

## ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS, COBRE E COBALTO, NO FENILFOSFONATO DE CÁLCIO INTERCALADO

Giovanna França de Araujo (PIC/UEM), Marco Antonio Gonçalves Benetti (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:** intercalação; composto cristalino lamelar; adsorção.

### RESUMO:

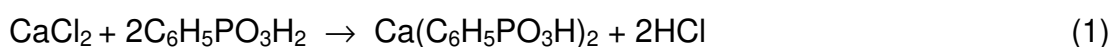
O composto cristalino lamelar fenilfosfoanto de cálcio (CaPP) foi sintetizado e intercalado com o ácido m-aminobenzóico (MABA), gerando o CaPP/MABA. Neste composto lamelar foi adsorvido os íons Cu(II) e Co(II), com formação de complexos lamelares metalados (CaPP/MABA/Cu(II) e CaPP/MABA/Co(II)). Estes materiais foram caracterizados através da análise elementar, difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho.

### INTRODUÇÃO

Existem compostos que os átomos que os constituem estão ligados de maneira covalente e mantidos por forças interlamelares, num arranjo organizado, formando lamelas. Nestas lamelas podem entrar íons, átomos ou moléculas, e isto é chamado intercalação. Nas intercalações há aumento na distância interlamelar da matriz hospedeira, para que aconteça haja uma acomodação de espécie convidada e, essa distância, pode ser calculada subtraindo-se o valor da distância interlamelar do material intercalado, o valor da distância do composto de origem. Os fenilfosfonatos intercalados com moléculas orgânicas podem atuar como ligantes para a complexação de metais em sua superfície e na adsorção e pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas (BENETTI *et al.*, 2022). Os complexos de Cu(II) e Co(II) foram obtidos a partir da reação, em meio etanólico, de CuCl<sub>2</sub> e CoCl<sub>2</sub>, respectivamente, com o composto CaPP/MABA. Estes novos materiais foram caracterizados por análise elementar, difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho.

## Materiais e Métodos

O fenilfosfonato de cálcio foi obtido misturando-se 60,0 cm<sup>3</sup> de uma solução 1,0 mol dm<sup>-3</sup> de ácido fenilfosfônico, com 25,0 cm<sup>3</sup> de uma solução de cloreto de cálcio. Depois, uma solução 1,0 mol dm<sup>-3</sup> de hidróxido de sódio foi adicionada para ajustar o pH entre 5 e 6 e para precipitar o sólido branco, o qual foi filtrado e seco a 323 K. A reação pode ser escrita como:



Na intercalação 50,0 mg do fenilfosfonato de cálcio em um erlenmeyer com 20,0 cm<sup>3</sup> de solução aquosa 1,0 mol dm<sup>-3</sup> do ácido m-aminobenzóico foi agitado em banho termostaticado à 298 ± 1 K e à 308 ± 1 K durante 12 h. O sobrenadante foi desprezado e sólido foi seco em estufa a 323 K.

A adsorção dos metais, Cu(II) e Co(II), na superfície foram executada em etanol (25,0 cm<sup>3</sup>) e nas concentrações 1,0 x 10<sup>-3</sup> a 2,5 x 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup>. Em seguida, foi adicionada cerca de 100 mg de CaPP/MABA. Agitadas por três horas em temperatura ambiente. Em seguida, pipetou-se 5,0 cm<sup>3</sup> do sobrenadante para a determinação em triplicata das concentrações do metal no equilíbrio (C<sub>s</sub>), por titulação direta com EDTA 0,010 mol dm<sup>-3</sup>, usando-se como indicador murexida. Por diferença do número de mols do metal adicionado (n<sub>a</sub>) e o número de diferença do número de mols no equilíbrio (n<sub>s</sub>) (não adsorvido), dividido pela massa do composto intercalado (m), determinou-se o valor de (n<sub>f</sub>), 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 (BENETTI *et al.*, 2022).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

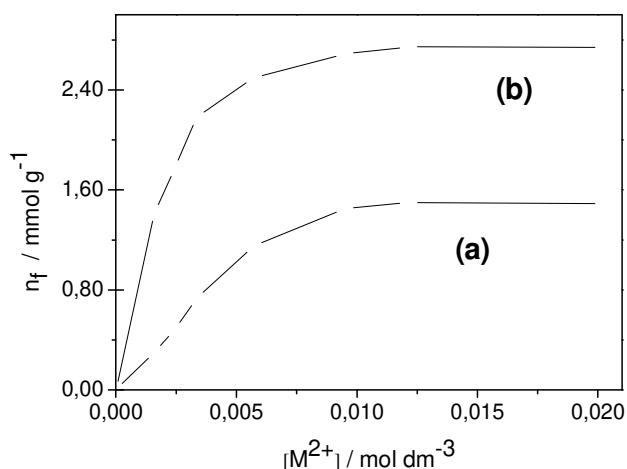
A análise elementar foi 10,1% de cálcio, 15,6% de fósforo, 37,2% de carbono e 3,0% de hidrogênio para o composto obtido fenilfosfanato de cálcio. Portanto, chegou se a fórmula molecular Ca(HO<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (LAZARIN *et. al.*, 2024). A quantidade do ácido m-aminobenzóico intercalado no fenilfosfonato de cálcio a 298 ± 1 K foi de 4,50% de átomos do nitrogênio, que corresponde 3,21 mmol g<sup>-1</sup>. E na temperatura de 308 ± 1 K foi de 4,51% de átomos de nitrogênio, que corresponde a 3,22 mmol g<sup>-1</sup>. Portanto, no processo de intercalação não houve influência da temperatura.

No espectro na região do infravermelho do CaPP, mostrou que a água coordenada ao metal exibe as bandas de estiramento e deformação em 3400 cm<sup>-1</sup> e 1665 cm<sup>-1</sup>. Evidência maior da banda da água é em 3500 cm<sup>-1</sup>, que se intensifica devido à fácil

adsorção durante o processo de manipulação da amostra. As bandas em  $1438\text{ cm}^{-1}$  e as bandas médias no intervalo de  $720$  a  $694\text{ cm}^{-1}$  são características do anel fenílico. As bandas que aparecem entre  $1340$  a  $1017\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao grupo  $\text{PO}_3$ . As bandas no intervalo de  $3000$  a  $2900\text{ cm}^{-1}$  são relativas ao estiramento simétrico e assimétrico de C-H do anel e em  $1437\text{ cm}^{-1}$  tem-se o estiramento C-C do anel (LAZARIN *et. al.*, 2009). No espectro do CaPP/MABA não foi visualizada bandas atribuídas às vibrações do grupo N-H e outras bandas da matriz inorgânica sofreram pequenas mudanças após a intercalação (VIEIRA; LAZARIN, 2017).

O difratograma de raios X, mostrou uma distância interlamelar de  $1601\text{ pm}$ , no CaPP/MABA, quando comparado com a distância interlamelar de  $94\text{ pm}$  do CaPP. Uma elevação de  $107\text{ pm}$  em comparação com a matriz original, demonstrando que a intercalação ocorre na superfície externa do suporte inorgânico (VIEIRA; LAZARIN, 2017).

Na Figura 1 encontram-se as isotermas de adsorção dos íons metálicos Co(II) e Cu(II), respectivamente. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos ( $n_f$ ) foi de  $2,73$ , e  $1,47\text{ mmol.g}^{-1}$  para Cu(II) e, Co(II), respectivamente, o número médio de ligantes coordenados ao íon metálico ( $\bar{n}$ ) 2 para ambos íons metálicos e o coeficiente de seletividade ( $\Gamma_n$ )  $85$  e  $295\text{ dm}^3.\text{mol}^{-1}$  para Co(II) e Cu(II), respectivamente. Como se observou, a sequência do número de cátions que interagem aumenta na ordem  $\text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ . Esta é a sequência em ordem oposta do tamanho do cátion expressada pelo volume de hidratação ( $\text{cm}^3\text{ mol}^{-1}$ ) desses íons:  $\text{Cu}^{2+}$  ( $147.8$ )  $<$   $\text{Co}^{2+}$  ( $169.6$ ). Essa série de dados reflete diretamente o efeito causado pelo impedimento estérico associado ao efeito de solvatação do cátion (LAZARIN *et. al.*, 2024).



**Figura 1.** Isoterma de adsorção dos íons metálicos Co(II) (a) e Cu(II) (b) imobilizados na CaPP/MABA em solução etanólica, a 25 °C.

## CONCLUSÕES

O fenilfosfonato de cálcio foi obtido e verificou que este composto é cristalino e lamelar. A apuração das isotermas de adsorção comprovou a obtenção do CaPP/MABA/Cu(II) e do CaPP/MABA/Co(II). Com isto, é provável que estes compostos devam ser utilizados em estudos de adsorção e pré-concentração de metais de soluções em etanol.

## 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, fevereiro. 2022. Disponível em: <https://pub.iapchem.org/ojs/index.php/JESE/article/view/1100>. Acesso em: 12 setembro 2024.

LAZARIN, A. M. FILHO, A. B. C. TRAVALINI, E. B. ARAUJO, G. F. CASTRO, L M. TIBURCIO, T. Preparação de materiais adsorventes para eliminação de níquel divalente presente em combustíveis automotivos. **Latin American Journal of Development**. vol. 6, n. 1, p. 324-334, março. 2024. Disponível em: <https://ojs.latinamericanpublicacoes.com.br/ojs/index.php/jdev/article/view/1592>. Acesso em: 12 setembro 2024.

LAZARIN, A. M. GANZERLI, T. A. SERNAGLIA, R. L. ANDREOTTI, E. I. S. AIROLDI, C. Calcium phenylphosphonate as a host for 4-aminobenzoic acid-Synthesis, characterization, and cation adsorption from ethanol solution. **Materials Research Bulletin**. vol. 44, n. 11, p. 2087-2091, novembro. 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025540809002165?via%3Di> hub. Acesso em: 11 setembro 2024.

VIEIRA, M. G, LAZARIN, A.M. Adsorption of Metallic Ions in Lamellar Crystalline Compounds Intercalated with Organic Molecules. **American Journal of Polymer**

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



10 e 11 de Outubro de 2024

**Science and Technology.** vol. 2, n. 2, p. 47-53, janeiro. 2017. Disponível em <https://www.sciencepublishinggroup.com/article/10.11648/j.ajpst.20160202.15>. Acesso em: 11 setembro 2024.

