

A INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE IONOTÉRMICA NAS PROPRIEDADES DO MAPO-5 PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

A. A. Santos¹; W. S. Cruz¹; L. A. M. Ruotolo²; R. Fernández-Felisbino¹

1- Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas – Universidade Federal de São Paulo.
Rua Prof. Artur Riedel, 275 - Jd. Eldorado - CEP 09972-270 - Diadema – SP
Telefone: (11) 3319 3545 – Email: fernandez.romilda@unifesp.br
2- Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos.
Rodovia Washington Luís, km 235 - SP-310. CEP 13565-905. São Carlos - SP
Telefone: (16) 3351-8772 – Email: pluis@ufscar.br

RESUMO: Neste trabalho foi utilizado um novo método desenvolvido para síntese de aluminofosfatos, que é o método ionotérmico. Neste caso, são utilizados compostos ambientalmente compatíveis, os líquidos iônicos, como solvente e/ou direcionador de estrutura. Por se tratar de uma síntese inédita, utilizou-se um planejamento estatístico de experimentos, adotando a estratégia de delineamento de composto central $2^{k-1}+3$ PC, para verificar a influência dos parâmetros de síntese, tais como o teor de magnésio, a quantidade do líquido iônico, a temperatura e o tempo de cristalização nas propriedades de troca iônica aplicando aluminofosfatos. As amostras foram caracterizadas com técnicas como Difração de raios-X e Termogravimetria com o fim de verificar suas propriedades estruturais. Os resultados de troca iônica mostraram que altos teores de magnésio e alta quantidade de líquido iônico propiciam a formação de sólidos com maiores capacidades de troca com Cu^{2+} .

PALAVRAS – CHAVE: síntese ionotérmica, planejamento estatístico, troca iônica; aluminofosfato; cobre.

ABSTRACT: This work addresses the ionothermal synthesis of aluminophosphates with magnesium incorporation in order to generate ion exchange sites. A central composite design ($2^{k-1}+3$ PC) was used to systematically study the effects of some synthesis parameters on types of aluminophosphates and their ion exchange capacity. The Mg incorporation was confirmed by thermogravimetric analysis and ion exchange experiments. The statistical analysis showed that high Mg content of samples show higher exchange capacity.

KEYWORDS: ionothermal synthesis, factorial design; ion exchange; aluminophosphate; copper.

1. INTRODUÇÃO

O lançamento de efluentes oriundos de processos industriais nos corpos d'água é uma prática preocupante, pois pode resultar em fortes impactos ao meio ambiente. Com o constante crescimento de unidades industriais torna-se necessário o desenvolvimento e o emprego de tecnologias e materiais que eliminem ou minimizem os efeitos negativos causados por contaminantes como os metais pesados (Ribeiro, 2010).

A remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais pode ser feita por meio de diversos processos. As resinas troca-iônica são muito usadas nas indústrias para a remoção de íons em água potável ou em águas de caldeira e na purificação de substâncias orgânicas e inorgânicas. Entretanto, a utilização desse material no tratamento de efluentes contendo metais pesados é economicamente inviável. Desse modo, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se empregar trocadores iônicos naturais, como por exemplo, aluminossilicatos, os quais apresentam baixo custo e alta disponibilidade (Pergher, 2005).

As vantagens do uso de aluminofosfatos para a remoção de metais pesados seriam o baixo custo, há relatos na literatura que o MAPO pode ser sintetizado utilizando fontes de baixo custo como são as misturas eutéicas, cloreto de colina e uréia (Carvalho, 2013) e líquidos iônicos (Wang *et al.*, 2012).

A incorporação de metais na rede do aluminofosfato via substituição isomórfica gera cargas que lhe conferem a capacidade de troca iônica, gerando assim uma nova família de aluminofosfatos denominada pelo acrônimo MAPO (Fernandez *et al.*, 2002; Rios *et al.*, 2002). A incorporação do magnésio na rede da estrutura AFI deu origem ao MAPO-5, que tem grande interesse comercial por apresentar poros grandes e ter sítios de troca iônica, gerados pela carga proveniente dos átomos de magnésio na rede (Akolekar & Ryoo, 1996).

O MAPO-5 é um aluminofosfato constituído por microporos com anéis de 12 membros, diâmetro de poros em torno de 0,73 nm e com um sistema de canais monodimensional, como mostra o esquema da Figura 1 (Akolekar & Ryoo, 1996).

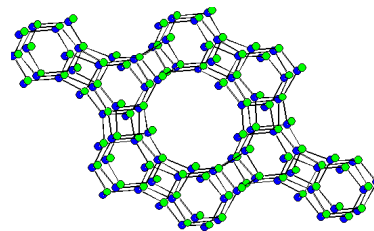


Figura 1. Esquema da estrutura AFI.

O método de síntese ionotérmica, utilizada a partir de 2004, consiste em utilizar os líquidos iônicos (LI), como solventes e/ou direcionadores, ao invés da água e dos cátions de amônio. Os líquidos iônicos são solventes que têm chamado a atenção de pesquisadores de diversas áreas devido às suas características peculiares e sua ampla possibilidade de aplicação (Cooper *et al.*, 2004). O planejamento estatístico de experimentos é uma ferramenta que permite aprimorar a metodologia e otimizar as condições sínteses, e principalmente reduzir o número de experimentos ou repetições, isto é, permite uma sensível diminuição do trabalho, do tempo e do custo final desses processos (Carvalho *et al.*, 2013).

O objetivo deste trabalho foi verificar a influência dos parâmetros de síntese como o teor de magnésio, quantidade de líquido iônico, temperatura e tempo de cristalização na obtenção da estrutura AFI e na sua capacidade de troca iônica na remoção do cobre de efluentes líquidos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

As sínteses do MAPO-5 foram realizadas seguindo o procedimento padrão via método ionotérmico (Wang *et al.*, 2006). Os reagentes utilizados foram isopropóxido de alumínio (Aldrich), como fonte de Al, o ácido fosfórico 85% (Mallinckrodt), como fonte de P, a n-dipropilamina n-DPA (Riedel- de Haen) como direcionador e o acetato de magnésio tetra hidratado (Sigma-Aldrich) como fonte de Mg. As amostras sintetizadas foram calcinadas a 550°C durante 4h para a retirada do composto orgânico. Após essa etapa os sólidos foram colocados na sua forma sódica através de um processo de troca consecutiva com uma solução de NH_4Cl (1,0 mol L^{-1}).

2.2 Métodos

As sínteses do MAPO-5 foram realizadas aplicando um planejamento estatístico cujos níveis máximos (+1), mínimos (-1) e pontos centrais (0)

são apresentados na Tabela 1. A estratégia adotada foi o delineamento de composto central $2^{k-1}+3$ PC.

Tabela 1: Valores dos níveis assumidos pelas variáveis codificadas.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Teor de Mg (% Mg)	0	12,5	25,0
Líquido iônico (mols IL)	15	25,0	35,0
Temperatura (T, °C)	190	235	280
Tempo (t, h)	0,5	1,0	1,5

Os difratogramas dos sólidos foram obtidos em um difratômetro de raios-X Rigaku, modelo Miniflex sob as seguintes condições: faixa 2θ de 3 a 40° , $2^\circ/\text{min.}$, 40 kV, 40 mA, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ com filtro de Ni. A difração de raios-X pelo método do pó foi utilizada para identificar as fases presentes e verificar o grau de cristalinidade dos materiais sintetizados. A cristalinidade relativa foi definida como a razão entre a área, dos picos característicos da estrutura AFI da amostra e a área dos picos característicos da amostra considerada padrão (equação 01).

$$\% \text{cristalinidade} = \frac{\text{área} - \text{picos(amostra)}}{\text{área} - \text{picos(amostra} - \text{padrão)}} * 100 \quad (01)$$

As cristalinidades relativas das estruturas AFI e AEL obtidas (Y-AFI e Y-AEL respectivamente) foram definidas como sendo a razão entre a área, dos picos característicos da amostra considerada padrão (AFI ou AEL) e a soma das áreas dos picos característicos das estruturas AFI e AEL presentes na amostra obtida no determinado experimento, como mostra a equação 02.

$$Y = \frac{\text{Area}_{\text{padrão}}}{\text{Area}_{\text{AFI}} + \text{Area}_{\text{AEL}}} \quad (02)$$

As análises termogravimétricas foram realizadas na faixa de temperatura de 25 a 900°C , em um equipamento SDT Simultaneous DSC-TGA, utilizando aproximadamente 10 mg de amostra original, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e uma vazão de 100 mL min^{-1} de ar.

Os experimentos de capacidade de troca iônica foram realizados adicionando-se em um erlenmeyer aproximadamente 0,2g de aluminofosfato em solução contendo íons Cu^{+2} .

Em seguida a solução era deixada sob agitação em um shaker TECNAL TE-420 durante 72 h. Após esse tempo, a fase líquida era separada da fase sólida por filtração e era analisada a concentração de íons Cu^{+2} na fase líquida. A análise de concentração de íons Cu^{2+} foi feita utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo Spectra AA200. Obtida a concentração de íons cobre na fase líquida, efetuou-se o cálculo da concentração da fase sólida através de um balanço de massa. Considerando um sistema fechado e finito, a massa inicial é sempre equivalente à massa final, aplicando a equação 03:

$$m_i^S(t) + m_i^L(t) = m_{i0}^S(t) + m_{i0}^L(t) \quad (03)$$

Onde:

$m_i^S(t)$, massa do componente i presente na fase sólida no instante t;

$m_i^L(t)$, massa do componente i presente na fase líquida no instante t;

$m_{i0}^S(t)$, massa do componente i presente na fase sólida no instante inicial;

$m_{i0}^L(t)$, massa do componente i presente na fase líquida no instante inicial.

Sabendo ainda que, no instante inicial, não há componente i no sólido, a equação 03 pode ser representada pela equação 04:

$$m_i^S(t) = m_{i0}^L(t) - m_i^L(t) \quad (04)$$

Denominando-se a concentração mássica da fase sólida como sendo a concentração volumétrica da fase líquida, tem-se:

$$C_i(t) = \frac{m_i^L(t)}{V} \quad (05)$$

$$C_{i0} = \frac{m_{i0}^L}{V} \quad (06)$$

$$\Gamma_i(t) = \frac{m_i^S(t)}{m_s} \quad (07)$$

Onde:

$C_i(t)$, concentração do componente i na fase líquida no instante de tempo t ;

V , volume da fase líquida;

C_{i0} , concentração do componente i na fase líquida no instante inicial;

$\Gamma_i(t)$, concentração do componente i na fase sólida no instante de tempo t ;

m_s , massa de sólido.

Substituindo as equações 5, 6 e 7 na equação 4, tem-se:

$$\Gamma_i(t) = \left(\frac{V}{m_s} \right) (C_{i0} - C_i(t)) \quad (08)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta os difratogramas característicos das estruturas AFI (a) e AEL (b) das amostras consideradas padrões neste trabalho (onde os picos característicos das fases estão assinalados por *). Do ponto de vista cristalográfico, a formação destas duas estruturas se mostram coerentes, já que ambas as estruturas apresentam um sistema de canais mono dimensionais, a AFI com 12 átomos tetraédricos no anel e a AEL com anéis de 10 átomos tetraédricos.

A Tabela 2 mostra as cristalinidades relativas das estruturas formadas, calculadas a partir da equação 02, em função das variáveis estudadas. Verificou-se que os sólidos formados apresentam em geral a possibilidade da formação de duas estruturas, a desejada AFI e como impureza a estrutura AEL.

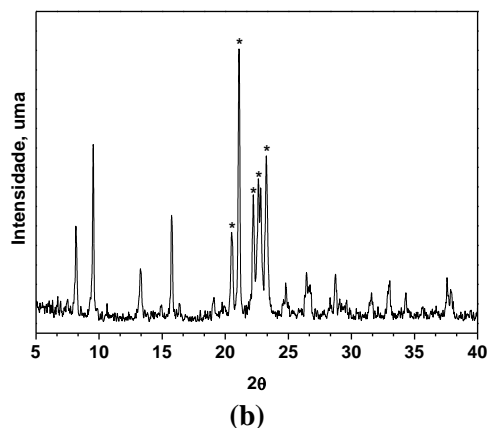
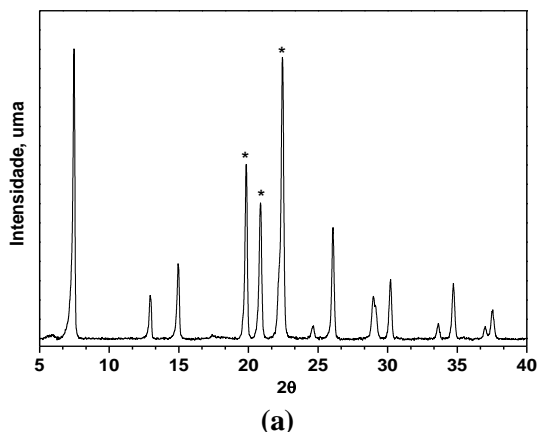


Figura 2. Difratogramas característicos das estruturas AFI (a) e AEL (b).

Tabela 2. Cristalinidades relativas das estruturas AFI e AEL em função dos parâmetros variados.

Exp.	T (°C)	t (h)	Mg (%)	LI (mol)	AFI	AEL
1	190	0,5	5,0	15	0,000	0,000
2	190	1,5	25	15	1,726	0,000
3	190	1,5	5,0	35	1,645	0,000
4	190	0,5	25	35	0,000	0,000
5	280	1,5	5,0	15	0,595	0,548
6	280	0,5	25	15	0,000	0,000
7	280	0,5	5,0	35	0,000	0,000
8	280	1,5	25	35	1,000	0,000
9	235	1,0	15	25	0,000	0,000
10	235	1,0	15	25	0,000	0,000
11	235	1,0	15	25	0,000	0,000

Observando os resultados da Tabela 2 constata-se que em tempos elevados de síntese predomina a formação da AFI. No entanto, as temperaturas maiores diminuem a tendência de formar o MAPO-5. Estes resultados indicam que nestas condições de síntese a estrutura AFI necessita de maiores de indução e que provavelmente o aumento na temperatura estaria contribuindo na desestabilização da rede da fase AFI. Os valores de Y-AFI maiores que 1,0 observados para as amostras dos experimentos 1 e 2 da Tabela 2, apresentam a formação de um sólido com picos característicos da estrutura AFI, porém com baixa cristalinidade.

Os resultados indicam que o tempo de cristalização apresenta uma forte influência sobre a estrutura formada. Estes fatos se mostram coerentes, já que a estrutura AEL apresenta uma densidade de rede (FD) de $19,2 \text{ T nm}^{-3}$ enquanto que a estrutura AFI tem uma FD igual a $17,3 \text{ T nm}^{-3}$, isto significa que a AEL apresenta uma rede energeticamente mais estável que a AFI (Baerlocher, *et al.* 2001).

A Figura 3 apresenta os resultados das análises termogravimétricas (TG) e suas respectivas derivadas (DTG) das amostras sintetizadas nos experimentos 2, 3, 5 e 8. A Figura 3 (a) representa a curva de TG e a Figura 3 (b) sua derivada, o DTG. As curvas de TG mostram que os sólidos obtidos apresentaram uma perda de massa total na faixa de 12,2 a 36,2%. As curvas de DTG mostram que todos os sólidos, com exceção da amostra sintetizada no experimento 3, apresentam perdas de massa em quatro faixas de temperaturas. As perdas de massas na faixa de 25 – 150°C são atribuídas às moléculas de água fisicamente adsorvidas. As perdas de massa observadas na faixa de 150 – 350°C são referentes à saída das moléculas do cátion orgânico fisicamente adsorvidas (Fernandez, *et al.* 2002). Por outro lado, as perdas de massa na faixa de 350 - 550°C seriam devidas à saída do cátion de compensação do magnésio incorporado à rede. As perdas de massa acima de 550°C seriam atribuídas à combustão do coque em atmosfera oxidante.

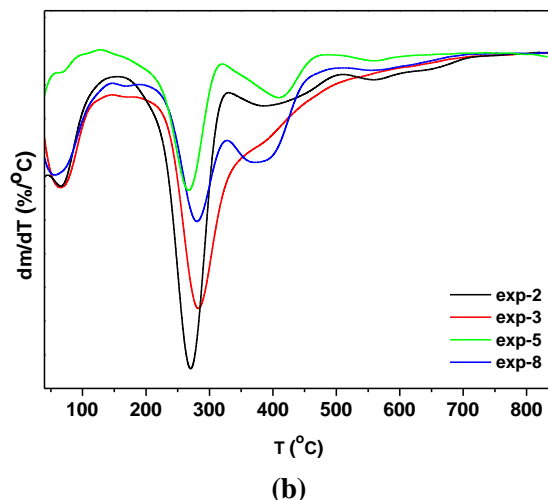
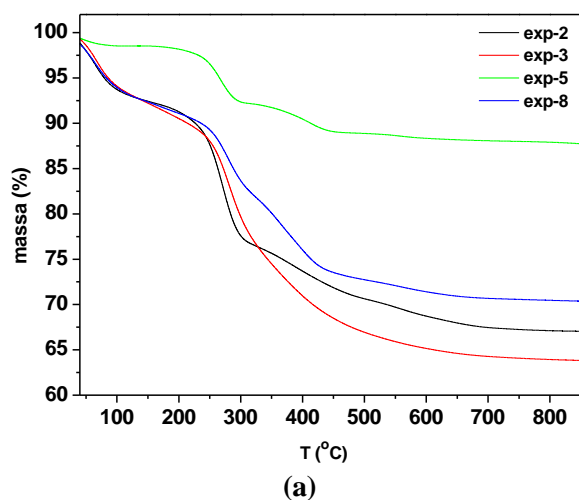


Figura 3. Curvas de TG (a) e DTG (b) das amostras.

As amostras apresentam perdas de massa na faixa de temperatura atribuídas às moléculas de água fisicamente adsorvidas em torno de no máximo 8,0%, com exceção do sólido sintetizado no experimento 5, que teve uma baixa perda de massa (~1,5%). Por outro lado, as amostras obtidas nos experimentos 2, 3 e 8 apresentaram perdas de massa em faixas de temperaturas de 350 - 550°C, mostrando assim a incorporação do magnésio na rede do aluminofosfato (Fernandez, *et al.* 2002). Os sólidos sintetizados com maior teor de magnésio, 25% Mg (exp-2 e exp-8), mostraram uma perda de massa em torno de 8,0% na faixa atribuída à saída do cátion orgânico que compensa a carga na rede, enquanto que a amostra sintetizada com 5% de Mg apresentou uma perda de massa em torno de 3,0%. Estes resultados sugerem que as misturas reacionais com maior teor de magnésio no gel estão gerando sólidos com maior quantidade de magnésio na rede.

Os resultados de troca iônica (Γ) em função das variáveis estudadas foram submetidos ao tratamento estatístico. Os resultados dessa análise são mostrados no diagrama de Pareto da Figura 4 e indicam que as variáveis como a quantidade de líquido Iônico e teor de magnésio como parâmetros com principais efeitos significativos, considerando um grau de significância de 90%.

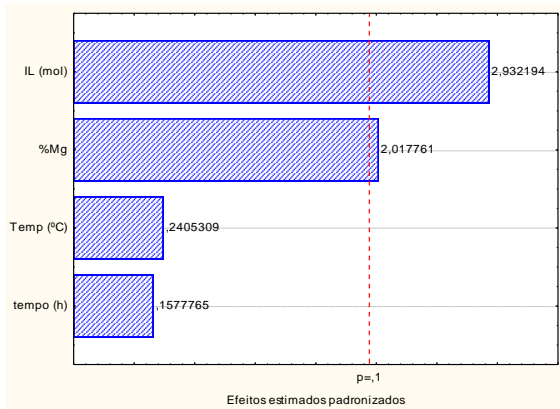


Figura 4. Diagrama de Pareto com efeitos das variáveis de síntese sobre Γ .

A análise dos dados observados em relação aos previstos pelo modelo ajustado pode ser visualizada na Figura 5, na qual foi possível inferir que os dados sofreram certo desvio, o que é refletido pelo baixo valor de R^2 . Entretanto, dada a natureza da dinâmica de sínteses dos aluminofosfatos e do número de variáveis empregadas no estudo, os desvios são aceitáveis para uma análise qualitativa. A análise dos resíduos em função dos valores previstos mostra que o modelo polinomial ajustado nesta etapa é adequado para representar estatisticamente os dados experimentais, já que não apresentaram uma tendência, ou seja, os valores estão aleatoriamente dispostos.

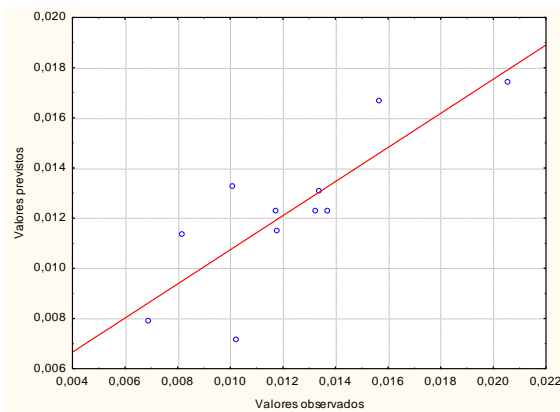
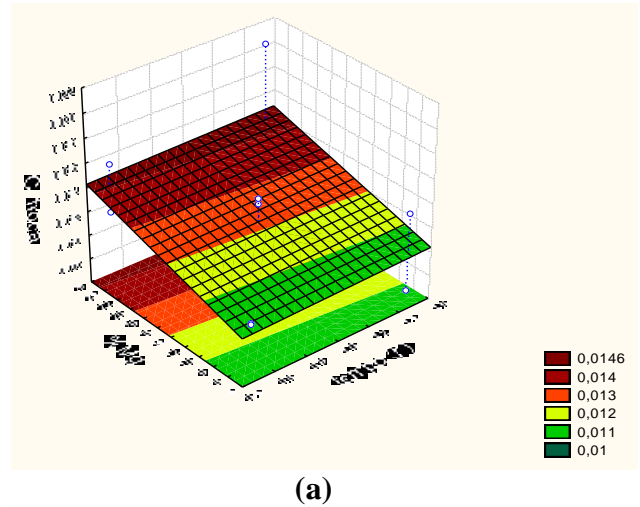
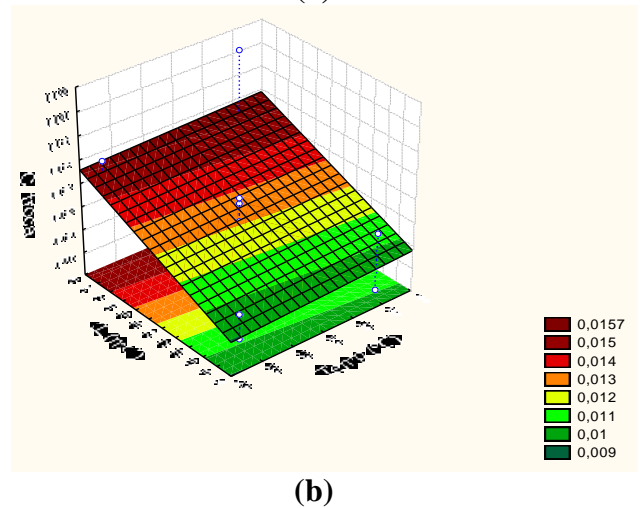


Figura 5. Valores Previstos em função dos valores observados.

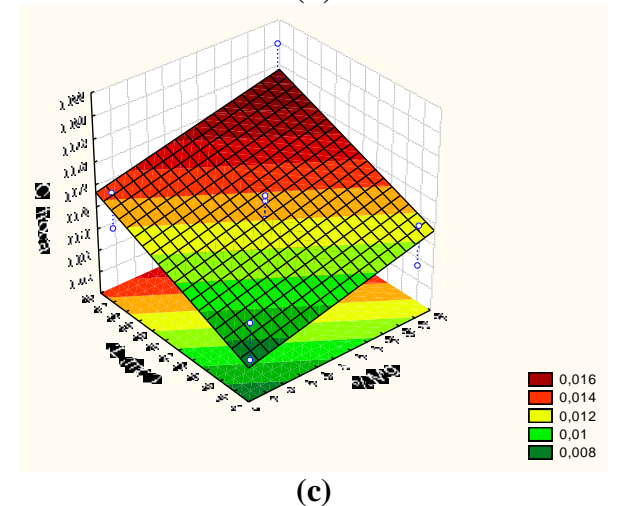
A Figura 6 (a), (b) e (c) mostra as superfícies de respostas para a capacidade de troca em função do tempo e da %Mg, quantidade do líquido iônico e da temperatura e da quantidade de líquido iônico e %Mg respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 6. Capacidade de troca em função (a) do tempo e do teor de Mg, (b) da quantidade de IL e da T e (c) da quantidade de IL e o teor de Mg.

Observando as superfícies de respostas da Figura 6 constata-se que a variação dos parâmetros não modifica a morfologia das superfícies de

respostas. Verifica-se que, como esperado, o aumento da %Mg causa um aumento na capacidade de troca uma vez que uma quantidade maior de Mg estaria sendo incorporada à rede, criando então mais sítios ativos para a troca. De fato, observa-se nos resultados de termogravimetria que, para os sólidos sintetizados nos experimentos 4 e 8, é formada a estrutura do MAPO-5 com diferentes cristalinidades e mesmo assim, apresentam as maiores capacidades de troca iônica. Sendo assim, quando se aumentou de 5% para 25% a quantidade de Mg no gel de síntese, houve então um aumento da capacidade de troca, o que pode sugerir mais uma vez que ocorre uma maior incorporação de Mg na rede. Com relação à quantidade de líquido iônico no gel de síntese, verifica-se que os melhores resultados de troca são obtidos utilizando-se grandes quantidades de líquido iônico. Uma possível razão para este fato seria que uma maior quantidade de líquido iônico estaria proporcionando uma maior quantidade de cátions de compensação possibilitando assim uma maior incorporação do Mg na rede.

A Figura 6 (c) mostra a superfície de resposta da capacidade de troca em função do tempo e da quantidade do líquido iônico e do teor de Mg. A morfologia da superfície revela o efeito de interação entre essas duas variáveis, em que altas quantidades de líquido iônico e alto teor de magnésio geram sólidos com alta capacidade de troca.

4. CONCLUSÃO

No método de síntese ionotérmica o líquido iônico desempenha o papel de solvente e/ou direcionador de estrutura, no entanto os resultados mostraram que a presença da água na mistura reacional contribui de forma significativa no processo de hidrólise e condensação das espécies ativas presentes no gel e provavelmente gerando um aumento na cinética de cristalização da estrutura cristalina.

A análise apontou como principal efeito significativo a variável tempo de cristalização, seguido pela temperatura de síntese e quantidade de líquido iônico. Os níveis superiores de tempos de cristalização contribuem na formação da estrutura AEL devido ao fato desta estrutura apresentar uma fase energeticamente mais estável que a estrutura AFI.

Os resultados de análises térmicas permitiram observar que altos teores de magnésio na mistura reacional propiciam um aumento na incorporação do magnésio na rede, apresentando maiores perdas de massa na faixa de temperatura atribuída aos cátions de compensação.

Os resultados de troca iônica mostraram que altos teores de magnésio e alta quantidade de líquido iônico propiciam a formação de sólidos com maiores capacidades de troca com Cu^{2+} .

5. REFERÊNCIAS

- AKOLEKAR, D.B.; RYOO R. Titanium incorporated ATS and AFI type aluminophosphate molecular sieves. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v. 92, p. 4617-4621, 1996.
- CH. BAERLOCHER, W. M. MEIER, D. H. OLSON, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5th ed.; Elsevier: Amsterdam, 2001.
- CARVALHO, M. M.; RUOTOLO, L. A. M.; FERNANDEZ-FELISBINO, R Synthesis of aluminophosphate by the ionothermal method using factorial design. *Micr. and Mesop. Materials*, v. 165, p. 163-167, 2013.
- COOPER, E. R., ANDREW, C. D., WHEATLEY, P. S., WEBB, P. B., WORMALD, P., MORRIS, R. E., Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues. *Nature*, v. 430, p. 1012-1016, 2004.
- FERNANDEZ, R.; GIOTTO, M. V.; PASTORE, H. O.; CARDOSO, D. Synthesis and characterization of MAPO-11 molecular sieves. *Micr. and Mesop. Materials*, v. 53, p. 135-144, 2002.
- PERGHER, S. B. C; CAOVILO, M; DETONI, C; MACHADO, N. R. C. F. Remoção de Cu^{2+} de soluções aquosas em zeólita NaX: Efeito da Granulometria. *Química Nova*, v. 28, p. 397-401, 2005.
- RIBEIRO, K. D. F; RODRIGUES, SERGIO. Uso de Zeólitas na Redução do Teor do Cátion Níquel de Efluentes Galvânicos. *Cerâmica Industrial*, v. 15, p. 42-46, 2010.
- RIOS, S. P. O. ; PEREIRA, R.; CARDOSO, D. Synthesis and Characterization of the TAPO-5

Molecular Sieve. *Materials Research*, v. 5, p. 315-320, 2002.

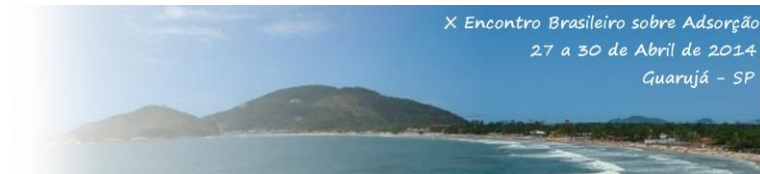
WANG, L., XU, Y., WEI, Y., DUAN, J., CHEN, A., WANG, B., MA, H., TIAN, Z., LIN, L., Structure-Directing Role of Amines in the Ionothermal Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, v.128, p. 7432-7433, 2006.

WANG, Y., XU, Y., TIAN, Z., LIN, L. Research Progress in Ionothermal Synthesis of Molecular Sieves. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 33, p. 39-50, 2012.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à companhia VALE S.A. pelo suporte financeiro aprovado por meio da chamada CNPq/VALE S.A. N° 05/2012.

eba 10
2014



X Encontro Brasileiro sobre Adsorção
27 a 30 de Abril de 2014
Guarujá - SP