

Reação da resina uréica em caulinita intercalada com uréia.

Ingrid Fiedler da Costa Machado (IC)¹, Cristiane R. Budziak Fukamachi (PG)^{1,2}, Angelo Roberto dos S. Oliveira (PG)¹, Fernando Wypych (PQ)¹, Antonio Salvio Mangrich (PQ)^{1*}. mangrich@quimica.ufpr.br.

1. Departamento de Química, UFPR, 81531-990, Curitiba –PR; 2. UNICENTRO – Dep. Ciências- Irati- PR.

Palavras chave: Caulinita, uréia, formaldeído.

Introdução

As caulinitas de fórmula mínima $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ são aluminossilicatos dioctaedrais do tipo 1:1, que normalmente apresentam impurezas de Fe(III) substituindo íons de Al(III). Processos de intercalação de moléculas orgânicas e inorgânicas nos espaçamentos interlamelares de estruturas inorgânicas lamelares, como argilas são conhecidos há alguns anos, mas somente recentemente houve um novo interesse nesses tipos de materiais, pela possibilidade de suas utilizações para a obtenção de nanocompósitos com potenciais aplicações industriais ¹.

Resultados e Discussão

Neste trabalho utilizou-se o procedimento de intercalação mecanoquímica de uréia em caulinita (cku7h) ¹, para posterior preparação, pela primeira vez, da resina uréica-formaldeído, por reação do material intercalado com formaldeído em meio básico (NaOH) e sob refluxo (kinform). A amostra kinform foi lixiviada com HCl (0,5 mol/L) (kinforhcl), ácido cítrico (0,1 mol/L) (kinforac) e água (kinfor2o), e caracterizadas. O difratograma de raios-X demonstrou que a distância basal de 7,16 Å da caulinita pura aumentou para 10,68 Å no produto intercalado com uréia (cku7h), e para 11,03 Å na amostra kinform. O mesmo foi obtido para as amostras lixiviadas, indicando a permanência da uréia intercalada. A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) da caulinita original apresenta os centros I de Fe(III) ($\text{Fe}_{(I)}$), com $g = 4,3$, e centros II de Fe(III) ($\text{Fe}_{(II)}$) com $g = 9; 5; 3,8$ e $2,8$ ³. Os centros $\text{Fe}_{(I)}$ apresentam simetria rômica e os centros $\text{Fe}_{(II)}$ simetria rômica tendendo a axial, e são localizados em domínios diluídos de Fe(III). Já no espectro de EPR da caulinita intercalada com uréia, as intensidades das linhas dos centros $\text{Fe}_{(II)}$ diminuem, indicando diminuição da simetria durante a intercalação com a uréia. Nas amostras kinform e lixiviadas observa-se que a intensidade do sítio mais simétrico praticamente desaparece, sugerindo o envolvimento dos íons de Fe(III) desses sítios nos processos de intercalação e polimerização. Por espectroscopia no infravermelho (FTIR) observou-se no espectro da caulinita pura quatro bandas distintas relativas à hidroxilas externas em 3697, 3669, 3652 cm^{-1} e 3620 cm^{-1} relativa à hidroxila interna¹. Após a reação de intercalação de uréia, estas bandas de 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

hidroxilas externas diminuem de intensidade, e são substituídas por uma banda larga em 3653 cm^{-1} , e a banda em 3620 cm^{-1} se mantém. Na amostra kinform a intensidade dessas bandas é inferior ao das observadas na amostra cku7h, e se percebe novas bandas que surgem na região de 1500 a 1200 cm^{-1} associadas a amins primárias. As amostras lixiviadas apresentam bandas referentes as hidroxilas externas em 3700, 3550, 3478, 3420 cm^{-1} e em 3620 referente a hidroxila interna, permanecendo as bandas das amins primárias e da uréia. Os espectros de DRUV-VIS das amostras de caulinita intercaladas com uréia apresentaram-se semelhantes aos da amostra pura, exceto pelo aparecimento da banda em 680 nm. Esta banda foi atribuída tentativamente à transição dd, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ (${}^4\text{G}$), nos íons Fe (III) ³ da estrutura da caulinita favorecidos pela interação com o oxigênio da carbonila da uréia. Para as absorções em 250 e 320 nm, sugere-se transições de transferência de carga (LMCT) e transições d-d de pares de excitação, $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$, ${}^6\text{A}_1 + {}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ (${}^4\text{G}$) + ${}^4\text{T}_2$ (${}^4\text{G}$) ($2{}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ (${}^4\text{G}$)), respectivamente ³. As transições d-d nesses sistemas são facilitadas pelas interações magnéticas entre íons ferro trivalentes em domínios concentrados. Em alguns óxidos e óxido-hidróxidos de Fe^{3+} essas transições LMCT podem ser observadas nas regiões de 210 a 225 nm e 239 a 270 nm ³. Assim, a transição em 210 nm observada somente para kinform pode ter sido consequência da desidratação da caulinita de modo a formar estruturas de óxido-hidróxido de Fe^{3+} .

Conclusões

Os resultados aqui apresentados demonstram que a metodologia proposta apresenta modificações no material estudado, com uma distância interlamelar maior, produzindo um material que não libera facilmente a uréia intercalada, sendo um bom fertilizante de liberação lenta de nitrogênio, ao contrário do que foi observado para cku7h.

Agradecimentos

PIBIC/CNPq, CNPq.

¹ J.E., Gardolinski; F. Wypych. *Química Nova*. **2001**, 24, 6, 761.

² K.C., Lombardi; J. L., Guimarães; A. S., Mangrich; N., Mattoso; M., Abbate; W.H., Schreiner; F., Wypych. *J. B. Chem. Soc.* **2002**, 13, 2, 270.

³ D.M., Sherman; T. D., Waite. *Am. Mineralogist*. **1985**, 70, 1262.