

**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  $101 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $n = 0.23, 0.25$ , and  $0.17$ ,  $A = 2.40 \times 10^9, 1.89 \times 10^{19}$  and  $1.07 \times 10^9$  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 laboratório<sup>1</sup>. 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<sup>2,3</sup>.

O estudo cinético da termodecomposição de sólidos pode ser efetuado utilizando-se dados de TG, DTA ou DSC<sup>4</sup>. 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  $CdBr_2 \cdot dmf$ <sup>5,6</sup>, através de dados de DSC, utilizando-se o método de Rogers e Smith<sup>7</sup> e, através de dados de termogravimetria, estuda-se cineticamente a decomposição do aduto  $CdCl_2 \cdot 1,5dmeu$ <sup>8</sup> utilizando-se os métodos de Coats-Redfern<sup>9</sup>, Freeman<sup>10</sup>, Horovitz<sup>11</sup>, Blazejowski<sup>12</sup> e Zsakó<sup>13</sup>.

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  $CdCl_2 \cdot 2 dmf$  foi sintetizado pela dissolução de 1,8g de  $CdCl_2$  em  $15 \text{ cm}^3$  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  $15 \text{ cm}^3$  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  $15 \text{ cm}^3$  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  $AgNO_3$ <sup>14</sup>.

Para os adutos com  $dmf$ , os teores de nitrogênio foram determinados pelo método de Kjeldahl<sup>14</sup>. Para o aduto com  $dmeu$ , os teores de C, N e O foram determinados em microanalisador do 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 TGA<sup>-7</sup> 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<sup>5,6</sup>, 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                           | $E_a$<br>( $\text{kJmol}^{-1}$ ) | n    | A                     | $T_i - T_f$<br>(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  $\text{kJ mol}^{-1}$  respectivamente<sup>4,5</sup>, 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  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{dmf}^*$ .

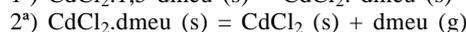
Comparando-se os valores de A para o  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{dmf}$  e o  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{dmf}$ , constata-se uma diferença muito significativa, que não pode ser explicada simplesmente em função de possíveis diferenças estruturais, uma vez que os difratogramas de raios X (método do pó) sugerem serem estes compostos isomorfos<sup>5</sup>. A explicação pode talvez ser encontrada nas diferentes vias de síntese utilizadas para os dois compostos<sup>5,6</sup>, 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 termogravimetria<sup>8</sup>.

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) | $\alpha_i \cdot \alpha_f$ | 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=  $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $\alpha$ = grau de avanço da reação, B= n° 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) | $\alpha_i \cdot \alpha_f$ | 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 ( $154,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>8</sup> 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, desorção 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.