

Estudo termogravimétrico e cinético da influência na razão metal - ácido cítrico no sistema CeO₂-NiO obtido pelo método Pechini

A. C. Chaves^{1*}, L. L. M. Sales², D. M. A. Melo³, A. G. de Souza⁴, M. A. F. de Souza¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

Aprígio Veloso, 882 - Bodocongó - CEP: 58429-900 - Campina Grande - Paraíba

²Centro de Formação Professores - Universidade Federal de Campina Grande

Rua Sérgio Moreira de Figueiredo s/n – Casas Populares - CEP 58900-000 - Cajazeiras - PB

³Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Campus I, Natal – RN, Brasil. CEP 59078-970

⁴Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba Campus I- Paraíba

(Recebido em 08/08/2011; revisado em 26/12/2011; aceito em 26/03/2012)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Neste trabalho, sistemas de CeO₂-NiO nas razões molares 1:1, 1:2 e 1:3 metal-ácido cítrico foram sintetizados pelo método Pechini. Utilizaram-se técnicas de TG / DTG e DTA para monitorar o processo de degradação da matéria orgânica até a formação do óxido. Através da análise termogravimétrica e aplicando-se o método dinâmico proposto por Coats-Redfern, realizaram-se estudos das reações de decomposição térmica com o intuito de propor o possível mecanismo pelo qual a reação se processa, como também, a determinação de parâmetros cinéticos como energia de ativação, E_a, fator pré-exponencial e parâmetros termodinâmicos de ativação. Observou-se que ambas as variáveis exercem grande influência na formação do complexo polimérico precursor.

Palavras-chave: Parâmetros cinéticos; parâmetros termodinâmicos; energia de ativação.

Abstract:

In this work, NiO-CeO₂ systems in molar ratios 1:1, 1:2 and 1:3 metal-citric acid were synthesized by the Pechini method. We used TG / DTG and DTA techniques to monitor the degradation process of organic matter until the oxide formation. Through the thermogravimetric analysis and applying the dynamic method proposed by Coats-Redfern, thermal decomposition reactions were studied in order to propose a possible mechanism by which the reaction proceeds, but also the determination of kinetic parameters like activation energy, E_a, pre-exponential factor and activation thermodynamic parameters. It was observed that both variables exert great influence on complex polymeric precursor formation.

Keywords: Kinetic parameters; thermodynamic parameters; activation energy.

1. Introdução

As substâncias, quando submetida a tratamentos térmicos, podem sofrer transformações físicas e químicas tais como: fusão, recristalização e decomposição térmica. Em todos estes processos, é evidente a alteração da concentração de defeitos na rede cristalina. As reações de decomposição térmica nos sólidos são processos onde os constituintes que pertencem à rede cristalina, ao sofrerem tratamentos térmicos, desfazem-se e dão origem a outras substâncias.

Sistemas contendo elementos terras raras e metais de transição são materiais potenciais para a obtenção de

catalisadores antipoluentes devido a sua excelente estabilidade química e hidrotérmica. O óxido de cério tem sido aplicado em várias áreas industriais como absorvedor de oxigênio e por essa razão tem estimulado vários pesquisadores a investigar novas rotas de síntese e formulações químicas para aplicação desse material na forma de óxido [1]. O óxido de níquel tem sido usado como material antiferromagnético e sensores químicos funcional. Além disso, é considerado um modelo de semicondutores do tipo – p na condutividade de filmes, devido a sua ampla faixa de gap de energia que vai de 3,6 a 4,0 eV. O níquel é um elemento que apresenta uma excelente

*Email: alexsandra@dema.ufcg.edu.br
alexsandrachaves@hotmail.com (A. C. Chaves)

resistência à corrosão e propriedades de resistência ao desgaste [2].

Nos últimos anos, técnicas termogravimétricas têm sido aplicadas para elucidar o processo de termodecomposição de materiais cerâmicos [3-5] objetivando a obtenção de novos processos e materiais catalíticos com propriedades físico-químicas adequadas com intuito de reduzir os custos e favorecer um alto valor agregado. O conhecimento da cinética e do provável mecanismo das reações de decomposição térmica de sólidos, devido a sua utilidade prática na indústria, na produção de materiais de construção e de óxidos catalíticos, na preparação de metais de alto grau de pureza, entre outros, constitui-se num ponto fundamental da investigação química.

A determinação de parâmetros cinéticos pelo método dinâmico é uma técnica que apresenta uma série de vantagens satisfatórias quando comparada ao método isotérmico [6]. Vários tipos de materiais, tais como polímeros, compostos de coordenação e compósitos são bastante estudados aplicando esta técnica [5,7,8].

Dentro destes métodos destaca-se o de COATS - REDFERN [9], pois, é o mais simples e o mais largamente utilizado. A Equação 01 é freqüentemente escrita como:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{R\phi} p(x) \quad (01)$$

Sabendo-se que A é o fator pré-exponencial, E é a energia de ativação e R é a constante dos gases.

$p(x)$ representa a integral conhecida como integral de temperatura,

$$\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \left(\frac{E}{R}\right) \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E}{R}\right) p(x) \quad (02)$$

Os métodos integrais se originam nas diferentes aproximações propostas para resolver a integral de $p(x)$ representada na expressão (02).

Sabendo-se que a velocidade de consumo de A na reação:



é expressa pela Equação (03):

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{-A}{\phi} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (03)$$

onde a função $f(\alpha)$ utilizada pelo autor é a que representa o modelo de ordem de reação e T a temperatura da amostra, temos:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha) \text{ quando a ordem de reação for igual a 1;}$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \text{ quando a ordem de reação for diferente de 1.}$$

O membro direito da Equação (02) não possui uma solução exata, mas usando-se a solução para $p(x)$ proposta por Coats-Redfern, teremos:

$$p(x) = \left(1 - \frac{2}{x}\right) e^{-\frac{x}{x^2}} \quad (04)$$

chegando-se às expressões:

para $n = 1$

$$\log \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \log \frac{AR}{\theta E} - \frac{E}{2.303RT} \quad (05)$$

para $n \neq 1$

$$\log \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \log \frac{AR}{\theta E} - \frac{E}{2.303RT} \quad (06)$$

Esse método [9] é válido e foi comprovado através de sua aplicação na reação de decomposição térmica do oxalato de cálcio mono-hidratado, apresentando boa relação com os resultados obtidos na literatura.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo o estudo termogravimétrico e cinético da influência da razão metal - ácido cítrico do sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$, nas relações molares 1:1, 1:2, 1:3 metal ácido cítrico utilizando como rota de síntese química o processo desenvolvido por Pechini, através do método dinâmico usado por Coats-Redfern.

2. Materiais e Métodos

Os reagentes utilizados na síntese foram: ácido cítrico (Vetec), etileno glicol (Synth), nitrato de níquel (Synth) e nitrato de cério (III) hexahidratado (Sigma).

2.1. Preparação de Citrato de Níquel

O citrato de níquel foi obtido em meio aquoso, utilizando uma relação entre ácido cítrico e nitrato de níquel, partindo da seguinte proporção estequiométrica: 3,0 moles do ácido cítrico para 1,0 mol de metal, para garantir que todo o metal participe da formação do citrato. A concentração molar do citrato de níquel é 0,39147 mol/L.

2.2. Obtenção dos pós

Em um béquer sob agitação, a uma temperatura de 70 °C, foram misturadas quantidades equimolares de citrato de níquel e ácido cítrico suficiente para realizar a síntese. Os valores adicionados do citrato de níquel estão de acordo com a relação molar utilizada mantendo a proporção (1:1), (1:2), (1:3) metal - ácido cítrico na síntese. Imediatamente adicionou-se o metal (cério), na quantidade adequada para realização de cada síntese. Logo após completa solubilização

dos componentes, foi adicionada uma quantidade de etilenoglicol, equivalente a 40 % da massa total dos orgânicos, sendo a massa total de orgânicos igual à soma das massas de ácido cítrico e etilenoglicol.

Após a adição de todos os reagentes, a solução foi aquecida a uma temperatura que variou entre 90 e 110 °C, com o objetivo de formar um gel polimérico. O gel foi calcinado a 300 °C/2 hr - calcinação primária - levando à formação de uma resina expandida. A resina expandida é retirada do béquer e desagregada com auxílio de um almofariz. Este pó resultante é denominado de pó precursor, onde se retirou parte da amostra para realização das análises termogravimétricas para posterior estudo cinético.

As curvas termogravimétricas foram obtidas através de um equipamento da TA Instruments modelo SDT - 2960 DSC - TGA. Foram realizados três ensaios (para cada proporção metal-ácido) usando aproximadamente 20 mg dos pós resultantes da pirólise a 300 °C, uma taxa de aquecimento de 10 °C/min [4,7] numa faixa de 27 - 1100 °C, em atmosfera de ar sintético. Onde se realizou estudos através do método dinâmico, com o objetivo de estudar a cinética da reação de decomposição térmica do sistema CeO_2 -NiO.

A partir dos resultados obtidos das curvas termogravimétricas foram realizados os tratamentos dos dados cinéticos. A determinação dos parâmetros cinéticos para as curvas termogravimétricas dinâmicas dos sistemas CeO_2 -NiO 1:1; 1:2; 1:3 metal-ácido cítrico foram realizados utilizando-se as equações de Coats - Redfern [9], aplicadas no Programa de Determinação de Parâmetros Cinéticos desenvolvido na linguagem Turbo Basic [10,11].

3. Resultados e Discussão

Nas Figuras 1, 2 e 3 são mostrados os perfis dos comportamentos térmicos dos sistemas estudados CeO_2 -NiO 1:1; 1:2; 1:3.

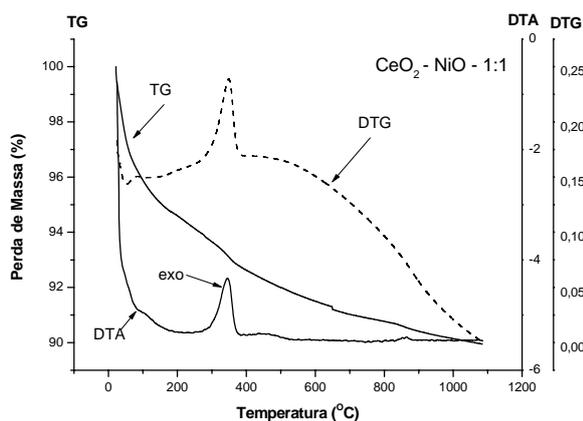


Figura 1. Curva TG/DTG/DTA para o sistema CeO_2 -NiO (1:1) metal ácido-cítrico

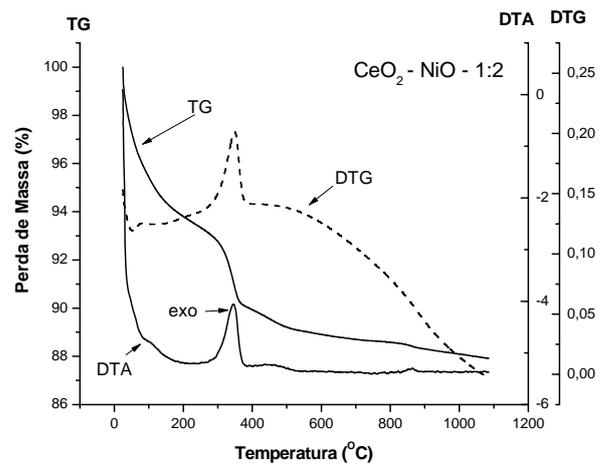


Figura 2. Curva TG/DTG/DTA para o sistema CeO_2 -NiO (1:2) metal ácido-cítrico

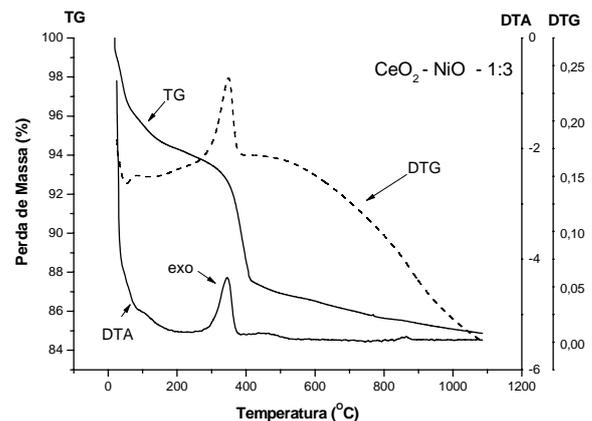


Figura 3. Curva TG/DTG/DTA para o sistema CeO_2 -NiO (1:3) metal ácido-cítrico

As decomposições ocorrem em três etapas respectivamente para os três sistemas, a primeira etapa em torno de 100°C pode ser atribuída à perda de água e de alguns gases adsorvidos na superfície do pó. A segunda etapa ocorre entre 273 e 380°C, e pode estar relacionada à decomposição da matéria orgânica, como também das carboxilas ligadas aos metais, e a terceira e última se estende de 380 a 900 °C, e está relacionada a decomposição da cadeia carbônica, onde os primeiros núcleos ou partículas são formados e as reações entre os cátions metálicos e o oxigênio atmosférico dão origem aos óxidos esperados [12]. As curvas termogravimétricas das Figuras 1, 2 e 3 apresentam um percentual de perda de massa de 10, 12 e 15 % respectivamente, o que está coerente com as características das amostras em estudo, visto que o aumento da quantidade de ácido cítrico - etilenoglicol aumenta a quantidade de matéria orgânica existente.

As curvas de DTA se apresentaram equivalentes para as amostras em estudo, visto que as mesmas apresentaram uma transição exotérmica na faixa 350-400 °C que está relacionada à decomposição da matéria orgânica. De um modo geral, a elevada intensidade como também a largura dos picos de DTA indica que existe uma grande quantidade de energia liberada atribuída à grande quantidade de componentes orgânicos, confirmando assim, uma característica peculiar do método Pechini. Este método tem como característica o uso de uma vasta quantidade de matéria orgânica, que durante a etapa de queima, sofre reações exotérmicas, associados à oxidação

das cadeias carbônicas, com sucessivas reações de combustão da matriz orgânica, devido às diferentes tamanhos de cadeias [13].

A escolha do mecanismo que melhor descreve a reação de decomposição térmica do sistema CeO₂-NiO, utilizando-se a razão molar (1:1; 1:2 e 1:3) metal-ácido cítrico estão listados na Tabela 1, e foram estudados com base na função $g(\alpha)$ proposta por Coats- Redfern [9] utilizando valores do coeficiente de correlação e desvio padrão.

Tabela 1. Mecanismo de Decomposição Térmica do compósito CeO₂-NiO nas razões molares (1:1; 1:2 e 1:3)

Sistemas	Mecanismo	Parâmetros Cinéticos		r
		E[kJ/mol]	A[1/s]	
1:1	R3	115,04	4,31x10 ⁶	0,9801
1:2	R3	117,04	1,40x10 ⁷	0,9996
1:3	R3	130,51	3,30x10 ⁷	0,9996

Esses resultados foram testados utilizando-se o Programa de Mecanismos de Termod decomposição de Sólidos pelo Método Dinâmico. Para a etapa de decomposição térmica do sistema CeO₂-NiO o modelo que melhor ajustou-se aos dados experimentais nas três razões molares (1:1; 1:2 e 1:3), representado pelo coeficiente de correlação linear mais próximo da unidade e menor desvio padrão, foi o modelo R3($n = 2/3$) que baseia-se em modelos geométricos com crescimento nuclear tridimensional e simetria esférica onde a interface da reação avança a uma velocidade constante ao longo de todos os planos do cristal, geralmente ocorre em

sólidos amorfos ou microcristalinos onde a interface da reação avança em todas as dimensões.

A determinação dos parâmetros cinéticos, para as principais etapas de decomposição térmica dos sistemas, foi realizada aplicando-se os dados termogravimétricos no Programa de Determinação de Parâmetros Cinéticos desenvolvido na linguagem Turbo Basic. Este programa calcula os parâmetros cinéticos através de métodos integrais, utilizando modelo cinético proposto por Coats-Redfern [9]. Os valores estão ilustrados na Tabela 2

Tabela 2. Parâmetros Cinéticos obtidos por termogravimetria dinâmica conforme proposto por Coats-Redfern para o compósito CeO₂-NiO nas razões molares (1:1; 1:2 e 1:3)

Sistemas	Parâmetros Cinéticos			r
	n	E[kJ/mol]	A[1/s]	
1:1	2,62	233,96	5,07x10 ¹⁷	0,9997
1:2	0,52	111,27	1,19x10 ⁷	1,0000
1:3	0,59	127,15	5,7x10 ⁷	0,9998

Os resultados apresentaram uma boa correlação de dados, um dos pontos que pode justificar essa colocação é o fator de correlação linear o mesmo ficou bem próximo de 1,00 para todos os sistemas. Dessa forma considerando os valores obtidos para as energias de ativação (E) dos sistemas em estudo CeO₂-NiO (1:1; 1:2 e 1:3) razão metal-ácido cítrico é possível prever que o comportamento esperado para a magnitude da energia de ativação é que esta aumente com a razão metal-ácido cítrico, isso porque em função da estequiometria do sistema a quantidade de matéria orgânica aumenta, e como consequência mas energia foi necessária para a reação se processar, fato este confirmado na análise

termogravimétrica, que mostrou que o sistema com maior razão estequiométrica CeO₂-NiO (1:3), foi o que apresentou maior perda de massa, em torno de 15%. Todavia, isto não foi observado em todos os sistemas, visto que o sistema CeO₂-NiO na relação (1:1) apresentou comportamento inverso ao que era esperado. Na Figura 4 está ilustrado o gráfico com a determinação de parâmetros cinéticos pelo método dinâmico utilizando-se o efeito da compensação cinética [14], que se verifica pela existência de uma relação linear entre o logaritmo do fator pré-exponencial (ln A) e a energia de ativação aparente (E_a).

Assim, pode-se calcular a constante de velocidade isocinética (k_{iso}) e a temperatura isocinética (T_{iso}) correspondente. Os parâmetros cinéticos, energia de ativação aparente e fator pré-exponencial, foram obtidos calculando-se a média aritmética dos resultados fornecidos nas três razões do sistema CeO₂-NiO (1:1;1:2 e 1:3). A determinação dos parâmetros cinéticos das etapas de decomposição térmica foi realizada a partir do mecanismo R3 proposto por Coats-Redfern [9].

Na Tabela 3 estão listados os valores dos parâmetros termodinâmicos de ativação. Os parâmetros termodinâmicos entalpia de ativação (ΔH), entropia de ativação (ΔS) e energia livre de ativação (ΔG) dos compósitos foram determinados a partir dos dados cinéticos obtidos pelo método de Coats-Redfern [9] para as curvas TG's não-isotérmicas obtidas a taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

Com base nestes resultados torna-se possível observar que a reação de decomposição térmica do sistema CeO₂-NiO é uma reação exotérmica e o processo é não – espontâneo com diminuição de velocidade das moléculas no estado ativado.

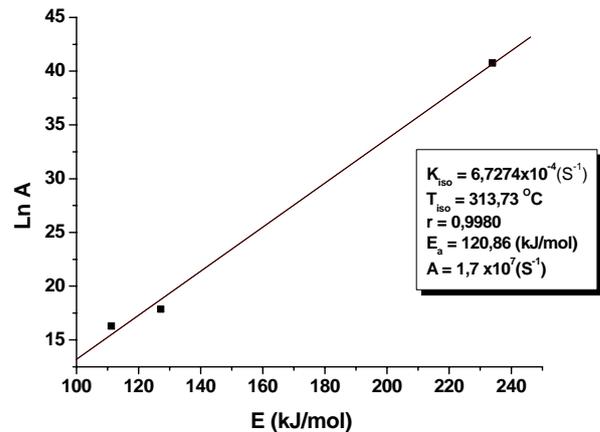


Figure 4.- Efeito da Compensação Cinética do Compósito CeO₂-NiO nas razões molares (1:1;1:2 e 1:3) metal-ácido cítrico

Tabela 3. Parâmetros Termodinâmicos de Ativação para o compósito CeO₂-NiO nas razões molares (1:1; 1:2 e 1:3) segundo o modelo R3

Sistema	ΔH [kJ/mol]	ΔS [J/mol.K]	ΔG [kJ/mol]
1:1	-5071,5658	-1,3235 x10 ²	77,4938
1:2	-5033,6493	-1,2250 x10 ²	70,8561
1:3	-5342,5131	-1,1587 x10 ²	70,9358

4. Conclusões

A realização do estudo termogravimétrico do sistema CeO₂-NiO através do método dinâmico proposto por Coats Redfern descreveu o modelo cinético que melhor ajustou-se aos dados experimentais, foi o modelo baseado na ordem de reação de 2/3 (R3). Este método permitiu uma boa precisão de dados e mostrou que está técnica pode ser aplicada para caracterizar sistemas polifásicos. Os parâmetros cinéticos obtidos no modo de aquecimento dinâmico obedeceram ao Efeito da Compensação Cinética. Os parâmetros termodinâmicos de ativação do compósito CeO₂-NiO mostraram que as reações de decomposição térmica no estado ativado são exotérmicas como também, verifica-se uma diminuição da velocidade das moléculas quando ocorre aumento nas concentrações molares.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes e ao CNPq pelo suporte financeiro aplicado na realização desta pesquisa.

Referências

[1] Huey-Ing C.; Hung-Yi, C. Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method. *Ceramics International*, 31, 795–802, 2005.

- [2] Hao-Long C.; Yang-Ming, L.; Weng-Sing, H. Characterization of sputtered NiO thin films. *Surface & Coatings Technology* 198, 138– 142, 2005.
- [3] Biedunkiewicz, A. Strzelczak, A. Mozdzen, G. Lelatko, J. Non-isothermal Oxidation of Ceramic Nanocomposites Using the Example of Ti–Si–C–N Powder: Kinetic Analysis Method. *Acta Materiali*. 56, 3132–3145, 2008.
- [4] Santos, S. F.; Andrade, M. C.; Sampaio, J. A.; Luz, A. B.; Ogasawara, T. Thermal Study of TiO₂-CeO₂ Yellow Ceramic Pigment Obtained by the Pechini Method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 87, 743–746, 2007.
- [5] Maitra, S.; Chakrabarty, N.; Pramanik, J. Decomposition kinetics of alkaline earth carbonates by integral approximation method. *Cerâmica*. 54, 268-272, 2008.
- [6] Silva, M. C. D. Estudo termoanalítico e cinético dos complexos bis(dialquilditiocarbamato)Zn(II), Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2000.
- [7] Maitra, S.; Mukherjee, S.; Saha, N.; Pramanik, J. Non-isothermal decomposition kinetics of magnesite. *Cerâmica*. 53, 284-287, 2007.
- [8] Koleva, D.; Atanassov, A. Non-Isothermal Kinetics of Degradation of Ultra-High Molecular Mass Polyethylene Composite Materials. Part I. Composite materials with fiber monocrystals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 91, 213–218, 2008.

- [9] Coats, A. W.; Redfern, J. P.; Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*, 201, 68-69,1964.
- [10] Nunes, L. M.; Oliveira, M. M.; Santos, I. M. G.; Conceição, M. M.; Souza, A. G.; Machado J. C. Kinetic Analysis of the Thermal Decomposition of Dialkyldithiocarbamates Chelates of Indium (III). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 67, 359-363, 2002.
- [11] Pinheiro, C. D.; Machado, M. C. N.; Nunes, L. M.; Machado, J. C.; Souza, A. G. Kinetic study of the thermal decomposition on bis(dialkyldithiocarbamate) Cd(II) complexes by isothermal and non-isothermal thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 328, 201, 1999.
- [12] Xiong, G.; Zhi, Z. L.; Yang, X.; Lu, L.; Wang, X. Characterization of perovskite-type LaCoO₃ nanocrystals prepared by a stearic acid sol-gel process. *Journal of Materials Science Letters*. 16, 1064-1068, 1997.
- [13] Chaves, A. C., Obtenção e Caracterização do Sistema Zn₂TiO₄ Dopado com Cr⁺³, V⁺⁵ e Sn⁺⁴ Obtido pelo Método dos Complexos Polimérico. Dissertação Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2003.
- [14] Agrawal, R. K., On The Compensation Effect. *Journal of Thermal Analysis*, 31, 73, 1986.