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

Thaila Tiburcio (PIC/UEM), E-mail: ra128157@uem.br, 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: íon cobre, ([3-(2-aminoetil)aminopropil]trimetoxissilano, adsorção.

RESUMO

O composto cristalino lamelar fenilfosfonato de cálcio (CaPP) foi sintetizado e intercalado com o silano ([3-(2-aminoetil)aminopropil]trimetoxissilano (AETS), gerando o CaPP/AETS. 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 Cu(II), com formação de complexo lamelar metalado (CaPP/AETS/Cu(II)).

INTRODUÇÃO

Muitas revisões nos últimos anos estão sendo dedicadas aos estudos das reações entre sólidos lamelares. O estudo da Química de intercalação é interessante devido a suas variadas aplicações. Os fenilfosfonatos intercalados com compostos orgânicos têm despertado interesses, 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 (VIEIRA; LAZARIN, 2017).

Neste trabalho o composto fenilfosfonato de cálcio foi preparado e intercalado com o silano ([3-(2-aminoetil)aminopropil]trimetoxissilano). Os compostos foram caracterizados através da análise elementar, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Neste composto lamelar foi adsorvido o íon Cu(II), com formação de complexo lamelar metalado CaPP/AETS/Cu(II).

MATERIAIS E MÉTODOS

O fenilfosfonato de cálcio foi obtido misturando-se 60,0 cm^3 de uma solução 1,0 mol dm^{-3} de ácido fenilfosfônico, com 25,0 cm^3 de uma solução de cloreto de cálcio (ROCHA *et. al*., 2022). Depois, uma solução 1,0 mol dm^{-3} 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:

$$CaCl_2 + 2C_6H_5PO_3H_2 \rightarrow Ca(C_6H_5PO_3H)_2 + 2HCl \quad (1)$$

Na intercalação, 50,0 mg do CaPP foi agitado com 20,0 cm^3 de solução etanólica 1,0 mol dm^{-3} do AETS, em banho termostatizado à 298 ± 1 K durante 12 h. O sobrenadante foi desprezado e o sólido foi seco em estufa a 323 K (LAZARIN *et. al*., 2024).

A adsorção do íon metálico Cu(II) na superfície foi efetuada em meio etanólico (25,0 cm^3), nas concentrações 1,0 x 10^{-3} a 2,5 x 10^{-2} mol dm^{-3}. Em cada amostra, foi adicionado 100 mg de CaPP/AETS, que foram agitadas mecanicamente por quatro horas, a temperatura ambiente. Após a decantação, pipetou-se 5,0 cm^3 do sobrenadante para a determinação das concentrações do metal no equilíbrio (C_s), por titulação com EDTA 0,010 mol dm^{-3}, utilizando como indicador murexida (VIEIRA; LAZARIN, 2017). 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 (BENETTI *et al.,* 2022).

Quando o metal Cu(II) é adsorvido sobre a superfície forma complexos com diferentes razões entre o metal e o CaPP/AETS adsorvido e que a concentração total do CaPP/AETS imobilizado na superfície é igual a soma das concentrações de todas as espécies, sendo o número médio de ligantes (n) suportados ligados ao metal, a forma linearizada da isoterma de adsorção é representada pela equação abaixo (VIEIRA; LAZARIN, 2017).

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

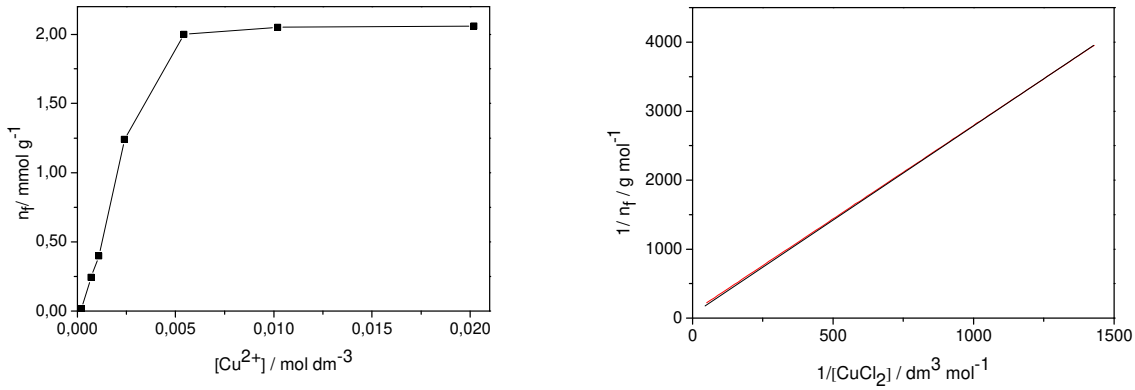
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A analise elementar foi 10,1% para o cálcio, 15,6% para o fósforo, 37,2% para o carbono e 3,0% para o hidrogênio para o composto sintetizado CaPP. Esses valores estão parecidos com os caliculados 10,25, 15,90, 36,96 e 3,12%. Então, temos a fórmula molecular $Ca(HO_3PC_6H_5)_2.2H_2O$. A quantidade do AETS intercalado no

CaPP a 298 ± 1 K foi de 5,30% de átomos do nitrogênio, que corresponde 3,79 mmol g^{-1}. Nos difratogramas de raios X, observou-se uma distância interlamelar de 1601 pm, no CaPP/AETS e de 1494 pm para o CaPP. Um aumento de107 pm em comparação com a matriz original, mostrando que a intercalação ocorre exclusivamente na superfície externa do suporte inorgânico (VIEIRA; LAZARIN, 2017).

Na micrografia do CaPP e CaPP/AETS constatou a presença de placas paralelas indicando que a morfologia do cristal é lamelar (LAZARIN *et. al*., 2009).

A isoterma de adsorção do sistema CaPP/AETS é ilustrada na Figura 1a. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos (n_f) foi de 2,00 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 (ñ), cujo valor é 2 e foi obtido a partir do gráfico de 1/ n_f e 1/C (Fig. 1b). Este comportamento pode ser justificado pelo fato de que no CaPP/AETS existe um espaço maior entre os grupos pendentes para favorecer a interação com os cátions metálicos, para formar complexos monodentados (ROCHA *et. al.,* 2022).



(a) **(b)**

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

CONCLUSÕES

O CaPP foi preparado e este composto mostrou-se cristalino e lamelar. O resultado das isotermas de adsorção comprovaram a obtenção do CaPP/AETS/Cu(II). O

composto intercalado pode ser utilizado nos experimentos 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. Disponivel 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%3Dihub. Acesso em: 11 setembro 2024.

ROCHA, J. B. BENETTI, M. A. G. MATSUBARA, T. E. A. LAZARIN, A. M. Voltammetric determination of vitamin B_6 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.

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, janeiro. 2017. Disponível em

https://www.sciencepublishinggroup.com/article/10.11648/j.ajpst.20160202.15. Acesso em: 11 setembro 2024.