

Preparação e caracterização de hidróxissais lamelares de cobalto(II) intercalados com ânion benzoato

Preparation and characterization of Layered Cobalt(II) Hydroxides intercalated with benzoate anion

RESUMO

Os hidróxissais lamelares (HSL) são uma classe pertencente aos compostos lamelares que se destacam devido à grande possibilidade de modificação e intercalação destes materiais. Este trabalho descreve a caracterização do hidroxibenzoato lamelar de cobalto(II) obtido pelo método sal-base utilizando diferentes precursores do ânion benzoato (ácido benzoico e benzoato de sódio). Os materiais obtidos foram caracterizados pela técnica de difratometria de raios X onde se confirmou a obtenção da fase objetivo deste estudo.

PALAVRAS-CHAVE: Hidroxibenzoato de cobalto(II). Ácido benzoico. Benzoato de sódio.

ABSTRACT

Layered hydroxysalts (HSL) are a class of layered compounds that stand out due to the great possibility of modification and intercalation of these materials. This work describes the characterization of cobalt(II) hydroxybenzoate obtained by the base-salt method using different benzoate anion precursors (benzoic acid and sodium benzoate). The obtained materials were characterized by the X-ray diffraction technique, which confirmed the objective phase of this study.

KEYWORDS: Cobalt(II) Hydroxybenzoate. Benzoic acid. Sodium Benzoate.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Os hidroxissais lamelares (HSL) é uma classe de materiais pertencente aos compostos lamelares, sendo que a estrutura dos HSLs são derivadas do hidróxido de magnésio, conhecido como Brucita ($Mg(OH)_2$) (RAMESH e colab., 2006). Essas estruturas possuem resíduos de carga positivas as quais são contrabalanceadas pela presença dos chamados íons (ânions) de compensação, os quais se localizam entre as lamelas, no espaçamento interlamelar, alcançando a neutralidade elétrica no material.

Os ânions presentes no espaçamento interlamelar de HSL podem ser trocados, essa capacidade de troca aniônica permite a introdução de íons orgânicos ou inorgânicos de interesse na galeria interlamelar, produzindo combinações acarretando em propriedades variadas (WYPYCH e colab., 2016). Estes materiais possuem aplicações mais recentes como agentes de reforço em nanocompósitos de matriz polimérica e liberação controlada de espécies de interesse biológico (CUNHA e colab., 2009), pois possuem atributos versáteis, incluindo ampla disponibilidade, boa biocompatibilidade e rica funcionalidade superficial além de combinarem as características das estruturas inorgânicas e de componentes orgânicos, melhorando assim sua funcionalidade e desempenho (RAMLI e colab., 2013).

Como é conhecido que compostos de cobalto apresentam uma boa estabilidade estrutural e são amplamente aplicados na área da nanotecnologia e estudos sobre complexos desse elemento apresentaram atividades biológicas, como antifúngicas, antimicrobianas e antivirais (SHALASH; ABU ALI, 2017). E sendo o ânion benzoato um conservante com propriedades bactericida e fungicida, espera-se que a presença destas espécies em compostos lamelares proporcionem novas propriedades passíveis de aplicações tecnológicas no que diz respeito à melhora da atividade biológica dos materiais baseados na fase hidroxibenzoato de cobalto(II).

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de materiais da fase hidroxibenzoato de cobalto(II) a partir da síntese pelo método sal-base. Avaliou-se o efeito do precursor do ânion benzoato (ácido benzoico ou benzoato de sódio) na obtenção da fase desejada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais foram obtidos a partir dos precursores nitrato de cobalto(II) hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Alphatec, P.A.), hidróxido de amônio (NH_4OH , Alphatec, P.A.), ácido benzoico ($C_7H_6O_2$, êxodo científica, P.A.), benzoato de sódio ($C_7H_5NaO_2$, êxodo científica, P.A.), etanol (C_2H_5OH , Neon, 99,8%) e acetona (C_3H_6O , Reatec, P.A.).

A fim de comparação, foi realizada a tentativa de obtenção da fase de hidróxinitrato de cobalto(II) (HnCo). Para a tentativa de obtenção dos hidroxibenzoatos de cobalto(II) utilizou-se como precursor do cátion metálico o sal nitrato de cobalto(II), e benzoato de sódio (HnCo-BNa) ou ácido benzoico (HnCo-AcB) como precursores do ânion benzoato.

Para a obtenção do material HnCo, inicialmente preparou-se uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ do sal de nitrato cobalto(II) e gotejou-se lentamente uma solução de hidróxido de amônio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Durante o processo de precipitação o sistema foi mantido sob temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação magnética constante até atingir pH 7,0, o qual foi monitorado com um pHmetro portátil da marca Kasvi (K39-0014PA).

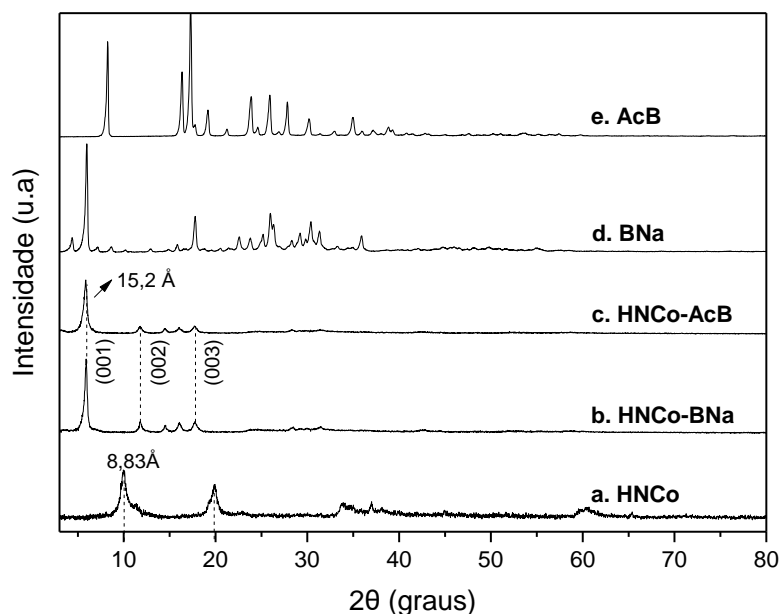
O procedimento empregado na síntese das amostras com o ânion intercalado consistiu no preparo inicial de uma solução do sal de Co^{2+} de concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e das soluções etanoicas ($0,8 \text{ mol L}^{-1}$) contendo o ânion benzoato na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Esta última, foi misturada à solução contendo o cátion Co^{2+} mantendo-se a proporção molar Co^{2+} :benzoato igual a 2:1. A mistura das soluções dos precursores permaneceu sob agitação magnética e aquecimento ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 10 min, em seguida, foi gotejada (1 gota/segundo) uma solução de hidróxido de amônio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) até se atingir pH igual a 7,0 em todas as amostras.

Todos os materiais obtidos foram lavados com volumes de acetona, água destilada, dez vezes com cada solvente, e centrifugados a 3000 rpm durante 2 minutos a cada processo de lavagem. Os sólidos resultantes foram secos em estufa à temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X dos precursores e das amostras baseadas no ânion benzoato. Os difratogramas das amostras de HSL hidroxinitrato de cobalto(II)-HnCo (Figura 1a.) e dos precursores, ácido benzoico-AcB (Figura 1e.), benzoato de sódio-BNa (Figura 1d.) foram inseridos a fim de comparação.

Figura 1 – Difratogramas de raios X para **a.** HnCo – Hidroxinitrato de cobalto(II); **b.** HnCo-BNa; **c.** HnCo-AcB; **d.** BNa – benzoato de sódio; **e.** AcB – ácido benzoico.



Fonte: autor (2019).

Através do difratograma de raios X verifica-se para a amostra HNC_o (Figura 1a.), a formação preferencial da fase hidroxinitrato de cobalto(II), identificada pela presença dos picos em 10,0° e 20,0° (2θ), sendo o perfil de difração semelhante ao reportado na literatura para a fase obtida (RAMESH, 2011). O espaçamento basal para a amostra HNC_o, calculado pela Lei de Bragg para o primeiro pico harmônico é de 8,83 Å .

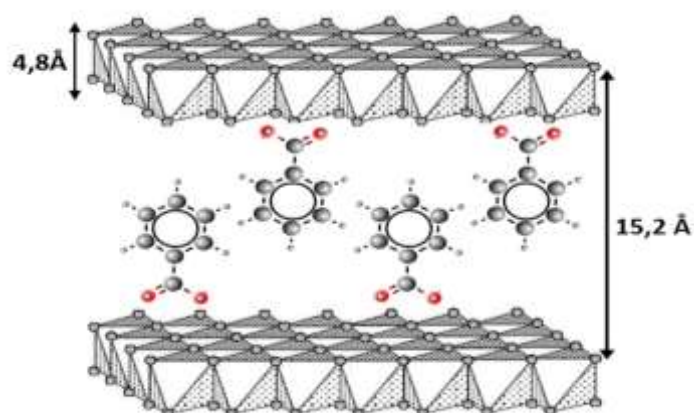
Em relação às amostras obtidas a partir dos sais de cobalto(II) e de diferentes precursores do ânion benzoato, observa-se de maneira geral nos difratogramas de raios X, que independente dos precursores empregados na síntese, os materiais obtidos apresentaram perfis de difração semelhantes entre si, indicando que as estruturas obtidas independem dos precursores empregados na rota de síntese.

Nas amostras da Figura 1b e 1c., verifica-se um grupo de picos com reflexões harmônicas em 5,89°; 11,78° e 17,79° (2θ), indicando planos (00l), os quais são característicos para materiais lamelares (HUANG e colab., 2017; KOOLI e colab., 1996; MA e colab., 2017). Os picos principais indicados no difratograma se referem aos planos (001), (002) e (003) para a fase hidroxibenzoato de cobalto(II), evidenciando assim, que as amostras obtidas se referem à esta fase.

O espaçamento interlamelar das amostras, determinados pela lei de Bragg é de 15,20 Å, o valor obtido é semelhante aos reportados na literatura (GE e colab., 2017; GUO e colab., 2014; HUANG e colab., 2017)

Pela subtração da espessura interlamelar (15,20 Å) com a folha de octaedros de hidróxido de cobalto(II) de estrutura semelhante à brucita (4,80 Å) tem-se um espaçamento de 10,40 Å para a galeria interlamelar, o qual supõe-se ser relacionado à intercalação do ânion benzoato, porém, o valor é superior ao tamanho desta espécie (7,00 Å), sugere-se assim, que a espécie está intercalada em bicamada interdigitada (MA e colab., 2017). A Figura 2 representa a estruturação esquemática do material baseado na fase hidroxibenzoato de cobalto(II).

Figura 2 – Representação da estruturação do ânion benzoato entre as lamelas do hidroxibenzoato de cobalto(II).



Fonte: imagem adaptada (MARANGONI, 2009).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se a partir das análises feitas por difratometria de raios X (DRX) a formação da fase hidroxibenzoato de cobalto(II), material de interesse e objetivo deste estudo.

Destaca-se no presente trabalho que em todas as amostras a mesma fase foi formada, independentemente dos precursores empregados, bem como as vantagens apresentadas pelas cargas que são centradas na síntese em uma única etapa com resultados satisfatórios, utilização de reagentes de baixo custo, estrutura lamelar, além de materiais passíveis de interesse biológico e aplicações em nanocompósitos poliméricos.

Dessa forma, será desenvolvida a aplicação desses hidroxissais contendo o ânion benzoato intercalado nas lamelas do hidróxido de cobalto(II) como cargas em biofilmes poliméricos obtidos a partir do colágeno extraído de escamas de tilápia (*Oreochromis niloticus*) para verificar a atuação desses materiais como agentes de reforço no que diz respeito a melhora das suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas dessa matriz polimérica, trabalho até então inédito na literatura.

REFERÊNCIAS

CUNHA, Vanessa R R e colab. **Hidróxidos duplos lamelares**: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. v. 33, n. 1, p. 159–171, 2009.

GE, Ruixiang e colab. **Benzoate Anion-Intercalated Layered Cobalt Hydroxide Nanoarray**: An Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *ChemSusChem*, v. 10, n. 20, p. 4004–4008, 2017.

GUO, Xiaodi e colab. **Single-crystalline organic-inorganic layered cobalt hydroxide nanofibers**: Facile synthesis, characterization, and reversible water-induced structural conversion. *Inorganic Chemistry*, v. 53, n. 24, p. 12841–12847, 2014.

HUANG, Lan; JIANG, Jing; AI, Lunhong. **Interlayer Expansion of Layered Cobalt Hydroxide Nanobelts to Highly Improve Oxygen Evolution Electrocatalysis**. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 9, n. 8, p. 7059–7067, 2017.

KOOLI, Fathi e colab. **Synthesis and properties of terephthalate and benzoate intercalates of Mg-Al layered double hydroxides possessing varying layer charge**. *Chemistry of Materials*, v. 8, n. 8, p. 1969–1977, 1996.

MA, Min e colab. **Benzoate Anions-Intercalated Layered Nickel Hydroxide Nanobelts Array**: An Earth-Abundant Electrocatalyst with Greatly Enhanced Oxygen Evolution Activity. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 5, n. 11, p. 9625–9629, 2017.

MARANGONI, Rafael. **Materiais Multifuncionais Obtidos a Partir Da Intercalação De Corantes Aniônicos Em Hidróxidos Duplos E Hidroxissais Lamelares E**

Dispersos Em Polímeros. Dissertação (Doutorado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

RAMESH, T. N. **Synthesis and thermal stability study of cobalt hydroxynitrate in different polytypic modifications.** *Inorganic Chemistry Communications*, v. 14, n. 2, p. 419–422, 2011.

RAMESH, T. N.; RAJAMATHI, Michael; VISHNU KAMATH, P. **Anion mediated polytype selectivity among the basic salts of Co(II).** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, n. 8, p. 2386–2393, 2006.

RAMLI, Munirah; HUSSEIN, Mohd Zobir; YUSOFF, Khatijah. **Preparation and characterization of an anti-inflammatory agent based on a zinc-layered hydroxide-salicylate nanohybrid and its effect on viability of Vero-3 cells.** *International Journal of Nanomedicine*, v. 8, p. 297–306, 2013.

AGRADECIMENTOS

À UTFPR – Pato Branco, à Central de análises–UTFPR/PB e ao CNPq (Projeto 404392/2016-4).