

**ESTUDO DA CINÉTICA DE DESIDRATAÇÃO DO TRIS(MALONATO)FERRATO (III)
DE POTÁSSIO TRI-HIDRATADO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.**

Mauro M. Braga e José C. Machado

Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais; 31.270 - Belo Horizonte (MG)

Recebido em 29/07/89

ABSTRACT

The dehydration kinetics of potassium tris(malonate) ferrate(III) trihydrate was investigated using a rising temperature technique. It was found that the dehydration occurs between 70 and 100°C at a heating rate of 10°/min. Analysis of the experimental data, using different differential and integral calculation methods, indicated that the dehydration follows a first order kinetics, according to

$$k/s^{-1} = 1,0 \times 10^{25} \exp(-182,8 \text{ kJ mol}^{-1}/RT)$$

INTRODUÇÃO

A determinação de parâmetros cinéticos através de curvas termogravimétricas não isotérmicas é um procedimento que se tornou freqüente a partir da década de 70¹⁻⁵. Os métodos de cálculo supõem uma taxa de aquecimento constante e uma equação de velocidade do tipo:

$$d\alpha/f(\alpha) = (Z/\beta) \exp(-E/RT) dT \quad (1)$$

em que α representa a fração decomposta, β a taxa de aquecimento e $f(\alpha)$ é uma função característica do mecanismo da reação (por exemplo, se a reação for de "ordem n", $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$). Os símbolos Z, E, R e T representam, respectivamente, o fator pré-exponencial, a energia de ativação, a constante universal dos gases e a temperatura absoluta.

Alguns dos métodos mais freqüentemente empregados exigem, como etapa inicial, a integração da expressão (1), o que não pode ser realizado analiticamente. Esses métodos são designados genericamente como métodos integrais e diferem entre si pela aproximação utilizada ao integrar o segundo membro da equação (1), ou pelos procedimentos usados após a integração. São exemplos destes métodos os de Coats e Redfern⁶ (método I), Zsakó⁷ (método II) e MacCallum e Tanner⁸ (método III). Em todos eles, a função $f(\alpha)$ deve ser determinada através de um processo de ensaio e erro em que vários mecanismos são testados, escolhendo-se como mais provável aquele que melhor se adequar aos resultados experimentais.

Os métodos diferenciais originam-se da expressão (1), reescrita na forma:

$$(d\alpha/dT)/f(\alpha) = (Z/\beta) \exp(-E/RT) \quad (2)$$

O termo $d\alpha/dT$ pode ser determinado experimentalmente e

vários procedimentos são possíveis para o cálculo de Z e E. Dentre os métodos diferenciais, um dos mais empregados é o proposto por Sharp e Wentworth⁹ (método IV).

Diversos autores têm observado os problemas associados à determinação do mecanismo da reação a partir de uma única curva termogravimétrica¹⁰⁻¹³. Criado e Morales¹¹ chamaram a atenção para a dificuldade de, com uma única curva termogravimétrica, distinguir um mecanismo da 1ª ordem daqueles que obedecem as equações de Avrami-Erofeev. Esses problemas levaram Bagghi e Sen¹⁴ a propor a utilização simultânea de métodos diferenciais e integrais para a determinação da função $f(\alpha)$. Recentemente, Arnaiz e colaboradores¹⁵ verificaram que o emprego de métodos integrais que utilizam apenas uma curva TG não permite identificar o mecanismo da desidratação de um complexo de tungstênio.

O comportamento térmico do tris(malonato)ferrato(III) de potássio tri-hidratado(TMFK.3H₂O) foi estudado anteriormente, com a utilização de técnicas de espectroscopia Mössbauer, raios X, espectrometria na região do I.V. e análise termogravimétrica¹⁶. Observou-se que o processo de decomposição apresenta três etapas distintas, a primeira delas correspondendo à perda da água de hidratação.

No presente trabalho, estudou-se a cinética de desidratação do TMFK.3H₂O em N₂, a partir de uma única curva TG, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A comparação dos resultados obtidos pelo emprego dos métodos I a III com aqueles encontrados para o método IV permite escolher a equação

$$f(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$$

como representativa do mecanismo mais provável para a reação de desidratação, o que será mostrado a seguir.

MÉTODOS DE CÁLCULO EMPREGADOS

No método I⁶, a integração do 2º membro da expressão (1) é efetuada por um desenvolvimento em série em que são desprezados os termos de ordem maior ou igual a 2. Dessa forma, obtém-se a equação:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha d\alpha/f(\alpha) = (Z/\beta) \int_0^T \exp(-E/RT) dT = (ZRT^2/\beta E) [1-2RT/E] \exp(-E/RT) \quad (3)$$

O termo $(1-2RT/E)$ permanece praticamente constante, ao longo da reação (geralmente muito próximo de um). Assim, ao se escolher a função $g(\alpha)$ correta, o gráfico de $\log g(\alpha)/T^2$ em função de T^{-1} deve ser linear e permite determinar E e Z.

Os métodos II e III empregam a relação:

$$p(x) = -\int_{-\infty}^x [\exp(-u)/u^2] du = \exp(-x)/x - \int_x^{\infty} [\exp(-u)/u] du \quad (4),$$

onde $u = E/RT$ e x é o valor de u na temperatura da amostra. Utilizando a expressão (4), a forma integrada da equação (1) pode ser escrita como:

$$\log g(\alpha) - \log p(x) = \log(ZE/\beta R) = B \quad (5),$$

$$\text{onde } g(\alpha) = \int_0^{\alpha} d\alpha/f(\alpha).$$

Flynn e Wall¹⁷ relacionaram várias aproximações possíveis para o cálculo de $\log p(x)$. Zsakó⁷ publicou uma tabela de $\log p(x)$ em função de E e T . Com a utilização de uma tabela deste tipo, procura-se a função $g(\alpha)$ que mais aproxime o termo B de uma constante. Determina-se, assim, simultaneamente $g(\alpha)$ e E . O fator pré-exponencial é calculado pela relação:

$$\log Z = \bar{B} + \log \beta R - \log E \quad (6),$$

em que \bar{B} representa o valor médio de B . O emprego do método II pode ser simplificado com o uso das tabelas de $\log g(\alpha)$ em função de α publicadas por Satava e Skvara¹⁸.

MacCallum e Tanner⁸ observaram, empiricamente, que $\log p(x)$ é uma função linear de T^{-1} e, portanto, o mesmo deve ocorrer com $\log g(\alpha)$, tendo em vista a equação (5). Desta forma, demonstraram que:

$$\log g(\alpha) = \log ZE/\beta R - 0,48E^{0,44} - 1000(0,45 + 0,22E)/T \quad (7).$$

Portanto, quando se escolhe a função $g(\alpha)$ correta, um gráfico de $\log g(\alpha)$ em função de T^{-1} deve ser linear, permitindo o cálculo de E e Z .

O método IV utiliza diretamente a expressão (2). Quando se escolhe o mecanismo correto, um gráfico de $\log(d\alpha/dT)/f(\alpha)$ em função de T^{-1} deve ser linear, possibilitando a determinação de E e Z .

PARTE EXPERIMENTAL

O TMFK.3H₂O foi sintetizado conforme descrito anteriormente¹. A curva TG, com velocidade de aquecimento de 10°C/min, foi obtida em uma termobalança PERKIN-ELMER, modelo TGS-1, em atmosfera de N₂. Utilizou-se amostra de 2 mg e a velocidade corrida do papel foi de 0,5 pol/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva TG obtida está representada na figura 1. A curva é muito semelhante à obtida em ar¹⁸. A etapa referente à desidratação ocorre entre 70 e 100°C e corresponde a uma perda de massa relativa de 10,7% (valor teórico 10,1%). Os valores experimentais de α podem ser calculados com o emprego da relação

$$\alpha = (W_0 - W_T)/(W_0 - W_{\infty}),$$

onde W_0 , W_{∞} e W_T representam, respectivamente, a massa antes que a desidratação tenha se iniciado, a massa após o término do processo de desidratação e a massa numa temperatura T qualquer entre 70 e 100°C.

As funções $g(\alpha)$ e a $f(\alpha)$ dos principais mecanismos de reações de decomposição de sólidos são mostradas na tabela I. Os símbolos utilizados para os mecanismos são os habitualmente encontrados na literatura.

TABELA I - Funções $g(\alpha)$ e $[f(\alpha)]^{-1}$ para mecanismos de decomposição de sólidos

Mecanismo	$g(\alpha)$	$[f(\alpha)]^{-1}$	Etapa Determinante para a lei de velocidade
D ₁	α^2	(2α)	Difusão unidimensional, lei parabólica.
D ₂	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + a$	$-1/\ln(1-\alpha)$	Difusão bidimensional. Simetria cilíndrica.
D ₃	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$(2/3)[1-(1-\alpha)^{1/3}]/(1-\alpha)^{2/3}$	Difusão tridimensional, equação de Jander.
D ₄	$1-(2/3)\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$	$(2/3)[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]$	Difusão tridimensional. Equação de Ginstling-Broushstein
F ₁	$-1/\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)^{-1}$	Nucleação caótica. Lei de "primeira ordem"
A ₂	$[-1/\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$(1/2)[-1/\ln(1-\alpha)]^{-1/2}(1-\alpha)^{-1}$	Nucleação caótica. Equação de Avrami-Erofeev
A ₃	$[-1/\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$(1/3)[-1/\ln(1-\alpha)]^{-2/3}(1-\alpha)^{-1}$	Nucleação caótica. Equação de Avrami-Erofeev.
R ₂	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$	$(1/2)(1-\alpha)^{-1/2}$	Reação na fase limítrofe, simetria cilíndrica.
R ₃	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$	$(1/3)(1-\alpha)^{-2/3}$	Reação na fase limítrofe, simetria esférica.

TABELA II - Coeficientes de correlação linear para o método I

Mecanismo	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	F ₁	A ₂	A ₃	R ₂	R ₃
r	0.927	0.951	0.980	0.962	0.996	0.995	0.995	0.967	0.979

A Tabela II mostra os resultados da aplicação do método I aos dados experimentais, considerando os mecanismos listados na tabela I. O parâmetro r representa o coeficiente de correlação linear. Observa-se que os mecanismos F₁, A₂ e A₃ podem descrever a curva TG experimental, sendo possível descartar os demais. Na tentativa de elucidar qual destes três mecanismos descreve efetivamente a desidratação do TMFK.3H₂O, os dados experimentais foram tratados pelos métodos II e III. No caso do método II, o parâmetro δ, definido por:

$$\delta = \left[\frac{1}{n} (B_i - \bar{B})^2 / n \right]^{1/2} \quad (8)$$

em que n é o número de pontos experimentais, permite verificar se B se aproxima de uma constante. Valores de δ próximos de zero indicam que B se aproxima de um valor constante. Os valores de log p(x) foram calculados usando-se a aproximação de Doyle:

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567E/RT \quad (9)$$

Por outro lado, o método III exige que a expressão (7) represente uma relação linear. A tabela III mostra os resultados da aplicação dos métodos II e III aos dados experimentais, quando se consideram os mecanismos F₁, A₂ e A₃. Novamen-

te observa-se que os três mecanismos são, de acordo com o método do III, indistintamente adequados aos valores experimentais. À primeira vista, entretanto, os resultados do método II permitiriam escolher o mecanismo A₃ como o mais provável. Mas pode ser verificado que todos os valores de δ são igualmente bons. As 9 curvas teóricas de α em função de T, traçadas com os parâmetros cinéticos obtidos com os três métodos (modelos F₁, A₂ e A₃), são indistinguíveis entre si e se aproximam dos resultados experimentais, o que pode ser observado na figura 2a. Deve-se então concluir que não é possível elucidar o mecanismo da desidratação do TMFK.3H₂O somente com o emprego de métodos integrais que utilizam apenas uma curva TG. Esta não seletividade dos métodos integrais reside, como apontado por Criado e Morales¹⁰, na forma das funções g(α) para estes mecanismos.

Todos os métodos integrais de uma única curva têm como ponto de partida a determinação de log g(α). Observando-se a tabela I, verifica-se que, para os mecanismos F₁, A₂ e A₃, as funções log g(α) diferem entre si apenas por uma constante. O mesmo não ocorre, entretanto, com as funções f(α) características desses mecanismos. Deve-se, portanto, esperar que o emprego de um método diferencial permita determinar qual dos 3 mecanismos é o mais provável.

TABELA III - Resultados da aplicação dos métodos II e III aos dados experimentais

Mecanismo	MÉTODO II			Mecanismo	MÉTODO III		
	F ₁	A ₂	A ₃		F ₁	A ₂	A ₃
δ	0.034	0.017	0.010	r	0.996	0.996	0.996

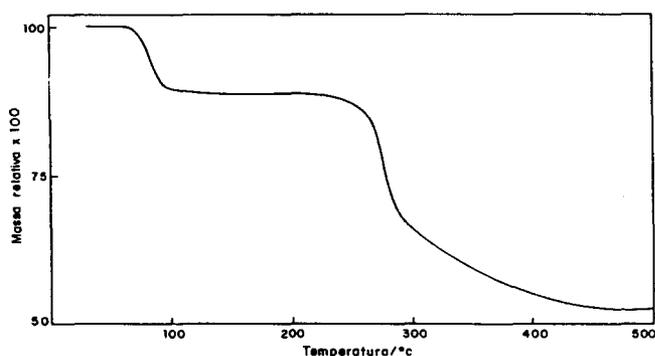


Figura 1 - Curva termogravimétrica para o TMFK. 3H₂O, em atmosfera de N₂, com taxa de aquecimento de 100°C min⁻¹

A tabela IV indica os coeficientes de correlação linear obtidos quando se aplica a expressão (2) aos dados experimentais (Métodos IV).

TABELA IV - Coeficientes de correlação linear para o método IV

Mecanismo	F ₁	A ₂	A ₃
r	0.993	0.960	0.959

Como pode ser verificado, apenas o mecanismo F₁ revela-

se adequado aos dados experimentais. Na figura 2b são confrontadas a curva α em função de T experimental com as curvas teóricas calculadas a partir dos valores de Z e E obtidos com o emprego do método IV, o que comprova que o mecanismo F₁ é o mais provável. Um argumento adicional pode ser ainda acrescentado. De acordo com o trabalho de Bagghi e Sen¹⁵, a utilização simultânea de métodos integrais e diferenciais permite determinar o mecanismo da decomposição. Deve-se escolher o mecanismo que resultar em menor variação de E, quando se comparam os métodos integrais com os diferenciais. No caso em estudo, a comparação dos valores de E obtidos com os métodos I a IV revela uma variação máxima de E de 5% para o mecanismo F₁, de 15% para A₂ e de 45% para A₃. Tomando-se os valores médios de E e lnZ, encontrados com o emprego dos métodos I a IV para o mecanismo F₁, obtém-se: E = 182,8 ± 4,6 kJ/mol e lnZ = 57,6 ± 1,5.

A constante de velocidade para a desidratação é descrita, portanto, pela relação:

$$k/s^{-1} = 1,0 \times 10^{25} \exp(-182,8 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \quad (10)$$

CONCLUSÕES

De acordo com o previsto por Criado e Morales¹⁰, o emprego de métodos integrais de uma única curva TG dinâmica

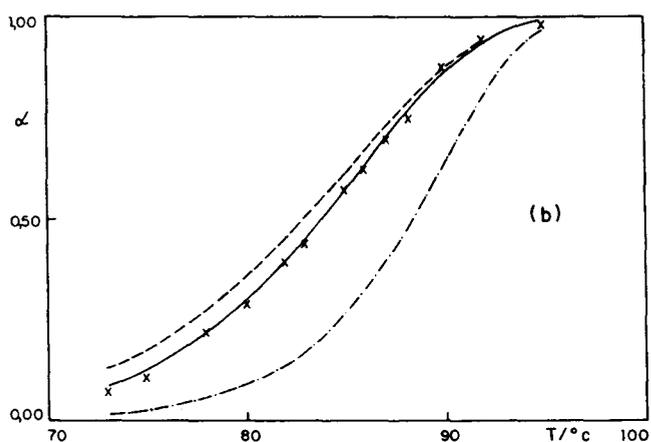
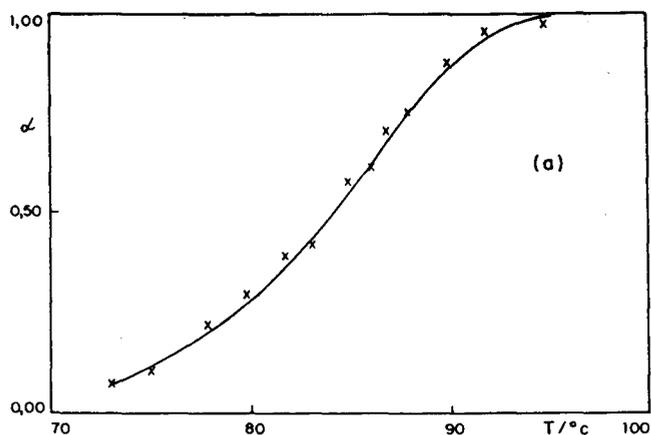


Figura 2 - Comparação das curvas (α) versus T experimental e teóricas. X - resultados experimentais; em (a) - curvas teóricas para os métodos I a III e mecanismos F_1 , A_2 e A_3 ; em (b), curvas teóricas para o modelo IV: —, F_1 ; ---, A_2 ; -.-.-, A_3 .

não permite determinar o mecanismo de desidratação do $\text{TMFK} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Três mecanismos seriam igualmente prováveis: a lei de primeira ordem e as equações de Avrami-Erofeev (equações F_1 , A_2 e A_3 da tabela D). Essa indeterminação pode ser levantada com a utilização do procedimento sugerido por Bagghi e Sen¹⁴ que combina os resultados obtidos através de métodos integrais com aqueles verificados com o emprego de métodos diferenciais. Verificou-se que a desidratação obedece a uma cinética de primeira ordem, com $E = 182,8 \pm 4,6$ kJ/mol e $\ln Z = 57,6 \pm 1,5$.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à FINEP o apoio financeiro para o desenvolvimento do trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Kanungo, S.B.; *Ind. J. Chem.* (1973), 11, 162.
2. Bonomo, R.P.; Gurrieri, S.; Musumeci, S.; Rizzarelli, E.; Siracusa, G.; *Thermochim. Acta* (1974), 10, 119.
3. Zsakó, J.; Várhelyi, C.S.; Csgei, B.; Zsakó Jr., J.; *Thermochim. Acta* (1981), 45, 11.
4. Radhakrishnam Nair, T.D.; Sreeman, P.; Thankarajan, N.; *J. Ind. Chem. Soc.* (1982), 59, 415.
5. Foster, K. A., House Jr., J.E.; *Thermochim. Acta* (1983), 60, 389.
6. Coats, A.W.; Redfern, J.P.; *Nature* (1964), 201, 68.
7. Zsakó, J.; *J. Phys. Chem.* (1968), 72, 2406.
8. MacCallum, J.R.; Tanner, J.R.; *Europ. Polym. J.* (1970), 6, 1033.
9. Sharp, J.H.; Wentworth, S.A.; *Anal. Chem.* (1969), 41, 2060.
10. Criado, J.M.; Morales, J.; *Thermochim. Acta* (1976), 16, 382.
11. Ball, M.C.; Casson, M.J.; *Thermochim. Acta* (1978), 27, 387.
12. Dharwadkar, S.R.; Chandrasekharaiah, M.S.; Karkhanavala, M. D.; *Thermochim. Acta* (1978), 25, 372.
13. House, J.E.; *Thermochim. Acta* (1981), 47, 379.
14. Bagghi, T.P.; Sen, P.K.; *Thermochim. Acta* (1981), 51, 175.
15. Arnaiz, A.; Cuadrado, L.; Santiago, C.; Lorrente, L.; Arrieta, J.M.; *Thermochim. Acta* (1988), 130, 345.
16. Abras, A.; Jesus Filho, M.F.; Braga, M.M.; *Thermochim. Acta* (1986), 101, 35.
17. Flynn, J.H.; Wall, L.A.; *J. Res. Nat. Bur. Stad* (1966), 70A, 487.
18. Satava, V.; Skvara, F.; *J. Am. Ceram. Soc.* (1969), 52, 591.