

COMPLEXAÇÃO DE COBALTO (II) NO COMPOSTO FENILFOSFONATO DE CÁLCIO INTERCALADO COM AS MOLÉCULAS ORGÂNICAS MABA E PABA

Gabriel de Souza (PIC/Uem), Angélica Machi Lazarin (Orientadora), e-mail:
ra100676@uem.br.

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

Ciências Exatas e da Terra - Química

Palavras-chave: fenilfosfonato de cálcio, ácido 3-aminobenzóico, ácido 4-aminobenzóico

Resumo:

O composto cristalino lamelar fenilfosfonato de cálcio (CaPP) foi sintetizado e intercalado com o ácido 4-aminobenzóico (PABA) e 3-aminobenzóico (MABA), resultando nos compostos CaPP/PABA e CaPP/MABA. Nestes novos compostos lamelares foi adsorvido o íon Co(II), com formação de complexos lamelares metalados. Estes materiais foram caracterizados por análise elementar, difração de raios X e espectros na região do infravermelho.

Introdução

Os compostos inorgânicos cristalinos lamelares se agrupam numa classe relativamente nova, que se caracteriza por apresentar uma seqüência infinita de camadas. Nestes últimos trinta anos, o procedimento experimental com estes tipos de compostos, influenciou de maneira intensa a Química do estado sólido e a síntese de novos materiais (ALBERTI, BEIN, 1996).

A caracterização dos fosfonatos 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, juntamente com pasta de carbono (EPC), no estudo do comportamento eletroquímico destes compostos, em eletroanálise e eletrocatalise (RAJ, OHSAKA, 2001).

Neste trabalho o composto fenilfosfonato de cálcio foi preparado e intercalado com o ácido 3-aminobenzóico e 4-aminobenzóico. Os compostos foram caracterizados através da análise elementar, espectros na região do infravermelho e difração de raios X. Nestes compostos

lamelares foi adsorvido o íon Co(II), com formação de complexos lamelares metalados (CaPP/MABA/Co(II) e CaPP/PABA/Co(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:



A intercalação ocorrerá pela agitação em banho termostatizado do fenilfosfonato de cálcio em solução aquosa do ácido 3-aminobenzóico e ácido 4-aminobenzóico. A adsorção do íon metálico Co(II) na superfície foi efetuada em meio etanólico (25,0 cm³), nas concentrações 1,0 x 10⁻³ a 5,0 x 10⁻² mol.dm⁻³. Em cada amostra, adicionou-se aproximadamente 100 mg de CaPP/PABA ou CaPP/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_i), 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 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

Os valores da análise elementar de cálcio e fósforo para o composto sintetizado fenilfosfonato de cálcio correspondem a 2,52 e 5,04 mmol g⁻¹, respectivamente, dando uma razão molar de 2:1 para esses elementos e conseqüentemente a fórmula molecular Ca(HO₃PC₆H₅)₂.2H₂O.

Nos difratogramas de raios X, observou-se uma distância de no máximo $d = 1601$ pm, CaPP/PABA e CaPP/MABA, 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. A quantidade do ácido 4-aminobenzóico intercalado no fenilfosfonato de cálcio foi de 4,2% de átomos do nitrogênio, que corresponde $3,0 \text{ mmol g}^{-1}$ e a quantidade de ácido 3-aminobenzóico foi 4,5 %, que corresponde $3,2 \text{ mmol g}^{-1}$.

Um esquema da intercalação para o 3-aminobenzóico e ácido 4-aminobenzóico é mostrado na Figura 1.

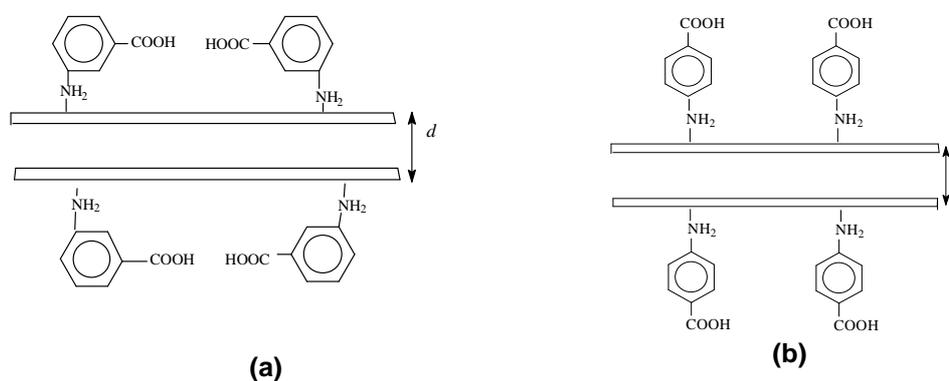


Figura 1- Representação esquemática do fenilfosfonato de cálcio intercalado com o (a) ácido 3-aminobenzóico e (b) ácido 4-aminobenzóico.

Os espectros na região do infravermelho dos compostos apresentaram bandas na região de estiramento O-H ($3500\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$) que é devido à molécula de água na estrutura. As vibrações de estiramento C-H do anel fenil aparecem perto de 3000 cm^{-1} . As bandas de estiramento C-C aromáticos aparecem perto de 1400 cm^{-1} . As bandas intensas ao redor de 1160 cm^{-1} são devido às vibrações de estiramento P-C e a banda na região de 1000 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento P-O dos grupos CPO_3 tetraédricos. As bandas em 695 e 750 cm^{-1} são características das vibrações do anel fenil. As demais bandas das matrizes inorgânicas, poucas mudanças sofreram com a intercalação.

Na Figura 2a encontram-se as isotermas de adsorção do íon metálico Co(II) no CaPP/PABA e no CaPP/MABA e na Figura 2b a forma linearizada das isotermas. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos (n_f) foram $4,08$ e $1,56 \text{ mmol g}^{-1}$ para CaPP/PABA/Co(II) e CaPP/MABA/Co(II), respectivamente. O número médio de ligantes coordenados ao íon metálico (n) 4 para ambos os compostos. O coeficiente de seletividade (Γ_n) 124 e $398 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para CaPP/PABA/Co(II) e CaPP/MABA/Co(II), respectivamente.

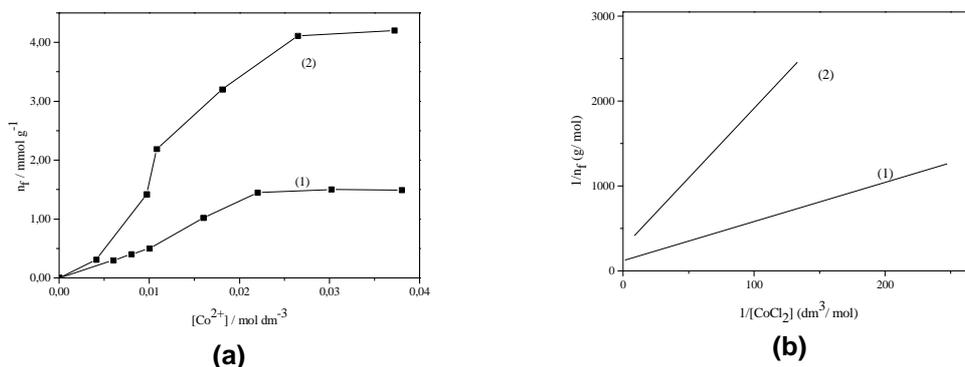


Figura 2- a) Isoterma de adsorção do íon metálico Co²⁺ imobilizado na superfície do CaPP/MABA (1) e CaPP/PABA (2), em solução etanólica, a 25 °C. b)) sua forma linearizada.

Como se observou a adsorção do íon metálico Co(II) foi maior no CaPP/PABA do que no CaPP/MABA. Isto se deve provavelmente ao impedimento estérico causado pela posição do grupo carboxílico do ácido 3-aminobenzóico.

Conclusões

Quando o fenilfosfonato 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 da CaPP/PABA/Co(II) e CaPP/MABA/Co(II). O complexo de Co(II) foi eficientemente imobilizado nos compostos CaPP/PABA e CaPP/MABA. 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

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.