

# Eclética Química

*Print version* ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

**Eclet. Quím. vol.27 São Paulo 2002**

**<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000100003>**

## **PARÂMETROS CINÉTICOS DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE COMPLEXOS ENTRE PERCLORATOS DE TERRAS RARAS COM LACTAMA**

**Anne Michelle Garrido PEDROSA\***

**Mary Kalina Sarmiento BATISTA\***

**Filipe Martel Magalhães BORGES\***

**Léa Barbieri ZINNER\***

**Hélio SCATENA JÚNIOR\***

**Dulce Maria de Araújo MELO\***

**RESUMO:** Complexos de percloratos à base de terras raras com a 2-azaciclononana (AZA) foram obtidos a partir da reação entre os respectivos sais hidratados com a AZA (proporção molar 1:8) pelo método de difusão de vapor e caracterizados por titulação complexiométrica com EDTA, microanálise (CHN), espectroscopia vibracional na região do IV, termogravimetria em atmosfera de ar e N<sub>2</sub> e calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de N<sub>2</sub>. O estudo cinético desse trabalho foi realizado utilizando um software em QBASIC que faz a simulação dos dados termogravimétricos a partir de um conjunto dado de parâmetros cinéticos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Cinética; decomposição térmica; percloratos; lactama

### **Introdução**

As Terras Raras (TR) são objetos de grande interesse teórico e experimental devido à sua extensa utilização em diversos campos de aplicação tecnológica, tais como: lasers, semicondutores, materiais cerâmicos nobres, ligas metálicas, etc<sup>[2, 4, 5, 7, 8, 12, 13]</sup>.

Dentre o grande número de compostos de coordenação com ligantes orgânicos estão os com as lactamas que vem sendo estudados pelo nosso grupo <sup>[3, 9, 10, 11, 14, 17]</sup>. O interesse em complexos de

coordenação com lactamas tem uma grande importância devido à sua semelhança com polipeptídeos e proteínas, sendo dessa forma considerados como modelos úteis na tentativa de solucionar propriedades físicas e químicas da ligação peptídica<sup>[16]</sup>. As complexidades da interação dessa lactama tem sido relatadas por Triggs et. al.<sup>[15]</sup>, onde o autor discute a presença da ligação de hidrogênio no estado sólido. O interesse no ânion perclorato resulta do fato de ele ser pouco coordenante, possibilitando a complexação do metal exclusivamente pelas moléculas orgânicas.

O objetivo desse trabalho é determinar os parâmetros cinéticos da degradação térmica dos complexos entre percloratos de TR com a 2-azaciclononana (AZA) através de simulação dos dados termogravimétricos. Vários autores tem estudado a obtenção de parâmetros cinéticos a partir curva TG com pequenos erros <sup>[1, 6, 18, 19]</sup>. Neste trabalho, isso tem sido possível utilizando um software em QBASIC partindo de uma simulação dos dados termogravimétricos.

A aquisição de parâmetros cinéticos é de grande importância na compreensão do sistema em estudo, pois pode fornecer informações com relação aos possíveis intermediários como também sobre as prováveis rotas de reação que compõem o processo total de transformação.

## Metodologia Experimental

Os complexos entre percloratos de TR e a 2-azaciclononana foram obtidos a partir da reação entre os respectivos sais hidratados com a AZA (proporção molar 1:8) pelo método de difusão de vapor, tendo clorofórmio ou tetracloreto de carbono como solventes externos, etanol e trietilortoformiato como solvente e agente desidratante internos, respectivamente. Os produtos obtidos foram mantidos sobre cloreto de cálcio anidro em dessecador a vácuo. Os íons  $\text{Ln}^{3+}$  foram determinados quantitativamente por titulação complexométrica com EDTA. Os percentuais de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram obtidos por microanálise, através de um analisador modelo 240 da Perkin-Elmer. As medidas de condutância eletrolítica molar foram obtidas em um instrumento QUIMIS Q45 a  $25.08 \pm 0.02^\circ\text{C}$ . Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos dispersos em Nujol foram registrados em um espectrofotômetro da Midac Corporation modelo Prospect-R. Os difratogramas de raios-X pelo método do pó foram obtidos em um difratômetro Miniflex da RIGAKU, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . As curvas termogravimétricas foram registradas em uma termobalança Perkin Elmer TGA-7 com razão de aquecimento de  $0,083 \text{ K s}^{-1}$  sob atmosfera dinâmica de ar e  $\text{N}_2$  e vazão do gás de  $0,83 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . As curvas DSC foram registradas em um instrumento Shimadzu DSC 50, em atmosfera de  $\text{N}_2$ , com razão de aquecimento de  $0,083 \text{ K s}^{-1}$  e vazão do gás de  $0,83 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Os parâmetros cinéticos foram obtidos por simulação dos dados termogravimétricos a partir de um conjunto inicial de parâmetros.

## Resultados e Discussão

Os resultados analíticos mostrados na [Tabela 1](#) estão de acordo com a composição:  $[\text{Ln}(\text{AZA})_8(\text{ClO}_4)_3]^{[10]}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$  e  $\text{Eu}$ ).

Tabela 1 - Resultados analíticos para os complexos  $[\text{Ln}(\text{AZA})_8](\text{ClO}_4)_3$

Ln	Ln (%)			C (%)		H (%)		N (%)	
	Teor.	ETDA	TG	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
La	8,7	8,6	8,9	49,0	48,3	7,7	7,3	7,2	7,1
Nd	9,2	9,4	9,2	48,9	47,5	7,6	7,5	7,1	6,9
Sm	9,5	9,7	9,5	48,7	48,6	7,6	7,4	7,1	7,2
Eu	9,6	9,7	9,6	48,6	48,3	7,6	7,7	7,1	7,0

Os valores da condutância molar medidos à temperatura ambiente mostram que os complexos comportam-se como eletrólitos 1:3 em acetonitrila. Esses resultados sugerem que os ânions perclorato não estão coordenados em solução ([Tabela 2](#)).

Tabela 2 - Dados da condutância eletrolítica molar, em acetonitrila a 25°C, para os complexos  $[\text{Ln}(\text{AZA})_8](\text{ClO}_4)_3$

Ln	$\Lambda\text{M}$ ( $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	Tipo de eletrólito
La	356	1:3
Nd	391	1:3
Sm	336	1:3
Eu	360	1:3

Os espectros vibracionais na região do infravermelho sugerem que a AZA se coordena ao metal através do oxigênio carbonílico; isso foi evidenciado pelo deslocamento do estiramento C = O para regiões de menor energia ( $1624\text{ cm}^{-1}$ ) em relação ao ligante livre ( $1643\text{ cm}^{-1}$ ). A presença de somente duas bandas em  $\nu_3 = 1086\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_4 = 621\text{cm}^{-1}$  mostram que os ânions percloratos não se encontram coordenados ([Tabela 3](#)).

Tabela 3 - Frequências de absorção na região do infravermelho em  $\text{cm}^{-1}$  dos complexos  $[\text{Ln}(\text{AZA})_8](\text{ClO}_4)_3$

	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_3$	$\nu_4$
AZA	1643f	---	---
La	1624f	1090f	624m
Nd	1624f	1090f	626m
Sm	1624f	1086f	621m
Eu	1622f	1089f	629m

f = forte ; m = média

Os difratogramas de raios-X pelo método do pó surgiram a formação de uma única série isomórfica.

A escolha da razão de aquecimento e atmosfera das curvas termogravimétricas foram feitas com base em análises preliminares. A [Figura 1](#) mostra curva obtida em atmosferas de ar a  $0,083 \text{ K s}^{-1}$  com vazão de  $0,83 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  para os complexos. A primeira etapa da decomposição térmica para esses complexos ocorre a partir de 380 K com a decomposição da 2-azaciclnonanona, produzindo uma mistura complexa de produtos. Na segunda etapa (entre 526 - 826K) ainda ocorrem as decomposições térmicas dos produtos provenientes da degradação desse ligante e a produção de gases da decomposição do perclorato. A aproximadamente 910 K o sistema atinge uma composição estável com a formação de óxido de lantanídeo como produto final.

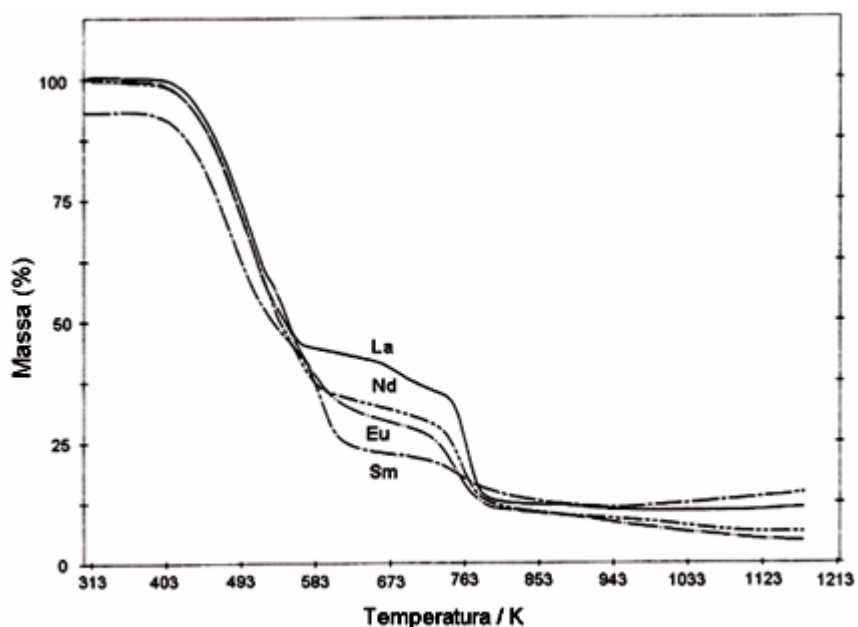


Figura 1 - Curvas Termogravimétricas em atmosferas de ar, a  $0,083 \text{ K s}^{-1}$  e  $0,83 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , para os complexos  $[\text{Ln}(\text{AZA})_8](\text{ClO}_4)_3$

A [Tabela 4](#) apresenta as entalpias e as faixas de temperatura dos picos associados aos processos de decomposição dos complexos. As curvas DSC mostram que a decomposição da AZA ocorrem endo e exotermicamente para os todos os compostos. A [Figura 2](#) ilustra a curva DSC para o complexo  $[\text{La}(\text{AZA})_8](\text{ClO}_4)_3$ .

Tabela 4 - Valores de  $\Delta H$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e intervalos de temperatura (K) dos picos relativos ao processo de decomposição dos complexos de fórmula  $[\text{Ln}(\text{AZA})_8](\text{ClO}_4)_3$

Ln	Pico I			Pico II		
	Intervalo de Temp.	Temp. do pico	$\Delta H$	Intervalo de Temp.	Temp. do pico	$\Delta H$
La	362-398	381	9,8	466-559	526	384,4
Nd	355-391	385	10,2	453-545	529	394,3
Sm	349-384	368	26,0	488-576	537	797,2
Eu	346-373	357	15,1	472-568	526	1056,7

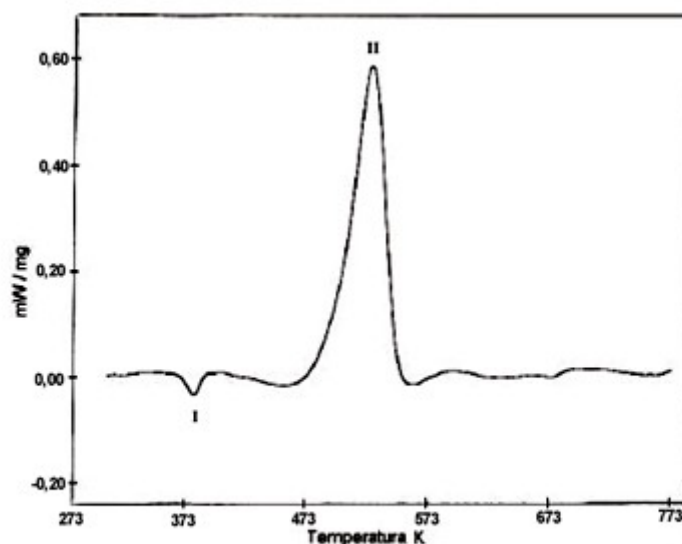


Figura 2 - Curva DSC em atmosferas de  $\text{N}_2$ , a  $0,083 \text{ K s}^{-1}$  e  $0,83 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , para o complexo  $[\text{La}(\text{AZA})_8](\text{ClO}_4)_3$

A partir das curvas termogravimétricas dos complexos  $[\text{La}(\text{AZA})_8](\text{ClO}_4)_3$  e  $[\text{Sm}(\text{AZA})_8](\text{ClO}_4)_3$  determinou-se os parâmetros cinéticos utilizando um software em QBASIC, partindo de uma simulação dos dados termogravimétricos e aplicando a equação que segue:

$$\Delta m_{i,j} = -\frac{k_{0,i}}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) m_{i,j-1} \cdot \Delta T_j + \frac{M_{i+1}}{M_i} \cdot \Delta m_{i,j-1}$$

onde  $\Delta m_{i,j}$  representa o incremento de massa do  $i$ -ésimo composto no  $j$ -ésimo passo,  $k_{0,i}$  é o fator pré-exponencial,  $E_{a,i}$  é a energia de ativação do  $i$ -ésimo processo,  $M_i$  representa a massa molar do composto  $i$  e  $b$  é a razão de aquecimento,  $\Delta T_j$  é o incremento da temperatura do  $j$ -ésimo passo,  $\Delta m_{i,j-1}$  é o incremento da massa do passo anterior.

A massa inicial para o primeiro componente é a massa  $m_1$  da amostra a ser analisada. Para os demais componentes, a massa inicial é nula. Usando um conjunto de energias de ativação e fatores pré-exponenciais, é possível aproximar visualmente a massa teórica da experimental. Sendo a massa teórica é dada por:

$$m_j = \sum_i m_{i,j}$$

onde  $m_j$  é a massa total do  $j$ -ésimo passo. A ordem unitária de reação foi proposta porque admitindo-se outra ordem a justificativa teórica torna-se difícil. O critério de qualidade para a aproximação entre as curvas simulada e experimental foi visual e as derivadas primeira e segunda das curvas TG auxiliam nesse sentido.

O software desenvolvido procura minimizar a uma função objetiva dada por:

onde  $m_{exp,j}$  e  $m_{sim,j}$  são as massas experimentais e simuladas para o  $j$ -ésimo passo. A função objetiva pode ser minimizada pelo uso de um método de otimização de função. Neste trabalho a minimização daquela função foi feita procurando, visualmente, sobrepor as curvas experimentais e simuladas. Para auxiliar na qualidade da sobreposição foram usados os gráficos das derivadas primeira e segunda e encontrou-se a qualidade procurada. Um gráfico de  $m_{sim,j}$  versus  $m_{exp,j}$  não foi incluído porque apresentava correlação unitária para a curva integral permitindo entender que esta metodologia é promissora.

O método de simular a curva integral dá a possibilidade de se fazer hipóteses sobre as massas dos componentes intermediários e testar a consistência dessas hipóteses. O resultados obtidos dessa simulação encontra-se na [Tabela 5](#). A [Figura 3](#) mostra curva termogravimétrica simulada e experimental para o complexo com La e as [Figuras 4](#) e [5](#) mostram a primeira e segunda derivadas, simulada e experimental da curva TG para esse complexo.  $E_{ai}$  e  $k_{0i}$  para os intermediários foram determinados pelo ajustamento da curva experimental.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos para os complexos  $[\text{Ln}(\text{AZA})_8](\text{ClO}_4)_3$  e percentual de massa dos produtos intermediários

Ln	Passos	$k_0 / \text{s}^{-1}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	m / %
La	1	$3,5 \times 10^4$	68	100
	2	$1,0 \times 10^{10}$	135	57
	3	$1,5 \times 10^6$	118	42
	4	$9,0 \times 10^7$	134	35
	5	$1,0 \times 10^{19}$	320	12
	6	$2,0 \times 10^5$	900	11
Sm	1	$1,5 \times 10^5$	68	100
	2	$6,0 \times 10^2$	58	69
	3	$2,3 \times 10^3$	89	32
	4	$1,1 \times 10^6$	122	30
	5	$8,0 \times 10^{17}$	315	11
	6	$9,0 \times 10^3$	500	10

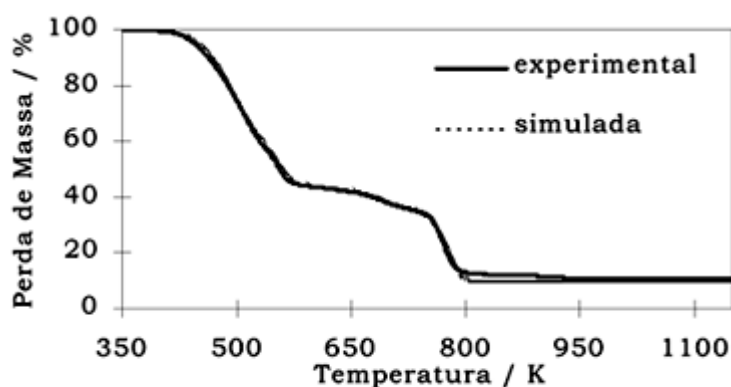


Figura 3 - Curvas Termogravimétricas (experimental e simulada) para o complexo  $[\text{La}(\text{AZA})_8](\text{ClO}_4)_3$ .

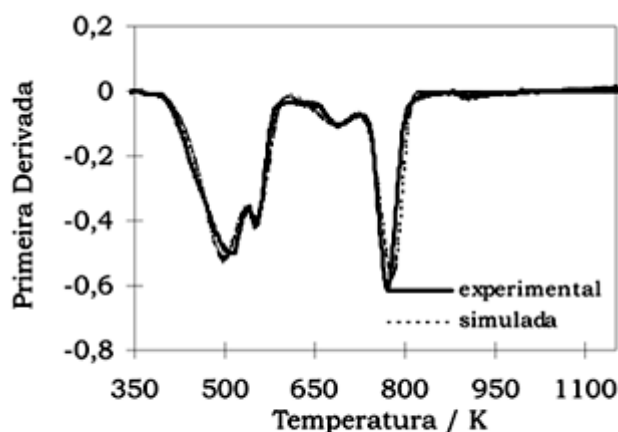


Figura 4 - Primeira derivada da curva TG (experimental e simulada) para o complexo  $[La(AZA)_8](ClO_4)_3$

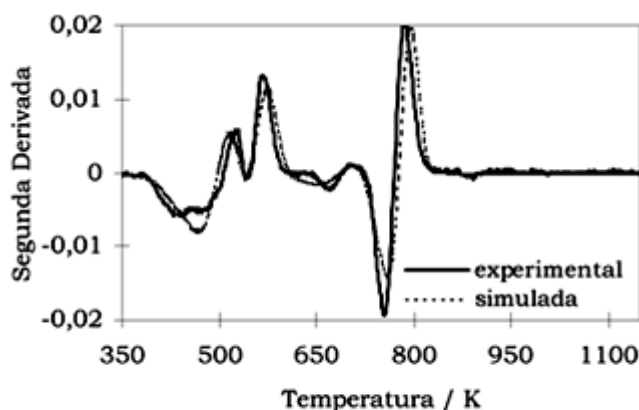


Figura 5 - Derivada segunda da curva TG (experimental e simulada) para o complexo  $[La(AZA)_8](ClO_4)_3$

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, ao laboratório de análise térmica e materiais da UFRN e ao Instituto de Química da USP pelo apoio na realização de procedimentos analíticos.

PEDROSA, A M.G. et al. Kinetic parameters of thermal decomposition of rare earth perchlorates complexes with lactame. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.27, p. , 2002.

**ABSTRACT:** Complexes of rare earth perchlorates with 2-azacyclononane (AZA) were synthesized (molar ratio 1:8) by reaction of hydrated perchlorates in ethanol and triethylorthoformate by a vapor diffusion method and they were characterized by complexometric analyses with EDTA, CHN microanalytical procedures, IR absorption spectra, thermogravimetry in air and  $N_2$  atmosphere and differential scanning calorimetry (DSC) in the  $N_2$  atmosphere. The



*theoretical kinetic study was carried out using the QBASIC program inputting the TG data.*

**KEYWORDS:** *Kinetic; thermal decomposition; perchlorates and lactame*

## Referências Bibliográficas

- 1 BROWN, M. E. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. London: Chapman and Hall. 1988. [ [Links](#) ]
- 2 BUNZLI, J. C. G.; CHOPPIN, J. R. *Lanthanide probes in life, chemical and earth science. theory and practice*. Amsterdam: Elsevier. 1989. [ [Links](#) ]
- 3 CARVALHO, L. R. F.; ZINNER, L. B.; VICENTINI, G.; BOMBIERI, G.; BERTOLLO, F. Synthesis, properties and structure of delta-valerolactam lanthanide perchlorate complexes. *Inorg. Chim. Acta*, v.191, p.49-56, 1992. [ [Links](#) ]
- 4 COTTON, S. *Lanthanides and actinides*. London: MacMillan. 1991. [ [Links](#) ]
- 5 GSCHNEIDER JR., K. A.; EYRING, L. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths-adsorption and catalysis on rare earth surfaces*. North-Holland. 1982. [ [Links](#) ]
- 6 HAINES, P. J. *Thermal a Analysis: principles, applications and problems*. 1.ed. Great Britain: Chapman & Hall. 1995. [ [Links](#) ]
- 7 KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. *Encyclopedia of chemical technology*. 4.ed. USA: Wiley & Sons. 1995. [ [Links](#) ]
- 8 MOELLER, T. The chemistry of lanthanides. In: BAILAR JR., J. C.; EMELÉUS, H. J.; NYHOLM, R.; TROTMAN-DICKENSON, A. F. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Oxford: Pergamon. 1975. [ [Links](#) ]
- 9 MUNHOZ, C.; ISOLANI, P. C.; VICENTINI, G.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. Lanthanide perrhenate complexes with delta-valerolactam: synthesis, characterization and structure. *J. All. Comp.* v.782-784 , p.275, 1998. [ [Links](#) ]
- 10 PEDROSA, A. M. G.; ZINNER, L. B.; FERNANDES, J. D. G.; MELO, D. M. A.; VICENTINI, G.; ZINNER, K. Synthesis, properties and thermal study of complexes between lanthanide perchlorates with 2-azacyclononanone (aza). In: 4<sup>Th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON F-ELEMENTS. Madrid. BP50. 2000. [ [Links](#) ]
- 11 PIMENTEL, P. M.; OLIVEIRA, V. S.; LIMA, F. J. S.; MELO, D. M. A.; ZINNER, L. B.; VICENTINI, G. Synthesis and properties of lanthanide trifluoroacetate complexes with 2-azacyclononanone. In: 4<sup>Th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON F-ELEMENTS. Madrid. DP36. 2000. [ [Links](#) ]
- 12 SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DONEGÁ, C.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA JR, E.F. Luminescence and structure of europium compounds. *Coord. Chem. Rev.* v.196, p.165-195, 2000. [ [Links](#) ]
- 13 SAEZ-PUCHE, S.; CARO, P. *Rare earths*. Madrid: Editorial Complutense. 1998. [ [Links](#) ]

- 14 SOUZA, H. K. S.; ARAÚJO MELO, D. M.; FERNANDES, J. D. G.; ZINNER, K.; ZINNER, L. B.; ZUKERMAN – SCHPECTOR, J.; VICENTINI, G. Synthesis, characterization and structure of lanthanide nitrate complexes with 2-azacyclononane (AZA). *J. All. Comp.* v.168, p.303-304, 2000. [ [Links](#) ]
- 15 TRIGGS, N. E.; BONN, R. T.; VALETINI, J. J. Do all solid amides hydrogen bond – raman evidence to the contrary. *J. Phys. Chem.*, v.97, p.5535-5540, 1993. [ [Links](#) ]
- 16 VADE, L. G. J. *Organic Chemistry*. 3.ed. USA. 1995. [ [Links](#) ]
- 17 VICENTINI, G.; ZINNER, L. B.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; ZINNER, K. Luminescence and structure of europium compounds. *Coord. Chem Rev.*v.196, p.353-382, 2000. [ [Links](#) ]
- 18 VYAZOVKIN, S. V.; LESNIKOVICH, A. I. Error in determining activation-energy caused by the wrong choice of process model. *Thermochim. Acta*, v.165, p.11-15, 1990. [ [Links](#) ]
- 19 WENDLANDT, W. W. M. *Thermal Analysis*. 3.ed. Texas: Kolthoff. 1964. [ [Links](#) ]

Recebido em 09.08.2001.

Aceito em 05.10.2001.

\*[Departamento de Química – CCET – UFRN - 59078-970 – Natal - RN - Brasil.](#)