

SÍNTESE QUÍMICA DE COMPÓSITOS DE HML/PDMcT/PAni E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE DO TRIODAN EM SOLUÇÕES AQUOSAS

L. G. Giroto, I. Pacheco, L.L. de Freitas, R. S. Oliveira, F. A. do Amaral, S. C. Canobre.

Rua Marciano Santos, 155, Uberlândia-MG, CEP: 38408-112

laylagg.eab@gmail.com

LAETE- Universidade Federal de Uberlândia- Instituto de Química - MG.

RESUMO

Pelo método de co-precipitação a pH constante 8 foi possível realizar a síntese química do hidróxido misto lamelar de [Co-Al-Cl]. A síntese do compósito HML/PDMcT/PAni foi realizada via química. O DRX do compósito HDL/PDMcT/PAni mostrou que a amorficidade do polímero condutor não ocultou os picos de difração característicos do HDL. A partir das micrografias de MEV do compósito HDL/PDMcT/PAni, observou-se um grande número de cristalitos compactos de diversas formas característicos do PDMcT e nanofibras de polianilina indicando uma associação entre os diferentes constituintes do compósito. Tendo em vista os resultados obtidos de adsorção de 98% do pesticida no compósito HML/PDMcT/PAni, este poderá contribuir de forma significativa para a retirada de Thiodan em águas contaminadas pelo pesticida.

Palavras-chave: Hidróxidos Metálicos Mistos, compósito, Adsorvente, pesticida, Thiodan.

INTRODUÇÃO

O estudo da adsorção de pesticidas e outras substâncias consideradas como poluentes pelas argilas tem tido especial atenção, e tem sido objeto de vários artigos em particular para a remoção de compostos orgânicos^(1, 2). Neste sentido, vem sendo crescente nos últimos anos a busca por materiais alternativos de baixo custo

para remoção de poluentes ambientais. Então, surgem os hidróxidos mistos lamelares como materiais alternativos de adsorventes, devido ao fato de sua síntese ser relativamente simples e por apresentar uma elevada área superficial torna-se um material com propriedades promissoras para essa aplicação.

Os compostos sintéticos de hidróxido misto lamelar também conhecido como material de estrutura do tipo hidrotalcita, são semelhantes à estrutura do mineral hidrotalcita, que por sua vez tem camadas com estruturas do tipo da brucita $Mg(OH)_2$ (Fig. 1 (a)). 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 destas lamelas incorpora-se ânions solvatados visando manter a eletroneutralidade de cargas do HML, conforme pode ser observado na Fig.1 (b).

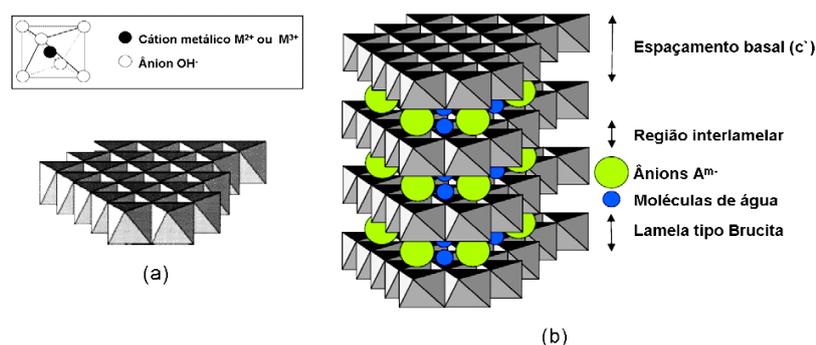


Fig. 1: Representação esquemática de um HML⁽³⁾ com (a) estrutura da brucita e (b) Material com estrutura tipo hidrotalcita.

O pesticida em estudo Thiodan é inseticida e acaricida e apresenta expressiva toxicidade ao ambiente aquático e também alta eficácia, devido ao seu amplo espectro de ação. Ultimamente, este vem sendo bastante utilizado no Manejo Integrado de Pragas em soja, bem como culturas de algodão, cacau e café, tendo mais recentemente seu registro liberado para a cana-de-açúcar. No Brasil, a Portaria nº 518 do Ministério da Saúde de 25 de março de 2004 em seu artigo 14, que indica os limites máximos de pesticidas em água, estabelece o valor de $20,0 \mu g dm^{-3}$ como máximo aceitável para o pesticida Thiodan⁽⁴⁾. Portanto, o objetivo deste trabalho é a síntese e caracterização do compósito *HML/PDMcT/PAni* e sua aplicação como adsorvente do pesticida Thiodan em soluções aquosas.

MATERIAIS E MÉTODOS

SÍNTESE DO HML [Co-Al-Cl]

O hidróxido misto lamelar de [Co-Al-Cl] foi sintetizado pelo método da co-precipitação a pH constante e igual a 7, 8 e 9. Utilizou-se 30 mL de uma solução contendo $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nas concentrações de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Em um béquer, foi adicionado 30 mL de uma solução $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. A solução de cátions metálicos foi adicionada lentamente à solução do béquer, e com a finalidade de manter o pH de síntese constante igual a 7, 8 e 9 foi adicionado ao mesmo tempo, uma solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O sistema foi colocado sob agitação constante à temperatura ambiente. O material foi filtrado a vácuo, lavado com solução de pH 8 e em seguida seco em estufa à uma temperatura de 60 a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

SÍNTESE HML/PDMcT

Foram dispersos 400 mg de HDL em 25 mL de água e acetonitrila (50% v/v) com $6,24 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cítrico, por 30 minutos no ultra-som. Em seguida, foram adicionados $6,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de monômeros de DMcT à dispersão de HDL. Foi preparada uma solução aquosa contendo $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de agente oxidante FeCl_3 . Esta solução aquosa foi adicionada lentamente à solução anterior sob agitação moderada.

SÍNTESE DO COMPÓSITO TERNÁRIO HML/PDMcT/PAni VIA QUÍMICA

Uma solução de 1 mol L^{-1} de HCl e 3 mol L^{-1} de NaCl e $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionada à solução contendo $0,126 \text{ mol L}^{-1}$ de monômero anilina conjuntamente com os pós dispersos de HDL/PDMcT sintetizados anteriormente, sob agitação moderada e mantida resfriada a $-10 \text{ }^\circ\text{C}$.

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 $0,01^\circ$ a cada 10 s. A faixa de varredura foi de 5 a 70° . 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 Sputter Coater, SCD modelo 50.

ADSORÇÃO

Os testes de adsorção foram efetuados à temperatura ambiente e em pH 9 mantidos por adição de NaOH/HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Foram adicionadas 100 mg de HML [Co-Al-Cl] em balões de 100 mL. As soluções ficaram em repouso por 30 min. Os sobrenadantes foram recuperados para avaliar a concentração de pesticida residual que foi determinado por espectroscopia de UV-VIS. A absorbância foi medida a 212 nm⁽⁵⁾ em um aparelho UV – 1650DC (UV – Visible Spectrophotometer) da marca Shimadzu.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se que a razão da intensidade do pico de difração correspondente ao plano 003 é o dobro da do plano 006. Além disso, nota-se também a presença de um pico de difração correspondente ao plano 110. A partir destes picos de difração observados foi possível indexar a estrutura lamelar. O difratograma da PAni Fig. 2 (a) apresenta o pico atribuído à reflexão (110) sendo mais intenso do que o correspondente à reflexão (100) reflexões referentes ao ângulo de inclinação do anel. Nota-se que o difratograma de raio-x do compósito ternário Fig. 2 (b), não apresentou picos de difração característicos de apenas um constituinte, indicando que o comportamento amorfo da PAni, possivelmente tenha ocultado a coexistência dos picos de difração do PDMcT e do HDL.

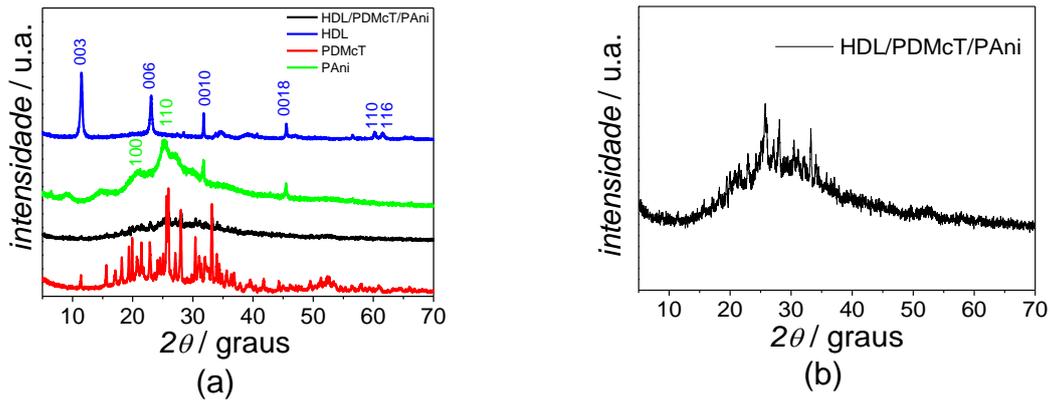


Fig. 2: Difratomogramas de raio-x de amostras de HML, PDMcT, PAni, HML/PDMcT, HML/PAni e HML/PDMcT/PAni.

Realizou-se a análise morfológica do material sintetizado por microscopia eletrônica de varredura e o HML apresentou uma superfície constituída de placas inorgânicas sobrepostas com um formato irregular, típico do material com estrutura tipo hidrotalcita, obtido através do método de síntese de co-precipitação a pH constante 8 (Fig. 3 (a)). Além disso, observa-se nas micrografias de MEV do compósito HDL/PDMcT/PAni, um grande número de cristalitos compactos de diversas formas característicos do PDMcT e nanofibras de polianilina indicando uma associação entre os diferentes constituintes do compósito como pode ser observado na Fig.3 (b).

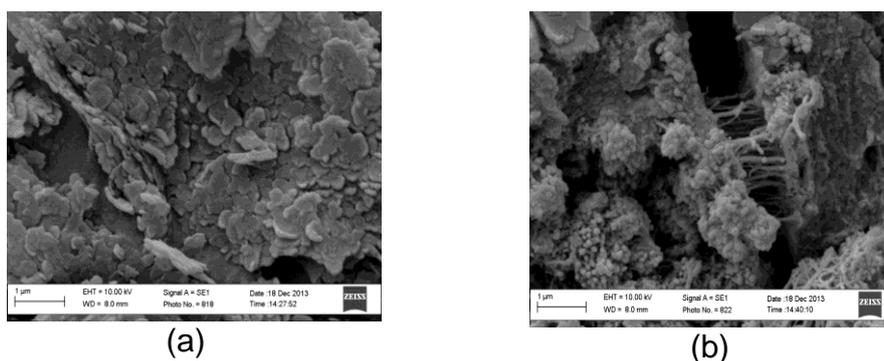


Fig. 3: Micrografia de MEV (a) HDL e (b) compósito de HDL/PDMcT/PAni com ampliação de 40.000 vezes.

O teste de adsorção ocorreu no pH 9 que favorece a estabilidade do pesticida, pois em pHs abaixo ou acima deste ocorre a hidrólise do ES com o tempo de

contato de 30 minutos e massa do compósito de HML/PDMcT/PAni de (100,0 mg), foram realizados ensaios variando a concentração do ENDOSULFAN em soluções de 0,25 a 4,0 mmol L⁻¹. Calcularam-se os valores de Q_e e C_e através da Eq. (A). A partir dos valores de C_e versus Q_e, obtiveram-se a isoterma de adsorção do Thiodan pelo HML/PDMcT/PAni conforme ilustrado na Fig.4.

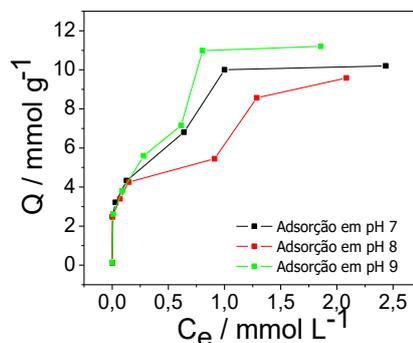


Fig. 4: Isoterma de adsorção de Thiodan, utilizando o compósito HML/PDMcT/PAni como adsorvente no pH 9, à temperatura de 25 °C por 30 minutos.

Na Tab. I observam-se as porcentagens de adsorção das concentrações de Thiodan a pH 9 onde houve a maior retenção do pesticida no compósito HML/PDMcT/PAni foi obtida para as concentrações de 0,25 e 0,50 mmol L⁻¹, indicando que uma maior adsorção é favorecida nesta faixa de concentração de pesticida. Considerando as bases teóricas em que se estabelece o modelo de Langmuir que considera que todos os sítios de adsorção são equivalentes e as ligações do adsorvente com o adsorvato são ligações efetivas. Então, a boa correlação dos dados indica que o processo ocorre por cobertura da monocamada superficial do adsorvente de forma homogênea. O platô observado na curva da isoterma indicam adsorção em monocamada completa ⁽⁶⁾. Após todas essas caracterizações o HML foi testado como adsorvente do pesticida Thiodan, obtendo aproximadamente 98% de retenção em soluções aquosas.

Tab. I: Porcentagens de adsorção das concentrações de Thiodan com 100 mg de compósito HML/PDMcT/PAni em balões de 100 mL por 30 min.

Concentração /mmol L ⁻¹	Porcentagem de adsorção / %
0,25	97,89
0,50	96,37
1	88,56

2	75,72
4	67,91

CONCLUSÕES

Concluiu-se que foi possível realizar a síntese química de compósitos tendo como agente ponte o 2,5-dimercapto- 1,3,4-tiadiazol entre o HDL e a polianilina. A partir dos resultados de raio-X que o HML sintetizado pelo método de co-precipitação a pH constante 8, apresentou picos de difração definidos podendo indexá-los à estrutura tipo hidrotalcita e o DRX do compósito mostrou que a amorficidade do polímero condutor não ocultou os picos de difração característicos do HML. As micrografias de MEV mostraram um HML com uma morfologia irregular contendo placas inorgânicas sobrepostas. Já, nas micrografias de MEV do compósito HML/PDMcT/PAni observou-se um grande número de cristalitos compactos de diversas formas característicos do PDMcT e nanofibras de polianilina indicando uma associação entre os diferentes constituintes do compósito. Portanto, tendo em vista os resultados obtidos de adsorção em aproximadamente 98%, pode-se concluir que o compósito HML/PDMcT/PAni é um material promissor como adsorvente, contribuindo assim para a retirada significativa do pesticida THIODAN de águas contaminadas.

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) INACIO, J.; TAVIOT-GUE´HO, C.; FORANO, C.; BESSE, J. P. Adsorption of MCPA pesticide by Mg Al-layered double hydroxides. **Applied Clay Science**. n° 18, p. 255–264, 2001.
- (2) LAGALY, G. Pesticide – clay interactions and formulations. **Applied Clay Science**. n° 18, p. 205–209, 2001.
- (3) GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA; S. N.; SMITH, D. “Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and

its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids". **Journal of the Chemical Society**, 3973-3993, 1960..

(4) BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria N° 518 de 25 de Março de 2004 In: **ANVISA**<http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf >Acesso em: 25 de fev. 2016.

(5) WINK O. UV- Vis- Spectrum. **HoecustAnalyt**. Labor. Germany. 1985.

(6) TRONTO, J. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores**. Ribeirão Preto. Tese de doutorado - Universidade de São Paulo, 2006.

CHEMICAL SYNTHESIS OF COMPÓSITOS HML / PDMcT / PA_ni AND ITS APPLICATION AS THE TRIODAN ADSORBENT IN AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

The mixed hydroxide lamellar [Co -Al- Cl] was synthesized by the coprecipitation method constant pH 8. The synthesis composite HML/PDMcT/PAni was carried out via chemical. The DRX composite HML/PDMcT/PAni showed that one amorphicity in the conductor polymer doesn't hide the diffraction peaks characteristic of HML. The MEV micrographs of composite HDL / PDMcT / PAni showed a large number of crystallites compacts with several shapes characteristic to PDMcT and nanofibers of polyaniline indicating an association between the different constituents forming the composite. The results of the adsorption was 98% of the pesticide in the composite HML / PDMcT / PAni , the composite can contribute so significantly to one Thiodon withdrawal in contaminated pesticide waters .

Key-words: Mixed Hydroxide Metal , composite , Adsorbent , pesticide, Thiodan .