

ESTUDO CINÉTICO POR TG E DSC DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE ALGUNS ADUTOS DE HALETOS DE CÁDMIO

Robson Fernandes de Farias

Departamento de Química - Universidade Federal de Roraima - Av. Venezuela s/n, 69310-270 - Boa Vista - RR

Ótom Anselmo de Oliveira, Hélio Scatena Júnior, Filipe Martel de Magalhães Borges e Ademir Oliveira da Silva

Departamento de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Av. Senador Salgado Filho s/n - CP 1662 - 59072-970 - Natal - RN

Recebido em 24/2/97; aceito em 9/6/97

KINETICAL STUDY BY TGA AND DSC DATA OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF SOME CADMIUM HALIDE ADDUCTS. By DSC data, the kinetical parameters E_a , n and A were calculated for the thermal decomposition of the adducts $CdCl_2 \cdot 2dmf$, $CdCl_2 \cdot dmf$ and $CdBr_2 \cdot dmf$ (dmf = dimethylformamide) by using Rogers and Smith method. The found values were: $E_a = 85, 176$ and 101 kJ mol^{-1} , $n = 0.23, 0.25,$ and 0.17 , $A = 2.40 \times 10^9, 1.89 \times 10^{19}$ and 1.07×10^9 respectively. By TGA data, the kinetical parameters for the thermal decomposition of the adduct $CdCl_2 \cdot 1,5 dmeu$ ($dmeu$ =dimethylethyleneurea) were calculated by using five different methods.

Keywords: thermal decomposition; kinetical parameters; cadmium adducts.

INTRODUÇÃO

A dimetilformamida (dmf) é a mais simples das amidas N-substituídas e, devido às suas características, é uma das amidas mais utilizadas como solvente em processos industriais e no laboratório¹. A dimetiletilenouréia ($dmeu$), diferentemente da etilenouréia da qual é derivada, é líquida à temperatura ambiente, chegando a ser utilizada como solvente em sínteses ou estudos espectroscópicos^{2,3}.

O estudo cinético da termodecomposição de sólidos pode ser efetuado utilizando-se dados de TG, DTA ou DSC⁴. Comumente, este tipo de estudo é aplicado à desidratação de sais, decomposição de polímeros, explosivos e compostos de coordenação.

Neste trabalho analisa-se, do ponto de vista cinético, a decomposição térmica dos adutos $CdCl_2 \cdot 2dmf$, $CdCl_2 \cdot dmf$ e $CdBr_2 \cdot dmf$ ^{5,6}, através de dados de DSC, utilizando-se o método de Rogers e Smith⁷ e, através de dados de termogravimetria, estuda-se cineticamente a decomposição do aduto $CdCl_2 \cdot 1,5dmeu$ ⁸ utilizando-se os métodos de Coats-Redfern⁹, Freeman¹⁰, Horovitz¹¹, Blazejowski¹² e Zsakó¹³.

O principal objetivo do presente trabalho é correlacionar, de forma a mais precisa possível, os parâmetros cinéticos calculados (E_a = energia de ativação, n = ordem de reação e A = fator pré-exponencial) com as características estruturais dos compostos estudados, tentando-se dar a estes termos um significado físico adequado quando os aplicamos à termodecomposição de compostos de coordenação. São propostas hipóteses que, pretendemos, sejam objeto de estudo em trabalhos mais extensos e minuciosos a serem realizados posteriormente.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese e Análise Elementar dos Compostos

O aduto $CdCl_2 \cdot 2dmf$ foi sintetizado pela dissolução de 1,8g de $CdCl_2$ em 15 cm^3 de dmf . A solução produzida foi colocada em banho de gelo e deixada em agitação por uma hora, sendo o excesso de ligante removido posteriormente por evaporação a vácuo, sendo que, durante a evaporação, o aduto

forma aglomerados que dificultam a secagem, que se completa apenas após 20 h.

O $CdCl_2 \cdot dmf$ foi obtido pela dissolução de 1,8 g de $CdCl_2$ em 1,2-dicloroetano sendo em seguida adicionados a esta solução 0,72 g de dmf , deixando-se a mistura resultante em agitação por quatro horas. Durante o período de agitação, houve a formação de precipitado que foi filtrado em placa porosa, lavado três vezes com éter etílico e seco a vácuo.

O $CdBr_2 \cdot dmf$ foi preparado pela dissolução de 2,0g de $CdBr_2$ em 15 cm^3 de dmf deixando-se a solução em agitação por duas horas. Em seguida, adicionou-se éter etílico à solução, o que promoveu a precipitação do aduto, que foi então filtrado em placa porosa e seco a vácuo.

O $CdCl_2 \cdot 1,5 dmeu$ foi obtido misturando-se 1,5g de $CdCl_2$ a 15 cm^3 de $dmeu$, deixando-se a mistura em agitação por 24 h. O aduto formado foi lavado com éter etílico e seco a vácuo.

Para todos os adutos, a determinação dos teores de metal foi efetuada por titulação complexométrica com EDTA e a determinação de haletos, por titulação potenciométrica com $AgNO_3$ ¹⁴.

Para os adutos com dmf , os teores de nitrogênio foram determinados pelo método de Kjeldahl¹⁴. Para o aduto com $dmeu$, os teores de C, N e O foram determinados em microanalisador de IQ da USP.

Aparelhagem

As curvas DSC a partir das quais os parâmetros cinéticos foram calculados para os compostos com dmf , foram obtidas em um DSC da Perkin-Elmer, com uma taxa de aquecimento de $4,2 \times 10^{-2} \text{ K s}^{-1}$. A curva TG para o $CdCl_2 \cdot 1,5 dmeu$ foi obtida num TGA⁷ da Perkin-Elmer em atmosfera de N_2 à $0,16 \text{ K s}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1) $CdCl_2 \cdot 2dmf$, $CdCl_2 \cdot dmf$ e $CdBr_2 \cdot dmf$

Analisando-se as curvas termogravimétricas obtidas^{5,6}, verifica-se que para os três compostos, a decomposição térmica inicia-se

pela saída dos ligantes, ocorrendo em seguida a sublimação do haleto. Para o $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{dmf}$, a perda dos ligantes acontece em duas etapas, uma para cada ligante :



Os parâmetros cinéticos calculados são apresentados na tabela 1:

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para alguns adutos entre dmf e haletos de Cd (método de Rogers e Smith)

composto	E_a (kJ mol^{-1})	n	A	$T_i - T_f$ (K)
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{dmf}$	85	0,23	$2,40 \times 10^9$	339-378
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{dmf}$	176	0,25	$1,89 \times 10^{19}$	398-434
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{dmf}^*$	176	0,50	$2,54 \times 10^{19}$	425-440
$\text{CdBr}_2 \cdot \text{dmf}$	101	0,17	$1,07 \times 10^9$	387-458

* composto obtido pela degradação térmica do $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{dmf}$

Provavelmente, a etapa determinante na decomposição térmica desses compostos, seja a ruptura da ligação metal-ligante. Sendo assim, é de se esperar que exista algum tipo de relação numérica entre E_a e $D(\text{M-O})$ (entalpia de ligação metal-oxigênio). As entalpias de ligação metal-oxigênio para $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{dmf}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{dmf}$ e $\text{CdBr}_2 \cdot \text{dmf}$ são de 135, 208 e 187 kJ mol^{-1} respectivamente^{4,5}, mostrando que E_a e $D(\text{M-O})$ aumentam paralelamente.

O fato de n e A serem diferentes para $\text{CdCl}_2 \cdot \text{dmf}$ e $\text{CdCl}_2 \cdot \text{dmf}^*$, indica que o modo de preparação do composto certamente é também fator determinante em sua cinética de decomposição, provavelmente devido a diferenças de natureza estrutural, seja a nível molecular ou em termos de forma e compactação dos grãos formados. Vale a pena perceber que, assim como n e A, a temperatura do início da degradação térmica t_i também é maior para o $\text{CdCl}_2 \cdot \text{dmf}^*$.

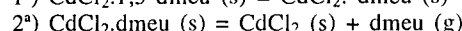
Comparando-se os valores de A para o $\text{CdCl}_2 \cdot \text{dmf}$ e o $\text{CdBr}_2 \cdot \text{dmf}$, constata-se uma diferença muito significativa, que não pode ser explicada simplesmente em função de possíveis diferenças estruturais, uma vez que os difratogramas de raios X (método do pó) sugerem serem estes compostos isomorfos⁵. A explicação pode talvez ser encontrada nas diferentes vias de síntese utilizadas para os dois compostos^{5,6}, o que pode ter

determinado diferenças nos tamanhos e formatos dos grãos produzidos, alterando assim sua área superficial, o que certamente influencia a cinética de decomposição. Assim, os valores de A, ao menos para a cinética de termodecomposição de compostos de coordenação, parecem se relacionar com o que se poderia chamar de macroestrutura dos compostos, ou seja, as características morfológicas dos grãos formados.

2) $\text{CdCl}_2 \cdot 1,5 \text{ dmeu}$

Pelo fato da curva DSC obtida não ser bem definida, optou-se por efetuar o cálculo dos parâmetros cinéticos para este composto, utilizando-se os dados de termogravimetria⁸.

O composto degrada-se termicamente em duas etapas:



Os cálculos foram efetuados utilizando-se programas em linguagem Basic, desenvolvidos por H. S. Júnior (Tabela 2).

Percebe-se que, de um modo geral, os valores de E_a , n e A obtidos através dos cinco métodos utilizados, concordam entre si, dentro de um limite tolerável.

Os valores obtidos para a segunda etapa da degradação térmica, assemelham-se aos encontrados para os compostos com dmf que apresentam mesma estequiometria que o intermediário $\text{CdCl}_2 \cdot \text{dmeu}$ (que não chegou a ser sintetizado), indicando que a geometria dos compostos constitui-se em fator determinante para a cinética de decomposição. O fato dos valores de E_a , n e A serem bastante maiores para a primeira etapa que para a segunda, parece confirmar esta hipótese.

Em face dos elevados valores de A, deve-se esperar que a primeira etapa de decomposição seja mais rápida que a segunda, o que pode ser realmente constatado analisando-se a curva TG.

Novamente, elevados valores de A, parecem relacionar-se à morfologia dos grãos do composto, ficando implícito que, quanto mais finamente divididos forem os grãos (quanto maior a área superficial), maiores serão os valores de A.

Uma vez que a dmeu é um ligante monodentado, e não bi ou polidentado, a existência de uma estequiometria fracionária pode ser explicada como consequência da polimerização do composto. Uma vez que os valores de n são de duas a três vezes maiores para a primeira etapa, a existência de um elevado valor para n, parece associar-se de alguma forma à presença de uma geometria irregular para o composto, e não apenas à presença de um número maior de ligantes (veja-se por exemplo o valor de n para o $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{dmf}$).

Tabela 2. Parâmetros cinéticos para o aduto $\text{CdCl}_2 \cdot 1,5 \text{ dmeu}$ 1ª etapa

método	E_a (I)	n	A	correlação	$T_i - T_f$ (K)	$\alpha_i - \alpha_f$	B
a	611,7	1,8	$2,0 \times 10^{73}$	0,9935	394-405	0,04-0,93	12
b	673,6	1,8	*	0,9280	392-407	0,007-0,99	16
c	599,8	1,6	$5,8 \times 10^{76}$	0,9985	394-406	0,004-0,97	13
d	699,9	1,9	$3,8 \times 10^{87}$	0,9879	392-406	0,007-0,97	15
e	571,3	1,7	$1,26 \times 10^{74}$	0,9954	395-405	0,007-0,93	11

a= Coats-Redfern, b= Freeman, c= Horovitz, d= Blazejowski, e= Zsakó

I= kJ mol^{-1} , α = grau de avanço da reação, B= n^0 de dados

* este método não permite calcular o valor do fator pré-exponencial

2ª etapa

método	E_a (I)	n	A	correlação	$T_i - T_f$ (K)	$\alpha_i - \alpha_f$	B
a	115,9	0,3	$6,6 \times 10^{10}$	0,9980	455-511	0,004-0,95	57
b	145,8	0,7	*	0,9932	457-511	0,004-0,95	55
c	139,3	0,7	$3,7 \times 10^{12}$	0,9988	450-512	0,003-0,96	63
d	117,8	0,3	$8,8 \times 10^7$	0,9974	450-512	0,003-0,96	63
e	114,8	0,3	$1,3 \times 10^9$	0,9978	450-510	0,003-0,94	61

Uma vez que os valores de E_a são muito elevados para a primeira etapa, em relação a uma entalpia de ligação metal-oxigênio relativamente baixa ($154,9 \text{ kJ mol}^{-1}$)⁸ para este composto, diferentemente dos compostos com dmf, grande parte do valor de E_a parece estar comprometido com outros processos além da ruptura da ligação metal-ligante, como difusão do produto gasoso formado através do composto sólido remanescente, dessorção do produto gasoso formado da superfície do composto sólido remanescente, e rearranjos de natureza estrutural, quer da micro ou da macro estrutura do composto sólido.

REFERÊNCIAS

1. Lagowski, J. J.; *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*; vol. IV, Academic Press, 1976.
2. Sakurai, H.; Kondo, F.; *J. Org. Chem.* **1976**, *117*, 149.
3. Rosenfarb, J.; Caruzo, J. A.; *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 3492.
4. Brown, M. E.; Phillipotts, C. A. R.; *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 556.
5. Oliveira, O. A. de; Tese de Doutorado; IQ - Unicamp, 1981.
6. Oliveira, O. A. de; Airoidi, C.; Chagas, A.P.; *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 136.
7. Rogers, R. N.; Smith, L. C.; *Thermochim. Acta* **1970**, *1*, 1.
8. Farias, R. F. de; Oliveira, O. A. de; *Quím. Nova* **1996**, *19*, 100.
9. Coats, A. W.; Redfern, A. P.; *Nature* **1964**, *68*, 201.
10. Freeman, S.; Carroll, B.; *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 394.
11. Horowitz, H. H.; Metzger, G.; *Anal. Chem.* **1963**, *35*, 1464.
12. Blazejowski, I; *Thermochim. Acta* **1984**, *76*, 359.
13. Zsako, J.; *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2406.
14. Harris, D. C.; *Quantitative Chemical Analysis*; W. H. Freeman and Company, New York, 1995.