

FENILFOSFONATO DE CÁLCIO INTERCALADO COM 3APTS. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ADSORÇÃO QUÍMICA DE Zn(II)

Julia Batista Rocha (PIC/UEM), Marco Antonio Gonçalves Benetti (PIC/UEM),
Angélica Machi Lazarin(Orientadora), e-mail: ra107141@uem.br.

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

Ciências Exatas e da Terra - Química

Palavras-chave: intercalação, composto lamelar, adsorção química.

Resumo:

O composto cristalino lamelar fenilfosfonato de cálcio (CaPP) foi sintetizado e intercalado com o silano 3-aminopropiltrimetoxisilano (3APTS), resultando no CaPP/3APTS. Estes compostos lamelares foram caracterizados através da análise elementar, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura e como aplicação foi adsorvido o íon Zn(II), com formação de complexo lamelar metalado (CaPP/3APTS//Zn).

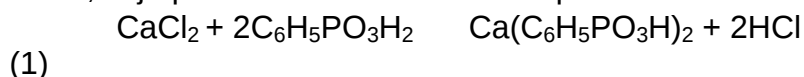
Introdução

Os compostos inorgânicos cristalinos lamelares se agrupam numa classe relativamente nova, que se caracteriza por apresentar uma sequência 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. Durante a entrada de moléculas nos compostos cristalinos ocorre uma reação interativa com a entrada da espécie no espaço livre da galeria. Este efeito contribui para o entendimento do comportamento do composto lamelar. Este processo começa com uma forte reorganização do sólido, ocasionando um aumento na distância interlamelar, que pode ser observado através dos picos em baixos valores de 2θ , como mostra a técnica de raios X. 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 (VIEIRA, LAZARIN, 2017) 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 (ROCHA et al., 2022). Neste trabalho o composto fenilfosfonato de cálcio (CaPP) foi intercalado com o silano 3-aminopropiltrimetoxisilano (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 Zn(II), com formação de complexo lamelar metalado (CaPP/3APTS/Zn).

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 solução etanólica com o 3-aminopropiltrimetoxisilano. A adsorção do íon metálico, Zn(II), na superfície foi efetuada em meio etanólico ($25,0 \text{ cm}^3$), nas concentrações $1,0 \times 10^{-5}$ a $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. 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 $5,0 \text{ cm}^3$ do sobrenadante para a determinação em triplicata das concentrações do metal no equilíbrio (C_s), por titulação direta com EDTA $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$, usando-se como indicador Negro de Eriocromo T. 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 Zn(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)

$$\frac{1}{n_f} = \frac{n}{C_N \Gamma_n C} + \frac{n}{C_N} \quad (2)$$

onde Γ_n é o coeficiente de seletividade.

Resultados e Discussão

A análise elementar de cálcio, fósforo, carbono e hidrogênio para o composto sintetizado fenilfosfanato de cálcio foram 10,1, 15,6, 37,2 e 3,0 %, respectivamente. A partir desses resultados propôs-se a seguinte fórmula molecular $\text{Ca}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A quantidade do 3-aminopropiltrimetoxisilano intercalado no fenilfosfonato de cálcio foi de 2,3 % de átomos de nitrogênio, que corresponde 1,6

mmol g^{-1} . Nos difratogramas de raios X, observou-se uma distância de $d = 1601 \text{ pm}$, no fenilfosfonato de cálcio intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxissilano (Figura 1b), quando comparado com $d = 1494 \text{ pm}$ 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.

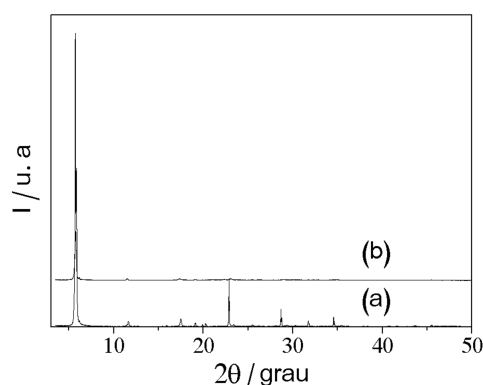


Figura 1. Difratoograma do CaPP (a), intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxissilano (b).

Na micrografia do fenilfosfonato de cálcio e intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxissilano observou 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 $0,60 \text{ mmol.g}^{-1}$. 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

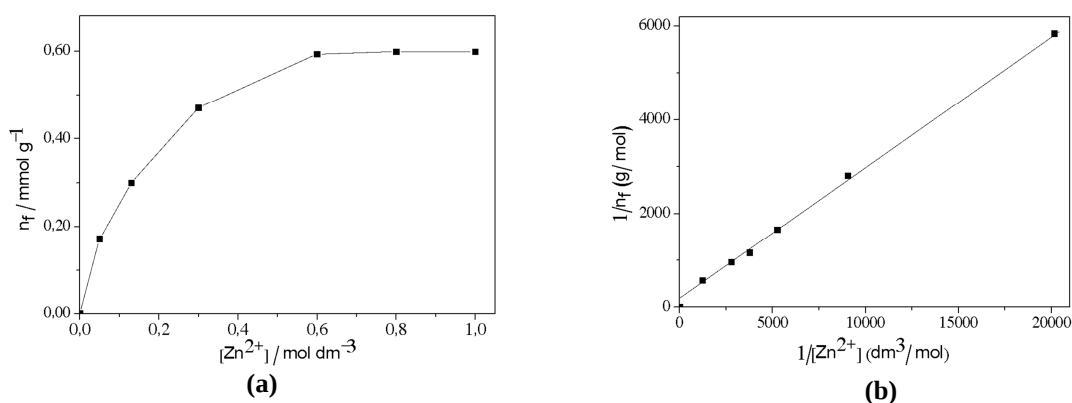


Figura 2. (a) Isotherma de adsorção do íon metálico Zn^{2+} imobilizado na superfície do CaPP/3APTS, em solução etanólica, a 25°C . (b) sua forma linearizada ($1/n_f$ versus $1/[\text{Zn}^{2+}]$).

Conclusões

O fenilfosfonato de cálcio e o fenilfosfonato de cálcio intercalado 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/Zn. 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

Referências

- ROCHA, J. B. BENETTI, M. A. G. MATSUBARA, T. E. A. LAZARIN, A. M. Voltammetric determination of vitamin B₆ using carbon paste electrode with Cu(II) and intercalated in lamellar crystalline compound. **Brazilian Journal of Development**. vol. 8, n. 8, p. 54769-54779, 2022.
- 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, 2017.