

Efeito do Tempo de Processamento Hidrotermal Convencional em Cristais de $MgMoO_4$ Obtidos pelo Método de Co-precipitação

Patrícia Alves de Abreu e Sousa (Aluna de Iniciação Científica), Maria Rita Morais de Chaves Santos (Orientadora), Luís de Sousa Júnior (Colaborador), José Milton Elias de Matos (Colaborador)

Introdução

A relação entre “Química” e “materiais” é direta e inequívoca. A integração entre a perspectiva macroscópica que caracteriza os materiais (propriedades úteis para determinada função), com o enfoque atômico/molecular característico da Química (preparação, compreensão e estudo de reatividade de sólidos e moléculas) é imprescindível para o conhecimento e controle das conexões existentes entre estrutura, propriedades e funções de diferentes materiais (ZARBIN, 2007). A síntese hidrotermal implica no tratamento térmico sob alta pressão envolvendo soluções aquosas ou suspensões dos reagentes. As características do método são: baixo custo, baixa temperatura de obtenção, bom controle da estequiometria, do tamanho de partícula, alta pressão e pH controlado e boa homogeneidade (LEAL, 2006).

No entanto, é importante ressaltar a influência do raio atômico no meio reacional, pois a escolha do método pode ser determinante para a síntese. Cátions com raios atômicos pequenos sofrem solvatação, no qual, em meio aquoso as moléculas de água se associam aos cátions em solução, formando camadas de hidratação ao redor do íon central (FATIBELLO-FILHO, 2006), o que dificulta a interação com os outros íons na solução, tornando o experimento em meio aquoso difícil, porém apesar dos conhecimentos teóricos sobre a solvatação, esta só pode ser confirmada com a parte experimental.

O objeto do trabalho proposto é sintetizar pós cerâmicos de molibdato de magnésio por intermédio do método de co-precipitação a temperatura ambiente, utilizando proporções de solventes e reagentes diferenciados, no qual, permitam elucidar a síntese do composto desejado.

Metodologia

Em primeiro momento, o procedimento utilizado foi o seguinte: 5 mmol de molibdato de sódio dihidratado e 5 mmol de nitrato de magnésio hexahidratado foram dissolvidos em uma mistura contendo um total de 100 mL de diferentes proporções em massa de solventes ($xH_2O:1-xC_2H_6O_2$), onde $x = 1; 0,75; 0,50; 0,25$ e 0. Na reação de precipitação, os cátions Mg^{2+} são aceptores de elétrons (ácidos de Lewis), enquanto os ânions MoO_4^{2-} são doadores de elétrons (bases de Lewis).

Em segundo momento foi-se utilizado os mesmos reagentes acima citados, a diferença esta no meio solvatermal com a utilização de solvente diferentes, no caso, acetona e álcool em quantidades iguais a 100 mL (em 100% do volume).

Em terceiro momento foi-se utilizado dos reagentes molibdato de amônio tetrahidratado ($(NH_4)_6Mo_4O_{24}.4H_2O$) e nitrato de magnésio hexahidratado ($Mg(NO_3).6 H_2O$) em concentração igual a 5 mmol, esta variação de reagentes é fundamental para a discussão dos pós obtidos,

no qual, o meio foi 100 % hidrotermal, ou seja, a solução continha 100 mL de água. A técnica de caracterização escolhida foi Difratomia de raios X para avaliar a formação do cristal, bem como, sua estrutura.

Resultados

Com a avaliação qualitativa da síntese foi possível compreender sobre a não ocorrência da co-precipitação, esta interação atômica, que pode ser compreendida como uma reação com precipitação estequiométrica do sistema, sob forma de óxidos e dentre outros (LEAL, 2006). Analisando as proporções iniciais dos reagentes, tem-se que as proporções de magnésio em solução (Mg^{2+}) estão relacionadas de 1:4 de outros íons, essa quantidade estequiométrica pequena inferi diretamente na capacidade de dessolvatação do sistema no que implicaria na co-precipitação. No entanto, no caso do magnésio, não existe na literatura processos que revertam essa solvatação, onde o Mg^{2+} encontra-se cercado por duas camadas de água o que impedi sua interação com outros íons de interesse, esse impedimento é relacionado inversamente ao tamanho do raio atômico dos íons, quanto menor o raio, maior será a probabilidade de solvatação dos íons.

O efeito desses parâmetros (tamanho e carga dos íons) também pode ser evidenciado na entropia de íons solvatados. Íons grandes com carga pequena contribuem favoravelmente para o processo de dissolução, enquanto que para íons muito pequenos com carga elevada, a contribuição do fator entrópico é desfavorável. A forte interação do íon com o dipolo da água induz uma maior organização das moléculas de água em torno do íon e, com isso, a desordem da solução diminui mais do que no caso de íons grandes com pequena carga (SILVA, 2004). Essa organização das moléculas das águas em torno do cátion de interesse forma duas camadas que impedem a interação do magnésio com outros íons presentes nas soluções.

E foi possível compreender que a variação do solvente não influência na solvatação do cátion Mg^{2+} acarretando na indisponibilidade do cátion em solução para a formação do $MgMoO_4$, pois todos os solventes apresentam água em sua constituição, outro problema na síntese é a presença dos precursores no pó formado, isso deve-se também a solvatação do cátion de interesse, na dificuldade de interação, essas observações podem ser compreendidas com o difratograma abaixo (Figura 1):

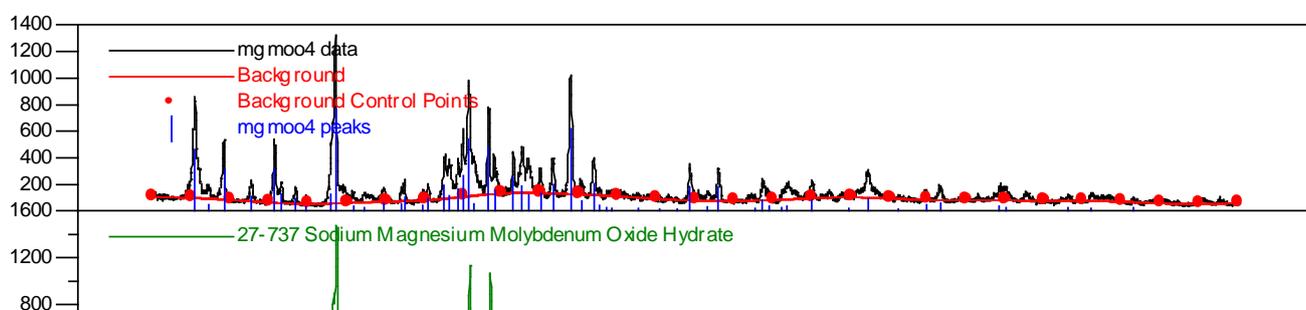


Figura 01 - Molibdato de sódio magnésio ($\text{Na}_2\text{Mg}_4(\text{MoO}_4)_5$) (Equivalência de picos 42%)

Conclusão

Foi possível compreender da dificuldade de síntese (obtenção) do MgMoO_4 em meio aquoso, pois cátions com raios pequenos, no caso, magnésio (Mg^{2+}) sofre efeito da solvatação, esta com duas camadas de água, o que impede a aproximação e interação com outros íons, no caso, o ânion de interesse MoO_4^{2-} . Sobre o método de síntese pode-se entender que não ocorre reação de co-precipitação devido essa solvatação do íon magnésio. E o pó formado em verdade é NaNO_3 , MoO_3 e $\text{Na}_2\text{Mg}_4(\text{MoO}_4)_5$ estes são formados em grande porcentagem devido esta em maior quantidade estequiométrica.

Apoio

- Universidade Federal do Piauí
- CNPQ
- Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados

Referências

- ALCÂNTARA, A. F. P. Efeito do solvente sobre o crescimento das partículas e comportamento da fotoluminescência de molibdato de cálcio. (Dissertação Mestrado). Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química, Teresina – PI, 2010.
- FERREIRA, Jailson Machado; Fotoluminescência dos tungstatos $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{W}_2\text{O}_8$, (tese doutorado) Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa-Brasil, 2008.
- LEAL S. H. B. S. Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico. 2006, 176 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2006.
- SILVA, L. A.; MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. Por que todos os nitratos são solúveis?. **Química Nova**, v. 27, n. 6, 1016-1020, 2004.