

INTERCALAÇÃO DO ÁCIDO m-AMINOBENZÓICO NO COMPOSTO LAMELAR FOSFATO DE CÁLCIO E ADSORÇÃO DE COBRE DIVALENTE

Larissa Voleck Lopes (PIBIC/AF/IS/CNPq/FA/Uem), Angélica Machi Lazarin (Orientadora), e-mail: larissavoleckl@gmail.com.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra – Química

Palavras-chave: adsorção, fosfato de cálcio, ácido m-aminobenzóico

Resumo:

O composto fosfato de cálcio (CaP) foi preparado e intercalado com o ácido m-aminobenzóico (MABA), resultando no composto CaP/MABA. Estes compostos foram caracterizados através da análise elementar, difração de raios X, espectros na região do infravermelho, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Em seguida a superfície do composto CaP/MABA foi adsorvido o íon Cu(II) (CaP/MABA/Cu(II)). A isoterma de adsorção foi ajustada à equação modificada de Langmuir, obtendo-se a linearização da mesma. Através do coeficiente angular calculou-se o valor do coeficiente de seletividade que foi de $\Gamma = 516 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e pelo coeficiente linear obteve-se o valor do número médio de ligantes imobilizados e simultaneamente coordenados a um íon Cu(II) ($\bar{n} = 4$). O valor da capacidade máxima de adsorção de Cu(II) foi de $1,43 \text{ mmol.g}^{-1}$.

Introdução

O processo de intercalação consiste na inserção reversível das espécies hóspedes dentro da região interplanar de um hospedeiro lamelar. Os sólidos lamelares, normalmente, têm um alto grau de anisotropia em suas propriedades físicas. Uma importante propriedade de um composto lamelar é que a estrutura das lamelas deve ser essencialmente mantida no processo de intercalação. A química de intercalação teve início com o relato de Schafhautl em 1841, sobre a intercalação de ácido sulfúrico em grafita. Entretanto, o processo de intercalação foi devidamente explorado somente após 1960 (ALBERTI, BEIN, 1996)..

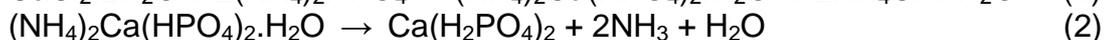
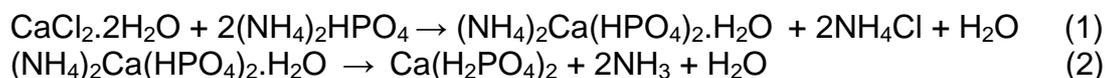
Dentro do conjunto de matrizes usadas algumas são naturais, mas, o que se busca sempre é a síntese no sentido de se assemelhar aos encontrados na natureza ou trabalhar com os produtos sintéticos que em

muitas vezes trazem vantagens. Assim, podem-se destacar as investigações com argilas naturais, filossilicatos, grafita, hidróxidos duplos, ácidos silícicos cristalinos, silicatos poliméricos, óxidos de metais de transição, fosfatos e fosfonatos metálicos. Os fosfatos 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 (EQMs), juntamente com eletrodos de pasta de carbono (EPC), no estudo do comportamento eletroquímico destes compostos, em eletroanálise e eletrocatalise e também na adsorção e pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas.

Neste trabalho o composto fosfato de cálcio foi preparado e intercalado com o ácido m-aminobenzóico. O composto foi caracterizado através da análise elementar, espectros na região do infravermelho, difração de raios X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Neste composto lamelar foi adsorvido o íon Cu(II), com formação de complexo lamelar metalado (CaP/MABA/Cu(II)).

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 m-aminobenzóico. A adsorção do íon metálico Cu(II) na superfície foi efetuada em meio etanólico (25,0 cm³), nas concentrações 3,5 x 10⁻³ a 4,0 x 10⁻² mol.dm⁻³. Em cada amostra, adicionou-se aproximadamente 100 mg de CaP/MABA, que foram agitadas mecanicamente por duas horas, a temperatura ambiente. Após a decantação, pipetou-se 5,00 cm³ 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.

Resultados e Discussão

A análise elementar de cálcio e fósforo para o composto sintetizado fosfato de cálcio foram 26,3 e 17,2 %, respectivamente. Esses valores estão

bem próximos daqueles calculados 26,5 e 17,1 %. A partir desses resultados propôs-se a seguinte fórmula molecular $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. A quantidade do ácido m-aminobenzóico intercalado no fosfato de cálcio foi de 9,07 % de átomos do nitrogênio, que corresponde $4,52 \text{ mmol g}^{-1}$.

O difratograma do fosfato de cálcio apresenta picos finos indicando uma boa cristalinidade. O pico em $2\theta = 16,73^\circ$ relativo à primeira reflexão referente ao plano (002), informa que a distância interlamelar do fosfato de cálcio é igual a 535 pm. A distância interlamelar aumenta para 947 pm quando o fosfato de cálcio é intercalado com o MABA. Um aumento de 412 pm em comparação com a matriz original, mostrando que a intercalação ocorre na superfície interna do suporte inorgânico. Os espectros do fosfato de cálcio e intercalado com o MABA apresentam bandas na região de estiramento e deformação O-H ($3400\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$) que é devido ao grupo OH do fosfato. As bandas características dos grupos fosfatos aparecem em 1033 e 1010 cm^{-1} . No espectro do CaP/MABA não é possível verificar a presença de bandas atribuídas às vibrações do grupo N-H (3400 a 3300 cm^{-1}) e as demais bandas da matriz inorgânica poucas mudanças sofreram com a intercalação.

As curvas termogravimétricas para o composto intercalado são idênticas ao do fosfato de cálcio, apresentando diferença na percentagem no estágio de decomposição, sendo maiores para os compostos intercalados. O composto de cálcio intercalado apresenta perda de massa em 635 K que corresponde a perda do ácido quimicamente adsorvido e duas moléculas de água para a formação de pirofosfato de cálcio. Através da micrografia do CaP e intercalado com o MABA observou-se a presença de placas paralelas mostrando que a morfologia do cristal é lamelar.

Na Figura 1 encontra-se a isoterma de adsorção do íon metálico Cu(II) no CaP/MABA e na Figura 2 a forma linearizada da isoterma. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos (n_f) foi $1,43 \text{ mmol g}^{-1}$ para CaP/MABA/Cu(II). O número médio de ligantes coordenados ao íon metálico (n) 4 e o coeficiente de seletividade (Γ_n) $516 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

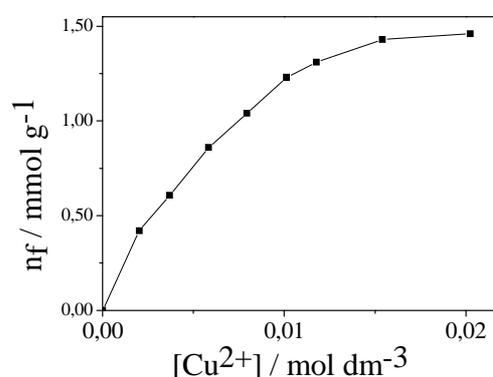


Figura 1- Isoterma de adsorção do íon metálicos Cu^{2+} imobilizado na superfície do CaP/MABA, em solução etanólica, a 25°C .

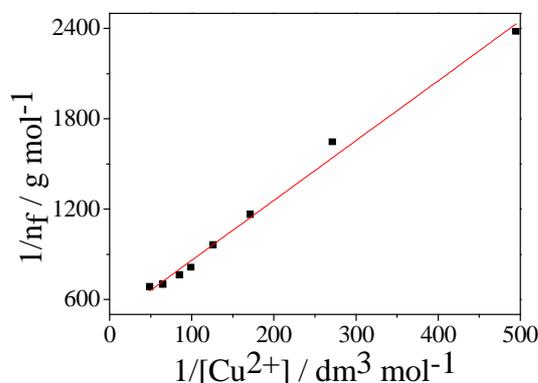


Figura 2- Forma linearizada da isoterma de adsorção do íon metálico Cu^{2+} imobilizado na superfície do CaP/MABA.

Conclusões

O fosfato de cálcio foi sintetizado e este composto apresentou-se cristalino e lamelar. Através da termogravimetria observaram-se perdas de massas relativas à saída de água, havendo perda de fenil e deixando o resíduo de pirofosfato de cálcio no CaP e CaP/MABA. Através da microscopia eletrônica de varredura observou-se que os compostos de fosfato de cálcio e intercalado são lamelares.

O resultado das isotermas de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção do CaP/MABA/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.

Referência

ALBERTI, G. BEIN, T. **Solid-state supramolecular chemistry: two-and-three-dimensional inorganic networks**. 1 ed. New York: Pergamon, 1996.