

UM MODELO CINÉTICO PARA A DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO TRISACETILACETONATO DE COBALTO (III) NO ESTADO SÓLIDO

Cornélio de Freitas Carvalho, Mauro Mendes Braga e Ruy Magnane Machado

Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais; 31270 – Belo Horizonte (MG)

Recebido em 13/05/87

ABSTRACT

The thermal decomposition of solid trisacetylacetonate cobalt (III) has been investigated using the isochronal technique. The decomposition was found to occur in the range of approximately 185-193°C according to an autocatalytic process. A kinetic model is proposed and the derived equation fitted to the experimental data. The effect of granulometry of the samples on the values of calculated velocity constants is also discussed.

INTRODUÇÃO

A decomposição térmica do trisacetilacetato de cobalto (III), $\text{Co}(\text{acac})_3$, no estado sólido, tem sido estudada por vários autores¹⁻⁴. No entanto, esses trabalhos ou interpretam a decomposição em uma faixa restrita de temperaturas ou deixam de propor um modelo cinético que explique satisfatoriamente o aspecto francamente autocatalítico da curva de decomposição térmica que é observado entre 170 e 190°C. Sherzer et alii³ realizaram seus estudos numa faixa de temperatura, 410 a 434°C, em que o complexo se encontra totalmente decomposto, segundo observações de Guimarães⁴ confirmadas por nossas experiências.

No presente trabalho, estudamos a decomposição térmica do $\text{Co}(\text{acac})_3$, em três granulometrias diferentes, utilizando a técnica de aquecimento isócrono. Verificamos que este complexo se decompõe completamente em temperaturas acima de 200°C, para um tempo de aquecimento de 20 minutos, em todas as granulometrias estudadas e que o modelo cinético proposto por Machado et alii⁵ descreve com propriedade os resultados experimentais encontrados. Dentre os produtos de decomposição foram identificados o bisacetilacetato de cobalto (II) diidratado $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e a acetilacetona (acac H).

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

O $\text{Co}(\text{acac})_3$ utilizado, produzido pela Alfa Inorganics Inc. (Beverly, Massachusetts, EUA), foi submetido a purificação pela dissolução em benzeno e eluição, primeiramente, em coluna de sílica Merck (0,050 – 0,020 mm) e, posteriormente, em coluna de celulose Merck para cromatografia. Após a purificação, o complexo foi triturado,

separado em conjunto de peneiras e agrupado em três frações: uma fração grossa, + 60 # (retida acima da peneira de 60 mesh), uma fração fina, + 200/+ 325 # (retida nas peneiras de 200 e de 325 Mesh) e uma fração muito fina, – 325 # (material que passou pela peneira de 325 Mesh). O tratamento térmico foi realizado em um banho termotatizado, marca Grebrüder-Haake, com estabilidade térmica de $\pm 0,2^\circ\text{C}$, utilizando-se óleo de silicone. Amostras de aproximadamente 25 mg do material foram aquecidas, em intervalo de 20 min, em tubos de vidro Pyrex com 0,5 cm de diâmetro externo e 10 cm de comprimento.

Após o aquecimento, as amostras foram dissolvidas com benzeno e eluídas em colunas cromatográficas com 1,5 cm de diâmetro externo e 22 cm de comprimento empacotadas com celulose microcristalina Merck. A fração de reagente não decomposto foi eluída com benzeno e recolhida em balão volumétrico de 25 ml.

A decomposição térmica foi acompanhada através de medidas de absorvância da fração não decomposta em um espectrofotômetro Carl-Zeiss modelo PMQII, no comprimento de onda de 595 nm.

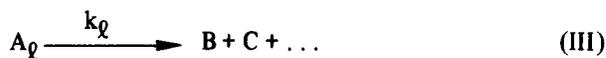
A identificação dos produtos de termólise foi realizada com o auxílio de técnicas de infra-vermelho, difração de raios X e análise elementar. Os espectros de infra-vermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 467, em pastilhas de KBr. Os espectros de raios X foram feitos em um aparelho marca Rigaku, modelo KGX, com tubo de cobre e filtro de níquel. As análises elementares (C, H, N) foram realizadas nos laboratórios de microanálises do Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC).

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Na faixa de concentrações utilizadas, e no comprimento de onda empregado (595 nm) a lei de Lambert-Beer se mostrou válida e o valor de ϵ encontrado, $139 \pm 9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, coincide com o valor obtido por Barnum⁶.

Tendo como referência o trabalho de Yoshida⁷, que estabeleceu modelos cinéticos para a decomposição de quelatos de ferro a partir apenas de curvas isócronas e em virtude da enorme redução de trabalho decorrente da utilização desta técnica, optamos por fundamentar nossa proposta de modelo cinético com dados obtidos pela técnica de aquecimento isócrono. Neste tipo de tratamento os dados são apresentados em termos de fração decomposta, α , em função da temperatura de aquecimento.

A hipótese de que a termólise do $\text{Co}(\text{acac})_3$ pudesse ser descrita por uma única reação de 1ª ordem pode ser descartada uma vez que, ao representarmos $\ln | -\ln(1-\alpha) |$ em função do inverso da temperatura, não obtemos uma relação linear. Verificamos que, quando a fração decomposta é elevada, o material aquecido se apresenta no estado líquido. Este fato, associado à forma nitidamente autocatalítica das curvas de termólise do $\text{Co}(\text{acac})_3$, levou-nos a considerar o modelo proposto por Machado e colaboradores⁵ no estudo da decomposição térmica do N-benzil N-fenil-droxilaminato de cromo(III). Segundo aquele modelo, que chamaremos de Modelo de Formação de Fase Líquida (MFFL), um dos produtos da termólise é líquido, na faixa de temperatura estudada, e dissolve o complexo acelerando o processo de decomposição. As etapas do processo podem ser representadas esquematicamente pelas reações abaixo:



onde A_s e A_l representam as moléculas originais do complexo respectivamente nas fases sólida e líquida, B e C são produtos de decomposição e k_s e k_l são as constantes de velocidade nos estados físicos considerados.

Supondo que B seja o produto responsável pela formação da fase líquida, a solubilidade molecular, segundo Bawn⁸, será dada por:

$$S = \frac{A_l}{B} \quad (1)$$

e:

$$\frac{dA}{dt} = -k_s A_s - k_l A_l = -k_s A_s - k_l B S \quad (2)$$

Desenvolvendo a expressão acima, podemos demonstrar que, para valores de α menores do que α_{lim} :

$$\alpha = \frac{k_s}{D} (e^{Dt} - 1) \quad (3)$$

$$\text{onde: } D = k_l S - k_s (S + 1) \quad (4)$$

e: α_{lim} , valor da fração de quelato decomposta no instante em que o sistema torna-se totalmente líquido, é dado por:

$$\alpha_{lim} = \frac{1}{1 + S} \quad (5)$$

Para valores de $\alpha \geq \alpha_{lim}$, o complexo se encontra totalmente dissolvido e a decomposição ocorre segundo uma única reação de 1ª ordem, no estado líquido.

Os valores de α são dados por:

$$\alpha = (1 - \alpha_{lim}) [1 - e^{-k_l(t-t_{lim})}] + \alpha_{lim} \quad (6)$$

onde t_{lim} , tempo necessário para a completa dissolução do quelato, é dado por:

$$t_{lim} = \frac{1}{D} \ln \left(\frac{D}{k_s} \alpha_{lim} + 1 \right) \quad (7)$$

Supondo que a variação de k_l e k_s com a temperatura seja descrita pela equação de Arrhenius e utilizando técnicas de mínimos quadrados, a curva experimental foi ajustada utilizando-se as expressões (3) e (6).

O valor do parâmetro S encontrado neste ajuste foi de 0,34 para as granulometrias de +200/ +325 # e 60 # e de 0,35 para a granulometria de -325 #. Este resultado é importante pois confirma o pressuposto de que a solubilidade molecular independe da granulometria. O valor de S foi tomado como sendo 0,34 e procurou-se novo ajuste para a curva referente à granulometria de -325 #. Os resultados obtidos são mostrados na fig. 1 onde as curvas calculadas estão representadas por linhas cheias e os pontos representam os valores experimentais.

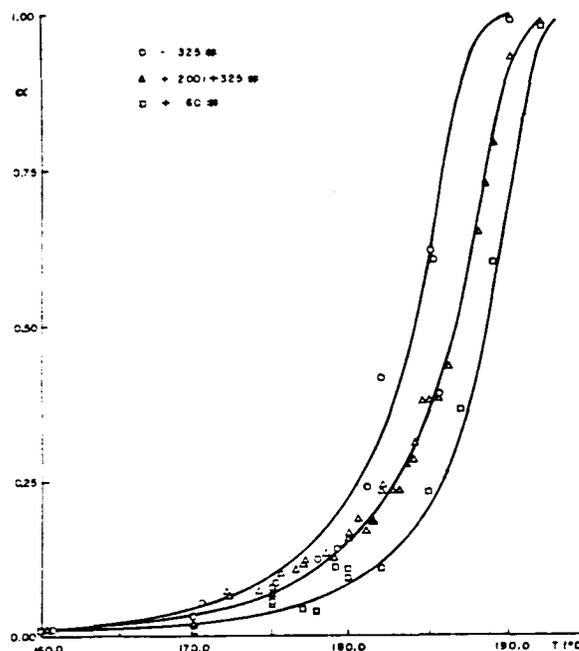


Figura 1. DECOMPOSIÇÃO ISÓCRONA DO $\text{Co}(\text{acac})_3$. Tempo de aquecimento: 20 minutos

A curva teórica para a granulometria de +200/ +325 #, obtida a partir de 34 medidas experimentais mostra uma correlação muito boa com os valores reais. O mesmo ocorre com a curva relativa à granulometria de +60 #, embora o número de pontos experimentais seja pequeno.

O erro absoluto médio por ponto, entre a curva teórica e os valores experimentais é descrito pelo parâmetro Δ definido por:

$$\Delta = \sqrt{\frac{\text{chi quadrado}}{n^{\circ} \text{ de pontos experimentais}}} \quad (8)$$

Os valores de Δ obtidos para as três curvas são mostrados na tabela I.

Tabela I. Valores de Δ para os ajustes isócronos

Granulometria (#)	Nº de pontos na curva	Δ
-325	12	0,035
+200/ +325	35	0,017
+60	15	0,016

cidade da reação na fase líquida não deve ser alterada significativamente por este fator. Estas hipóteses são coerentes, com os dados cinéticos mostrados na tabela III a qual contém valores das constantes de velocidade, em ambas as fases, para duas temperaturas diferentes e em função da granulometria.

A análise dos dados da Tabela III mostra que, de fato, há uma dependência acentuada do valor de k_s em relação à granulometria, o que não ocorre com o valor de k_l . Quando se passa da granulometria de +60 para -325, k_s apresenta uma variação superior a 100% enquanto que a variação de k_l fica em torno de 30%. Tal resultado fica ainda mais evidente quando se compara apenas os dados referentes as granulometrias de +60 e +200/ +325. Enquanto que o valor de k_l permanece praticamente constante, o valor de k_s varia de cerca de 100% com a diminuição do grão.

Tabela II. Parâmetros cinéticos obtidos no ajuste de curvas de decomposição térmica do $\text{Co}(\text{acac})_3$ usando-se o MFFL

Granulometria (#)	$E_s/\text{kJ mol}^{-1}$	$A_s \times 10^{-16}/\text{s}^{-1}$	$E_l/\text{kJ mol}^{-1}$	$A_l \times 10^{-17}/\text{s}^{-1}$
-325	174,01	0,80	171,63	1,70
+200/ +325	176,40	1,40	173,05	1,70
+60	178,95	1,30	171,86	1,40

Tabela III. Variação de k_s e k_l em função da granulometria

Granulometria (#)	Temperatura da Reação/°C			
	185,0		190,0	
	$k_s \times 10^4/\text{s}^{-1}$	$k_l \times 10^3/\text{s}^{-1}$	$k_s \times 10^4/\text{s}^{-1}$	$k_l \times 10^3/\text{s}^{-1}$
-325	1,5	5,8	2,4	9,4
+200/ +325	1,4	4,0	2,3	6,5
+60	0,7	4,5	1,1	7,3

Os valores de Δ , exceto aquele relativo à curva de -325 #, são comparáveis aos valores encontrados por Machado et alli⁵ e Yoshida⁷ no estudo de alguns quelatos de ferro e de cromo com ligantes dicarboxilados. O elevado valor de Δ para a curva de -325 # resulta do pequeno número de pontos experimentais e do erro relativo ao ponto experimental na temperatura de 182,0° C.

Os parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste são mostrados na tabela II.

A figura I evidencia que a decomposição é acelerada à medida que a granulometria diminui, como era de se esperar, uma vez que a reação no estado sólido deve ser mais rápida quando os grãos são menores. Entretanto, a velo-

Pode-se afirmar, portanto, que há uma boa adequação do MFFL ao tratamento dos dados experimentais obtidos no estudo da decomposição térmica do $\text{Co}(\text{acac})_3$. Entretanto, deve ser registrado que ainda não foi possível iden-

tificar o produto de decomposição responsável pela formação da fase líquida. A acetilacetona deve se volatilizar rapidamente uma vez que seu ponto de ebulição é de 139° C e o $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ funde-se acima de 195° C.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FINEP e CPq/UFMG pelo suporte financeiro do projeto.

BIBLIOGRAFIA

- Machado, R.M.; *Contribution à l'étude des conséquences chimiques de la réaction (n, γ) dans l'acetylacetone de*

- cobalt. Tese de Doutorado, Université de Grenoble, Grenoble (França), 1968.
- ² Cattrall, R.W.; Kellar, J.R.; West, R.O.; Proc. Australian At. Energy Symposium (1958) 628.
- ³ Scherzer, K.; Popp, C.; Geisler, G.; Z. Phys. Chem. (1968) 238, 24.
- ⁴ Guimarães, A.C.; *A decomposição térmica do trisacetilacetato de cobalto (III)*. Tese de Mestrado, ICEX/UFMG, Belo Horizonte, MG, 1972.
- ⁵ Machado, J.C.; Braga, M.M.; Luz, A.M.P.R.; Duplâtre, G.; *J. Chemical Soc. Faraday I*. (1980) 76, 152.
- ⁶ Barnum, D.W.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1961) 21, 321.
- ⁷ Yoshida, M.I.; *Cinética de decomposição térmica dos quelatos Tris-p-nitro-N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato de Fe(III) e Tris-O-nitro-N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato de Fe(II)*. Tese de Mestrado, ICEX/UFMG, Belo Horizonte, MG, 1982.
- ⁸ Bawn, C.E.H. in "Chemistry of the Solid State", ed. Garner, W.E. Butterworths, London (1955).

ARTIGO

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELÉTRONS DO Mn(II) e Fe(III) ADSORVIDOS NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL MODIFICADA COM O GRUPO 3(1-IMIDAZOLIL) PROPÍLICO

^aA. Tandredo, ^bY. Gushikem, ^cJ.C. Moreira e ^dO.R. Nascimento

^aInstituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP, Rio Claro.

^bInstituto de Química – UNICAMP, C.P. 6154, 13081 – Campinas (SP).

^cInstituto de Química – UNESP, Araraquara.

^dInstituto de Física e Química – USP, São Carlos.

Recebido em 28/5/87

RESUMO

São relatados os espectros de ressonância paramagnética de elétrons, à temperatura ambiente, do Mn(II) e Fe(III) adsorvidos sobre a superfície da sílica gel modificada. Os resultados foram interpretados em termos da Hamiltoniana de spins na forma $H = \beta H \cdot g \cdot S + D[S^2 - 1/3 S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2)$. Os valores calculados dos parâmetros D e E indicam uma pequena distorção da simetria axial para ambos os íons.

ABSTRACT

The electron spin resonance spectra at room temperature of Mn(II) and Fe(III) adsorbed on the modified silica gel surface are reported. The results have been interpreted in terms of the spin Hamiltonian $H = \beta H \cdot g \cdot S + D[S^2 - 1/3 S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2)$. Calculated D and E parameters indicate small distortion of the axial symmetry for both metal ions.

INTRODUÇÃO

O grande interesse despertado pelas propriedades e aplicações da sílica gel modificada por grupos organofuncio-

nais, tem estimulado grupos de pesquisadores a procurarem métodos para caracterização destes materiais. Como estes grupos organofuncionais são constituídos por átomos doadores de elétrons e portanto podem reagir com vários íons metálicos, têm sido empregadas técnicas como espectroscopia infravermelho¹⁻⁴, espectroscopia fotoacústica⁵, a combinação destes métodos⁶ e ressonância paramagnética de elétrons (RPE)⁷.

Relatamos num trabalho recente, procedimentos sobre o método de preparação e estudo das propriedades da sílica gel funcionalizada com o grupo 3(1-imidazolil) propila, onde foi verificado que este material reage com metais de transição e do grupo IIB formando complexos bastante estáveis.

Considerando-se o potencial de utilização, principalmente como suporte de catalisadores homogêneos e em processos analíticos de maneira geral, é de interesse que se estude mais a natureza da espécie imobilizada na superfície. Com este objetivo, apresentamos neste trabalho, resultados de EPR dos íons Mn(II) e Fe(III) adsorvidos na superfície da sílica gel modificada com o grupo 3(1-imidazolil) propila.

PARTE EXPERIMENTAL

Os compostos foram preparados de acordo com o procedimento descrito previamente^{3,4}.

Os espectros de EPR foram obtidos das amostras sólidas