FENILFOSFONATO DE CÁLCIO INTERCALADO COM SILANO. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ADSORÇÃO DE Cu(II)

Hewerton Carrijo Izaias (PIBIC/AF/IS-CNPq-FA-Uem), Angélica Machi Lazarin (Orientadora), e-mail: amlazarin2@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Departamento Química / Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra - Química

Palavras-chave: intercalação, adsorção, 3-aminopropiltrimetoxisilano

Resumo

O composto cristalino lamelar fenilfosfonato de cálcio (CaPP) foi sintetizado e intercalado com o silano 3-aminopropiltrimetoxisilano (3APTS), resultando no composto CaPP/3APTS. Neste novo composto lamelar foi adsorvido o íon Cu(II), com formação de complexo lamelar metalado (CAPP/3APTS/Cu(II)). Estes novos materiais foram caracterizados por análise elementar, difração de raios X e espectros na região do infravermelho.

Introdução

Nos últimos anos, muitos tipos de nanocompostos lamelares orgânico-inorgânico foram preparados e em todos os casos os grupos orgânicos estão ligados às superfícies lamelares inorgânicas (CAPKOVÁ, SCHENK, 2003).

A caracterização dos nanocompostos 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 fosfonatos intercalados com grupos organofuncionais orgânicos têm despertado interesses considerável nos anos recentes. A organofuncionalização é um processo de modificação de superfície de adsorventes porosos, via ligação química com grupos organofuncionais, envolvendo, portanto, uma reação entre o suporte e um agente modificador adequado. Este procedimento confere à superfície propriedades específicas, permitindo diversas aplicações. Uma vez que podem atuar como ligantes para a coordenação de íons metálicos em sua superfície e também na adsorção e pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas (TRCHOVÁ, CAPKOVÁ, MATEIJKA, METÁNOVÁ, BENES, 1999).

FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA
CNPq Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
PARANÁ GOVERNO DO ESTADO Secretaria da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior

Neste trabalho o composto fenilfosfonato de cálcio foi preparado e intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxisilano. O composto foi caracterizado através da análise elementar, difração de raios X e espectros na região do infravermelho. Neste composto lamelar foi adsorvido o íon Cu(II), com formação de complexo lamelar metalado (CaPP/3APTS//Cu(II)).

Materiais e métodos

O fenilfosfonato de cálcio foi preparado pela reação do cloreto de cálcio com o ácido fenilfosfônico, sendo que após a mistura em meio aquoso, é adicionado hidróxido de sódio, cujo procedimento utilizado é representado na reação abaixo:

$$CaCl_2 + 2C_6H_5PO_3H_2 \rightarrow Ca(C_6H_5PO_3H)_2 + 2HCl \quad (1)$$

A intercalação foi realizada pela agitação em banho termostatizado do fenilfosfonato de cálcio em solução etanólica do 3-aminopropiltrimetoxisilano.

A adsorção do íon metálico, Cu(II), na superfície foi efetuada em meio etanólico (25,0 cm^3), nas concentrações 2,0 x 10^{-2} a 2,0 x 10^{-2} $mol.dm^{-3}$. Em cada amostra, adicionou-se aproximadamente 100 mg de CaPP/3APTS, que foram agitadas mecanicamente por duas horas, a temperatura ambiente. Após a decantação, pipetou-se 5,00 cm^3 do sobrenadante para a determinação em triplicata das concentrações do metal no equilíbrio (C_s), por titulação direta com EDTA 0,010 mol 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 íon metálico Cu(II), quando adsorvido 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 (2)

$$\frac{1}{n_f} = \frac{n}{C_N \Gamma_n C} + \frac{n}{C_N} \quad (2)$$

onde Γ_n é o coeficiente de seletividade.

Resultados e Discussão

A analise elementar de cálcio, fósforo, carbono e hidrogênio para o composto sintetizado fenilfosfonato de cálcio foram 10,1, 15,6, 37,2 e 3,0 %, respectivamente. Esses valores estão bem próximos daqueles calculados 10,25, 15,90, 36,96 e 3,12 %. A partir desses resultados propôs-se a seguinte fórmula molecular $Ca(HO_3PC_6H_5)_2.2H_2O$.

Nos difratogramas de raios X, observou-se uma distância de d = 1601 pm, no fenilfosfonato de cálcio intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxisilano, quando comparado com d = 1494 pm da matriz. Um aumento de apenas 107 pm em comparação com a matriz original, mostrando que a intercalação ocorre exclusivamente na superfície externa do suporte inorgânico. O espectro na região do infravermelho do composto fenilfosfonato de cálcio mostrou que a água coordenada ao metal exibe as bandas de estiramento e deformação em 3400 cm^{-1} e 1665 cm^{-1}. As bandas em 1438 cm^{-1} e as bandas médias no intervalo de 720 a 694 cm^{-1} são características do anel fenílico. As bandas que aparecem entre 1340 a 1017 cm^{-1}são atribuídas ao grupo PO_3. As bandas no intervalo de 3000 a 2900 cm^{-1} são relativas ao estiramento simétrico e assimétrico de C-H do anel e em 1437 cm^{-1} tem-se o estiramento C-C do anel. No espectro do fenilfosfonato de cálcio intercalado com o 3APTS não é possível verificar a presença de bandas atribuídas às vibrações do grupo N-H e as demais bandas da matriz inorgânica poucas mudanças sofreram com a intercalação. Na Figura 1a encontra-se a isoterma de adsorção do íon metálico Cu(II) no CaPP/3APTS e na Figura 1b a forma linearizada da isoterma. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos (n_f) foi 0,95 mmol g^{-1} para CaPP/3APTS/Cu(II). O número médio de ligantes coordenados ao íon metálico (*n*) 4 e o coeficiente de seletividade (Γ_n) 633 dm^3 mol^{-1}. Na Figura 1 encontram-se a isoterma de adsorção do íon metálico Cu(II) no CaPP/3APTS e na Figura 2 a forma linearizada da isoterma. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos (n_f) foi 0,59 mmol g^{-1}. O número médio de ligantes coordenados ao íon metálico (*n*) 4 e o coeficiente de seletividade (Γ_n) 1304 dm^3 mol^{-1}.

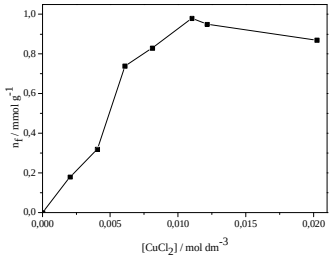

Figura 1- Isoterma de adsorção do íon metálicos Cu^{2+} imobilizado na superfície do CaPP/3APTS, em solução etanólica, a 25 ^{o}C**.**

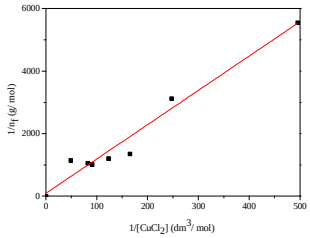

Figura 2- Forma linearizada da isoterma de adsorção do íon metálico Cu^{2+} imobilizado na superfície do CaPP/3APTS, em solução etanólica**.**

Conclusões

O fenilfosfonato de cálcio foi sintetizado e este composto apresentou-se cristalino e lamelar. O resultado das isotermas de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção do CaPP/3APTS/Cu(II). Estes materiais podem ser usados com sucesso nas medidas de adsorção e pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas.

Agradecimentos

UEM – Universidade Estadual de Maringá, Fundação Araucária.

Referências

CAPKOVÁ, P., SCHENK, H. Host—guest Complementarily and Crystal Packing of Intercalated Layered Structures. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**. vol. 47, n. 1, p. 1-10, 2003.

TRCHOVÁ, M., CAPKOVÁ, P., MATEIJKA, P., METÁNOVÁ, K., Benes, L. Study of Host–Guest Interactions in Intercalate $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2CH_3CH_2OH$ using a Combination of Vibration Spectroscopy and Molecular Simulations. **Journal of Solid State Chemistry**. vol. 145, n. 1, p. 1-9, 1999.