

Titulo do Trabalho

SISTEMA ESTRUTURADO ARGILOMINERAL – 8-HIDROXIQUINOLINA EMPREGADO PARA REMOÇÃO DE ÍONS Pb(II) DE MEIO AQUOSO

Nome do Autor (a) Principal

Bruno Della Rovere Binhardi.

Nome (s) do Co-autor (a) (s)

Lilian Danielle de Moura Torquato; Fernando Luis Fertoni; Iêda Aparecida Pastre.

Nome (s) do Orientador (a) (s)

Fernando Luis Fertoni

Instituição ou Empresa

UNESP / IBILCE – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto – SP.

Instituição (s) de Fomento

Programa CNPq/PIBIC - Unesp

E-mail de contato

bruno.binhardi@gmail.com

Palavras-chave

8-hidroxiquinolina, argila, íon chumbo (II).

1. INTRODUÇÃO

Argilas são aluminossilicatos, minerais de ocorrência natural no solo e em depósitos mineralógicos, puros. Uma das propriedades a partir da qual as argilas atraem atenção é a sua capacidade de formar colóides quando dispersas em solução aquosa [1]. Os metais pesados são poluentes muito comuns na atualidade. Quando lançados no ambiente como resíduos industriais sua concentração aumenta consideravelmente, acarretando sua absorção pelos diferentes níveis da cadeia alimentar, o que leva a vários efeitos ecotoxicológicos. O íon chumbo, por exemplo, quando acumulado em organismos vivos, principalmente no ser humano causa retardamento mental e desencadeia uma série de processos mutagênicos. Sua fonte de contaminação principal é devido a atividades industriais, tais como descarte e reciclagem de baterias; refinamento de óleo; indústria de tintas; indústria de revestimentos metálicos e de fundição [2].

Uma possibilidade para a retenção dos íons de metais pesados é o emprego de argilas. A aplicação desses argilominerais como removedores de metais vem sendo objeto de estudo devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização destes materiais. A argila montmorilonita tem sido empregada como adsorvente de vários cátions de metais pesados [3]. Estudos envolvendo argila, SWY-1 e molécula orgânica 8-hidroxiquinolina (8HQ) [4] e argilas - moléculas orgânicas - íon metálico indicam que a presença do complexante potencializa o efeito de adsorção estabilizando o complexo ternário [5].

2. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo geral a investigação das interações dos sistemas estruturados argila-8HQ-M(II) e argila-M(II)-8HQ, sendo M= Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Hg(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II), em suspensão aquosa e em estado sólido para a caracterização dos sistemas.

3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Investigar: **a** – a formação de complexos binários, em solução aquosa, e ternários do tipo $(\{[>Si-O\]_n[Pb(II)-(8HQ)_k]\}^{2-n-k})$, sobre o substrato de argila (montimorilonita); **b** – a decomposição térmica do compósito (argila-8HQ) e do compósito na presença de íon Pb(II); **c** – a variação do espaço interlamelar observado para o compósito SWY-1-Pb(II)-8HQ e compará-lo com os sistemas anteriormente investigados.

4. METODOLOGIA

A argila **SWY-1** (Wyoming – USA), da família das montimorilonitas expansíveis 2:1. Reagentes de qualidade Merck. Equipamentos: Espectrofotômetro Cary1E UV-Visível / Varian, cubetas de quartzo (1,00 cm). SDT 2960 (TG-DTG) e DSC 2910 (DSC)-TA Instruments. Cadinho de $\alpha-Al_2O_3$ para TG-DTG e de alumínio com tampa perfurada para DSC. SIMENS D-5000 e uma radiação de $CuK\alpha=1.54184 \text{ \AA}$ para Difractometria de raios X (XRD).

Iniciou-se o estudo na região do UV-Visível do efeito pH sobre o sistema **8HQ-H₂O**, a partir de alíquotas de solução aquosa de **8HQ**, $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes pH - adição de microvolumes de HCl (1; 0,1 e 0,01 mol L^{-1}) e NaOH (0,1 e 0,01 mol L^{-1}). Estudou-se o sistema **SWY-1-8HQ** com adição de microvolumes da solução matriz de 8HQ ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) à suspensão de SWY-1 (0,11 g L^{-1} mantida sob agitação constante e temperatura ambiente por 24 h) com ($3,0 \leq C_{8HQ} \leq 60 \times 10^{-6}$) mol L^{-1} até a saturação dos sítios ácidos da SWY-1, observada pelo aparecimento do pico referente ao dímero (8HQ)₂ em 240 nm; o estudo da interação **SWY-1-8HQ-Pb(II)**, concentração de 8HQ igual a $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, foi feito a partir de adições de solução estoque de Pb(NO₃)₂, $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, para ($1,0 \leq C_{Pb(II)} \leq 44$) $\times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Para o preparo do sistema **SWY-1-Pb(II)-8HQ** primeiramente foi adicionado o Pb(II) e posteriormente a 8HQ. Para obtenção do branco para SWY-1-8HQ, foi adicionada à cubeta de referência a suspensão de SWY-1 e, para os sistemas contendo Pb(II), foi adicionada à cubeta de referência a suspensão do compósito **SWY-1-8HQ** obtida anteriormente. Nos demais estudos, utilizaram-se água destilada como branco. O compósito em estado sólido ($\approx 7 \text{ mg}$)

empregando-se as técnicas DTG e DSC, em atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1} a $10^\circ\text{C min}^{-1}$) em cadinhos de alumina e de Al, respectivamente. Os compósitos foram preparados em estado sólido a partir da centrifugação de suspensões preparadas conforme descrito anteriormente. Os compósitos foram deixados em dessecadores a vácuo para a eliminação do excesso de solvente.

5. RESULTADOS

O perfil dos espectros obtidos na região do UV para soluções preparadas com diferentes valores de pH revelou a presença de picos de absorção característicos como função do pH. Foram estudadas as faixas de pH: **1-** ácido: $1 \leq \text{pH} \leq 4$, faixa na qual o nitrogênio situado no anel aromático encontra-se protonado (**8HQ-H⁺**) com λ_{max} em 251 nm. **2-** próximo a neutralidade: $\text{pH } 5 \leq \text{pH} \leq 7$, presença preferencial do dímero ((**8-HQ**)₂ - $k_{\text{dimerização}} = 7,0 \times 10^7$), com λ_{max} em 240 nm, com absorvidade molar inferior a do monômero protonado. **3-** básico: $7,5 \leq \text{pH} \leq 12$, formação dos monômeros: **8HQ** ($7,5 \leq \text{pH} \leq 10$) e desprotonado **8HQ⁻** ($\text{pH} \geq 10$). O pH foi então ajustado para pH 6 de modo a trabalhar-se na presença da espécie 8HQ (monômero). Com a adição de 8HQ a suspensão de argila, pH 6, inicialmente verifica-se um crescente aumento da intensidade do pico com λ_{max} em 257 nm, referente ao monômero adsorvido nos sítios ácidos da **SWY-1**, gerando a espécie **8HQ-H⁺**; a partir de $3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de **8HQ** nota-se o aparecimento e intensificação do pico com λ_{max} em 240 nm, saturação dos sítios ácidos da superfície da **SWY-1** e concomitante formação da espécie (**8HQ**)₂, sobre a superfície.

Os compósitos em suspensão foram submetidos a adição de íons Pb(II), em concentração ($C_{\text{Pb(II)}}$) crescente, no intervalo de $C_{\text{Pb(II)}}$, ($0,1 \leq C_{\text{Pb(II)}} \leq 8$) $\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, verificando-se o aparecimento e intensificação de dois picos em 207 e 265 nm e a concomitante atenuação da banda de absorção do (**8HQ**)₂ com λ_{max} em 240nm, devido à redução da concentração do mesmo pela possível formação das espécies complexas $\{[>\text{Si} - \text{O}]_n [\text{Pb(II)}-(\text{8HQ})_k]\}^{2-n-k}$ e de $[\text{Pb}(\text{8HQ})]^{2+}$ adsorvido na superfície. O pico com λ_{max}

em 207 nm apresenta elevado valor do coeficiente de absorvidade molar (ϵ); o pico com λ_{\max} em 265nm, característico da interação com a **8HQ** associada ao substrato apresenta baixo valor relativo de ϵ .

Caracterizadas as espécies presentes na superfície da argila em suspensão aquosa, foram preparados os compósitos em estado sólido para a caracterização física empregando as técnicas de análise térmica (DTG e DSC) e de difratometria de raios X.

As curvas DTG, associadas às curvas DSC, correspondentes, permitiram sugerir o processo em cinco etapas de perda massa para ambas as preparações sendo: **1-** eliminação do solvente (56 °C), endotérmica; **2-** sublimação da espécie dimérica, (**8HQ**)₂, adsorvida sobre a superfície da argila (220 °C), endotérmica [4]; **3-** a decomposição do **[Pb(8HQ)]²⁺-SWY-1** adsorvido sobre o substrato (300 °C), endotérmica; **4-** a decomposição térmica do complexo **{[>Si - O]_n [Pb(II)-(8HQ)_k]^{2-n-k}}** (419 °C), exotérmica; **5-** a decomposição térmica da **8HQ** fortemente adsorvida na superfície da argila e no espaço interlamelar (590 °C), exotérmica, concomitante com o colapso do sistema estruturado ocasionado pela remoção de água de constituição da argila. O perfil geral das curvas DTG é muito semelhante, apesar da forma de preparo do compósito, o que é corroborado pelos dados de difratometria de raios X.

Os dados de difratometria de raios X, obtidos para os compósitos em estado sólido, para a argila, e o compósito na ausência de íons Pb(II), permite afirmar que os espaços interlamelar observados para os compósitos **8HQ-Pb(II)-SWY-1** e **SWY-1-8HQ**, na presença de excesso de **8HQ** são aproximadamente iguais [4]. Tal fato permite sugerir, em comparação com os dados obtidos para o compósito **Pb(II)-8HQ-SWY-1**, que a presença do íon Pb(II), inicialmente, adicionado a matriz da argila, apresente-se: **1)** formando um complexo ternário: **{[>Si - O]_n [Pb(II)-(8HQ)_k]^{2-n-k}}**; **2)** apresentando-se inclinado com relação ao plano da lamela (proximidade entre os valores de espaços lamelares).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados experimentais permitiram concluir que o melhor pH para os ensaios em meio aquoso e em suspensão compreende o intervalo ($5 \leq \text{pH} \leq 7$). As espécies presentes na superfície da argila, **SWY-1**, pH 6, foram o dímero $(8\text{HQ})_2$ e o monômero protonado 8HQ-H^+ . O sistema **8HQ-SWY-1** é sensível à presença do íon metálico Pb(II) com o desenvolvimento de picos de absorção em 207 e 265 nm. Os picos observados estão relacionados à formação das espécies: $[\text{Pb}(8\text{HQ})]^{2+}\text{-SWY-1}$ e $\{[>\text{Si} - \text{O}]_n [\text{Pb}(\text{II})\text{-(}8\text{HQ)}_k]^{2-n}\}$, corroborados nos dados de análise térmica e de raios X.

7. REFERÊNCIAS

- 1- HUNTER, R. J. Foundations of Colloid Science. v.1, cap.1, Claredon Press, Oxford. 1987.
- 2- RAMPLEY, C. G.; OLGDEN, K. L. Preliminary studies for removal of lead from surrogate and real soils using a water soluble chelator: adsorption and batch extraction. Environ. Sci. Technol., v.32, n.7, p.987-993, 1998.
- 3- ABOLLINO O.; ACETO M.; MALANDRINO M.; et all. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. Water Reserch, v.37, p. 1619-1627, 2003.
- 4- PASTRE, I. A.; et all. Thermal behaviour of intercalated 8-hydroxyquinoline (oxine) in montmorillonite clay. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 75, p. 661–669, 2004.
- 5- HIZAL, J., APAK, R. Modeling of cadmium(II) adsorption on kaolinite-based clays in the absence and presence of humic acid. Applied Clay Science, v. 32, p. 232–244, 2006.