

PREPARAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES PARA ELIMINAÇÃO DE NÍQUEL DIVALENTE PRESENTE EM COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS

Gilberto Henrique Bardini Aristides (PIC/Uem), Angélica Machi Lazarin
(Orientadora), e-mail: amlazarin2@uem.br

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

Ciências Exatas e da Terra - Química

Palavras-chave: composto cristalino lamelar, síntese, intercalação

Resumo:

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

Introdução

Nos últimos anos, a utilização de compostos cristalinos lamelares intercalados com aminas e grupos carboxílicos tem sido estudada (LAZARIN, GANZERLI, SERNAGLIA, ANDREOTTI, AIROLDI, 2009) com o objetivo de adsorção e pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas (TRCHOVÁ, CAPKOVÁ, MATEIJKA, METÁNOVÁ, BENES, 1999). Em particular, uma coluna de enchimento com o material em linha com um sistema de análise de fluxo tem sido sugerida como um processo eficaz e fiável para pré-concentração dos íons metálicos antes da análise por espectrometria de absorção atômica. Neste método combinado o enriquecimento do analito e a remoção de alguns interferentes que possam estar presentes na solução, pode melhorar consideravelmente o método de análise até ao limite de detecção de concentrações mais baixas.

Este trabalho descreve a preparação e caracterização do composto cristalino lamelar fenilfosfonato de cálcio intercalado com o ácido 3-aminobenzóico e 4-aminobenzóico e sua aplicabilidade na determinação do íon metálico Ni(II) presente em etanol, utilizado como combustível para motores de automóveis. Os materiais foram caracterizados por análise elementar, difração de raios X, espectros na região do infravermelho 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 3-aminobenzóico e ácido 4-aminobenzóico. A adsorção do íon metálico Ni(II) na superfície foi efetuada em meio etanólico (25,0 cm³), nas concentrações 2,0 x 10⁻³ a 4,0 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 doze 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

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.

Os espectros na região do infravermelho dos compostos apresentaram bandas na região de estiramento O-H ($3500-3200\text{ cm}^{-1}$) 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. Foi verificado através da análise da curva termogravimétrica do fenilfosfonato de cálcio intercalado com o ácido 3-aminobenzóico e 4-aminobenzóico, que houve perdas de massas correspondentes aos seguintes processos: a 1ª perda foi atribuída à saída da água e o ácido fisicamente adsorvido desde a temperatura ambiente até aproximadamente 570 K , 2ª perda do ácido quimissorvido nos sítios ácidos de 570 K até aproximadamente 723 K e 3ª e 4ª perdas foram correspondentes às saídas do grupamento fenil, nas temperaturas de 723 a 920 K e de 920 a 1270 K , respectivamente.

Na Figura 1 encontram-se as isotermas de adsorção do íon metálico Ni(II) no CaPP/PABA e no CaPP/MABA. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos (n_f) foram $6,44$ e $2,47\text{ mmol g}^{-1}$ para CaPP/PABA/Ni(II) e CaPP/MABA/Ni(II), respectivamente. O número médio de ligantes coordenados ao íon metálico (n) 2. O coeficiente de seletividade (Γ_n) 147 e $195\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}$ para CaPP/PABA/Ni(II) e CaPP/MABA/Ni(II), respectivamente.

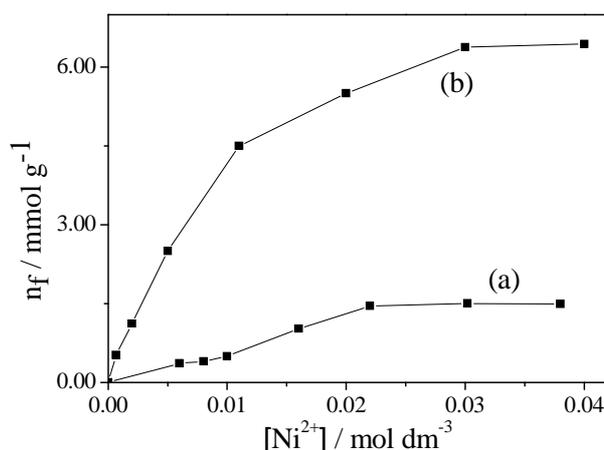


Figura 1- Isoterma de adsorção do íon metálico Ni²⁺ imobilizado na superfície do CaPP/MABA (a) e CaPP/PABA (b), em solução etanólica, a 25 °C.

Conclusões

O fenilfosfonato 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 do ácido, de fenil e deixando o resíduo de pirofosfato de cálcio no CaPP e também no CaPP/MABA e CaPP/PABA. O resultado da isoterma de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção do CaPP/PABA/Ni(II) e CaPP/MABA/Ni(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

Referências

LAZARIN, A. M. GANZERLI, T. A. SERNAGLIA, R. L. ANDREOTTI, E. I. S. AIROLDI, C. Calcium phenylphosphonate as a host for 4-aminobenzoic acid—Synthesis, characterization, and cation adsorption from ethanol solution. **Materials Research Bulletin**. Vol. 44, n. 11, p. 2087-2091.

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.