

Estudo do Tempo de Reação para a Funcionalização da Caulinita com o Ácido Piridino-2,5-Dicarboxílico

Jean A. Dias (IC), Emerson H. de Faria (PG), Eduardo J. Nassar (PQ), Katia J. Ciuffi (PQ), Márcio J. dos Reis (PQ)*, Paulo S. Calefi (PQ)*. e-mail: reis.mj@gmail.com ou pscalefi@unifran.br

Universidade de Franca, Av. Dr. Armando Salles Oliveira, 201 Franca-SP, CEP 14404-600.

Palavras Chave: caulinita, híbridos orgânico-inorgânicos, funcionalização, ácido piridino-carboxílico

Introdução

A Caulinita (Ka) é um argilomineral de estrutura T.O. que possui ambiente interlamelar intercalável por moléculas pequenas e altamente polares como o Dimetilsulfóxido (DMSO), sendo este um dos principais precursores para reações de substituição formando materiais híbridos orgânico-inorgânicos por intercalação e/ou funcionalização [1]. Esses materiais podem apresentar importantes propriedades dependentes do material substituinte e do sinergismo entre as fases orgânica e inorgânica [1]. O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito do tempo de reação para a funcionalização da caulinita com moléculas de Ácido Piridino-2,5-Dicarboxílico (2,5-DPA), utilizando o método do deslocamento, como apresentado na Figura 1.

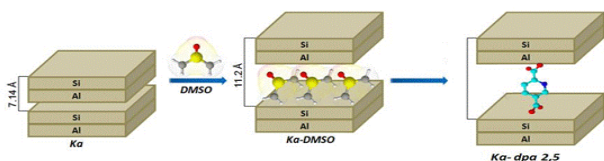


Figura 1: Esquema representativo da funcionalização da caulinita.

Resultados e Discussão

O material precursor Caulinita-Dimetilsulfóxido (Ka-DMSO) foi preparado suspendendo-se a caulinita purificada em uma mistura de DMSO e água, sendo esta mistura mantida sob refluxo e agitação por 10 dias a 60°C. Este precursor, após lavagem com etanol e seco, foi acondicionado em um reator juntamente com o 2,5-DPA à temperatura de 150°C, sendo que foram sintetizadas amostras com tempos de reação: 4, 8, 16, 24 e 48h. O material resultante foi lavado com etanol e seco em estufa a 60°C e foram caracterizados por DRX, IV, análise elementar e análises térmicas.

Os resultados obtidos por Difração de Raios-X, apresentados na Fig. 2, mostram o aumento no espaçamento basal da Ka purificada indicando a expansão desta pela inserção de DMSO nos espaços interlamelares. Após reação entre o precursor Ka-DMSO com o 2,5-DPA foram observadas modificações da estrutura lamelar do precursor. Com 4h de reação observa-se uma diminuição do pico referente ao precursor ($2\theta = 7,84^\circ$). Com 16h de reação o deslocamento no pico característico do precursor para região de mais baixo ângulo indica a inserção do 2,5-DPA. No tempo de 24h de reação ocorre mudança

no posicionamento das moléculas de 2,5-DPA presentes nos espaços interlamelares da Ka, sendo que estes podem se dispor no espaço interlamelar de forma perpendicular ou paralelo às lamelas. Após 48h de reação observa-se uma diminuição desse pico e sendo que os picos característicos da Ka purificada aparecem bastante intensos. Também pode ser observado que os picos característicos da “capa octaédrica” em 2θ próximo de 20° são modificados em função da interação de grupos carboxilatos com as folhas da caulinita. Os picos de difração em 2θ igual a $23,8^\circ$ para a Ka-DMSO e $24,6^\circ$ para a Ka purificada, relativos às reflexões de segunda ordem, que aparecem em materiais de elevada cristalinidade, não foram observados nos difratogramas dos híbridos Ka-2,5-DPA, o que se deve à interação entre os grupos carboxilato e hidroxilas interlamelares, esta interação será elucidada por IV e RMN dos núcleos de ^{27}Al .

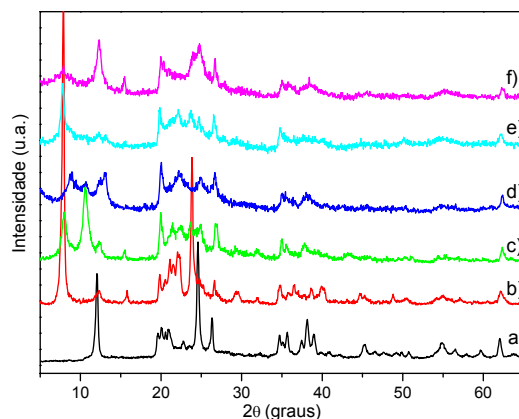


Figura. 2. Difratogramas de Raios-X da Ka purificada (a), Ka-DMSO (b), e da Ka-2,5-DPA com tempo de reação de 8h (c), 16h (d), 24h (e) e 48h (f).

Conclusões

Os resultados evidenciam que o tempo de reação é um fator fundamental para obtenção de híbridos com orientações distintas com propriedades promissoras. Este material será utilizado para formação de complexos metálicos para estudos das propriedades luminescentes e catalíticas.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES e CNPq

* de Faria, E.H., Lima, O.J., Ciuffi, K.J., Vicente, M.A., Trujillano, R., Calefi, P.S. J. Colloid Interface Sci. 2009, 335, 210.