

COMPORTAMENTO FOTOQUÍMICO E ELETROQUÍMICO DE SISTEMAS MICROHETEROGÊNEOS CONTENDO METAIS PESADOS.

Guilherme Campos de Carvalho, Fernando Fertonani, Iêda Aparecida Pastre. – Química – Química Ambiental – Departamento de Química e Ciências Ambientais – Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas – Campus de São José do Rio Preto.

Argilas são aluminossilicatos, minerais de ocorrência natural no solo e em depósitos mineralógicos, puros. Existe uma grande variedade de argilas ocorrendo na natureza, possuindo diferentes composições químicas, morfológicas, propriedades coloidais e de superfície. Uma das propriedades a partir da qual as argilas atraem atenção é a sua capacidade de formar colóides quando dispersas em solução aquosa [1,2].

Os metais pesados são contaminantes ambientais muito comuns na atualidade. Seu comportamento, transporte e destino no ambiente dependem dos mecanismos de sorção no solo ou em partículas em suspensão presente no ar ou no meio aquático. Quando lançados no ambiente como resíduos industriais sua concentração aumenta consideravelmente. Assim, a sua absorção, pelos tecidos animais e vegetais, e o seu caminho na cadeia alimentar leva a vários efeitos ecotoxicológicos vindo a afetar os seres que estão no final da cadeia alimentar [3].

Várias são as possibilidades para a remoção do metal pesado, no entanto muitas delas conduzem a problemas ainda maiores. Uma alternativa de tratamento de solo, recente, é o emprego da tecnologia de quelação [4] para remoção de metais pesados. A utilização de um quelante como o sal do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) não causa agressão excessiva ao ambiente, como acontece, por exemplo, na lavagem ácida do solo, além de poder complexar uma grande variedade de íons metálicos presentes no solo. Porém, a utilização de EDTA fica limitada em casos de solos pobres em íons Ca^{+2} e Mg^{+2} .

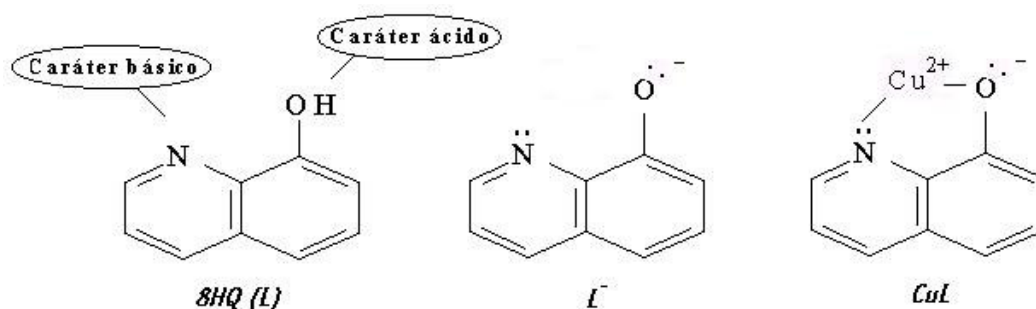
Spark, K. M. et. al. [5] investigaram adsorção de Cu(II), Zn(II), Co(II) e Cd(II) em caulinita, em função do pH, caracterizando dois estágios de adsorção: a adsorção do tipo 1, que ocorre diretamente nos sítios negativos de interação, e a adsorção do tipo 2, que está associada à variação da densidade de carga na superfície, ou seja do potencial de superfície.

A aplicação de argilominerais, como removedores de metais vem sendo objeto de estudo devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização destes materiais.

A montmorilonita tem sido empregada como adsorvente de íons metálicos, como Cr^{3+} [6], Cd^{2+} [7], dentre outros. Assim, o entendimento das propriedades de sistemas organizados, tais como micelas, polieletrólitos e vesículas, e a grande aplicação industrial das argilas leva ao interesse pelo estudo de sistemas estruturados constituídos por argilas.

Como os argilominerais e ligantes orgânicos são empregados como removedores de metais nos processos de despoluição, objetiva-se no presente trabalho investigar a interação de íons metálicos especificamente com argila SWY-1, modificada pela adsorção prévia do complexante 8-hidroxiquinolina (8-HQ).

A argila utilizada, SWY-1, proveniente de Wyoming - USA, pertence à família das montmorilonitas, expansíveis, 2:1. Abaixo estão representadas a estrutura da molécula de 8-HQ (Merck), do monômero, e do complexo Cu(II)-8-HQ.



A suspensão estoque de SWY-1, 0,11 g L⁻¹ foi preparada suspendendo 0,0275 g da argila para um volume final de 250 mL de água destilada e sob agitação por 24 h (evitando o aquecimento da suspensão).

As leituras espectrofotométricas foram realizadas, em um espectrofotômetro Cary1E UV-Visível / Varian empregando cubetas de quartzo (1,00 cm), a partir de adições sucessivas de solução estoque: 1) de 8-HQ 1x10⁻³ mol L⁻¹, 150 µL, seguido de agitação mecânica por 3 min; 2) de CuSO₄ 1x10⁻³ mol L⁻¹, 30, 75 e 150 µL, seguido de agitação mecânica por 3 min; a uma cubeta de volume de 3 mL de água ou de suspensão de argila no pH de estudo, sem o emprego de tampão, seguido da leitura espectrofotométrica imediata [8,9]. Para medidas em solução aquosa utilizou-se água destilada como branco e no caso dos estudos com argila suspensão aquosa 0,11 g L⁻¹.

As medidas condutimétricas e de pH foram feitas empregando um condutivímetro Digimed / DM31, e um pHmetro Analion / PM608, empregando condições idênticas as das medidas espectrofotométricas. Após cada adição de ligante ou metal procedia-se à agitação mecânica automática.

O estudo do comportamento espectrofotométrico da 8-Hidroxiquinolina (8HQ) com a variação do pH está apresentado na Figura 1. O perfil dos espectros revela a presença de diferentes espécies como função do pH, com picos de absorção característicos. Em pH muito ácidos, 1 ≤ pH ≤ 4, o nitrogênio situado no anel aromático apresenta-se na forma protonada (HL⁺) absorvendo no comprimento de onda (λ) de 250 nm. Em pH próximo da neutralidade, 5 ≤ pH ≤ 7, observa-se a presença, preferencial, do dímero (L₂), espécie que absorve no λ de 240 nm, com absorvidade molar inferior a do monômero protonado.

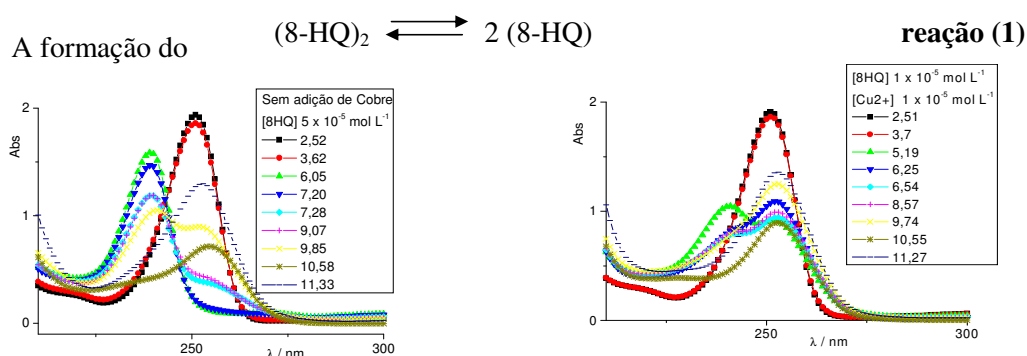


Figura 1: Comportamento espectrofotométrico da sonda 8-HQ; intervalo de 1 ≤ pH ≤ 11.

Figura 2: Comportamento espectrofotométrico da sonda 8-HQ na presença de C_{Cu(II)} 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹; 1 ≤ pH ≤ 11.

dímero é atribuída às pontes de hidrogênio entre o hidrogênio do grupo OH da molécula de 8-HQ e o nitrogênio do anel aromático da segunda molécula. Em pH básicos, 7,5 ≤ pH ≤ 12, ocorre o deslocamento do equilíbrio da reação de dissociação do dímero (**reação 1**) para a formação dos monômeros: a) não protonado HL (7,5 ≤ pH ≤ 10); e b) desprotonado, L⁻ (pH ≥ 10).

A Figura 2 apresenta o comportamento espectrofotométrico, na região do UV, da 8-HQ na presença de íons Cu(II), 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹, no intervalo de 1 ≤ pH ≤ 11. A figura revela que o aumento da concentração dos íons Cu(II) promove o deslocamento do equilíbrio de dimerização, **reação 1**, para a formação e a intensificação do pico em 252 nm, com o conseqüente decaimento da intensidade do sinal de L₂. A presença do pico em 252 foi atribuído a formação do complexo [CuL]⁺. É importante observar que para 1 ≤ pH ≤ 4 a presença dos íons Cu(II) não altera a intensidade da banda de absorção da espécie HL⁺ nem a posição da mesma, sugerindo a competição entre a protonação e a complexação, com a predominância da protonação do par de elétrons do hetero-átomo do anel aromático.

O efeito da adição de íons Cu(II), em soluções de diferentes pH, está representado na Figura 3. Assim: 1) em pH 2,52 observa-se que a adição de cobre para C_{Cu(II)} ≥ 5,0x10⁻⁵ mol L⁻¹, C_{Cu(II)}=C_{8HQ}, não é suficiente para promover a complexação do metal, predominando a espécie protonada (HL⁺); 2) em pH 6,05, com a adição do Cu(II), para C_{Cu(II)} ≥ 1 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, tem-se um considerável abaixamento do pico em 240 nm (L₂) com a conseqüente intensificação da banda de absorção em 252 nm e o deslocamento batocrômico da mesma com o aumento de C_{Cu(II)}, atribuídos a formação do

complexo $[\text{CuL}]^+$; 3) em pH 10, observa-se uma intensificação da banda de absorção em 256 nm, proveniente da formação da espécie $[\text{CuL}]^+$, minimizando a concentração do L_2 , em comparação com o pH 6. Esta minimização tem uma contribuição acentuada do pH, por estar gerando a espécie L^- , o que favorece a interação Cu-L.

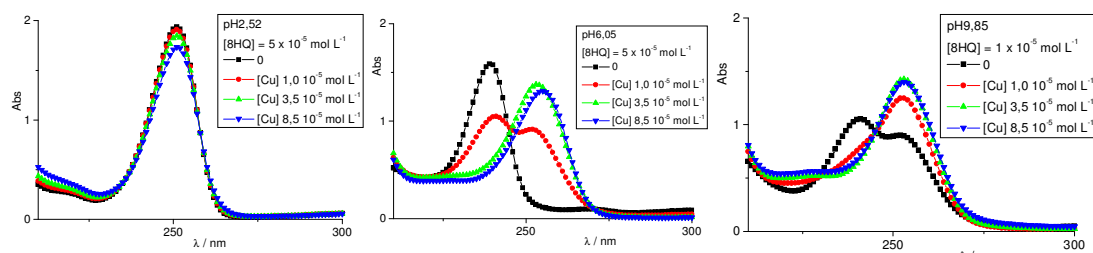


Figura 3: Comportamento espectrofotométrico da sonda 8-HQ em diferentes ($1,0 \leq C_{\text{Cu(II)}} \leq 8,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; pH: a) 2,52; b) 6,05; c) 9,85.

Os resultados obtidos da medida de condutividade iônica das soluções revelaram: a) que em $\text{pH} < 4$, a adição de Cu(II) não afeta a condutividade iônica do meio, o que já era esperado devido à elevada concentração de íons H^+ ; b) em $5 \leq \text{pH} \leq 9$ ocorre o aumento da condutividade com o aumento da $C_{\text{Cu(II)}}$ devido a formação da espécie $[\text{CuL}]^+$, que é condutora; c) em $\text{pH} > 11$, a condutividade diminui devido à formação de hidroxocomplexos $[\text{Cu}_x(\text{OH})_y]^{2x-y}$.

O estudo do comportamento espectrofotométrico da 8HQ em suspensão aquosa de SWY-1, $0,11 \text{ g L}^{-1}$, para $1,44 \leq \text{pH} \leq 11$, está apresentado na Figura 4. A figura revela a presença das espécies L_2 e HL adsorvida na superfície das lamelas, atendendo ao equilíbrio representado a partir da **reação 2**. O efeito do pH pode ser interpretado da mesma forma que para o sistema aquoso. O que fica evidente para este sistema é a formação da espécie L^- , porém, com intensidade de absorção próxima ao observado para o pH 10,18, o que sugere que esta espécie apresenta uma absorvidade molar menor do que a espécie HL e λ de absorção deslocado para 255 nm.

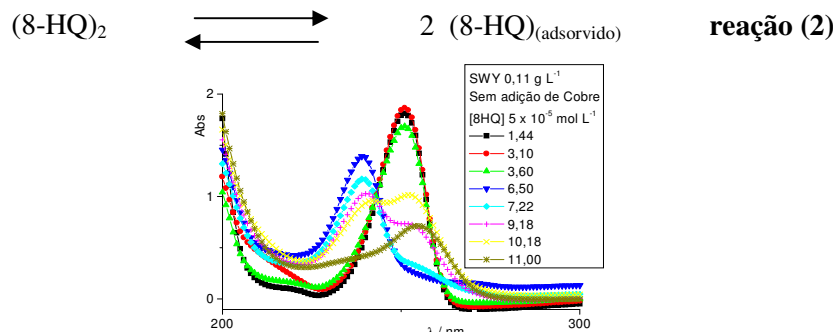


Figura 4: Comportamento espectrofotométrico da sonda 8-HQ em suspensão de argila SWY-1, $0,11 \text{ g L}^{-1}$; $1,44 \leq \text{pH} \leq 11$.

O efeito da adição de Cu(II) na suspensão aquosa do compósito SWY-1-8-HQ, em diferentes pH, está apresentado na Figura 5. Em $\text{pH} < 3,1$ não são observadas mudanças significativas na intensidade do pico e no λ de absorção. Entretanto, observa-se a atenuação da banda de absorção em 251 nm e o alargamento da mesma na região de 260 a 270 nm, com o incremento da $C_{\text{Cu(II)}}$. Tal comportamento sugere que o monômero (HL) encontra-se protonado (H_2L^+ -SWY-1) e adsorvido sobre a superfície da argila e estando, parte do mesmo, complexado pelos íons Cu(II). Em pH próximo a neutralidade (pH 6,50) observa-se a presença da espécie $\text{L}_{2\text{adsorvida}}$. Com a adição do Cu(II) verifica-se a formação imediata do complexo $[\text{CuL}]^+$. Com o aumento da $C_{\text{Cu(II)}}$ a banda de absorção não apresenta discriminação significativa de intensidade, porém, observa-se um deslocamento batocrômico de 252 para 256 nm. Para $\text{pH} > 10$ observa-se uma atenuação significativa da banda de absorção em 240 nm ($\text{L}_{2\text{adsorvido}}$) e a presença de uma banda intensa em 256 nm devido a espécie $\text{L}_{\text{adsorvida}}^-$. Porém, com a adição de Cu(II) verifica-se a intensificação da banda em 256 nm, semelhante ao ocorrido para pH 6,5, e ausência de intensificação da banda de absorção.

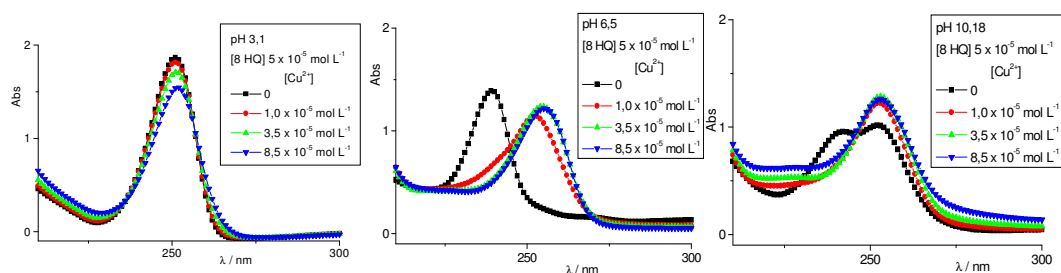


Figura 5: Comportamento espectrofotométrico do sistema ternário SWY-1-8-HQ-Cu(II); ($1,0 \leq C_{\text{Cu(II)}} \leq 8,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; pH: a) 3,10; b) 6,50; c) 10,18.

Como conclusão parcial pode-se constatar, a partir dos resultados experimentais, que o melhor intervalo de pH para se estudar a formação do composto SWY-1-8-HQ e para proceder ao estudo da interação composto íons Cu(II), como modelo de complexação para os íons de metais pesados, está entre os pH 5 e 6. Este intervalo permite estudar a formação do complexo $[\text{CuL}]^+$, na ausência de interferência do monômero HL, permitindo, assim, tanto em solução aquosa quanto em suspensão do composto determinar a constante de equilíbrio de complexação da espécie $[\text{CuL}]^+$. Ainda, foi possível constatar que a superfície da argila atua de modo a potencializar a interação Cu-L, estando a molécula da 8-HQ adsorvida a superfície da argila.

Referencias Bibliográficas

- 1- HUNTER, R. J.. *Foundations of Colloid Science*. v.1, cap.1, Claredon Press, Oxford. 1987.
- 2- CHAGAS, A. P. *Argilas : Essências da Terra*. cap.1, Moderna Ltda. 1996.
- 3- AZEVEDO, F. A., CHASIN, A. A. M. *As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia*. São Carlos: RiMa, 2003. São Paulo: Intertox, 2003. 340p.
- 4- MERCIER, L., DETELLIER, C. Preparation, characterization and applications as heavy metals sorbents of covalently grafted thiol functionalities on the interlamellar surface of montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.* (Washington), v.29, n.5, p.1318-1323. 1995.
- 5- SPARK, K. M., WELLS, J. D., JOHNSON, B. B.. *European Journal of Soil Science*. v.46, p.633, 1995.
- 6- RODRIGUES, J.R., GUARINO, A.W.S., AGUIAR, M.R.M.P., “Estudo da capacidade de remoção de íons cromo³⁺ por uma montmorilonita brasileira” – Trabalho apresentado na 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Maio de 2001, resumo AB-092.
- 7- PAVEI, A. D., CHAGAS, C.U., LIMA, V.R., NOME, F. e FIEDLER, H.D., Novo método de determinação de Cd em soluções contendo material sedimentário: adsorção em montmorilonita. Trabalho apresentado na 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, resumo QA-123. 2001.
- 8- PASTRE, I. A., MIOLA, L., GESSNER, F. Comportamento de Sondas Fluorescentes em Argilas em Suspensão. Trabalho apresentado na 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas, MG. 1997.
- 9- CUCOLO, G. R., PASTRE, I. A. Efeitos do meio nos processos fotoquímicos e fotofísicos dos derivados catiônicos do antraceno. Trabalho apresentado no XI Congresso de Iniciação Científica da UNESP. Exatas, menção honrosa, enviado para publicação.