

## Incorporação de Complexos Piridino-carboxílicos de Níquel em Caulinita com Potencial Atividade Catalítica.

Francielle R. Araújo (IC)<sup>1\*</sup>, Joel G. Baptista (PG)<sup>1</sup>, Eduardo J. Nassar (PQ)<sup>1</sup>, Lucas A. Rocha (PQ)<sup>1</sup>, Paulo S. Calefi (PQ)<sup>1</sup>, Kátia J. Ciuffi (PQ)<sup>1</sup>, Miguel A. Vicente (PQ)<sup>2</sup>, Raquel Trujillano (PQ)<sup>2</sup>, Emerson H. de Faria (PQ)<sup>1\*</sup>.  
\*E-mail: franquimica1990@hotmail.com e/ ou eh.defaria@unifran.br

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

2 – Universidad de Salamanca, Plaza de La Merced 1-5, Salamanca, España.

Palavras Chave: caulinita, materiais híbridos, ácido dipicolínico, Complexos.

### Introdução

Nos últimos anos, grande interesse tem sido demonstrado no desenvolvimento de materiais híbridos baseados em argilas. Desta forma, uma série de trabalhos relata a funcionalização de caulinita com uma gama de moléculas (aminoálcoois, poliálcoois, alcóxidos e recentemente com ácidos piridino-carboxílicos)<sup>1</sup>. Estes materiais são promissores suportes para catalisadores ou ainda quando impregnados com metais de transição podem se tornar eficientes catalisadores<sup>1, 2</sup>. Com este propósito, no presente estudo relatamos a incorporação de complexos piridino-carboxílicos de níquel em caulinita<sup>2</sup>.

### Resultados e Discussão

Preliminarmente a argila proveniente do município de São Simão, fornecida pela mineradora Darcy R.O Silva e Cia foi purificada e caracterizada do ponto de vista estrutural e morfológico. A caulinita purificada (Ka) foi utilizada nos experimentos de intercalação e funcionalização de acordo com metodologia proposta por De Faria et al<sup>1</sup>. Desta forma, para a intercalação com DMSO uma massa de 10 g de caulinita foi mantida sob agitação e aquecimento a 60 °C junto a 180 mL de DMSO e 20 mL de água destilada, após 10 dias essa mistura foi centrifugada, sólido lavado com etanol e seco em estufa por 48h a 80 °C. O precursor intercalado com DMSO (Ka-DMSO) foi então utilizado para a funcionalização com o ácido piridino 2,6-dicarboxílico (H<sub>2</sub>dpa), por meio do método do deslocamento, que consiste em manter o material aquecido a temperatura de 180 °C sob refluxo do ácido carboxílico por 48 horas, posteriormente, o sólido obtido foi lavado em isopropanol e seco em estufa a temperatura de 80 °C por 3 dias, este material foi denominado (Ka-dpa). Para obtenção dos complexos, 100 mg do híbrido Ka-dpa foram adicionados a 10 mL de uma solução aquosa de NiCl<sub>2</sub> (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) sob agitação e aquecimento a temperatura de 50 °C, por 3 horas. O sólido obtido foi então lavado em água destilada por 5 vezes e seco em estufa a temperatura de 80 °C por 3 dias. A difração de raios X evidencia a inserção das

moléculas de DMSO e ácido dipicolínico na caulinita e demonstram a substituição das moléculas de DMSO por dpa, uma vez que ocorre um aumento no espaçamento basal da argila de 11,14 Å para 12,0 Å. Após a complexação não ocorre alteração no espaço interplanar basal da argila. Por meio da espectroscopia de absorção na região do infravermelho observamos que na região de 1653, 1469 e 1385 cm<sup>-1</sup> característica dos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos carboxílicos desloca-se para 1624, 1595, 1567, 1478 e 1383 cm<sup>-1</sup> após a complexação com os cátions Ni<sup>2+</sup>. Este deslocamento confirma a coordenação dos cátions junto aos grupos carboxílicos e ao anel piridínico dos ligantes funcionalizados em caulinita.

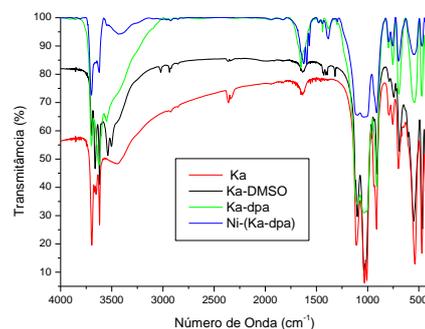


Figura 1. Espectro de absorção na região do infravermelho dos materiais Ka, Ka-DMSO, Ka-dpa e Ni-(Ka-dpa).

### Conclusões

Os ânions dpa foram eficientemente complexados com os cátions Ni<sup>2+</sup> e uma vez que estes possuem 2 grupos carboxílicos apresentam grande estabilidade térmica e química. Os complexos heterogeneizados no espaço interlamelar da caulinita possuem potencial atividade catalítica.

### Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES, Universidade de Franca.

<sup>1</sup> 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.

<sup>2</sup> de Faria, E. H.; Ricci, G. P.; Marçal, L.; Nassar, E. J.; Vicente, M. A.; Trujillano, R.; Gil, A.; Korili, S. A.; Ciuffi, K. J. e Calefi, P. S. *Catal. Today*, **2011** (Article in Press).