

## Estudo de argilas organicamente modificadas por RMN no estado sólido

Maria Inês Bruno Tavares<sup>1(PQ)\*</sup>, Antonio Gilberto Ferreira<sup>2(PQ)</sup>, Regina Freitas Nogueira<sup>2(PQ)</sup>, Rosane Aguiar da Silva San Gil<sup>3(PQ)</sup>, Jefferson Leixas Capitaneo<sup>1(PQ)</sup>, Eduardo Miguez<sup>1(PG)</sup>, Mariana Bruno Rocha e Silva<sup>1(IC)</sup>, e-mail: mibt@ima.ufrj.br

1IMA/UFRJ Centro de Tecnologia, Bloco J, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, CP 68525, CEP 21945-970

<sup>2</sup>DQ/UFSCar.

3IQ/UFRJ, Cidade Universitária, Bloco A, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ

Palavras Chave: argila, RMN

### Introdução

A ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN-MAS) é uma espectroscopia poderosa, no que tange tanto ao estudo da dinâmica molecular quanto na caracterização de modificações na estrutura química de um material. Esta em combinação com outras técnicas analíticas permite investigar a estrutura e propriedades de materiais lamelares híbridos, como as argilas organofílicas, materiais com grande aplicação como nano-cargas, na preparação de nanocompósitos poliméricos. O núcleo mais utilizado para observação tem sido o núcleo de carbono-13 ( $^{13}\text{C}$ ).<sup>1</sup> Zhang<sup>2</sup> ao empregar a RMN-MAS de silício-29 ( $^{29}\text{Si}$ ), sugeriu que as modificações provocadas pela inserção da fase orgânica nas lamelas da fase inorgânica não causaram alteração visível nos sítios de Si tetraédricos. Por outro lado, o núcleo de alumínio-27 ( $^{27}\text{Al}$ ) (spin  $I=5/2$ , abundância natural 100%) é sensível a alterações no número de coordenação, e variação dos ângulos de ligação. Neste trabalho a RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$  foi utilizada como sonda para o acompanhamento das alterações na fase argila, provocadas pela presença de fase orgânica na estrutura do material lamelar.

### Resultados e Discussão

Os espectros de RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$  foram obtidos em equipamento Varian INOVA-400 (104,3 MHz para  $^{27}\text{Al}$ ). Condições de aquisição: sequência de pulso D<sub>1</sub>-P<sub>1</sub>-aq (decaimento de Bloch), P<sub>1</sub> ( $\pi/12$ ) de 1  $\mu\text{s}$  (para propiciar condições quantitativas), n<sup>o</sup> de acumulações 3000, intervalo entre os pulsos 0,3s. O cloreto de alumínio hexahidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) foi usado como referência para os deslocamentos químicos (0,0 ppm).

Nos espectros de RMN da argila brasileira antes e após inserção de cadeia organofílica, contendo 18 átomos de carbono, não foram observadas variações significativas de deslocamentos químicos dos sítios de  $\text{Al}^{\text{VI}}$ . Nessas amostras, não há sítios de alumínio em substituição isomórfica na camada tetraédrica. Por outro lado, nos espectros de RMN obtidos para 31<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

duas amostras de argilas oriundas da região do Wyoming (EUA), após inserção de cadeias de 12 carbonos e 18 carbonos foi observado que os deslocamentos químicos do núcleo de  $\text{Al-27}$  são diferentes. Foram observados sinais correspondentes aos sítios de Al em coordenação octaédrica, entre 4 e 5 ppm, respectivamente, para ambas as amostras. Entretanto, os sinais dos sítios de Al referentes à substituição isomórfica de Si por Al apresentaram perfil distinto. Esses sítios estão próximos à região de troca, onde se localizam as moléculas da fase orgânica dos materiais estudados. Entretanto, no material híbrido, contendo o sal de amônio com 12 átomos de carbono, um único sinal alargado, foi obtido, com máximo em 63 ppm, já para a amostra com fase orgânica constituída de sal de amônio com 18 átomos de carbono, pelo menos dois tipos de sítio tetraédrico, localizados em 69 e 75 ppm, foram detectados, este último ausente na argila de partida. Esses resultados, inéditos na literatura, evidenciam ser o núcleo de  $^{27}\text{Al}$  uma sonda sensível para o acompanhamento das alterações estruturais nesses materiais.

### Conclusões

A RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$  mostrou ser uma técnica sensível para o acompanhamento das alterações estruturais em materiais híbridos orgânico-inorgânico.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, FAPESP e FAPERJ por bolsas de Pesquisa e Auxílios financeiros.

<sup>1</sup> Lagadic, I.L. Microp. Mesop. Mat. **2006**, 95, 226.

<sup>2</sup> Zhang, L.; Xu, J.; Hou, G.; Tang, H.; Deng, F. J. Colloid Interf. Sci. **2007**, 311, 38.