UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

JONES LEITE SOARES

**Síntese e Caracterização de Silicatos Dopados com
Íons Cd^{2+} e Eu^{3+} Pelo Método do Sal Fundido com
Menor Temperatura**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

08/09/2010

JONES LEITE SOARES

**Síntese e Caracterização de Silicatos Dopados com
Íons Cd^{2+} e Eu^{3+} Pelo Método do Sal Fundido com
Menor Temperatura**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química
Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Flávio Maron Vichi

São Paulo

2010

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

S676s Soares, Jones Leite
Síntese e caracterização de silicatos dopados com íons Cd^{2+}
e Eu^{3+} pelo método do sal fundido com menor temperatura /
Jones Leite Soares. -- São Paulo, 2010.
116p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Vichi, Flávio Maron

1. Silicato I. T. II. Vichi, Flávio Maron, orientador.

546.683 CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

“Síntese e caracterização de silicatos dopados com íons Cd^{2+} e Eu^{3+} pelo método do sal fundido com menor temperatura”

JONES LEITE SOARES

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área: Química Inorgânica.

Aprovado (a) por:

Prof. Dr. Flávio Maron Vichi
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito
IQ - USP

Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos
IQ - UNESP - Araraquara

SÃO PAULO
09 de novembro de 2010

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus nosso Pai e a Jesus nosso Mestre.

Presto meus sinceros agradecimentos aos Professores Doutores Vera Regina Leopoldo Constantino e Hermi Felinto de Brito pelos reagentes e equipamentos, pelos preciosos minutos que dedicaram suas atenções para com minhas dúvidas e também aos seus Grupos de Pesquisa.

Aos Professores Doutores Neyde Yukie Murakami Iha, Maria Regina Alcântara, Gianluca Camillo Azzellini e Hermi Felinto de Brito pela satisfação em aprimorar meus conhecimentos em Química, pelo aprendizado na atividade didática e pela oportunidade de oferecer a assistência aos alunos de graduação quando fiz a Monitoria. Espero ser o exemplo do qual eles foram para mim.

Em particular ao meu Orientador Flávio que soube, com maestria, corrigir meus defeitos e vícios, aperfeiçoar aquilo que eu trouxe da Graduação, pela paciência com que fez isso, pela atenção dada a mim e ao meu trabalho com suas idéias e incentivos, pelos momentos agradáveis que tivemos nas nossas conversas longe de assuntos acadêmicos. Não só o reverencio pelo profissional que é, mas também pela pessoa que admiro.

Ao Professor Doutor Fernando Galembeck e ao Dr. Carlos Alberto de Paula Leite do Instituto de Química da UNICAMP pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Aos Professores Doutores Cláudio Saburo Shida e Flávio Aparecido Rodrigues da Universidade de Mogi das Cruzes pela atenção dada ao assunto silicato, tendo sido esse o assunto de minha Iniciação Científica.

Aos colegas e amigos Lucas, Thiago Diamond, Thiago Carita Corrêa, Daniel Knnoper e Denílson Nascimento pela atenção as dúvidas e discussões.

Aos colegas do grupo de pesquisa Tatiani Marcasso, Michele Chagas, Leonardo Itô, Leonardo Santana, Marina Leite, Gabriel, Eiwalt Hanzl, Clarissa Biaggio, Allan, Welber Neves, Erick Sousa e Murilo.

Agradeço também a minha família, em particular a minha mãe Jeni e minha namorada Roberta que sempre me incentivaram ao trabalho e ao bom ânimo.

Ao CNPq e CAPES pela bolsa concedida.

*“Assim resplandeça a vossa luz
diante dos homens para que vejam
as vossas boas obras e glorifiquem
a vosso Pai que está nos céus”.*

Jesus (Mateus, 5: 16)

RESUMO

Soares, J. L.; **Síntese e Caracterização de Silicatos Dopados com Íons Cd^{2+} e Eu^{3+} Pelo Método do Sal Fundido com Menor Temperatura.** 2010. 116 p. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho tivemos como objetivo sintetizar e caracterizar os ortossilicatos de elementos alcalino-terrosos com destaque para o Sr_2SiO_4 , uma matriz hospedeira para íons dopantes como o cádmio II e o európio III, resultando em materiais com propriedades luminescentes. Outro objetivo é reduzir a temperatura de síntese pelos métodos aqui empregados em relação aos métodos convencionais descritos na literatura. Tanto a matriz quanto os sistemas dopados foram caracterizados por meio da difratometria de raios x, análise de área superficial e tamanho de poros, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Os métodos empregados neste trabalho foram basicamente o da metátese e o do sal fundido, sendo que o método da metátese foi conduzido por sol-gel (utilizando-se sílica comercial e TEOS) e por precipitação em atmosfera ambiente e em atmosfera de nitrogênio. Já no método do sal fundido utilizamos duas temperaturas de síntese, 600 e 750°C. A 750°C foi utilizada uma mistura equimolar de cloreto de sódio e cloreto de potássio juntamente com nitrato de estrôncio e sílica mesoestruturada na proporção molar de 2:1. A 600°C foi utilizada somente a mistura de nitrato de estrôncio e sílica mesoestruturada também na proporção molar de 2:1. Nestas duas formas de se conduzir a síntese por sal fundido utilizamos nitrato de sódio (proporção molar de $\text{Na}/\text{Si} = 0,1$) a fim de se facilitar a quebra das pontes de oxigênio da sílica e verificar a influência desse reagente sobre o produto final. Já o Ca_2SiO_4 e o Ba_2SiO_4 foram sintetizados apenas a 600°C bem como as dopagens do Sr_2SiO_4 (1% em mol). Os resultados mostram uma densificação do produto em relação à sílica e a obtenção de nanofibras de silicatos obtidos pelo método do sal fundido. Já no método da metátese obtivemos carbonato de estrôncio e outros tipos de silicatos.

Palavras-chave: Silicato de Estrôncio, Sol-Gel, Sal Fundido.

ABSTRACT

Soares, J. L.; **Synthesis and Characterization of Silicates Doped with ions Cd^{2+} and Eu^{3+} by the Molten Salt Method by Lower Temperature.** 2010. 116 p. Masters Thesis – Graduate Program in Inorganic Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this work our objective was to synthesize and characterize orthosilicates of alkaline-earth elements with emphasis on Sr_2SiO_4 . This is a silicate host matrix for doping with ions such as cadmium II and europium III, resulting in materials with luminescent properties. Another objective is to reduce the synthesis temperature using the methods employed here when compared to conventional methods described the literature. Both the matrix and the doped systems were well characterized by X-ray diffraction, surface area and pore size distribution, scanning and transmission electron microscopy. The methods employed in this study were basically the metathesis and the molten salt; the metathesis method was conducted by sol-gel (using a commercial silica and tetraethyl orthosilicate – TEOS) and precipitation in air and nitrogen atmospheres. In the molten salt method, two synthesis temperatures were used: 600 and 750°C. At 750°C an equimolar mixture of sodium chloride and potassium chloride with strontium nitrate was used in addition to mesostructured silica in the molar ratio of 2:1. At 600°C only a mixture of strontium nitrate and mesostructured silica was used, also in the molar ratio of 2:1. In these two pathways, sodium nitrate (molar ratio $\text{Na}/\text{Si} = 0.1$) was used in order to facilitate the breakup of the silica oxygen bridges and its influence on the final product was also studied. Furthermore, Ca_2SiO_4 and Ba_2SiO_4 were synthesized only at 600°C and the doping of Sr_2SiO_4 (1 mol %) was also carried out only at 600°C. The results show a densification of the product compared to the silica precursor and the formation of silicate nanofibers by the molten salt method. In the metathesis method we obtained strontium carbonate and other types of silicates.

Keywords: Strontium Silicate, Sol-Gel, Molten Salt.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(aq)	Substância na fase aquosa
(g)	Substância na fase gasosa
(l)	Substância na fase líquida
(s)	Substância na fase sólida
(sol)	Substância na fase sol formada a partir da hidrólise de alcóxido
ϕ	Pressão de saída do gás nitrogênio
θ	Ângulo de difração
A	Área superficial média
BET	Método Brunnauer-Emmet-Teller
BJH	Método Barret-Joyner-Halenda
CAS	Chemical Abstracts Service
CTAB	Brometo de hexadecil trimetilamônio
CTAC	Cloreto de hexadeciltrimetilamônio
D	Diâmetro médio de poros
DRX	Difratometria de Raios X
MCM	Mobil Composition of Matter
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MSF	Método do sal fundido
STP	Padrão de Temperatura e Pressão
TEOS	Tetraetil ortossilicato
V	Volume médio de poros
x	Grau de substituição dos íons estrôncio nas dopagens
Z	Elemento substituinte dos íons estrôncio nas dopagens

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1 Ocorrência dos Silicatos na Natureza	11
1.2 Diversidade dos Compostos de Silício.....	14
1.3 Hidrólise do Tetraetil ortossilicato (TEOS)	16
1.4 Condensação.....	18
1.5 A Ligação Química nos Silicatos.....	20
1.6 Sílica do Tipo Mesoestruturada	25
1.7 Monossilicatos e Formas Convencionais de Obtenção	28
1.8 Reações de Troca Iônica (Metátese)	35
1.9 Matrizes Luminescentes	36
1.10 Método do Sal Fundido.....	37
2. OBJETIVOS.....	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 Reagentes e Materiais	40
3.2 Equipamentos de Laboratório	41
3.3 Equipamentos de Análise	41
3.4 Reagentes e Soluções Preparados	41
3.4.1 Sílica Mesoestruturada	41
3.4.2 Nitrato de Európio.....	42
3.5 Sínteses	43
3.5.1 Metátese pelo Método do Sal Fundido	43
3.5.2 Metátese pelo Método da Precipitação	45
3.5.3 Método do Sal Fundido a 600°C.....	47
3.5.4 Método do Sal Fundido a 750°C.....	48

3.6 Dopagens.....	49
3.6.1 Cádmio	49
3.6.2 Európio III	50
3.7 Condições de Análise	50
3.8 Softwares Utilizados no Tratamento dos Resultados.....	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 Sílica Mesoestruturada	51
4.2 Metátese pelo Método do Sal Fundido	56
4.3 Metátese pelo Método da Precipitação.....	62
4.4 Método do Sal Fundido a 600°C	67
4.5 Síntese do Ca_2SiO_4 e Ba_2SiO_4	72
4.6 Etapas de Formação do Sr_2SiO_4	74
4.7 Método do Sal Fundido a 750°C	81
4.8 Dopagens.....	88
5. CONCLUSÕES	96
6. PERSPECTIVAS.....	99
7. REFERÊNCIAS.....	101
APÊNDICE.....	111
SÚMULA CURRICULAR	115

1. INTRODUÇÃO

1.1. Ocorrência dos Silicatos na Natureza

Silício é um dos mais abundantes e difundidos elementos em termos de massa total, número de fase, frequência de ocorrência e faixa de distribuição no universo. Apesar disso, em muitas regiões do espaço a densidade de compostos como SiO e SiS é extremamente baixa (menor do que 10^5 moléculas por cm^3) e a quantidade total de silício no gás interestelar pode alcançar um nível equivalente a alguns pontos percentuais do que o concentrado nas estrelas (Liebau, 1985).

Com o auxílio do Telescópio Espacial Spitzer os astrônomos podem ter encontrado a resposta para algumas questões intrigantes: como os cristais de silicatos, que exigem temperaturas muito altas (da ordem de 1000°C) para se formarem, vão parar nos cometas, corpos literalmente congelados, formados nos limites dos sistemas planetários. Esses cristais podem ter surgido como partículas de silicato não-cristalizadas, compondo a mistura de gás e poeira da qual se formam as estrelas e os planetas. Esses silicatos podem ter se transformado em cristais por grandes expansões que ocorrem na superfície das estrelas (Abraham *et. al*, 2009).

A Missão Galileu da NASA detectou em Ganimedes, um dos quatro principais satélites de Júpiter, um campo magnético relativamente forte (750 nT). A causa desse campo magnético pode estar associada à presença de silicato do tipo olivina no manto do satélite e também ao teor em massa de enxofre no núcleo (inferior a 3 ou superior a 21%) e ainda ao rápido fluxo de calor do núcleo a superfície do satélite (Bland, Showman e Tobie, 2008). A estrutura interna idealizada é mostrada na figura abaixo:

Figura 1: Estrutura física e térmica para Ganímedes. Aqui, R são os raios, F é o fluxo de calor, E é taxa de aquecimento, T é a temperatura e ρ são as densidades médias de cada camada (Bland, Showman e Tobie, 2008).

O silício é o segundo elemento mais abundante em massa da crosta terrestre como mostrado a seguir (House e House, 2001):

Tabela 1 – Abundância dos Elementos por Massa (House e House, 2001)

Elemento	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	H	Outros
Percentual	49,5	25,7	7,5	4,7	3,4	2,6	2,4	1,9	0,9	1,4

Quando o magma fundido endurece na crosta terrestre, uma ampla variedade de minerais silicatos é formada. Muitos destes podem formalmente ser considerados como sendo derivados das interações do SiO_2 com óxidos metálicos onde a natureza ácida do SiO_2 resulta na reação:

E os óxidos são facilmente convertidos em hidróxidos com água:

Da mesma forma, um óxido também é facilmente convertido em um carbonato pela reação com dióxido de carbono:

Assim como em Ganimedes, e muito provavelmente em outros corpos celestes do Sistema Solar, a estrutura e composição do interior da Terra, mais especificamente do manto e do núcleo revelam modificações das estruturas dos silicatos de modo que podem existir fases ainda não conhecidas desses e outros minerais de acordo com cálculos da mecânica quântica devido às altas pressões (Pushcharovsky e Oganov, 2006). Um exemplo dessas modificações é da estrutura do MgSiO_3 como ilustrado na Figura 2.

Figura 2: Polítipos do MgSiO_3 : (a) perovskita; (b) um novo tipo de estrutura consistindo de unidades octaédricas 2 X 2; (c) um novo tipo de estrutura consistindo de unidades octaédricas 3 X 1; (d) postperovskita. Somente razões octaédricas são representadas. Átomos de magnésio não são mostrados. As setas indicam os mais prováveis deslocamentos sob deformações plásticas (Pushcharovsky e Oganov, 2006).

Na Figura 2, a principal diferença nas estruturas está associada com a transformação do silício tetraédrico em silício octaédrico. A estrutura do dióxido de silício sob condições do manto interno é de interesse não só devido a sua possível formação em grandes profundidades, mas também devido ao possível efeito da hipotética reação de decomposição da perovskita MgSiO_3 em MgO (periclase) e

SiO₂. No entanto, de acordo com experimentos e dados teóricos, essa reação não pode ser conduzida sob as condições no manto. A nova fase do MgSiO₃, também denominada de pós-perovskita, é constituída de octaedros de SiO₆ e átomos de magnésio entre os octaedros e se forma a 2700 km de profundidade, perto da base do manto onde a pressão é cerca de 125 GPa e 2500 K. Essas condições foram reproduzidas em laboratório e o aumento na densidade do produto é de 1,0 a 1,2%.

1.2. Diversidade dos Compostos de Silício

Silicatos com a fórmula geral $A_mSi_nO_p$ constituem a terceira maior classe de compostos químicos depois dos compostos de carbono e óxidos. Atualmente são conhecidos mais de 1000 silicatos naturais e em média, cerca de dez novos são descobertos a cada ano (Liebau, 1999).

Como silício está abaixo do carbono no quarto principal grupo da tabela periódica, poderíamos esperar que a ampla variedade de compostos de silício pudesse ser um resultado dos mesmos fatores que produzem a ampla variedade de compostos de carbono. Entretanto, este não é o caso.

A Tabela 2 mostra a principal diferença entre a química do carbono e do silício, embora esses dois elementos pertençam à mesma família da tabela periódica. A variedade dos compostos de carbono pode ser explicada pelo fato das energias de ligação apresentar valores semelhantes. Na química do silício, a ligação Si-O é muito mais forte do que as demais ligações. Por esse motivo, ao invés de cadeias comuns da química do carbono, as cadeias silício-oxigênio são os esqueletos da química do silício. Como apenas um desses três tipos de ligação é energeticamente favorecido, o número de compostos de silício é menor do que o número de compostos do carbono.

Tabela 2 – Energias de ligação médias em kJ mol^{-1} de algumas ligações de carbono e silício (Liebau, 1985)

Ligação	C	Si
X-X	346	222
X-O	358	452
X-H	413	318

Entretanto, a diferença nas energias de ligação não explica o fato do número de silicatos serem muito maior do que o número de fosfatos e sulfatos, pois as ligações P-O e S-O são também consideravelmente mais fortes do que as correspondentes ligações X-X e X-H. Em vez disso, esta observação pode ser explicada considerando que os cátions A formam poliedros $[\text{AO}_n]$ com oxigênios e que a formação de tais cadeias $-\text{A-O-A-O-A}-$ é feita via ligações dos poliedros $[\text{AO}_n]$ através de átomos de oxigênio comum. Uma vez que a ligação de poliedros é acompanhada por uma aproximação dos cátions um do outro, as forças repulsivas entre os cátions aumentam na ordem Na-Mg-Al-Si-P-S-Cl devido ao aumento da carga nuclear efetiva do cátion A. A tendência em se ligar poliedros $[\text{AO}_n]$ diminui na mesma sequência, e como resultado, o número de compostos diminui dos silicatos para fosfatos, sulfatos e percloratos. Sódio e magnésio fazem mais formas de compostos do que o silício, mas eles são diferentes de outros cátions na série porque suas ligações com oxigênio são mais fracas. Portanto, compostos tais como $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2SO_4 e Na_2CrO_4 não são habitualmente descritos como compostos de sódio, mas sim como fosfatos, sulfatos e cromatos (Liebau, 1985).

1.3. Hidrólise do Tetraetilortossilicato (TEOS)

Grande parte dos silicatos (incluindo a sílica) é obtida sinteticamente por meio do processo *sol-gel* e a classe de precursores muito amplamente usada na síntese via sol-gel são os *alcóxidos* (Brinker e Scherer, 1990). Sóis são dispersões de partículas coloidais em um líquido e *colóides* são partículas sólidas com diâmetros de 1-100 nm (Davis e Rideal, 1999). Alcóxidos metálicos são membros das famílias dos compostos metal-orgânicos, que apresentam um ligante orgânico anexado a um átomo metálico ou metalóide. O exemplo mais estudado é o tetraetil ortossilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Compostos *organometálicos* são definidos como tendo ligações diretas metal-carbono, e não metal-oxigênio-carbono como nos alcóxidos metálicos. Assim, alcóxidos não são considerados compostos organometálicos. Metais alcóxidos são precursores populares porque reagem diretamente com água. Na reação de hidrólise:

R representa um próton ou outro ligante (se R é um grupo alquil, então OR é um grupo alcóxido) e ROH representa um álcool. Dependendo da quantidade de água e catalisador presente, a hidrólise pode se completar:

É aceito distinguir dois tipos de hidrólise do $\text{Si}(\text{OR})_4$ dependendo da razão $h = [\text{H}_2\text{O}]:[\text{Si}(\text{OR})_4]$. O primeiro tipo envolve uma pequena quantidade de água em $h \leq 4$ (micro hidrólise resultando na formação de partículas do tipo $[\text{Si}(\text{OH})_n(\text{OR})_{4-n}]$) e o segundo tipo envolve um grande excesso de água em $h \gg 4$ (macro hidrólise produzindo ácido silícico $[\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n$) (Suslova e Turova, 2006).

Fatores estéricos (espaciais) exercem os maiores efeitos na estabilidade hidrolítica dos organossilanos. Um aumento da cadeia carbônica do grupo alcóxi

retarda a hidrólise do alcóxissilano, mas a taxa de hidrólise é diminuída por causa da ramificação dos grupos alcóxi.

A hidrólise é mais rápida e completa quando catalisadores são empregados. Sob condições ácidas, é provável que um grupo alcóxido seja protonado rapidamente em uma primeira etapa. Densidade eletrônica é retirada do átomo de silício tornando-o mais eletrofílico e assim, mais suscetível ao ataque pela água. A molécula de água se liga ao alcóxido e a outra extremidade adquire uma carga parcial positiva. A carga positiva do alcóxido protonado é correspondentemente reduzida, fazendo do álcool um melhor *grupo de saída*. O estado de transição decai por deslocamento do álcool acompanhado pela *inversão* do silício tetraédrico:

Sob condições básicas é provável que a água se dissocie para produzir ânions hidroxila nucleofílicos rapidamente em uma primeira etapa. O ânion hidroxila então ataca o átomo de silício. Foi proposto então um mecanismo em que OH^- desloca OR^- com inversão do silício tetraédrico:

A hidrólise ocorre somente por deslocamento de um ânion alcóxido, que pode ser auxiliado pela ligação hidrogênio do ânion alcóxido com o solvente. Portanto, sob condições básicas a hidrólise ocorre mais rapidamente.

Estudos sobre a influência das catálises ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel foram recentemente publicados por (Nassar *et. al.*, 2002) e anteriormente por (Buckley e Greenblatt, 1994). No estudo de Nassar foi

encontrado que a catálise básica fornece alta homogeneidade no tamanho das partículas e alta rugosidade na superfície que podem ser usados como suportes para materiais luminescentes.

1.4. Condensação

O ácido silícico formado pela hidrólise não existe na forma isolada como na fórmula mínima que o representa, isto é, $\text{Si}(\text{OH})_4$, mas existe a polimerização desses monômeros para formar partículas seguidos pelo crescimento e união das partículas em cadeias, então redes que se estendem através do meio líquido, espessando-o a um gel. Em um primeiro momento existe a hidrólise, que no caso é do TEOS.

A sílica tetraédrica hidratada interage em uma reação de condensação (8), formando ligações $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ (Hench e West, 1990).

Acoplamentos de tetraedros $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ adicionais ocorrem como uma reação de policondensação (9) e eventualmente resulta em uma rede SiO_2 . A água e álcool são expelidos da reação restando os poros da rede.

Quando suficientes ligações Si–O–Si interconectadas são formadas em uma região cooperativamente, eles respondem cooperativamente como partículas coloidais ou um sol. O tamanho das partículas sol e o cruzamento entre as partículas dependem do pH e da razão $h = [\text{H}_2\text{O}]:[\text{Si}(\text{OR})_4]$ entre outros fatores como o efeito estérico e o solvente utilizado.

De acordo com Buckley (1994) sob condições ácidas a sílica tende a formar moléculas mais lineares que são ocasionalmente cruzadas como mostrada na Figura 3. Estas cadeias moleculares são emaranhadas e formam ramificações adicionais resultando em gelificação. Sob condições básicas (hidrólise mais rápida) mais agrupamentos altamente ramificados se formam que não são interpenetráveis antes da secagem e assim se comporta como espécies discretas. A gelificação ocorre por ligação dos agrupamentos (Figura 4).

Figura 3: Hidrólise por catálise ácida (Buckley e Greenblatt, 1994).

Figura 4: Hidrólise por catálise básica (Buckley e Greenblatt, 1994).

Depois da policondensação, a obtenção da sílica é seguida por outros processos como envelhecimento, secagem, estabilização e densificação, de acordo com Hench e West (1990). Embora a sílica também constitua um tipo de silicato, nossos objetivos estão voltados na obtenção de silicatos do tipo A_mSiO_p que não seguirão essas etapas restantes, embora existam trabalhos que se utilizam desses processos.

1.5 A Ligação Química nos Silicatos

A questão da ligação química nos silicatos é ainda controversa apesar dos progressos teóricos e experimentais feitos nos últimos 50 anos por medidas de espectroscopia fotoeletrônica, de precisos refinamentos da estrutura cristalina através das medidas cristalográficas de raios X ou através dos cálculos da mecânica quântica por vários métodos. Aqui, daremos apenas uma descrição breve do assunto, não tendo como objetivo abraçar de forma absoluta qualquer ponto de vista, uma vez que o objetivo deste trabalho não constitui estudar as ligações químicas nos silicatos.

Em um modelo puramente iônico, todos os átomos dos elementos são considerados como íons, de forma que, em um silicato de fórmula geral $M_r^{+q}Si_sO_t$, esses íons são mantidos juntos pela força eletrostática definida pela lei de Coulomb.

As ligações entre os íons são não-direcionais, isto é, o potencial elétrico dos íons tem simetria esférica, assim como as forças de atração e repulsão. Fazendo a relação entre os raios do Si^{+4} (0,41 Å) e para o O^{-2} (1,40 Å) igual a 0,29, aplicamos a regra de Pauling para cristais iônicos. O valor de 0,29 está dentro do limite 0,255-0,414 para a coordenação tetraédrica. A maioria dos silicatos possui o silício coordenado tetraedricamente por quatro íons de oxigênio. Porém, nos silicatos os valores dos raios iônicos do silício e oxigênio são ligeiramente diferentes, isto é, 0,26 Å para o silício e 1,37 Å para o oxigênio. Fazendo uma nova relação entre os raios encontramos um valor de 0,19 que está abaixo do limite 0,225-0,414 da coordenação tetraédrica. Isso significa que a ligação Si-O não é totalmente iônica. No modelo iônico, os íons oxigênio tendem a se empacotarem com os íons Si^{+4} preenchendo os sítios tetraédricos e os cátions M preenchendo os sítios tetraédricos e octaédricos, de acordo com seu tamanho, de forma a não distorcer o arranjo de empacotamento denso dos íons oxigênio. A presença de cátions com tamanhos que são muito grandes para ocupar os buracos tetraédricos e octaédricos do arranjo de empacotamento denso dos íons oxigênio podem apresentar desvios no valor do volume específico em relação ao volume calculado. Esses desvios são atribuídos ao fato da ligação Si-O ter um significativo caráter covalente ao invés de ser puramente iônico (Liebau, 1985).

No modelo covalente, a ligação Si-O é descrita em termos do conceito da ligação de valência. Uma energia de apenas 6 eV é requerida para promover um elétron do nível 3s para um nível 3p, conduzindo o silício para a configuração do estado de valência. Como a diferença entre os níveis 3s e 3d é cerca de 11 eV, isto é, aproximadamente da mesma magnitude dos níveis 3d e 2p do oxigênio, todos os nove orbitais da camada de valência podem participar da ligação.

Figura 5 – Energias de ionização dos elétrons do silício e oxigênio, dadas em elétrons-volt (Liebau, 1985).

Como um elétron 3s é promovido ao orbital $3p_z$ vazio, existe uma hibridação do orbital 3s e os três orbitais 3p do silício para formar um híbrido sp^3 com os quatro orbitais híbridos equivalentes apontando para fora do tetraedro. De acordo com a Figura 6, cada lobo de um híbrido sp^3 pode sobrepor com um orbital 2p de um átomo de oxigênio para formar uma ligação σ , isto é, uma ligação em que o máximo da densidade eletrônica está na linha Si-O.

Figura 6 – Sobreposição dos orbitais 3s do silício e 2p do oxigênio no híbrido sp^3 de um tetraedro $[\text{SiO}_4]$ (Liebau, 1985).

Em 1960, o Professor Dward William John Cruickshank (1924-2007) elaborou a idéia de que dois dos orbitais d vazios do silício, mais especificamente o d_z^2 e o $d_{x^2-y^2}$, poderiam fazer duas ligações π fortes (Figura 7), cada um desses dois orbitais d com um orbital p de cada um dos dois oxigênios que constituem o tetraedro. A idéia de Cruickshank se apóia na teoria da ligação de valência: uma vez efetivada a ligação σ para formar os íons SiO_4^{4-} restam 16 elétrons necessitando assim de oito orbitais. Uma vez efetivada as duas ligações π fortes restam outros três orbitais d que fazem ligações π fracas (que são combinações dos pares isolados restantes) por causa da repulsão pelas ligações σ (Cruickshank, 1961).

Figura 7 – (a) Sobreposição do $\text{Si}(d_{x^2-y^2})$ com o $2p\pi$ do oxigênio no SiO_4^{4-} . (b) Sobreposição do $\text{Si}(d_z^2)$ com o $2p\pi'$ do oxigênio.

Em 1973, o Professor Christopher Glidewell, pelo menos em princípio, admitiu a hipótese de uma ligação π em compostos de silício e germânio com átomos de nitrogênio e oxigênio, mais especificamente em compostos moleculares. Em um estudo baseado em trabalhos anteriores, Glidewell aponta várias evidências que sustentam o conceito de ligação $p_\pi-d_\pi$ como a geometria, os potenciais de ionização a partir da espectroscopia fotoeletrônica, a acidez e basicidade e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (isto é, técnica que detecta espécies com

elétrons desemparelhados) que explicam as anomalias estruturais. No entanto, um caminho alternativo, interpreta que as geometrias incomuns das moléculas podem ser devidas a fatores estéricos, pelo menos em parte (Glidewell, 1973).

O método VSEPR aborda a geometria molecular exclusivamente nos termos das repulsões entre elétrons, ignorando as repulsões nucleares e dessa forma somos levados a interpretar grandes ângulos interligados por meio de recursos como a ligação intramolecular π . Essas repulsões nucleares explicariam a ampliação do ângulo 109° para uma ligação covalente simples para valores observados em torno de 140° no Si-O-Si (Glidewell, 1975).

A formação da ligação π leva a uma séria inconsistência quando os mesmos ângulos de ligação nos diferentes compostos são comparados. A substancial ligação π por elétrons d implica, entretanto, não ser consistente com as conclusões de que o ângulo Si-O-Si é amplamente determinado pela repulsão Si-Si. Bartell (1960) salientou que parece provável que as ligações podem ser flexionadas com apenas um pequeno dispêndio de energia sendo que os comprimentos de ligação e energias provavelmente muito afetadas pelas ligações π , mas ângulos de ligação podem ainda ser determinados pelos fatores estéricos (O'Keeffe e Hyde, 1978).

Linus Pauling (1901-1994), em uma resposta à crítica de que a ligação Si-O tenha um caráter covalente e iônico de 50% estava incorreta, citou a primeira edição de seu livro *The Nature of the Chemical Bond* dizendo que escreveu “uma estrutura de ligação de valência representando todos os quatro átomos (de oxigênio) como anexados ao átomo (de silício) por ligações duplas”. Para o átomo de silício as ligações são consideradas como sendo essencialmente do tipo sp^3d^2 , permitindo cada átomo de silício formar duas ligações simples e duas ligações duplas, que por ressonância, permutam entre as quatro posições determinadas pelos quatro átomos

de oxigênios circundantes. Para o átomo de oxigênio, como a ressonância ocorre entre ligação dupla e simples, os orbitais de ligação para as estruturas com duas ligações simples formadas pelo átomo de oxigênio, e uma ligação simples e uma ligação dupla tem principalmente um caráter p (orbitais p_x e p_y), considerando que para a estrutura com duas ligações duplas tem maior caráter sp^3 . A consequência da ligação Si-O ter 50% de caráter iônico reside no fato de que no quartzo, por exemplo, cada átomo de oxigênio transfere um elétron, em média, para um átomo de silício, tendo o átomo de silício seis elétrons de valência, cada um no orbital sp^3d^2 , com uma carga formal correspondente de -2 sendo mudada desse valor para +1. Assim, a carga do átomo é resultado da transferência de carga não só dentro da ligação (estabelecida pela diferença de eletronegatividade dos dois átomos ligados), mas também pela transferência de elétrons para um orbital previamente não ocupado (Pauling, 1980).

1.6 Sílica do Tipo Mesoestruturada

Uma maneira de se aumentar a área superficial da sílica é o uso do ultrassom. Esse aumento na área superficial reflete a redução no tamanho das partículas devido ao colapso cavitacional na, ou próximo da superfície (Mason, 1990). Esferas de sílica (com área superficial de até $466 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) podem ser obtidas pelo método da precipitação usando o metassilicato de sódio na presença de HCl sendo utilizado também o ultrassom (Jesionowski, 2008). Entretanto, com a utilização do ultrassom, a maior área superficial foi de $334 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Isso mostra que o ultrassom não é um fator decisivo para se obter sílicas de alta área superficial. De todas as formas geométricas, a esfera exhibe a menor razão área por volume enquanto uma cadeia

de átomos, ligados somente ao longo do eixo da cadeia, dará a maior razão área por volume (Lowell *et. al*, 2004).

As esferas de sílica são sintetizadas de acordo com o método de Stöber (Stöber, Fink e Bohn, 1968). Nesse método são utilizados alcoóis como solventes, alcóxido (ou SiCl_4) como fonte de silício e hidróxido de amônio como catalisador.

De acordo com a definição da IUPAC, materiais porosos são divididos em três classes: microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (> 50 nm) (Ciesla e Schüth, 1999). O MCM-41 (onde MCM é Mobil Composition of Matter) foi o primeiro sólido mesoporoso sintetizado que mostrou uma regularidade de arranjos de poros ordenados e uma distribuição estreita de poros.

A síntese original da sílica mesoestruturada foi conduzida em água sob condições alcalinas. De modo similar à síntese de zeólitas, moléculas orgânicas (surfatantes) funcionam como direcionadores de estrutura formando um material compósito ordenado orgânico-inorgânico. Pela calcinação o surfatante é removido, deixando a rede porosa de silicato. Entretanto, em contraste com as zeólitas, os direcionadores de estrutura não são moléculas orgânicas simples, mas moléculas de surfatante auto-organizadas. A formação de compósitos inorgânico-orgnânicos é baseada nas interações eletrostáticas entre a carga positiva do surfatante e a carga negativa das espécies silicato.

Na utilização de concentrações baixas (0,01 a 0,001 mol/L) de surfatante podem ocorrer duas etapas principais na formação do compósito sílica-surfactante de acordo com a Figura 8.

Figura 8 – Uma solução aquosa de 6,8% (em massa) de CTAB a 25°C consiste de micelas esféricas (Chmelka *et al.*, 1995).

Usando uma razão molar de reagentes de TEOS:cloreto de hexadecil trimetilamônio (CTAC):água deionizada:metanol:amônia de 1:0,4:774:1501:288 respectivamente, foram obtidas partículas esféricas de sílica com área superficial entre 380 e 1060 m² g⁻¹ após calcinação a 550°C. (Ogawa e Shimura, 2005). Esse e outros trabalhos utilizam o método BJH (Barret, Joyner e Halenda) para a determinação da distribuição e de tamanhos e volumes dos poros em materiais mesoporosos (que é baseado na equação de Kelvin modificada), além da teoria BET na determinação da área superficial e tratamento dos resultados. Entretanto, métodos como o BJH, que são termodinâmicos, superestimam a pressão relativa de dessorção e dessa forma, subestimam o diâmetro do poro calculado em 1,0 nm quando comparados com outros métodos (Ciesla e Schüth, 1999).

Partículas esféricas de sílica são mecanicamente estáveis. A força necessária para flexionar transversalmente as partículas devido à compressão axial é proporcional ao quadrado da espessura da casca. As esferas ocas de sílica mostram-se extremamente estáveis tanto elasticamente quanto plasticamente por pontos de força no intervalo de 0,1 a 1,0 GPa (Vollmer *et al.*, 2009).

1.7 Monossilicatos e Formas Convencionais de Obtenção

O termo monossilicato é atribuído ao ânion silicato $[\text{SiO}_4]^{4-}$ isolado contendo um único átomo de silício. O termo metassilicato para silicatos de composição MSiO_3 deveria ser abandonado porque inclui dois diferentes tipos de silicatos: com ânions formando anéis (ciclossilicatos) e com ânions em cadeia (polissilicatos) (Liebau, 1985).

Íons Na^+ atuam como agentes modificadores de cadeia, entretanto, precursores como o Na_4SiO_4 exigem o uso de materiais de laboratório inertes, já que reagem com o vidro comum. O uso do M_4SiO_4 ($M = +1$) como precursor na obtenção de silicatos M_2SiO_4 ($M = +2$) deve-se ao fato de a sílica possuir uma alta viscosidade em virtude das pontes de oxigênio. Entretanto, outra forma de se reduzir a energia de ativação requerida para a movimentação atômica é o aumento da área superficial da sílica. Óxidos tais como Na_2O são considerados *modificadores de cadeia* porque fornecem cátions (íons positivos) para a estrutura. Na Figura 9, a adição de Na_2O (ou de OH^-) a sílica amorfa produz dois íons Na^+ e dois oxigênios não formadores de ponte, cada um deles com uma carga negativa simples, sendo estes oxigênios atacados por um único átomo de silício. Um elemento de baixa eletronegatividade, tal como o magnésio ou o sódio, combinado com a ponte Si-O-M, deverá levar a um aumento da densidade eletrônica em torno do átomo de silício. A presença destes íons reduz a energia de ativação requerida para a movimentação atômica necessária a fluidez da sílica. Isto é mostrado na Figura 10 para vidros contendo Na_2O e conseqüentemente, uma fração ampliada de oxigênios não-formadores de ponte (Brückner *et al.*, 1976; van Vlack, 1988).

Figura 9: Estrutura vítrea do silicato de sódio. A adição de Na_2O à sílica (vidro de quartzo) diminui o número de átomos de oxigênio-ponte. Cada oxigênio não-formador de ponte conduz uma carga negativa simples (van Vlack, 1988).

Figura 10: Energia para fluxo viscoso em função dos oxigênios-ponte (vidros de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$). A energia de ativação necessária para o fluxo viscoso aumenta quanto maior for a percentagem de átomos oxigênio compartilhados por tetraedros adjacentes (van Vlack, 1988).

As formas convencionais de obtenção dos silicatos são: o *método de estado sólido*, o *método cerâmico tradicional*, onde se utilizam óxidos e carbonatos e o *método sol-gel*. Veremos separadamente outras formas de síntese, pois elas ainda não são tão difundidas quanto às outras três.

Os monossilicatos da série alcalina são: Li_4SiO_4 , Na_4SiO_4 e K_4SiO_4 . Todos esses monossilicatos são solúveis em água.

A estrutura do Li_4SiO_4 é monoclinica e complexa sendo analisada cuidadosamente a estrutura desse cristal. Devido a essa estrutura complexa foi difícil analisar a coordenação dos átomos de lítio no retículo. Poliedros LiO_n com $n = 3, 4, 5$ ou 6 podem estar na estrutura (De Jong, Ellerbroek e Spek, 1994).

Uma das reações descritas na literatura para obtenção do Li_4SiO_4 , por exemplo, é (West, 1999):

O problema desta síntese é a fácil decomposição do carbonato de lítio acima de 720°C , além de sua reatividade com os materiais dos recipientes, incluindo cadinhos de Pt e de sílica vítrea. Uma das soluções é usar recipientes de Au e realizar pré-reação e decomposição do carbonato de lítio a $\sim 650^\circ\text{C}$ por algumas horas antes do aquecimento final a $800\text{-}900^\circ\text{C}$ de um dia para o outro.

Silicatos de lítio foram obtidos tanto por meio da reação de estado sólido quanto pelo método sol-gel e também pelo método da precipitação usando tanto o carbonato de lítio quanto metóxido de lítio e também hidróxido de lítio, respectivamente como reagentes de partida e calcinados a 900°C por 4 horas, mas no método não são descritos os cuidados na preparação dos sólidos como foi dito anteriormente (Pfeiffer, Bosch e Bulbulian, 1998).

Uma vez sintetizado o produto, o ortossilicato de lítio absorve CO_2 da atmosfera a temperatura ambiente (Essaki *et al.*, 2004). Além da síntese em estado sólido, também é empregado o método sol-gel e precipitação no estudo do mecanismo e da cinética de absorção do CO_2 pelo Li_4SiO_4 (Venegas *et al.*, 2007). Segundo esse estudo, a reação com o dióxido de carbono é:

Em seguida, o polissilicato também reage com o dióxido de carbono:

Estudo sobre a absorção de CO_2 pelo Na_2SiO_3 sintetizado por duas técnicas diferentes (método sol-gel e precipitação) mostra que esse material absorve melhor CO_2 do que o Li_2SiO_3 , sendo as cerâmicas a base de sódio, em geral, melhores absorvedores de CO_2 do que as cerâmicas de lítio (Rodríguez e Pfeiffer, 2008).

Na_4SiO_4 foi sintetizado pelo método cerâmico utilizando Na_2O e $\alpha\text{-SiO}_2$ (quartzo) com razão molar 2:1 a 800°C em *overnight* sob fluxo de nitrogênio e sua estrutura determinada por difratometria de raios x (Barker e Gadd, 1981). Embora não existisse trabalho mencionando a absorção de umidade pelo Na_4SiO_4 já se sabia que esse produto era higroscópico tendo em vista os cuidados no preparo e análise.

Quanto ao ortossilicato de potássio, K_4SiO_4 , sua estrutura foi determinada por difratometria de raios x, sendo obtida numa mistura de $\text{KO}_{0,55}$ e SiO_2 com razão molar de 4,4:1,0 pelo método cerâmico. Entretanto, a temperatura de síntese foi de 700°C por 7 dias (Bernet e Hoppe, 1990).

Se silicatos de sódio absorvem melhor CO_2 do que os silicatos de lítio, então é possível que silicatos de potássio absorvam melhor o CO_2 do que os mesmos silicatos de sódio e de lítio. Isso pode ser atribuído a um maior caráter covalente do potássio em relação ao sódio e do sódio em relação ao lítio, o que é facilmente verificado já que, do lítio ao potássio, a massa molar dos oligossilicatos e polissilicatos aumenta e com isso aumenta também a energia de Gibbs de formação dessas substâncias.

O índice *g/* – que normalmente aparece na fórmula molecular da substância – significa que a substância está na forma vítrea (do inglês, *glass*). Geralmente

também são representadas na forma de óxidos $2M_2O \cdot SiO_2$ para oligossilicatos ou na forma $M_2O \cdot SiO_2$ para polissilicatos.

Os silicatos descritos são de interesse tecnológico. O Li_4SiO_4 e algumas de suas soluções sólidas foram estudados como condutores iônicos e também como refratário de lítio para recobrimento dos reatores de fusão (Huggins *et al.*, 1977; Vollath *et al.*, 1990). Já o β - $LiAlSiO_4$ exibe condutividade superiônica unidimensional e portanto pode ser aplicado como eletrólito em baterias de lítio (Talat, 1977). O β - $LiAlSiO_4$ também exibe coeficiente de expansão térmica muito pequeno que o torna um componente de muitos produtos cerâmicos para aquecimento a altas temperaturas tais como utensílios de cozinha e motores a jato (Beall, 1994).

Programas de pesquisa em polimorfismo e propriedades químico-cristalinas dos ortossilicatos de elementos alcalino-terrosos desempenharam um importante papel tanto nas ciências da terra (família olivina) quanto nas aplicações tecnológicas (Catti e Gazzoni, 1983).

Silicatos de cálcio, Ca_2SiO_4 , tem sido estudado por muito tempo, devido as suas aplicações tecnológicas. O Ca_2SiO_4 apresenta cinco fases polimórficas: α , α'_L , α'_H , β e γ (Lai, Nojiri e Nakano, 1992).

Recentemente, o silicato de cálcio, também representado por $2CaO \cdot SiO_2$ foi preparado pelo método sol-gel utilizando-se nitrato de cálcio como fonte de cálcio e TEOS como fonte de silício tendo sido obtida fase β após calcinação a 1000°C por 3 horas, sem o uso de qualquer estabilizante químico (Chrysafi, Perraki e Kakali, 2007). Usando o método da combustão – utilizando ácido cítrico – foi obtido o β - Ca_2SiO_4 com uma área superficial de $26,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ calcinado a 650°C . Entretanto, a síntese foi conduzida de 650 a 1100°C sendo que o aumento na temperatura de

calcinação resultou na diminuição da área superficial e um aumento no tamanho do cristalito (Huang e Chang, 2007).

A Figura 11 (página 34) ilustra as duas estruturas conhecidas do ortossilicato de estrôncio, correspondente as duas fase conhecidas: ortorrômbica α' (Figura 11a) e a monoclínica β (Fig. 11b). Os átomos de silício, oxigênio e estrôncio estão representados pelas esferas bege, vermelha e verde, respectivamente. Na figura 10b, o silício é representado por tetraedros (cor bege). A mudança de fase $\beta \rightarrow \alpha'$ ocorre a 96°C enquanto que a mudança de fase $\alpha' \rightarrow \beta$ ocorre a 86°C (Catti e Gazzoni, 1983).

A obtenção do Sr_2SiO_4 foi feita por sal fundido (*molten salt*) misturando-se SrCO_3 e SiO_2 puros junto com 30% de SrF_2 em relação à massa da mistura e conduzindo-se a síntese em cadinho de platina a 1500°C, sendo obtida a fase β . (Catti, Gazzoni e Ivaldi, 1983). Obteve-se o Sr_2SiO_4 por meio da mistura do metóxido de estrôncio com o TEOS ($\text{Sr}^{2+}:\text{Si}^{4+} = 3:2$). O produto desidratado dessa reação de alcóxidos ($3\text{SrO}\cdot 2\text{SiO}_2$) é aquecido em diferentes temperaturas e em diferentes tempos de aquecimento, sendo que o Sr_2SiO_4 melhor formado é em 900°C por 1 hora. Nessa razão molar entre estrôncio e silício é obtido também o SrSiO_3 (Yamagushi, Ito e Shimizu, 1980). O mecanismo de formação do Sr_2SiO_4 também foi estudado para a reação de estado sólido a partir dos reagentes SrCO_3 e SiO_2 , sendo a mistura aquecida em diferentes temperaturas e tempos no intuito de se estudar a cinética dessa reação. A formação do Sr_2SiO_4 foi completada a 1000°C e sua energia de ativação calculada é de 139,6 kJ mol⁻¹, segundo o modelo Brounshtein-Ginstling (Lu e Wu, 2008).

Figura 11: (a) Estrutura ortorrômbica do α' - Sr_2SiO_4 ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$); (b) Estrutura monoclínica do β - Sr_2SiO_4 ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 94,5^\circ$). Na fase α' , o número de coordenação dos íons estrôncio é 9 e na fase β , o número de coordenação é 10. As figuras foram tiradas do ICSD – Inorganic Chemical Structure Database, acessado do site do portal da CAPES em julho de 2010.

No sistema binário SrO-SiO_2 existem três compostos: SrSiO_3 , Sr_2SiO_4 e Sr_3SiO_5 . As temperaturas de fusão do SrSiO_3 , Sr_2SiO_4 e Sr_3SiO_5 são 1580, 2325 e 2170°C, respectivamente. O erro associado é $\pm 15^\circ\text{C}$ (Fields, Dear e Brown, 1972).

Em geral podemos observar de trabalhos anteriores que a obtenção dos ortossilicatos se dá pelo método do estado sólido ou pelo método sol-gel, sendo que em ambos os casos, as temperaturas de sínteses ficam entre 900 e 1100°C. A grande vantagem do método sol-gel em relação ao método do estado sólido é redução no tempo de síntese e a obtenção de um produto mais homogêneo, além de levar à obtenção de partículas menores.

1.8 Reações de Troca Iônica (Metátese)

Nas reações convencionais de estado sólido reagentes de partida como óxidos e carbonatos têm altos pontos de fusão e baixas pressões de vapor e com isso a barreira de energia a ser superada é considerável. A velocidade da reação entre dois sólidos está diretamente relacionada à superfície de contato das partículas de cada sólido. A baixa difusão dos reagentes frequentemente resulta em longos períodos de reação em que a velocidade de reação aumenta com o aumento da temperatura (West, 1984).

Tradicionalmente, reações nas quais somente um dos precursores fornece um dos seus constituintes ao outro precursor (geralmente $AB + C \rightarrow A + BC$) são conhecidas como reação de deslocamento simples, enquanto reações em que há a troca dos dois componentes são chamadas de deslocamento duplo:

Muitas das sínteses de materiais no estado sólido se processam por decomposição ou troca (metátese). Pela escolha cuidadosa dos precursores é possível sintetizar soluções sólidas bem misturadas e, ocasionalmente, fases metaestáveis. A escolha dos precursores também deve ser feita com base nas considerações termodinâmicas, pois o calor de reação global depende da estrutura do produto, tipo de ligação e energia reticular. Uma vez que os reagentes são sólidos, um ou ambos devem sofrer uma mudança de fase em algum ponto durante a reação para contornar o problema da baixa difusão dos sólidos. Estudos empíricos sustentam a idéia básica de que uma reação de dupla troca se inicia num ponto onde um dos precursores se decompõe ou muda de fase (ou seja, fusão ou sublimação), ou ainda que reações envolvessem reagentes com pressão de vapor

próxima da temperatura ambiente podem se iniciar sem qualquer calor externo (Kaner, 1996).

1.9 Matrizes Luminescentes

Além dos métodos já vistos também existe a reação de precipitação seguida do método hidrotérmico. Esse método vem sendo utilizado na síntese do Zn_2SiO_4 , uma matriz comum para fósforos, a baixas temperaturas, tendo sido preparado também por métodos convencionais a altas temperaturas (Morimo e Matae, 1989). A precipitação neste caso é feita pela mistura de uma solução 0,5 mol/L de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com uma solução de 0,25 mol/L de Na_4SiO_4 , seguida de aquecimento a 65°C por 30 minutos. O Na_4SiO_4 , neste caso, é uma mistura de NaOH e Na_2SiO_3 . O precipitado, juntamente com a solução de sulfato de sódio, é colocado em autoclave a 200°C por 12 horas (Roy *et al.*, 1995). Embora seja um método simples, o tempo de síntese ainda é alto.

Uma matriz bastante comum para dopagem com elementos da série dos lantanóides é o Sr_2SiO_4 . Mais especificamente, essa matriz vem sendo dopada com európio II devido à pequena diferença de seus raios iônicos (Shannon e Prewitt, 1969).

Os espectros de fotoluminescência destes fósforos dependem da temperatura de formação. Com o aumento da temperatura de formação, o pico de emissão do fósforo é deslocado para a energia mais baixa, amplia-se a banda de emissão e a intensidade da emissão é aumentada (Kim *et al.*, 2005).

Existem vários tipos de excitação dos íons lantanóides trivalentes nos cristais, entre eles estão a transição $4f-4f$ e a transferência de carga (TC). O orbital $4f$ é blindado da vizinhança pelos orbitais preenchidos $5s^2$ e $5p^6$. Portanto, a influência do

retículo da matriz nas transições óticas da configuração $4f^n$ é pequena e as transições $4f-4f$ são linhas finas. Já a absorção TC mostra uma banda larga característica e é mais intensa do que as transições $4f-4f$ (Yang *et al.*, 2008). A banda larga TC consiste da transferência de carga $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ que é causada pela transferência de elétrons dos orbitais com características $2p$ dos íons O^{2-} para os orbitais com características $4f$ dos íons Eu^{3+} (Bacce, Pires e Davolos, 2002).

1.10 Método do Sal Fundido

O método de síntese do sal fundido é um dos mais simples, mais versáteis e de melhor relação custo/benefício para obtenção de pós cristalinos, quimicamente puros e em fase única a temperaturas mais baixas e frequentemente tempos de reação mais curtos com pequenas impurezas residuais quando comparado com reações convencionais de estado sólido (Hayashi, Kimura e Yamaguchi, 1986).

Essencialmente, óxidos e/ou outros precursores apropriados são misturados com outro sal (por exemplo, NaCl) ou mistura eutética de sais (por exemplo, NaCl/KCl ; $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$) e então aquecidos a uma temperatura acima do ponto de fusão do meio salino para formar um fluxo fundido. Nesta temperatura, moléculas precursoras se dispersam, dissociam, rearranjam e então difundem rapidamente por todo o sal. Ao aquecer ainda mais, as partículas da fase metal-óxido seco são formadas através de uma etapa de nucleação inicial seguida por um processo de crescimento que é muito dependente da identidade das espécies de sais, quantidade de sal usada no meio reacional, temperatura e tempo de reação. Depois de resfriar, o excesso de sal ou sais pode ser simplesmente eliminado por lavagem com água deionizada. Após a secagem, pós não aglomerados podem ser rotineiramente obtidos após tratamento adequado (Wong *et al.*, 2007).

O método do sal fundido pode englobar também a síntese de metátese, como por exemplo, na síntese de nanogaiolas e nanotubos de Mn_5Si_3 a partir do MnCl_2 e Mg_2Si a 650°C por alteração controlável das relações molares dos reagentes bem como temperaturas de reação (Qian *et al.*, 2004).

Uma mistura NaOH/KOH é usada na síntese de partículas de fase única de BaZrO_3 pelo método do sal fundido sendo que a morfologia das partículas evolui de cubos para uma mistura de cubos e esferas e finalmente apenas esferas com o aumento dos tempos de reação e temperaturas apropriadas (Wong, Zhou e Mao, 2007).

∴

Existe um grande número de procedimentos experimentais visto que cada grupo de pesquisa desenvolve seu próprio método de síntese. Diante de tal variedade de preparações levando ao Sr_2SiO_4 (dopado ou não dopado), uma comparação entre estes diferentes métodos é quase impossível. Procuramos descrever tanto as sínteses convencionais (sol-gel e estado sólido) quanto às sínteses cujos desenvolvimentos são mais recentes (metátese e sal fundido) de forma a abranger suas principais características e propriedades gerais com alguns exemplos de obtenção dos silicatos. Dessa forma, não discutimos as sínteses em detalhes.

2. OBJETIVOS

A obtenção de silicatos envolve altas temperaturas o que exige alto consumo de energia elétrica. Visando a economia de energia como um dos meios para a melhoria do meio ambiente, procuramos desenvolver um método de obtenção de silicatos de estrôncio em temperaturas menores do que as citadas na literatura. Nossa proposta é a utilização de reagentes comerciais, de alta pureza. Essa escolha se deve a necessidade de se obter materiais sem contaminantes para um estudo mais refinado de suas propriedades químicas.

Os objetivos deste trabalho podem ser resumidos nos seguintes pontos:

1. Estudar as condições de síntese do silicato de estrôncio segundo os métodos de troca iônica e do sal fundido utilizando três fontes de silício, a saber: sílica comercial, TEOS e sílica mesoestruturada.
2. Dopagem de silicato de estrôncio com íons Cd^{2+} e Eu^{3+} .
3. Caracterização dos silicatos por meio das técnicas de difratometria de raios x, área superficial e microscopia eletrônica.

Este trabalho visa à síntese de ortossilicato de estrôncio em temperaturas mais baixas do que as usadas nas rotas convencionais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e Materiais

Os reagentes usados nas sínteses e preparação de amostras para análises foram: 2-Propanol [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, Merck, 99,7%]; Ácido nítrico (HNO_3 , Merck, 65%); Água destilada; Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, Sigma, 99%]; Cloreto de estrôncio hexaidratado ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Riedel-de Haën, 99%); Cloreto de potássio (KCl, Synth, P.A.); Cloreto de sódio (NaCl, Synth, 99%); Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Ecibra, 99,5%); Gás nitrogênio (N_2 , White Martins); Hidróxido de sódio (NaOH, Merck, 99%); Nitrato de bário [$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Vetec, 99%]; Nitrato de cádmio tetraidratado [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 99%]; Nitrato de cálcio tetraidratado [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Synth, 99%]; Nitrato de estrôncio [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Synth, 99%]; Nitrato de sódio (NaNO_3 , Synth, 99%); Óxido de európio III (Eu_2O_3 , Aldrich, 99,5%); Papel indicador de pH (Merck); Sílica sintética comercial (SiO_2 , Diatom, tipo Diasil 200)¹; Tetraetilortossilicato (TEOS) [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Aldrich, 98%].

Materiais não-reagentes: papel filtro quantitativo (Quanty, JP40 – Faixa branca, 7 e 12,5 cm)² com a maioria dos poros de 25 μm .

Outros materiais: cadinhos de porcelana e cadinhos de alumina; almofarizes de porcelana.

¹ Área superficial de $200 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ especificada pelo fabricante a partir do site http://www.diatom.com.br/produtos/silica/silica_diasil.htm.

² O tamanho de 7 cm foi usado na filtração a pressão reduzida enquanto que o tamanho de 12,5 cm foi usado na filtração simples.

3.2 Equipamentos de Laboratório

Agitador magnético e aquecedor (Corning, PC-240, 698 watts); Balança analítica (Quimis, Q500L210C); Estufa de secagem (Quimis, Q-317B43, 1500 watts); Mufla (EDG 3P-S, 1800 watts); Termômetro graduado de -10°C a 210°C (Incoterm 69417/05); Ultrassom (Fischer Scientific, FS20)

3.3 Equipamentos de Análise

Analizador de Área Superficial e Tamanho de Poros Quantachrome, Nova 1000e; Difratômetro de Raios X Rigaku, modelo Miniflex; Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (FE-SEM) JEOL JSM 7401F; Microscópio Eletrônico de Transmissão CTEM 902, Zeiss.

3.4 Reagentes e Soluções Preparados

3.4.1 Sílica Mesoestruturada

Solução de NaOH 2 mol/L. Cerca de 8,0 gramas de NaOH foram pesados em um béquer de plástico e a seguir adicionados 50 mL de água destilada a fim de se dissolver todo o sólido. Depois de resfriada, a solução foi então transferida para um balão volumétrico de 100 mL onde foi adicionado mais 40 mL de água destilada. Após estabilização da solução, o volume foi acertado até o menisco e a solução transferida para um recipiente plástico para armazenamento.

Cerca de 288 mL de água destilada foi transferida para um erlenmeyer (500 mL). Sob agitação foi adicionado 2,1 mL da solução de NaOH 2 mol/L e em seguida cerca de 0,6 g de CTAB. A solução foi aquecida por 30 min. a 80°C . A seguir, foram adicionados 3 mL de TEOS e a mistura permaneceu em agitação e aquecimento a

80°C por mais 2 horas. Após esse período, a agitação e aquecimento foram cessados e depois do resfriamento e precipitação do sólido foi realizada uma filtração a pressão reduzida. O papel filtro com o sólido foi colocado em vidro de relógio e levado a estufa a 60°C até que todo o sólido estivesse seco. Depois da etapa de secagem, o sólido foi transferido para um almofariz para a etapa de cominuição. Em seguida, o sólido, na forma de pó, foi transferido para um cadinho de alumina e calcinado em forno mufla a 550°C por 4 horas numa velocidade de aquecimento de 5°C min.⁻¹.

Fluxograma:

3.4.2 Nitrato de Európio

Em um béquer foram pesados cerca de 4,0 gramas de óxido de európio(III) e adicionados 50 mL de água destilada. A mistura foi aquecida a 80°C e colocada em ultrassom para dispersar as partículas. Em seguida, foram adicionados 4,7 mL de ácido nítrico concentrado (65%), gota a gota até a formação da solução de nitrato de európio com um pH 7,0. A solução foi filtrada e colocada em cápsula de porcelana para aquecimento em banho-maria a 80°C até a obtenção do nitrato de európio sólido.

3.5 Sínteses

3.5.1 Metátese pelo Método do Sal Fundido

Sílica Comercial. Foi pesado cerca de 270 mg de sílica sintética em um erlenmeyer de 125 mL. Foram adicionados 10 mL de água destilada e 9 mL de solução de hidróxido de sódio 2 mol/L, sendo a dispersão de sílica submetida à ultrassom por 15 minutos. Em seguida a dispersão foi colocada sob agitação e aquecimento por 3 horas a 50°C. Depois de resfriada sob agitação, a dispersão foi colocada em cadinho de porcelana para a secagem do sólido na estufa a 40°C de um dia para o outro e depois na mufla a 120°C por 1 hora. Depois de resfriado o sólido foi transferido para um almofariz juntamente com 1,9015 g de nitrato de estrôncio. Os sólidos foram misturados com cerca de 10 mL de etanol absoluto. Depois de secar a mistura em estufa, esta foi transferida para um cadinho de porcelana e levada a mufla a 610°C por 1 hora em 20°C min.⁻¹. Depois de resfriado, adicionou-se ao sólido cerca de 10 mL de água destilada e em seguida mais 1 mL de ácido nítrico concentrado. Depois de cessada a efervescência e depois do sólido ter se desprendido das paredes do cadinho, a mistura foi transferida para um béquer. Foi realizada uma filtração simples e o sólido seco na estufa a 60°C.

Fluxograma:

Utilização de TEOS. 1 mL de TEOS foi misturado com 10 mL de água destilada sob agitação. Cerca de 0,10 mL de ácido nítrico concentrado foi adicionado como catalisador. A agitação foi mantida por 24 horas a temperatura ambiente. Foi feita a diálise para a correção do pH de 1 para 4,5. Adicionou-se 9 mL de solução de hidróxido de sódio 2 mol/L ao sol sob agitação e a mistura foi mantida temperatura ambiente por 3 horas após a adição da solução alcalina. O sol foi transferido para em cadinho de porcelana e levado a estufa a 40°C de um dia para o outro e depois a mufla sob aquecimento de 120°C por 1 h para a secagem. Depois de resfriado o sólido foi cominuido em almofariz juntamente com cerca de 1,90 g de nitrato de estrôncio e cerca de 10 mL de etanol absoluto. Depois de seca em estufa, a mistura de reagentes foi transferida para um cadinho de porcelana e levado a mufla a 610°C por 1 hora usando-se uma rampa de aquecimento de 20°C min.⁻¹. Depois de resfriado, adicionou-se ao sólido cerca de 10 mL de água destilada e em seguida mais 1 mL de ácido nítrico concentrado. Depois de cessada a efervescência e depois de todo o sólido ter se desprendido das paredes do cadinho, a mistura foi transferida para um béquer. Foi realizada uma filtração simples e o sólido seco na estufa a 60°C.

Fluxograma:

Síntese do Na_4SiO_4 . Em frasco do tipo Schlenk foram adicionados cerca de 30 mL de água destilada fervida sob fluxo de gás nitrogênio ($\Phi = 150 \text{ kPa}$). Depois de resfriado o sistema foram adicionados 711 mg de NaOH seguido de 1 mL de TEOS (Na:Si = 4:1) também sob fluxo de nitrogênio. A reação foi conduzida por 3 horas a temperatura ambiente. O silicato solúvel foi transferido para um cadinho de porcelana e levado à mufla pré-aquecida a 150°C sendo mantido de um dia para outro.

Fluxograma:

3.5.2 Metátese pelo Método da Precipitação

Atmosfera ambiente. 1 mL de TEOS foi misturado com 10 mL de água destilada sob agitação. A agitação foi mantida por 24 horas a temperatura ambiente. A seguir, adicionou-se 9 mL de solução de hidróxido de sódio 2 mol/L ao sol e manteve-se o sistema sob agitação por 3 horas a 50°C após a adição da solução alcalina. Cerca de 2,4 g de cloreto de estrôncio hexaidratado foram adicionados a 10 mL de água destilada até a dissolução completa do sal. Em seguida, a solução foi adicionada ao sol e a mistura foi aquecida à temperatura de 80°C e em seguida resfriada e mantida em repouso até o dia seguinte. Foi feita uma filtração simples e o sólido foi seco em estufa a 60°C . O sólido foi depois macerado e levado a mufla em

cadinho de porcelana a 600°C por 1 hora com rampa de aquecimento de 20°C min.⁻¹ e depois de resfriado o produto foi aquecido a 900°C por 1 hora a 20°C min.⁻¹.

Fluxograma:

Atmosfera de nitrogênio. Cerca de 891,6 mg de hidróxido de sódio foram pesados e adicionados a 40 mL de água destilada fervida. A solução alcalina foi colocada em um frasco tipo Schlenk sob fluxo de nitrogênio ($\Phi = 150$ kPa). Em seguida, foram adicionados 1,2 mL de TEOS sob fluxo de nitrogênio ($\Phi = 150$ kPa) e o sistema foi mantido sob agitação por 3 horas a temperatura ambiente. Foram pesados cerca de 2,87 g de cloreto de estrôncio hexaidratado ($\text{Sr}/\text{Si} = 2:1$) e dissolvidos em 10 mL de água destilada fervida. Decorridas 3 horas da adição da solução alcalina, foi adicionada a solução de cloreto de estrôncio sob fluxo de nitrogênio e mantida a dispersão por 3 dias em atmosfera de N₂. Cerca de 40 mL de água destilada recentemente fervida foram adicionados ao frasco sob fluxo de nitrogênio e imediatamente feita uma filtração a pressão reduzida. O sólido foi secado em estufa a 60°C. Depois de cominuído, o sólido foi aquecido em mufla em cadinho de alumina inicialmente a 650°C por 3 h depois a 900°C por 1 h, utilizando rampa de aquecimento de 20°C min.⁻¹. A mesma síntese foi conduzida com uma relação $\text{Sr}/\text{Si} = 1:1$ pesando-se 1,435 g de cloreto de estrôncio hexaidratado. O fluxograma é o mesmo do caso anterior.

3.5.3 Método do Sal Fundido a 600°C

Uma mistura de 1:2:0,1 de sílica mesoestruturada (150 mg), nitrato de estrôncio (1,056 g) e nitrato de sódio (21,2 mg) foi misturada com 10 mL de etanol. O sólido foi seco em estufa a 60°C e em seguida colocado em cadinho de alumina e levado a mufla. A mistura de reagentes foi aquecida a 600°C por 2 horas com uma rampa de aquecimento de 5°C min.⁻¹. Depois de resfriada, foi adicionada uma quantidade mínima de água destilada e realizada uma filtração simples para isolar o produto formado. A mesma síntese foi conduzida sem a adição de nitrato de sódio. Outra síntese, com a utilização da mesma quantidade de nitrato de sódio (20,6 mg), foi reproduzida e conduzida sob as mesmas condições nas seguintes temperaturas: 300, 400, 500 e 550°C.

Síntese do Ca_2SiO_4 e Ba_2SiO_4 . As sínteses desses dois silicatos foram conduzidas pelo método do sal fundido a 600°C para a obtenção do Ca_2SiO_4 e a 570°C para o Ba_2SiO_4 . Cerca de 1,180 g nitrato de cálcio tetraidratado, 150 mg de sílica mesoestruturada e 21,2 mg de nitrato de sódio foram pesados seguindo-se a respectiva relação molar: 2:1:0,1. Cerca de 1,3045 g nitrato de bário, 150 mg de sílica mesoestruturada e 21,2 mg de nitrato de sódio foram pesados seguindo-se a respectiva relação molar: 2:1:0,1.

Fluxograma:

3.5.4 Método do Sal Fundido a 750°C

Uma mistura de sílica mesoestruturada (150 mg) e nitrato de estrôncio (1,056 g) na proporção molar 1:2 foi adicionada a uma mistura equimolar de cloreto de sódio (1,0 g) e cloreto de potássio (1,275 g). Para maior homogeneidade dos sólidos, foi adicionado cerca de 10 mL de etanol absoluto e feita uma cominuição em almofariz. O sólido foi seco em estufa a 60°C e depois de seco foi colocado em cadinho de alumina e levado a mufla. A mistura foi aquecida a 750°C por 2 horas com uma rampa de aquecimento de 5°C min.⁻¹. Depois de resfriada, foi adicionada uma quantidade mínima de água destilada para que o sólido pudesse se desprender do cadinho e então a mistura foi transferida para um béquer e realizada uma filtração simples com sucessivas lavagens do sólido. O sólido foi então seco em estufa a 60°C. A mesma síntese foi reproduzida com a adição de 21,2 mg nitrato de sódio.

Fluxograma:

3.6 Dopagens

As dopagens foram feitas seguindo-se o método do sal fundido a 600°C e a 750°C. A síntese a 600°C foi conduzida com o reagente nitrato de sódio enquanto que a síntese a 750°C foi conduzida sem o reagente nitrato de sódio.

Por dopagem, neste estudo, é do tipo substitucional sem alteração da estrutura, em pequena porcentagem. Em outras palavras, os reagentes contendo estrôncio, sílica e cádmio ou európio foram misturados antes da síntese na mufla a 600°C ou a 750°C.

A fórmula geral seguida para as dopagens é:

Aqui, x é o grau de substituição dos íons estrôncio por íons cádmio ou európio (representados por Z) na estrutura.

Todas as dopagens foram feitas com grau de substituição $x = 0,02$. Isso equivale a 1% em mol de estrôncio substituído por cádmio ou európio.

3.6.1 Cádmio

600°C: Foram pesados cerca de 2,3608 g nitrato de estrôncio, 17,5 mg de nitrato de cádmio tetraidratado, 336,9 mg de sílica mesoestruturada e 46,1 mg de nitrato de sódio seguindo a respectiva relação molar: 1,98:0,02:1:0,1.

750°C: Foram pesados cerca de 2,3573 g nitrato de estrôncio, 17,5 mg de nitrato de cádmio tetraidratado, 336,9 mg de sílica mesoestruturada, 2,24 g de cloreto de sódio e 2,86 g de cloreto de potássio seguindo a respectiva relação molar: 1,98:0,02:1:1:1.

3.6.2 Európio III

600°C: Foram pesados cerca de 2,3576 g nitrato de estrôncio, 25,0 mg de nitrato de európio hexaidratado, 336,4 mg de sílica mesoestruturada e 46,1 mg de nitrato de sódio seguindo a respectiva relação molar: 1,98:0,02:1:0,1.

750°C: Foram pesados cerca de 2,3573 g nitrato de estrôncio, 25,0 mg de nitrato de európio hexaidratado, 336,9 mg de sílica mesoestruturada, 2,23 g de cloreto de sódio e 2,845 g de cloreto de potássio seguindo a respectiva relação molar: 1,98:0,02:1:1:1.

3.7 Condições de Análise

Difratometria de raios x: As amostras foram compactadas em porta-amostra de vidro. Foi utilizada a radiação Cu (K_{α}), $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, ângulo de varredura (2θ) no intervalo de $1,5$ a 10° (para a sílica mesoestruturada) e de 15 a 70° (para os silicatos), velocidade de varredura de $2^{\circ} \text{ min}^{-1}$, operando em 30 kV, 15 mA de corrente e empregando um filtro de níquel.

Análise de área superficial e tamanho de poros: As amostras foram submetidas à análise de área superficial por isotermas de adsorção e dessorção de N_2 pelo método BET com utilização de 40 pontos. Todas as amostras foram submetidas à degaseificação a pressão reduzida a uma temperatura de 150°C durante 2 h antes das análises.

Microscopia eletrônica de varredura: Uma quantidade da amostra em pó foi colocada em frasco Eppendorf juntamente com aproximadamente 1,5 mL de 2-propanol. Em seguida foi feita a dispersão da amostra por ultrassom durante 10 minutos. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur colocou-se de uma a duas gotas da suspensão no porta-amostra de alumínio e colocada em estufa para a secagem

da amostra sólida no porta-amostra. As amostras foram recobertas com ouro por *sputtering*. Foi usado detector de elétrons secundários (SEI), com potencial de 4,0 kV e uma distância de observação entre 2,1 e 3,3 mm.

Microscopia eletrônica de transmissão: As imagens foram obtidas operando-se o microscópio em 80 kV. Dispersões das amostras em isopropanol foram colocadas sobre telas de ouro previamente recobertas com parlódio.

3.8 Softwares Utilizados no Tratamento dos Resultados

Difratometria de raios x: Os padrões utilizados a fim de se comparar com os difratogramas experimentais foram tirados do Inorganic Crystal Structure Database versão 1.1.0 (ICSD, Copyright © FIZ Karlsruhe 2010, build 20100204-1047) online a partir do website do Portal da Pesquisa da CAPES e do Crystallographica Search Match versão 3.0.1.0 com suporte RDB (Copyright © 1996-2007 Oxford Cryosystems).

Análise de área superficial e tamanho de poros: As isotermas experimentais foram obtidas a partir do NovaWin versão 10.01 (Copyright © 1994-2007, Quantachrome Instruments). Os valores de área superficial e diâmetro médio dos poros de todas as amostras foram calculados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET). Os valores dos volumes de poro dos produtos – a exceção da sílica mesoestruturada – foram calculados pelo método Barret, Joyner e Halenda (BJH). Valores de área superficial e diâmetro médio de poros foram calculados pelo método BET.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Sílica Mesoestruturada

A sílica obtida pela rota sol-gel com utilização do surfatante CTAB foi caracterizada por difratometria de raios x, pela análise da área superficial e por microscopias eletrônicas de varredura e transmissão.

A Figura 12 apresenta os difratogramas da sílica MCM-41 e da sílica sintetizada neste trabalho apresentando um pequeno deslocamento dos picos para ângulos maiores no material sintetizado em nosso laboratório. Isso significa um espaçamento maior da largura à meia altura dos picos do difratograma da sílica sintetizada, indicando que o produto obtido no nosso caso é menos ordenado do que o padrão.

Figura 12 – Difratograma de raios x (a) do padrão da sílica mesoestruturada e (b) da sílica obtida experimentalmente.

Como pode ser visto na Figura 13, não há histerese significativa nas curvas entre as isotermas de adsorção e dessorção. O motivo pelo qual poderia haver uma perda de sílica durante a etapa de aquecimento dos reagentes na calcinação é

devida a área superficial da sílica obtida ser de $1267 \text{ m}^2/\text{g}$, o que significa que sua densidade é relativamente baixa quando comparada com a sílica preparada pelo método sol-gel tradicional ou por ultrassom. Como consequência, o número de partículas que obtemos é muito maior.

Figura 13 – Isoterma de adsorção/dessorção da sílica mesoestruturada obtida por meio de análise superficial pelo método BET. A área superficial é dada por A e o diâmetro médio dos poros é dado por D.

Observamos uma distribuição bimodal (Figura 14) do volume da amostra em função da largura de poro na sílica mesoestruturada com um volume total de poro de $1,13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. A primeira distribuição é microporosa correspondendo à faixa entre 1 e 2 nm. A segunda distribuição é mesoporosa e corresponde a um intervalo entre 2,5 e 3,5 nm.

Comparado a um método anterior (Ryoo e Kim, 1995) que mostra uma área superficial menor ($927 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), neste trabalho foi conseguido um valor de área superficial utilizando um método bem mais simples.

Figura 14 – Distribuição do volume de poros da sílica mesoestruturada. O volume total de poro é dado para poros menores do que 137 nm de diâmetro a $P/P_0 = 0,98577$.

As micrografias da Figura 15 revelam que a sílica mesoestruturada do tipo MCM-41 apresenta formas esféricas onde as esferas maiores aparentam ser preenchidas por esferas menores. As placas indicam que nem todas as partículas de sílica formaram esferas, mas que há uma tendência na curvatura das placas em formar esferas maiores.

Figura 15 – Micrografias de varredura da sílica mesoestruturada.

Pelas micrografias de MET (Figura 16) podemos observar uma repetição das formas circulares com sobreposições que são caracterizadas pela cor cinza mais escura quando comparada com outros círculos individuais. É possível observar a estruturação na forma de planos.

Figura 16 – Micrografias de transmissão da sílica mesoestruturada.

A formação das esferas pode ser atribuída, a princípio, pela formação esférica mostrada na Figura 8 e está ligada diretamente à concentração de surfatante usado na síntese.

4.2 Metátese pelo Método do Sal Fundido

Pelos métodos clássicos de estado sólido, onde são utilizados óxidos ou carbonatos como materiais de partida são necessárias altas temperaturas e tempos de síntese da ordem de várias horas. Nos métodos sol-gel, onde são obtidos os silicatos cristalinos, a temperatura é ainda relativamente alta, entretanto o tempo de síntese é significativamente reduzido a uma ou duas horas. Estudando as propriedades dos reagentes envolvidos, como ponto de fusão, solubilidade, entalpias e energias de Gibbs de reação, foram propostas as rotas já descritas.

O método de sal fundido foi assim conduzido porque o ponto de fusão do nitrato de estrôncio é relativamente baixo, isto é, 570°C. A partir desta temperatura,

esse sólido se funde transformando-se em um líquido iônico e que em contato com o ortossilicato de sódio – isto é, um sólido também iônico – reage resultando no ortossilicato de estrôncio. Essa reação de obtenção do silicato pode ser escrita da seguinte forma:

Duas diferentes formas de obtenção do ortossilicato de sódio foram feitas: na hidrólise do TEOS, com catalisador ácido e depois utilizando uma quantidade estequiométrica de sílica comum que pode ser obtida a partir do TEOS.

Para isolar o silicato de estrôncio obtido, uma quantidade em excesso de ácido nítrico foi usada para eliminar os subprodutos de reação (ou mesmo substâncias que não reagiram), uma vez que os silicatos em meio ácido devem ser insolúveis.

Os difratogramas mostrados na Figura 17 são dos produtos obtidos tendo como base a reação (14), mas não sendo obtido o silicato e sim carbonato.

Figura 17 – Difratogramas de raios x do carbonato de estrôncio formados pelo mesmo método de metátese, utilizando diferentes fontes de silício: (a) sílica, (b) TEOS e (c) do padrão do carbonato de estrôncio.

A formação de carbonato de estrôncio (Figura 17) origina-se a partir da formação do carbonato de sódio durante a etapa de secagem do silicato de sódio solúvel. Uma vez hidrolisado o TEOS e corrigido o seu pH até 4,5, ao adicionarmos a quantidade estequiométrica de NaOH a fim de se formar o ortossilicato de sódio, propomos as seguintes reações:

Na verdade, existem duas séries de fases hidratadas cristalinas existentes no sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$: $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5, 2, 1, 0$) com uma razão molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 3:2 e $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 8, 7, 5, 4$) com uma razão molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:1 sendo em ambos os casos constituídos por ânions isolados de $[\text{HSiO}_4]^{3-}$ e $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$, respectivamente (Shmid e Felsche, 1985). Inicialmente, trabalhamos com a possibilidade de se formar uma das primeiras séries em razão do $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresentar a mais pronunciadas estabilidade térmica dentro da série 1:1 dos silicatos de sódio hidratados.

Dada a quantidade de NaOH utilizado ($\text{Na}:\text{Si} = 4:1$) é possível também que se forme o Na_3HSiO_4 :

Inicialmente esperávamos que fosse formado o Na_4SiO_4 diretamente da secagem da solução alcalina, entretanto, tais trabalhos mostraram que outros tipos de silicato de sódio são possíveis constituindo de intermediários até o Na_4SiO_4 .

As espécies $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$ e $[\text{HSiO}_4]^{3-}$ se formam em meio alcalino com pH igual ou maior do que 12 (Lide, 2005).

Por ser muito higroscópico, o silicato de sódio obtido pelo método empregado neste trabalho não pode ser isolado de forma satisfatória para que se pudessem

realizar análises de difratometria de raios x. Foi adicionada diretamente uma quantidade estequiométrica de nitrato de estrôncio juntamente com o silicato de sódio formado e feita a homogeneização dos sólidos juntamente com o etanol absoluto para se evitar o contato do silicato de sódio com a atmosfera. Por atmosfera entende-se não somente vapor de água, mas também o dióxido de carbono que pode estar dissolvido nesse vapor de água.

A quantidade restante de NaOH pode ter formado uma mistura sólida com o $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Dessa forma, para que se formasse o Na_4SiO_4 seria necessária mais uma etapa de reações em mufla:

Como a temperatura de secagem da solução de silicato de sódio foi inicialmente de 40°C os silicatos se apresentaram na forma de um gel. Por este motivo, foram colocados na temperatura de 120°C para que se completasse a secagem. Até onde pudemos constatar, não há registro na literatura das temperaturas em que essas reações ocorrem. Ao se retirar o silicato de sódio da mufla, verificou-se que era um sólido branco. A hipótese de formação desses silicatos foi levada em consideração porque o sólido não foi totalmente seco a 40°C.

A carbonização, que é o processo de absorção de dióxido de carbono pelo silicato de sódio (Rodríguez e Pfeiffer, 2008), pode ter gerado o carbonato de sódio durante a etapa de secagem do sólido a partir de uma solução alcalina. Podemos sumarizar as reações de formação do carbonato de sódio da seguinte maneira:

A reação de formação do carbonato de sódio deve ser espontânea uma vez que a reação da sílica com carbonato de sódio para a formação do silicato de sódio não é espontânea a temperatura ambiente; deve-se aquecer a mistura sólida a 700°C.

A reação de metátese por sal fundido foi bem conduzida embora o produto formado tenha sido o SrCO_3 . Apenas por questão estequiométrica, os produtos gasosos são os mesmos obtidos pela decomposição do nitrato de estrôncio, pois não foi objetivo deste trabalho determinar quais as espécies gasosas seriam formadas:

Uma vez que não foi identificado o Sr_2SiO_4 , não realizamos as demais análises do produto, mas pensamos em outras formas de ser obtido.

Na tentativa de obter o silicato Na_4SiO_4 conduzimos sua síntese isolando os reagentes da atmosfera ambiente como forma de se evitar o contato com o dióxido de carbono. Nesse caso, o produto obtido tinha a cor branca, mas ao macerá-lo, imediatamente tomava aspecto higroscópico com uma ligeira coloração verde. A figura abaixo é o difratograma do produto obtido. Houve uma grande dificuldade em se identificar os silicatos Na_3HSiO_4 e o $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$, pois juntos esses silicatos apresentam sete formas hidratadas. A obtenção desses silicatos hidratados não é detalhada com respeito à secagem do produto. Como a temperatura de 150°C é

muito maior do que as temperaturas reportadas na literatura justificam-se a formação do Na_4SiO_4 pela eliminação de moléculas de água na fase gasosa.

O difratograma de raios x (Figura 18) não revelou nenhum pico referente ao carbonato de sódio. Entretanto, a síntese do Sr_2SiO_4 a partir do Na_4SiO_4 apresentaria um inconveniente com relação ao meio aonde se conduz a reação. Isso porque se trata de um silicato alcalino podendo reagir com a superfície de um cadinho comum de porcelana. Essa reação com o cadinho ocorre a partir do momento em que o NaOH residual se funde e quando o nitrato de estrôncio se funde ocorrendo a solubilização do silicato de sódio. No caso da obtenção de silicatos solúveis ou reações que envolvam esses silicatos, devemos utilizar cadinhos de ouro (West, 1999). Por esse motivo não se prosseguiu com esse método para se obter o Sr_2SiO_4 .

Figura 18 – (a) Difratograma de raios x padrão do Na_4SiO_4 e (b) do produto obtido experimentalmente. Os quadriláteros representam os picos característicos do Na_2SiO_3 (padrão JCPDS N° 73-2115) e os círculos representam os picos característicos do NaOH (padrão JCPDS N° 88-2127).

4.3 Metátese pelo Método da Precipitação

Uma vez formado o silicato solúvel $\text{Na}_2\text{SiO}_{3(s)}$, este sofre hidrólise (Felsche, Ketterer e Schmid, 1984):

Sendo assim, podemos colocar no mesmo meio reacional o íon estrôncio de forma a precipitar o silicato:

Não necessariamente o Na_2SiO_3 , mas o próprio TEOS hidrolisado em meio alcalino ou ainda a sílica dispersa em meio alcalino, pode levar a formação de silicato precipitado quando se adiciona íons de metais alcalino-terrosos.

Trabalhamos com dois tipos de atmosfera de modo a verificar se pela precipitação há a formação de carbonato: (a) a precipitação em atmosfera ambiente e (b) a precipitação em atmosfera de nitrogênio.

Inicialmente, supusemos a formação do Sr_2SiO_4 como precipitado sólido amorfo. Então, uma vez formados os íons $\text{SiO}_4^{4-}{}_{(aq)}$, não é necessária a utilização do ânion nitrato. Na síntese por sal fundido foi utilizado o nitrato de estrôncio, pois esse sal possui um ponto de fusão muito menor do que o cloreto de estrôncio que é de 874°C . A solubilidade do cloreto de estrôncio é 54,7 g/100 g de água contra uma solubilidade de 80,2 g/100 g de água do nitrato de estrôncio (Lide, 2005). Entretanto, a diferença de solubilidade entre esses sais não constitui um problema uma vez que as reações foram conduzidas em meio aquoso.

Em razão da sílica comercial não se solubilizar totalmente em meio alcalino, segundo as condições experimentais dadas, utilizou-se apenas o TEOS como fonte de silício.

Precipitação em Atmosfera Ambiente. Por difratometria de raio x do produto obtido pela relação $\text{Sr}/\text{Si} = 2:1$ foi possível identificar a fase do silicato formado bem como impurezas formadas indicadas pelos retângulos na Figura 19.

As impurezas na Figura 19 indicadas pelos retângulos mostram a formação de carbonato de estrôncio que correspondem aos ângulos $2\theta = 25,2$ e $25,9^\circ$, isto é, aos dois picos mais intensos do padrão de carbonato de estrôncio.

Figura 19 – Difratogramas de raios x: (a) do silicato de estrôncio (Sr_2SiO_4) obtido a 600°C , (b) do mesmo silicato aquecido a 900°C e (c) do padrão do $\alpha\text{'-Sr}_2\text{SiO}_4$. Os quadriláteros representam a impureza de carbonato de estrôncio (segundo o padrão ICSD N° 20-2793).

A calcinação a 600°C não foi suficiente para a cristalização do produto embora haja a formação de silicato. Com um novo aquecimento a 900°C , o silicato se cristalizou na estrutura ortorrômbica (fase α'), mas ainda assim não foi suficiente para se eliminar o carbonato presente. Para solucionar esse problema da formação de carbonato utilizamos atmosfera de N_2 .

Precipitação em Atmosfera de Nitrogênio. Neste caso, o silicato formado a partir das relações $\text{Sr}/\text{Si} = 2:1$ e $1:1$ não corresponde ao Sr_2SiO_4 , de acordo com a Figura 20.

A Figura 20a mostra os picos do produto não calcinado que ficou na estufa por aproximadamente 270 dias até sua calcinação. A Figura 20b, de acordo com o padrão dado, mostra o SrSiO_3 , com alguns picos entre $2\theta = 35$ e 40° que não correspondem ao padrão. O pico mais intenso do SrSiO_3 em $2\theta = 30,5^\circ$ apresenta outros dois picos a direita característicos do Sr_2SiO_4 , indicando que este se formou, possivelmente em menor quantidade.

Figura 20 – Difrátogramas de (a) sem calcinar; (b) $\text{Sr}^{2+}/\text{Si} = 1:1$ ($900^\circ\text{C}/1\text{ h}$); (c) do padrão SrSiO_3 .

Ao calcinarmos o produto obtido da síntese cuja relação foi $\text{Sr}/\text{Si} = 1:1$ obtivemos o silicato SrSiO_3 , de acordo com a Figura 20. Na síntese cuja relação foi $\text{Sr}/\text{Si} = 2:1$ formou o SrSiO_3 porque de uma forma geral durante a etapa de filtração,

50% dos íons estrôncio foi filtrado na forma de hidróxido e 50% dos íons estrôncio precipitou na forma de silicato insolúvel. Embora seja uma base fraca o hidróxido de estrôncio possui uma solubilidade de 2,25 g/100 g de água a 25°C. Como o sólido foi lavado com excesso de água a maior parte dos íons estrôncio foi filtrada e parte deles em menor quantidade ficou retido no sólido como hidróxido o que evidencia os picos de baixa intensidade no difratograma da Figura 21b característicos do Sr_2SiO_4 .

Figura 21 – Difratogramas de (a) do silicato obtido após aquecimento a 900°C por 1 hora; (b) do padrão SrSiO_3 . Os picos identificados por retângulo são atribuídos ao Sr_2SiO_4 .

Podemos dizer que o difratograma da Figura 21a representa o silicato de estrôncio. Embora a síntese tenha sido conduzida em atmosfera de nitrogênio, o dióxido de carbono é aproximadamente 52 vezes mais solúvel em água do que o gás nitrogênio. Pela Figura 22, podemos ver a semelhança entre as substâncias:

A formação de carbonato de estrôncio se deve a dois motivos: (a) pelo fato do sólido seco ter permanecido por um período de 270 dias em atmosfera ambiente ou (b) a carbonização se deu ainda em meio aquoso, isto é, o uso de gás nitrogênio, embora se tenha fervido a água destilada e adicionado os reagentes sob o fluxo de nitrogênio, não foi suficiente para eliminarmos a presença de dióxido de carbono no

meio reacional. Devemos conduzir a reação de precipitação em ambiente totalmente fechado a pressão reduzida depois e que seja saturado com N₂.

Figura 22 – Difratoograma de raios x: (a) do padrão do carbonato de estrôncio e (b) do sólido precipitado seco em estufa, mas mantido sistema aberto por 270 dias.

Uma vez formado o carbonato de estrôncio e na calcinação formado o silicato SrSiO₃, então a única reação possível é:

Evitando a presença de CO₂, se usarmos a relação Sr/Si = 2:1, mas fazendo a filtração com água próximo de 0°C (pois nessa temperatura a solubilidade do hidróxido de estrôncio é de 0,9 g/100 g de água) e preservando essa relação molar de sólidos, a mistura sólida pode ser calcinada levando-se em consideração a seguinte reação:

O ponto de fusão do hidróxido de estrôncio é de 535°C e isso significa que a reação pode ser conduzida nessa temperatura, mas o cadinho de porcelana é atacado nessa condição. Sendo assim, não conduzimos a reação de obtenção do Sr₂SiO₄ dessa forma.

Agora, se usarmos a relação $\text{Sr/Si} = 1:1$ calcinando o sólido precipitado e seco obteremos outro tipo de silicato:

Como esse tipo de silicato não constitui o objetivo do trabalho não demos sequência com este método.

4.4 Método do Sal Fundido a 600°C

Este método é o mais simples de todos porque se baseia apenas na mistura estequiométrica de dois sólidos reagentes sendo aquecidos a 600°C.

Neste caso verificaremos o efeito da adição do nitrato de sódio e da área superficial da sílica na obtenção do Sr_2SiO_4 e de sua área superficial.

O objetivo do nitrato de sódio na síntese é a sua decomposição em óxido de sódio (Na_2O) e sua solubilização em nitrato de estrôncio fundido. Uma vez solubilizado, o óxido de sódio atua na quebra das pontes de oxigênio da sílica promovendo a reação com o nitrato de estrôncio.

Essas reações foram descritas na literatura como sendo a decomposição do nitrato de sódio (Hoshino, Utsunomiya, Abe, 1981).

Aqui, supomos que a reação de decomposição do nitrato de sódio tenha um rendimento de 100%, isto é, todo o nitrato de sódio é convertido em óxido de sódio, embora o estudo anterior sobre essa decomposição mostre que ela ocorra em diferentes atmosferas e temperaturas, sendo as temperaturas maiores do que 600°C.

A Figura 23 mostra a formação do ortossilicato de estrôncio de estrutura ortorrômbica (fase α'). As impurezas são identificadas pelos retângulos como sendo SrSiO_3 . A utilização do nitrato de sódio não influenciou na obtenção do silicato. Isso nos permite concluir que com a utilização de uma sílica de alta reatividade (isto é, de alta área superficial) não há a necessidade de se utilizar óxido de sódio para a quebra das pontes de oxigênio da sílica.

Figura 23 – Difratoograma de raios x: (a) do Sr_2SiO_4 sintetizado com o nitrato de sódio, (b) do Sr_2SiO_4 sintetizado sem o nitrato de sódio e (c) do padrão α' - Sr_2SiO_4 .

As isotermas da Figura 24 são convexas em relação ao eixo da pressão relativa e não parece de forma clara um ponto de inflexão, indicando uma isoterma do tipo III. Isto significa que as interações atrativas entre o gás N_2 e o Sr_2SiO_4 são relativamente fracas. Nestes dois casos não há histerese significativa para que possamos classificá-las.

Figura 24 – Isotermas de adsorção/dessorção do α' - Sr_2SiO_4 obtido a 600°C. A área superficial é representada por A e o diâmetro médio dos poros é representado por D.

Nos dois casos (Figuras 25 e 26), tanto o silicato sintetizado com e sem o nitrato de sódio são classificados como mesoporosos sendo que o silicato sintetizado sem o nitrato de sódio apresenta uma distribuição no volume de poros mais homogênea do que no caso do silicato sintetizado com o nitrato de sódio onde um maior volume de poro se apresenta entre 3 nm e 9 nm.

Figura 25 – Distribuição de poros para o silicato sintetizado a 600°C com o nitrato de sódio.

Figura 26 – Distribuição de poros para o silicato sintetizado a 600°C sem o nitrato de sódio.

Nas micrografias MEV (Figuras 27 e 28) praticamente não há diferenças na morfologia das partículas quando o silicato é sintetizado com ou sem o nitrato de sódio. São nanofibras de silicato apresentando diâmetros em torno de 20 nm.

Figura 27 – Micrografias varredura do α' - Sr_2SiO_4 sintetizado com o nitrato de sódio.

Figura 28 – Micrografias de varredura do α' - Sr_2SiO_4 sintetizado sem o nitrato de sódio.

As análises por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 29) foram feitas apenas nas amostras de silicatos sintetizados com o nitrato de sódio. A formação de nanofibras foi recentemente reportada, mas com uma temperatura de 900 e 1000°C por 5 horas (Zhang *et al.*, 2009).

Figura 29 – Micrografias de transmissão do α' - Sr_2SiO_4 sintetizado a 600°C com NaNO_3 .

4.5 Síntese do Ca_2SiO_4 e Ba_2SiO_4

Ao obtermos o α' - Sr_2SiO_4 , sintetizamos também o mesmo silicato de outros dois elementos do Grupo 2 da tabela periódica.

Figura 30 – Difratoograma de raios x: (a) do padrão do Ba_2SiO_4 , (b) do produto sintetizado pela mistura de $\text{Ba/Si} = 2:1$, (c) do padrão do $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ e (d) do produto sintetizado pela mistura de $\text{Ca/Si} = 2:1$.

A síntese do Ba_2SiO_4 foi conduzida em uma temperatura menor do que no caso da síntese do Ca_2SiO_4 e do Sr_2SiO_4 . Isso porque o nitrato de bário ao atingir a temperatura de fusão (590°C) inicia sua decomposição em óxido de bário. Entretanto, existe trabalho que relata a decomposição do nitrato de bário a partir de 525°C , sendo lenta mesmo na temperatura de 550°C ou ainda em uma temperatura pouco acima do seu ponto de fusão (Stern, 1972). De acordo com o padrão da Figura 28a não foi possível obter o Ba_2SiO_4 . O íon Ba^{2+} é o que apresenta a menor relação carga/raio entre os íons Ca^{2+} e Sr^{2+} , possuindo o menor poder de polarização. Portanto, um aumento das camadas eletrônicas faz com que haja maior

repulsão entre os elétrons. No caso do nitrato de bário um maior caráter covalente é observado em função de o bário apresentar a menor eletronegatividade do que o estrôncio e o cálcio.

Tabela 3 – *Algumas Propriedades dos Elementos Ca, Sr e Ba.*

	Período	P.F. dos nitratos (°C)	Raio iônico (+2) (pm)	Eletronegatividade	Configuração eletrônica do íon (+2)
Ca	4	561	100	1,00	[Ar]
Sr	5	570	126	0,95	[Kr]
Ba	6	590	142	0,89	[Xe]

As temperaturas de fusão dos nitratos da tabela acima foram reportadas de Lide (2005).

A temperatura de síntese em 570°C pode ter favorecido mais a decomposição do nitrato de bário do que a formação do silicato de bário, pois na vizinhança de $2\theta = 30^\circ$ observamos um pico característico do silicato, mas pouco intenso. É provável que se tenha formado o hidróxido de bário, pois na etapa de filtração foi adicionada água ao produto decomposto BaO.

Uma solução para a síntese do Ba₂SiO₄ é conduzi-la em uma temperatura de 525°C (ou um pouco menor), que é a temperatura onde o nitrato de bário inicia sua decomposição, de acordo com Stern (1972).

Quanto ao silicato de cálcio, a fase obtida foi a β (de acordo com o padrão da Figura 30c), ou seja, a fase de maior interesse na fabricação do cimento. A principal

diferença entre os difratogramas do silicato obtido (Figura 30d) e do padrão (Figura 30c) está na intensidade do pico identificado pelo retângulo.

A utilização de nitratos na síntese dos silicatos dos elementos do Grupo 2 é devido a essas substâncias apresentarem menores pontos de fusão. Ao fundir, os líquidos iônicos em contato com a sílica de maior área superficial promoveriam as reações em uma temperatura menor.

4.6 Etapas de Formação do Sr_2SiO_4

As sínteses de 300, 400, 500, 550 e 600°C tiveram como objetivo verificar qual o intervalo de temperatura onde se inicia a formação do silicato, se ela ocorre em uma única etapa ou se outros tipos de silicatos de estrôncio são formados antes da constituição do Sr_2SiO_4 .

Figura 31 – Formação do α' - Sr_2SiO_4 (a) a partir da sílica mesoestruturada, mostrado aqui apenas como reagente de partida, e do silicato sintetizado a (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 550°C e (f) 600°C. (g) Padrão do α' - Sr_2SiO_4 .

De acordo com os difratogramas de raios x da Figura 31, a formação do silicato se inicia entre 400 e 500°C:

De fato, a Figura 30d representa o SrSiO_3 quando comparamos com o difratograma padrão ICSD N° 59308 (vide Figura 21c).

Essa reação ocorre abaixo do ponto de fusão do nitrato de estrôncio, significando que a área superficial da sílica é vital na obtenção desse silicato, sendo

ele o intermediário para se obter o α' - Sr_2SiO_4 . A segunda reação ocorre entre as temperaturas de 500 e 550°C:

Ainda a 550°C, observamos um pico característico do SrSiO_3 , isto é, temos ainda a mistura dos dois silicatos. Esse pico foi identificado por retângulos e fixados a partir da Figura 31d como forma de se mostrar a diminuição de suas intensidades à medida que se forma o α' - Sr_2SiO_4 .

Vemos que a reação (36) se inicia antes da temperatura de fusão do nitrato de estrôncio. Neste caso, a reação (37) não se inicia até que toda a sílica tenha se convertido em SrSiO_3 , entretanto, o SrSiO_3 é um sólido cristalino e quando comparada com a sílica sua área superficial não deve ser tão elevada. O fato da reação se iniciar em uma temperatura menor do que a temperatura de fusão de um dos reagentes, neste caso o nitrato de estrôncio, se deve a expansão térmica da rede cristalina e também a maior mobilidade dos íons na estrutura. Essa vibração interna dos íons nos dois reagentes é suficiente para que se inicie a formação do α' - Sr_2SiO_4 em uma temperatura menor do que o ponto de fusão do nitrato de estrôncio.

A outra possibilidade é o óxido de sódio, formado da decomposição do nitrato de sódio, ter iniciado a quebra das pontes de oxigênio na sílica levando a formação do SrSiO_3 . O SrSiO_3 é um silicato em cadeia, isto é, constitui silicato com cadeias simples formados pelo compartilhamento dos átomos de oxigênio de dois vértices de cada tetraedro com outros tetraedros. Sendo assim, o óxido de sódio quebra as pontes de oxigênio do SrSiO_3 levando a formação do α' - Sr_2SiO_4 .

Veremos agora como varia a área superficial da sílica até o silicato formado a 600°C, bem como as distribuições de poros.

Pelas isotermas de adsorção/dessorção (Figura 32) vemos que há uma diminuição do volume de adsorção na medida em que o silicato é sintetizado em temperaturas maiores devido à diminuição da área superficial.

Figura 32 – Isotermas de adsorção/dessorção dos silicatos sintetizados em diferentes temperaturas com a utilização de nitrato de sódio.

A distribuição de poros no silicato sintetizado a 300°C apresenta um volume de poro maior no intervalo de 2 a 6 nm em relação ao mesmo intervalo do silicato sintetizado a 400°C. Isso porque deve haver a adsorção de íons estrôncio na superfície da sílica promovendo já uma densificação do produto.

Figura 33 – Distribuição dos poros no silicato sintetizado a 300°C.

Figura 34 – Distribuição dos poros no silicato sintetizado a 400°C.

Figura 35 – Distribuição dos poros no silicato sintetizado a 500°C.

Figura 36 – Distribuição dos poros no silicato sintetizado a 550°C.

A Tabela 4 (página 80) traz os valores de área superficial, diâmetro médio dos poros e volume total dos poros das amostras analisadas desde a da sílica amorfa até o silicato sintetizado a 600°C.

Tabela 4 – Área superficial, diâmetro médio e volume total de poros dos Silicatos em Função das Diferentes Temperaturas de Síntese

Temperatura (°C)	Diâmetro Médio de Poro (nm)	Área Superficial (cm ² g ⁻¹)	Volume Total de Poro (cm ³ g ⁻¹)
Sílica mesoestruturada	4	(1267)	1,13
300	5	(647)	0,605
400	6	(229)	0,269
500	8	(55)	0,104
550	3	(13)	0,0835
600	17	(9)	0,0407

Há um aumento do diâmetro médio de poro até a temperatura de 500°C em função da incorporação dos íons Sr^{2+} na estrutura da sílica até a formação do SrSiO_3 . Entre 500 e 550°C há uma diminuição desse diâmetro médio de poro de 8 para 3 nm, pois agora temos uma mistura de dois silicatos, conforme já visto na análise por difratometria de raios X. Essa mistura de silicatos faz com que haja menos espaços para poros. Isso porque com o aumento da temperatura há uma densificação do produto à medida que mais íons estrôncio são incorporados na estrutura. A 600°C existe um alargamento do diâmetro médio de poro em função da organização do silicato em nanofibras, conforme visto na análise por microscopia eletrônica de varredura.

Em relação à área superficial podemos observar que se dividirmos o primeiro valor de 1267 por dois, depois o resultado por 3, por 4 e por 5 vemos que os resultados coincidem aproximadamente com os valores de área superficial da

Tabela 4. Por aproximadamente, devemos entender uma diferença de no máximo 9% entre esses resultados e os seus valores correspondentes da Tabela 4. Essa diminuição mostra a densificação do silicato com o aumento da temperatura de síntese. A consequência dessa relação é mostrada no Apêndice (página 111).

Já para o volume total de poro como já dito anteriormente, há uma maior adsorção de íons estrôncio na superfície da sílica devido a sua alta área superficial, seguido da diminuição desse volume à medida que se aumenta a temperatura de síntese. Entretanto, não podemos comparar as grandezas dos silicatos sintetizados a 300 ou 400°C, tais como os diâmetros médios de poro, área superficial e volume total de poro, com essas mesmas grandezas dos silicatos sintetizados a 500 e 550°C por se tratarem de produtos diferentes.

4.7 Método do Sal Fundido a 750°C

Este método teve como diferença em relação ao anterior a adição de uma mistura equimolar de cloreto de sódio e cloreto de potássio. Sabe-se que essa mistura sólida funde numa temperatura de 727°C. Ao fundir, a mistura de reagentes, inicialmente no estado sólido, se solubilizaria no líquido iônico a fim de se promover a reação e alcançar o produto almejado. Foi utilizada uma temperatura de 23°C a mais no sentido de se aumentar a energia cinética dos íons no líquido iônico.

Tendo em vista a capacidade do óxido de sódio de quebrar as pontes de oxigênio, também foram conduzidas as sínteses com e sem o nitrato de sódio tendo em vista a sua decomposição em óxido de sódio.

Os retângulos na Figura 37 se referem aos picos atribuídos ao SrSiO_3 , sendo formada a estrutura cristalina do Sr_2SiO_4 (fase β). A Figura 37a mostra picos mais

intensos em relação aos do padrão, o que significa que a presença do óxido de sódio durante a síntese não contribui para uma maior pureza do produto.

Figura 37 – Difrátogramas de raios x: (a) do silicato sintetizado a 750°C sem o nitrato de sódio, (b) do silicato sintetizado a 750°C com o nitrato de sódio e (c) do padrão do β -Sr₂SiO₄.

Outra diferença na utilização ou não do nitrato de sódio foi observada na análise de área superficial e tamanho de poros, de acordo com a Figura 38. A isoterma da Figura 38 é convexa em relação ao eixo da pressão relativa e não parece indicar um ponto de inflexão. Isto parece indicar uma isoterma do tipo III, mas irreversível. Isso indica que as interações atrativas entre o gás N₂ e o Sr₂SiO₄ são relativamente fracas (e que essas interações desempenham um papel importante). Menor histerese é observada para o caso do silicato sintetizado com o nitrato de sódio, apresentando uma maior área superficial e menor diâmetro médio de poros. A

isoterma do silicato sintetizado com e sem o nitrato de sódio revela histerese do tipo H3 no qual não exibe qualquer limite de adsorção para valores de P/P_0 próximo de 1, caracterizando agregados planos não rígidos de partículas e com poros na forma de fendas.

Figura 38 – Isotherma de adsorção/dessorção do β - Sr_2SiO_4 obtida por meio de análise superficial pelo método BET. A área superficial é dada por A e o diâmetro médio dos poros é dado por D.

O silicato sintetizado com o nitrato de sódio é mesoporoso (Figura 39) enquanto que no silicato sintetizado sem o nitrato de sódio (Figura 40) pode-se observar que há três principais distribuições da área superficial em função do comprimento de poro: (1) de 1,2 a 2,0 nm (microporos); (2) de 2,4 a 4,0 nm (mesoporos); (3) de 4,2 a 21 nm (mesoporos). Essa distribuição dos poros revela que esse material é essencialmente mesoporoso.

Figura 39 – Distribuição dos poros no silicato sintetizado a 750°C com nitrato de sódio.

Figura 40 – Distribuição dos poros no silicato sintetizado a 750°C sem nitrato de sódio.

Assim como na síntese a 600°C, a área superficial diminui na síntese a 750°C quando não utilizamos o nitrato de sódio, mas o mesmo não se pode dizer do volume total de poro. Isso porque a distribuição dos poros é mais irregular em ambas as temperaturas de síntese quando não se utiliza o nitrato de sódio.

A presença dos íons sódio faz com que haja uma diminuição do volume de poro em relação ao aumento na largura do poro.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 41) do silicato sintetizado com o nitrato de sódio mostram agregados com formas de placas com algumas nanofibras entre as placas. Em outra região da amostra pode-se observar apenas nanofibras. Algumas nanofibras se agregam para formar um tronco maior.

Figura 41 – Micrografias de varredura do β - Sr_2SiO_4 sintetizado a 750°C com NaNO_3 .

Já no caso do silicato obtido sem o nitrato de sódio (Figura 42) podemos observar nanofibras mais irregulares na superfície como se houvesse uma tendência de se fragmentarem em partículas mais arredondadas e com menor quantidade de placas.

Estas observações em MEV corroboram os tipos de isoterma obtida para esse silicato.

Figura 42 – Micrografias de varredura do β - Sr_2SiO_4 sintetizado a 750°C sem NaNO_3 .

As análises de MET (Figura 43) foram feitas apenas nas amostras de silicatos sintetizados sem o nitrato de sódio. A formação de nanofibras já foi relatada, mas com uma temperatura de 900 e 1000°C por 5 horas (Zhang *et al.*, 2009).

Figura 43 – Micrografias de transmissão do β - Sr_2SiO_4 sintetizado a 750°C sem NaNO_3 .

Durante o ajuste de potencial nas análises por microscopia eletrônica de varredura foi observado um acúmulo de cargas na amostra para potenciais maiores do que 4 kV . Esse acúmulo de carga ficou evidenciado pelo brilho apresentado pelas

amostras. Para minimizar esse efeito, as amostras foram recobertas com partículas de ouro.

Quando se eleva a temperatura entre 400 e 500°C ocorre uma expansão térmica das partículas de sílica e à medida que íons Sr^{2+} vão se incorporando na sílica devido a sua área superficial, ocorre o colapso da esfera pela destruição das pontes de oxigênio em sentidos unidimensionais caracterizados pelas nanofibras. Esse colapso das esferas de sílica pode ser atribuído também a diferença de temperatura entre a superfície e o interior das esferas ocas.

A diferença na obtenção do silicato a 750°C está no fato de que o nitrato de estrôncio se decompõe em óxido de estrôncio antes da formação do silicato:

Na síntese a 600°C vimos que mesmo antes da fusão do nitrato há a formação do SrSiO_3 devido à alta área superficial da sílica. Uma das razões para isso não acontecer na síntese a 750°C é a quantidade molar de nitrato de estrôncio em relação à quantidade molar da mistura equimolar NaCl/KCl, isto é, 10:1. Imaginando uma homogeneização ideal, a 570°C o nitrato de estrôncio funde, solubilizando parte da mistura equimolar de NaCl/KCl, mas nem todas as partículas de sílica estarão em contato com essa solução iônica, pois grande parte da mistura NaCl/KCl ainda estará no estado sólido. Portanto, é razoável supor que a formação do silicato se inicia a partir do momento em que todo o nitrato de estrôncio se decompõe em óxido de estrôncio. No entanto, a decomposição do nitrato de estrôncio ocorre a 645°C (Lide, 2005).

Uma vez fundida a mistura NaCl/KCl, o SrO formado se solubiliza no líquido iônico (Combes e Koeller, 2000):

Da mesma forma que observado na síntese a 600°C é razoável supor que a formação do β - Sr_2SiO_4 ocorra em etapas:

A formação da fase β a 750°C se deve pelo fato da síntese ocorrer em um meio onde há maior mobilidade das espécies iônicas.

4.8 Dopagens

Para as dopagens com cádmio e európio, foi escolhida uma concentração (1%) de modo a não distorcer ou provocar grandes mudanças na estrutura da matriz Sr_2SiO_4 .

De acordo com os difratogramas abaixo, podemos ver que no caso da dopagem com cádmio, as estruturas permaneceram de acordo com as obtidas nas temperaturas de 600 e 750°C. Já para a dopagem com o európio, nas duas temperaturas de síntese foi obtida a fase α' , que corresponde à estrutura ortorrômbica.

Figura 44 – Difratoograma de raios x: (a) do padrão do β - Sr_2SiO_4 , (b) do silicato dopado com 1% de Cd sintetizado a 750°C por 2 horas, (c) do padrão do α' - Sr_2SiO_4 e (d) do silicato dopado com 1% de Cd sintetizado a 600°C por 2 horas.

Figura 45 – Difratoograma de raios x: (a) do silicato dopado com 1% de Eu(III) sintetizado a 600°C por 2 horas, (b) do silicato dopado com 1% de Eu(III) sintetizado a 750°C por 2 horas e (c) do padrão do α - Sr_2SiO_4 .

Tanto os íons cádmio quanto o európio III apresentam uma razão carga/raio maiores do que o do estrôncio. No entanto, é o európio que apresenta essa maior relação dentre os três íons. No caso do íon cádmio, com carga +2, simplesmente substitui o íon estrôncio, pois os íons estrôncio e cádmio apresentam os mesmos números de coordenação em comum, isto é, 6, 7, 8 e 12. No caso do európio +3, pode apresentar números de coordenação 6 e 8 em comum com o íon estrôncio +2. Ao substituir os sítios Sr^{2+} , os íons Eu^{3+} podem ocupar esses sítios de modo que os números de coordenação sejam 10 ou 12, fazendo com que a estrutura adquira a forma ortorrômbica (fase α') em ambas às temperaturas de síntese. Os íons cádmio apresentam a configuração eletrônica $[\text{Ar}] 4d^{10}$, isto é, todos os orbitais d estão

preenchidos. Já o Eu^{3+} apresenta uma configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^6$, isto é, os orbitais f são incompletos, podendo atrair mais eficientemente elétrons $2p$ dos átomos de oxigênio e ocupando um sítio de coordenação maior, isto é, 10 ou 12, pode se ligar a mais átomos de oxigênio.

Figura 46 – Isoterma de adsorção/dessorção do α' - Sr_2SiO_4 dopado com 1% de cádmio, sintetizado a 600°C.

Figura 47 – Isoterma de adsorção/dessorção do β - Sr_2SiO_4 dopado com 1% de cádmio, sintetizado a 750°C.

Figura 48 – Isoterma de adsorção/dessorção do α' - Sr_2SiO_4 dopado com 1% de európio, sintetizado a 600°C.

Figura 49 – Isoterma de adsorção/dessorção do α' - Sr_2SiO_4 dopado com 1% de európio, sintetizado a 750°C.

As quatro isotermas dos silicatos dopados indicam uma isoterma do tipo III, isto é, convexa em relação ao eixo P/P_0 . Isto indica que as interações atrativas $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{-N}_2$ são relativamente fracas. Da mesma forma que no caso da matriz não dopada, as histereses das isotermas também são do tipo H3. Isso significa que a concentração

de dopante na matriz não foi suficiente para alterar as interações entre o gás N_2 e o silicato e também a forma das partículas.

Com exceção do silicato dopado com 1% de Eu^{3+} a $600^\circ C$, todos os outros três histogramas mostram uma distribuição bimodal, sendo todos os silicatos dopados predominantemente mesoporosos, de acordo com as Figuras 50, 51, 52 e 53.

Figura 50 – Distribuição do volume de poros do α' - Sr_2SiO_4 dopado com 1% de cádmio, sintetizado a $600^\circ C$.

Figura 51 – Distribuição do volume de poros do β - Sr_2SiO_4 dopado com 1% de cádmio, sintetizado a $750^\circ C$.

Figura 52 – Distribuição do volume de poros do α' - Sr_2SiO_4 dopado com 1% de európio, sintetizado a 600°C.

Figura 53 – Distribuição do volume de poros do α' - Sr_2SiO_4 dopado com 1% de európio, sintetizado a 750°C.

O efeito da substituição dos íons estrôncio por íons cádmio ou európio III na síntese a 750°C é aumentar o intervalo da largura de poro em relação a um mesmo intervalo de volume do poro do silicato não dopado. Isso também é observado na

síntese a 600°C exceto para o silicato dopado com 1% de európio, onde em um mesmo intervalo de largura de poro observa-se um intervalo de volume do poro maior. Esses intervalos de largura de poro e de volume do poro são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – *Intervalos Seleccionados de Largura do Poro e Volume do Poro dos Silicatos Sintetizados nas duas diferentes Temperaturas a Partir dos Histogramas*

	600°C			750°C		
	Largura do Poro (nm)	Volume do Poro ($10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Largura do Poro (nm)	Volume do Poro ($10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
Sr_2SiO_4	3,0-5,5	0,5-1,0	9	4,5-20	0,2-7,5	12
Cd (II)	2,5-8,0	0,4-1,1	10	4,5-8,0	1,0-1,7	13
Eu (III)	2,5-8,5	1,0-3,5	57	4,5-8,0	1,0-1,6	18

5. CONCLUSÕES

O trabalho mostrou que é possível a formação de Sr_2SiO_4 em temperaturas mais baixas do que em métodos tradicionais. Dessa forma, os objetivos foram cumpridos visando estudar as condições de síntese necessárias para sínteses em menores temperaturas. Entretanto, nas condições em que se conduziu a precipitação em meio aquoso, apareceu o problema da formação do carbonato.

A formação de carbonato se deve a presença de dióxido de carbono no meio aquoso onde estão presentes na solução silicatos solúveis como os de sódio. À medida que se seca essa solução no sentido de se isolar o silicato alcalino há a formação do carbonato de sódio e sílica, independentemente da sílica usada inicialmente para obter esse silicato alcalino é comercial ou obtida a partir do TEOS. Esse dióxido de carbono vem da atmosfera ambiente podendo estar presente já na água destilada ou sendo absorvido durante a solubilização da sílica em meio alcalino.

Na precipitação do silicato de estrôncio em atmosfera ambiente, uma maior presença de silicato do que de carbonato é atribuída à reação de carbonato de estrôncio com a sílica. Esse fato também foi verificado no silicato precipitado seco que ficou em ambiente aberto por aproximadamente 270 dias. Dessa forma, em ambiente aberto e na temperatura ambiente o que se precipita é o carbonato de estrôncio; em ambiente isolado sob atmosfera de nitrogênio o que se precipita é o SrSiO_3 , mas quando isolado na forma de pó e não calcinado é capaz de absorver o CO_2 formando uma mistura sólida de SrCO_3 e SiO_2 que quando calcinada produz o SrSiO_3 . O outro silicato também precipitado em atmosfera de nitrogênio ($\text{Sr}^{2+}/\text{Si} = 2:1$) mostrou de fato a formação do SrSiO_3 com impurezas de Sr_2SiO_4 . Essa

impureza se deve pela formação do $\text{Sr}(\text{OH})_2$ que não foi completamente filtrado dada sua baixa solubilidade em água.

Na síntese a 600°C foi formado o $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ e o $\alpha'\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$, mas não o Ba_2SiO_4 devido a sua decomposição sem que haja fusão. A temperatura de síntese pode estar acima da temperatura de fusão e decomposição do nitrato de bário, fato pelo qual não se formou o Ba_2SiO_4 .

A utilização ou não do nitrato de sódio não revela diferenças estruturais na síntese do $\alpha'\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$. Porém, o silicato obtido sem utilização do nitrato de sódio possui uma distribuição de poros mais homogênea e um maior volume total de poro do que do silicato obtido com a utilização do nitrato de sódio. A partir da sílica mesoestruturada até a formação do $\alpha'\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ temos uma drástica redução na área superficial e no volume total de poro, mostrando que a sílica sofreu uma densificação ao se transformar em silicato de estrôncio.

A formação do $\alpha'\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ depende exclusivamente da área superficial da sílica mesoestruturada e não da temperatura de fusão do nitrato de estrôncio (570°C). Isso é observado pela formação do intermediário SrSiO_3 iniciado no intervalo $400^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$. Sendo assim, deveríamos esperar a formação do Ba_2SiO_4 , mas o bário possui a menor eletronegatividade e o maior raio iônico da série dos alcalino-terrosos.

No método do sal fundido a 750°C o produto obtido foi o $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ tanto com nitrato de sódio quanto sem este. Porém, no silicato sintetizado com o nitrato de sódio observa-se uma pequena quantidade de SrSiO_3 . A distribuição dos poros é mais homogênea no caso do produto obtido com o nitrato de sódio. Também há redução na área superficial e no volume total de poro, o que mostra a densificação da sílica ao se transformar no silicato de estrôncio. O silicato de estrôncio se forma a

partir da solubilização do óxido de estrôncio no meio fundido da mistura equimolar de NaCl/KCl. Isso porque a quantidade molar do nitrato de estrôncio em relação à quantidade molar da mistura dos sais cloretos não é suficientemente grande para se ter um contato direto entre as partículas reagentes do nitrato de estrôncio e de sílica, podendo fazer com que a reação se iniciasse em uma temperatura menor. O óxido de estrôncio é o resultado da decomposição do nitrato de estrôncio.

Em relação às sínteses de troca iônica, podem-se obter os silicatos em menores temperaturas. Por exemplo, o sólido precipitado em atmosfera ambiente não formou o silicato de estrôncio a 600°C. O silicato só se formou de fato a 900°C, mas com impurezas de carbonato.

A morfologia das partículas sofre uma mudança da forma esférica (preenchidas por esferas menores) de sílica para cilíndrica (nanofibras) de silicato de estrôncio. A formação das nanofibras se deve pela quebra das pontes de oxigênio pelos íons Sr^{2+} e Na^+ presentes no meio reacional, fazendo com que o emaranhado de fibras que constitui a casca esférica de sílica se disperse por ação dos íons estrôncio. Essa ação resulta no silicato de estrôncio Sr_2SiO_4 .

Com as dopagens por íons Cd^{2+} , a matriz não sofreu mudanças estruturais ou de fase nas sínteses a 600°C ou a 750°C. Uma mudança de fase foi observada na síntese a 750°C quando a matriz foi dopada com o íon Eu^{3+} porque esse íon possui uma razão carga/raio maior do que o íon cádmio podendo atrair mais fortemente os elétrons dos átomos de oxigênio promovendo a formação da estrutura ortorrômbica. A adição dos íons dopantes acarreta a um aumento no intervalo da largura de poro em relação ao silicato não dopado.

6. PERSPECTIVAS

Faz-se necessário um estudo das propriedades luminescentes (a partir da Espectroscopia de Absorção e Emissão) dos silicatos dopados com Eu^{3+} e também com Eu^{2+} nas temperaturas de 600°C e 750°C com base nos modelos de síntese propostos neste trabalho, variando-se também a concentração de dopante.

Com a utilização de um cadinho apropriado (preferencialmente de ouro) será possível conduzir a reação de troca iônica (reação 14) de forma satisfatória, isto é, sem que haja contaminação do produto pela corrosão da parede interna do meio reacional. Se a reação for controlada em um meio fechado de modo que se possam detectar os produtos gasosos, ou que as condições impostas pelo meio onde esses gases nitrogenados serão expostos, será possível identificar não só as substâncias gasosas formadas como também se haverá uma reação entre esses gases no sentido de formarem N_2 e O_2 , isto é, gases não poluentes da atmosfera.

Também será possível conduzir a reação entre o SrSiO_3 , obtido a partir da precipitação em atmosfera de nitrogênio, e o $\text{Sr}(\text{OH})_2$ no ponto de fusão do hidróxido tal como fizemos aqui para o nitrato de estrôncio. Qual será a nova morfologia das partículas obtidas a partir dessas reações? Lembramos que o subproduto desta reação é a água no estado gasoso, eliminando assim o problema da emissão de CO_2 quando se utiliza o carbonato. Também, o SrSiO_3 pode ser obtido a partir da sílica mesoestruturada ou este próprio pode ser o reagente junto com o $\text{Sr}(\text{OH})_2$ em uma mistura de $\text{Sr}^{2+}/\text{Si} = 2:1$, $1:1$ ou ainda uma outra relação de modo a se obter silicatos dos mais variados tipos de estruturas.

Tais reações, com base no hidróxido, eliminariam a necessidade da utilização do nitrato de sódio – com geração de óxido de sódio – a fim de se quebrar as pontes de oxigênio da sílica. Pode-se fazer uma relação entre a quantidade de nitrato de

sódio ou de óxido de sódio e a área superficial da sílica, de modo que quanto maior a área superficial da sílica, maior sua reatividade e menor quantidade de óxido de sódio necessária para se quebrar as pontes de oxigênio.

Entretanto, quando se pensa em silicatos dos metais de transição deve-se ter em mente que, na maioria dos casos, os nitratos e hidróxidos desses metais não possuem um ponto de fusão, mas uma temperatura de decomposição onde o produto é o óxido metálico. Uma alternativa é o uso dos cloretos ou iodetos, que são estáveis, pois possuem um intervalo relativamente grande entre seus pontos de fusão e ebulição. Uma rara exceção é o nitrato de cádmio que possui um ponto de fusão em 360°C, mas com um intervalo relativamente curto entre a fusão e o início da decomposição em 401°C (Wojciechowski e Malecki, 1999).

Uma vez que os silicatos são isolantes, podemos pensar na dopagem com ferro, por exemplo, no sentido de se estudar sua condutividade iônica, pensando-se nas reações propostas aqui, bem como na dopagem com íons lantanóides no estudo da luminescência. Mas para isso, devemos estar atentos as propriedades das substâncias para que possamos planejar os experimentos de forma evitar o gasto desnecessário de tempo e reagente em uma síntese.

Na Introdução vimos que a energia de ativação para a formação do Sr_2SiO_4 é de 139,6 kJ mol⁻¹. Em uma menor temperatura pode-se determinar uma energia de ativação que seja menor, de acordo com o exposto no Apêndice (página 111).

Também é necessário um estudo de espectroscopias vibracionais (infravermelho e espalhamento Raman) dos silicatos, pois permite corroborar as técnicas empregadas neste trabalho para identificação dos silicatos.

7. REFERÊNCIAS

ÁBRAHÁM, P.; JUHÁSZ, A.; DULLEMOND, C.P.; KÓSPÁL, Á.; VAN BOEKEL, R.; BOUWMAN, J.; HENNING, T.H.; MOÓR, A.; MOSONI, L.; SICILIA-AGUILAR, A.; SIPOS, N. Episodic formation of cometary material in the outburst of a young Sun-like star, ***Nature***, v. 459, p. 224-226, 2009.

ATKINS, P.W.; DE PAULA, ***Physical Chemistry***, 8. Oxford: Oxford University Press, p. 808-809, 2006.

BACCE, E.D; DAVOLOS, M.R.; PIRES, A.M.. Influence of Zn^{2+} co-doping Ion on $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ Associate Luminescence in Sr_2SiO_4 , ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 344, p. 312-315, 2002.

BARKER, M.G.; GADD, P.G. The Preparation and Crystal Structure of Sodium Orthosilicate, Na_4SiO_4 , ***Journal of Chemical Research-S***, n. 9, p. 274, 1981.

BARTELL, L.S. On the Effects of Intramolecular van der Waals Forces, ***The Journal of Chemical Physics***, v. 32, p. 827-831, 1960.

BEALL, G.H. Industrial Applications of Silica, ***Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications***, v. 29, p. 469-505, 1994.

BERNET, K.; HOPPE, R. Crystal-Structure of $\text{K}_4[\text{SiO}_4]$, ***Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie***, v. 589, p. 129-138, 1990.

BLAND, M. T.; SHOWMAN, A.P.; TOBIE, G. The production of Ganymede's magnetic field, *Icarus*, v. 198, p. 384-399, 2008.

BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. ***Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing***, California: Academic Press, 1990. p. 108-152.

BRÜCKNER, R.; WIECH, G., ZÖPF, E., CHUN, H.-U. X-Ray Spectroscopic Investigation of the Structure of Silica, Silicates and Oxides in the Crystalline and Vitreous State, ***Journal of Non-Crystalline***, v. 21, p. 251-261, 1976.

BUCKLEY, A.M.; GREENBLATT, M. The Sol-Gel Preparation of Silica Gels, ***Journal of Chemical Education***, v. 71, p. 599-602, 1994.

CATTI, M.; GAZZONI, G.; IVALDI, G. Structures of Twinned β - Sr_2SiO_4 and of α' - $\text{Sr}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{SiO}_4$, ***Acta Crystallographica Section C***, v. 39, p. 29-34, 1983.

CATTI, M.; GAZZONI, G. The $\beta \leftrightarrow \alpha'$ Phase Transformation of Sr_2SiO_4 . I. Order-Disorder in the Structure of the α' Form at 383 K, ***Acta Crystallographica Section B***, v. 39, p. 674-679, 1983.

CATTI, M.; GAZZONI, G. The $\beta \leftrightarrow \alpha'$ Phase Transformation of Sr_2SiO_4 . II. X-ray and Optical Study, and Ferroelasticity of the β Form, ***Acta Crystallographica Section B***, v. 39, p. 679-684, 1983.

CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D.; MARGOLESE, D.; NICOL, J.; GLINKA, C.; ZASADZINSKI, J.A.; WALKER, S.A.; HUO, Q.; SIEGER, P.; BESSIER, T.; BULL, L.M.; KUMAR, D.; FIROUZI, A. Cooperative Organization of Inorganic-Surfactant and Biomimetic Assemblies, **Science**, v. 267, p. 1138-1143, 1995.

CHRYSAFI, R.; PERRAKI, TH.; KAKALI, G. Sol-gel preparation of $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1707-1710, 2007.

CIESLA, U.; SCHÜTH, F. Ordered Mesoporous Materials, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 131-149, 1999.

COMBES, R.L.; KOELLER, S.L. Solubilidade do SrO em NaCl-KCl Fundido a 727°C . **Química Nova**, v. 23, p. 34-36, 2000.

CRUICKSHANK, D.W.J. The Role of 3d-Orbitals in π -Bonds between (a) Silicon, Phosphorus, Sulphur, or Chlorine and (b) Oxygen or Nitrogen, **Journal of the Chemical Society**, p. 5386-5504, 1961.

DE JONG, B.H.W.S.; ELLERBROEK, D.; SPEK, A.L. Low-Temperature Structure of Lithium Nesosilicate, Li_4SiO_4 , and its Li_{1s} and O_{1s} X-ray Photoelectron Spectrum, **Acta Crystallographica Section B**, v. 50, p. 511-518, 1994.

ESSAKI, K.; NAKAGAWA, K.; KATO, M.; UEMOTO, H. CO_2 Absorption by Lithium Silicate at Room Temperature, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 37, p. 772-777, 2004.

FELSCHE, J.; KETTERER, B.; SCHMID, R.L. Thermal Studies on Sodium Silicate Hydrates II. Disodium Dihydrogensilicate Hydrates, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 5, 7, 8$); Melting Characteristics and Solidification of Glasslike Hydrate Phases At Low Temperatures, *Thermochimica Acta*, v. 77, p. 109-121, 1984.

FIELDS, J.M.; DEAR, P.S.; BROWN, J.J. Phase Equilibria in the System BaO-SrO-SiO₂, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 55, p. 585-588, 1972.

GLIDEWELL, C. "Unusual Stereochemistry in Compounds of Silicon and Germanium, *Inorganica Chimica Acta Reviews*, v. 7, p. 69-81, 1973.

GLIDEWELL, C. Some Chemical and Structural Consequences of Non-bonded Interactions, *Inorganica Chimica Acta*, v. 12, p. 219-227, 1975.

HAYASHI, Y.; KIMURA, T.; YAMAGUCHI, T. Preparation of Acicular NiZn-ferrite Powders, *Journal of Materials Science*, v. 21, p. 2876-2880, 1986.

HENCH, L.L.; WEST, J.K. The Sol-Gel Process, *Chemical Reviews*, v. 90, p. 33-72, 1990.

HOSHINO, H.; UTSUNOMIYA, T.; ABE, O. The Thermal Decomposition of Sodium Nitrate and the Effects of Several Oxides on the Decomposition, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 54, p. 1385-1391, 1981.

HOUSE, J.E.; HOUSE, K.A. ***Descriptive Inorganic Chemistry***, Illinois: Harcourt Academic Press, 2001. p. 10-107.

HUANG, X-H; CHANG, J. Low-temperature synthesis of nanocrystalline β -dicalcium silicate with high specific surface area, ***Journal of Nanoparticle Research***, v. 9, p. 1195-1200, 2007.

HUGGINS, R.A.; RAISTRICK, I.D.; HU, Y.M. Ionic-conductivity of Lithium Orthosilicate – Lithium Phosphate Solid-Solution, ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 124, p. 1240-1242, 1977.

JESIONOWSKI, T. Synthesis and characterization of spherical silica precipitated via emulsion route, ***Journal of Materials Processing Technology***, v. 203, p. 121-128, 2008.

KANER, R.B.; GILLAN, E.G. Synthesis of Refractory Ceramics via Rapid Metathesis Reactions between Solid-State Precursors, ***Chemistry of Materials***, v. 8, p. 333-343, 1996.

KIM, J.S.; PARK, Y.H.; KIM, S.M.; CHOI, J.C.; PARK, H.L. Temperature-dependent Emission Spectra of $M_2SiO_4: Eu^{2+}$ (M = Ca, Sr, Ba) Phosphors for Green and Greenish White LEDs, ***Solid State Communications***, v. 133, p. 445-448, 2005.

LAI, G-C; NOJIRI, T.; NAKANO, K.I. Studies of the Stability of β - Ca_2SiO_4 Doped by Minor Ions, ***Cement and Concrete Research***, v. 22, p. 743-754, 1992.

LIDE, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 85. New York: CRC Press LLC, 2005. 2661p.

LIEBAU, F. **Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding and Classification**, Berlin: Springer-Verlag, 1985. 347p.

LIEBAU, F. Silicates and Perovskites: Two Themes with Variations, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 38, p. 1733-1737, 1999.

LOWELL, S.; SHIELDS, J.E.; THOMAS, M.A.; THOMMES, M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface, Area, Pore Size and Density, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004. 347p.

LU, C-H; WU, P-C. Reaction Mechanism and Kinetic Analysis of the Formation of Sr_2SiO_4 via Solid-State Reaction, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 466, p. 457-462, 2008.

MASON, T.J. **Sonochemistry: The Uses of Ultrasound in Chemistry**, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1990. p. 9-26.

MORIMO, R.; MATAE, K. Preparation of Zn_2SiO_4 : Mn Phosphors by Alkoxide Method, *Materials Research Bulletin*, v. 24, p. 175-179, 1989.

NASSAR, E.J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J. Influência da Catálise Ácida e Básica na Preparação da Sílica Funcionalizada pelo Método Sol-Gel, **Química Nova**, v. 25, p. 27-31, 2002.

O'KEEFFE, M.; HYDE, B.G. Crystobalites and Topologically-Related Structures, **Acta Crystallographica Section B**, v. 32, p. 2923-2936, 1976.

PAULING, L. The Nature of Silicon-Oxygen Bonds, **American Mineralogist**, v. 65, p. 321-323, 1980.

PFEIFFER, H.; BOSCH, P.; BULBULIAN, S. Synthesis of lithium silicates, **Journal of Nuclear Materials**, v. 257, p. 309-317, 1998.

PUSHCHAROVSKY, D.Y.; OGANOV, A.R. Structural Transformations of Minerals in Deep Geospheres: A Review, **Crystallography Reports**, v. 51, p. 767-777, 2006.

QUIAN, Y.; YANG, Z.; GU, Y.; CHEN, L.; SHI, L.; MA, J. Preparation of Mn_5Si_3 Nanocages and Nanotubes by Molten Salt Flux, **Solid State Communications**, v. 130, p. 347-351, 2004.

RODRÍGUEZ, M.T.; PFEIFFER, H. Sodium metasilicate (Na_2SiO_3): A thermo-kinetic analysis of its CO_2 chemical sorption, **Thermochimica Acta**, v. 473, p. 92-95, 2008.

ROY, R.; KOMARENENI, S.; LI, Q.H. Control of Morphology of Zn_2SiO_4 by Hydrothermal Preparation, **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 2358-2363, 1995.

RYOO, R.; KIM, J.M. Structural Order in MCM-41 controlled by Shifting Silicate Polymerization Equilibrium, ***Journal of Chemical Society: Chemical Communications***, n. 7, p. 711-712, 1995.

SCHMID, R.L.; FELSCHE, J. Location and Anisotropic Refinement of Hydrogen Atoms in Disodium Dihydrogen-silicate Tetrahydrate, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, by Neutron Diffraction; Hydrogen Bonding at 173 K, ***Acta Crystallographica Section C***, v. 41, p. 638-641, 1985.

SHANNON, R.D.; PREWITT, C.T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides, ***Acta Crystallographica Section B***, v. 25, p. 925-946, 1969.

SHIMURA, N.; OGAWA, M. Growth of nanoporous silica spherical particles by the Stober method combined with supramolecular templating approach, ***Bulletin of the Chemical Society of Japan***, v. 78, p. 1154-1159, 2005.

STERN, K.H. High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts Part 3. Nitrates and Nitrites, ***Journal of Physical and Chemical Reference Data***, v. 1, p. 747-772, 1972.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, ***Journal of Colloid and Interface Science***, v. 26, p. 62-69, 1968.

SUSLOVA, E.V.; TUROVA, N.Y. On the interaction of tetraethoxosilane with metal alkoxides: Sol-gel synthesis of alkaline-earth metal silicates, ***Russian Journal of Inorganic Chemistry***, v. 51, p. 1846-1854, 2006.

TALAT, G.H.; SCHULZ, H.; ALPEN, U. von. One-dimensional Cooperative Li-diffusion in β -eucryptite, ***Solid State Communication***, v. 23, p. 911-914, 1977.

VENEGAS, M.J.; ISRAEL, E.F.; ESCAMILLA, R.; PFEIFFER, H. Kinetic and Reaction Mechanism of CO₂ Sorption on Li₄SiO₄: Study of the Particle Size Effect, ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, v. 46, p. 2407-2412, 2007.

VOLLATH, D.; WEDEMEYER, H.; ZIMMERMANN, H.; WERLE, H. Doped Lithium Orthosilicate: Preparation and Properties, ***Journal of Nuclear Materials***, v. 174, p. 86-91, 1990.

VOLLMER, D.; ZHANG, L.; D'ACUNZI, M.; KAPPL, M.; AUERNHAMMER, G.K.; KATZ, C.M. von; BLAADEREN, A. van. Hollow Silica Spheres: Synthesis and Mechanical Properties, ***Langmuir***, v. 25, p. 2711-2717, 2009.

WEST, A.R. ***Solid State Chemistry and Its Applications***, New York: John Wiley & Sons, 1984. p. 19-21.

WEST, A.R. ***Basic Solid State Chemistry***, 2. New York: John Wiley & Sons, 1999. p. 412.

WOJCIECHOWSKI, K.T.; MALECKI, A. Mechanism of Thermal Decomposition of Cadmium Nitrate $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ***Thermochimica Acta***, v. 331, p. 73-77, 1999.

WONG, S.S.; ZHOU, H.; MAO, Y. Shape Control and Spectroscopy of Crystalline BaZrO_3 Perovskite Particles, ***Journal of Materials Chemistry***, v. 17, p. 1707-1713, 2007.

WONG, S.S.; MAO, Y.; PARK, T.-J.; ZHANG, F.; ZHOU, H. Environmentally Friendly Methodologies of Nanostructure Synthesis, ***Small***, v. 3, p. 1122-1139, 2007.

YAMAGUCHI, O.; ITO, Y.; SHIMIZU, K. Formation of Sr_2SiO_4 and SrSiO_3 from Strontium Silicate Hydrate Prepared by the Alkoxy Method, ***Bulletin of the Chemical Society of Japan***, v. 53, p. 275-276, 1980.

YANG, J.; YANG, L.; LIU, W.; ZHANG, Y.; FAN, H.; WANG, Y.; LIU, H.; LANG, J.; WANG, D. Luminescence Behavior of Eu^{3+} in CaSiO_3 : $\text{Eu}^{3+}(\text{Bi}^{3+})$ e Sr_2SiO_4 : $\text{Eu}^{3+}(\text{Bi}^{3+})$, ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 454, p. 506-509, 2008.

ZHANG, Q.; DONG, G.; XIAO, X.; LIU, X.; QIAN, B.; LIN, G.; MA, Z.; CHEN, D.; QIU, J. Intense Red and Yellow Emissions from Sr_2SiO_4 : $\text{Eu}^{3+}(\text{Eu}^{2+})$ Electrospun Nanofibers, ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 156, p. 347-350, 2009.

APÊNDICE

Este apêndice tem como objetivo apontar uma possível razão para os resultados apresentados na Tabela 4 (página 80) e o motivo dos valores de área superficial decrescer de forma exponencial, pois essa constatação e a hipótese apresentada aqui fogem aos objetivos do trabalho.

Ao colocar os dados da Tabela 4 em um gráfico notamos que os valores decrescem exponencialmente, de acordo com a Figura 54.

Figura 54 – Relação exponencial entre os valores de área superficial específica dos produtos e as respectivas temperaturas de síntese, dadas em kelvin.

A correlação entre os dados experimentais e o modelo apresentado não é muito bom pelo valor de R^2 . De acordo com a Figura 31, se pudermos identificar o produto obtido em cada temperatura e multiplicarmos o valor médio das massas molares pelos respectivos valores de área superficial, obteremos os resultados em $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$. Porém, não foi determinada a massa molar dos produtos obtidos. Pelas Figuras 31b e 31c observamos que há picos em $2\theta = 20-30^\circ$, o que não é observado na Figura 31a. Isso significa que íons estrôncio foram incorporados na sílica e dessa forma a massa molar média desses produtos deve ser maior que a massa molar da

sílica mesoestruturada. Já na Figura 31d foi identificado o silicato SrSiO_3 , mas podemos observar a partir dessa figura que a linha base ainda não é totalmente linear, isto é, o SrSiO_3 não foi completamente cristalizado, sendo isso constatado também pela largura dos picos. Isso significa que a massa molar desse produto não é a massa molar do SrSiO_3 , mas deve ser um valor menor, pois mais íons estrôncio poderiam ser incorporados na estrutura de modo a alinhar a base do difratograma. Já na Figura 31e, observamos uma mistura de silicatos, isto é, de SrSiO_3 e Sr_2SiO_4 . A massa molar desse produto deve ser maior do que a massa molar do Sr_2SiO_4 . E finalmente, na Figura 31f observamos que o produto formado é de fato o Sr_2SiO_4 de acordo com o padrão da Figura 31g. Assim, só podemos de fato multiplicar as massas molares da sílica ($60,1 \text{ g mol}^{-1}$) e do silicato de estrôncio ($267,34 \text{ g mol}^{-1}$) aos valores de área superficial específica da sílica mesoestruturada e do produto obtido a 600°C , respectivamente.

Para verificar se essa interpretação dos difratogramas é realmente correta, utilizamos um valor de massa molar médio maior (de 80 g mol^{-1}) do que $60,1 \text{ g mol}^{-1}$ para as áreas superficiais específicas dos produtos obtidos a 300°C e 400°C , um valor de massa molar médio menor (120 g mol^{-1}) do que $163,72 \text{ g mol}$ para a área superficial específica do produto obtido a 500°C e um valor de massa molar médio maior (280 g mol^{-1}) do que $267,34 \text{ g mol}^{-1}$ para o produto obtido a 550°C . Quando multiplicamos esses valores estimados de massas molares entre parêntese, obtemos um gráfico onde os valores de área superficial, dado em $\text{m}^2 \text{ mol}^{-1}$, decrescem exponencialmente com o aumento da temperatura de síntese. Esse aumento da massa molar é justificado pela incorporação de íons estrôncio na estrutura.

Figura 55 – Relação exponencial entre os valores de área superficial, dados em $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$, dos produtos e as respectivas temperaturas de síntese, dada em kelvin.

Lembramos que os valores de massas molares atribuídos aos produtos foram levantados apenas como forma de se apoiar nossa interpretação dos resultados dos difratogramas da Figura 31. Outra técnica de análise poderá ser utilizada na determinação das massas molares dos produtos obtidos em cada temperatura de síntese. Esses exemplos de valores de massas molares, quando multiplicados pelos respectivos valores de área superficial específica mostram que o erro associado à correlação dos dados com a curva (Figura 54) é menor, isto é, R^2 é 0,999.

Podemos representar as equações das Figuras 54 e 55, de uma forma geral, como:

$$A = A_0 e^{-cT} \quad (43)$$

$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -cT \quad (43.1)$$

Aqui, A é a área superficial em função da temperatura T de síntese e c é a raiz da equação. Sua forma matemática é a mesma da equação de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (44)$$

$$\ln\left(\frac{k}{k_0}\right) = -\frac{E_a}{RT} \quad (44.1)$$

Igualando as Equações (43.1) e (44.1):

$$\frac{E_a}{RT} = cT$$

$$E_a = cRT^2 \quad (45)$$

Essa equação é mais geral do que a própria equação de Arrhenius se a constante c for definida por uma derivada, quando a dependência de $\ln k$ e $1/T$ não for linear, isto é, a constante c é o coeficiente angular da tangente à curva (Atkins e de Paula, 2006).

$$c = \frac{d \ln k}{dT} \quad (45.1)$$

A energia de ativação da reação de formação do produto é interpretada aqui como sendo a necessária para a diminuição da área superficial, isto é, da densificação na formação do produto. Assim, c é uma constante obtida experimentalmente e seu valor determinaria também a energia de formação de cada um dos silicatos intermediários entre as temperaturas de 300°C e 600°C. Se os valores de massa molar estivessem corretos, então poderíamos usar o valor da constante c (em unidades K^{-1}) dada nas Figuras 54 e 55 e o valor da energia de ativação seria 65,6 kJ mol^{-1} , isto é, 74 kJ mol^{-1} a menos do que a energia de ativação determinada pela reação entre o carbonato de estrôncio e sílica comercial.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Jones Leite Soares

Mogi das Cruzes – SP

Nascido em 15 de junho de 1980

Brasileiro

EDUCAÇÃO

E. E. Dr. Washington Luís, Mogi das Cruzes-SP, 1986-1999.

Ensinos: Primário, Fundamental, Médio e Técnico.

Universidade de Mogi das Cruzes (UMC), Mogi das Cruzes-SP, 2004-2007.

Graduação (Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas)

Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2008-2010.

Mestrado em Química Inorgânica

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Curso Técnico de Química, Mogi das Cruzes-SP, 1997-1999

EXPERIÊNCIAS

Iniciação Científica na área de Físico-química, Universidade de Mogi das Cruzes (UMC), 2006-2007. Orientador: Prof. Dr. Flávio Aparecido Rodrigues.

Monitor da Disciplina de Físico-Química III na UMC, 6 meses, 2006.

Monitor da Disciplina de Fundamentos de Química – Transformações, Universidade de São Paulo (USP), 6 meses, 2009.

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CAPES, abril de 2008 a setembro de 2009.

Bolsista de Mestrado, CNPq, outubro de 2009 a abril de 2010.

PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

- F. M. Vichi, J. L. Soares; New Low-Temperature Routes For The Preparation of Strontium Orthosilicate Using High Surface Area Mesostructures Silica. In: CIMTEC 2010 - 12th International Ceramics Congress, 6-11 de junho de 2010, Montecatini Terme, Itália.
- F. M. Vichi, J. L. Soares; Nanofibras de Sr_2SiO_4 Obtidos Pelo Método do Sal Fundido. In: 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. Livro de Resumos, 2010.
- F. M. Vichi, L. P. Santana, J. L. Soares; Síntese e Caracterização de CdSiO_3 com Baixo Consumo de Energia pelo Método do Sal Fundido. In: 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. Livro de Resumos, 2010.