

Estudo Cinético das Transições Estruturais Lamelar → Hexagonal e Hexagonal → Amorfo, em Amostras de Sílica

Robson Fernandes de Farias¹

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
e-mail: robsonfarias@pesquisador.cnpq.br

Resumo: Utilizando-se o método não-isotérmico de Coats-Redefern, os parâmetros cinéticos associados às transições estruturais: lamelar-hexagonal e hexagonal-amorfo em amostras de sílica são calculados, mediante o uso de dados termogravimétricos. A sílica lamelar exibe, em sua curva TG, três etapas de perda de massa, cujas energias de ativação associadas são, respectivamente: 95, 110 e 166 kJ mol⁻¹. O primeiro valor de energia encontra-se associada à transição lamelar-hexagonal e o último à transição hexagonal-amorfo, conforme constatado analisando-se os difratogramas de raios-x das amostras calcinadas.

Palavras Chaves: Sílica lamelar, sílica hexagonal, cinética, termogravimetria.

Abstract: By using the non-isothermal Coats Redefern method, the kinetic parameters associated with the lamellar to hexagonal and hexagonal to amorphous structural transitions for lamellar silica samples were calculated through thermogravimetric data. The lamellar silica exhibits three mass loss steps with associated activation energy values of 95, 110 and 166 kJ mol⁻¹, respectively. The first and the last of these mass loss are associated with the lamellar → hexagonal and hexagonal → amorphous transitions, respectively, as verified by X-ray diffraction data.

Keywords: lamellar silica, hexagonal silica, cinetic, thermogravimetric data

1. Introdução

Utilizando-se diaminas neutras e alcóxidos de silícios ou de metais de transição como precursores, amostras lamelares ou hexagonais de sílica [1,2] ou óxidos mistos [3] podem ser obtidas. Por sua vez, os óxidos lamelares ou hexagonais obtidos, pela chamada rota da diamina neutra possuem a capacidade de coordenar íons metálicos em solução [2,4,5], sendo que, mediante a adição de metais de transição [2,4,5] ou pela reação no estado sólido com KBr [6], pode-se exercer notáveis efeitos sobre a estrutura e estabilidade térmica dos materiais obtidos.

Dependendo das condições de síntese, sobretudo a quantidade de água no meio reacional [7], bem como mediante variação do pH do meio reacional [8], o híbrido inorgânico-orgânico obtido pode apresentar estrutura lamelar ou hexagonal. Além disso, quando aquecidas, provocando-se a saída das moléculas modeladoras, os materiais lamelares obtidos passam sucessivamente, pelas transições estruturais lamelar → hexagonal, e hexagonal → amorfo, conforme

constatado analisando-se os difratogramas de raios-X de amostras calcinadas [2,4,5].

Por outro lado, a termogravimetria tem se mostrado como técnica confiável para o estudo de materiais amorfos [9] ou lamelares [10,11], observando-se correlações lineares entre a energia de ativação calculada para o processo de termodegradação não-isotérmica, e as entalpias para os processos de troca iônica ou intercalação de moléculas orgânicas, em matrizes lamelares de fosfato de titânio [11].

O presente trabalho tem por objetivo calcular, utilizando-se dados obtidos por termogravimetria não-isotérmica, as energias de ativação envolvidas nas transições lamelar → hexagonal e hexagonal → amorfo em amostras lamelares de sílica, tendo em vista as potencialidades de utilização de sólidos porosos hexagonais, tal como em catálise heterogênea [12].

2. Experimental

As amostras lamelares de sílica foram sintetizadas conforme anteriormente descrito [2-6]: 10,0 mmol de diaminododecano (DAD), foram dissolvidos em 0,5

¹ Autor a quem toda correspondência deverá ser endereçada.

mol de propanol e 3,3 mol de água destilada. À esta solução foram acrescentados 9,5 mmol de tetraetilortosilicato (TEOS). O gel assim obtido foi agitado durante 20,0 minutos sendo depois deixado em repouso por 24,0 h, promovendo-se a seguir a filtração e secagem sob vácuo à 80,0 °C durante 8,0 h.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando-se equipamento da marca Shimadzu, modelo XD3A (radiação Cu-K α). As curvas termogravimétricas foram obtidas num equipamento Shimadzu TGA-50 e as curvas DSC Du Pont 2100, sempre sob atmosfera de argônio e razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, em ambas as análises.

3. Resultado e discussão

O difratograma de raios-X da sílica lamelar apresenta picos de difração em valores de 2 θ iguais a 3,8°, 7,3° e 11,5° correspondendo à valores de distância interplanar de 2,3 nm, 1,2 nm e 0,8 nm respectivamente, confirmando assim a natureza lamelar do material obtido, sendo os picos atribuídos às difrações dos planos 001, 002 e 003 respectivamente [2-6].

A curva TG da sílica lamelar, mostrada na figura 1, exhibe três etapas de perda de massa: entre 100-150°C, 150-350°C e 400-550 °C, respectivamente.

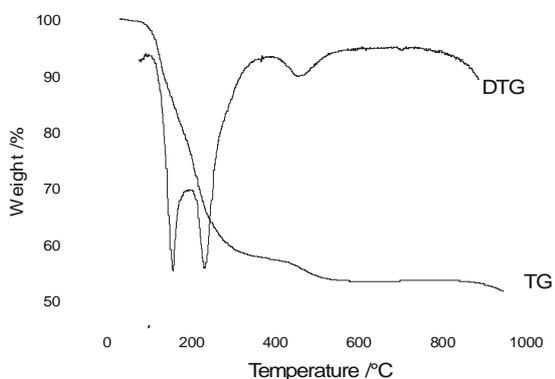


Figura 1. Curvas TG e DTG de sílica lamelar obtida pela rota da diamina neutra

Difratogramas de raios-X de amostras calcinadas mostram que, quando calcinada à 200°C, a sílica sofre a transição lamelar \rightarrow hexagonal, sofrendo a transição hexagonal \rightarrow amorfo [2-6], quando calcinada à 500°C. Assim, a primeira das etapas de perda de massa corresponde à transição lamelar \rightarrow hexagonal, enquanto que a última corresponde à transição hexagonal \rightarrow amorfo. O difratograma de raios-X da amostra calcinada à 200 °C durante 3h é mostrado na figura 2. Conforme pode ser observado, apenas o pico referente ao plano 001 encontra-se presente, confirmando a transição estrutural lamelar \rightarrow hexagonal [1-6].

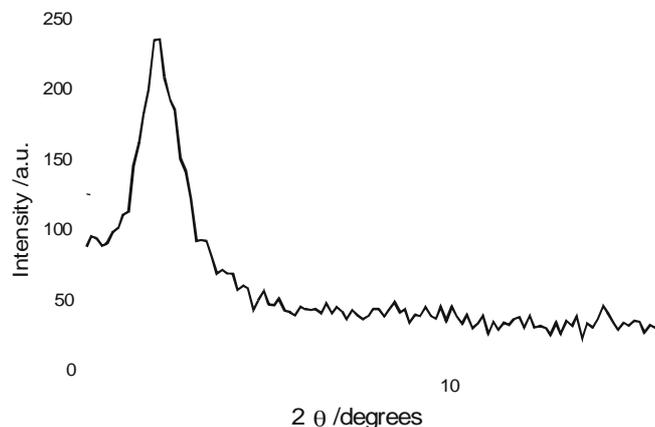


Figura 2. Difratograma de raios-X da sílica lamelar calcinada a 200°C durante 3h, evidenciando a transição lamelar \rightarrow hexagonal.

Os parâmetros cinéticos calculados para as três etapas de perda de massa, utilizando-se o método não isotérmico de Coats-Redfern [13] encontram-se sumarizados na tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para as três etapas de degradação térmica exibidas pela sílica lamelar sintetizada pela rota da diamina neutra. Conforme determinado por difratometria de raios-X, a primeira etapa correspondente à transição lamelar \rightarrow hexagonal, e a terceira à transição hexagonal \rightarrow amorfo. E_a é a energia de ativação, n é a ordem de reação, A é o fator de frequência ou pré-exponencial e Δt é o intervalo de temperatura, na curva TG, considerado para a realização dos cálculos.

etapa	E_a /kJ mol ⁻¹	n	A	Δt /°C
1 ^a	95	2	$6,4 \times 10^{11}$	65-171
2 ^a	110	3	$1,8 \times 10^{11}$	171-360
3 ^a	166	2	$8,3 \times 10^{10}$	381-601

Analisando-se os parâmetros cinéticos calculados, verifica-se que a transição hexagonal \rightarrow amorfo requer uma energia de ativação apreciavelmente maior (75% maior) do que a transição lamelar \rightarrow hexagonal. Além disso,

Analisando-se os parâmetros cinéticos calculados, verifica-se que a transição hexagonal \rightarrow amorfo requer uma energia de ativação apreciavelmente maior (75% maior) do que a transição lamelar \rightarrow hexagonal. Além disso, observa-se um aumento progressivo nos valores de E_a da primeira para a terceira etapa de termodegradação.

O aumento progressivo no valor de E_a , à medida que moléculas de diamina são retiradas do substrato, certamente é bastante coerente, uma vez que torna-se progressivamente mais difícil retirar-se as moléculas “template”, em função de transformações estruturais cada vez mais drásticas. Assim, torna-se coerente que o valor de E_a seja maior para a transição hexagonal → amorfo, uma vez que, nesta última etapa do processo de termodegradação, são retiradas do interior da matriz híbrida as últimas moléculas da diamina, conduzindo a um colapso total da estrutura. Tal fato é confirmado pela análise da curva DSC [2,4,5], a qual apresenta um grande pico endotérmico entre 350-600°C, correspondendo a um valor de 1,8kJ g⁻¹, enquanto que, na faixa de 100-350°C, apenas dois pequenos picos endotérmicos são observados.

Como consequência do raciocínio anteriormente exposto, fica claro que, caso o processo de termodegradação fosse reversível, ou seja, se fosse possível iniciar-se com uma matriz amorfa, terminado-se com uma matriz lamelar, as transições lamelar → hexagonal e hexagonal → amorfo seriam exotérmicas. Assim, o fator entálpico é o determinante na formação da estrutura lamelar, uma vez que, do ponto de vista entrópico, uma matriz de sílica estruturalmente desordenada, com as moléculas de diamina livres, no estado gasoso, é a configuração termodinamicamente mais estável.

5. Referências

- Farias, R.F.de & Airoidi, C. 2000. Quím. Nova, 23, 88.
- Farias, R.F. de. 1999. An. Assoc. Bras. Quím., 48, 112.
- Farias, R.F. de & Airoidi, C. 1999. J. Colloid Interf. Sci., 220, 255.
- Farias, R.F. de & Airoidi, C. 2000. J. Solid State Chem., 149, 113.
- Farias, R.F. de & Airoidi, C. 2000. Collids Surf. A, 172, 145.
- Farias, R.F. de & Airoidi, C. 2000. J. Non-Cryst. Solids, 261, 181.
- Ugalappan, U., Neeraj, Raju, B.V.N. & Rao, C.N.R.. 1996. Chem. Commun., 2243.
- Matijasic, A., Voegtlin, A.-C., Pataron, J., Guth, J.L. & Huve, L. 1996. Chem. Commun., 1123.
- Farias, R.F. de & Airoidi, C. 1998. J. Thermal Anal., 53, 751.
- Farias, R.F. de, Nunes, L.M. & Airoidi, C. 2000. J. Thermal Anal. Cal., 60, 517.
- Nunes, L.M., Airoidi, C. & Farias, R.F. de. 1999. J. Solid State Chem., 145, 649.
- Rao, C.N.R. 1999. J. Mater. Chem., 9, 1.
- Coats, A.W. & Redfern, P. 1964. Nature, 68, 201.

Responsabilidade de autoria

As informações contidas neste artigo são de inteira responsabilidade de seus autores. As opiniões nele emitidas não representam, necessariamente, pontos de vista da Instituição e/ou do Conselho Editorial.