



## **ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cu(II) E Zn(II) EM COMPOSTOS CRISTALINOS LAMELARES**

Bárbara Bulhões Cazula (PIBIC/CNPq-FA-UEM), Ana Paula Brandão Dias, Angélica Machi Lazarin-(Orientadora), e-mail: amlazarin2@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Departamento Química.

### **Ciências Exatas e da Terra - Química**

**Palavras-chave:** síntese, intercalação, adsorção.

#### **Resumo:**

O composto cristalino lamelar fosfato de cálcio (CaP) foi sintetizado e intercalado com o ácido p-aminobenzóico (PABA), gerando o CaP/PABA. Neste composto lamelar foi adsorvido os íons Zn(II) e Cu(II), com formação de complexos lamelares metalados (CaP/PABA/Zn e CaP/PABA/Cu). Estes novos materiais foram caracterizados por análise elementar, difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, área superficial específica e microscopia eletrônica de varredura

#### **Introdução**

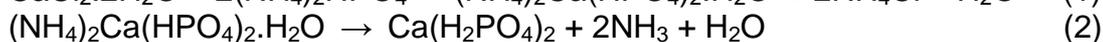
O processo de intercalação consiste na inserção reversível das espécies hóspedes dentro da região interplanar de um hospedeiro lamelar. Uma importante propriedade de um composto lamelar é que a estrutura das lamelas deve ser essencialmente mantida no processo de intercalação (ALBERTI, BEIN, 1996). A caracterização dos compostos de intercalação é um dos desafios importantes desta área, sendo fundamental para o seu desenvolvimento, não só no que se refere às propriedades como também às aplicações destes sistemas. Os fenilfosfonatos intercalados com compostos orgânicos têm despertado interesses, uma vez que podem atuar como ligantes para a coordenação de íons metálicos em sua superfície e serem utilizados na construção de eletrodos quimicamente modificados, no estudo do comportamento eletroquímico destes compostos, em eletroanálise e eletrocatalise (RAJ, OHSAKA, 2001) e também na adsorção e pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas. Este trabalho descreve a preparação e caracterização do composto cristalino lamelar fosfato de cálcio intercalado com o ácido 4-aminobenzóico e sua aplicabilidade na determinação dos íons metálicos, Cu(II) e Zn(II) presentes



em etanol, utilizado como combustível para motores de automóveis. Os materiais foram caracterizados por análise elementar, difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, área superficial específica e microscopia eletrônica de varredura

## Materiais e métodos

O fosfato de cálcio foi sintetizado pela reação do cloreto de cálcio com o fosfato de amônio dibásico sob aquecimento de 363 K, cujas reações podem ser escritas:



A intercalação foi realizada pela agitação em banho termostatizado do fosfato de cálcio em solução etanólica do ácido 4-aminobenzóico.

A adsorção dos íons metálicos, Cu(II) e Zn(II), na superfície foi efetuada em meio etanólico ( $25,0 \text{ cm}^3$ ), nas concentrações  $0,5 \times 10^{-2}$  a  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Em cada amostra, adicionou-se aproximadamente 100 mg de CaP/PABA, que foram agitadas mecanicamente por duas horas, a temperatura ambiente. Após a decantação, pipetou-se  $5,00 \text{ cm}^3$  do sobrenadante para a determinação em triplicata das concentrações do metal no equilíbrio ( $C_s$ ), por titulação direta com EDTA  $0,010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , usando-se como indicador murexida. Por diferença do número de mols do metal adicionado ( $n_a$ ) e o número de diferença do número de mols no equilíbrio ( $n_s$ ) (não adsorvido), dividido pela massa do composto intercalado ( $m$ ), determinou-se o valor de ( $n_f$ ), número de mols de metal adsorvido na superfície por grama de composto intercalado, sendo, portanto uma medida do grau de cobertura para cada uma das condições experimentais utilizadas.

Considerando-se que os íons metálicos Cu(II) e Zn(II), quando adsorvidos sobre a superfície (com cobertura homogênea de ligante), pode formar complexos imobilizados com diferentes razões entre ele e o ligante ancorado e que a concentração total do ligante imobilizado na superfície é igual ao somatório das concentrações de todas as espécies, sendo o número médio de ligantes ( $n$ ) suportados ligados a um íon metálico, a forma linearizada da isoterma de adsorção é dada pela equação (3)

$$\frac{1}{n_f} = \frac{n}{C_N \Gamma_n C} + \frac{n}{C_N} \quad (3)$$

onde  $\Gamma_n$  é o coeficiente de seletividade.

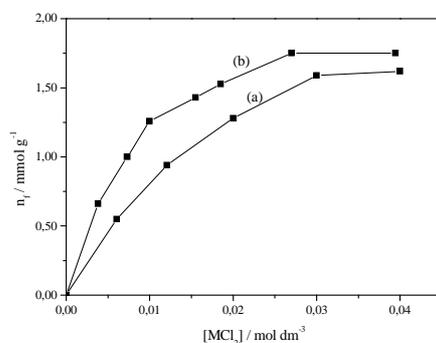


## Resultados e Discussão

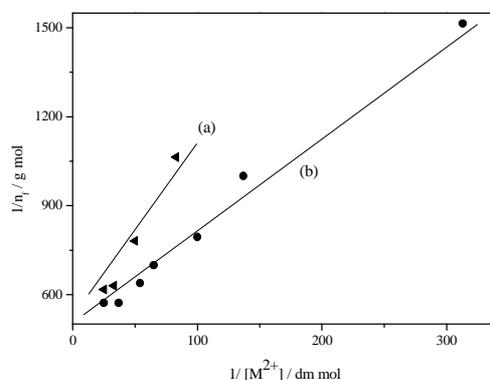
A análise elementar de cálcio e fósforo para o composto sintetizado fosfato de cálcio foram 26,3 e 17,2 %, respectivamente. A partir desses resultados propôs-se a seguinte fórmula molecular  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . A quantidade do ácido p-aminobenzóico intercalado no fosfato de cálcio foi de 6,33 % de átomos do nitrogênio, que corresponde  $4,52 \text{ mmol g}^{-1}$ .

Nos difratogramas de raios X, observou-se uma distância de  $d = 1570 \text{ pm}$ , no fosfato de cálcio intercalado com o ácido p-aminobenzóico, quando comparado com  $d = 697 \text{ pm}$  da matriz. Os espectros na região do infravermelho dos compostos apresentaram bandas na região de estiramento e deformação O-H ( $3400\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$ ) que é devido ao grupo OH do fosfato<sup>3</sup>. As bandas características dos grupos fosfatos aparecem em  $1033$  e  $1010 \text{ cm}^{-1}$ . No composto intercalado não é possível verificar a presença de bandas atribuídas às vibrações do grupo N-H ( $3400$  a  $3300 \text{ cm}^{-1}$ ) e as demais bandas da matriz inorgânica poucas mudanças sofreram com a intercalação. Através da micrografia do CaP e intercalado com o PABA observou-se a presença de placas paralelas mostrando que a morfologia do cristal é lamelar. A área do composto fosfato de cálcio foi igual a  $1,89 \pm 0,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e possui uma distância interlamelar igual a  $697 \text{ pm}$ . Quando esse composto é intercalado com ácido p-aminobenzóico observa-se que a área aumenta para  $3,56 \pm 0,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Este fato pode ser devido à acomodação das aminas dentro da região interlamelar.

Na Figura 1 encontram-se as isotermas de adsorção dos íons metálicos e na Figura 2 a forma linearizada das isotermas. Os valores obtidos para o número máximo de mols adsorvidos ( $n_f$ ) foram  $1,75$  e  $1,62 \text{ mmol g}^{-1}$  para CaP/PABA/Cu e CaP/PABA/Zn, respectivamente. O número médio de ligantes coordenados aos íons metálicos ( $n$ ) 4 e o coeficiente de seletividade ( $\Gamma_n$ )  $473$  e  $542 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  para CaP/PABA/Cu e CaP/PABA/Zn, respectivamente.



**Figura 1-** Isoterma de adsorção dos íons metálicos  $\text{Zn}^{2+}$  (a) e  $\text{Cu}^{2+}$  (b) imobilizados na superfície do CaP/PABA, em solução etanólica, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 2-** Forma linearizada da isoterma de adsorção dos íons metálicos  $Zn^{2+}$  (a) e  $Cu^{2+}$  (b) imobilizados na superfície do CaP/PABA, em solução etanólica.

Como se observou, a seqüência do número de cátions que interagem aumentam na ordem  $Zn^{2+} < Cu^{2+}$ . Esta é a seqüência em ordem oposta do tamanho do cátion expressada pelo volume de hidratação ( $cm^3 mol^{-1}$ ) desses íons:  $Cu^{2+}$  (147,8) <  $Zn^{2+}$  (169,6). Essa série de dados reflete diretamente o efeito causado pelo impedimento estérico associado ao efeito de solvatação do cátion.

### Conclusões

O fosfato de cálcio foi sintetizado e este composto apresentou-se cristalino e lamelar. Quando o fosfato de cálcio é intercalado há aumento da distância interlamelar para uma melhor acomodação das moléculas. O resultado da isoterma de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção do CaP/PABA/Cu e CaP/PABA/Zn. Este material pode ser usado com sucesso nas medidas de adsorção e pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas.

### Agradecimentos

UEM – Universidade Estadual de Maringá, Fundação Araucária.

### Referências

- ALBERTI, G. BEIN, T. **Solid-state supramolecular chemistry**: two-and-three-dimensional inorganic networks. 1 ed. New York: Pergamon, 1996.
- RAJ, C. R. OHSAKA, T. Electroanalysis of ascorbate and dopamine at a gold electrode modified with a positively charged self-assembled monolayer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. vol. 496, n. 1-2, p. 44-49, 2001.