

MODIFICAÇÃO DA PLYGORSKITA COM LÍQUIDO IÔNICO PARA ADSORÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

PALYGORSKITE MODIFICATION WITH IONIC LIQUID FOR POTENTIALLY TOXIC METALS ADSORPTION

Adriana Castelo Branco Maciel

Aluno de Graduação de Química com Atribuições Tecnológicas 7º período,
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2019 a julho de 2020

Luiz Carlos Bertolino

Orientador, Geólogo, D.Sc.
lcbertolino@cetem.gov.br

Rayssa Paula Paz Furlanetto

Coorientadora, Barachel em Química

RESUMO

A palygorskita é um argilomineral que apresenta grande capacidade de adsorção de cátions metálicos devido as substituições isomórficas que podem ocorrer na sua rede cristalina. Alguns estudos recentes demonstraram que a modificação de sepiolita com líquidos iônicos diminuiu efetivamente a agregação, sem modificar a estrutura do argilomineral (DEDZO e DETELLIER, 2017). Diante do disso, o presente trabalho tem como objetivo a produção de nanocompósitos de palygorskita com líquido iônico visando sua aplicação na remoção de metais tóxicos em efluentes. Para realização deste trabalho, uma amostra beneficiada de palygorskita foi submetida a caracterização por DRX e IV e análises de DTA/TG. Concomitantemente, sintetizou-se o líquido iônico 1-metil-imidazol/sultona utilizando 1-metil-imidazol, sultona e tolueno como solvente, sob sistema de refluxo e atmosfera inerte durante 24h. Posteriormente, produziu-se os nanocompósitos dispersando o sistema de palygorskita com o 1-metil-imidazol/sultona, e com o líquido iônico trifenilfosfina/sultona, cedido pelo LADPOL/UFRJ, na proporção 1:1, solubilizados em água. Os nanocompósitos produzidos foram submetidos a caracterização por DRX e IV, análises de DTA/TG e ensaios de adsorção com efluente sintético de Pb^{2+} . Os resultados evidenciaram que a amostra PAL/ZIM apresentou a melhor capacidade de adsorção.

Palavras-chave: palygorskita, líquidos iônicos, adsorção.

ABSTRACT

Palygorskite is a clayey mineral that has a great capacity for adsorption of metal cations due to the isomorphic substitutions that can occur in its crystalline network. Some recent studies have shown that the modification of sepiolite with ionic liquids effectively reduced aggregation, without modifying the clay structure (DEDZO and DETELLIER, 2017). In view of this, the present work aims to produce nanocomposites of palygorskite with ionic liquid and its application in the removal of toxic metals in effluents. To carry out this work, a sample benefited from palygorskite was subjected to characterization by XRD and IR and DTA-TG analyzes. Concomitantly, the ionic liquid 1-methyl-imidazole/sultone was synthesized using 1-methyl-imidazole, sultone and toluene as a solvent, under a reflux system and inert atmosphere for 24 hours. Subsequently, nanocomposites were produced by dispersing the palygorskite system with 1-methyl-imidazole/sultone, and with the ionic liquid triphenylphosphine/sultone, provided by LADPOL / UFRJ, in the proportion 1: 1, solubilized in water. The nanocomposites produced were submitted to characterization by XRD and IV, DTA / TG analysis and adsorption tests with synthetic Pb^{2+} effluent. The results showed that the PAL / ZIM sample had the best adsorption capacity.

Keywords: palygorskite, ionic liquids, adsorption

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a contaminação de efluentes aquosos por metais tóxicos vem causando graves impactos a saúde humana e ao meio ambiente. Diante disso, estuda-se cada vez mais a aplicação de argilominerais na remediação dos danos ambientais, tendo em vista sua conhecida capacidade de controlar a biodisponibilidade de íons metálicos em ambientes aquáticos (GUERRA et al., 2008).

A palygorskita é um silicato de alumínio e de magnésio hidratado de hábito fibroso com grande área superficial. Substituições isomórficas podem ocorrer na sua rede cristalina resultando em um potencial superficial negativo, tornando-a propícia a adsorção de cátions de metais potencialmente tóxicos.

Recentes estudos demonstraram que a modificação de sepiolita com líquidos iônicos diminui efetivamente a agregação, sem modificar a estrutura do argilomineral (DEDZO e DETELLIER, 2017). Os líquidos iônicos são sais orgânicos líquidos à temperatura ambiente que possuem algumas propriedades como baixa pressão de vapor, alta estabilidade térmica e notáveis habilidades como solvente (ROGERS e SEDDON, 2003).

2. OBJETIVOS

O estudo tem como objetivo produção de nanocompósitos de palygorskita com líquidos iônicos visando a adsorção de metais potencialmente tóxicos em efluentes aquosos.

3. METODOLOGIA

A amostra de palygorskita previamente beneficiada <44µm e não magnética foi submetida a caracterização pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (DTA/TG) e Espectroscopia vibracional no infravermelho (IV).

Na síntese do líquido iônico 1-metil-imidazol/sultona foi utilizado um balão de duas bocas de 100 ml, em sistema de refluxo com banho de óleo à 120° C. Adicionou-se 5g de 1-metil-imidazol e em seguida 15 ml de tolueno sob agitação durante 2 minutos. Em seguida, adicionou-se 8,29g de sultona solubilizada em 15 ml de tolueno. O sistema foi então submetido a atmosfera inerte com agitação durante 24h. Por fim, o sólido produzido foi retirado do balão, filtrado a vácuo, lavado com ciclohexano e seco em estufa à 120°C por 4h.

Para a produção dos nanocompósitos, utilizou-se o líquido iônico 1-metil-imidazol/sultona, solubilizado em água destilada, e a amostra de palygorskita na proporção 1:1 m/m em tubo de vidro. O sistema foi dispersado por Homoginizador Ultra Turrax a 10.000 r.p.m por 15 minutos e em seguida por sonificador com amplitude de 40% por 10 minutos. Posteriormente o sistema foi fechado e permaneceu sob agitação durante 24h. O mesmo procedimento foi realizado para modificação da palygorskita com o líquido iônico trifetilfosfina/sultona cedido pelo Laboratório de Polímeros - LADPOL/UFRJ.

Após o período de agitação, os nanocompósitos produzidos foram separados em centrífuga a 14.500 r.p.m. por 15 minutos e secos em estufa a 120° C por 24h. Em seguida foram encaminhados para caracterização por DRX e IV e análises de e DTA/TG.

Para os ensaios de adsorção utilizou-se 20 ml de solução 2.000 mg L⁻¹ de chumbo preparada a partir do sal nitrato de chumbo II com 0,5g de cada amostra em tubo falcon. Os ensaios foram realizados em mesa agitadora orbital durante 2h e os sobrenadantes foram separados e submetidos a análise de absorção atômica para quantificação do íon Pb²⁺.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raio X, mostrados na Figura 1, evidenciam que os compósitos de palygorskita modificadas com líquido 1-metil-imidazol/sultona (PAL/ZIM) e trifetilfosfina/sultona (PAL/ZTF) são majoritariamente compostas por palygorskita, quartzo, caulinita e esmectita. Além disso, observa-se que não houve deslocamento dos picos, indicando que não ocorreu modificação na estrutura cristalina do argilomineral com a modificação.

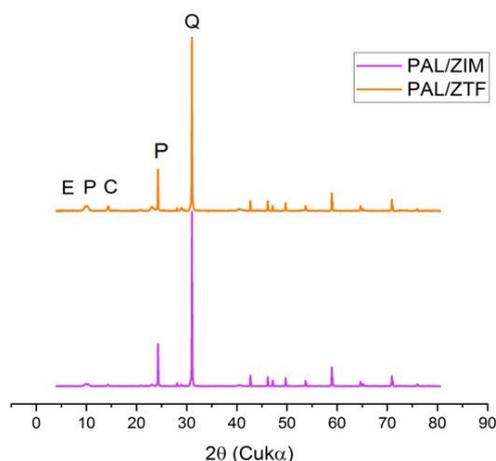


Figura 1: Difratogramas de raios X dos compósitos PAL/ZIM e PAL/ZTF.

Nos espectros de infravermelho da amostra pura, figura 2, identificam-se as bandas características de palygorskita como as presentes em 3.542 e 3.620 cm^{-1} referentes a vibração de estiramento de grupamentos OH relacionados a hidroxila das moléculas de água na superfície do argilomineral. Além destas, observam-se picos relacionados aos grupamentos OH da caulinita em 3.696 cm^{-1} e bandas características do quartzo em 792 e 778 cm^{-1} .

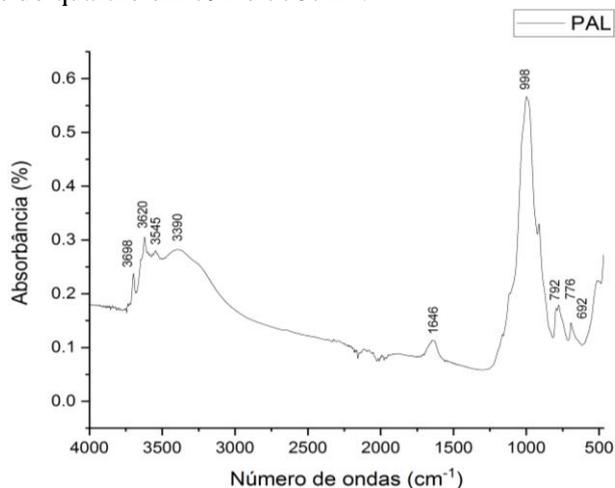


Figura 2: Espectro no infravermelho das amostras PAL

Nos espectros dos nanocompósitos (Figura 3) observa-se a incorporação dos líquidos iônicos na estrutura da palygorskita mediante a manutenção dos picos da amostra pura e o aparecimento de bandas das estruturas dos líquidos iônicos. Na amostra PAL/ZTF observam-se bandas na região de 1.670 cm^{-1} referente ao estiramento do grupamento P=C=C e de 1.600-1.438 cm^{-1} de estiramento do anel aromático (WU et al., 2017).

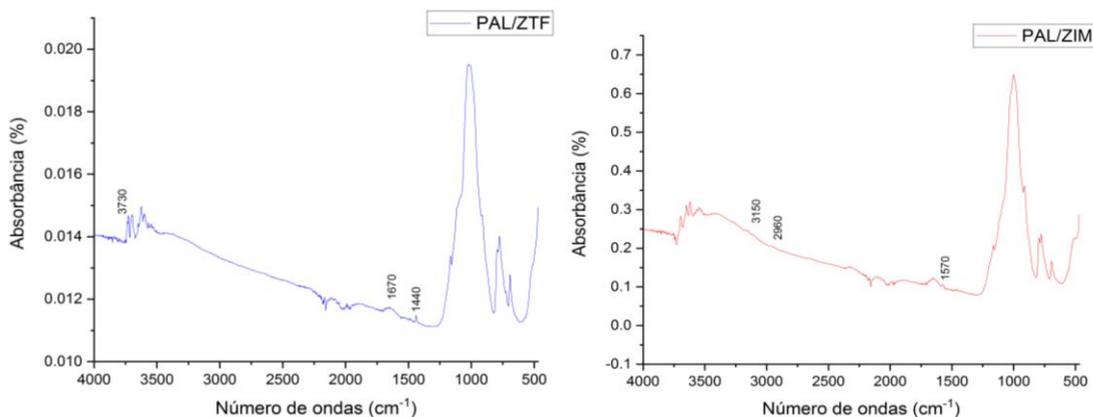


Figura 3: Espectros no infravermelho das amostras PAL/ZIM e PAL/ZTF

Na amostra PAL/ZIM identificam-se as bandas de estiramento das ligações C-H no anel do imidazol em 3150 e 1170 cm^{-1} (sobrepota), a relacionada ao estiramento da ligação C=N no anel do imidazol em 1570 cm^{-1} e a de estiramento assimétrico da ligação C-H no substituinte -CH₃ do anel em 2960 cm^{-1} (YANG, 2015).

Ao comparar PAL, PAL/ZIM e PAL/ZTF, Figura 4, observa-se uma maior perda mássica dos compósitos na mesma faixa de variação das curvas termogravimétricas, indicando uma menor estabilidade térmica de ambos em relação a amostra pura. Comparando-se as derivadas das curvas dos compósitos, percebe-se que PAL/ZTF apresenta maior estabilidade térmica devido ao deslocamento da curva à maiores temperaturas. Essa característica é ocasionada pela maior estabilidade térmica das espécies de fósforo.

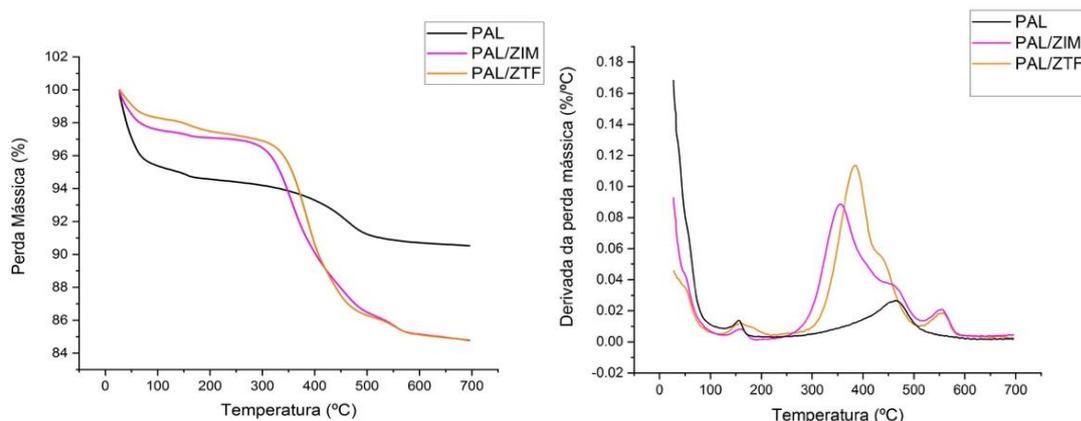


Figura 4: Curvas TG e DTG das amostras PAL, PAL/ZIM e PAL/ZTF.

Além disso, o grau de incorporação dos líquidos iônicos foi calculado (Figura 5), indicando incorporação de 8,28% para o ZIM e 8,64% para o ZTF.

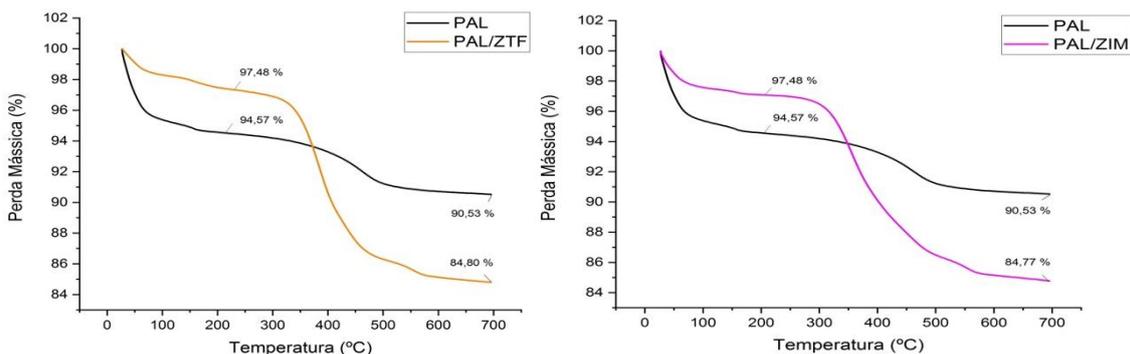


Figura 5: Curvas TG das amostras comparadas PAL e PAL/ZIM, e PAL e PAL/ZTF evidenciando a perda de massa para cálculo da porcentagem de incorporação dos líquidos iônicos.

Os resultados dos ensaios de adsorção preliminares, presentes da Tabela 1, indicaram que as modificações com ambos os líquidos iônicos aumentaram a capacidade adsorptiva da palygorskita. No entanto, observou-se que PAL/ZIM foi mais eficiente na adsorção do íon Pb^{2+} quando comparado à PAL/ZTF. Possivelmente, isso ocorreu em decorrência do impedimento estérico do cátion trifenilfosfina do líquido iônico ZTF.

Tabela 1: Resultados do primeiro ensaio de adsorção de Pb^{2+} .

Amostra	Remoção de Pb^{2+} (%)
PAL	21,39
PAL/ZTF	17,92
PAL/ZIM	35,16

5. CONCLUSÕES

Os resultados da difratometria de raios X indicaram que as amostras PAL, PAL/ZIM e PAL/ZTF são constituídas, essencialmente, por palygorskita, quartzo, caulinita e esmectita. Observou-se também a manutenção da estrutura cristalina da palygorskita após a modificação.

Os espectros de infravermelho da amostra PAL demonstraram as bandas características da palygorskita, caulinita e quartzo. Já os espectros das amostras PAL/ZIM e PAL/ZTF observa-se o aparecimento das bandas características de ambos os líquidos iônicos constatando a incorporação dos líquidos iônicos à PAL.

A análise termogravimétrica demonstrou um deslocamento das curvas das amostras PAL/ZIM e PAL/ZTF o que indica uma maior estabilidade térmica para os nanocompósitos. Além disso o resultado da análise evidenciou a incorporação dos líquidos iônicos na amostra PAL.

Os ensaios de adsorção preliminares indicaram uma melhora da capacidade adsorptiva para as amostras modificadas PAL/ZIM e PAL/ZTF. Entretanto, a amostra PAL/ZIM apresentou a melhor capacidade de adsorção.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura laboratorial, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, aos técnicos e aos meus orientadores Luiz Carlos Bertolino e Rayssa de Paula Paz Furlanetto pelo acompanhamento e pela oportunidade de participar deste projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DEDZO, G. K., & DETELLIER, C. **Clay Minerals-Ionic Liquids, Nanoarchitectures, and Applications**. *Advanced Functional Materials*, v. 28, p.27, 2017.

GUERRA D.L., AIROLDI C., LEMOS V.P. VIANA R.R. **Desempenho de argila montmorilonita modificada no processo de adsorção de mercúrio e estudos de termodinâmica**, *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 11, Fac. 1, pp.20-23, Amsterdam, Holanda, 2008.

ROGERS, R.; SEDDON, K. **Ionic liquids – Solvents of the future?** *Science*, v. 302, p. 792- 793, 2003.

YANG, BO. **Synthesis and characterization of bronsted acidic ionic liquids**. AASRI – International Conference on Industrial Eletronics and Applications. 2015.

WU, S., TENG, C., CAI, S., JIANG, B., WANG, Y., MENG, H., TAO, H. **Triphenylphosphine-based functional porous polymer as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂**. *Nanoscale Research Letters*, v. 12, 2017.