

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

Ruth Branzan dos Santos Rocha (PIC/Uem), Angélica Machi Lazarin (Orientadora),
e-mail: ra99243@uem.br

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

Ciências Exatas e da Terra - Química

Palavras-chave: intercalação, composto lamelar, adsorção

Resumo:

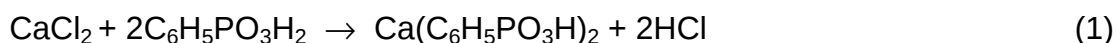
O composto cristalino lamelar fenilfosfonato de cálcio (CaPP), preparado anteriormente, foi sintetizado e intercalado com o silano 3-aminopropiltrimetoxissilano (3APTS), resultando no composto CaPP/3APTS. Este composto lamelar foi caracterizado através da análise elementar, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura e como aplicação foi adsorvido o íon Ni(II), com formação de complexo lamelar metalado (CaPP/3APTS//Ni).

Introdução

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 fenilfosfonatos 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 (VIEIRA, LAZARIN, 2016). Neste trabalho o composto fenilfosfonato de cálcio (CaPP) foi intercalado com o silano 3-aminopropiltrimetoxissilano (3APTS) gerando o composto lamelar (CaPP/3APTS). Este composto lamelar foi caracterizado através da análise elementar, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura e como aplicação foi adsorvido o íon Ni(II), com formação de complexo lamelar metalado (CaPP/3APTS//Ni).

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 foi realizada pela agitação em banho termostatzado do fenilfosfonato de cálcio em solução etanólica do 3-aminopropiltrimetoxissilano.

A adsorção do íon metálico, Ni(II), na superfície foi efetuada em meio etanólico (25,0 cm³), nas concentrações 1,0 x 10⁻⁴ a 2,5 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 5,0 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 íon metálico Ni(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 quantidade do 3-aminopropiltrimetoxissilano intercalado no fenilfosfonato de cálcio com fórmula molecular Ca(HO₃PC₆H₅)₂ foi de 2,3 % de átomos do nitrogênio, que corresponde 1,6 mmol g⁻¹. Nos difratogramas de raios X, observou-se uma distância de d = 1601 pm, no fenilfosfonato de cálcio intercalado com o 3-

aminopropiltrimetoxissilano (Figura 1b), quando comparado com $d = 1494$ pm da matriz (Figura 1a). Um aumento de apenas 107 pm em comparação com a matriz original, mostrando que a intercalação ocorre exclusivamente na superfície externa do suporte inorgânico.

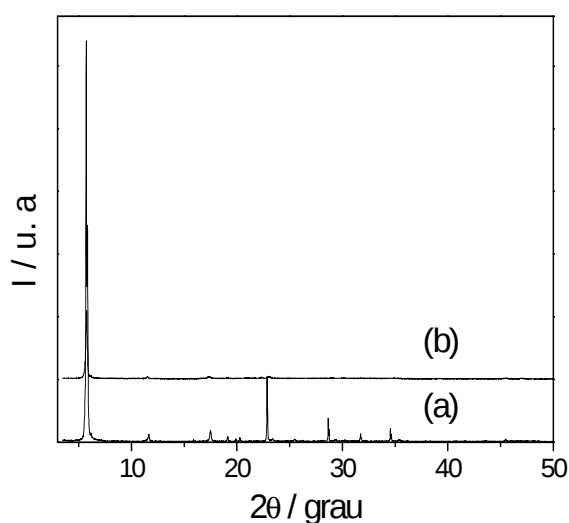


Figura 1. Difratoograma do CaPP (a), intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxissilano (b).

Na micrografia do fenilfosfonato de cálcio e intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxissilano, observou-se a presença de placas paralelas mostrando que a morfologia do cristal é lamelar.

A isoterma de adsorção do sistema CaPP/3APTS é ilustrada na Figura 2a. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos (n_f) foi de $0,59 \text{ mmol.g}^{-1}$. Considerando o equilíbrio da formação do complexo na interface sólido/líquido, determinou-se o número médio de ligantes ligados e coordenados ao íon metálico ($\bar{n}$) a partir do gráfico de $1/n_f$ e $1/C$ (Fig. 2b). O número médio de ligantes ligados para CaPP/3APTS foi dois para o íon metálico. Este comportamento pode ser justificado pelo fato de que no CaPP/3APTS existe um espaço maior entre os grupos pendentes para favorecer a interação com os cátions metálicos, para formar complexos monodentados.

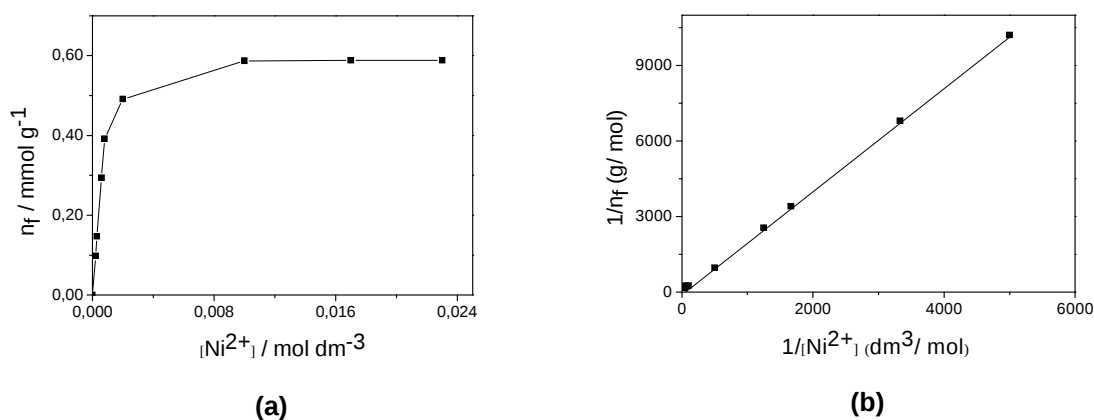


Figura 2. (a) Isoterma de adsorção do íon metálico Ni^{2+} imobilizado na superfície do CaPP/#APTS, em solução etanólica, a 25 °C. **(b)** sua forma linearizada ($1/n_f$ versus $1/[\text{Ni}^{2+}]$).

Conclusões

O fenilfosfonato de cálcio e o fenilfosfonato de cálcio intrcalado foram sintetizados e estes compostos apresentaram-se cristalinos e lamelares, comprovados pela difração de raios X e a microscopia eletrônica de varredura. O resultado das isotermas de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção do CaPP/3APTS/Ni. Este material pode ser usado com sucesso nas medidas de adsorção e pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas.

Agradecimentos

UEM – Universidade Estadual de Maringá

Referência

VIEIRA, M.G. LAZARIN, A. M. Adsorption of Metallic Ions in Lamellar Crystalline Compounds Intercalated with Organic Molecules. **American Journal of Polymer Science and Technology**. Vol. 2, n. 2, p. 47-53, 2016.