

# A TERMOGRAVIMETRIA COMO TÉCNICA ANALÍTICA CONFIÁVEL PARA O CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DE MATERIAIS HÍBRIDOS

Robson Fernandes de Farias\*

Universidade Federal de Roraima

E-mail: robdefarias@yahoo.com.br

## Resumo

*No presente artigo demonstra-se a confiabilidade da termogravimetria para efetuar-se, através do cálculo dos percentuais de perda de massa, a determinação da composição elementar (CHN) de híbridos inorgânico-orgânico. Para tal, são utilizados como objeto de estudo os materiais resultantes da intercalação de n-alquildiaminas,  $H_2N(CH_2)_nNH_2$  ( $n = 2, 3, 4, 6$  ou  $8$ ) em titanato ácido lamelar de fórmula  $H_2Ti_4O_9 \cdot 1,3H_2O$ .*

Palavras-chave: Termogravimetria. Titanatos. Híbridos.

## 1. Introdução

Ao longo dos últimos vinte e cinco anos, a termogravimetria (TG) tem se consolidado como uma técnica de fundamental importância no estudo e caracterização de substâncias orgânicas e inorgânicas. A composição de híbridos polímero condutor-óxido de metal de transição, o estudo cinético da interação metal-aminoácido, ou a correlação entre parâmetros cinéticos e termodinâmicos para materiais lamelares são apenas alguns exemplos das possíveis aplicações do estudo termogravimétrico.

Contudo, em função dos vários fatores inerentes à própria técnica, que terminam por afetar a sensibilidade e reprodutibilidade das curvas TG, a termogravimetria ainda não chega a ser considerada como uma ferramenta analítica confiável para, através das etapas de perda de massa observadas, calcular-se a composição elementar de materiais, dispensando a tradicional análise de CHN. Contudo, podem ser encontrados na literatura trabalhos envolvendo materiais cuja análise elementar tenha sido efetuada apenas por termogravimetria.

Com o intuito de se firmar a posição da termogravimetria como ferramenta analítica confiável para o estabelecimento da composição química de materiais, tem sido demonstrado que a composição superficial de amostras de sílica gel amorfa [1] ou o número de sítios ácidos em fosfatos lamelares [2] podem ser estabelecidos por TG, com os resultados obtidos, apresentando excelente concordância com aqueles encontrados através de técnicas tidas como mais convencionais, como por exemplo, RMN de próton e espectroscopia de absorção atômica.

O presente trabalho tem por objetivo demonstrar a confiabilidade da termogravimetria para efetuar-se, através do cálculo dos percentuais de perda de massa, a determinação da composição elementar (CHN) de híbridos inorgânico-orgânico. Para tal, são utilizados como objeto de estudo os materiais resultantes da intercalação de n-alquildiaminas,  $H_2N(CH_2)_nNH_2$  ( $n = 2, 3, 4, 6$  ou  $8$ ) em titanato ácido lamelar de fórmula  $H_2Ti_4O_9 \cdot 1,3H_2O$ .

\* Professor visitante no Instituto de Química da UNICAMP.

## 2. Experimental

Utilizou-se como material de partida o titanato de potássio lamelar  $K_2Ti_4O_9$  obtido pela reação entre  $K_2CO_3$  e  $TiO_2$ : em cadinho de platina, promoveu-se a mistura entre  $K_2CO_3$  e  $TiO_2$  na relação molar 1:3,5. Após aquecimento em mufla a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 20 h, a mistura anterior foi triturada, homogeneizada e aquecida à mesma temperatura por mais 20h. A matriz ácida  $H_2Ti_4O_9$  foi obtida promovendo-se a troca iônica dos íons  $K^+$  por íons  $H^+$ : 1 g da matriz  $K_2Ti_4O_9$  foi suspensa em  $20\text{ cm}^3$  de uma solução  $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  de  $HCl$ . A suspensão resultante foi mantida sob agitação constante à  $70^\circ\text{C}$  por 12h. O produto ácido resultante foi separado por centrifugação, lavado com água bidestilada até atingir-se pH 5-6. O produto final foi mantido em dessecador sob uma atmosfera com umidade de aproximadamente 70 %, conseguida utilizando-se uma solução saturada de  $NaCl$ .

A intercalação de alquildiaminas,  $H_2N(CH_2)_nNH_2$  ( $n = 2, 3, 4, 6$  ou  $8$ ) na matriz ácida foi promovida mediante a suspensão de 100 mg da matriz ácida em  $20\text{ cm}^3$  de uma solução aquosa  $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  de cada uma das respectivas diaminas. As suspensões foram mantidas sob agitação periódica à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 dias. Os produtos de intercalação obtidos foram lavados diversas vezes com acetona e secos à temperatura ambiente.

Os materiais obtidos foram caracterizados por análise elementar de CHN num microanalisador Perkin-Elmer PE-2400. Difractometria de raios-X utilizando-se equipamento Shimadzu modelo XD3A, radiação  $Cu-K\alpha$ , sendo obtidos difratogramas na faixa de  $2\theta = 3-50^\circ$ . Termogravimetria, utilizando-se um TGA-50 da Shimadzu. Todas as curvas TG foram obtidas sob atmosfera de argônio com razão de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Espectroscopia na região do infravermelho na faixa de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  em pastilhas de  $KBr$  utilizando-se equipamento BOMEM.

## 3. Resultados e discussão

Os difratogramas de raios-X obtidos confirmam a natureza lamelar da matriz ácida e das matrizes intercaladas, com distâncias interplanares de 920, 1104, 1318, 1577, 1662 e 1766 pm, para as matrizes ácida,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_6$  e  $C_8$ , respectivamente.

Os espectros de infravermelho confirmam a presença das diaminas, indicando que os grupos  $NH_2$  encontram-se protonados pelos grupos  $H^+$  da matriz.

Os resultados da análise elementar de CHN são apresentados na tabela 1, juntamente com as respectivas fórmulas propostas para cada composto resultante da intercalação.

TABELA 1: Resultados da análise elementar de carbono C, nitrogênio N e hidrogênio H, para as matrizes intercaladas  $(H_2N(CH_2)_nNH_2)_xH_2Ti_4O_9\cdot yH_2O$  ( $n = 2, 3, 4, 6$  ou  $8$ )

matriz (n)	C/%	N/%	H/%	fórmula proposta
2	2.13	2.17	1.45	$(C_2H_8N_2)_{0.3}H_2Ti_4O_9\cdot 0.4H_2O$
3	6.28	4.24	2.44	$(C_3H_{10}N_2)_{0.6}H_2Ti_4O_9\cdot 0.9H_2O$
4	3.17	1.71	1.61	$(C_4H_{12}N_2)_{0.3}H_2Ti_4O_9\cdot 0.4H_2O$
6	10.50	3.79	3.28	$(C_6H_{16}N_2)_{0.6}H_2Ti_4O_9\cdot 0.9H_2O$
8	13.82	3.78	4.08	$(C_8H_{20}N_2)_{0.6}H_2Ti_4O_9\cdot 0.60H_2O$

Na curva termogravimétrica da matriz  $H_2Ti_4O_9\cdot 1,3 H_2O$  apresentada na Figura 1, a primeira etapa de perda de massa corresponde à saída de água fisissorvida e a segunda à liberação de moléculas de água resultante da condensação dos grupos OH da matriz. O

resíduo resultante é constituído por  $\text{TiO}_2$ .

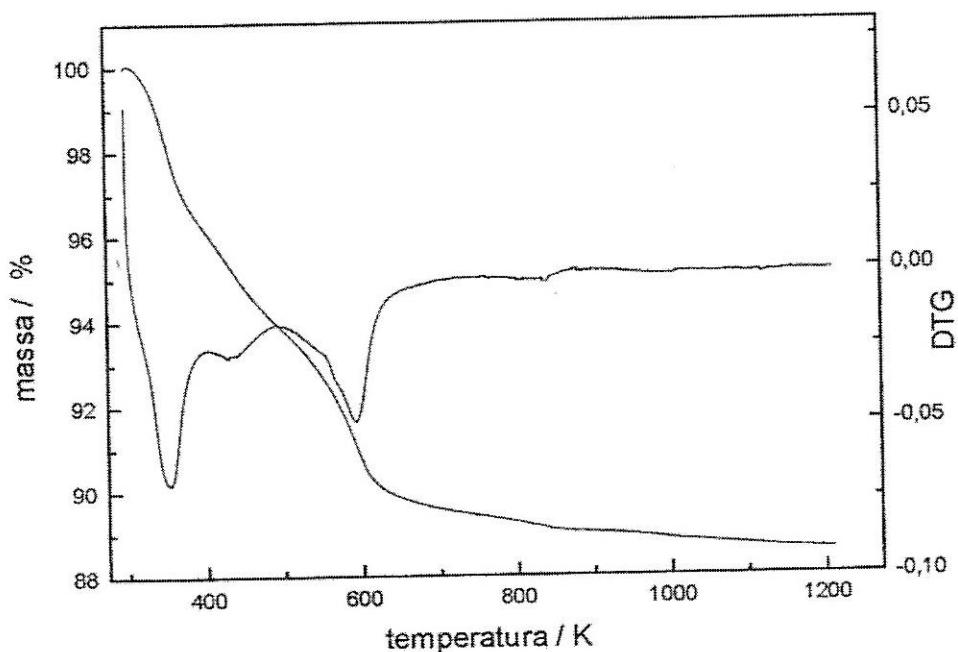


FIGURA 1: Curva termogravimétrica da matriz lamellar  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$

Nas curvas termogravimétricas das matrizes intercaladas, uma terceira etapa de perda de massa, situada entre as duas anteriormente descritas, pode ser observada, sendo atribuída à saída de matéria orgânica. Como exemplo apresenta-se a curva TG da matriz  $\text{C}_4$ , na Figura 2.

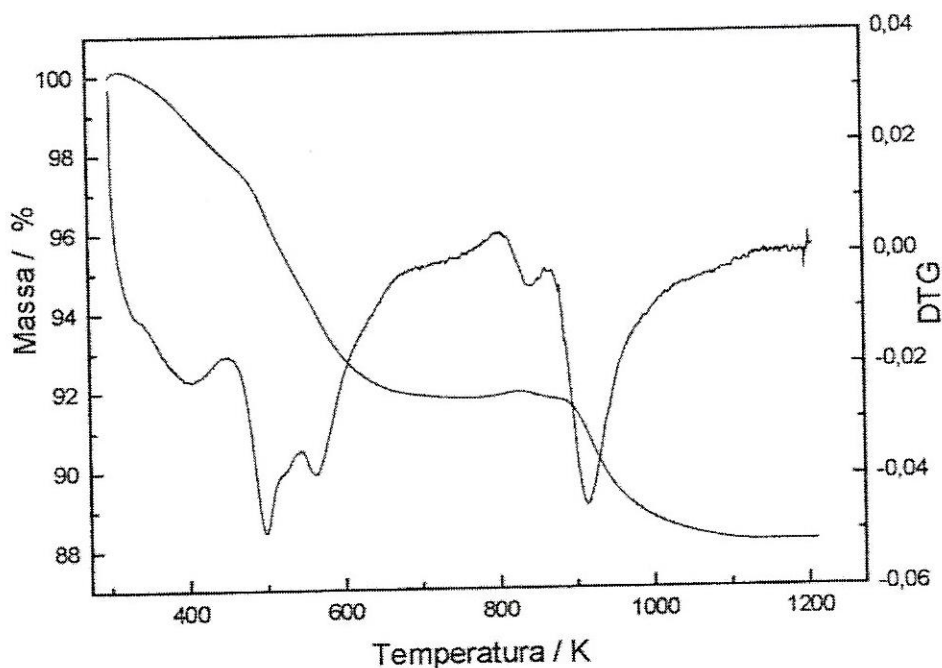


FIGURA 2: Curva termogravimétrica da matriz intercalada  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_{0,3}\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$

Os percentuais de perda de massa correspondentes à saída de água fisisorvida apresentam os valores 2, 4, 2, 4 e 2,5 % para as matrizes  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_6$  e  $\text{C}_8$ , respectivamente.

Os percentuais correspondentes à saída das diaminas são 5, 11, 6, 15 e 19,5 % para a mesma sequência de matrizes.

Todas as matrizes resultantes da reação de intercalação apresentam fórmula geral  $(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2)_x\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2, 3, 4, 6$  ou  $8$ ). Assim, se determinarmos os respectivos valores de  $x$  e  $y$ , teremos a fórmula correspondente para cada uma das matrizes. Para a matriz  $\text{C}_2$  por exemplo, os percentuais de perda de massa correspondentes à saída de água fisisorvida e moléculas de diamina são 2 % e 5 %, respectivamente. Assim, a matriz ácida  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  corresponde a 93 % da massa total do composto híbrido.

Para facilidade de raciocínio, consideremos que a análise termogravimétrica foi efetuada utilizando-se 100g de amostra. Assim, a massa de diamina corresponde a  $5\text{g}/60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,083$  mol de etilenodiamina. A massa da matriz ácida por sua vez, corresponde a  $93\text{g}/337,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,275$  mol de  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ , enquanto as moléculas de água fisisorvida corresponderiam a  $2\text{g}/18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,111$  mol de  $\text{H}_2\text{O}$ . Dividindo-se os três valores obtidos por 0,275 têm-se a proporção entre as três espécies químicas: 0,3; 1; 0,4, que é mesma relação (fórmula) obtida através dos resultados da análise elementar de CHN. Para os demais compostos de intercalação igual procedimento de cálculo foi utilizado, obtendo-se sempre fórmulas idênticas às obtidas por análise elementar de CHN.

#### 4. Conclusão

A total concordância entre as fórmulas estabelecidas por análise elementar de CHN e dados de termogravimetria para os compostos de intercalação do tipo  $(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2)_x\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , comprovam a validade da utilização da termogravimetria para o estabelecimento da composição elementar da matéria orgânica em materiais híbridos inorgânico-orgânico lamelares.

#### 5. Referências bibliográficas

- FARIAS, Robson F. de; AIROLDI, Cláudio. *Journal of Thermal Analysis*. Budapest: 1988, v. 53, p. 751-6.
- FARIAS, Robson F. de; et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Budapest: 2000, v. 60, p. 517-21.