

Cinética de decomposição térmica de complexos $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{M}(\text{dmit})_x]$ (M = Ni, Pd, Pt ou Sn e x = 2 ou 3)

Antonio G. B. da Cruz (PG), James L. Wardell (PQ), Ana Maria Rocco* (PQ)

1. Grupo de Materiais Condutores e Energia, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro <amrocco@iq.ufrj.br>

Palavras Chave: dmit, termo-decomposição, método de Friedman

Introdução

O ligante 1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiotato (dmit) tem sido pesquisado como precursor para novos materiais nas áreas de eletrônica e química supramolecular. Complexos de coordenação derivados do dmit^{2-} , especialmente os de Ni(II), e Pd(II), apresentam propriedades tais como comportamento metálico e alguns destes sais mostraram-se supercondutores e com propriedades de ótica não linear. Entretanto, pouca atenção foi dada às suas propriedades térmicas, importantes para qualquer aplicação. O objetivo deste trabalho é estudar a cinética de decomposição térmica do $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ e determinar parâmetros cinéticos E_a e $\ln A$ utilizando o método de Friedman¹. Este é um método iso-conversional diferencial baseado na equação:

$$\ln\left(b \frac{da}{dT}\right) = \ln[Af(a)] - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação 1}$$

onde α é fração convertida, β é a razão de aquecimento; T é a temperatura; A é o fator pré-exponencial de Arrhenius; R é a constante dos gases e E_a é a energia de ativação da reação e $f(a)$ é uma função chamada de modelo cinético. A partir dos valores de α torna-se possível obter valores de E_a através do gráfico de $\ln(bda/dT)$ contra $1/T$, onde a inclinação da reta será igual a $-E_a/R$. Para o cálculo dos valores de $\ln A$ considera-se que a decomposição é uma série de sucessivas reações de primeira ordem, e o termo $\{\ln A f(a)\}$ torna-se apenas $\ln A$, a interseção com o eixo Y.

Resultados e Discussão

Estudo das Propriedades Térmicas

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança Shimadzu TGA50 até 1000 °C, com fluxo de N_2 e razões de aquecimento de 10, 15, 20 e 25 °C/min. As curvas mostraram que os complexos decompõem-se em mais de uma etapa. A tabela mostra os dados de perda de massa e temperatura de decomposição para os complexos estudados.

Tabela 1 - Etapas e faixas de T para decomposição e dados de perda de massa para os complexos de dmit.

Complexos	No. Etapas	T (°C)	W (%)
(a) $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	I	157-218	10,15
	II	218-267	26,11
	III	267-390	22,20
(b) $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$	I	190-247	12,23
	II	247-298	11,08
	III	298-390	7,48
(c) $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{dmit})_2]$	I	196-270	17,81
	II	270-380	12,14
(d) $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Sn}(\text{dmit})_3]$	I	200-270	45,62
	II	270-360	12,39
	III	360-830	20,10

Baseado nos dados de W% sugere-se que a 1ª etapa ocorra com a perda de CS e as demais, provavelmente, ocorram com perdas de CS_2 com quebra e rearranjo de ligações mais energéticas. Como produto final da decomposição, deve-se obter sulfeto do metal. Considerando-se as faixas de temperatura de decomposição observadas, propôs-se uma escala de estabilidade térmica para os complexos: $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Sn}(\text{dmit})_3] > [\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{dmit})_2] > [\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{dmit})_2] > [\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$. Comparando-se os raios dos íons Ni(II), Pd(II) e Pt(II) vê-se que Ni(II) tem o menor raio, o que possibilitaria uma ligação mais efetiva (maior estabilidade). Entretanto, isto não é observado, o que indica que interações na rede cristalina podem ser responsáveis pela maior estabilidade térmica dos outros complexos.

Estudo Cinético

A Figura 1 mostra o comportamento de E_a e de $\ln A$, obtidos pelo método de Friedman, relação a α .

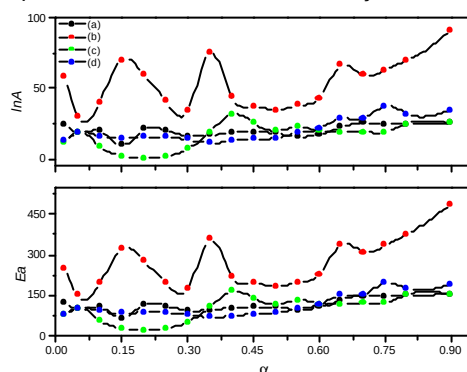


Figura 1 – Variação de E_a e $\ln A$ com α para os complexos (a), (b), (c) e (d).

Com base nos máximos de E_a observados verifica-se que algumas reações de decomposição ocorrem em mais do que uma etapa. Para todos os complexos observou-se uma variação de E_a com α que pode ser observada para reações elementares e complexas, causada por mudanças sistemáticas na cinética da reação pela formação de produtos, formação de defeitos na rede cristalina, tensão intra-cristalina, etc².

Segundo Vyazovkin, curvas descendentes de E_a com α relacionam-se a reações reversíveis do tipo sólido $\leftrightarrow$ sólido + gás enquanto que curvas ascendentes a reações irreversíveis do tipo sólido $\rightarrow$ sólido + gás³.

Conclusões

A termodecomposição dos complexos ocorre em múltiplos estágios. Baseado nos dados de W% foi possível estimar possíveis produtos de decomposição e propor uma escala de estabilidade. Do estudo cinético pelo método de Friedman verificamos que os valores de E_a variam com α e que para todos os complexos a

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

decomposição ocorre com uma primeira etapa reversível e as demais etapas irreversíveis.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPERJ pelo apoio e ao Lab. Análises Térmicas Ivo Giolito - UFC pelas curvas de TGA.

-
1. H. L. Friedman, *J. Polym. Sci. Part C*, **1963**, 6,183.
 2. A. K. Galwey, *Thermochim. Acta*. **2004**, 413, 139.
 3. S.Vyazovkin, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, 19, 45.