

DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DE LÍQUIDOS IÔNICOS BASEADOS EM IMIDAZOLIO UTILIZANDO PROCESSOS FENTON, FOTO-FENTON E FOTO-FENTON SOLAR

N. S. LIMA¹, I. L. R. RODRIGUES¹, J. P. H. ALVES², G. F. SILVA³, J. A. P. COUTINHO⁴, M. N. MARQUES¹, E. B. CAVALCANTI¹, Á. S. LIMA¹

⁽¹⁾ Universidade Tiradentes/ Instituto de Tecnologia e Pesquisa, UNIT/ITP

⁽²⁾ Instituto de Tecnologia e Pesquisa de Sergipe - ITPS

⁽³⁾ Universidade Federal de Sergipe, UFS

⁽⁴⁾ Departamento de Química, CICECO, Universidade de Aveiro, Portugal

E-mail para contato: nayara.silvalima@hotmail.com

RESUMO – Líquidos iônicos (LI) são sais líquidos abaixo de 100°C, formados por uma variedade de cátion (família catiônica e cadeia alquílica) e ânion orgânico ou inorgânico. Sua característica iônica e versatilidade de formação permite a aplicação como novos solventes na indústria. Por esta razão, estes compostos podem ocorrer nos efluentes industriais, e consequentemente necessitam de procedimento para a sua degradação. Este trabalho aplicou diferentes processos de oxidação avançada (Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton solar) na degradação de LI baseados em imidazólio ([C_nmim]Cl, n=2-8) à 25 mM. A análise dos LI's foi realizada em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector UV-Vis. O efeito das concentrações dos íons Fe⁺² e do H₂O₂ na degradação dos LI foram avaliadas, tendo como melhor condição 20 mM e 500 mM, respectivamente. A diminuição da cadeia alquílica do LI possibilitou a maior degradação do LI. O processo foto-Fenton solar foi o mais efetivo (degradação de 100% em 180 min). A cinética de formação dos intermediários aromáticos do LI foi avaliada, sendo identificados e quantificados três intermediários aromáticos (cloreto de 1-metil-3-metilimidazólio, cloreto de 1-metilimidazólio e cloreto de imidazólio), quatro ácidos carboxílicos (acético, fórmico, oxálico e fumárico) e íons inorgânicos como NO₃⁻, Cl⁻ e SO₄⁻².

1. INTRODUÇÃO

O termo "líquidos iônicos" abrange uma grande diversidade de produtos químicos. São sais de baixo ponto de fusão (<100 °C), pressão de vapor desprezível e grande versatilidade. Eles costumam resultar da combinação de cátions assimétricos constituído por um coração catiônico (por exemplo imidazólio, piridínio, piperidínio), uma cadeia alquílica de diferentes comprimentos associada ao coração catiônico, e um ânion orgânico ou inorgânico (ZHOU *et al.*, 2013) como: cloreto, acetato, dentre outros. Esta composição pode ser manipulada, possibilitando a obtenção de 10⁶ diferentes LI, de modo a se obter valores desejáveis para propriedades como hidrofobicidade, polaridade e comportamento de miscibilidade do solvente; portanto os LI são denominados de *design solvents*

(SIEDLECKA *et al.*, 2008). Recentemente, líquidos iônicos (LI's) têm atraído um interesse considerável por causa de seu potencial industrial e aplicações diversificadas, com base em suas diferentes propriedades ajustáveis (PHAM *et al.*, 2010; SIEDLECKA *et al.*, 2012; ZARE *et al.*, 2013). Estas propriedades torna-os como uma alternativa ideal para substituir os solventes orgânicos tóxicos convencionais e volátil (ROGERS e SEDDON, 2002).

Alguns estudos têm demonstrado que LI apresentam toxicidade em diferentes níveis tróficos. Jastorff, *et al.* (2005) estudaram a toxicidade para linhas de células de rato. Já Ventura *et al.* (2013) utilizaram ensaios padronizados utilizando organismos de diferentes níveis tróficos, *Vibrio fischeri*, *Pseudokirchneriella subcapitata* e *Daphnia magna*, e mostraram que o caráter tóxico separa os LI's em dois grupos, os aromáticos e os não aromáticos, onde em geral, a toxicidade aumenta com a hidrofobicidade. Em outro estudo, Ventura *et al.* (2012) relatou o uso de atividade antimicrobiana para fungos e bactérias como uma metodologia para reduzir a toxicidade dos líquidos iônicos, e que os LI's baseados em imidazólio têm, em geral, os efeitos negativos sobre o crescimento de alguns microorganismos dependentes do ânion e do comprimento da cadeia alquílica.

Os poucos estudos realizados até o momento para investigar a degradabilidade dos líquidos iônicos demonstraram que estes são altamente resistentes à degradação microbiana (GATHERGOOD *et al.*, 2004; COLEMAN e GATHERGOOD, 2011). Os LI's possuem um potencial de dificultar o processo de sistemas de tratamento clássico em águas naturais e se tornarem poluentes persistentes, então devem ser degradados adequadamente utilizando processos de oxidação avançada (POA).

1.1. Processos Oxidativos Avançados

A imposição de legislações mais restritas ressalta a importância da utilização de métodos de tratamento de efluentes mais eficientes. Neste contexto, o POA têm atraído grande interesse das comunidades científica e industrial. O princípio básico dos POA's é a produção do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), agente oxidante com alto potencial de redução (2,80 V) (HIGARASHI *et al.*, 2000), altamente reativo e não seletivo, degrada substâncias não biodegradáveis e poluentes orgânicos recalcitrantes, atuando como agente oxidante intermediário com tempo de meia vida da ordem de milissegundos.



A reação de Fenton é considerada entre os mais promissores métodos de oxidação avançados para remediação de efluentes, degradando compostos orgânicos (MACHULEK *et al.*, 2007). No processo Fenton ocorre a formação do radical OH^\bullet por meio da adição de H_2O_2 e sais de Fe^{2+} . O ferro pode ser considerado como o catalisador real. No entanto, ele não pode levar à completa mineralização dos compostos orgânicos. A reação de Fenton é apresentada na equação 2.



Quando se utiliza a radiação ultravioleta (UV) (Equação 3) a luz visível com um comprimento de onda (λ), inferior a 450 nm (SAGAWA *et al.*, 2001) ou uma combinação de ambos, junto com o processo é conhecido como o processo de foto-Fenton, que possui várias vantagens, principalmente um aumento da taxa de degradação e uma menor geração de lodo (SALVADORI *et al.*, 2002).



Estas metodologias podem se tornar mais atraente, pois outra forma de irradiar o processo é utilizar a energia do sol. O foto-Fenton solar é um dos métodos mais atrativo economicamente uma vez que pode usar a radiação UV-vis da luz solar (MALATO *et al.*, 2007).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os líquidos iônicos selecionados para estes estudos são: 1-etil-3-metilimidazólio, [C₂mim]Cl, 1-butil-3-metilimidazólio, [C₄mim]Cl, 1-hexil-3-metilimidazólio, [C₆mim]Cl, 1-octil-3-metilimidazólio, [C₈mim]Cl, como apresentados na Figura 1, adquiridos da IoLiTec (Ionic Liquid Technologies, Alemanha), peróxido de hidrogênio (29%) da Synth (São Paulo, Brasil), sulfato ferroso P.A. (FeSO₄·7H₂O) da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) e a catalase bovina da Sigma-Aldrich (EUA).

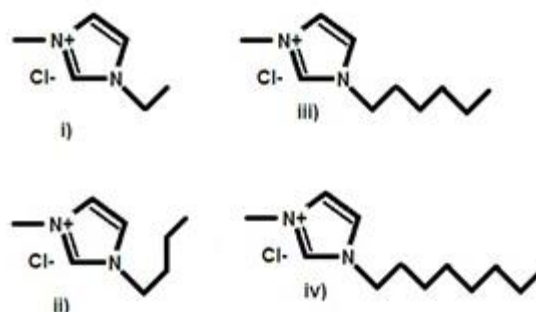


Figura 1 – Estrutura química dos líquidos iônicos estudados: (i) [C₂mim]Cl, (ii) [C₄mim]Cl, (iii) [C₆mim]Cl e (iv) [C₈mim]Cl.

Os líquidos iônicos foram oxidados numa solução aquosa (25 mM) contendo FeSO₄. Os experimentos foram realizados em um reator encamizado com um volume de 40 mL, com agitação constante, temperatura ajustada à 25 °C utilizando um banho termostático, e pH 3 ajustado com solução de ácido clorídrico a 0,1 M. Para o Processo Fenton a reação foi iniciada pela adição do H₂O₂ nas concentrações de trabalho. No processo foto-Fenton foi utilizada uma lâmpada fluorescente negra de 6 W. E para o foto-Fenton solar, o reator foi colocado sob a incidência de irradiação solar.

As amostras (0,5 mL) foram coletadas em intervalos regulares de tempo até 3h, e imediatamente aplicada catalase (0,026 mL) para cessar a reação. Para a identificação e quantificação dos LI's e dos intermediários aromáticos foi utilizado um HPLC (Varian Pro Star 335), com detecção espectrofotométrica na faixa do UV-vis DAD, válvula injeção Rheodyne e coluna SUPELCO SILTM LC-8. E quantificados por curvas analíticas na faixa de 0,5 a 50 mM. Os ácidos carboxílicos e os íons inorgânicos gerados durante o processo de mineralização foram quantificados por um cromatógrafo de íons Dionex (modelo ICS3000) com detecção condutimétrica e coluna analítica IonPac AS19.

3. RESULTADOS

A determinação das melhores condições para os processos de degradação oxidativa do $[C_2mim]Cl$ foi realizado monovariadamente, e os resultados são apresentados na Figura 2.

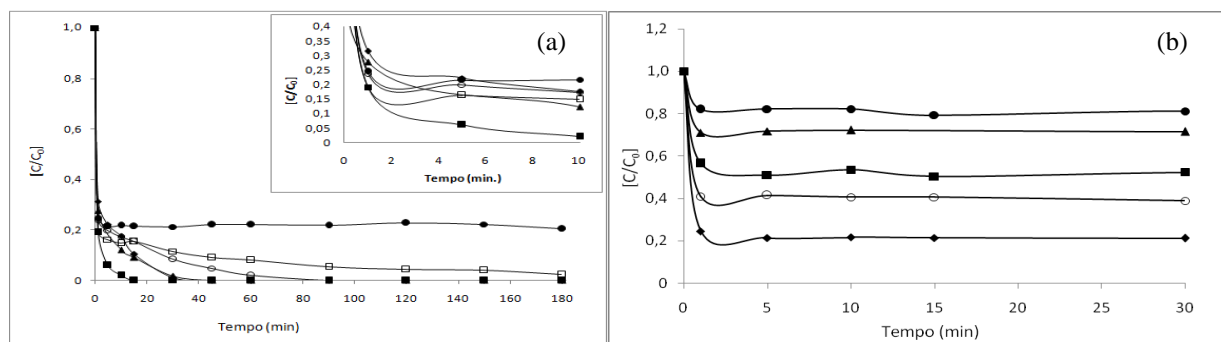


Figura 2 – Efeito da concentração de H_2O_2 (●- 50 mM, □- 100 mM, ○- 200 mM, ▲- 300 mM, ◆- 400 mM, ■- 500 mM) à 20 mM de Fe^{2+} (a); e da concentração de Fe^{2+} (●- 0,5 mM, ▲- 1 mM, ■- 5 mM, ○- 10 mM e ◆- 20 mM) à 50 mM de H_2O_2 (b) na degradação do $[C_2mim]Cl$ (25 mM), pH=3,0 e $T=25^\circ C$.

Nota-se que a maior concentração de Fe^{2+} e do H_2O_2 foi a mais eficaz, entretanto para verificar a influência dos outros processos e reduzir custos com reagentes químicos no tratamento de efluentes optou-se por trabalhar com a concentração de 5 e 50 mM de Fe^{2+} e H_2O_2 , respectivamente. Este efeito foi também observado por Siedlecka *et al.* (2008). Eles estudaram o processo Fenton-like para degradação do C_4mimCl (1mM), variando a razão $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ de 6,6 a 800 a $25^\circ C$. Obtiveram uma degradação de 97% com 90 min de reação, para ambos os casos, $[Fe^{3+}]$ igual a 1 mM e 1,5 mM, $[H_2O_2] = 100$ mM a pH 3,0. Foi analisado a influência do tamanho da cadeia alquílica do LI na degradação oxidativa com a realização dos três processos estudados, como mostrado na Figura 3.

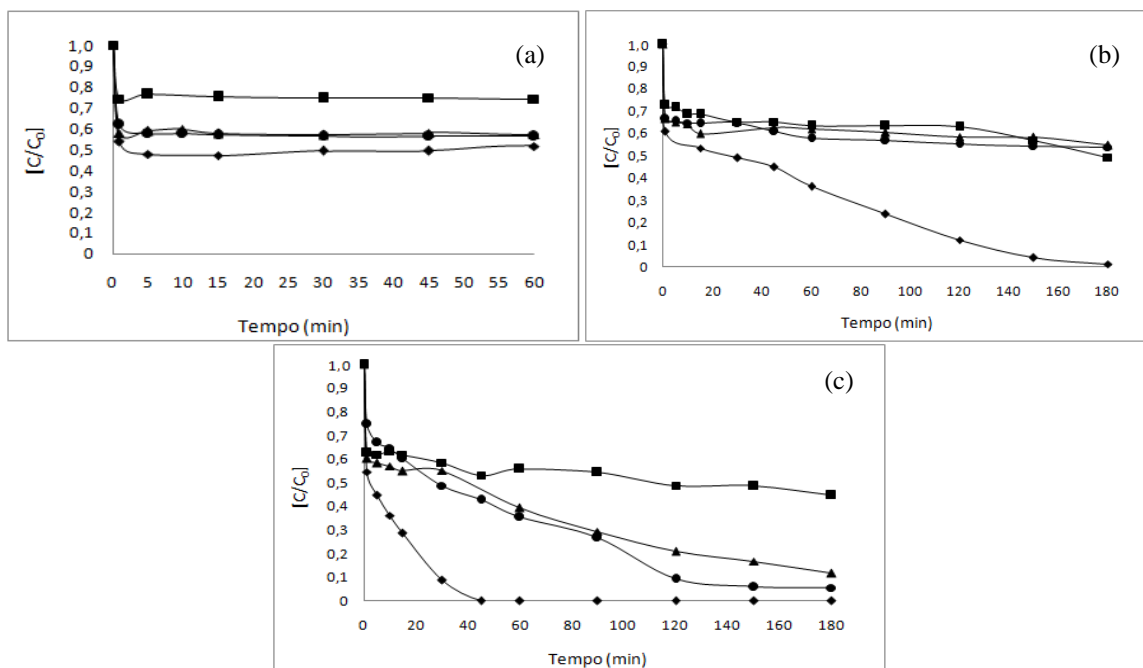


Figura 3 – Efeito dos diferentes processos oxidativos: Fenton (a), foto-Fenton (b) e foto-Fenton solar (c) na degradação de 25 mM de diferentes líquidos iônicos (♦- [C₂mim]Cl, ●- [C₄mim]Cl, ▲- [C₆mim]Cl e ■- [C₈mim]Cl) à 50 mM de H₂O₂, 5 mM de Fe²⁺, pH 3,0 e 25 ° C.

Ao escolher as concentrações de trabalho, fixou-se estas condições para verificar a influência do tamanho da cadeia alquílica. O [C₂mim]Cl exibiu o mais elevado grau de degradabilidade para os três processos, indicando que a taxa de degradação correlaciona-se com o comprimento da cadeia alquílica. Conforme os resultados apresentados na Figura 3, o aumento da cadeia alquílica do cátion do líquido iônico dificulta a sua degradação. A ordem de degradação foi [C₂mim]Cl > [C₄mim]Cl ≅ [C₆mim]Cl > [C₈mim]Cl. E o processo mais eficaz foi o foto-Fenton solar, seguido do foto-Fenton e Fenton. Siedlecka. *et al.* (2009) estudaram o efeito das cadeias alquílicas pelo processo Fenton-like na degradação do [C_nmim]Cl (n= 4, 6 e 8) a 1mM, [H₂O₂] = 100 e 400 mM e [Fe³⁺] = 1 mM. Neste sistema, mais que 97 % de [C₄mim]Cl, o [C₆mim]Cl foi ligeiramente inferior a 88 % e o composto [C₈mim]Cl foi o mais resistente à oxidação por OH•, apenas 68 % após um tempo de reação de 90 min. Então eles sugerem que a taxa de oxidação de LI's imidazólio por OH• são dependentes da estrutura e estão correlacionados com o comprimento da cadeia de N-alquil. Com base nos resultados, podemos concluir que as taxas de esgotamento dos líquidos iônicos seguem o modelo de cinética de pseudo-primeira ordem, como publicado por Siedlecka. *et al.* (2009) e Salgado *et al.* (2009). Os parâmetros são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem para a reação de degradação dos LI's nos diferentes processos de oxidação de 25 mM de LI à 50 mM de H₂O₂, 5 mM de Fe²⁺, pH 3,0 e 25 ° C.

	Fenton			Foto-Fenton			Foto-Fenton solar		
	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
[C ₂ mim]Cl	0,0020	6,90	0,787	0,0060	5,80	0,803	0,0630	3,45	0,992
[C ₄ mim]Cl	0,0010	7,60	0,976	0,0020	6,90	0,937	0,0140	4,96	0,983
[C ₆ mim]Cl	0,0005	8,29	0,976	0,0070	5,65	0,892	0,0060	5,80	0,988
[C ₈ mim]Cl	0,0008	7,82	0,879	0,0030	6,50	0,943	0,0020	6,90	0,999

Na degradação do imidazólio até a total mineralização, observa-se a formação de vários intermediários. Por isso, foi escolhido apenas o cloreto de [C₂mim]Cl neste estudo, pois quanto maior a cadeia alquílica, maior será a quantidade de intermediários formados. A Figura 4 representa a variação das concentrações do [C₂mim]Cl e dos intermediários gerados na reação.

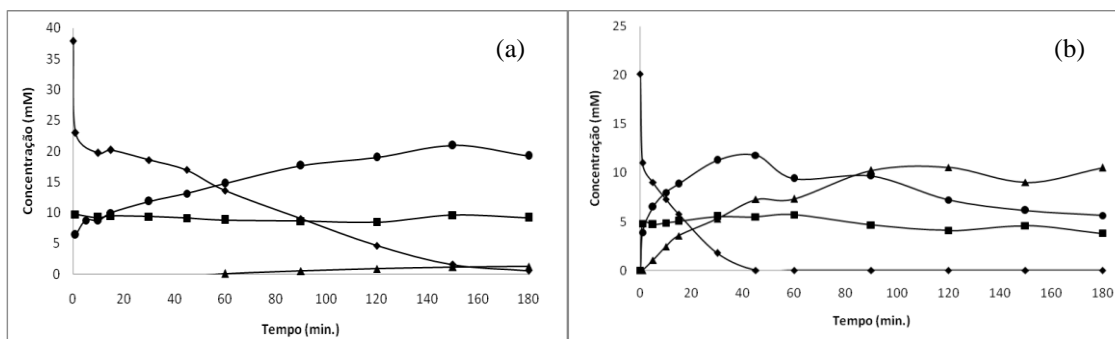


Figura 4 – Evolução da formação de sub-produtos (♦- [C₂mim]Cl, ●- [C₁mim]Cl, ■- [C₁im]Cl e ▲- [im]Cl) originados dos processos de oxidação (Fenton – a. foto-Fenton - b, e foto-Fenton solar – c) para degradação de 25 mM de [C₂mim]Cl à 50 mM de H₂O₂, 5 mM de Fe²⁺, pH 3,0 e 25 ° C.

A Figura 4 apresenta os resultados obtidos pelos processos, onde a radiação UV-Vis do sol acelera o processo de degradação. No início da reação de degradação do [C₂mim]Cl, ocorreu a formação do [C₁mim]Cl. Quando não há mais o [C₂mim]Cl, o [C₁mim]Cl vai sendo degradado e aumenta a formação do [im]Cl, já o [C₁im]Cl permanece quase constante ao longo da reação. Para a mineralização desses compostos seria necessário mais tempo de reação para conseguir degradar também todos os intermediários gerados. Soluções oxidadas de 25 mM de [C₂mim]Cl pelos três processos também foram analisadas por cromatografia iônica para detectar e quantificar os ácidos carboxílicos gerados. Foram identificados ácidos como: acético (tr = 4,58 min), fórmico (tr = 5,22 min), oxálico (tr = 20,16 min) e fumárico (tr = 25,63 min).

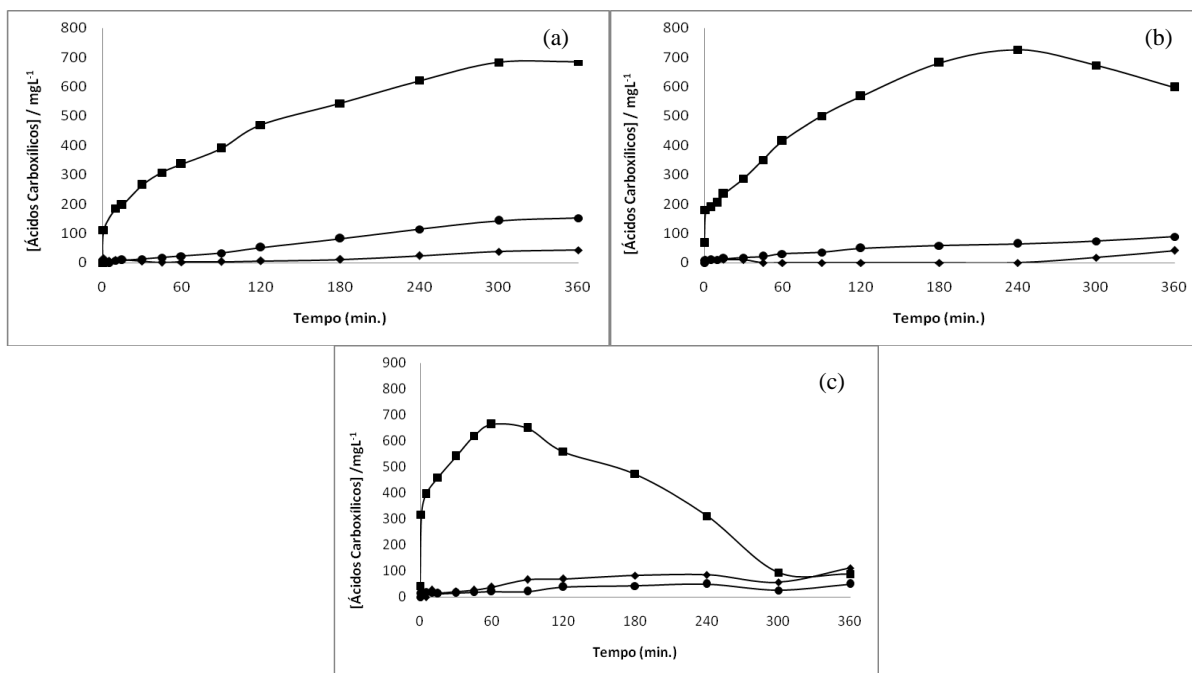


Figura 5 – Evolução de formação dos ácidos carboxílicos (♦- ácido acético, ●- ácido oxálico e ■- ácido fórmico) originados dos processos de oxidação (Fenton – a. foto-Fenton - b, e foto-Fenton solar – c).

solar – c) para degradação de 25 mM de $[C_2mim]Cl$ à 50 mM de H_2O_2 , 5 mM de Fe^{2+} , pH 3,0 e 25°C.

Um comportamento diferente de ácidos carboxílicos gerados foi encontrado quando a solução de $[C_2mim]Cl$ foi tratada com o processo foto-Fenton solar. O ácido fórmico teve menos acúmulo em relação aos outros processos estudados. Isto significa que provavelmente esse ácido foi rapidamente removido pelo ($\bullet OH$) juntamente com a radiação solar e foi provavelmente convertido em CO_2 .

4. CONCLUSÕES

Em busca de meios eficazes de degradação dos líquidos iônicos este estudo mostrou que os LI's podem ser degradados por oxidação química em um sistema de foto-Fenton solar. As condições de trabalho do íon ferroso e do peróxido de hidrogênio foram 5 mM e 50 mM, respectivamente. O processo foto-Fenton solar conseguiu degradar 100 % do $[C_2mim]Cl$ em 45 min. Além de ser o mais eficiente é o mais vantajoso também em relação ao custo-benefício tornando o mais viável. A eficiência da degradação depende do tamanho da cadeia alquílica. Os resultados experimentais mostram que a taxa de esgotamento dos LI's podem ser descritas por uma cinética de pseudo-primeira ordem. Foram identificados e quantificados três intermediários aromáticos (cloreto de 1-metil-3-metilimidazólio, cloreto de 1-metilimidazólio e cloreto de imidazólio), quatro ácidos carboxílicos (acético, fórmico, oxálico e fumárico) e os íons liberados como NO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} .

6. REFERÊNCIAS

- COLEMAN, D.; GATHERGOOD, N. Biodegradation studies of ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.* 39, 600–637, 2011.
- GATHERGOOD, N.; GARCIA, M.T.; SCAMMELLS, P.J. Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation. *Green Chem* 3:166–175, 2004.
- HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente, 2000.
- JASTORFF, B.; MOTER, K.; BERENDT, P.; BOTTIN-WEBER, U.; FILSER, J.; HEIMERS, A.; ONDRUSCHKA, B.; RANKE, J.; SCHAEFER, M.; SCHRODER, H.; STARK, A.; STEPNOWSKI, P.; STOCK, F.; STORMANN, R.; STOLTE, S.; WELZ-BIERMANN, U.; ZIEGERT, S.; THOMING, J. Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids—basis for an eco-design of suitable products, *Green Chem.* 7, 362–372, 2005.
- MACHULEK, A.; MORAES, J. E. F.; GIONGO, C. V.; SILVÉRIO, C. A.; FRIEDRICH, L. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; GONZALEZ, M. C.; QUINA, F. H. Abatement of the Inhibitory Effect of Chloride Anions on the Photo-Fenton Process. *Environmental Science & Technology*, 41, p. 8459-8463, 2007.
- MALATO, S., BLANCO, J., MALDONADO, M.I., OLLER, I., GERNJAK, W., PE'REZ-ESTRADA, L., Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: main results of a demonstration plant. *J. Hazard. Mater.* 146, 440–446, 2007.

- PHAM, T. P. T.; CHO, C.; YUN, Y. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. *water research* v.44, p. 352 – 372, 2010.
- ROGERS R. D., SEDDON, K. Ionic liquids: Industrial applications for Green Chemistry. *American Chemical Society ACS Ser.* 818. Oxford University Press, Washington DC, 2002.
- SAGawe, G., LEHNARD, A., LUBBER, M., BAHNEMANN, D. The insulated solar Fenton hybrid process: fundamental investigations. *Helv. Chim. Acta* 84, 3742–3759, 2001.
- SALGADO, B. C. B., NOGUEIRA, M. I. C., RODRIGUES, K. A., SAMPAIO, G. M. M. S., BUARQUE, H. L. B., ARAÚJO, R. dos S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂) *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 14 n. 1, 1-8, 2009.
- SALVADORI, P., CUZZOLA, A., BERNINI, M. A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂. *Appl. Catal. B: Environ.* 36, 231–237, 2002.
- SIEDLECKA, E. M.; MROZIK, W.; KACZYŃSKI, Z.; STEPNOWSKI, P. Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid in a Fenton-like system. *Journal of Hazardous Materials* 154, 893–900, 2008.
- SIEDLECKA, E. M.; STEPNOWSKI, P. The effect of alkyl chain length on the degradation of alkylimidazolium- and pyridinium-type ionic liquids in a Fenton-like system. *Environ Sci Pollut Res* 16:453–458, 2009.
- SIEDLECKA, E. M.; STOLTE, S.; GOŁĘBIOWSKI, M.; NIENSTEDT, A.; STEPNOWSKI, P.; THÖMING, J. Advanced oxidation process for the removal of ionic liquids from water: The influence of functionalized side chains on the electrochemical degradability of imidazolium cations. *Separation and Purification Technology* v. 101, p. 26–33, 2012.
- VENTURA, S.P.M.; GONÇALVES, A.M.M.; SINTRA, T.; PEREIRA, J.L.; GONÇALVES, F.; COUTINHO, J.A.P. Designing ionic liquids: the chemical structure role in the toxicity. *Ecotoxicology*, v.22, p.1-12, 2013.
- VENTURA, S.P.M.; BARROS, R.F.; SINTRA, T.; SOARES, C.M.F.; LIMA, A.S.; COUTINHO, J.A.P. Simple screening method to identify toxic/non-toxic ionic liquids: Agar diffusion test adaptation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 83: 55-62, 2012.
- ZARE, A.; ABI, F.; MOOSAVI-ZARE, A. R.; BEYZAVI, M. H.; ZOLFIGOL, M. A. Synthesis, characterization and application of ionic liquid 1,3-disulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as an efficient catalyst for the preparation of hexahydroquinolines. *Journal of Molecular Liquids* v.178, p. 113–121, 2013.
- ZHOU, H.; SHEN, Y.; LV, P.; WANG, J.; FAN, J. Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid by ultrasound and zero-valent iron/activated carbon. *Separation and Purification Technology*, v.104, p. 208–213, 2013.