

FOSFATO DE CÁLCIO INTERCALADO COM SILANO. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ADSORÇÃO DE Cu(II)

Giovanna Gatti Alves (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Angélica Machi Lazarin (Orientadora), e-mail: gatti.gi13@gmail.com

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

Ciências Exatas e da Terra - Química

Palavras-chave: intercalação, composto lamelar, adsorção

Resumo:

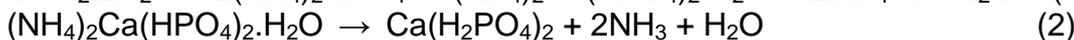
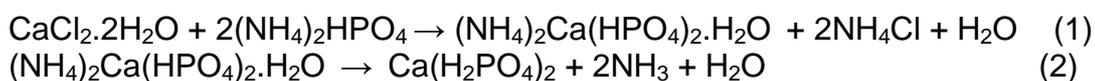
O composto cristalino lamelar fosfato de cálcio (CaP), preparado anteriormente, foi sintetizado e intercalado com o silano 3-aminopropiltrimetoxisilano (3APTS), resultando no composto CaP/3APTS. Este composto lamelar foi caracterizado através da análise elementar, difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho e como aplicação foi adsorvido o íon Cu(II), com formação de complexo lamelar metalado (CaP/3APTS/Cu(II)).

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 fosfatos 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 (AIROLDI, NUNES, FARIAS, 2000). 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 fosfato de cálcio (CaP) foi intercalado com o silano 3-aminopropiltrimetoxisilano (3APTS) gerando o composto lamelar (CaP/3APTS). Este composto lamelar foi caracterizado através da análise elementar, difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho e como aplicação foi adsorvido o íon Cu(II), com formação de complexo lamelar metalado (CaP/3APTS/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 termostático do fosfato de cálcio em tolueno seco como o 3-aminopropiltrimetoxisilano. A adsorção do íon metálico, Cu(II), na superfície foi efetuada em meio etanólico (25,0 cm³), nas concentrações 1,0 x 10⁻⁵ a 5,0 x 10⁻³ mol.dm⁻³. Em cada amostra, adicionou-se aproximadamente 100 mg de CaP/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 Cu(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 (3)

$$\frac{1}{n_f} = \frac{n}{C_N \Gamma_n C} + \frac{n}{C_N} \quad (3)$$

onde Γ_n é o coeficiente de seletividade.

Resultados e Discussão

A quantidade do 3-aminopropiltrimetoxisilano intercalado no fosfato de cálcio com fórmula molecular Ca(HO₃PC₆H₅)₂ foi de 2,3 % de átomos do nitrogênio, que corresponde 1,64 mmol g⁻¹. Nos difratogramas de raios X, observou-se uma distância de d = 537 pm, no fosfato de cálcio intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxisilano (Figura 1b), quando comparado com d = 531 pm da matriz (Figura 1a). Um aumento de apenas 6 pm em comparação com a matriz original, mostrando que a intercalação ocorre exclusivamente na superfície externa do suporte inorgânico.

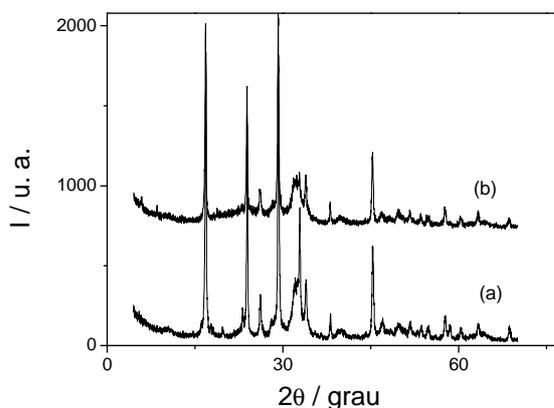


Figura 1. Difratoograma do CaP (a) e intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxissilano (b).

Os espectros do fosfato de cálcio e intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxissilano estão mostrados na Figura 02. Os espectros apresentam bandas na região de estiramento e deformação O-H ($3400-1550\text{ cm}^{-1}$) que é devido ao grupo OH do fosfato. As bandas características dos grupos fosfatos aparecem em 1033 e 1010 cm^{-1} . No espectro do fosfato de cálcio intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxissilano (Figura 2b) 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.

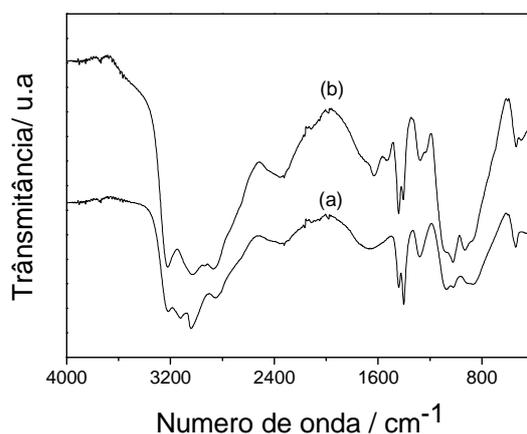


Figura 2. Espectro na região do infravermelho do fosfato de cálcio (a) e intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxissilano (b).

A isoterma de adsorção do sistema CaP/3APTS é ilustrada na Figura 3a. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos (n_f) foi de $1,52\text{ mmol.g}^{-1}$. 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. 3b). O número médio de ligantes ligados para CaP/3APTS foi dois para o íon metálico. Este comportamento pode ser justificado pelo fato de que no CaP/3APTS existe um espaço maior entre os grupos pendentes para favorecer a interação com os cátions metálicos, para formar complexos monodentados.

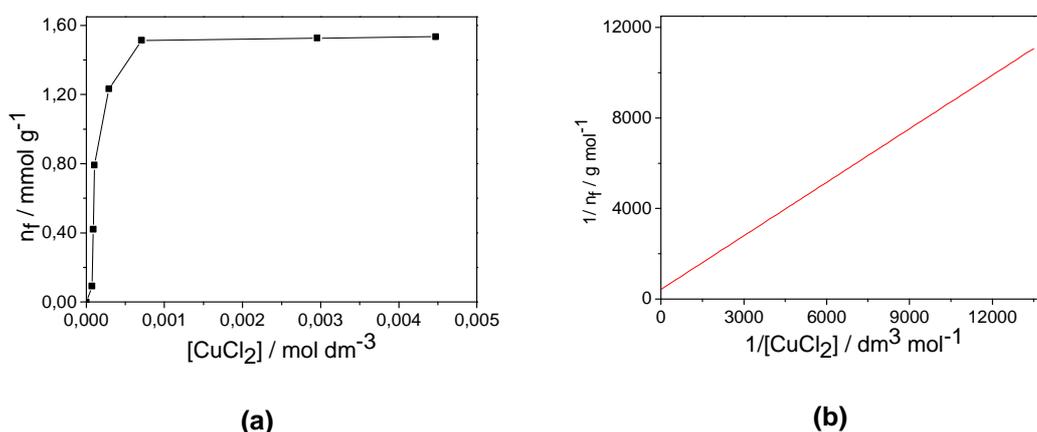


Figura 3. (a) Isoterma de adsorção do íon metálico Cu^{2+} imobilizado na superfície do CaP/3APTS, em solução etanólica, a 25°C . **(b)** sua forma linearizada ($1/n_f$ versus $1/[\text{CuCl}_2]$).

Conclusões

O fosfato de cálcio e o fosfato de cálcio intercalado foram sintetizados e estes compostos apresentaram-se cristalinos e lamelares, comprovados pela difração de raios X. O resultado das isotermas de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção do CaP/3APTS/Cu(II). 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, CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Referência

- Airoldi, C. Nunes, L. M. Farias, R. F. The intercalation of n-alkyldiamines into crystalline layered titanate. **Materials Research Bulletin**. Vol. 35, n. 13, p. 2081-2090, 2000
- 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.