

Síntese de hidroxissais lamelares (HSL) de níquel intercalados com corantes.

Synthesis of nickel lamellar hydroxide salts (LHS) intercalated with dyes.

RESUMO

Tiago Cavalcante Cerqueira Haefliger
tiago.haefliger114@gmail.com
Departamento de química,
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Pato Branco, PR, Brasil.

Leandro Zatta
leandrozatta@utfpr.edu.br
Departamento de química,
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Pato Branco, PR, Brasil.

Hidroxissais lamelares são materiais versáteis que possibilitam a obtenção de compostos de intercalação híbridos capazes de alterar as propriedades de moléculas orgânicas hospedeiras. Neste trabalho foram obtidos diferentes materiais com a estrutura de hidroxissais lamelares de níquel contendo corantes orgânicos alaranjados intercalados. Avaliou-se diferentes condições experimentais nas sínteses, como o sal de níquel precursor e a proporção molar entre níquel e corante. Os materiais obtidos foram caracterizados pela técnica de difratometria de raios X, onde foi possível observar em todos os materiais obtidos, picos de difração característicos para a fase desejada, ou seja, lamelas de hidróxido de níquel contendo a molécula de corante intercalada entre as mesmas.

PALAVRAS-CHAVE: Hidroxissais lamelares. Corantes. Materiais lamelares.

ABSTRACT

Lamellar hydroxysals are versatile materials that make it possible to obtain hybrid intercalation compounds capable of altering the properties of host organic molecules. In this work different materials were obtained with the structure of nickel lamellar hydroxysals containing interleaved orange organic dyes. Different experimental conditions in the syntheses were evaluated, such as the precursor nickel salt and the molar ratio between nickel and dye. The materials obtained were characterized by the X-ray diffraction technique, where it was possible to observe in all the materials obtained, characteristic diffraction peaks for the desired phase, that is, nickel hydroxide lamellae containing the dye molecule interspersed between them.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



KEYWORDS: Nickel layered hydroxysalts. Dyes. Layered materials.



INTRODUÇÃO

Compostos lamelares são compostos que possuem cristais construídos pelo empilhamento de unidades bidimensionais conectadas entre si por fracas interações. Hidroxissais lamelares são uma categoria de materiais lamelares similares a brucita, onde parte das hidroxilas são substituídos por ânions apropriados que balanceiem as cargas das camadas (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007). O principal interesse no estudo de compostos lamelares, são suas interessantes propriedades estruturais, químicas, ópticas e elétricas. (WHITTINGHAM, 1982)

Azocorantes possuem diversas aplicações industriais, porém são limitados por suas afinidades químicas. Pela possibilidade de intercalação em compostos lamelares e novas propriedades obtidas por esse processo, é possível expandir ainda mais os ramos de aplicações para esse tipo e material. (MARUYAMA et al., 2016). Pela intercalação lamelar é possível a obtenção de cristais com tamanho e morfologia controláveis, alta razão de aspecto (razão comprimento ou largura/altura), alta área superficial, possibilidade de serem delaminados ou esfoliados alterando as características químicas superficiais, entre outras propriedades. (SILVA et al., 2013) Esse tipo de composto híbrido contribui para melhorar a estabilidade térmica de moléculas de corante, melhoras significativas nas propriedades mecânicas de polímeros, além de conferir cor ao material final (MARANGONI, 2009)

Pesquisas sobre hidroxissais lamelares intercalados com espécies orgânicas, especificamente corantes, são motivadas pelo baixo número de publicações utilizando sais de níquel na formação destes compostos e pela semelhança com estruturas lamelares baseadas no metal zinco, que é amplamente explorado na literatura.

Este trabalho teve como objetivo a síntese de compostos lamelares pelo método de precipitação de sais de níquel adicionados aos azocorantes (alaranjado de metila e alaranjado G) – método sal-base, seguido da caracterização pela técnica de difratometria de raios X.

MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento descrito a seguir foi realizado igualmente para todas as amostras, analisando somente os efeitos provocados por alterações nos percussores utilizados e na proporção molar corante: Ni^{2+} .

As amostras foram preparadas a partir da mistura de soluções de corante (alaranjado de metila ou alaranjado G) e de sal de níquel (nitrato, sulfato ou cloreto). A concentração de ambas soluções foi de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e os volumes foram ajustados para manter a proporção molar desejada. Em seguida adicionou-se, com vazão de uma gota por segundo, uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de amônio (NH_4OH , Alphatec, P.A.) até pH 8,0. Durante todos os processos a temperatura foi mantida em 40°C e sob agitação magnética.

Os materiais obtidos foram lavados com soluções de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, Reatec, P.A.). Ambos então foram lavados por dez vezes. Os sólidos formados foram secos em estufa sob temperatura de 100°C durante 24h.

O Quadro 1 apresenta as condições de síntese para as amostras, como o ânion presente no sal de Ni^{2+} , o corante utilizado e a proporção molar Ni^{2+} :corante. Os precursores utilizados foram cloreto de níquel(II) (Neon, P.A.), Sulfato de níquel(II) (Neon, P.A.), Nitrato de níquel(II) (Neon, P.A.), alaranjado de metila (Neon, P.A e alaranjado G (Neon, P.A.).

Quadro 1 – Descrição das amostras obtidas com diferentes precursores de Ni^{2+} , corante alaranjado e razões molares (Ni^{2+} :corante).

Amostra	Sal de Ni^{2+}	Corante	Razão molar (Ni^{2+} :corante utilizado)
Amostra 1	Cloreto de níquel(II)	Alaranjado de metila	1:2
Amostra 2	Cloreto de níquel(II)	Alaranjado de metila	1:1
Amostra 3	Cloreto de níquel(II)	Alaranjado de metila	4:1
Amostra 4	Cloreto de níquel(II)	Alaranjado de metila	1:4
Amostra 5	Nitrato de níquel(II)	Alaranjado de metila	4:1
Amostra 6	Sulfato de níquel(II)	Alaranjado de metila	4:1
Amostra 7	Nitrato de níquel(II)	Alaranjado G	4:1
Amostra 8	Cloreto de níquel(II)	Alaranjado G	1:2

Fonte: Autoria própria

Os materiais foram caracterizados pela técnica de difratometria de raios X (DRX). As análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku, modelo MiniFlex600, operando com fonte de radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$ de 1,5418 Å) a 40 kV e corrente de 15 mA. As análises foram realizadas com velocidade de varredura de $1,0^\circ \text{ min}^{-1}$ na faixa de 5° a 70° (2θ). As amostras foram depositadas em porta amostras de vidro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

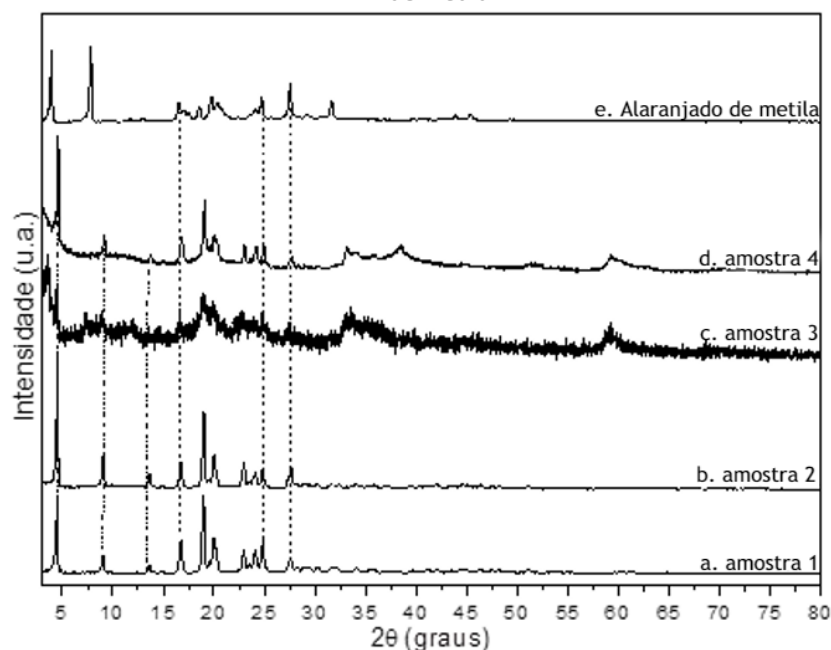
Na Figura 1 são mostrados os difratogramas de DRX para o corante precursor alaranjado de metila e para as amostras intercaladas com este corante obtidas a partir do precursor cloreto de níquel(II) com a avaliação da razão molar Ni^{2+} :corante. As amostras apresentadas são as amostras 1,2,3 e 4, descritas no Quadro 1.

Pelas análises dos difratogramas das diferentes amostras é possível observar que todas possuem similaridades entre si, como os picos característicos do alaranjado de metila (indicadas com o pontilhado), o que sugere a sorção do corante nos sólidos formados. Além disso, existem picos não identificados, provando uma mistura de fases indesejada, independentemente da razão molar entre o Ni^{2+} e o corante empregadas.

Todas as amostras apresentaram perfil de difração característico de estrutura de hidroxissais lamelares, independentemente das condições empregadas, sendo os picos harmônicos para planos (00l), picos em forma de dente de serra na região

entre 32 à 40° (2 θ) e pico próximo a 60° (2 θ). Considerando-se a fase referentes aos picos característicos anteriormente descritos, as amostras apresentaram um espaçamento base de 19,81 Å, o qual é muito superior àqueles que as amostras apresentariam se os ânions dos sais de níquel precursores estivessem intercalados, indicando que a molécula do corante alaranjado de metila está intercalada em uma fase lamelar.

Figura 1. Difratograma de raios X para as amostras obtidas na avaliação da razão molar Ni²⁺:corante na obtenção de HSL de níquel intercalado com alaranjado de metila: a) amostra 1 (1:2); b) amostra 2 (1:1); c) amostra 3 (4:1); d) amostra 4 (1:4) e e) Alaranjado de metila.



Fonte: Autoria própria.

A amostra 3, mostrada no difratograma c. da Figura 1, se mostrou menos cristalina e com picos menos definidos, indicando menor cristalinidade em comparação as demais amostras.

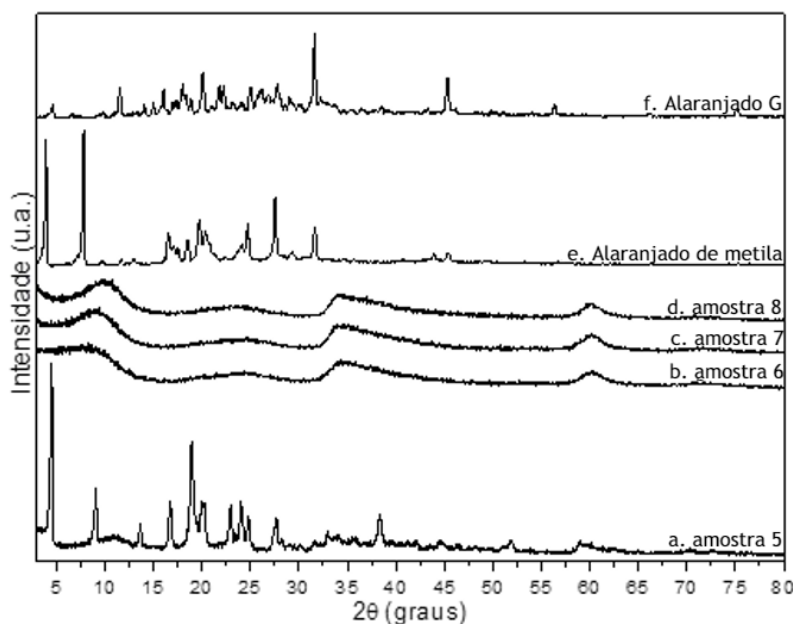
Na Figura 2 são mostrados os difratogramas de DRX para os corantes alaranjado de metila e alaranjado G, em conjunto com os difratogramas para as amostras: amostra 5, amostra 6, amostra 7 e amostra 8.

Pelos difratogramas de raios X, verifica-se que a amostra 5 (Figura 2 a.) se apresenta com características estruturais semelhantes às das amostras obtidas no estudo da avaliação da razão molar Ni²⁺:corante (Figura 1), ou seja, as amostras mostram em seus difratogramas picos harmônicos de planos (00l), a região de dente de serra e o pico em aproximadamente 60° (2 θ). Destaca-se ainda, que a amostra apresentou o mesmo valor para o espaçamento basal (19,81 Å).

As demais amostras observadas na Figura 2 (Figura 2 b., c. e d.), apesar de serem semelhantes entre si, se mostram menos cristalinas por apresentarem picos largos de baixa intensidade relativa, porém, os picos mostrados nos difratogramas

indicam que houve a formação de fases lamelares, principalmente pelo fato de se identificar os picos na região de $\sim 35^\circ$ e $\sim 60^\circ$ (2θ).

Figura 2. Difratoograma de raios X para as amostras obtidas na avaliação dos precursores e condições de razão Ni^{2+} :corante: a) amostra 5 – nitrato de níquel(II) e alaranjando de metila (4:1); b) amostra 6 – sulfato de níquel(II) e alaranjado de metila (4:1); c) amostra 7 – nitrato de níquel(II) e alaranjado G (4:1); d) amostra 8 – cloreto de níquel(II) e alaranjado G (1:2); e) alaranjado de metila e f) Alaranjado G.



Fonte: Autoria própria.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram sintetizados materiais lamelares baseados no metal zinco intercalado com os corantes alaranjado de metila e alaranjado G.

A presença do precursor de corante não intercalado em algumas amostras se deve possivelmente ao processo de lavagem. Testes foram realizados para atenuar este problema (resultados não mostrados). Destaca-se as amostras 6, 7 e 8, por mais que estas não tenham se mostrado cristalinas, as mesmas apresentam característica estrutural da fase desejada e não foram identificados picos relativos ao precursor de corante.

Materiais como os sintetizados neste podem ser aplicados como pigmento em polímeros, sendo que o projeto de pesquisa a este trabalho vinculado previa a aplicação dos sólidos como carga em filmes poliméricos de gelatina extraída das escamas de tilápia, mas, devido à crise do COVID-19 não foi possível realizar tal aplicação e caracterizações dos materiais propostos.

AGRADECIMENTOS

À UTFPR Campus Pato Branco pela infraestrutura, ao professor Leandro Zatta pela orientação, à Fundação Araucária pelo apoio financeiro e a CENTRAL DE

ANÁLISES – UTFPR Campus Pato Branco pelas análises feitas nas amostras submetidas.

REFERÊNCIAS

ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, Curitiba-PR, vol. 178, p. 1143-1162, 2007.

LAGET, V.; HORNICK, C.; RABU, P.; DRILLON, M. Hybrid organic–inorganic layered compounds prepared by anion exchange reaction: correlation between structure and magnetic properties. **Journal of Materials Chemistry**, Estrasburgo-França, vol. 9, p. 169-174, 1999.

MARUYAMA, S. A.; TAVARES, S. R.; LEITÃO, A. A.; WYPYCH, F. Intercalation of indigo carmine anions into zinc hydroxide salt: A novel alternative blue pigment. **Dyes and Pigments**, Curitiba-PR, v. 128, p. 158-164, 2016..

WHITTINGHAM, M. S. Intercalation Chemistry: An Introduction. *In: Intercalation Chemistry*. [S. l.: s. n.], 1982. cap. 1.

MARANGONI, R. **Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros**. 2009. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2009. Disponível em:
https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/19522/Rafael_Marangoni_TESE.pdf?sequence=1&isAllowed=y Acesso em: 01 set. 2020

SILVA *et al.* Compósitos de poli(álcool vinílico) contendo hidroxissais lamelares de zinco, intercalados com corantes aniônicos azo (tropaeolina 0 e tropaeolina 00). **Polímeros**, Curitiba-PR, vol.23, n.2, p. 248-256, 2013.