

FOSFATO DE CÁLCIO INTERCALADO COM 3APTS E COMPLEXAÇÃO DE COBALTO DIVALENTE

Eduardo Braga Travalini (PIC/UEM), Leandro Manzatto de Castro (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: 3-aminopropiltrimetoxisilano; cobalto divalente; 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, difração de raios X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Em seguida a superfície do composto CaP/3APTS foi adsorvido o íon Co(II) (CaP/3APTS/Co(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 $\Gamma = 1960 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e pelo coeficiente linear obteve-se o valor do número médio de ligantes imobilizados e simultaneamente coordenados a um íon Co(II) ($\tilde{n} = 2$). O valor da capacidade máxima de adsorção de Co(II) foi de $0,30 \text{ mmol.g}^{-1}$.

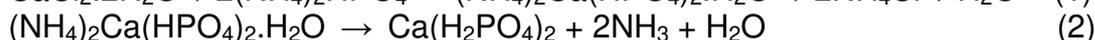
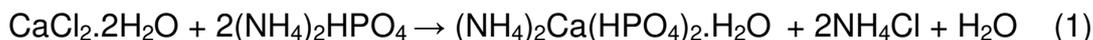
INTRODUÇÃO

Nos anos recentes, o estudo com fosfatos intercalados com grupos contendo moléculas orgânicas tem despertado interesses consideráveis nos anos recentes. A organofuncionalização é um processo que modifica a superfície de adsorventes porosos através de ligação química com grupos contendo moléculas orgânicas, que envolve, uma reação entre o suporte e um agente modificador adequado. Este processo confere à superfície propriedades únicas, possibilitando muitas aplicações. Uma vez que podem atuar como ligantes para a coordenação de íons metálicos em sua superfície e na adsorção e pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas (ROCHA *et al.*, 2022). Neste trabalho o composto fosfato de cálcio foi preparado e intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxisilano. Os compostos foram caracterizados através da análise elementar, difração de raios X e espectroscopia de

absorção na região do infravermelho. No composto lamelar foi adsorvido o íon Co(II), com formação de complexo lamelar metalado (CaP/3APTS//Co(II)).

MATERIAIS E MÉTODOS

O fosfato de cálcio foi sintetizado adicionando-se uma solução $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a uma solução $1,50 \text{ mol dm}^{-3}$ de fosfato de amônio dibásico e aquecida à 363 K . A suspensão formada ficou reagindo durante 1 h e depois o precipitado formado foi filtrado e seco a 323 K . Em seguida, o composto foi aquecido a 433 K , por aproximadamente 48 h , para eliminar a amônia. As reações podem ser escritas:



A intercalação foi realizada pela agitação em banho termostatizado do fosfato de cálcio em tolueno com o 3-aminopropiltrimetoxisilano. A adsorção do Ni(II) foi realizada em solução etanólica ($25,0 \text{ cm}^3$), usando as concentrações $1,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Em seguida, foi adicionada cerca de 100 mg de CaP/3APTS. Agitadas por duas horas em 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 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 (ROMANOWSKI *et al.*, 2001). 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 adsorvido na superfície é igual a soma das concentrações das espécies, portanto, a média de ligantes (n) ligados a um íon metálico, a forma linearizada da isoterma de adsorção é dada pela equação (3).

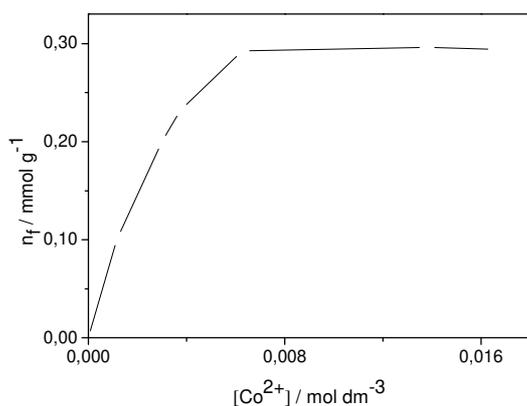
$$\frac{1}{n_f} = \frac{n}{C_N \Gamma_n C} + \frac{n}{C_N} \quad (3)$$

onde Γ_n é o coeficiente de seletividade.

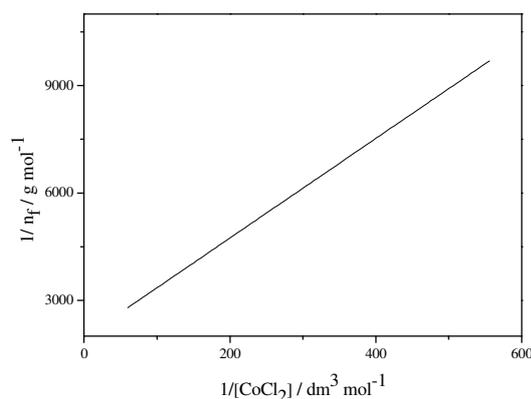
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise elementar foi 26,3% para fósforo e 17,2% para o cálcio. Os valores mostram-se parecidos dos 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 de 3APTS no fosfato de cálcio foi de 2,3% de átomos do nitrogênio, correspondendo $1,64 \text{ mmol g}^{-1}$. Nos difratogramas de raios X, observou-se uma distância de $d = 537 \text{ pm}$, no fosfato de cálcio intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxisilano, quando comparado com $d = 531 \text{ pm}$ da matriz. Um aumento de apenas 6 pm em comparação com a matriz original, mostrando que a intercalação ocorre exclusivamente na superfície externa do suporte inorgânico (AIROLDI; LIMA, 2004). Os espectros dos compostos apresentam bandas na região de estiramento e deformação O-H ($3400\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$) que é devido ao grupo OH do fosfato. As bandas características dos grupos fosfatos aparecem em 1033 e 1010 cm^{-1} . No espectro do CaP/3APTS é possível verificar bandas referentes às vibrações do grupo N-H (3400 a 3300 cm^{-1}) e outras bandas da matriz inorgânica sofreram pequenas mudanças após a intercalação (AIROLDI; ROCA, 1996).

A isoterma de adsorção do CaP/3APTS é mostrada na Figura 1a. O número máximo de mols adsorvidos (n_f) foi de $0,30 \text{ mmol.g}^{-1}$, confirmando o equilíbrio da execução do complexo na interface sólido/líquido, com isso foi determinado o número médio de ligantes ligados e coordenados ao íon metálico (\bar{n}), cujo valor é dois e este foi obtido a partir do gráfico de $1/n_f$ e $1/C$ (Fig. 1b). A justificativa para este acontecimento é que no CaP/3APTS há um espaço maior entre os grupos pendentes para favorecer a interação com os cátions metálicos, formando complexos monodentados (ROCHA *et al.*, 2022).



(a)



(b)

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

CONCLUSÕES

O fosfato de cálcio foi obtido e verificou que este composto é cristalino e lamelar. A apuração das isotermas de adsorção comprovou a obtenção do CaP/3APTS/Co(II). Com isto, é provável que este composto deva ser utilizado em estudos de adsorção e pré-concentração de metais de soluções em etanol.

AGRADECIMENTOS

UEM – Universidade Estadual de Maringá

REFERÊNCIAS

AIROLDI, C. LIMA, C.B.A. Topotactic exchange and intercalation of calcium phosphate. **Solid State Sciences**. v. 6, n.11, p. 1245-1250, novembro. 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1293255804002274>. Acesso em: 12 setembro 2024.

AIROLDI, C. ROCA, S. Calorimetric study of intercalation of n-alkyldiamines into α -titanium hydrogenphosphate. **Journal of Materials Chemistry**. vol. 6, n. 12, p. 1963-1966, 1996. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1996/jm/jm9960601963>. Acesso em: 13 setembro 2024.

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, agosto. 2022. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/50780>. Acesso em: 11 de setembro de 2024.

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, outubro. 2001. Disponível em:

33° Encontro Anual de Iniciação Científica
13° Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



10 e 11 de Outubro de 2024

<https://www.scielo.br/j/qn/a/cWj4KQ5zTnnNNj7NcJZrX7L/abstract/?lang=en>. Acesso em: 12 setembro 2024.

