

COMPLEXAÇÃO DOS ÍONS ZINCO E NÍQUEL NO COMPOSTO FENILFOSFONATO DE CÁLCIO INTERCALADO COM O ÁCIDO m- AMINOBENZÓICO

Mauricio Guilherme Vieira (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Angélica Machi Lazarin
(Orientadora), e-mail: mauricio.g.v@hotmail.com

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

Ciências Exatas e da Terra - Química

Palavras-chave: fenilfosfonato de cálcio, ácido m-aminobenzóico, intercalação

Resumo:

O composto cristalino lamelar fenilfosfonato de cálcio (CaPP) foi sintetizado e intercalado com o ácido m-aminobenzóico (MABA), gerando o CaPP/MABA. Neste composto lamelar foi adsorvido os íons Zn(II) e Ni(II), com formação de complexos lamelares metalados (CaPP/MABA/Zn(II) e CaPP/MABA/Ni(II)). Estes materiais foram caracterizados através da análise elementar, espectros na região do infravermelho, difração de raios X e termogravimetria,

Introdução

No estado sólido existem muitos compostos que apresentam nas estruturas inorgânicas propriedades dos materiais lamelares ou bidimensionais, que se caracterizam pelo fato de que os átomos que os constituem estão ligados de maneira covalente, num arranjo organizado, de modo a formar camadas ou lamelas. Em alguns destes materiais, estas camadas são eletricamente neutras e estão unidas entre si por interações fracas do tipo van der Waals. Assim sendo, as lamelas são mantidas por forças interlamelares que têm ligações mais fracas que às existentes entre os átomos presentes na lamela, causando uma forte anisotropia ao material. Este fato possibilita que espécies como íons, átomos ou moléculas entrem no espaço interlamelar, cujo fenômeno é conhecido como intercalação (CAPKOVÁ, SCHENK, 2003).

Os fenilfosfonatos intercalados com moléculas orgânicas têm despertado interesses, 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.

Este trabalho descreve a preparação e caracterização do composto cristalino lamelar fenilfosfonato de cálcio intercalado com o ácido m-

aminobenzóico e sua aplicabilidade na eliminação dos íons metálicos Zn(II) e Ni(II) presentes em etanol, utilizado como combustível para motores de automóveis. Estes materiais foram caracterizados através da análise elementar, espectros na região do infravermelho, difração de raios X e termogravimetria.

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 m-aminobenzóico. A adsorção dos íons metálicos Zn(II) e Ni(II) na superfície foi efetuada em meio etanólico (25,0 cm³), nas concentrações 2,0 x 10⁻³ a 5,0 x 10⁻² mol.dm⁻³. Em cada amostra, adicionou-se aproximadamente 100 mg de 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_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 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

O composto fenilfosfonato de cálcio foi sintetizado visando à obtenção de uma matriz cristalina, insolúvel e lamelar. Após a preparação se fez necessário a caracterização, principalmente por meio de difração de raios X,

para confirmar a cristalinidade do composto. A análise 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 $\text{Ca}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Um esquema da intercalação para o ácido m-aminobenzóico é mostrado na Figura 1.

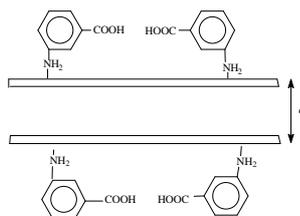


Figura 1- Representação esquemática do fenilfosfonato de cálcio intercalado com o ácido m-aminobenzóico.

O difratograma de raios X do fenilfosfonato de cálcio apresenta picos finos e intensos, caracterizando a cristalinidade do composto. A primeira reflexão aparece em $2\theta = 5,92^\circ$ correspondente a uma distância interlamelar igual a 1494 pm. Como esperado, esta distância aumenta quando o ácido m-aminobenzóico é intercalado, sendo $2\theta = 5,52^\circ$ correspondente a uma distância interlamelar igual a 1601 pm. 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 mostra que a água coordenada ao metal exibe as bandas de estiramento e deformação em 3400 cm^{-1} e 1665 cm^{-1} . Uma evidência maior da banda característica da água é vista a 3500 cm^{-1} , que se intensifica devido à fácil adsorção durante o processo de manipulação da amostra. 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 m-aminobenzóico 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.

As curvas termogravimétricas dos compostos CaPP e CaPP/MABA exibem mecanismos similares de decomposição. Há diferença nas percentagens perdidas no primeiro estágio de temperatura, as quais são sempre maiores, pois o ácido sai juntamente com a água. Foram verificados os seguintes processos: i) perda de massa no intervalo de 298 a 570 K, atribuída à saída do ácido fisicamente adsorvido e da molécula de água, ii)

saída do ácido quimicamente adsorvido no intervalo de 570 a 723 K e iii) perda dos grupos fenil em duas etapas: 723 a 920 K e 930 a 1270 K, respectivamente, para dar o resíduo $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$.

Na Figura 2 encontram-se as isotermas de adsorção dos íons metálicos. Os valores obtidos para o número máximo de mols adsorvidos (n_f) foram 0,67 e 2,47 mmol g^{-1} para CaPP/MABA/Zn(II) e CaPP/MABA/Ni(II), respectivamente. O número médio de ligantes coordenados aos íons metálicos (n) 2 e o coeficiente de seletividade (Γ_n) 195 e 1293 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ para CaPP/MABA/Ni(II) e CaPP/MABA/Zn(II), respectivamente.

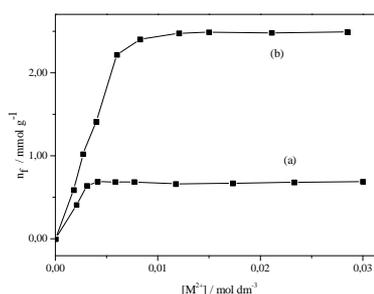


Figura 2- Isoterma de adsorção dos íons metálicos Zn^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) imobilizados na superfície do CaPP/MABA, em solução etanólica, a 25 °C.

Como se observou, a sequência do número de cátions que interagem aumenta na ordem $\text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$. Esta é a sequência em ordem oposta do tamanho do cátion expressada pelo volume de hidratação ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) desses íons: Ni^{2+} (147.8) < Zn^{2+} (178.2). Essa série de dados reflete diretamente o efeito causado pelo impedimento estérico associado ao efeito de solvatação do cátion.

Conclusões

A análise do resultado das isotermas de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção do CaPP/MABA adsorvida com os íons metálicos Zn(II) e Ni(II). Os complexos de Ni(II) e Zn(II) foram eficientemente imobilizados no CaPP/MABA. As características do CaPP/MABA/Zn(II) e CaPP/MABA/Ni(II) fazem com que eles sejam muito atrativos para serem utilizados nas medidas de adsorção e pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas.

Agradecimentos

UEM – Universidade Estadual de Maringá.

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.