SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO HDL/PPI E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE DO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (HERBICIDA)

I. S. Pacheco, R. S. Oliveira, L. G. Girotto, L.L. de Freitas, F. A. do Amaral, S. C. Canobre.
Rua das Diretas, 478, São Jorge, Uberlândia-MG, CEP: 32410-492.
email: ingrid_1194@hotmail.com
LAETE- Universidade Federal de Uberlândia- Instituto de Química – Uberlândia - MG.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal a síntese e caracterização do HDL [Co-Al-Cl] pelo método hidrólise da ureia e em seguida seu revestimento pelo polipirrol sintetizado quimicamente visando a aplicação como adsorvente do ácido diclorofenoxiacético (2,4-D). O difratograma de raios-x apresentou picos de difração bem definidos correspondentes aos planos 003, 006, 009 e 110 os quais permitiram indexa-los à estrutura romboédrica e lamelar. O compósito HDL/Ppi apresentou uma porcentagem de 49% de retenção do herbicida em solução aquosa. A partir dos modelos de isotermas de adsorção investigados o que mais se ajustou aos dados experimentais foi a de Freundlich, portanto pôde-se inferir que a interação entre o HDL/Ppi e o herbicida foi física, ou seja, uma adsorção rápida, reversível e não específica.

Palavras-chave: Hidróxidos Duplo Lamelares, Adsorvente, pesticida e 2,4-D.

1 - INTRODUÇÃO

Dentre os inúmeros processos físico-químicos existentes para o tratamento de águas contaminadas, a adsorção é considerada um dos principais métodos por proporcionar a retirada de compostos químicos tóxicos em águas poluídas (CARDOSO, 2006). A adsorção pode ser definida como uma interação física ou química do adsorbato com a superfície do adsorvente sem a alteração estrutural deste (NAIME FILHO, 2009). A aplicação das argilominerais como adsorventes é promissora para a maioria das condições experimentais envolvidas no processo de

adsorção, como variações de pH, concentração do adsorvato, cargas de sólidos e força iônica. (LAZARIDIS et al., 2003).

No âmbito de tratamento de efluentes surgem diversos materiais compósitos formados por uma mistura ou combinação de dois ou mais constituintes que diferem na forma e na composição química e que, em sua essência são insolúveis uns aos outros. A grande importância dos HDL é devido às suas características tais como: estruturas lamelares, grandes áreas superficiais, propriedades ácidas e básicas, altas capacidades de troca iônica, métodos econômicos, versáteis e fáceis de preparo, assim sua combinação com polímeros é interessante pelo fato de que a combinação de dois ou mais materiais diferentes resulta no compósito com propriedades intensificadas em relação às de seus componentes constituintes (MOSTAFA et al, 2016). Portanto, o compósito de hidróxidos duplos lamelares e polímeros condutores surgem como um material alternativo e promissor como adsorvente de herbicidas.

Compostos sintéticos do tipo hidrotalcita, são semelhantes à estrutura do mineral hidrotalcita, que por sua vez tem camadas com estruturas do tipo da brucita ($Mg(OH)_2$). As camadas são empilhadas umas sobre as outras, formando multicamadas que são mantidas unidas através de interações do tipo pontes de hidrogênio. Para a estabilização da estrutura do HDL incorporam-se ânions solvatados interlamelares, visando manter a sua eletroneutralidade de cargas. Nesse caso, além das pontes de hidrogênio, existem principalmente atrações eletrostáticas entre as lamelas e os ânions solvatados interlamelares. A fórmula geral (eq. 1) descreve a composição química de compostos do tipo hidrotalcita.

$$[M^{2+}_{1-x}\, M^{3+}_{x}\, (OH)_2]^{x+} A^{m-}_{x/m-} \cdot nH_2O \qquad \text{eq. 1}$$

Onde: M^{2+} (cátion metálico divalente), M^{3+} (cátion metálico trivalente), A^{m-} (ânion de compensação, ânion carbonato é o mais comum), m^- (carga do ânion) e $X = M^{3+}/ (M^{3+} + M^{2+})$ sendo X a razão molar cujo valor foi de 0,33 para a razão $X = =(Al^{3+}/(Al^{3+}+Co^{2+})$. Neste sentido, nos últimos anos a crescente busca por materiais alternativos para remoção de poluentes ambientais e de baixo custo aumentou significativamente. Dentro desse contexto, surgem então, materiais como os hidróxidos duplos lamelares como alternativa de adsorventes.

O polipirrol (Ppi) é um dos polímeros condutores mais estudados e bem caracterizados e tem sido tema de muitos estudos por apresentar relativamente elevada condutividade eletrônica, boa estabilidade ambiental em diferentes meios e versatilidade de síntese e dopagem. Demonstrou-se experimentalmente que o polipirrol é estável, tanto no ar em condições ambiente quanto em atmosfera inerte em temperaturas elevadas. Esta estabilidade química do polipirrol no ar provém do seu alto potencial de oxidação (SILVA, 2010).

A remoção do herbicida 2,4-D por adsorção é comumente relatada em trabalhos científicos utilizando os HDLs como materiais adsorventes (NEJATI; DAVARY; SAATI, 2013); (CHAPARADZA; HOSSENLOPP, 2011); Isto pode ser justificado pelo fato de que o 2,4-D; após ser apresentado em 1940 como o primeiro herbicida seletivo bem sucedido, rapidamente se tornou o herbicida mais extensamente utilizado em todo o mundo com uma alta solubilidade de 600 mg L-1 (20 °C) em água. (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002). Historicamente, os resultados da aplicação do 2,4-D na lavoura foram bastante significativos**.** Dentro de 24 h, as folhas de ervas ficavam murchas e secavam; os brotos que cresciam 48 h depois, pelo estímulo de raízes rizomas, desintegravam-se e morriam, ficando, porém, intactos os pés de maçã (SHREVE, 1977). Este pode ser utilizado no controle essencialmente de ervas daninhas de folhas largas, como por exemplo, guanxuma, poaia, serralha, erva-quente, entre outras (AMARANTE JUNIOR el al., 2002). Pertencem à família dos compostos fenóxicos, encontrado na forma de sais ou ésteres de elevado peso molecular e baixa volatilidade, derivados do ácido fenoxiacético, e possui fórmula molecular $C_8H_6Cl_2O_3$ (CAMPOS, 2002).

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese do HDL [Co-Al-Cl]:O hidróxido duplo lamelar foi sintetizado a partir do método da ureia utilizando-se 100 mL de uma solução aquosa contendo 0,02 mol L^{-1} de $CoCl_2.6H_2O$; 0,01 mol L^{-1} de $AlCl_3.6H_2O$, 0,1 mol L^{-1} $(NH_2)_2CO$ e 1 g de glicerol. Esta solução foi colocada para reagir em um reator hermeticamente selado, aquecido em uma chapa de aquecimento a 120 ºC durante 48 horas sob agitação magnética constante. Após resfriamento a temperatura ambiente, os produtos sólidos foram filtrados à vácuo e lavado com solução de pH 9. O material foi seco em estufa a temperaturas de 60 ºC a 80 ºC.

2.2. <u>Síntese química dos compósitos de HDL/Ppi</u> -A síntese química do compósito de polipirrol (Ppi) foi realizada utilizando-se uma solução de 12 mL de 0,035 mol L^{-1} $FeCl_3$ em acetonitrila e água destilada (50% v/v) e adicionada à uma solução de 60 mL de mesmo solvente contendo 0,087 mol L^{-1} de monômero pirrol conjuntamente com 0,40 g de pós dispersos de HDL [Co-Al-Cl], sob agitação moderada e mantida resfriada a -10 ºC. Em seguida, compósitos HDL/Ppi foram filtrados e secos.

3 – Caracterizações dos Materiais

A caracterização estrutural do material sintetizado, foi realizada em um difratômetro de raios-x . O potencial da fonte foi de 40 kV e a corrente de 40 mA. Na determinação dos parâmetros da célula unitária dos HMLs, utilizou-se uma velocidade de varredura reduzida com um passo de 0,01º a cada 10 s. A fixa de varredura foi de 5 a 70º. As micrografias foram registradas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 SuperScan, operado a 10 kV. As amostras foram suportadas no porta-amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, utilizando um SputterCoater, SCD modelo 50.

<u>3.1. Adsorção:</u>Os testes de adsorção foram efetuados à temperatura ambiente em pH 7 mantido por adição de NaOH (0,01 mol L^{-1}). Foi utilizada uma quantidade de 50 mg de HDL e 25 e 50 mg de HDL/Ppi como adsorventes, em 50 mL de solução aquosa do 2,4-D em concentrações de 0,25 a 3,00 mol L^{-1}. As soluções ficaram em repouso por 30 min. A absorbância foi medida a 283 nm (CARDOSO, 2006) em um aparelho UV – 1650DC (UV – Visible Spectrophotometer) da marca Shimadzu.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se no DRX obtido para o HDL, sintetizado pelo método da hidrólise da ureia, uma maior intensificação e definição do pico de difração correspondente ao plano 003, que sugere a presença de partículas mais uniformes, com tamanhos menores e de maior ordenamento. Além disso, observa-se a presença de picos de difração centrados em 23,61º, 46,88º e 60,24º correspondentes às reflexões 006, 018 e 110, conforme observado na Figura 01.

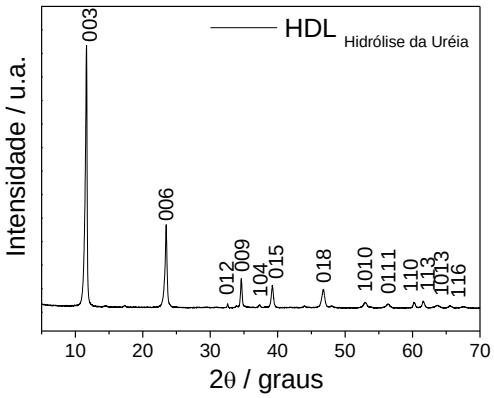


Figura 01: DRX do HDL sintetizado pelo método da hidrólise da Ureia.

A micrografia de MEV (Figura 02) apresenta morfologia em camadas sobrepostas, entretanto, bem definida, dispersas e com formato hexagonal. (HIBINO, OHYA, 2009); (IYI, TAMURA, YAMADA, 2009).

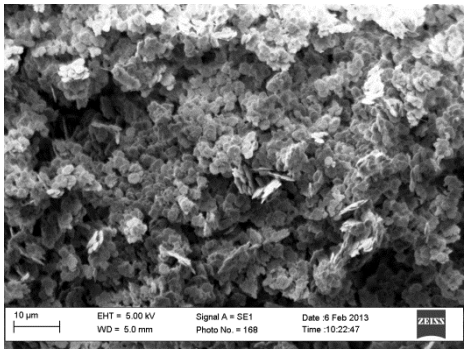


Figura 02 - Micrografia de MEV do HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pelo método da hidrólise da ureia com ampliação de 40000 vezes.

O difratograma de Raio-X do compósito HDL/Ppi (Figura 03), sintetizado em meio de acetonitrila e água, apresentou a coexistência de reflexões do Ppi e do HDL, sugerindo que a amorficidade do Ppi não ocultou os picos de difração característicos do HDL.

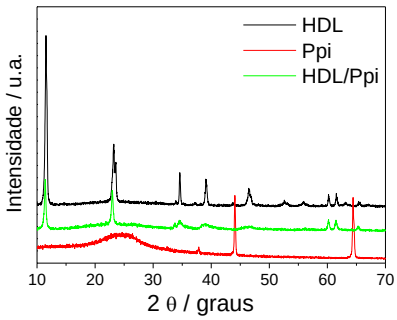


Figura 3-Difratogramas de raios-X dos materiais precursores e do compósito HDL/Ppi.

Após a caracterização estrutural por DRX, os compósitos de HDL/Ppi sintetizados em meio de acetronitrila/água foram testados como materiais adsorventes para o 2,4-D, variando-se a concentração de herbicida (adsorvente) de 0,25 a 3,00 mmol L^{-1} e a quantidade de compósito (adsorbato) em 25 e 50 mg, a pH 7, com tempo de contato de 30 minutos. A Tabela 02 apresenta os valores da quantidade de herbicida 2,4-D que foi removida em solução aquosa pelo compósito HDL/Ppi. Entretanto, pode-se inferir que as baixas taxas de adsorção são decorrentes da hidrólise de considerável quantidade de HDL [Co-Al-Cl] em meio ácido e pela diminuição da área superficial do HDL pelo revestimento com o polipirrol, o qual apresenta uma morfologia globular e compacta, conforme observado no MEV da Figura 04.

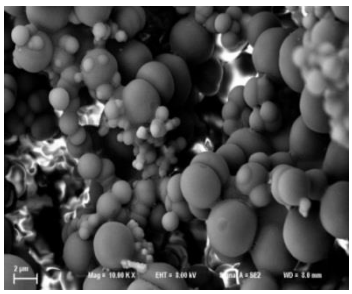


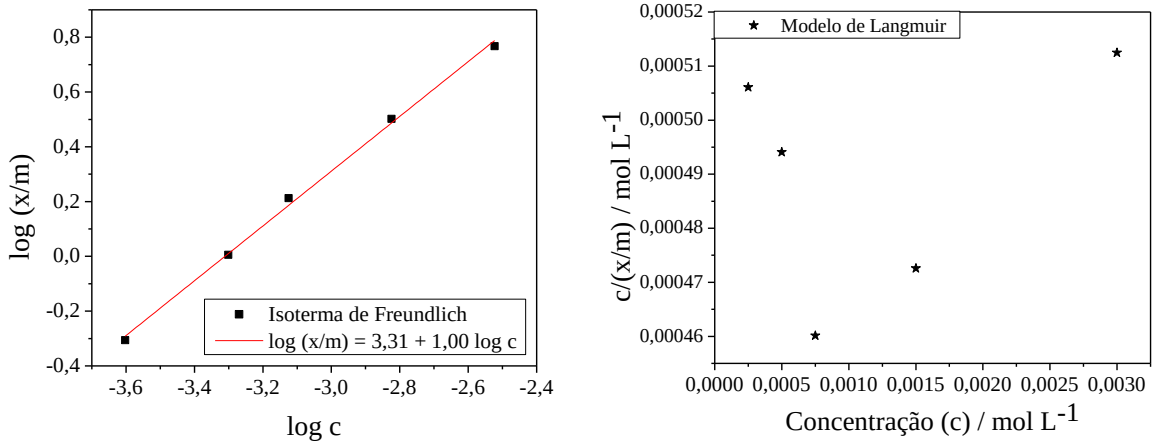
Figura 04 - Micrografia de MEV do polipirrol com ampliação de 10000 vezes**.**

Tabela 02 – Porcentagens de remoção do 2,4-D em solução pelo compósito HDL/Ppi utilizando 25 e 50 mg do adsorvente a pH 7 e temperatura ambiente de 25 ºC.

Concentração de 2,4-D / mmol	Taxa de Remoção / % 25 mg	Taxa de Remoção / % 50 mg
0,25	27,10	44,59

0,50	34,62	45,72
0,75	36,32	49,18
1,50	30,00	47,84
3,00	32,84	44,14

Por meio dos resultados da tabela 02 obtidos para 50 mg quando comparado as taxas de remoção para a quantidade de 25 mg, este apresentou maiores taxas de remoção do herbicida pelo compósito HDL/Ppi, entretanto, as baixas taxas de adsorção obtidos em 50 mg são decorrentes da hidrólise de considerável quantidade de HDL [Co-Al-Cl] em meio ácido e pela diminuição da área superficial do HDL pelo revestimento com o polipirrol. Em seguida plotou-se os gráficos relacionando a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução oriundos dos modelos de Freundlich e Langmuir (Figura 05 (a) e (b) respectivamente).



(a) (b)

Figura 05 - Gráfico da isoterma de adsorção do 2,4-D pelo HDL/Ppi seguindo o modelo de (a) Freundlich e (b) Langmuir.

O modelo mais adequado para a adsorção de 2,4-D no compósito HDL/Ppi foi o de Freundlich (Figura 05 (a)), ou seja, uma adsorção física, com formação de multicamadas e não específica. O valor de R^2 para o modelo de Freundlich foi de 0,9978 e para o modelo de Langmuir foi de 0,0961. Provavelmente, a carga final do compósito foi positiva, tendo o polímero e as lamelas com comportamento de ácido

de Lewis de maneira que essa propriedade favoreçeu a atração eletrostática entre o compósito e os íons 2,4-diclorofenoxiacetato.

5 – CONCLUSÕES

A partir das caracterizações por DRX, foi possível concluir que o HDL [Co-Al-Cl] sintetizado pela método da hidrólise da Ureia, apresentou os picos de difração correspondentes aos planos 003, 006 e 110 característicos de uma estrutura tipo hidrotalcita. O DRX do compósito HDL/Ppi, sintetizado em acetonitrila e água 50% v/v, apresentou a coexistência de reflexões do Ppi e do HDL. Nos testes de adsorção, o compósito HDL/Ppi apresentou baixas taxas de remoção do 2,4-D decorrentes da hidrólise de considerável quantidade de HDL [Co-Al-Cl] em meio ácido e também pela diminuição da área superficial do HDL em virtude do revestimento pelo polipirrol. A partir dos modelos de isotermas de adsorção investigados o que mais se ajustou aos dados experimentais foi a de Freundlich. Portanto, pôde-se inferir que a interação entre o HDL/Ppi e o herbicida foi física, ou seja, uma adsorção rápida, reversível e não específica.

AGRADECIMENTOS: Rede Mineira de Química, FAPEMIG (APQ-02249-14 e APQ - 03219-14), PIAICMG2012-EXA009.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARANTE JUNIOR, O. P. et al. Revisão das propriedades, usos e legislação do ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D). **Cad. Pesq.**, São Luís, v. 13, n. 1, p. 60-70, Jan. 2002.

CAMPOS, S X.; VIEIRA, E. M. Estudo da degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por meio da radiação gama do cobalto-60 em solução aquosa contendo ácido húmico. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n.4, p. 529-532, Jul. 2002.

CARDOSO, L. P. **Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas**. 2006. 162 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.

CHAPARADZA, A; HOSSENLOPP, J. M. Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by calcined Zn-Al-Zr layered double hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, p. 92 – 97, Nov. 2011.

HIBINO, T.; OHYA, H. Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions. **Applied Clay Science***,* v. 45, p. 123 – 132, Jul. 2009.

IYI, N.; TAMURA, K. et al. One-pot synthesis of organophilic layered double hydroxides (LDHs) containing aliphatic carboxylates: Extended ‘‘homogeneous precipitation” method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 340, p. 67 – 73, Dec. 2009.

LAZARIDIS, N. K.; KARAPANTSIOS, T. D. et al. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. **Water Research**, v. 37, p. 3023 - 3033, Jul. 2003.

MOSTAFA, M. S., BAKR, A. A., EL NAGGAR, A. M.A.., . SULTAN , E. A.. Water decontamination via the removal of Pb (II) using a new generation of highly energetic surface nano-material: $Co^{+2}Mo^{+6}$ LDH. **Journal of Colloid and Interface Science** 461 (2016) 261–272.

NAIME FILHO, J. F. Adsorção de colato em hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

NEJATI, K.; DAVARY, S.; SAATI, M. Study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal by Cu-Fe-layered double hydroxide from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 67-73, Apr. 2013.

SHREVE, N. R.; JUNIOR, B. A. J. **Indústrias de Processos Químicos**. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan S.A., 1977.

SILVA, R. F. **Nanocompósitos de poliolefinas e argila aniônica organofuncionalizada com ácido cinâmico**. 2010. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

ABSTRACT

This work had as main objective the synthesis and characterization of LDH [Co-Al-Cl] method by hydrolysis of urea and then its synthesized polypyrrole coating by chemically targeting the application as adsorbent dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). The x-ray diffractogram of well defined showed diffraction peaks corresponding to the planes 003, 006, 009 and 110 which allow them to rhombohedral indexes and lamellar structure. The composite LDH / Ppi had a percentage of 49% herbicide retention in aqueous solution. From the investigated adsorption isotherm models that more fit the experimental data was the Freundlich, so it could be inferred that the interaction between the LDH / Ppi and the herbicide was physical, ie an rapid, reversible adsorption and does not specify.

Keywords: Layered Double Hydroxidesr, Adsorbent, pesticide and 2,4-D.