

Cinética de decomposição térmica para compósito monetita/sílica

Ane Josana D. Fernandes^{1*} (PG), Maria Gardênnia Fonseca^{1**} (PQ), Luiza N.H. Arakaki¹ (PQ), José Geraldo P. Espinola¹ (PQ)

¹Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, 58059-900 João Pessoa, Paraíba, Brasil

*anejfernandes@yahoo.com.br, **mgardennia@quimica.ufpb.br

Palavras chave: compósito monetita/sílica, fosfato de cálcio, termogravimetria.

Introdução

Os métodos matemáticos empregados para estudo da cinética de decomposição compreendem os métodos isoconversionais, independentes de modelo e aqueles que dependem de modelo. Estes últimos, a exemplo do método de Coats-Redfern, fornecem os dados da energia de ativação (E_a), do fator de frequência (A) e do modelo. Eles envolvem o ajuste a diferentes curvas α - T , determinando simultaneamente E_a e A . Por outro lado, os métodos isoconversionais, como o de Ozawa, Flynn e Wall (FWO) fornecem apenas E_a como uma função do progresso da reação [1,2]. O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar um compósito de monetita/sílica realizando o estudo cinético da sua decomposição térmica utilizando os métodos citados.

Resultados e Discussão

O nanocompósito de monetita/sílica foi sintetizado através do processo sol-gel pela hidrólise controlada de TEOS sobre sais de cálcio e fósforo em solução aquosa. Os dados de espectroscopia na região do IV mostraram o surgimento de novas bandas na região de 1110 cm^{-1} referentes à vibração de estiramento da ligação Si-O-Si (siloxano), e em 970 cm^{-1} devido à deformação dos grupos silanóis livres. Outras bandas em 2950 e 2850 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos C-H, respectivamente, dos grupos metilênicos (CH_2). Observou-se pelo DRX que ocorre uma redução na cristalinidade do sólido final, comparado à monetita. A reação de modificação do fosfato de cálcio ocorreu com incorporação covalente de sílica na superfície do fosfato conforme sugeriu os dados de distância interlamelar na monetita pura ($0,6737\text{ nm}$) comparada a do compósito ($0,6731\text{ nm}$). Os dados de TG para o compósito mostrou uma perda total de massa de $5,9\%$, maior se comparado aos $3,9\%$ da monetita pura. Foram três etapas de perda de massa, de $300\text{-}360\text{ K}$ ($0,52\%$) devido à eliminação de água adsorvida, de $473\text{-}564\text{ K}$ ($0,53\%$) por perda parcial de matéria orgânica e $564\text{-}1009\text{ K}$ ($4,87\%$) devido à perda total de matéria orgânica e condensação do grupo HPO_4^{2-} com liberação de água. No método FWO foram selecionadas 17 frações de decomposição. O valor médio da energia de ativação fornecido foi de $E_a=228,14\text{ kJ/mol}$.

Aplicando o método de Coats Redfern, o modelo ajustado foi o da forma integral $g(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ que corresponde ao modelo de nucleação Avrami-Erofeyev (A2). Para este modelo A2, observou-se o melhor ajuste do gráfico α versus T dos dados experimentais aos teóricos, conforme Figura 1 para as quatro razões de aquecimento analisadas. Os demais dados obtidos foram $E_a=165,84\text{ kJ/mol}$ e fator pré-exponencial $A=1,16\cdot 10^{13}\text{ s}^{-1}$.

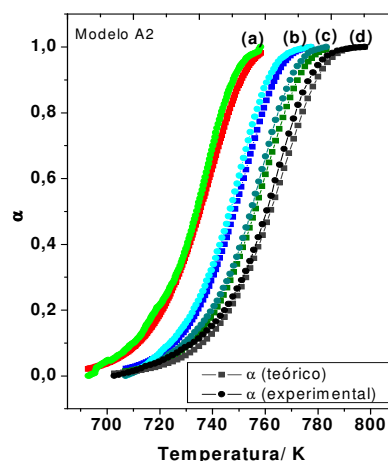


Figura 1. Curvas alfa versus temperatura para modelo A2 com $\beta=5$ (a), 10 (b), 15 (c) e 20 (d) K/min.

Conclusões

A segunda etapa de perda de massa do compósito ocorre por um único mecanismo de reação. A análise pelo método isoconversional FWO forneceu uma energia de ativação $E_a=228,14\text{ kJ/mol}$ e o método de Coats-Redfern resultou em $E_a=165,84\text{ kJ/mol}$, $A=1,16\cdot 10^{13}\text{ s}^{-1}$ e modelo de nucleação Avrami-Erofeyev (A2), com bom ajuste dos dados experimentais aos teóricos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e CAPES.

¹ Khawam, A.; Flanagan, D. R. *J. Phys. Chem. B*. **2005**, *109*, 10073.

² Khawam, A.; Flanagan, D. R. *Thermochim. Acta*. **2005**, *436*, 101.