

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

Data de submissão: 10/04/2023

Data de aceite: 02/05/2023

Angélica Machi Lazarin

Universidade Estadual de Maringá

Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/6635375951197287>

RESUMO: O composto fenilfosfonato de cálcio (CaPP) foi preparado e intercalado como 3-aminopropiltrimetoxisilano (3APTS), resultando no composto CaPP/3APTS. Os compostos foram caracterizados através da análise elementar, espectros na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Em seguida a superfície do composto CaPP/3APTS foi adsorvido o íon Cu(II) (CaPP/3APTS/Cu(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 da constante de estabilidade média que foi de $\Gamma = 633 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e pelo coeficiente linear obteve-se o valor do número médio de ligantes imobilizados e simultaneamente coordenados a um íon Cu(II) ($\tilde{n} = 4$). O valor da capacidade máxima de adsorção de Cu(II) foi de $0,95 \text{ mmol.g}^{-1}$.

PALAVRAS-CHAVE: Intercalação, adsorção, 3-aminopropiltrimetoxisilano

CALCIUM PHENYLPHOSPHONATE INTERCALATED WITH SILANE. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ADSORPTION OF CU(II)

ABSTRACT: The compound calcium phenylphosphonate (CaPP) was prepared and intercalated with 3-aminopropyltrimethoxysilane (3APTS), resulting in the compound CaPP/3APTS. This compound was characterized through elemental analysis, infrared spectra, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Then, the surface of the CaPP/3APTS compound was adsorbed with the Cu(II) ion (CaPP/3APTS/Cu(II)). The adsorption isotherm was adjusted to the modified Langmuir equation, obtaining its linearization. Through the angular coefficient, the value of the average stability constant was calculated, which was $\Gamma = 633 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ and through the linear coefficient, the value of the average number of ligands immobilized and simultaneously coordinated to a Cu(II) ion ($\tilde{n} = 4$). The value of the maximum adsorption capacity of Cu(II) was 0.95 mmol.g^{-1} .

KEYWORDS: Intercalation, adsorption, 3-aminopropyltrimethoxysilane

INTRODUÇÃO

Os compostos inorgânicos cristalinos lamelares se agrupam numa classe que se caracteriza por apresentar uma seqüência infinita de camadas (ALBERTI, BEIN, 1996). Nestes últimos anos, o procedimento experimental com estes tipos de compostos, influenciou a Química do estado sólido e a síntese de materiais. Historicamente, o impulso inicial deste campo aconteceu, quando pesquisadores voltados à busca de trocadores inorgânicos, para serem usados em reatores atômicos, que suportassem altas temperaturas, como acontece com os óxidos e seus derivados, obtiveram casualmente compostos cristalinos. O primeiro composto cristalino sintetizado foi o fosfato de zircônio, que abriu assim, uma corrida ao estudo das propriedades destes materiais, devido ao fato de que os mesmos apresentavam espaços vazios entre as lamelas inorgânicas, além do fato relacionado à ligação química envolvida na manutenção da estabilidade das camadas inorgânicas (ZHANG, CLEARFIELD, 1992).

Os compostos lamelares são essencialmente de caráter bidimensional no sentido de que, as forças de ligações dentro da camada são mais intensas do que aquelas existentes entre as mesmas. Assim, uma grande variedade de compostos inorgânicos cristalinos possui propriedades estruturais, destacando-se em particular, a formação do esqueleto inorgânico em arranjo lamelar. Estes sólidos organizados em camadas desempenham papel importante na adsorção, na troca iônica, no funcionamento como peneira molecular, na atuação como catalisador, na condução de prótons e íons, além disto, é também uma conveniente matriz para modificações químicas. Está associada a estas matrizes inorgânicas uma alta estabilidade térmica e relativa resistência química à oxidação e alta seletividade a certos íons e moléculas (VIEIRA, LAZARIN, 2017; MIYAMOTO, KURODA, OGAWA, 2004).

As características estruturais destes compostos permitem desenvolver um dos mais importantes aspectos inerentes a estes tipos de materiais, que consiste na entrada de moléculas neutras e espécies carregadas no espaço definido pela cavidade entre as lamelas, provocando uma expansão da distância interlamelar, após a acomodação da espécie convidada dentro do hospedeiro inorgânico (CAPKOVÁ, SCHENK, 2003; ROCHA, et.al., 2022, LAZARIN, et al., 2022). De um modo geral, estes tipos de matrizes são plenamente sensíveis à intercalação, que normalmente ocorre de maneira reversível, porém, a estrutura lamelar é mantida com a inserção da espécie convidada. Como resultado, é possível manipular compostos lamelares para formar nova e não usuais estruturas.

Com a inserção de moléculas nos compostos cristalinos lamelares ocorre reação interativa com a entrada da espécie no espaço livre da galeria. O efeito contribui para o entendimento do comportamento do composto lamelar. Este processo começa com uma reorganização do sólido, que ocasiona um aumento na distância interlamelar, que pode ser observado através dos picos em baixos valores de 2θ , que é mostrado através da técnica

de raios X (MIYAMOTO, KURODA, OGAWA, 2004).

A caracterização dos compostos intercalados é um grande desafio, sendo fundamental para o seu desenvolvimento, não só nos que se refere às propriedades como também às aplicações destes sistemas.

Os fosfonatos intercalados com grupos organofuncionais orgânicos têm despertado interesses consideráveis recentemente (RUIZ, AIROLDI, 2003). A organofuncionalização é um processo que modifica a superfície de adsorventes porosos, através da ligação química com grupos organofuncionais, na qual uma reação entre o suporte e um agente modificador adequado, permitindo diversas aplicações e que podem atuar como ligantes para a coordenação de íons metálicos na superfície e também na adsorção e pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas (VIERIA, et al., 2017; TRCHOVÁ, et al., 1999).

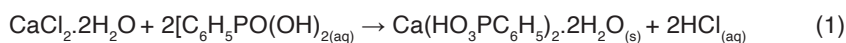
Neste trabalho o composto fenilfosfonato de cálcio foi preparado e intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxisilano. O composto foi caracterizado através da análise elementar, espectros na região do infravermelho e difração de raios. Neste composto lamelar foi adsorvido o íon Cu(II), com formação de complexo lamelar metalado (CaPP/3APTS//Cu(II)).

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese do fenilfosfonato de cálcio (CAPP)

O CaPP foi adquirido misturando-se 60,0 cm³ de solução 1,0 mol dm⁻³ de ácido fenilfosfônico, C₆H₅PO₃H₂, com 24,0 cm³ de uma solução de CaCl₂·2H₂O (VIEIRA, et.al., 2017). Em seguida, 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 322 K.

A reação desta preparação pode ser genericamente escrita como:



Intercalação

Aproximadamente 45 mg do fenilfosfonato de cálcio em um erlenmeyer com 20,0 cm³ de solução etanólica 1,0 mol dm⁻³ do 3-aminopropiltrimetoxisilano foi agitado em banho termostático a 298 ± 1 K durante 10 h. O sobrenadante foi desprezado e sólido foi seco em estufa a 322 K.

Caracterização

As determinações de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram feitas em um instrumento de Perkin Elmer modelo PE 2400.

Para a determinação de cálcio e fósforo três amostras de aproximadamente 50 mg do fenilfosfonato de cálcio foram colocadas em frascos de decomposição de ostefron para microondas com capacidade para 90 cm³, para digestão ácida, na presença de 2,1 cm³ de ácido nítrico (65 %), 2,1 cm³ de ácido fluorídrico (48 %) e 1,0 cm³ de peróxido de hidrogênio (30 %). Em seguida essas amostras foram levadas a um forno de microondas

da Provecto analítica, Modelo DGT 100 plus, para mineralização dos compostos. O tempo total utilizado foi de 18 min. Esperou 1 h para a abertura dos frascos de decomposição de ostefron e, logo em seguida, o ácido fluorídrico foi eliminado das amostras, na presença de aproximadamente 2 g de ácido bórico. Três amostras do composto foram diluídas em balão de 250 cm³ e posteriormente analisadas. Cada amostra foi medida três vezes através do plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) da Perkin Elmer 3000DV, por possuir boa sensibilidade de detecção multielementar e interferência mínima na amostra analisada. A precisão entre as replicatas foi menor que 5 % (AIVES, et al., 2000).

O aparelho usado na obtenção dos difratogramas de raios-X foi um difratômetro marca Shimadzu, modelo XD3A, na faixa de $2\theta = 2 - 70^\circ$, com radiação de Cu Ka.

A microscopia eletrônica de varredura para os compostos foram efetuadas em um aparelho JEOL, modelo JSTM-300 F, de resolução de 1,2 nm em 15 kV e voltagem de aceleração de 20 kV. As amostras foram preparadas em um suporte metálico sobre uma fita de carbono e metalizadas com uma camada de ouro por 400 s.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram adquiridos através do espectrofotômetro FTIR de marca Bomem, modelo MB-Series, pelo método da pastilha auto suportadas em KBr, em 50 varreduras na região entre 4000 e 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

Isoterma de adsorção

A adsorção do íon metálico, Cu(II), na superfície foi efetuada em meio etanólico (25,0 cm³), nas concentrações $2,0 \times 10^{-2}$ a $2,0 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³. Para cada amostra, adicionou-se aproximadamente 100 mg de CaPP/3APTS, que foram agitadas mecanicamente por três horas, a temperatura ambiente. Após a decantação, pipetou-se 4,00 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, MANGRICH, NEVES, 2001; SILVA, FONSECA, ARAKAKI, 2007). Por diferença do número de mols do metal adicionado (n_a) e o número de diferença do número de mols no equilíbrio (n_s), dividido pela massa do CaPP (m), determinou-se o valor de (n_i), número de mols de cobre adsorvido na superfície por grama de CaPP/3APTS, sendo, portanto uma medida do grau de cobertura para cada uma das condições experimentais usadas (GURGEL, GIL, 2009).

Considerando-se que o íon cobre divalente, quando adsorvido sobre a superfície, forma 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 ao íon metálico e a forma linearizada da isoterma é dada pela equação (2)

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

onde Γ_n é o coeficiente de seletividade.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise elementar de cálcio, fósforo, carbono e hidrogênio para o composto sintetizado fenilfosfonato de cálcio foram 10,1, 15,6, 37,2 e 3,0 %, respectivamente. Esses valores estão bem próximos daqueles calculados 10,25, 15,90, 36,96 e 3,12 %. 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 do nitrogênio, que corresponde 1,6 mmol g^{-1} .

Um esquema da intercalação para o 3-aminopropiltrimetoxilano é mostrado na Figura 01.

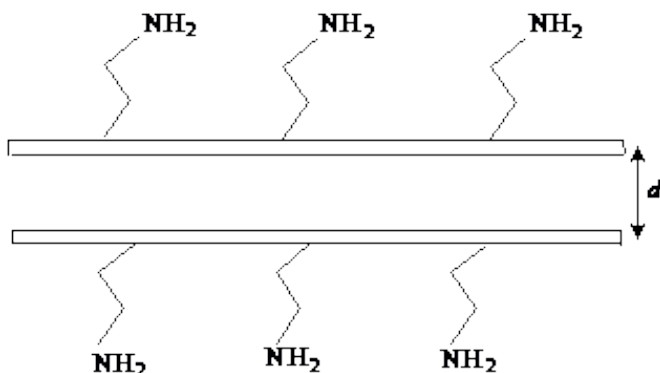


Figura 01. Representação esquemática do fenilfosfonato de cálcio intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxilano.

O difratograma de raios X fornece o ângulo entre os raios de incidência e o difratado na amostra (2θ) mostrando ainda a intensidade relativa. A técnica não é destrutiva e apenas pequena quantidade da amostra em pó é suficiente para a identificação da fase cristalina presente. Através da equação de Bragg,

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3)$$

em que $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ o comprimento de onda da radiação utilizada, pode-se determinar a distância interlamelar d (\AA) entre os planos atômicos da rede cristalina.

O difratograma de raios X do fenilfosfonato de cálcio é mostrado na Figura 02a e apresenta picos finos e intensos, caracterizando a cristalinidade do composto. A primeira

reflexão aparece em $2\theta = 5,92^\circ$ correspondente a uma distância interlamelar referente a 1494 pm. Como esperado, esta distância aumenta quando o 3-aminopropiltrimetoxissilano é intercalado, sendo $2\theta = 5,52^\circ$ correspondente a uma distância interlamelar igual a 1601 pm como ilustrado na Figura 02b. Um aumento 107 pm em comparação com a matriz original, sugerindo que a intercalação ocorre exclusivamente na superfície externa do suporte inorgânico (Fig. 01).

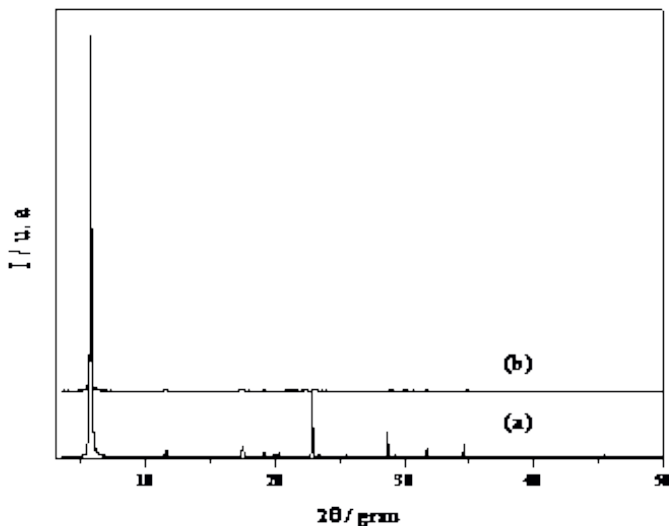


Figura 02. Difratograma do fenilfosfonato de cálcio (a), intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxissilano (b).

A Figura 03a apresenta o espectro na região do infravermelho do composto fenilfosfonato de cálcio, sendo que a água coordenada ao metal apresenta bandas de estiramento e deformação em 3400 cm^{-1} e 1666 cm^{-1} . A banda característica da água é vista a 3500 cm^{-1} , que se intensifica por causa da fácil adsorção que ocorre durante o processo de manipulação da amostra. As bandas em 1439 cm^{-1} e as bandas médias no intervalo de 721 a 695 cm^{-1} são do anel fenílico. As bandas entre 1342 a 1016 cm^{-1} são do grupo PO_3 (AIROLDI, ROCA, 1996). As bandas no intervalo de 3000 a 2905 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico de C-H do anel e em 1438 cm^{-1} tem-se o estiramento C-C do anel (LIMA, AIROLDI, 2001). No espectro do fenilfosfonato de cálcio intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxissilano (Figuras 03b) não se verifica a presença de bandas atribuídas às vibrações do grupo N-H e as outras bandas da matriz inorgânica sofreram pequenas mudanças com a intercalação.

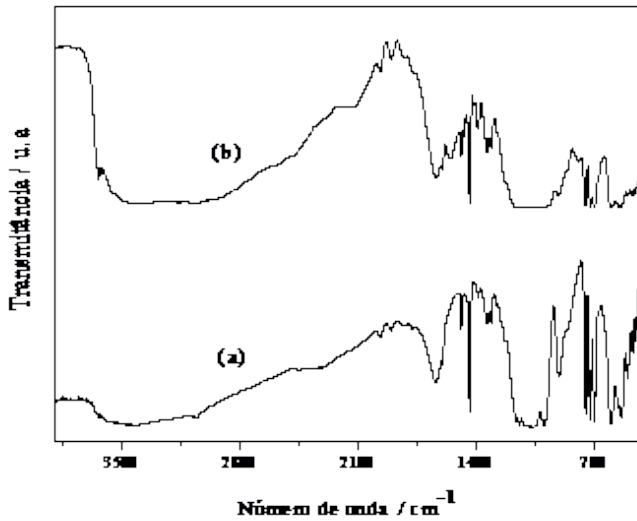
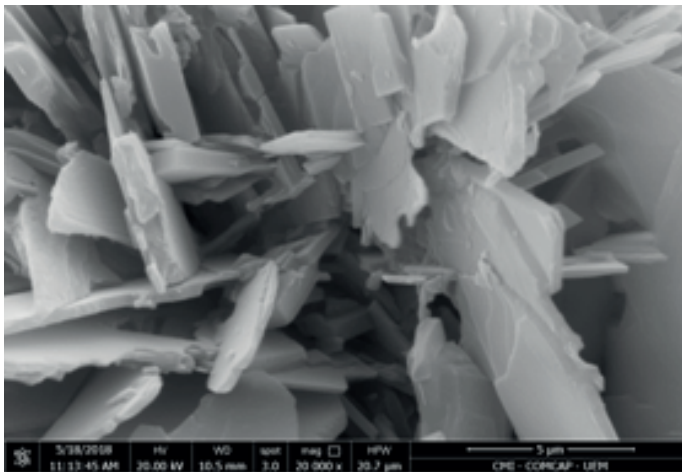
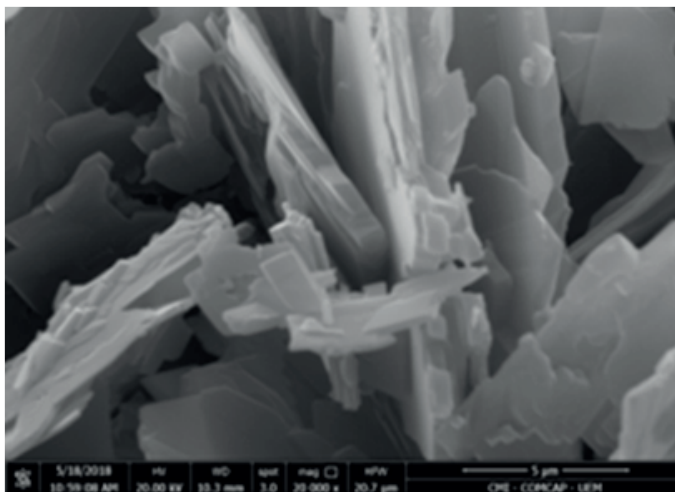


Figura 03. Espectro na região do infravermelho do CaPP (a) e CaPP/3APTS (b).

A Figura 04 mostra a micrografia do fenilfosfonato de cálcio e intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxissilano, respectivamente. Foi observado o aparecimento de placas paralelas mostrando que a morfologia do cristal é lamelar (PINTO, PEIXOTO, LAZARIN, 2022).



(a)



(b)

Figura 04. Microscopia eletrônica de varredura do fenilfosfonato de cálcio (a) e intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxisilano (b). A barra da escala é dada em micrômetro.

Isoterma de adsorção

Uma propriedade do composto cristalino lamelar intercalado é adsorver íons metálicos de solução etanólica, portanto, investigou-se a isoterma de adsorção do íon metálico cobre (II). Inicialmente, a investigação demonstrou que a matriz original, sem 3APTS, não adsorve este íon metálico.

Na Figura 05 encontram-se a isoterma de adsorção do íon metálico Cu(II) no CaPP/3APTS e na Figura 06 a forma linearizada da isoterma. O número máximo de mols adsorvidos (n_i) foi $0,95 \text{ mmol g}^{-1}$ para CaPP/3APTS/Cu(II). A constante de estabilidade média (Γ_n) e o número médio de ligantes ligados e coordenados ao íon metálico (\bar{n}) foram determinados a partir do gráfico de $1/n_i$ e $1/[\text{CuCl}_2]$. A constante de estabilidade média foi $633 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e o número médio de ligantes para CaPP/3APTS foi quatro. O valor da constante calculada indica a formação de um complexo estável.

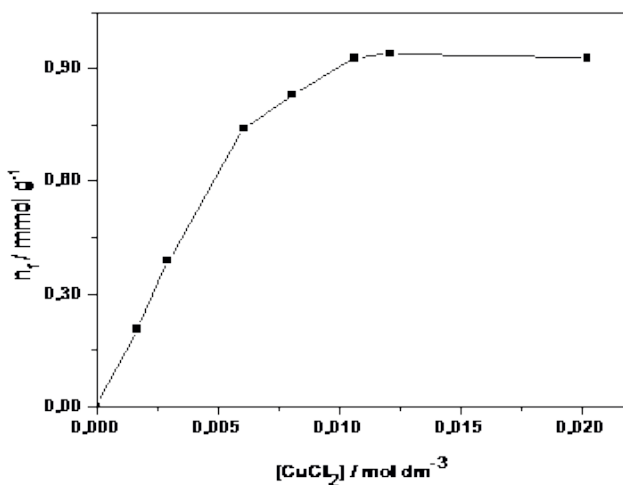


Figura 05. Isoterma de adsorção do íon metálico Cu²⁺ imobilizado na superfície do CaPP/3APTS, em solução etanólica, a 25 °C.

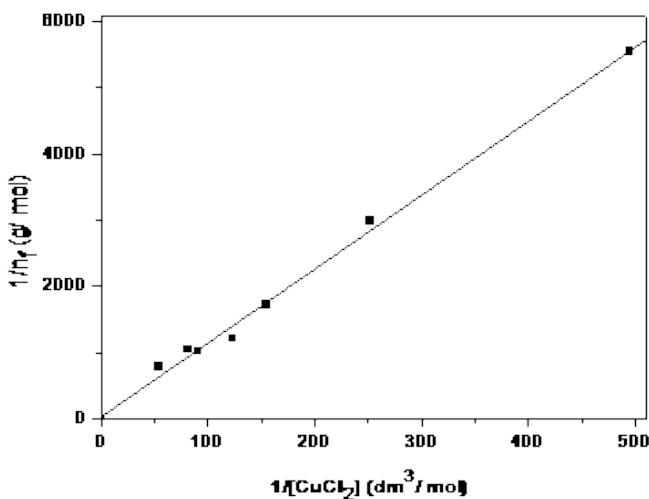


Figura 06. Forma linearizada da isoterma de adsorção do íon metálico Cu²⁺ imobilizado na superfície do CaPP/3APTS em solução etanólica.

CONCLUSÕES

O fenilfosfonato de cálcio foi preparado e este composto mostrou-se cristalino e lamelar comprovados através da difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. O resultado das isotermas de adsorção comprovou a obtenção do CaPP/3APTS/Cu(II). A disponibilidade dos centros básicos no composto intercalado confere a este material a propriedade de adsorver cátions das soluções etanólicas na interface sólido/líquido, comportamento que pode ser útil na remoção de íons metálicos..

REFERÊNCIAS

- AIROLDI, C. ROCA, S. Calorimetric study of intercalation of N-alkyldiamines into alpha-titanium hydrogenphosphate. **Journal of Materials Chemistry**. vol. 6, n.12, p. 1963-1966, 1996.
- ALBERTI, G. BEIN, T. Solid-state supramolecular chemistry: two-and-three-dimensional inorganic networks. 1 ed. New York: Pergamon, 1996.
- ALVES, F. L. SMICHOWSHI, P. FARIAS. S. MARRERO, J. ARRUDA, M. A. Z. Direct Analysis of Antarctic Krill by Slurry Sampling: Determination of Copper, Iron, Manganese and Zinc by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. vol. 11, n. 4, p. 365-370, 2000.
- CAPKOVÁ, P., SCHENK, H. Host—guest Complementarity and Crystal Packing of Intercalated Layered Structures. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**. vol. 47, n. 1, p. 1-10, 2003.
- GURGEL, L. V. A. GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated mercerized cellulose modified with triethylenetetramine, **Carbohydrate Polymers**. vol. 77, n. 1, p. 142-149, 2009.
- LIMA, C. B., AIROLDI, C. Synthesis, characterization and thermodynamics of the reaction of calcium methylphosphonate with *n*-alkylmonoamines. **International Journal of Inorganic Materials**. vol. 3, n. 7, p. 907-914, 2001.
- LAZARIN, A.M. BENETTI, M.A.G. SOARES, D.I. ALVES, G.G. PINTO, E.D.A. Construction of a New Sensor with Copper(II) Complex Anchored in Calcium Phosphate Intercalated with *m*-Aminobenzoic Acid and Their Application in Determination of Dopamine. **Journal of Transition Metal Complexes**. vol. 5, article ID 246139, P. 1-7, 2022
- MIYAMOTO, N. KURODA, K. OGAWA, M. Exfoliation and film preparation of a layered titanate, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, and intercalation of pseudoisocyanine dye. **Journal of Materials Chemistry**. vol. 14, n. 2, 165-170, 2004.
- PINTO, E. D. A. PEIXOTO, A. C. T. LAZARIN, A. M. Adsorption of Cu(II) and Zn(II) metal ions in lamellar crystalline compounds. **Brazilian Journal of Development**. vol. 8, n. 8, p. 60061-60071, 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.
- RUIZ, V.S.O. AIROLDI, C. *n*-alkylmonoamine into crystalline lamellar titanium phenylphosphonate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. vol. 71, n. 2, p. 459–465, 2003.
- SILVA, O. G. FONSECA, M. G. ARAKAKI, L. N. H. Silylated calcium phosphates and their new behavior for copper retention from aqueous solution.. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. vol. 301, n. 1, p. 376-381, 2007.

TRCHOVÁ, M., CAPKOVÁ, P., MATEJKA, P., METÁNOVÁ, K., Benes, L. Study of Host–Guest Interactions in Intercalate $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2CH_3CH_2OH$ using a Combination of Vibration Spectroscopy and Molecular Simulations. **Journal of Solid State Chemistry**. vol. 145, n. 1, p. 1-9, 1999.

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.

VIEIRA, M. G, SOUZA, G. ARISTIDES, G.H.B. LAZARIN, A.M. Development of a New Adsorbent Material for Removing Corrosive Metallic Ions Presents Automotive Fuels. **Open Access Journal of Chemistry**. vol. 1, n. 1, p. 12-18, 2017.

ZHANG, Y. CLEARFIELD, A. Synthesis, crystal structures, and coordination intercalation behavior of two copper phosphonates. **Inorganic Chemistry**. vol. 31, n. 13, p. 2821-2826, 1992.