

MATERIAIS LAMELARES INTERCALADOS/ FUNCIONALIZADOS COM MOLÉCULAS ORGÂNICAS PARA A PRODUÇÃO DE SENSORES QUÍMICOS

Paloma de Faria¹ (IC), Fábio da Silva Lisboa (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá

Compostos Lamelares são materiais bastante relevantes e de grande interesse para pesquisas, pois apresentam a possibilidade de produção de novos materiais funcionais. Isso ocorre devido às suas propriedades que permitem a intercalação de diferentes espécies em sua estrutura, gerando novos compostos com propriedades promissoras para diversas áreas. A intercalação pode ocorrer com a alocação de moléculas orgânicas, íons ou átomos no espaço gerado entre cada camada (lamela). Esses materiais formados são chamados de compostos de intercalação e podem ser empregados em diferentes ramos como, agroquímicos, fármacos, sensores etc. Para esta pesquisa, buscou-se intercalar com íons Co^{2+} o sólido HNbMoO_6 a fim de analisar suas propriedades semicondutoras e atividade no sensoriamento de íons metálicos como, chumbo e cádmio, além da possibilidade de ele atuar como fotocatalisador na degradação dos corantes têxteis: alaranjado de metila e vermelho Congo. O composto $\text{HNbMoO}_6/\text{Co}$ foi sintetizado a partir do precursor LiNbMoO_6 e, posteriormente, utilizado o $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fonte de cobalto para a preparação do composto de intercalação. Tanto o precursor, LiNbMoO_6 , quanto os compostos intermediários e final, respectivamente, HNbMoO_6 , $\text{HNbMoO}_6\text{-C}_3\text{H}_9\text{N}$ e $\text{HNbMoO}_6/\text{Co}$, foram caracterizados a partir dos métodos de Difração de raios X(DRX) e Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Palavras-chave: Composto Lamelar. $\text{HNbMoO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Intercalação. Síntese

Introdução

A pesquisa sobre “Materiais lamelares intercalados/funcionalizados com moléculas orgânicas para a produção de sensores químicos”, foi desenvolvida devido à importância e necessidade do desenvolvimento de novos materiais para diversos setores industriais como industrial e tecnológico, (BIZETO, *et.al.*, 2006) dessa forma, estudos sobre síntese, propriedades e aplicações dos materiais, é uma área de estudo de alta relevância.

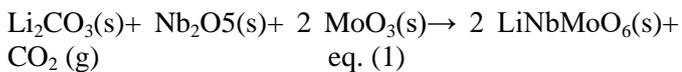
Compostos lamelares são compostos que possibilitam a criação de novos materiais quando combinados com outros compostos, que desta forma podem apresentar melhores propriedades físico-químicas em relação aos compostos isolados. A importância dos compostos lamelares passa por eles serem constituídos pelo empilhamento de camadas denominadas lamelas, que podem ser neutras ou carregadas eletricamente. Essas lamelas se atraem através das forças de van der Waals e por interações eletrostáticas, dessa forma, permitem a intercalação com outros tipos de materiais, como materiais orgânicos, por exemplo, possibilitando diversas aplicações desses compostos, pois com as novas interações estabelecidas, modificações e melhoras nas propriedades desses

compostos podem ser feitas. Portanto, diante das muitas possibilidades de inovação e de melhorias que os compostos lamelares apresentam, este trabalho buscou focar na síntese e caracterização do composto $\text{HNbMoO}_6/\text{Co}$ e de seus precursores, LiNbMoO_6 , HNbMoO_6 , $\text{HNbMoO}_6\text{-C}_3\text{H}_9\text{N}$, registrando-se dessa forma, as etapas das sínteses e resultado das caracterizações dos compostos almejados neste estudo, de forma que, o estudo realizado possa futuramente contribuir para a construção de compostos com aplicação em sensoriamento de íons de metais pesados e fotocatalise de espécies poluentes do meio ambiente.

Metodologia

O material LiNbMoO_6 foi sintetizado pelo método de síntese em estado sólido, com o precursor para a síntese do composto almejado. Para seu preparo, foram misturados e homogeneizados em um almofariz de ágata, manualmente mantendo movimentos circulares por 30 minutos, os reagentes Carbonato de Lítio (Li_2CO_3), Óxido de Níbio (Nb_2O_5) e Óxido de Molibdênio (MoO_3). A fim de se obter 1g do precursor LiNbMoO_6 , utilizou-se a proporção de 1:1:2 mol/mol. Dessa forma, inicialmente pesou-se 0,1246g de Li_2CO_3 , 0,457g de Nb_2O_5 e 0,500g de MoO_3 . A equação1

representa a síntese do precursor LiNbMoO_6 .



Após a homogeneização dos reagentes, colocou-se os sólidos em barquinhas de porcelana, que então foram levados para uma mufla por 24 horas. A mufla foi configurada de forma que teve uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto. Por 30 minutos, alcançou e permaneceu em uma temperatura de 150°C e então o aquecimento foi retomado na mesma taxa citada anteriormente e ao atingir a temperatura da reação, 560°C , permaneceu nesta por um período de 24 horas. Depois das 24 horas e de esfriar até temperatura ambiente, cerca de 25°C , verificou-se a coloração do sólido, que deveria estar na cor amarela claro e então, este sólido foi homogeneizado novamente, por 30 minutos no almofariz e levou-se por mais 24 horas na mufla, nas mesmas condições do primeiro tratamento térmico. Houve a formação do precursor LiNbMoO_6 .

Em seguida, após retirar e esfriar as barquinhas com o sólido, homogeneizou-se mais uma vez por 30 minutos no almofariz e então transferiu-se os sólidos para um béquer de 50mL e adicionou-se uma solução de HCL 2 mol (8,4 ml de HCl), previamente preparada na capela e colocou-se o béquer em uma chapa de agitação magnética a uma taxa de 750 rpm por 5 dias. Depois de 5 dias, centrifugou-se a solução à 3000 rpm, por 3 minutos. Este processo foi repetido por três vezes, sendo que após a primeira centrifugação, foi adicionada água destilada ao sólido para proceder com a lavagem concomitante à centrifugação. Verificou-se após todo o processo, agitação, centrifugação e lavagem, o sobrenadante da solução final apresentou um pH de 2,5. O pH foi verificado com auxílio de fita universal de pH. Ao final o sólido resultante foi levado para estufa por 24 horas à uma temperatura de 60°C . Houve a formação do composto HNbMoO_6 .

Retirou-se o material da estufa e homogeneizou-se o sólido no almofariz e então separou-se metade da massa do sólido obtido e esta foi guardada em um frasco do tipo eppendorf. A massa total obtida foi de 0,20180g. Com a outra metade, misturou-se ao composto formado, HNbMoO_6 , em um béquer, 4mL de isopropilamida, $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ e a mistura ficou sob agitação a 750rpm, por 7 dias. Nesta etapa, precisou-se adicionar mais uma solução de 10% de n-propilamida e foi verificado que o pH dessa solução ficou em torno de 9. Após 1 semana em agitação, levou-se a solução para ser centrifugada e após esse procedimento o material resultante foi levado para secar em estufa por 24 horas à

60°C . Houve a formação do composto $\text{HNbMoO}_6\text{-C}_3\text{H}_9\text{N}$.

Ao material retirado da estufa foram adicionados 50mL de água destilada em um béquer de 100mL. Em seguida, foram adicionadas 1,04890g de $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O pH medido para esta dispersão foi igual a 5. Adicionou-se à dispersão no béquer, com auxílio de uma pipeta, 2,8 mL de Hidróxido de Amônio (NH_4OH) e então o pH variou para 10. Esse sistema foi deixado sob agitação magnética por 7 dias, a 750 rpm, com verificações do pH a cada 24 horas, com o objetivo de observar se houve variação de cor ou do pH. Verificou-se a alteração de pH de 10 para 9 durante as primeiras 13h e a coloração mudou de azul escuro forte para verde escuro. Após 37 horas, o pH alterou para 7, a cor permaneceu a mesma. Retirou-se metade da dispersão, que foi levada para centrifuga e depois para secar em estufa à 60°C por 24 horas, enquanto a outra metade permaneceu sob agitação magnética até completar 1 semana agitando. Com 48 horas de agitação, o pH verificado foi 6 e permaneceu sem mais alterações.

A amostra de $\text{HNbMoO}_6/\text{Co}$ retirada da dispersão foi guardada para análise por Difração de Raio X (DRX) e infravermelho (FTIR-ATR). A fração da amostra que permaneceu sob agitação, foi lavada com água destilada e centrifugada em triplicata, e então ela foi levada para secar em estufa à 60°C por 24 horas. Após 24 horas na estufa, o sólido obtido foi homogeneizado no almofariz e pesado, a massa anotada foi de 0,26610g. Tanto o precursor, LiNbMoO_6 , quanto os compostos intermediários e final, respectivamente, HNbMoO_6 , $\text{HNbMoO}_6\text{-C}_3\text{H}_9\text{N}$ e $\text{HNbMoO}_6/\text{Co}$, foram caracterizados a partir dos métodos de Difração de raios X (DRX) e Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) com reflectância total atenuada (ATR)

Resultados e discussão

Difração de Raio X (DRX), é uma técnica altamente utilizada para caracterização de materiais cristalinos, em especial os materiais lamelares. Os difratogramas obtidos pelo método são como a “impressão digital dos arranjos atômicos periódicos em um determinado material” (SILVA, 2020). O método de Espectroscopia por Infravermelho, assim como o DRX, é uma técnica de caracterização altamente utilizada. Seu uso se faz necessário, pois muitos compostos orgânicos e inorgânicos apresentam em sua estrutura, ligações covalentes que absorvem radiações na região do infravermelho e essa técnica possibilita a verificação da existência ou não de ligações (PAVIA, *et.al*, 2015). Como métodos de caracterização dos compostos sintetizados, para verificar se houve realmente a

formação dos compostos LiNbMoO_6 , HNbMoO_6 , $\text{HNbMoO}_6\text{-C}_3\text{H}_9\text{N}$ e $\text{HNbMoO}_6/\text{Co}$, ou seja, formação do precursor de lítio, troca iônica dos íons Li^+ por H^+ e intercalação da isopropilamina ($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$), realizou-se análises por Difração de Raio X (DRX), que pode ser observada na Figura 2, e para determinar a presença dos tipos de ligações envolvendo os átomos constituintes das lamelas, presença de água e material orgânico nas estruturas dos compostos, foram obtidos espectros vibracionais (Figura 3) a partir da técnica de Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier, com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR).

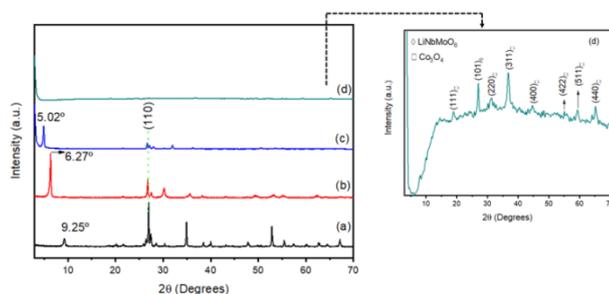


Figura 1 – Difratoformas de raios X obtidos para as amostras: (a) LiNbMoO_6 , (b) HNbMoO_6 , (c) $\text{HNbMoO}_6\text{-C}_3\text{NH}_9$ e (d) $\text{HNbMoO}_6/\text{Co}$.

Comprando os dados obtidos a partir das análises de difração de raios X, com os difratogramas contendo as informações da literatura para o precursor, pôde-se verificar a formação do composto LiNbMoO_6 . Bhuvanesh e Gopalakrishnan (1995), em seus estudos, identificam para o precursor, o composto LiNbMoO_6 , dois picos como sendo característicos desse composto. Esses picos foram referentes aos planos cristalográficos (110) e (001), sendo que este é o pico visualizado na Figura 2, em (a), no ângulo de $9,25^\circ$ de 2θ no trabalho aqui apresentado. Ainda segundo a literatura, a distância basal apresentada para este pico, (001), é de $9,50\text{\AA}$ e a distância basal obtida neste trabalho foi de $9,25\text{\AA}$, o que é um valor próximo, sendo que variações dessa ordem para planos basais são possíveis, devido às diferenças no grau de hidratação das amostras. O segundo pico de maior destaque é o referente aos planos cristalográficos (110), que é característico das lamelas formadas por NbMoO_6^- . Este pico é o que apresenta a maior intensidade no difratograma e serve de base para verificar se ocorreu alguma alteração nas lamelas após as reações de troca iônica e intercalação. O valor obtido da distância interplanar para este pico foi de $3,32\text{\AA}$, o mesmo valor apresentado na literatura (BHUVANESH e GOPALAKRISHNAN, 1995).

Dessa forma, observa-se que o composto

sintetizado como precursor, LiNbMoO_6 , foi obtido com sucesso e como esperado. Por meio da caracterização realizada, verificou-se que suas estrutura e características observadas durante sua síntese estão de acordo com o que é apresentado pela literatura, no estudo de Bhuvanesh e Gopalakrishnan (1995). Ao analisar e comparar o difratograma obtido para o composto intermediário, HNbMoO_6 (Figura 2b), com os dados apresentados na literatura e o difratograma do precursor, os picos deste trabalho e os da literatura foram muito parecidos. O primeiro pico, presente no ângulo de $6,27^\circ$ de 2θ , cujo espaçamento basal calculado foi de $14,08\text{\AA}$. Isto evidencia o sucesso na troca iônica entre os íons Li^+ por H^+ e a obtenção do composto HNbMoO_6 , pois, o perfil de difração é igual e o valor obtido de distância basal é próximo ao valor apresentado por He *et.al* (2012), de $13,74\text{\AA}$ (BHUVANESH e GOPALAKRISHNAN, 1995; He *et.al*, 2012).

Para o composto $\text{HNbMoO}_6\text{-C}_3\text{H}_9\text{N}$ o difratograma de raios X obtido (Figura 2c) mostrou a manutenção do pico referente aos planos cristalográficos (110), indicando que não houve modificações das lamelas durante o processo de intercalação da isopropilamina ($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$). O pico visualizado em $5,02^\circ$ de 2θ refere-se a um valor de distância basal igual a $17,59\text{\AA}$ indicando que a intercalação da $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ foi eficiente. Após a adição dos íons Co_{2+} na dispersão contendo o composto $\text{HNbMoO}_6\text{-C}_3\text{H}_9\text{N}$ foi observado que ocorreu a formação de óxido de cobalto Co_3O_4 junto à estrutura do sólido $\text{HNbMoO}_6\text{-C}_3\text{H}_9\text{N}$, no entanto, a determinação da manutenção da distância basal deste composto foi comprometida devido a um problema no difratômetro de raios X na região de baixo ângulo (Figura 2d).

Na Figura 3 estão apresentados os espectros de infravermelho obtidos para os compostos sintetizados LiNbMoO_6 e HNbMoO_6 .

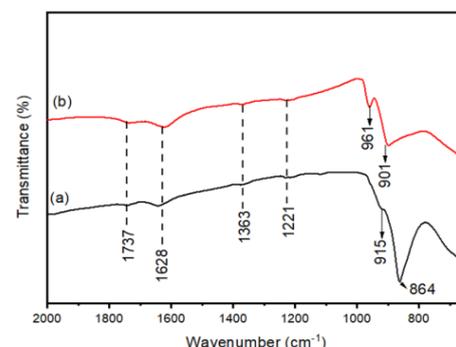


Figura 2 – Espectros FT-IR das amostras: (a) LiNbMoO_6 e (b) HNbMoO_6 .

Comparando as bandas obtidas a partir das análises por infravermelho, presente no espectro de FTIR do composto LiNbMoO_6 com as bandas do espectro apresentados por Lisboa (2014), banda aparente

mais intensa, observável em 864cm^{-1} é referente as vibrações das ligações de Mo-O-Nb, as demais bandas estão coerentes com as outras bandas apresentadas na literatura, dessa forma, assim como o DRX, a caracterização do precursor por FTIR também confirma que a síntese do material foi realizada com sucesso. Os espectros de FTIR do composto HNbMoO_6 estão de acordo com apresentado por Lisboa (2014) e He *et.al* (2012), pois foi possível verificar as presenças das vibrações Nb=O a partir da banda em 901cm^{-1} e Mo=O em 961cm^{-1} , evidenciando a manutenção da das interações que formam as lamelas, como também observado por DRX. A banda de 1628cm^{-1} representa as ligações O-H apresentadas por moléculas de água. Em 1221cm^{-1} está presente abanda referente a deformação angular assimétrica presente no íon H_3O^+ , indicando a possível maneira que os prótons estão no espaço interlamelar do composto, o que está coerente com realização das reações de troca iônica entre o precursor e o ácido clorídrico.

O difratograma apresentado na Figura 4 é referente ao composto $\text{HNbMoO}_6/\text{Co}$ após tratamento térmico a 400°C . Nele observa-se a presença de picos referentes a fase de óxido de cobalto.

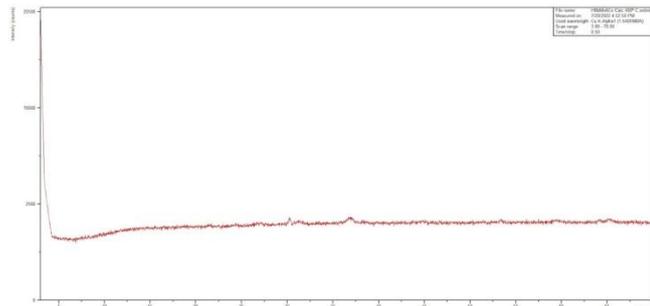


Figura 3 – HNbMo_6/Co Calcinado 400°C

Conclusões

Com o desenvolvimento desse estudo, pode-se compreender mais sobre o que são os compostos lamelares, sobre suas estruturas e perceber as inúmeras possibilidades que esses compostos apresentam, de possíveis melhorias e de aplicações em diferentes ramos. Podê-se também entender mais sobre o que são superácidos, sobre sínteses de sólidos e desenvolver habilidades técnicas e práticas de laboratório, no manuseio de equipamentos. Foi possível também aprender mais sobre algumas técnicas de caracterização dos materiais, o que foi de fundamental importância para crescimento pessoal e profissional, enriquecendo o repertório de conhecimento desenvolvido durante a graduação. A pesquisa se desenvolveu em um momento atípico de pandemia de COVID-19 e, portanto, muitas dificuldades e problemas surgiram no percurso do

estudo, mas concluí-se que os objetivos propostos para essa pesquisa foram alcançados e que, a partir da análise dos resultados dos métodos de caracterização realizados, DRX e FTIR, que os compostos foram sintetizados com sucesso. Entretanto, para verificar a eficácia dos materiais sintetizados, para futuros estudos, propõe-se a aplicação dos compostos em sensores químicos.

Agradecimento

Agradecimentos à CNPq, ao GClam, ao LEQ e ao LSIAA, pelo suporte ao desenvolvimento da iniciação científica.

Referências

- BIZETO, M. A. *et.al.* Aspectos estruturais relacionados ao processo de troca iônica noniobato $\text{K4Nb}_6\text{O}_{17}$. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1215-1220, 2006.
- BHUVANESH, N. S. P.; GOPALAKRISHNAN, J.. Synthesis of Rutile-Related Oxides, LiMMoOe ($M = \text{Nb, Ta}$), and Their Proton Derivatives. Intercalation Chemistry of Novel Bronsted Acids, $\text{HMMoOe}\cdot\text{HzO}^*$. **Inorg. Chem.**, v. 34, p. 3760-3764, 1995.
- CARDOSO, W. da S.; GUSHIKEM, Y.; Preparação de compostos lamelares: Síntese do hidrogenofosfato de zircônio cristalino e sua intercalação com aminas. Um experimento para estudantes de graduação. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 723-726, 2005.
- HE, J. *et al.* Characterization of HNbMoO_6 , HNbWO_6 and HTiNbO_5 as solid acids and their catalytic properties for esterification reaction. **Elsevier: Applied Catalysis A: General**, v.443-444, p. 145-152, 2012.
- LISBOA, F.da S. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GLICEROLATOS DE METAIS M+2 (M=Ca, Sr, Ba e Zn) E DO SÓLIDO SUPERÁCIDO HNbMoO_6 UTILIZAÇÃO COMO CATALISADORES PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS.** 2014. 115 f. Tese (Doutorado)-Curso de Doutorado em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- NODA, L. K. Superácidos: uma breve revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 2, n.19, p. 135-147, 1996.
- NUNES, L. M.; AIROLDI, C.; Hidrogenofosfato de titânio lamelar: síntese, troca iônica e intercalação. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 799-807, 2001.
- PAVIA, D. L. *et.al.* Espectroscopia no infravermelho. **Introdução à Espectroscopia**. 4a ed., p.15-98, 2015. São Paulo: Cengage Learning.
- SILVA, R. F. DA. A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais. **Revista Processos Químicos**, v. 14, n. 27, p. 73-82, 22 set. 2020.