

FOSFATO DE CÁLCIO INTERCALADO COM SILANO. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E COMPLEXAÇÃO DE Ni(II)

Ana Clara Trennepohl Peixoto (PIC/UEM), Angélica Machi Lazarin(Orientadora),
e-mail: ra112410@uem.br.

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

Ciências Exatas e da Terra - Química

Palavras-chave: 3-aminopropiltrimetoxisilano; adsorção; intercalação

Resumo:

O composto fosfato de cálcio (CaP) foi preparado e intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxisilano (3APTS), resultando no composto CaP/3APTS. Este composto foi caracterizado através da análise elementar e microscopia eletrônica de varredura. Em seguida a superfície do composto CaP/3APTS foi adsorvido o íon Ni(II) (CaP/3APTS/Ni(II)). A isoterma de adsorção foi ajustada à equação modificada de Langmuir, obtendo-se a linearização da mesma. Através do coeficiente angular calculou-se o valor do coeficiente de seletividade que foi de $\Gamma = 534 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e pelo coeficiente linear obteve-se o valor do número médio de ligantes imobilizados e simultaneamente coordenados a um íon Ni(II) ($\bar{n} = 2$). O valor da capacidade máxima de adsorção de Ni(II) foi de $0,69 \text{ mmol.g}^{-1}$.

Introdução

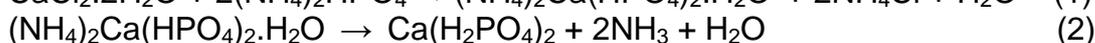
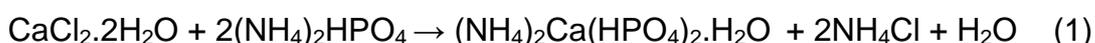
As reações entre sólidos lamelares e espécies moleculares foram estudadas intensivamente nos últimos anos e muitas revisões são dedicadas a esse campo. Entretanto, a Química de intercalação é um estudo de bastante interesse devido a suas aplicações em muitos campos, tais como em catálise, troca de íon, estudos magnéticos, suportes catalíticos, etc (ROCHA et. al, 2022). Os fosfatos metálicos lamelares formam assim uma nova classe de nanocompostos lamelares, consistindo de alternadas lamelas orgânicas e inorgânicas, sendo que com os mesmos têm crescido muito o interesse nos últimos anos. As pesquisas pioneiras envolveram mais especificamente os metais tetravalentes, mas com o desenvolvimento do campo vários metais di e trivalentes também foram explorados, mostrando serem lamelares. Nos últimos anos, muitos tipos de nanocompostos lamelares orgânico-inorgânico foram preparados e em todos os casos os grupos orgânicos estão ligados às superfícies lamelares. 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 compostos orgânicos 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 (VIEIRA e LAZARIN, 2017).

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 e microscopia eletrônica de varredura e como aplicação foi adsorvido o íon Ni(II), com formação de complexo lamelar metalado (CaP/3APTS/Ni(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 termostaticado do fosfato de cálcio em solução etanólica com o 3-aminopropiltrimetoxisilano. A adsorção do íon metálico, Ni(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 (ROMANOWSKI et al., 2001). 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 (3) (BENETTI et al., 2022).

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

onde Γ_n é o coeficiente de seletividade.

Resultados e Discussão

A análise elementar de cálcio e fósforo para o composto sintetizado fosfato de cálcio foram 26,3 e 17,2 %, respectivamente. Esses valores estão bem próximos daqueles calculados 26,5 e 17,1 %. A partir desses resultados propôs-se a seguinte fórmula molecular $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

A quantidade do 3-aminopropiltrimetoxilano intercalado no fosfato de cálcio foi de 2,3 % de átomos do nitrogênio, que corresponde $1,64 \text{ mmol g}^{-1}$. Um esquema da intercalação para o 3-aminopropiltrimetoxilano é mostrado na Figura 1.

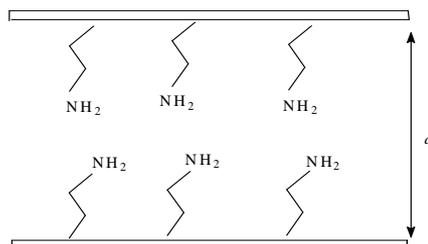


Figura 1. Representação esquemática do fosfato de cálcio intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxilano.

Na micrografia do fosfato de cálcio e intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxilano observou a presença de placas paralelas mostrando que a morfologia do cristal é lamelar.

A isoterma de adsorção do sistema CaP/3APTS é ilustrada na Figura 2a. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos (n_f) foi de $0,69 \text{ mmol.g}^{-1}$. 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 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.

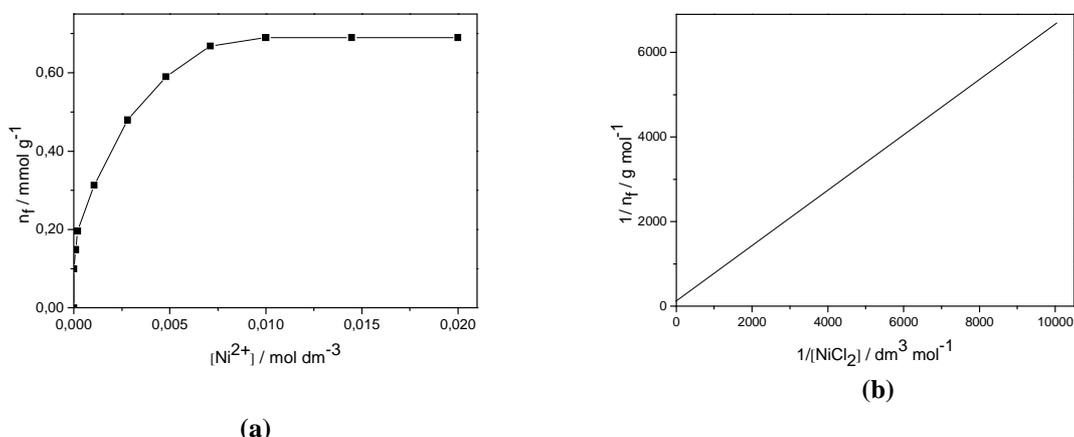


Figura 2. (a) Isoterma de adsorção do íon metálico Ni^{2+} imobilizado na superfície do CaP/3APTS, em solução etanólica, a 25 °C. **(b)** sua forma linearizada ($1/n_f$ versus $1/[\text{Ni}^{2+}]$).

Conclusões

O fosfato de cálcio e o fosfato de cálcio intercalado foram sintetizados e estes compostos apresentaram-se cristalinos e lamelares, comprovados pela microscopia eletrônica de varredura. O resultado das isotermas de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção do CaP/3APTS/Ni(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

Referências

- BENETTI, M.A.G. DENISE, I.S. ALVES, G.G. PINTO, E.D.A Construction of new sensors with copper and cobalt complexes anchored on organofunctionalized silica and their use for electrocatalytic oxidation of reagents of biological interest. **Journal of Electrochemical Science and Engineering**. vol. 12, n. 2, p. 317-329, 2022.
- 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.
- ROMANOWSKI, S.M.M. MANGRICH, A.S. NEVES, A. Síntese e Caracterização de Novos Compostos de Coordenação de Cobre(II) com Ligantes Não-Simétricos N,O-Doadores: Contribuições para o Sítio Ativo da Galactose Oxidase. **Química Nova**. vol. 24, n. 5, p. 592-598, 2001.
- 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.