

Utilização de “Beads” de Líquidos Iônicos para remoção de metais em águas

Use of Ionic Liquids Beads to remove metals in water

RESUMO

Mariana Moschen Thomazzoni
marianathomazzoni@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Tania Maria Cassol
tcassolqil@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

A pesquisa no campo de Líquidos Iônicos vem se destacando cada vez mais em todos os campos de pesquisa. Este estudo teve como objetivo utilizar a metodologia presente na literatura para realizar a síntese do material de partida, derivado do cátion Imidazólio com Bromoetanol e, posteriormente realizar a síntese do Líquido Iônico, reagindo em sistema de refluxo o material de partida com Butanosultona. A cristalização do material de partida ocorreu ainda na etapa de agitação no refluxo e, a síntese do Líquido Iônico ocorreu conforme descrito na literatura resultando num líquido viscoso, com coloração amarelada. Contudo, a purificação e recristalização do material de partida estão sendo testados para obter um melhor rendimento.

PALAVRAS-CHAVE: Líquidos Iônicos. Beads. Metais. Água. Complexação.

ABSTRACT

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



Research in the field of Ionic Liquids has been increasingly prominent in all fields of research, this study has the objective use the methodology present in the literature to make synthesis of the Starting Material, derived from the Imidazolium cation with Bromoethanol and, after that to effect the synthesis of the Ionic Liquid, reacting in a reflux system the Starting Material with Butanosultone. The crystallization of the Starting Material also occurred in the stirring stage at reflux, and the synthesis of the Ionic Liquid occurred as described in the literature resulting in a viscous liquid, with yellowish color. However, the purification and recrystallization of the Starting Material are being tested to obtain a better yield.

KEYWORDS: Ionic Liquids. Beads. Metals. Water. Complexation.



INTRODUÇÃO

A água é a substância mais importante para toda e qualquer sobrevivência no planeta Terra. Hoje o seu cuidado passou de importante para vital, para que haja garantia da sobrevivência das gerações futuras. Sabendo que a água é um recurso valiosíssimo para a humanidade, é fato que os corpos hídricos de onde se retira a água de consumo precisam ser preservados para que haja sempre disponível este bem renovável (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2019; NUNES, 2012).

Cerca de 70 % da superfície da Terra é composta de água, porém do total, 97,4 % desse volume se encontra em mares e oceanos, ou seja, imprópria para o consumo humano, por se tratar de água salina ou salobra e, apenas 2,6 % desse volume corresponde a água doce encontrada em rios, lagos, represas e aquíferos (superficial ou subterrâneo). Atualmente cerca de 1/5 do que é coletado para utilização realmente tem como destino o consumo humano, o restante desta água coletada resume-se a esgoto doméstico e efluente industrial (BAIRD, 2011).

Água quimicamente pura, ou seja, constituída exclusivamente de hidrogênio e oxigênio, não existe na natureza, pois a água é um ótimo solvente e, nunca é encontrada em estado de absoluta pureza. Isso explica como a água natural contém, substâncias minerais que são características dos terrenos por onde ela circula. Temperatura e pressão elevadas aumentam o seu poder dissolvente, sendo o motivo do porquê as águas termais possuem alto teor de minerais. Apesar disso, quando se fala em água de consumo se fala em água pura, mas sabe-se que é de fundamental importância que a água para fins potáveis tenha minerais e gases dissolvidos, sendo que os sais minerais mantêm o equilíbrio eletrolítico no corpo humano, além do mais, a água sem gases e minerais dissolvidos se torna insípida (INSTITUTO DE ÁGUAS DO PARANÁ, 2018).

Porém existe um limite para toda e qualquer substância dissolvida na água para que ela seja considerada própria para o consumo ou potável. De acordo com o Ministério da Saúde, Portaria 2.914 de 12 de dezembro de 2011, as principais impurezas que são consideradas para o consumo da água são:

- Microrganismos (algas, protozoários, fungos, bactérias inócuas ou patogênicas, vermes, larvas e etc.);
- Resíduos industriais e domésticos (areia e argila);
- Minerais (sais de cálcio, magnésio, sódio, potássio, ferro, manganês) e;
- Gases (oxigênio, dióxido de carbono, gás sulfídrico, nitrogênio e metano).

Além dos minerais citados acima, os metais como o Ferro (Fe) e o Manganês (Mn), são encontrados de forma abundante na natureza e podem causar problemas se a quantidade dos mesmos exceder o limite estabelecido pelo padrão de potabilidade vigente no Brasil (teor máximo para o Fe é 0,3 mg.L-1 e, para o Mn é 0,10 mg.L-1), tornando assim a água imprópria para o consumo humano e industrial (CONAMA, 2005; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011).

Normalmente as águas superficiais não possuem altas concentrações de Ferro e Manganês, por possuírem alta concentração de oxigênio, fazendo com que estes elementos se oxidem, sedimentando-se, porém, em águas subterrâneas, apesar de estarem mais protegidas podemos encontrar altos teores desses dois metais.

Através dos processos de oxidações esses metais mudam de cor indo até o vermelho amarronzado para o Ferro e preto para o Manganês causando, quando em altas concentrações, manchas vermelhas, marrons ou negras em roupas, pias,

vasos sanitários e em locais que tenham contato direto, sendo não só um problema estético, mas também de saúde, econômicos (ANDRE et al, 2005).

Detergentes dificilmente conseguem remover as manchas deixadas pelos minerais e os depósitos de Ferro e Manganês se acumulam em dutos, tanques de pressão, aquecedores de água e equipamentos de amaciamento de água. Esses depósitos restringem o fluxo de água e reduzem a pressão. É necessária mais energia para bombear água através de tubos entupidos e para aquecer a água, se as barras de aquecimento estiverem revestidas com depósitos minerais. Isso aumenta os custos de energia e água (CHATURVEDI, 2012; YUCE, 2013).

No estado do Paraná o abastecimento de águas é fornecido pela SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná, que juntamente com o Instituto de Águas do Paraná catalogaram mais de 1000 pontos de águas subterrâneas. Esse estudo demonstra que a maior parte do território paranaense tem nesse tipo de manancial a melhor forma de equacionar o problema de abastecimento (BAIRD, 2011). Encontra-se em boa parte do estado do Paraná o aquífero mais conhecido da América do Sul, o Aquífero Guarani, entre outros.

Embora o crescente avanço tecnológico tenha contribuído para facilitar o tratamento das águas, ainda existem certos materiais que são de difícil remoção, uma vez que não podem ser biodegradados e que podem causar bioacumulação na natureza, como Ferro e Manganês, por exemplo (GIRARD, 2013).

Estes compostos, quando em contato com o meio ambiente, causam, bioacumulação na natureza, que por conseguinte, acabam por afetar o ser humano, direta ou indiretamente. Quando se trata de saúde, esses minerais em baixas concentrações não causam problemas, mas em níveis elevados de teor de Ferro, pode se ter problemas no fígado, rins ou mesmo câncer (CHATURVEDI, 2012; YUCE, 2013). Visto isso, uma forma de remoção desses materiais é via adsorção, que por si já apresenta considerável eficiência, ainda mais se aliados a outros compostos, como os Líquidos Iônicos – LI's (RAMOS, 2018).

Líquidos Iônicos (LI's), também conhecidos como sais fundidos, são constituídos de sais derivados de cátions tetra-alquil amônio ou fosfônio ou, mais frequentemente, de cátions hétero-aromáticos, associados a ânions facilmente substituídos por metátese por outros ânions como por exemplo: BF_4 , PF_6 , CF_3SO_3 , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, CF_3CO_2 . Os LI's possuem propriedades físico-químicas bem variadas devido a facilidade de variação do ânion e cátion, podendo eles serem modelados para tarefas específicas e, uma característica importante dos LI's é a complexação com metais (RAMOS, 2015; RAMOS, 2018).

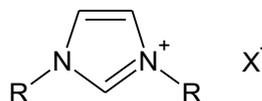
Os Líquidos Iônicos também são fruto das extensas pesquisas desencadeadas ainda no século XX. Estes compostos são sais orgânicos com baixo ponto de fusão e possuem alta capacidade de ligação, visto que possuem uma carga iônica disponível para troca direta com outras moléculas. Por serem de cadeia extremamente maleável e possuir baixa pressão de vapor, os LI's comportam-se como excelentes complexadores de metais, e apresentam-se como mais uma alternativa na remoção de metais da água (RAMOS, 2018).

MATERIAL E MÉTODOS

Síntese do material de partida. Com base na revisão bibliográfica e, partindo dos Líquidos Iônicos que possuem o cátion imidazólio, escolheu-se uma série de LI's funcionalizados desta classe, pois estes já foram estudados e

apresentam boa complexação com metais. A Figura 1 exemplifica o cátion imidazólio de partida da síntese.

Figura 1 – Cátion imidazólio simplificado



Fonte: Autoria própria via ChemDraw (2020).

Onde:

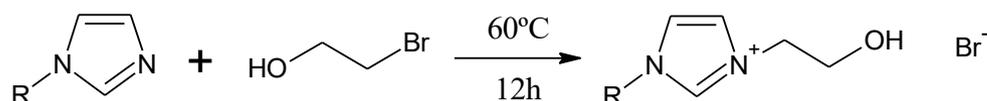
R – alquilas ou arilas e;

X – BF_4^- , PF_6^- , $(CF_3SO_2)_2N^-$, $CF_3SO_3^-$.

Todas as manipulações foram efetuadas empregando técnicas clássicas de laboratório, os solventes utilizados nas sínteses dos LI's foram de qualidade P.A.. Os LI's foram sintetizados conforme metodologias conhecidas e descritas na literatura, com adaptações quando necessárias para o nosso caso.

Num balão de fundo redondo colocou-se 50 mmols de Metilimidazol (4,10g) e 50 mmols de 2-Bromoetanol (3,7 mL), em um sistema de refluxo, em banho de vaselina por 24 h, após este tempo, o material de partida já havia cristalizado, sem a necessidade de realizar a purificação com solvente, obteve-se então o Brometo de 2-(1-metilimidazol-1-il)-1-etanol. Sendo utilizado desta mesma forma diretamente para a síntese do Líquido Iônico, a reação se processou conforme descrito pela Figura 2 a seguir.

Figura 2 – Síntese do Brometo de 2-(1-metilimidazol-1-il)-1-etanol



Fonte: Autoria própria via ChemDraw (2020).

Purificação do material de partida. Em sequência, seguiu-se para a purificação do MP, no mesmo balão de fundo redondo onde se sintetizou o MP, foi adicionado 30 mL de Acetonitrila, aqueceu-se em manta térmica entre 60 e 70 °C, até completa dissolução.

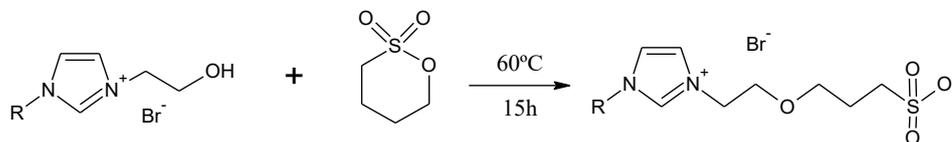
Em seguida passou-se à retirada de impurezas por filtração à vácuo. Após o resfriamento, ocorreu a cristalização do MP. Por fim, os cristais foram acondicionados em estufa, para completa remoção do solvente, à uma temperatura de aproximadamente 30 °C. Com o MP cristalizado e purificado, seguiu-se para a síntese dos Líquidos Iônicos bases deste estudo.

Síntese do Líquido Iônico. Esta etapa compreendeu a reação do material de partida com Butanosulfona, conforme descrito na Figura 3. Colocou-se 10 mmols do MP, 10 mmols de Butanosulfona e 5 mL de Acetonitrila (quando necessário) num balão de fundo redondo, acoplado a um sistema de refluxo, com agitação magnética e banho de óleo, à 60° C por 15 horas.

Após a síntese, obteve-se o Brometo de 1-(4-etóxi-1-butanossulfonato)-3-metilimidazol, foi feita a purificação do Líquido Iônico, lavando-o com Acetato de

Etila, por três vezes e, posteriormente, o residual de solvente foi removido no rotaevaporador, o qual a amostra foi submetida à aquecimento e pressão negativa.

Figura 3 – Síntese do Brometo de 1-(4-etóxi-1-butanossulfonato)-3-metilimidazol



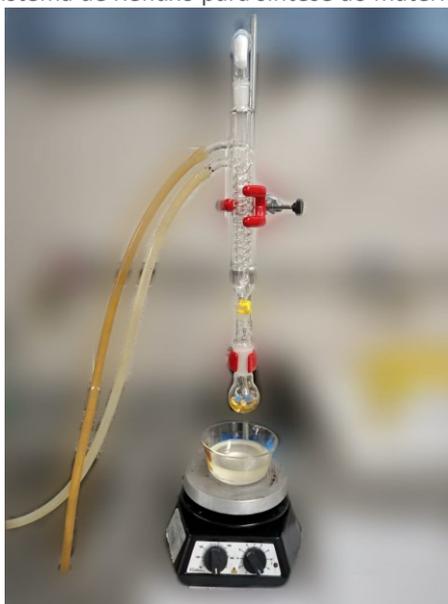
Fonte: Autoria própria via ChemDraw (2020).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Previamente, o projeto já possuía uma pequena quantidade de material de partida sintetizado e armazenado, o qual foi submetido à purificação, adicionando Acetonitrila, levando à aquecimento em manta térmica à 60 °C e posteriormente levando ao rotaevaporador para fazer a retirada do excesso de solvente, porém, mesmo após três tentativas de purificação não houve a recristalização do MP, que foi então, descartado. A técnica para a purificação do material de partida está sendo estudada para ser readequada ao caso em que o MP possui certo tempo desde sintetizado, considerando que o material ficou armazenado até o momento em que é utilizado.

Síntese do material de partida. A Figura 4 traz o esquema do sistema de refluxo utilizado para a síntese (tanto na síntese do material de partida quanto do Líquido Iônico utilizou-se do mesmo esquema de refluxo) e na Figura 5, o MP cristalizado, imediatamente após a sua retirada do sistema.

Figura 4 – Sistema de Refluxo para síntese do material de partida.



Fonte: Autoria Própria (2020).

Na Figura 5 têm-se a cristalização do MP, esta síntese obteve 90% de rendimento, derivado da reação descrita na metodologia e ao lado pode-se observar com mais detalhes a estrutura cristalina.

Figura 5 – Material de partida cristalizado e visão interna do balão de fundo redondo



Fonte: Autoria Própria (2020).

Síntese do Líquido Iônico. Para realizar a síntese do Líquido Iônico foi necessário romper os cristais do Material de Partida cristalizado, para isso, utilizou-se uma espátula para quebrar o cristal original em pedaços menores. Após isso, realizou-se a síntese do Líquido Iônico. O esquema do refluxo utilizado para a síntese do LI é o mesmo contido na Figura 4 acima. Após o tempo de espera, o LI foi levado ao rotaevaporador à 65°C por cerca de 30 minutos, para a retirada do excesso de solvente. A Figura 6 mostra o Líquido Iônico imediatamente após a retirada do rotaevaporador.

Figura 6 – Líquido Iônico sintetizado do material de partida com 2-Butanosultona.



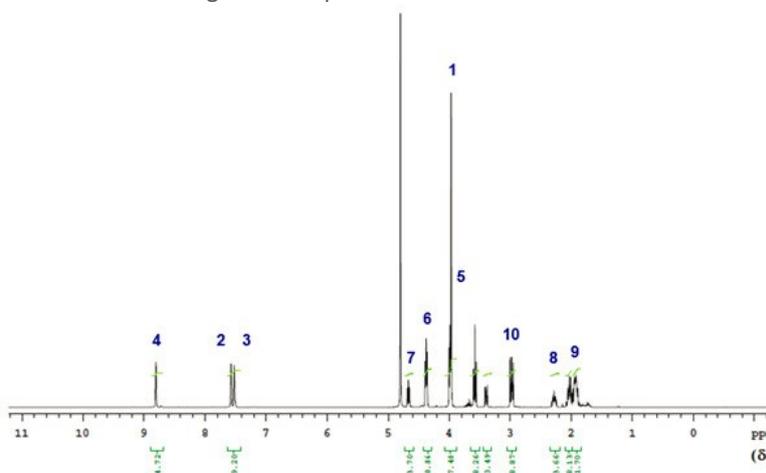
Fonte: Autoria Própria (2020).

Após a evaporação dos solventes, o material foi lavado com 15 mL acetato de etila por três vezes para eliminar algum material de partida que não reagiu.

Novamente os solventes residuais foram eliminados pelo rotaevaporador. O resultado apresentou um Líquido Iônico viscoso, com coloração amarelodourada sem apresentar turbidez, como pode ser observado na Figura 6 acima, apresentando um rendimento de 80%. O Líquido Iônico funcionalizado foi selado com filme de parafina e armazenado ao abrigo da luz para posterior uso na síntese dos Beads e estudos da remoção de metais em água.

O produto da síntese foi submetido à análise com o espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN-¹H) Agilent 300 MHz VNMRS 300, em água deuterada (D₂O) à 27° C no Departamento de Química Fundamental – UFPE, em Recife, para que houvesse a confirmação da complexação. Os deslocamentos químicos observados na Figura 7 corroboram com o resultado visual obtido.

Figura 7 – Espectro de RMN-¹H



Fonte: Departamento de Química Fundamental – UFPE, 2019.

Pode-se observar a partir do espectro de RMN-¹H em D₂O obtido na Figura 7 acima, os deslocamentos químicos de 3,96 e 8,8 ppm, que são referentes aos hidrogênios H(C1) e H(C4). Os sinais dos hidrogênios H(C2) e H(C3) aparecem com deslocamento um pouco menor, sob a influência de apenas um átomo de nitrogênio, com deslocamentos de 7,57 e 7,52 ppm, respectivamente. Os hidrogênios mais próximos do oxigênio referente ao grupo funcional éter, H(C6) e H(C7), aparecem como deslocamentos de 4,68 e 4,40 ppm, respectivamente (RAMOS, 2018).

CONCLUSÃO

A classe de Líquidos Iônico derivados do cátion Imidazol reagido com 2-Butanosultona, pôde ser sintetizado sem demais dificuldades, respeitando o tempo de espera e mantendo a temperatura das sínteses sob controle durante todo o tempo da reação. A viscosidade e a coloração apresentadas foram dentro do esperado, de acordo com os reagentes utilizados. Obteve-se 90% de rendimento na síntese de Metilimidazol + 2-Bromoetanol obtendo-se o produto Brometo de 2-(1-metilimidazol-1-il)-1-etanol e cerca 80% de rendimento do Líquido Iônico Brometo de 1-(4-etóxi-1-butanossulfonato)-3-metilimidazol funcionalizado na síntese de MP + 2-Butanosultona.

A etapa seguinte da pesquisa irá compreender a síntese do Líquido Iônico em volumes maiores e a partir de então realizar a produção dos *Beads*, ou seja, encapsular o Líquido Iônico em matriz de Alginato de Sódio e posteriormente ensaios para a absorção de metais estão dentro das perspectivas futuras.

REFERÊNCIAS

ANDRE, L.; FRANCESCHI, M.; POUCHAN, P.; ATTEIA, O. Using geochemical data and modeling to enhance the understanding groundwater flow in a regional deep aquifer, Aquitaine Basin. *Journal Hydrology*, v. 305, pp. 40–62, 2005.

BAIRD, C.; CANN, M. *Química Ambiental*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

CHATURVEDI, S.; DAVE, P. N. Removal of iron for safe drinking water. *Desalination*, v. 303, pp.1-11. 2012.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 357, 17 de março de 2005. Estabelece normas e padrões para qualidade das águas, lançamentos de efluentes nos corpos receptores e dá outras providências.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National Primary Drinking Water Regulations. v. 1, n. 05/2009, p. 7, 2009.

GIRARD, J. E. *Princípios de Química Ambiental*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ. Disponível em <<http://www.aguasparana.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=50>>, acesso em 18/02/2018.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (MS). Portaria nº 2.914, 12 de dezembro de 2011). Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade

NUNES, J. A. *Tratamento Físico-Químico de águas residuárias industriais*. 6. ed. Aracaju: Gráfica Editora J. Andrade, 2012.

RAMOS, T. J. DE S. *Líquidos Iônicos Carboxilatos: Síntese, Caracterização e Sinergismo com Íons Lantanídeos*. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2018.

RAMOS et al. Thermoreversible luminescent ionogels with White light emission: an experimental and theoretical approach, *Journal of Materials Chemistry C*, v. 3, p. 10934—10942, 2015.

YUCE, G.; ALPTEKIN, C. In situ and laboratory treatment tests for lowering of excess manganese and iron in drinking water sourced from river-groundwater interaction. *Environmental Earth Sciences*, p.1, 2013