

CAPÍTULO 7

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



<https://doi.org/10.22533/at.ed.8901212624117>

Data de aceite: 06/03/2025

Giovanna França de Araujo

Universidade Estadual de Maringá
Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/0060559751095220>

Anderson Becher Carrion Filho

Universidade Estadual de Maringá
Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/3052638206227002>

Mariana Miotto Magalhães

Universidade Estadual de Maringá
Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/6141242013353164>

Angélica Machi Lazarin

Universidade Estadual de Maringá
Maringá – Paraná

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

RESUMO: O composto cristalino lamelar fenilfosfato de cálcio (CaPP) foi sintetizado e intercalado com o ácido m-aminobenzoíco (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.

PALAVRAS-CHAVE: intercalação, composto cristalino lamelar, adsorção

ADSORPTION OF METAL IONS, COPPER AND COBALT, ON INTERCALATED CALCIUM PHENYLPHOSPHONATE

ABSTRACT: The crystalline layered compound calcium phenylphosphoanoate (CaPP) was synthesized and intercalated with m-aminobenzoic acid (MABA), generating CaPP/MABA. In this layered compound, Cu(II) and Co(II) ions were adsorbed, with formation of metalated layered complexes (CaPP/MABA/Cu(II) and CaPP/MABA/Co(II)). These materials were characterized through elemental analysis, X-ray diffraction and infrared spectroscopy.

KEYWORDS: intercalation, lamellar crystalline compound, adsorption

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

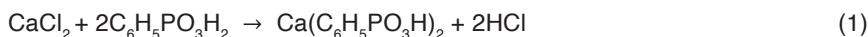
entrar íons, átomos ou moléculas, e isto é chamado intercalação. Nas intercalações há aumento na distância interlamelar da matriz hospedeira, para que aconteça haja uma acomodação de espécie convidada e, essa distância, pode ser calculada subtraindo-se o valor da distância interlamelar do material intercalado, 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 também na adsorção e pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas (BENETTI et al., 2022; TRCHOVÁ, et al., 1999).

Os complexos de Cu(II) e Co(II) foram obtidos a partir da reação, em meio etanólico, de CuCl_2 e CoCl_2 , 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 MÉTODO

Síntese do fenilfosfonato de cálcio (CAPP)

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:



Intercalação

Na intercalação 50,0 mg do fenilfosfonato de cálcio em um erlenmeyer com 20,0 cm^3 de solução aquosa 1,0 mol dm^{-3} do ácido m-aminobenzóico foi agitado em banho termostatizado 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.

Caracterização

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizados em um instrumento de Perkin Elmer modelo PE 2400.

As análises elementares de cálcio e fósforo (ALVES, et al., 2000) foram realizadas por espectroscopia de absorção atômica utilizando um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo 5100, e métodos espectrofotométricos utilizando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo MultiSpec-1501.

O aparelho utilizado 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 $\text{Cu K}\alpha$.

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 dos metais, Cu(II) e Co(II), na superfície foram executada em etanol (25,0 cm³) e nas concentrações $1,0 \times 10^{-3}$ a $2,5 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³. Em seguida, foi adicionada cerca de 100 mg de CaPP/MABA. Agitadas por três horas em temperatura ambiente. Em seguida, 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 (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) (não adsorvido), dividido pela massa do composto intercalado (m), determinou-se o valor de (n_i), 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 DISCUSSÕES

Caracterização

A analise 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 $\text{Ca}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (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⁻¹. E na temperatura de 308 ± 1 K foi de 4,51% de átomos de nitrogênio, que corresponde a 3,22 mmol g⁻¹. 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⁻¹ e 1665 cm⁻¹. Evidência maior da banda da água é em 3500 cm⁻¹, que se intensifica devido à fácil adsorção durante o processo de manipulação da amostra. As bandas em 1438 cm⁻¹ e as bandas médias no intervalo de 720 a 694 cm⁻¹ são características do anel fenílico. As bandas que aparecem entre 1340 a 1017 cm⁻¹ são atribuídas ao grupo PO_3 . As bandas no intervalo de 3000 a 2900 cm⁻¹ são relativas ao estiramento simétrico e assimétrico de C-H do anel e em 1437 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 (AIROLDI, ROCA, 1996).

Nos difratogramas de raios X, mostrou uma distância interlamelar de 1601 pm, no CaPP/MABA (Figura 01b), quando comparado com a distância interlamelar de 94 pm da CaPP(Figura 01a) . Um elevação de 107 pm em comparação com a matriz original, demonstrando que a intercalação ocorre na superfície externa do suporte inorgânico (VIEIRA, LAZARIN, 2017).

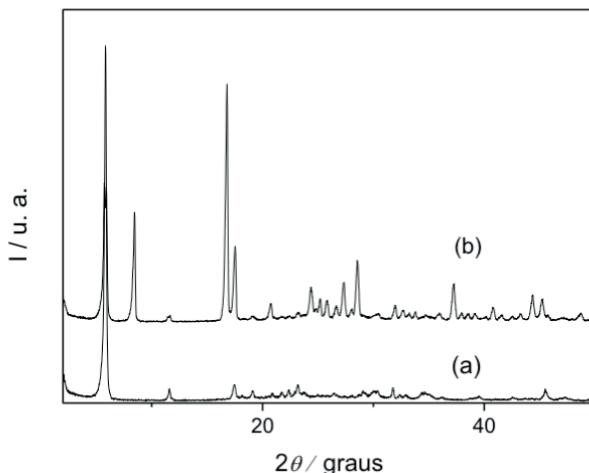


Figura 01. Difratograma do CaPP (a), intercalado com o ácido m-aminobenzóico (b).

Isoterma de adsorção

Na Figura 02 (a) e (b) 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_i) foi de 2,73, e 1,47 mmol.g⁻¹ para Cu(II) e, Co(II), respectivamente, o número médio de ligantes coordenados ao íon metálico (\tilde{n}) 2 para ambos íons metálicos e o coeficiente de seletividade (Γ_i) 85 e 295 dm³.mol⁻¹ para Co(II) e Cu(II), respectivamente. Como se observou, a seqüência do número de cátions que interagem aumentam na ordem Co²⁺ < Cu²⁺. Esta é a seqüência em ordem oposta do tamanho do cátion expressada pelo volume de hidratação (cm³ mol⁻¹) desses íons: Cu²⁺ (147.8) < Co²⁺ (169.6). Essa série de dados reflete diretamente o efeito causado pelo impedimento estérico associado ao efeito de solvatação do cátion (ROCHA et. al, 2022).

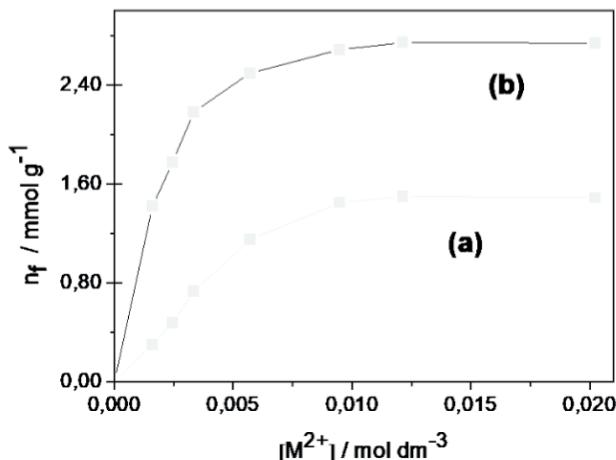


Figura 02. Isoterma de adsorção dos íons metálicos Co(II) (a) e Cu(II) (b) imobilizados na CaPP/MABA em solução etanólica, a 25°C.

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.

REFERÊNCIAS

- AIROLDI, C. LIMA, C.B.A. Topotactic exchange and intercalation of calcium phosphate. **Solid State Sciences.** v. 6, n.11, p. 1245-1250, 2004.
- ALVES, F. L. SMICHOWSKI, P. FARÍAS. 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.
- 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.
- 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, 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, 2009.

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.

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., MATEJKÁ, P., METÁNOVÁ, K., Benes, L. Study of Host–Guest Interactions in Intercalate Zr(HPO₄)₂·2CH₃CH₂OH 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