

**FOSFINATOS NANOESTRUTURADOS DE BAIXA DIMENSIONALIDADE:
CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DE POTENCIAIS SENSORES DE GASES DO
EFEITO ESTUFA E DE ÍONS EM SOLUÇÃO**

L. F. B. Bim^{1,*}, A. A. Felix¹, D. R. M. de Godoi¹, L. A. Colnago², M. A. Cebim¹

¹ UNESP, Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, Rua Prof. Francisco Degni, 55, Jardim Quitandinha, 14800-105, Araraquara, São Paulo

² Embrapa-Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, Centro, 13560-970, São Carlos, São Paulo

* Autor correspondente, e-mail: luis.bim@unesp.br

Resumo: O sensoriamento e quantificação de gases do efeito estufa (GEE) é uma ferramenta essencial tanto para o monitoramento da emissão destes GEE na atmosfera, quanto no manejo de resíduos empregados na digestão anaeróbia para produção de biogás como fonte de energia renovável. Em uma outra dimensão, propiciar a quantificação ou especiação de íons metálicos empregados na suplementação em bioprocessos (e.g., digestão anaeróbia) é de grande contribuição para estudos de biodisponibilidade de micronutrientes, quantidades adequadas e níveis de toxicidade para diferentes comunidades microbianas. Nesse sentido, faz-se relevante a confecção de sensores químicos capazes de fornecer propriedades de interesse de um dado analito, permitindo o monitoramento através de sinais elétricos e/ou ópticos. Difenilfosfinatos de terras raras ($[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$) são potenciais candidatos para a construção de um sensor plurivalente para detecção de GEE e íons em solução. Estruturalmente, resultados provenientes das análises de microscopias eletrônicas (varredura e transmissão) propiciaram a concepção dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ como nanoestruturas arquitetadas por fios ou bastões, com possíveis poros cilíndricos unidirecionais que percorrem toda a nanoestrutura; tal suposição é legitimada pela obtenção, nos estudos de fisissorção de gás nitrogênio, de isothermas do tipo V com *loop* de histerese H1.

Palavras-chave: baixa dimensionalidade, polímeros de coordenação, sensoriamento, terras raras

**LOW-DIMENSIONAL NANOSTRUCTURED PHOSPHINATES: STRUCTURAL
CHARACTERISTICS OF POTENTIAL SENSORS FOR GREENHOUSE GASES AND IONS
IN SOLUTION**

Abstract: Greenhouse gases (GHG) sensing and quantification is an essential tool both for monitoring the emission of these GHG into the atmosphere and for managing the waste employed in anaerobic digestion for biogas production as a renewable energy source. In a different context, providing quantification or speciation of metal ions employed in bioprocess supplementation (e.g., anaerobic digestion) is a major contributor to studies of: micronutrient bioavailability, appropriate amounts and toxicity levels for different microbial communities. In this sense, it is relevant the manufacture of chemical sensors capable of providing properties of a given analyte, allowing such monitoring through electrical and/or optical signals. Rare earth diphenylphosphinates ($[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$) are potential candidates for the development of a multipurpose sensor for detecting GHG and ions in solution. Structurally, results from electron microscopy analysis (scanning and transmission) led to the conception of $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ as nanostructures engineered by wires or rods, with likely unidirectional cylindrical pores running through the entire nanostructure; this assumption is validated by obtaining, in nitrogen gas physisorption studies, type V isotherms with H1 hysteresis loop.

Keywords: low dimensionality, coordination polymer, sensing, rare earth

1. Introdução

A preocupação com as mudanças climáticas e a busca pela mitigação da emissão de gases do efeito estufa (GEE) tem aumentado consideravelmente na comunidade científica, que procura não só minimizar os impactos ambientais destes gases, mas também os transformar em fonte de energia renovável (ADAMS; MCMANUS, 2019). O resíduo das atividades agropecuárias é um exemplo de fonte de emissão de GEE, gerando principalmente metano, óxido nitroso e gás carbônico (PETERSEN et al., 2013). Emitido a partir de processos biológicos, como a degradação anaeróbia de matéria orgânica, da agricultura e da queima incompleta de combustíveis fóssil, o metano é a segunda maior fonte causadora do aquecimento global (CROW et al., 2019). O sensoriamento e quantificação de GEE como $\text{CH}_{4(g)}$, $\text{NO}_{2(g)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$ é uma ferramenta essencial para o monitoramento da emissão destes gases na atmosfera, e no manejo de resíduos empregados na digestão anaeróbia para produção de biogás como fonte de energia renovável (MAHBUB et al., 2019).

Íons de metais são amplamente estudados na biologia estrutural e molecular por servirem como micronutrientes as mais diversas formas de vida. Íons metálicos são essenciais componentes de cofatores e enzimas, o que motiva diversos estudos da suplementação como meio de alcançar melhores resultados em processos biológicos (THANH et al., 2017). Estudos utilizando consórcios microbianos na degradação anaeróbia de resíduos orgânicos, empregam a suplementação de micronutrientes (e.g., Fe, Ni, Cu e Zn), que atuam como catalisadores de processos, como a fermentação e a metanogênese, e também são fixados na estrutura celular dos microrganismos (GUO et al., 2019).

A digestão anaeróbia assistida dentro de reatores propicia o manejo adequado de resíduos gerados por atividades humanas e gera produtos de valor agregado como o biogás ($\text{H}_{2(g)}$ e $\text{CH}_{4(g)}$). Almeja-se com a suplementação de micronutrientes um melhor aproveitamento na conversão da matéria orgânica, para se obter efluentes que atinjam os padrões de lançamento estabelecidos pela legislação, e melhores rendimentos de produção de biogás (ZHANG et al., 2019). O trabalho de desenvolvimento de sensores que possam ser empregados na quantificação ou até mesmo na especiação de íons metálicos é de grande contribuição para estudos como a biodisponibilidade de micronutrientes suplementados, quantidades adequadas e níveis de toxicidade (THANH et al., 2016).

É nesse contexto que se faz relevante a confecção de sensores químicos capazes de fornecer propriedades de interesse de um dado analito, permitindo seu monitoramento através de sinais elétricos e/ou ópticos. Especificamente, visa-se o desenvolvimento de um sensor para detecção de gases do efeito estufa e íons em solução.

Para tal, deseja-se ancorar polímeros de coordenação nanoestruturados unidimensionais baseados em cátions trivalentes de terras raras e o ligante organofosforado difenilfosfinato (i.e., difenilfosfinatos de terras raras – $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$) em diferentes plataformas sensores modificadas ou não (i.e., ouro e/ou carbono vítreo). Ademais, compreender o mecanismo de crescimento dos nanofios que compõem os $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$, a influência dos diferentes parâmetros de síntese nas suas propriedades morfológicas e estruturais, os mecanismos envolvidos na formação dessas nanoestruturas e avaliar o comportamento dos polímeros de coordenação suportados em plataformas modificadas ou não (i.e., ouro e carbono vítreo, decoradas ou não) são requisitos fundamentais para, de fato, se conseguir confeccionar um sensor multifuncional.

2. Materiais e Métodos

A síntese dos compostos de coordenação envolvendo cátions trivalentes de terras raras e o ligante organofosforado difenilfosfinato foi realizada através de 4 diferentes metodologias de precipitação por via úmida, descritas por Bim; Stucchi e Cebim (2018) e Bim (2018): síntese de precipitação por via úmida, PVU; assistida por ultrassom, U-PVU; assistida por modulador, M-PVU; com tratamento solvotérmico, S-PVU.

3. Resultados e Discussão

A literatura concebe os difenilfosfinatos de terras raras, $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$, como materiais policristalinos em um arranjo polimérico. Bim; Stucchi e Cebim (2018) e Bim (2018) caracterizaram tais materiais como polímeros de coordenação luminescentes nanoestruturados 1D1, isoestruturais, com partículas em formato de nanofios/nanobastões, altamente insolúveis e que não produzem monocristais. No tocante à morfologia, as imagens de SEM-FEG (Figura 2 (a-f)) revelaram controle da forma e tamanho das partículas dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ em função da metodologia de precipitação empregada.

Contudo, imagens de baixa magnificação de TEM (Figura 2 (g-h)) indicam que os $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ originam um sistema organizado, formado muito provavelmente por nanofibras monocristalinas; este resultado, embora preliminar, é inédito e revela que cada nanobastão/nanofio corresponde – individualmente – a um monocristal, que, quando macerados e submetidos a análises de XRD de pó fornecem o comportamento do material como um todo, apontando para uma estrutura policristalina.

Tais características levantam a necessidade de uma investigação por TEM mais aprofundada (i.e., HRTEM e técnicas complementares), o que permitirá responder como esses materiais luminescentes nanoestruturados de baixa dimensionalidade crescem através de uma rápida precipitação por via úmida sem o uso de qualquer agente de ordenamento espacial.

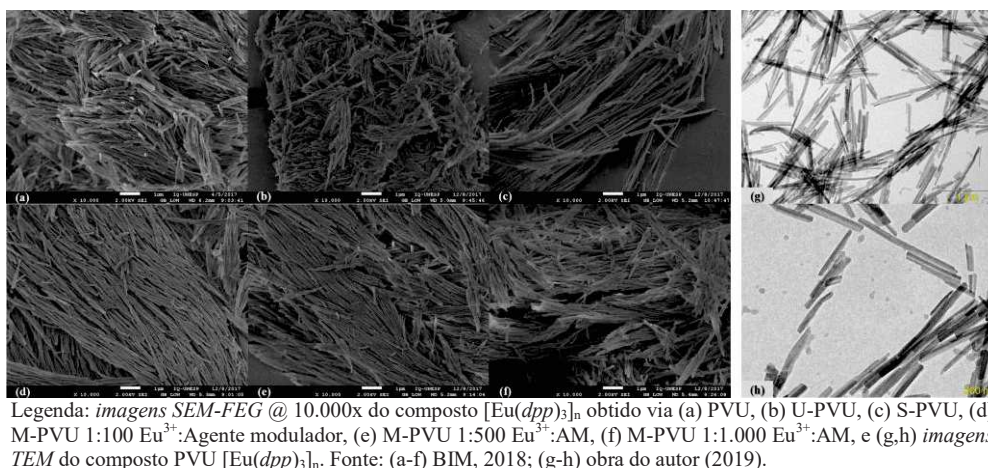


Figura 2. Imagens SEM-FEG e TEM do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$.

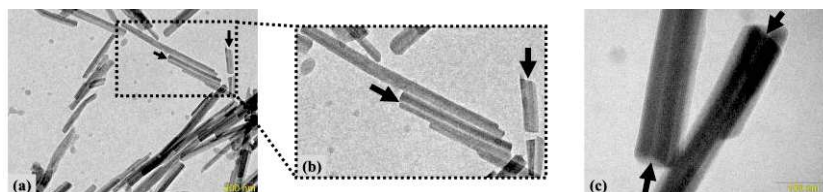
Ademais, possíveis canais (Figura 3) idealizam a existência de poros cilíndricos unidirecionais percorrendo toda a estrutura da nanoestrutura. De fato, tal observação corrobora os resultados provenientes das caracterizações de superfície via isotermas de adsorção/dessorção de gás nitrogênio para os PVU $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$.

O formato de tais isotermas (Figura 4), inicialmente convexas ao eixo p/p_0 e estabilizadas a altas pressões relativas, é reflexo de interações fracas adsorvente-adsorbato em um sólido mesoporoso e podem ser classificadas como isotermas de fisissorção do tipo V (BATTEN et al., 2013; ROUQUEROL et al., 2014). Exibem *loop* de histerese do tipo H1 na faixa de multicamada, que está associado ao preenchimento e esvaziamento dos poros, i.e., condensação capilar (BATTEN et al., 2013); *loops* do tipo H1 são estreitos, com ramos de adsorção/dessorção íngremes e praticamente paralelos (ROUQUEROL et al., 2014).

A existência de *loops* de histerese do tipo H1 é explicada pela condensação tardia no ramo da adsorção, i.e., existência de estados metaestáveis do fluido no poro, associados à nucleação da fase líquida (BATTEN et al., 2013; LOWELL et al., 2004). Em sólidos mesoporosos com poros largos, a condensação espontânea espinodal ocorre quando a multicamada metaestável se torna instável, enquanto que no caminho da dessorção não há estados metaestáveis, uma vez que a evaporação ocorre sob condições de coexistência líquido-vapor (ROUQUEROL et al., 2014).

O comportamento característico de cada tipo de *loop* de histerese está intimamente

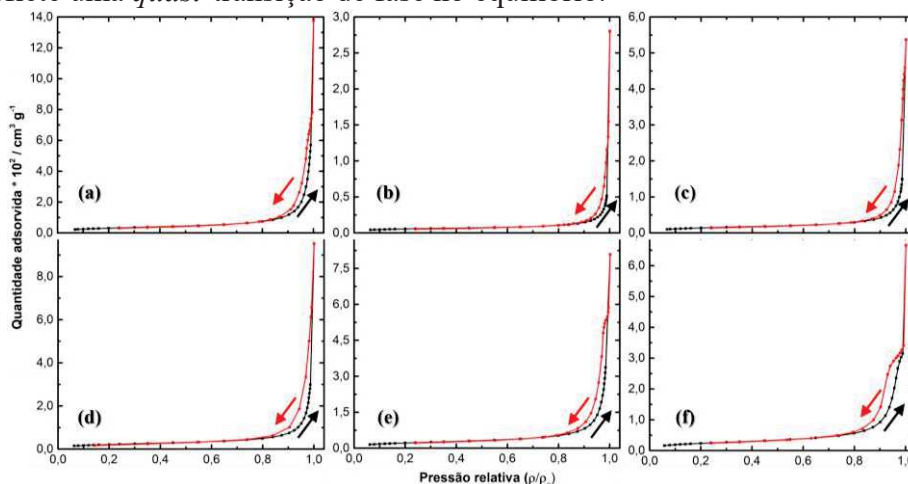
associado a certas estruturas bem-definidas de poros. No caso, *loops* H1 são produzidos por adsorventes com uma estreita distribuição de poros uniformes (e.g., poros tubulares abertos independentes), indicando uniformidade de tamanho (BATTEN et al., 2013; ROUQUEROL et al., 2014).



Legenda: imagens TEM do composto PVU [Eu(dpp)₃]_n, com (a) escala de 200 nm, (b) destaque para região e (c) escala de 100 nm. Setas pretas apontam para os prováveis canais. Fonte: obra do autor (2019).

Figura 3. Prováveis canais formadores de poros cilíndricos unidirecionais.

Os tamanhos de poro foram obtidos através do modelo de Barret-Joyner-Halenda, BJH. Uma vez que as isotermas (Figura 4) apresentam *loop* de histerese do tipo H1 – devido a metaestabilidade da multicamada e condensação capilar atrasada – tomou-se o ramo da dessorção para fins do cálculo do tamanho do poro (ROUQUEROL et al., 2014); o ramo da dessorção do *loop* de histerese reflete uma *quasi*-transição de fase no equilíbrio.



Legenda: (a) [Y(dpp)₃]_n, (b) [La(dpp)₃]_n, (c) [Eu(dpp)₃]_n, (d) [Gd(dpp)₃]_n, (e) [Er(dpp)₃]_n e (f) [Lu(dpp)₃]_n. As direções indicadas pelas setas pretas e vermelhas designam, respectivamente, as isotermas de adsorção e de dessorção. Fonte: obra do autor (2019).

Figura 4. Isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio em [TR(dpp)₃]_n obtidos via PVU.

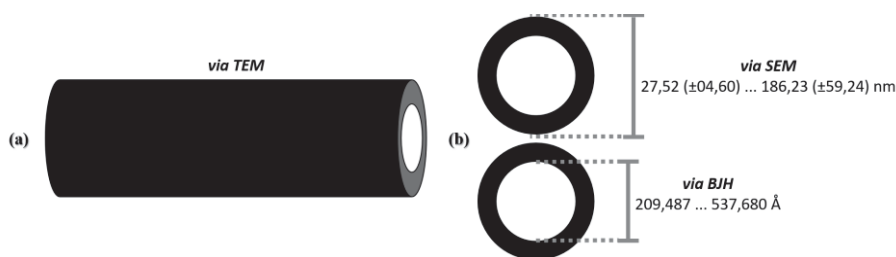
Os valores de $\overline{\Theta}_p^{BJH}$ para os PVU [TR(dpp)₃]_n (Tabela 1) estão na faixa de mesoporosos (poros de largura interna entre 2 e 50 nm), variando entre ~21 e 52 nm. Constata-se, também, que o tamanho médio de poro é influenciado pelo raio iônico (RaI) dos íons terras raras trivalentes, i.e., quanto menor o RaI dos TR³⁺, menor o $\overline{\Theta}_p^{BJH}$ apresentado pelos fios/bastões que compõem as nanoestruturas.

Tabela 1. Tamanho médio dos poros presentes nos PVU [TR(dpp)₃]_n.

Composto	TR ³⁺	Raio iônico / Å	$\overline{\Theta}_p^{BJH}$ / Å
[Lu(dpp) ₃] _n	Lu ³⁺	0,861	209,487
[Er(dpp) ₃] _n	Er ³⁺	0,890	363,013
[Y(dpp) ₃] _n	Y ³⁺	0,900	375,416
[Gd(dpp) ₃] _n	Gd ³⁺	0,938	394,053
[Eu(dpp) ₃] _n	Eu ³⁺	0,947	537,680
[La(dpp) ₃] _n	La ³⁺	1,032	516,239

Nota: $\overline{\Theta}_p^{BJH}$, diâmetro médio dos poros obtido via modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH), considerando-se a isoterma de dessorção; raios iônicos apresentados considerando-se uma coordenação octaédrica. Fonte: obra do autor (2019).

Bim; Stucchi e Cebim (2018) e Bim (2018) relataram controle do tamanho e forma das partículas dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ em função das diferentes metodologias empregadas em suas sínteses. Frente a tais evidências, é possível conceber um modelo hipotético (Figura 5) capaz de representar as nanoestruturas formadoras dos difenilfosfinatos de terras raras.



Legenda: (a) vista lateral e (b) vista superior. Fonte: obra do autor (2019).

Figura 5. Modelo hipotético das dimensões (comprimento e diâmetro) das partículas e dos poros presentes nos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$.

4. Conclusões

Os resultados provenientes das análises de SEM propiciaram a concepção dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ como nanoestruturas arquitetadas por fios ou bastões. Contudo, evidências a partir das análises de TEM permitem supor a existência de poros cilíndricos unidirecionais percorrendo toda a nanoestrutura, i.e., os fios/bastões não são internamente preenchidos; tal suposição é legitimada pelas isotermas do tipo V com *loop* de histerese H1, obtidas nos estudos de adsorção/dessorção de gás nitrogênio. Como prosseguimento deste trabalho, busca-se (i) compreender os mecanismos de formação dos compostos da série dos $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$, caracterizando os intermediários de reação e estudando a cinética e termodinâmica de formação envolvidas na precipitação dos difenilfosfinatos de terras raras e (ii) avaliar o comportamento dos polímeros de coordenação suportados em plataformas (i.e., ouro e carbono vítreo, decoradas ou não), caracterizando-os eletroquimicamente, monitorando a ancoragem material-plataforma e testando suas atividades sensores para os analitos de interesse em solução ou fase gasosa.

Agradecimentos

CAPES e CNPq – Agências Brasileiras.

Referências

- ADAMS, P. W. R.; MCMANUS, M. C. Characterisation and variability of greenhouse gas emissions from biomethane production via anaerobic digestion of maize. **Journal of Cleaner Production**, v. 218, p. 529–542, maio 2019.
- BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 31 jan. 2013.
- BIM, L. F. B. **Estrutura e propriedades ópticas de difenilfosfinatos de terras raras**. 2018. 75 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2018.
- BIM, L. F. B.; STUCCHI, E. B.; CEBIM, M. A. A new overview on rare earth diphenylphosphinates: Europium characteristic luminescence of low dimensional nanostructured materials. **Journal of Luminescence**, v. 203, p. 105–112, nov. 2018.
- CROW, D. J. G. et al. Assessing the impact of future greenhouse gas emissions from natural gas production. **Science of The Total Environment**, v. 668, p. 1242–1258, jun. 2019.
- GUO, Q. et al. Heavy metals interact with the microbial community and affect biogas production in anaerobic digestion: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 240, p. 266–272, jun. 2019.
- LOWELL, S. et al. **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. 1. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004. v. 16
- MAHBUB, N. et al. The life cycle greenhouse gas emission benefits from alternative uses of

- biofuel coproducts. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 34, p. 173–186, ago. 2019.
- PETERSEN, S. O. et al. Manure management for greenhouse gas mitigation. **animal**, v. 7, n. s2, p. 266–282, 6 jun. 2013.
- ROUQUEROL, J. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. 2. ed. San Diego: Academic Press (Elsevier Ltd), 2014.
- THANH, P. M. et al. Trace metal speciation and bioavailability in anaerobic digestion: A review. **Biotechnology Advances**, v. 34, n. 2, p. 122–136, mar. 2016.
- THANH, P. M. et al. Effects of trace metal deficiency and supplementation on a submerged anaerobic membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 161–170, out. 2017.
- ZHANG, W. et al. Mechanism of process imbalance of long-term anaerobic digestion of food waste and role of trace elements in maintaining anaerobic process stability. **Bioresource Technology**, v. 275, p. 172–182, mar. 2019.