

Formação do hidróxido duplo lamelar via tratamento hidrotérmico e intercalação de íons PdCl_4^{2-}

Aires da Conceição Silva^{1*} (PG), Ubirajara Petrillo Grasso Gomes¹ (IC), Andréa Luzia Ferreira de Souza² (PQ), Luiz Fernando Brum Malta¹ (PQ). *airesquimico.com.br

¹ Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT Bloco A Lab. 641, Rio de Janeiro, RJ.

² Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Macaé, RJ.

Palavras Chave: Hidróxido duplo lamelar, troca iônica, argila aniônica, Paládio.

Introdução

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são conhecidos como trocadores aniônicos¹. Estes materiais podem ser descritos partindo da estrutura da brucita. A substituição de Mg^{2+} por cátions trivalentes nesta estrutura leva ao excesso de cargas positivas, o que é compensado por ânions e moléculas de água que se encontram intercalados, mantendo as lamelas juntas, podendo originar uma estrutura tipo manasseita, quando se tem uma proporção 2:1 de íons $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$.² Os HDLs tem sido empregados com sucesso como suportes de paládio para constituição de catalisadores heterogêneos³ em reações de acoplamento cruzado para formação de blocos de construção de estruturas orgânicas complexas com potencial emprego nas áreas tecnológica e farmacêutica.

Resultados e Discussão

O objetivo do trabalho é a síntese por coprecipitação de HDLs em pH 10 avaliando-se o emprego de tratamento hidrotérmico (80°C) em água milli-Q. Posteriormente foi realizada a troca iônica empregando-se solução 0,02 mol/L de Na_2PdCl_4 em *N,N*-dimetilformamida aplicando-se a proporção molar Pd:HDL de 1:2 sob temperatura de 80°C durante 24 horas.

Soluções aquosas de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,006mmol) e de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,003 mmol) foram misturadas, seguindo-se o gotejamento de NaOH 1 mol/L e a precipitação de um sólido branco em pH = 10. O tratamento hidrotérmico foi aplicado a algumas amostras em tempos variáveis (Tabela 1). No final da reação, o produto foi filtrado e seco sobre estufa. As diferentes sínteses estão apresentadas na Tabela 1. O sólido branco obtido foi devidamente caracterizado por espectroscopia no infravermelho, difratometria de raios X e análise elementar CHN.

A análise por CHN mostrou uma maior quantidade de carbonato e menor quantidade de nitrato para a amostra 1. Com base nos difratogramas de raios X (DRX) correspondentes (Figura 1A), estes resultados evidenciam a relação entre a quantidade de carbonato presente e a cristalinidade do material, sendo ambos maiores para a amostra 1.

Tabela 1. Estudo das diferentes condições de síntese do HDL.

Amostra	Tratamento hidrotérmico	Tempo de tratamento hidrotérmico
1	Sim	24 horas
2	Não	-
3	Sim	2 horas
4	Sim	6 horas

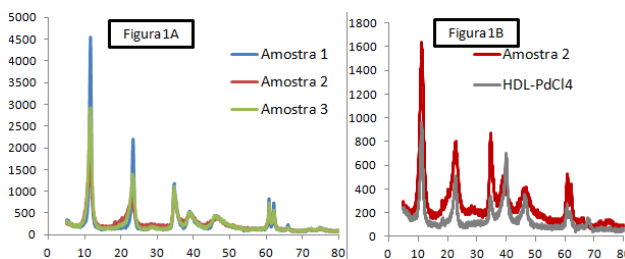


Figura 1. Difratogramas de raios X.

O perfil de DRX da amostra 4 (não mostrado) replicou o da amostra 1, evidenciando que tempos de tratamento maiores que 6 horas não influenciam a cristalinidade. Inicialmente a amostra 2, com menor teor de carbonato, foi submetida a troca iônica. O espectro de IV da matriz intercalada mostrou a troca dos íons NO_3^- por PdCl_4^{2-} . O difratograma da matriz trocada (Figura 1B) apresenta diferenças de intensidade quando comparado ao do HDL, devido ao aumento da desordem no material pela introdução de íons PdCl_4^{2-} , conforme resultados obtidos por Mora *et al.*³

Conclusões

O tratamento com água milli-Q permite a obtenção de um HDL puro e de alta cristalinidade. As trocas iônicas nas demais matrizes estão em andamento. O catalisador sintetizado será utilizado em reações de acoplamento C-C do tipo Suzuki.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERJ, IQ/UFRJ.

¹ Aisawa, S.; Hirahara, H.; Ishiyama, K.; Ogasawara, W.; Umetsu, Y.; Narita, E., *J. Solid State Chem.*, **2003**, 174, 342.

² Crepaldi, E. L.; Valim, J. B., *Quím. Nova*, **1998**, 21, 300.

³ Mora, M.; Jiménez-Sanchidrián, C.; Rafael Ruiz, J. R., *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 302, 568.