\_71\\_v23\\_n1\\_%2812%29.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol23No1_71_v23_n1_%2812%29.pdf)>. Acesso em: 05, out. 2019.

HUNGER, K. **Industrial Dyes**: chemistry, properties, applications. Weinheim: Wiley-VCH Publishers, 2003.

ILER, R. K. **The Chemistry of Silica**, John Wiley & Sons, New York, 1979.

KUCUKOSMANOGLU, M. The adsorption behaviors of methylene blue and methyl orange in a diaminoethane sporopollenin-mediated column system. **Separation and Purification Technology**. v.52, p. 280-287. 2006. Disponível em:<[https://www.researchgate.net/publication/222938333\\_The\\_Adsorption\\_Behaviors\\_of\\_Methylene\\_Blue\\_and\\_Methyl\\_Orange\\_in\\_a\\_Diaminoethane\\_Sporopollenin-mediated\\_Column\\_System](https://www.researchgate.net/publication/222938333_The_Adsorption_Behaviors_of_Methylene_Blue_and_Methyl_Orange_in_a_Diaminoethane_Sporopollenin-mediated_Column_System)>. Acesso em: 02, out. 2021.

LENARDÃO, E. J. "Green Chemistry"- Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123-

190, 2003. Disponível em: <[http://quimicanova.s bq.org.br/imagebank/pdf/Vol26No1\\_123\\_19.pdf](http://quimicanova.s bq.org.br/imagebank/pdf/Vol26No1_123_19.pdf)>. Acesso em: 12, out. 2021.

LEGRINI, O; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, n.93, p. 671-688. Jan. 1993. Disponível em: <<http://neotechaqua.com/wp-content/uploads/2011/07/NEOTECH-PhotochemicalProcesses-WaterTreatment.pdf>>. Acesso em: 12, out. 2021.

LOUREIRO, A.P.; SOUZA, J.A.; APARECIDO, D.; FERNANDES, J.B. Recuperação de Sílica Gel: uma alternativa simples e de baixo custo. **Química Nova**, v. 14, n. 2, p.112, 1991. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422003000600025](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000600025)>. Acesso em: 18 out. 2021.

COSTA NETO, C. **Análise orgânica: métodos e procedimentos para caracterização de organoquímios**. v. 2. Rio de Janeiro: UFRJ, 2004.

MARTINS, C.R.; LOPES, W.A.; ANDRADE, J.B. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Química Nova**. v.36, n.8, p. 1248-1255, 2013. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422013000800026](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013000800026)>. Acesso em: 15 out. 2021.

MATTOS, I. L. et al. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p.373-380, 2003. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S010040422003000300015](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422003000300015)>. Acesso em: 08 out. 2021.

MITALL, A. et al. Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p 229-240, 2007, Pages 229-240. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389407002518>>. Acesso em: 28, out. 2021.

MOREIRA, J. **Eletrogeração de peróxido de hidrogênio em eletrodos de difusão gasosa (EDG) modificados com quinonas (metil-p-benzoquinona, antraquinona-2-ácido carboxílico e ácido antraflávic) e azocomposto (Susan Red 7B)**. 2018. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-14032019-100953/pt-br.php>>. Acesso em: 15, out. 2021.

PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B.F. Reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. **Química Nova**, v.21, n.6, p.744-754, 1998. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40421998000600015&script=sci\\_abstract&lng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40421998000600015&script=sci_abstract&lng=pt)>. Acesso em: 08 nov. 2021.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003. Disponível em:



<[http://quimicanova.s bq.org.br/imagebank/pdf/Vol26No5\\_738\\_17-DV02190.pdf](http://quimicanova.s bq.org.br/imagebank/pdf/Vol26No5_738_17-DV02190.pdf) >. Acesso em 13, nov. 2021.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A. PADILHA, P.M. Aplicação e Modificação Química da Sílica Gel Obtida de Areia. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005. Disponível em: < [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422005000300030](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000300030) >. Acesso em: 17 nov. 2021.

QIANG, Z.; CHANG, J.; HUANG, C. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from oxygen in acid solutions. **Water Research**. v. 36, n.1, p. 85-94, 2002. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/11590632\\_Electrochemical\\_Generation\\_of\\_Hydrogen\\_Peroxide\\_from\\_Dissolved\\_Oxygen\\_in\\_Acidic\\_Solutions](https://www.researchgate.net/publication/11590632_Electrochemical_Generation_of_Hydrogen_Peroxide_from_Dissolved_Oxygen_in_Acidic_Solutions)>. Acesso em: 12, out. 2021.

RIEHL, C. A. S.; PINTO, A. C. Sílica-Gel: Uma Alternativa. **Química Nova**, v. 11, n. 3, p. 329-330, 1988. Disponível em: < [http://quimicanova.s bq.org.br/detalhe\\_artigo.asp?id=4186](http://quimicanova.s bq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=4186) >. Acesso em: 08 nov. 2021.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Pioneira Thompson Learning, 2006.

TAMBOSI, J. L. **Remediação de efluente da indústria de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação férrica**. 2005. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/102993/226537.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 16 nov. 2021.

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. Disponível em: < [http://quimicanova.s bq.org.br/detalhe\\_artigo.asp?id=4746](http://quimicanova.s bq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=4746) >. Acesso em: 19 nov. 2021.

TROST, B. M.; *Angew. Chem., Int. Ed.*; **1995**, 34, 259.

TROST, B. M.; *Science* **1991**, 254, 1471.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (Org.). **Corantes**: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. São Paulo: Cultura acadêmica, 2016. Disponível em: <<https://wordpress.ft.unicamp.br/laeg/wp-content/uploads/sites/33/2017/10/Corantes.pdf>>. Acesso em: 05 nov. 2021.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry**: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. New York: Ed. VHC Publishers, 1991.